

Si₃N₄ recubierto con diamante CVD mediante filamento caliente y plasma generado por microondas

A.TALLAIRE¹, F.J. OLIVEIRA¹, A.J.S. FERNANDES², F.M. COSTA², M. BELMONTE¹, R.F. SILVA¹

¹Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, CICECO, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

²Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3810-193 Aveiro, Portugal

Se han depositado películas de diamante CVD sobre sustratos de nitruro de silicio empleando un reactor experimental de filamento caliente y un reactor comercial que utiliza un plasma generado por microondas. La importancia del Si₃N₄ como sustrato reside en que favorece una buena adhesión con el diamante para ser utilizado en aplicaciones de desgaste. Los recubrimientos obtenidos han sido caracterizados mediante espectroscopía μ -Raman, difracción de Rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. El grado de adhesión entre la película y el sustrato ha sido determinado realizando una serie de indentaciones con una punta Brale a diferentes cargas. Las películas depositadas mediante filamento caliente son similares, en términos de calidad del diamante y morfología, a las conseguidas con plasma inducido por microondas, aunque presentan problemas de uniformidad. Se han utilizado también sustratos con geometría esférica para comparar los recubrimientos obtenidos por ambas técnicas.

Palabras clave: diamante, nitruro de silicio, HFCVD, MPCVD

Diamond coating on Si₃N₄ by hot filament and microwave plasma assisted CVD

Silicon nitride substrates have been diamond coated by hot-filament (home made) and microwave plasma (commercial) CVD reactors. The importance of Si₃N₄ as substrate relies on its favoured adhesion to the diamond film, as required in wear applications. Diamond coatings have been characterized by μ -Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The diamond film/substrate adhesion has been evaluated by performing Brale indentations at different loads. The diamond films grown by hot filament matched those grown by microwave plasma in terms of morphology and diamond quality, only loosing in uniformity. Spherical substrates have also been used to compare the films coated by both techniques.

Keywords: diamond, silicon nitride, HFCVD, MPCVD

1. INTRODUCCIÓN

El diamante es uno de los materiales que mejores propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y electrónicas presenta, lo que le hace ser un candidato excepcional como recubrimiento en ventanas de IR, herramientas de corte, disipador de calor, diodos láser de alta potencia o en circuitos electrónicos (1). La obtención de películas de diamante sobre una superficie sólida se realiza, fundamentalmente, mediante deposición química en fase vapor (CVD). Los dos métodos más empleados para activar las especies gaseosas presentes en el proceso de deposición son: i) filamento caliente (HFCVD) y ii) plasma generado por microondas (MPCVD). La conveniencia de usar uno u otro depende de la optimización de los parámetros de proceso y de los requerimientos de la pieza recubierta.

El nitruro de silicio es uno de los sustratos más atractivos para ser recubierto por diamante CVD, debido a que su coeficiente de expansión térmica ($2.9 \times 10^{-6} < \alpha < 3.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $20 < T < 1500^\circ\text{C}$) (2) es de los más próximos al diamante ($0.8 \times 10^{-6} < \alpha < 4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $20 < T < 800^\circ\text{C}$) (3). De esta forma, las tensiones térmicas desarrolladas en el material recubierto son menores a las obtenidas con otros sustratos y, por tanto, favorece una buena adhesión entre la película y el sustrato, que unido a las buenas propiedades mecánicas del Si₃N₄, hacen que los materiales de diamante-Si₃N₄ sean excelentes candidatos para ser utilizados como herramientas de corte y en aplicaciones de desgaste (4).

La deposición de diamante sobre Si₃N₄ utilizando MPCVD ha sido ampliamente descrita en la literatura (4-8). Sin embargo, existen muy pocas referencias acerca del empleo de HFCVD sobre esos mismos sustratos (9-10).

El objetivo de este trabajo ha sido la deposición de películas de diamante sobre placas de Si₃N₄ utilizando para ello un equipo de HFCVD desarrollado en el grupo. Además, dichas películas serán comparadas con las obtenidas con un equipo de MPCVD comercial. Los materiales depositados fueron caracterizados mediante espectroscopía μ -Raman, difracción de Rayos-X, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. El grado de adhesión entre el recubrimiento de diamante y el sustrato de Si₃N₄ se determinó indentando las placas con una punta cónica diamantada a diferentes cargas. Se utilizaron también sustratos esféricos de nitruro de silicio para ver el efecto de la geometría en el proceso de deposición de ambas técnicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los sustratos

Muestras densas de Si₃N₄ fueron obtenidas mediante sinterización convencional, a 1750°C durante 2 horas en atmósfera de nitrógeno (11). Para su utilización como sustratos, se cortaron placas con las mismas dimensiones (6x6x2mm³) y acabado superficial, consistente en un pulido secuencial con 15 μ m, 6 μ m y sílice coloidal de 0.25 μ m. Las esferas de Si₃N₄ de 5mm de diámetro (Norton Ceramics) fueron pulidas con la misma secuencia que las placas.

Las placas y las esferas fueron rayadas, favoreciendo así la nucleación del diamante durante el proceso de deposición, introduciéndolas

en una suspensión de hexano con polvo de diamante de $1\mu\text{m}$ y bajo agitación durante una hora en un baño de ultrasonidos. Posteriormente, los substratos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza de 10 minutos en etanol absoluto para eliminar partículas de diamante que quedaran adheridas a la superficie y pudieran generar un crecimiento exagerado de los cristales de diamante depositados.

2.2. Deposición de diamante

El proceso de deposición se ha realizado en dos equipos que emplean diferentes fuentes de activación de las especies gaseosas presentes: un filamento caliente (HFCVD) y un plasma de microondas (MPCVD). El equipo de HFCVD fue desarrollado dentro del grupo (12), mientras que el MPCVD es un equipo comercial (ASTeX PDS18). Los parámetros de deposición en cada técnica empleada (Tabla I), fueron previamente optimizados para conseguir substratos de Si_3N_4 recubiertos con películas de diamante.

TABLA I. PARÁMETROS DE DEPOSICIÓN PARA EL RECUBRIMIENTO CON DIAMANTE DE LAS PLACAS Y ESFERAS DE Si_3N_4 MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE HFCVD Y MPCVD.

Parámetros de deposición	HFCVD*	MPCVD-Placa	MPCVD-Esfera
Temperatura del substrato ($^{\circ}\text{C}$)	800	800	800
Temperatura del filamento de Wolframio ($^{\circ}\text{C}$)	~ 2300	----	----
Presión de gas (mbar)	67	121	127
Potencia (kW)	----	2.5	2.6
Flujo de gas H_2/CH_4 (sccm)	97/3	400/24	400/16
Tiempo (h)	2	2	2

*Parámetros similares para placa y esfera

2.3. Caracterización de los substratos recubiertos con diamante

El grado de pureza, morfología, textura, espesor y rugosidad de las películas de diamante depositadas sobre las placas de Si_3N_4 han sido estudiados mediante espectroscopía μ -Raman, difracción de Rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). También se ha analizado la pureza y morfología de las películas depositadas sobre las esferas. El tamaño de cristal de diamante ha sido determinado mediante análisis de imagen (Quantimet 500+) de fotografías de SEM, tomando como valor el diámetro esférico equivalente.

Una serie de indentaciones con una punta cónica diamantada (Brale), a cargas entre 100N y 600N, han sido realizadas en las placas recubiertas con diamante para determinar el grado de adhesión entre el substrato y la película. Para ello se ha representado la longitud de las grietas, medida con el SEM desde el centro de la huella de indentación hasta el final de la grieta, frente a la carga aplicada. A partir del inverso de la pendiente del ajuste lineal de los datos experimentales (13), se ha calculado el valor de la resistencia a la propagación de grietas entre el substrato y la película.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización morfológica de los recubrimientos de diamante sobre las placas de Si_3N_4 muestra que mediante MPCVD se obtienen películas continuas y uniformes (Figura 1a), mientras que por la técnica de HFCVD el recubrimiento de la placa no es completo, presentando zonas donde la película no ha crecido por igual, al tiempo que se observa que el tamaño de cristal varía según las zonas (Figura 1b).

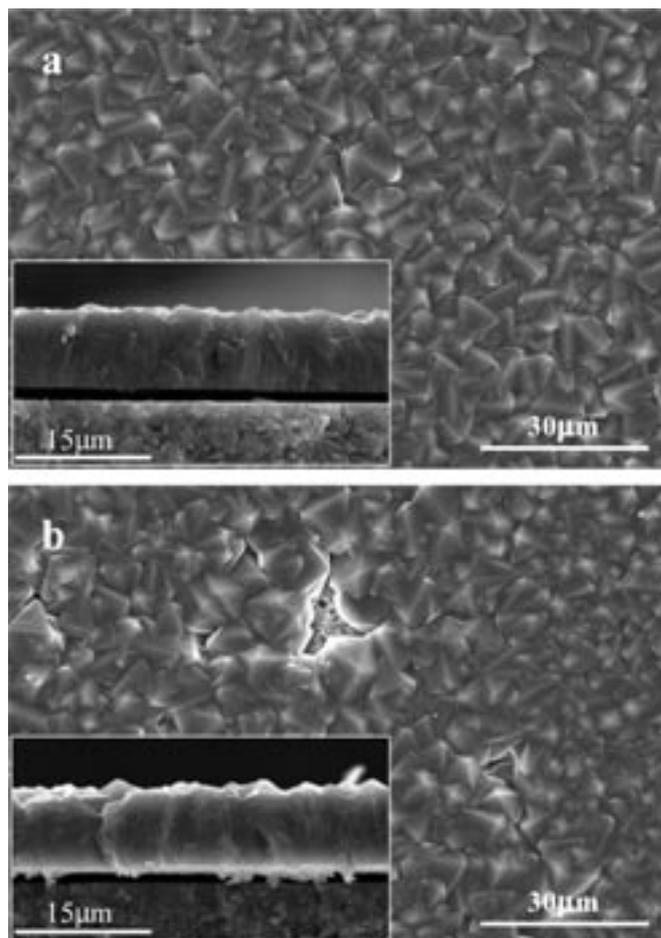


Figura 1. Fotografías de SEM de las placas de Si_3N_4 recubiertas con diamante mediante: a) MPCVD y b) HFCVD. En la esquina inferior izquierda se muestran las películas en sección una vez fueron delaminadas.

El empleo de plasma asistido por microondas conduce a películas con tamaños de cristal de diamante en torno a $2.8\mu\text{m}$, siendo este valor reproducible para otras muestras recubiertas bajo las mismas condiciones. Sin embargo, la utilización del filamento de wolframio da lugar a diferencias en los tamaños de diamante de una muestra a otra, tomando siempre como zona de referencia la de la película completamente densa. Así, se han obtenido valores de tamaño medio de cristal de $2.7\mu\text{m}$ y $3.7\mu\text{m}$ para muestras depositadas en diferentes ensayos. Este hecho, así como la falta de uniformidad de la película, se debe a la utilización de un solo filamento lo que genera un gradiente de temperaturas en el substrato. La velocidad de crecimiento de diamante en el caso de los recubrimientos obtenidos por MPCVD es de $4.5\mu\text{m}/\text{h}$, siendo el espesor final de la película, medido por SEM, de $9\mu\text{m}$ (Figura 1a). Con HFCVD, a pesar de la falta de uniformidad, se consiguen películas con un espesor de $9\text{-}10\mu\text{m}$ (Figura 1b) con una velocidad de crecimiento de diamante similar a la del reactor comercial de plasma. A pesar de que Capelli et al. (9) constataron esta misma falta de uniformidad utilizando HFCVD, sólo obtuvieron películas con un espesor de $1.5\mu\text{m}$ tras dos horas de deposición. Por otro lado, Silva et al (10), introduciendo CF_4 en la mezcla reactiva de H_2/CH_4 , consiguieron disminuir el tamaño de cristal de diamante y aumentar el espesor de la película aunque no dan valores de estos parámetros.

La rugosidad de las películas, R_a , medidas mediante AFM en tres campos diferentes de $50\times 50\mu\text{m}^2$ dio como resultado un valor de R_a inferior para las depositadas con MPCVD ($298\text{nm} \pm 44\text{nm}$) que las

obtenidas por HFCVD ($345\text{nm} \pm 44\text{nm}$ y $449\text{nm} \pm 17\text{nm}$). De nuevo se hace patente la falta de reproducibilidad de las muestras depositadas con HFCVD. Además, su mayor rugosidad le confiere propiedades tribológicas ligeramente peores que las de MPCVD.

Todas las películas de diamante fueron caracterizadas por espectroscopía μ -Raman (Figura 2a) y difracción de rayos-X (Figura 2b). La obtención de un único pico Raman en torno a 1331cm^{-1} indica que la película está compuesta de diamante puro y no existen otros compuestos como carbono amorfo o grafito. El ligero desplazamiento respecto del valor teórico (1332cm^{-1}) se debe a tensiones residuales a tracción entre el sustrato y la película. Por otro lado, las anchuras de los picos Raman son muy similares puesto que se obtuvieron rangos de $8\text{-}9$ y $10\text{-}11\text{cm}^{-1}$ para las películas depositadas por MPCVD y HFCVD, respectivamente. El estudio por difracción de rayos-X muestra que las películas no están muy texturadas y hay una distribución aleatoria de los diferentes planos de crecimiento. Tan sólo aparece una mayor intensidad cuando se analiza la textura $\langle 111 \rangle$.

Las películas depositadas sobre Si_3N_4 demostraron ser suficientemente adherentes al no sufrir delaminación durante el proceso de enfriamiento, debido a que no se generan grandes tensiones por ser el coeficiente de expansión térmica del Si_3N_4 cercano al del diamante. En

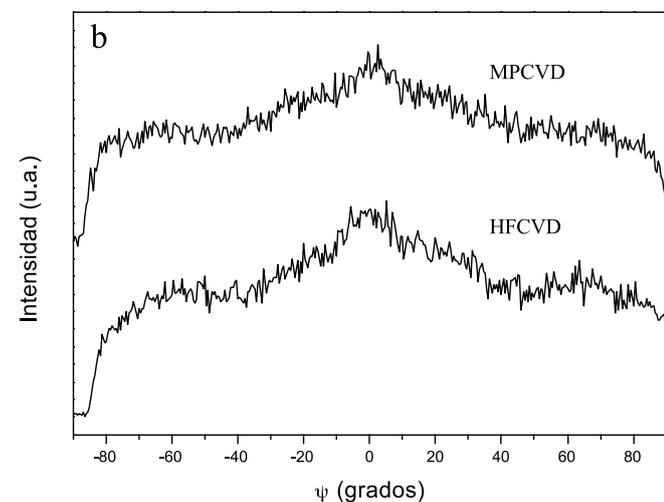
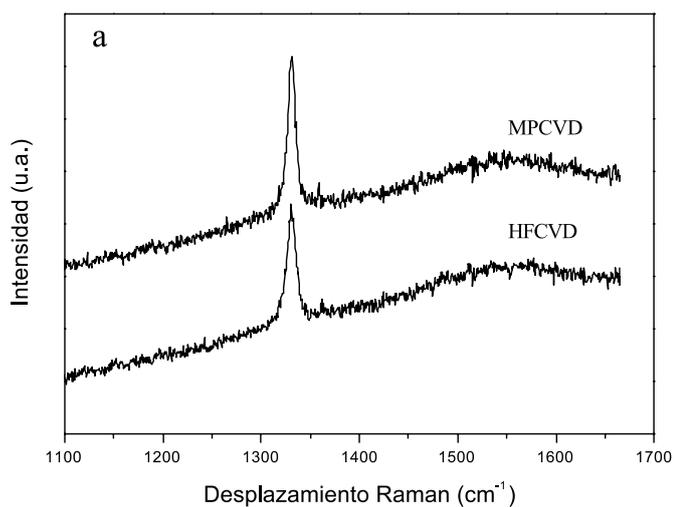


Figura 2. Espectro μ -Raman (a) y gráfico polar $\langle 111 \rangle$ de XRD (b) de las placas recubiertas con diamante mediante MPCVD y HFCVD.

la Figura 3 está representada la longitud de las grietas de indentación para cada carga en los sustratos recubiertos mediante HFCVD y MPCVD. Para una misma carga de indentación, las grietas generadas en las películas depositadas mediante HFCVD son más cortas que las provocadas en las películas obtenidas por MPCVD. A partir del inverso de la recta de ajuste, es posible determinar un valor de resistencia interfacial de propagación de grieta entre el sustrato y la película, K_{int} . En el caso de los materiales recubiertos por HFCVD, K_{int} alcanza valores en torno a 900KNm^{-1} , disminuyendo casi un 10% (820KNm^{-1}) en el caso de recubrimientos mediante MPCVD. Puesto que los sustratos de nitruro de silicio tienen las mismas características y pretratamiento superficial, la diferencia en la adhesión se debe exclusivamente al proceso de deposición. A pesar de que las muestras depositadas por HFCVD presentan diferencias entre sí de tamaño de cristal, la adhesión de las películas es similar.

El sistema Si_3N_4 /película de diamante tiene un indudable interés en aplicaciones tribológicas y por ese motivo se han realizado algunas experiencias en sustratos con otra geometría diferente a la planar, concretamente esférica, para ser utilizados posteriormente como pin o como esferas de contacto en ensayos de rodamientos. Tanto en el proceso de deposición con filamento caliente como en el de plasma generado por microondas, debido a la mayor altura de la esfera, la temperatura en ella no es uniforme y tan solo en la corona superior se consigue depositar diamante. Las películas de diamante depositadas mediante MPCVD y HFCVD son homogéneas (Figura 4), con una pureza igual a las placas (pico raman a 1331cm^{-1}) y con un tamaño de grano de $2.3\mu\text{m}$ y $1.8\text{-}2.6\mu\text{m}$, respectivamente. De nuevo, el empleo de filamento en caliente presenta el problema de la reproducibilidad y homogeneidad.

4. CONCLUSIONES

Se han depositado películas de diamante sobre sustratos de Si_3N_4 a través de dos técnicas diferentes de deposición como son HFCVD y MPCVD. Las películas presentan, independientemente de la técnica empleada, características similares en términos de pureza, espesor, velocidad de crecimiento, tamaño de cristal y adhesión entre sustrato/película. Sin embargo, aquellas que han sido obtenidas mediante HFCVD presentan el problema de su falta de uniformidad y baja reproducibilidad.

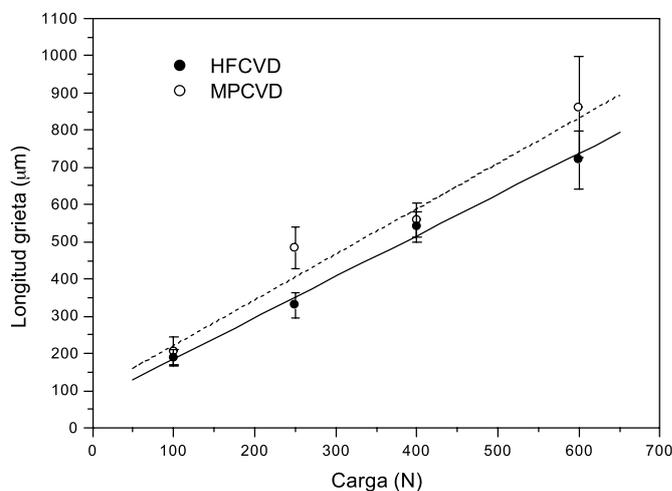


Figura 3. Longitud de las grietas de indentación en función de la carga aplicada para las placas revestidas con diamante mediante MPCVD y HFCVD.

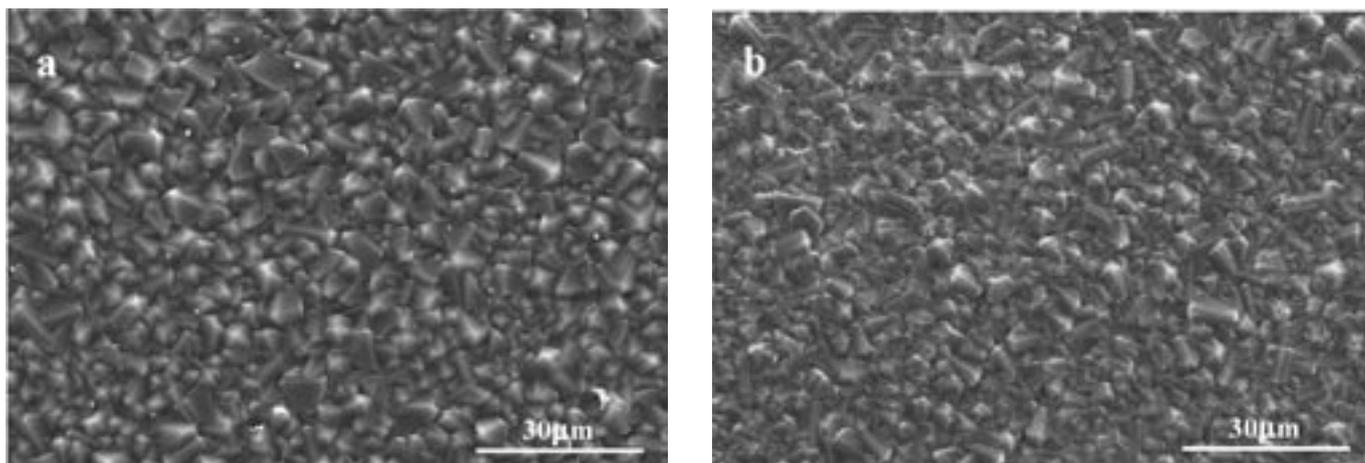


Figura 4. Fotografías de SEM de las esferas de Si_3N_4 recubiertas con diamante mediante: a) MPCVD y b) HFCVD.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo financiero de FCT a través del proyecto POCTI/1999/CTM/35940, así como a la Dra. Rosario Soares por la realización de los ensayos de difracción de Rayos-X.

BIBLIOGRAFÍA

1. S.T. Lee, Z. Lin y X. Jiang, "CVD Diamond films: nucleation and growth". *Mat. Sci. Eng. R* **25** [4] 123-154 (1999).
2. G. Ziegler, J. Heinrich y G. Wotting, "Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride". *J. Mater. Sci.* **22** [9] 3041-3086 (1987).
3. V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.G. Pereverzev, E.D. Obratsova, K.G. Korotushenko, V.I. Konov, Y.V. Lakhokin y E.N. Loubnin, "Diamond deposition on steel with CVD tungsten intermediate layer". *Diamond Relat. Mater.* **4** [5-6] 754-758 (1995).
4. K. Mallika y R. Komanduri, "Low pressure microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MPCVD) of diamond coatings on silicon nitride cutting tools". *Thin Solid Films* **396** [1-2] 146-166 (2001).
5. C.L. Chang y M.P. Guidoboni, "Effects of surface treatment on the diamond deposition and performance of ceramic cutting tools". *Surf. Coat. Technol.* **49** [1-3] 366-369 (1991).
6. H. Itoh, S. Shimura, K. Sugiyama, H. Iwahara y H. Sakamoto, "Adherent diamond coating on silicon nitride substrate". *J. Ceram. Soc. Japan* **104** [12] 1137-1142 (1996).
7. H. Buchkremer-Hermanns, H. Ren, J. Utsch y H. Weiss, "Optimization of MW-PACVD diamond deposition parameters for high nucleation density and growth rate on Si_3N_4 substrate". *Diamond Relat. Mater.* **6**, 411-416 (1997).
8. A. Tallaire, V.A. Silva, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa y R.F. Silva, "Effect of intergranular phase of Si_3N_4 substrates on MPCVD diamond deposition". *Surf. Coat. Technol.* **151-152**, 521-525 (2002).
9. E. Cappelli, F. Pinzari, P. Ascarelli y G. Righini, "Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments". *Diamond Relat. Mater.* **5** [3-5] 292-298 (1996).
10. V.A. Silva, E.J. Corat y C.R.M. Silva, "Influence of CF_4 addition for HFCVD diamond growth on silicon nitride substrates". *Diamond Relat. Mater.* **10** [11] 2002-2009 (2001).
11. M. Belmonte, A.J.S. Fernandes, F.M. Costa, F.J. Oliveira y R.F. Silva, "Adhesion behaviour assessment on diamond coated silicon nitride by acoustic emission". *Diamond Relat. Mater.* **12**, 733-737 (2003).
12. A. Tallaire, trabajo de tesina "Deposição de diamante CVD sobre nitreto de silício por filamento quente", Universidade de Aveiro, Portugal. Noviembre de 2002.
13. M. Nesládek, K. Vandierendonck, C. Quaeys, M. Kerkhofs y L.M. Stals, "Adhesion of diamond coatings on cemented carbides". *Thin Solid Films* **270** [1-2] 184-188 (1995).

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03