

Efecto del argón en películas CN_xH_y depositadas mediante ECR-CVD

M. CAMERO*, R. GAGO+, C. GÓMEZ-ALEIXANDRE, J. M. ALBELLA
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), 28049 Madrid (España).

* Institute of Ion Beam Physics and Materials Research, Forschungszentrum Rossendorf, 01314 Dresden, Germany

Se ha estudiado el efecto del argón durante el proceso de CVD asistido por un plasma ECR para la síntesis de películas de nitruro de carbono (CN_xH_y) a partir de mezclas gaseosas $Ar/CH_4/N_2$ con diferente contenido de metano. Las películas depositadas han sido analizadas mediante espectroscopía infrarroja (IRS) y ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), y el análisis del plasma ha sido realizado utilizando la técnica de espectroscopía de emisión óptica (OES). La velocidad de deposición y la composición de las películas depositadas se encuentran determinadas por la concentración de argón en la mezcla gaseosa. Se propone un modelo, según el cual el argón juega un papel fundamental como activador de las moléculas de metano. El modelo propuesto incluye dos procesos simultáneos durante el crecimiento de las capas: i) formación de la capa y ii) ataque de la superficie de crecimiento. Según la composición de la mezcla gaseosa se favorece uno u otro proceso, lo que conduce a velocidades de deposición diferentes así como a depósitos con diferente composición y estructura atómica.

Palabras clave: Películas delgadas, Nitruro de carbono hidrogenado, argón, ECR-CVD,

Effect of argon on the deposition of ECR-CVD hydrogenated carbon nitride films

Carbon nitride films have been deposited by ECR-CVD, from $Ar/CH_4/N_2$ gas mixtures with different methane concentrations. Infrared Spectroscopy (IRS) and Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) have been used for films characterisation and Optical Emission Spectroscopy (OES) for plasma analysis. Argon concentration in the gas mixture controls the growth rate as well as the composition of the film. In the proposed model, argon plays a key role in the activation of methane molecules. Also, during the growth of the film, two processes may be considered: i) Film formation and ii) Etching of the growing surface. Changing the gas mixture composition affects both processes, which results in films with different composition and structure as well as different deposition rates.

Keywords: Thin films, hydrogenated carbon nitride, argon, ECR-CVD

1. INTRODUCCIÓN

Los primeros estudios sobre la preparación de recubrimientos de nitruro de carbono se centraron principalmente en la formación de la hipotética estructura cristalina $\beta-C_3N_4$ (1). Sin embargo, las dificultades encontradas experimentalmente para conseguir el material cristalizado así como su caracterización, han propiciado nuevas líneas de trabajo hacia la preparación de este material con estructura amorfa, caracterizada también por presentar buenas propiedades mecánicas y ópticas (2). La técnica CVD (Chemical Vapor Deposition) asistida por un plasma ECR (Electron Cyclotron Resonance) resulta especialmente adecuada para la obtención de este material debido a la baja presión de trabajo y alta densidad del plasma. El grado de ionización producido durante el proceso ECR-CVD supone un alto nivel de disociación de las moléculas de N_2 (3), que resulta fundamental para conseguir la formación de nitruro de carbono con alto contenido de nitrógeno. Sin embargo, algunos autores (4-5) han detectado un cierto grado de ataque de la película, que se está formando, cuando el plasma contiene altas concentraciones de especies nitrogenadas procedentes de la disociación de las moléculas de nitrógeno.

En experimentos previos realizados en el laboratorio a partir de mezclas $Ar/CH_4/N_2$, se ha detectado que la relación entre los flujos de metano y nitrógeno (CH_4/N_2) en la mezcla gaseosa, es uno de los factores determinantes de la velocidad de deposición del proceso (6). En el caso particular de mezclas con una alta relación CH_4/N_2 (≥ 0.4), la activación de las moléculas de metano presentes en la cámara, requiere necesariamente la presencia de átomos de argón. Por este motivo, en este trabajo se estudia la influencia de la concentración de argón en el proceso de deposición y en las características de las películas para dos relaciones CH_4/N_2 diferentes y mayores que 0.4 ($CH_4/N_2=4.33$ y 0.78).

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas CN_xH_y han sido depositadas por ECR-CVD (ASTEX, mod. AX4500) sobre sustratos de silicio (100), a partir de mezclas de metano, nitrógeno y argón. Se ha realizado dos series de experimentos con una potencia de descarga de 210 w, diferente relación CH_4/N_2 (4.33 y 0.78), variando el flujo de argón entre 16 y 60 sccm. La presión en el interior de la cámara de reacción se ha mantenido en $1.0-1.2 \times 10^{-2}$ mbar con un ligero aumento a 1.9×10^{-2} mbar para los flujos más altos de argón.

Las muestras depositadas han sido caracterizadas mediante espectroscopía infrarroja (IRS) y perfilometría utilizando un espectrofotómetro Hitachi mod270-50 y un equipo Dektak 3030 respectivamente. Las medidas ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis), para la determinación de la composición atómica han sido realizados en el Forschungszentrum Rossendorf (FZR) con un acelerador 5 MV tandem. Finalmente, el plasma generado durante los procesos de deposición ha sido analizado por Espectroscopía de Emisión Óptica (OES) con un equipo EG&G Princeton Applied Research mod 1235.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis del plasma

Mediante la técnica OES utilizada para analizar la composición del plasma, se ha detectado que la adición de metano y nitrógeno ($[CH_4]+[N_2] = 16$ sccm) a un plasma de argón ($[Ar] = 16-60$ sccm), produce una disminución de 70% en la intensidad de las líneas OES del argón (811, 802, 763, 750 nm, ...). Esta disminución puede ser ex-

plicada por: i) parte de los átomos activados de argón se consumen en activar las moléculas de metano y/o ii) la activación de los átomos de argón se ve inhibida por la presencia de moléculas de nitrógeno. Aún así, interesa señalar que estas líneas son las más intensas del espectro OES de los plasmas estudiados y su intensidad aumenta con el flujo de argón utilizado. En los espectros OES registrados durante los procesos de formación de las capas de nitruro de carbono, también se detectan las líneas correspondientes a las especies nitrogenadas NH (337nm), N (868nm) y CN (389 nm) (7). Cabe señalar que estas líneas muestran una intensidad, al menos, tres veces más pequeña que la de la línea principal de argón a 811 nm, y además esta intensidad disminuye al aumentar el flujo de argón, lo que se ha atribuido a la disminución de la concentración de nitrógeno en la mezcla gaseosa.

3.2 Influencia del argón en la velocidad de crecimiento

En la figura 1 se muestra la variación del espesor de las muestras depositadas con el flujo de Ar, en las dos series estudiadas. Como puede verse, por una parte la velocidad de deposición es más elevada cuanto mayor es la relación CH_4/N_2 y por otra parte el flujo de argón influye de forma diferente según el valor de esta relación. Así, en el caso de la relación CH_4/N_2 más elevada (4.33), se alcanza una velocidad de deposición alta (110 nm/min), que además inicialmente aumenta con el flujo de argón hasta alcanzar un máximo con $\text{Ar}=35$ sccm, para a continuación disminuir ligeramente. En las condiciones de este trabajo, con un flujo fijo de metano y nitrógeno, el aumento de la velocidad de deposición al aumentar la concentración de Ar en la mezcla gaseosa, debe relacionarse necesariamente con un aumento en la eficiencia de activación de las moléculas de metano presentes en la cámara de reacción. La disminución del espesor de las películas, para flujos mayores de 35 sccm, puede interpretarse por el aumento de presión en la cámara detectado (de 1.2×10^{-2} a 1.6×10^{-2} mbar), que supone una reducción en la velocidad de colisión de las partículas presentes en el plasma. Así mismo, es importante tener en cuenta posibles efectos de ataque físico y/o químico sobre el depósito formado, de especies procedentes del Ar o bien de los átomos de nitrógeno producidos en la descarga ECR (4,5). Como también se muestra en la figura 1, en el caso de mezclas gaseosas con mayor contenido de N_2 en el plasma ($\text{CH}_4/\text{N}_2 = 0.78$), para flujos bajos de Ar (16 y 20 sccm) no se detecta la formación

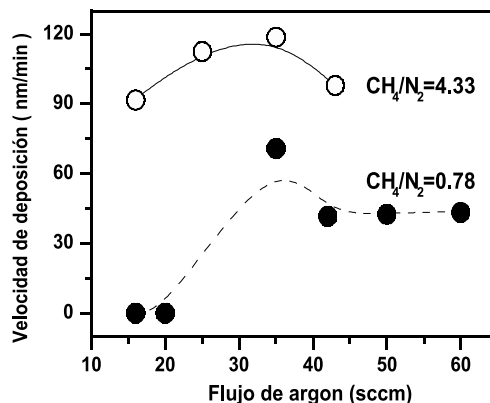


Figura-1. Variación de la velocidad de deposición con el flujo de argón para relaciones $\text{CH}_4/\text{N}_2 = 4.33$ y 0.78 .

de depósito, probablemente porque en estas condiciones, la velocidad de ataque de las especies nitrogenadas producidas es superior a la de crecimiento de la película. Como conclusión, se puede establecer que durante el proceso de formación de las películas de nitruro de carbono a partir de mezclas $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{Ar}$, tienen lugar simultáneamente dos fenómenos, uno de crecimiento propiamente dicho controlado por las moléculas de metano activadas por los átomos de argón, y otro proceso de ataque, asociado al exceso de argón y fundamentalmente a la presencia de nitrógeno atómico también en exceso.

3.3 Composición de las películas depositadas

Los espectros IR de las muestras depositadas se muestran en la figura 2 para las dos relaciones CH_4/N_2 (4.33 (a) y 0.78 (b)). En la figura 2b no se han incluido los espectros correspondientes a bajos flujos de argón ($[\text{Ar}]=16$ y 20 sccm), puesto que en estas condiciones no se formó depósito (ver fig. 1). En los espectros se observa, una banda a 604 cm^{-1} asociada a la vibración del enlace Si-Si, correspondiente al sustrato. Así mismo, se detectan dos bandas a 1375 y 1455 cm^{-1} , asociadas a enlaces C-H y otra banda a 1600 cm^{-1} , que ha sido atribuida a dobles enlaces C=C ó C=N (2). Por último, la banda más intensa del espectro se encuentra situada en el rango 2800 - 3000 cm^{-1} , y corresponde a la

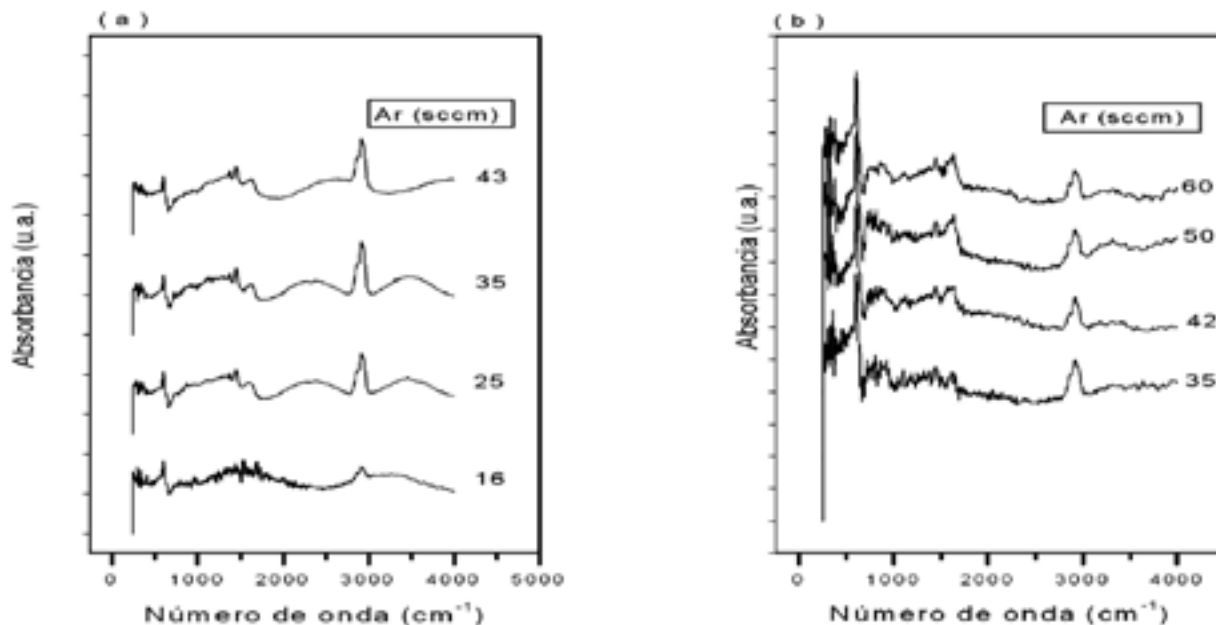


Figura-2. Espectros IR de muestras CN_xH_y depositadas con diferentes flujos de argón para dos relaciones CH_4/N_2 : 4.33 (a) y 0.78(b).

vibración del enlace C-H. Como se observa en la figura, en ninguna de las muestras depositadas se detecta la presencia de enlaces NH cuya frecuencia característica es 3350 cm⁻¹. Esto supone que en el caso de existir radicales -NH incorporados en las capas, el contenido se encuentra por debajo del nivel de detección de la técnica, lo que supone un bajo contenido de nitrógeno, como efectivamente se ha detectado por ERDA (ver más abajo).

Finalmente, los resultados obtenidos por ERDA y mostrados en la figura 3, indican que en ambas series el material depositado consiste fundamentalmente en películas de carbono amorfo hidrogenado (≈26% de H) con un bajo contenido de nitrógeno (2 y 5%). En el caso de la serie con mayor contenido de CH₄, el contenido de H de la película aumenta con el flujo de argon utilizado, mientras el contenido de nitrógeno permanece constante. El aumento del contenido de H con el flujo de argon confirma el importante papel ejercido por los átomos de argon en el proceso de activación-disociación de las moléculas de metano. Así, dependiendo del contenido de argon en el plasma, se formarán diferentes especies, procedentes de la activación de las moléculas de metano, con mayor ó menor contenido de hidrógeno que posteriormente participarán en la formación de la película, influyendo por tanto en la composición final. Respecto a las muestras depositadas a partir de mezclas enriquecidas en nitrógeno (CH₄/N₂=0.78), como era de esperar, los resultados ERDA muestran un contenido de N ligeramente superior, que además aumenta al aumentar el flujo de argon. En esta serie, además es interesante señalar que la concentración de argon en la mezcla gaseosa no afecta de forma apreciable el contenido de H de la película. En estas condiciones de menor concentración de metano, un flujo de Ar=35 sccm es suficiente para conseguir activar totalmente las moléculas de metano, por lo que la utilización de flujos más altos únicamente produce la intensificación del fenómeno de ataque de la película, alterando ligeramente la composición y estructura atómica del material depositado.

4. CONCLUSIONES

En el proceso de deposición por ECR-CVD de películas CN_xH_y a partir de mezclas de metano, nitrógeno y argon, con una relación CH₄/N₂≥0.78, los átomos de argon juegan un papel fundamental en la activación-disociación de las moléculas de metano. Durante el crecimiento de las películas CN_xH_y compiten dos procesos diferentes, uno de formación propiamente dicho, controlado por la concentración de metano y su estado de disociación y otro de ataque del depósito formado, principalmente asociado al contenido de nitrógeno de la mezcla precursora. Dependiendo de la composición de la mezcla gaseosa, se favorece uno u otro de los procesos lo que conduce a diferentes velocidades finales de formación del material, así como a diferente composición y estructura atómicas del depósito.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comunidad de Madrid (Proyecto 07N/0027/2001) y a la Comunidad Económica Europea (Proyecto 2FD97-1574-C02-02 (MAT)) la ayuda recibida para la financiación de este trabajo. Así mismo, quieren agradecer al Dr.U.Kreissig su ayuda en la caracterización por ERDA de las muestras estudiadas. Uno de los autores (M.C.) agradece al CSIC (Beca I3P-BPD2001-1) la ayuda recibida.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. A. Y. Liu, M.L. "Cohen. Structural properties and electronic structure of low-compressibility materials: -C₃N₄ and hypothetical -C₃N₄". Phys. Rev. B 41 10727-10734 (1990).

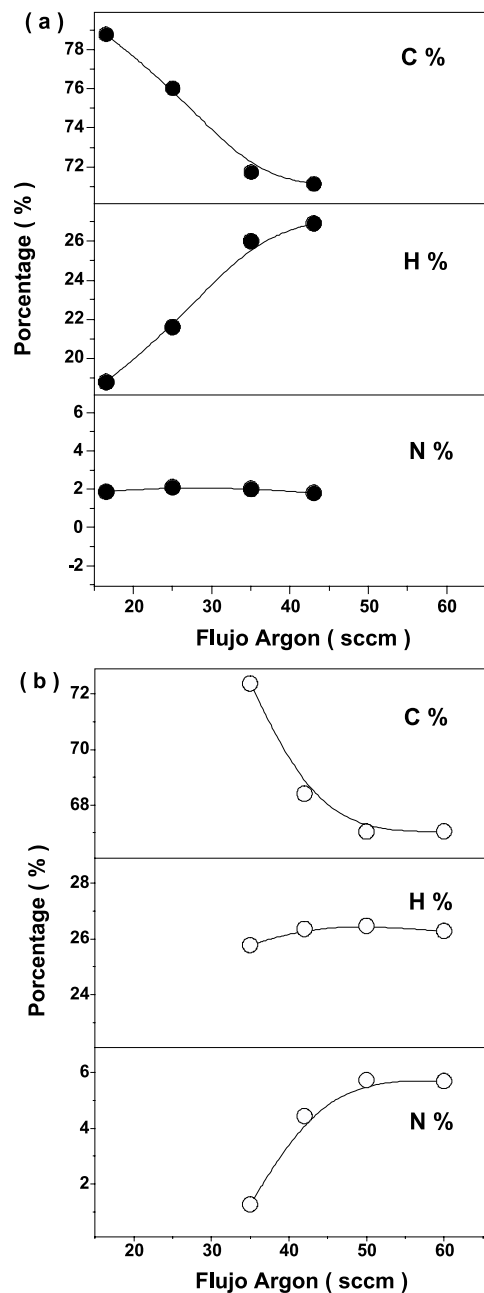


Figura 3. Variación de la composición (ERDA) de las películas CN_xH_y con el flujo de argon para dos relaciones CH₄/N₂: 4.33 (a) y 0.78 (b).

2. S. F. Yoon, Rusli, J. Ahn, Q. Zhang, C.Y. Yang, H. Yang, F. Watt. "Deposition of polymeric nitrogenated amorphous carbon films (a-C:H:N) using electron cyclotron resonance CVD". Thin Solid Films 340 62-67 (1999).
3. R.P. Vaudo, J.W.Cook, Jr., and J.F. Schetzina. "Atomic nitrogen production in a molecular-beam epitaxy compatible ECR plasma source". J. Vac. Sci. Technol. B 12 (2), 1232-1235 (1994).
4. J. Hong, G. Turban. "Etching process of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films in a dual ECR-rf. nitrogen plasma". Diamond Relat. Mater. 8 572-576 (1999).
5. T. Inoue, S. Oshio, H. Saitoh, K. Katama. "Preparation of nitrogen containing carbon films using CVD enhanced by electron cyclotron resonance plasma". Appl. Phys. Lett. 67 353-355 (1995).
6. M.Camero, C.Gomez-Aleixandre and J.M.Albella, "Growth of ECR-CVD Carbon Nitride Films, with a high Nitrogen Content from CH₄/N₂/Ar Mixtures" 2003, Proceedings Chemical Vapor Deposition XVI and EuroCVD14, 1351.
7. K.J. Clay, S.P. Speakman, G.A.J. Amaratunga, and S.R.P. Silva. "Characterization of a-C:H:N deposition from CH₄/N₂ rf plasmas using OES". J. Appl. Phys. 79 (9) 7227-7233 (1996).