

Efecto de la temperatura de deposición en las características estructurales y ópticas de películas delgadas de nitruro de boro obtenidas por CVD

A. ESSAFTI

Laboratorio de physique du Solide et des couches minces, département de physique,
Faculté des Sciences Semlalia, Université Cadi Ayyad,
BP 2390, 40000 Marrakech, Marruecos

Se depositaron películas de nitruro de boro (BN) sobre sustratos de silicio mediante CVD térmico utilizando mezclas de diborano y amoníaco. Se estudió el efecto de la temperatura de deposición (T), en el rango 500 – 1000 °C, sobre las características estructurales y ópticas de las muestras de BN. La velocidad de deposición alcanza su máximo (1600 Å/min) a T = 900 °C. La energía de activación (Ea) de la reacción $\text{NH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$, determinada a partir de la representación de Arrhenius, es de 13.6 kcal/mol en el rango 500 – 900 °C. La espectroscopia IR reveló la existencia de diferentes bandas correspondientes a enlaces B-H, N-H y B-N. La concentración de especies B-H y N-H está por debajo del nivel de detección mediante IR en las películas de BN depositadas a T ≥ 800 °C. El análisis químico por espectroscopia XPS mostró la presencia de enlaces B-B y B-N. Al aumentar la temperatura de deposición se produce una disminución de los enlaces B-B, lo que favorece la formación de BN casi-estequiométrico a T = 1000 °C. A esta temperatura las películas resultantes de BN son altamente transparentes con un índice de refracción de 1.7. Las películas de BN depositadas a T ≤ 900 °C son amorfas, sin embargo a T = 1000 °C cristalizan parcialmente con una estructura turbostrática.

Palabras clave nitruro de boro, CVD, temperatura de deposición, energía de activación.

Effect of the deposition temperature in the structural and optical characteristics of boron nitride thin films obtained by CVD

Boron nitride (BN) thin films were deposited on silicon substrates by thermal CVD using mixtures of ammoniac and diborane. The effect of the deposition temperature (T) on the structural and optical characteristics of the BN samples was studied in the temperature range of 500 – 1000 °C. The deposition rate reached its maximum (1600 Å/min) at T = 900 °C. The activation energy (Ea) of the reaction $\text{NH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$, determined from the Arrhenius plot, is of 13.6 kcal/mol in the 500 – 900 °C range. The Infrared spectroscopy revealed the existence of different bands corresponding to B-H, N-H and B-N bonds. The concentration of B-H and N-H species is below the detection limit of IR spectroscopy in the BN films deposited at T ≥ 800 °C. The chemical analysis by XPS spectroscopy showed the presence of B-B and B-N bonds. An increase of the deposition temperature lead to a decrease of B-B bonds, which favors the formation of quasi-stoichiometric BN at T = 1000 °C. At this temperature, the resulting BN films are highly transparent with a refractive index of 1.7. The BN films deposited at T ≤ 900 °C are amorphous, nevertheless at T = 1000 °C they are partially crystallized with a turbostratic structure.

Keywords: boron nitride, CVD, deposition temperature, activation energy.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nuevos materiales con dureza comparable a la del diamante es de gran interés básico y tecnológico. La inestabilidad del diamante a altas temperaturas ha favorecido la síntesis de nuevos materiales, de menor coste y con propiedades de dureza comparables. Además del diamante, actualmente las investigaciones se centran en los compuestos binarios boro-nitrógeno, carbono-nitrógeno y los materiales ternarios compuestos por boro, nitrógeno y carbono (boro-carbonitruros) por considerarse candidatos potenciales para numerosas aplicaciones mecánicas. El progreso realizado tanto en la síntesis como en la caracterización del nitruro de boro (BN) ha permitido estudiar en profundidad las diferentes fases del nitruro de boro (amorfo, hexagonal o cúbico) con vistas a nuevas aplicaciones. En general, las películas de nitruro de boro presentan excelentes características: elevada dureza,

resistencia al ataque químico, comportamiento aislante, alta transparencia, etc., lo que las hace particularmente adecuadas en múltiples aplicaciones industriales en un amplio rango de temperaturas (1-2). Entre las técnicas más utilizadas para la obtención del nitruro de boro, destaca la deposición química en fase vapor (CVD) que permite un control preciso de las características de la película así como el recubrimiento homogéneo del sustrato. Las películas de nitruro de boro depositadas por CVD activado térmicamente, generalmente presentan una estructura amorfa y se obtienen a partir de mezclas gaseosas de los hidruros (B_2H_6 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$) o haluros de boro (Cl y F) y amoníaco (NH_3).

El presente estudio tiene como objetivo fundamental la síntesis y caracterización de películas delgadas de nitruro de boro (BN) preparadas por deposición química a partir de

diborano y amoníaco. En particular, en esta contribución se presentan los resultados relativos al efecto de la temperatura de deposición sobre las características estructurales y ópticas de las películas de BN depositadas.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las películas de nitruro de boro (BN) se depositaron sobre sustratos de silicio monocristalino (100) pulido por ambas caras, a partir de mezclas de amoníaco (NH_3 , 99.6%) y diborano (B_2H_6 , 5% en H_2). Ambos gases se introducen en el reactor por líneas de conducción independientes. En el caso del diborano el acceso del gas se realiza directamente a la zona de reacción (temperatura máxima) para evitar la reacción con el amoníaco a temperatura ambiente. En este estudio se ha preparado una serie de muestras variando la temperatura de deposición entre 500 y 1000 °C, manteniendo la presión total (2 Torr) y la relación de flujos diborano/amoníaco ($\text{B}_2\text{H}_6/\text{NH}_3$, 50:100) constante durante el proceso de deposición. Los espesores de las muestras se determinaron midiendo el escalón entre la película y el sustrato con un perfilómetro de tipo Dektak 3030.

Para determinar los tipos de enlace o grupos de átomos presentes en el nitruro de boro se ha empleado la técnica de espectroscopia infrarroja. Los espectros de absorción se han obtenido a partir de medidas de transmisión, con incidencia normal, a temperatura ambiente mediante un espectrofotómetro Hitachi 270-50 de doble haz, en el rango 4000-400 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} .

Los espectros XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) se registraron con un espectrómetro VG Escalab 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico utilizando la radiación de Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV) como fuente de excitación de rayos-X. Las regiones de energía de los niveles internos de B 1s y N 1s se midieron en un intervalo de 10 eV. Todas las energías de ligadura (BE) se determinaron tomando como referencia el pico de C 1s a la energía de 284.5 eV, debido a hidrocarburos del ambiente. Esta referencia proporciona valores de energías de enlace con un error ± 0.2 eV.

El índice de refracción de las películas de BN se determinó con un elipsómetro Gaerthner, modelo L116. Para ello, la muestra es iluminada con un láser de 632.8 nm, con ángulo de incidencia de 70°.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la variación de la velocidad de deposición con la temperatura del proceso conforme a la representación de Arrhenius. Como puede verse, la velocidad de deposición (V_{dep}) aumenta exponencialmente con la temperatura de deposición (T) en el rango de temperatura entre 500 °C y 900 °C. Esto significa que la reacción de deposición está controlada cinéticamente por un proceso activado térmicamente. En este rango de temperaturas, se obtiene un valor de la energía de activación aparente (E_a) de 13.6 kcal/mol. Este valor es algo inferior a 20-26 kcal/mol obtenido por Adams y Capiro (3) para este mismo proceso a partir de diborano y amoníaco con la misma relación de flujos ($[\text{B}_2\text{H}_6]/[\text{NH}_3] = 0.5$) pero en un rango de temperatura más bajo (300-340 °C). En el caso de la reacción $\text{BCl}_3 + \text{NH}_3$, Matsuda et al. (4) obtuvieron un valor de 35 kcal/mol. Tradicionalmente

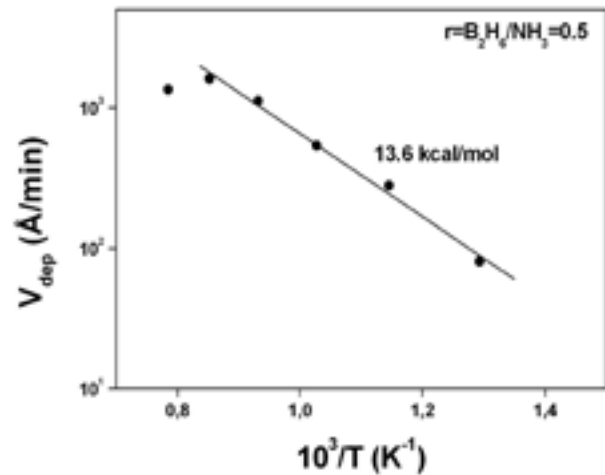


Fig. 1- Representación de Arrhenius correspondiente al proceso de deposición de nitruro de boro a partir de mezclas $\text{NH}_3 + \text{B}_2\text{H}_6$ para una relación $r = \text{B}_2\text{H}_6/\text{NH}_3 = 0.5$.

los valores de la energía de activación comprendidos entre 25 y 100 kcal/mol se han asociado a procesos superficiales. En nuestro caso, el bajo valor calculado para la energía de activación sugiere la existencia de procesos complejos durante la reacción de deposición. También puede verse en la figura, que a $T = 1000^\circ\text{C}$ se produce una disminución en la velocidad de deposición atribuida al cambio en el mecanismo de deposición del nitruro de boro. Cuando ocurre este cambio en la velocidad de deposición se produce además un cambio en la estructura del nitruro de boro depositado con una estequiometría ($\text{B}/\text{N} \approx 1$) tal como se verá a continuación. C. Gomez-aleixandre et al. () asocia el cambio que se produce en el mecanismo de deposición a la formación de compuestos intermedios que se forman durante el proceso de reacción de amoníaco y diborano.

En la figura 2 se muestran los espectros IR de las películas de BN depositadas a 500, 700 y 1000 °C. En la misma figura se ha incluido el espectro de nitruro de boro hexagonal (h-BN) con objeto de comparar los resultados obtenidos en las muestras obtenidas. El espectro de absorción IR de h-BN se

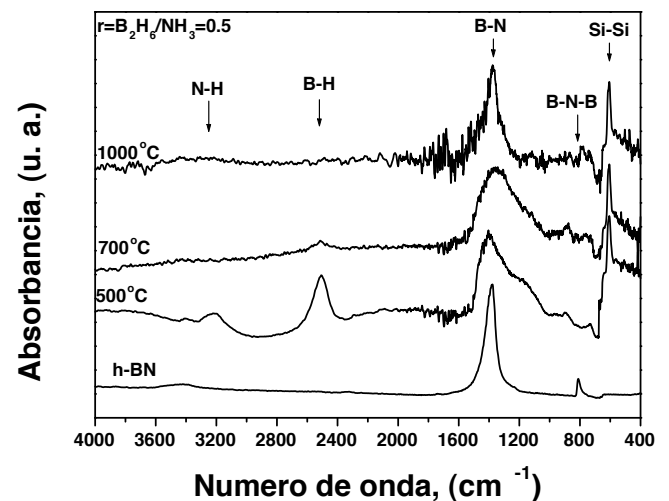


Fig. 2- Espectros IR de películas delgadas de nitruro de boro depositadas con una relación $r = \text{B}_2\text{H}_6/\text{NH}_3 = 0.5$, a diferentes temperaturas de deposición.

caracteriza por una banda intensa y asimétrica centrada a 1372 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión del enlace B-N, y otra banda menos intensa situada a 810 cm^{-1} característica de la vibración de flexión del enlace B-N-B. Los espectros IR de las películas de BN obtenidas por CVD se caracterizan por tener varias bandas de absorción a $3400\text{-}3200$, 2500 , 1372 cm^{-1} correspondientes a la vibración de los enlaces N-H, B-H y B-N, respectivamente (2-3). Hay que señalar el hecho de que en la figura no se aprecia claramente la vibración de flexión del enlace B-N-B debido a que las películas estudiadas tienen espesores del orden de 1100 \AA . En la figura se observa que la intensidad de las bandas de absorción de los enlaces N-H y B-H disminuyen al aumentar la temperatura de deposición. Esta tendencia de disminución del contenido de hidrógeno incorporado, al aumentar la temperatura de reacción, se asocia a la ruptura de los enlaces N-H y B-H debido a la energía térmica suministrada en la reacción. Comparando los distintos espectros IR se aprecian importantes diferencias, particularmente en la forma y anchura de la banda B-N (1372 cm^{-1}), con la temperatura de deposición. Se observa que el aumento de la temperatura de deposición produce no solo una disminución de la anchura (FWHM) de la banda B-N sino también un desplazamiento de la banda hacia números de onda menores. Ambos hechos pueden asociarse bien a una disminución del número de átomos de hidrógeno incorporados, que forman enlaces con átomos de boro y nitrógeno como primeros vecinos más cercanos, o bien a un mayor grado de ordenamiento de los átomos en la red de las películas depositadas. El estrechamiento es mucho más importante a la temperatura de 1000 °C (170 cm^{-1}) y coincide con una disminución de la velocidad de deposición (ver también la figura 1). Se deduce también de la figura que la anchura de las películas de BN es mayor comparada a la del nitruro de boro hexagonal (80 cm^{-1}), lo que puede indicar que las películas de BN depositadas son amorfas o en su caso con una estructura turbostrática (para temperaturas de 1000 °C) de acuerdo con un estudio previo (6).

En la figura 3 se muestran los espectros correspondientes a los niveles internos B 1s y N 1s del BN depositado a 700 °C y 1000 °C . En la misma gráfica se presentan como referencia los espectros de nitruro de boro hexagonal (h-BN). Se observa en esta figura que los picos B 1s y N 1s son anchos y asimétricos. Además, se observa un cambio mayor en el estado químico del nivel B 1s que en el de N1s. El pico de nitrógeno N 1s está centrado entorno a 398 eV , y se atribuye a enlaces B-N (7) con una pequeña contribución hacia energía de ligadura situada a 400 eV , que se asigna a enlaces N-O. En la película depositada a 700 °C se observa la presencia de una banda centrada entorno 401.6 eV y que puede estar asociada a enlaces N-N (8). En el pico correspondiente al nivel B 1s de la película de BN depositada a 700 °C se distinguen dos estados químicos: una componente del pico B 1s a 188.3 eV correspondiente al enlace B-B, y otra a 190.6 eV característica del nitruro de boro (9). Además de estos dos picos, se observa una banda centrada a 192.2 eV y atribuida a enlaces B-O (10). La película de BN depositada a 1000 °C se caracteriza por un pico de boro B 1s ancho y asimétrico cuyo máximo está situado a 190.6 eV y es atribuido a enlaces B-N. Se aprecia, a esta temperatura, una pequeña banda situada a 188.3 eV asignada a enlaces B-B y otra banda situada a 192.2 eV asignada a enlaces B-O y cuya intensidad es superior a la de la película depositada a 700 °C . La presencia de enlaces B-O en las películas de BN es el resultado de la reacción de hidrólisis del BN mediante el vapor

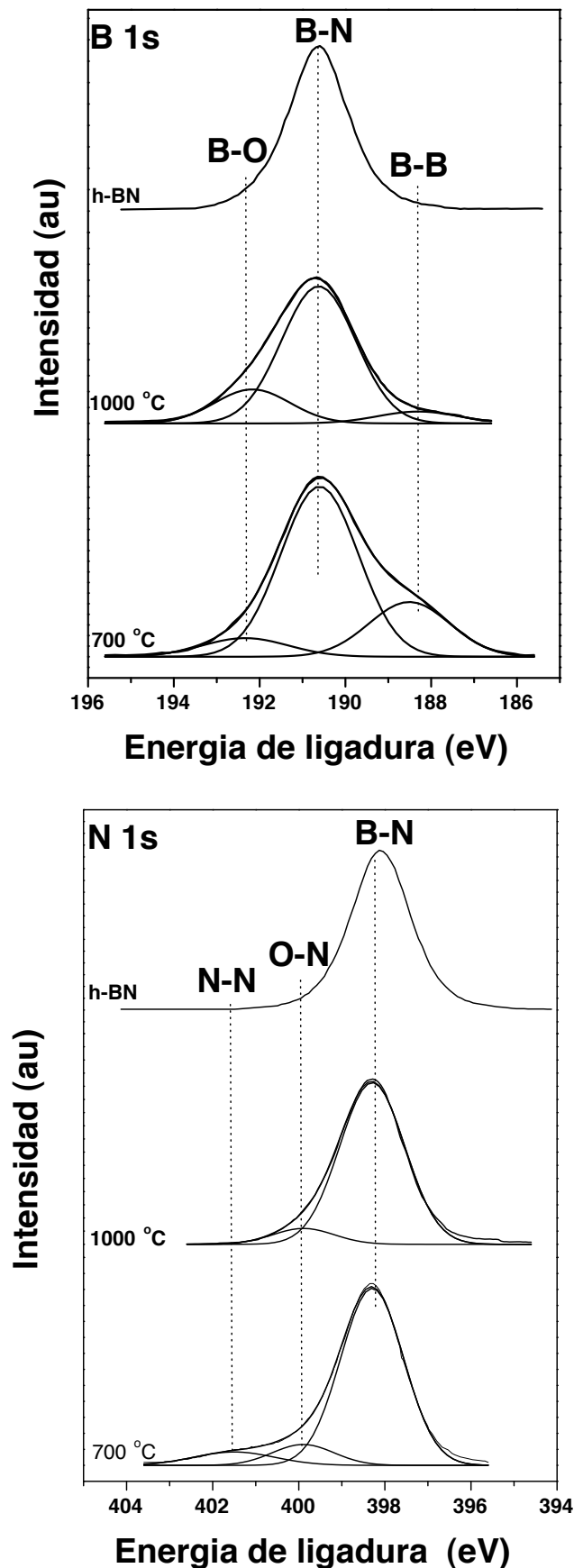


Fig. 3- Espectros XPS de los niveles internos N 1s y B 1s de nitruro de boro depositado con una relación $r = \text{B}_2\text{H}_6/\text{NH}_3 = 0.5$, a 700 °C y 1000 °C . En la misma gráfica se presenta los espectros N 1s y B 1s de nitruro de boro hexagonal (h-BN).

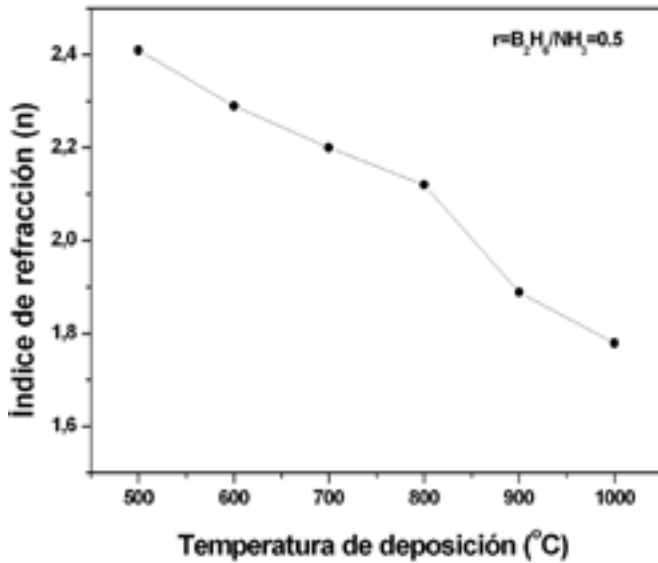


Fig. 4- Índice de refracción (n) de películas de nitruro de boro (BN), depositadas con una relación $r = B_2H_6/NH_3 = 0.5$, en función de la temperatura de deposición.

de agua ambiental o incluso puede resultar como consecuencia de la oxidación del BN durante el proceso de síntesis con las trazas de oxígeno presentes en el reactor durante el proceso de deposición. A partir de estos resultados se puede concluir que las películas de nitruro de boro depositadas a 700 °C presentan exceso de boro metálico (B-B) en su composición. El exceso de boro en las películas puede explicarse por la presencia de una mayor cantidad de especies activas procedentes del diborano que del amoníaco. Sin embargo, las películas depositadas a 1000 °C son casi estequiométricas.

En la figura 4, se representa la variación del índice de refracción (n) en función de la temperatura de preparación de las películas de BN. En esta figura se observa una disminución del índice de refracción al aumentar la temperatura de deposición. Este hecho puede atribuirse a las modificaciones estructurales y al cambio en la composición atómica de las películas de BN observados mediante espectroscopia IR y XPS. En efecto, al aumentar la temperatura se produce un empobrecimiento en hidrógeno así como en boro metálico y las películas son casi estequiométricas ($B/N \cong 1$) para temperaturas de 1000 °C.

4. CONCLUSIÓN

Como conclusión final de este apartado sobre el efecto de la temperatura de deposición en el proceso de formación de películas de nitruro de boro, a partir de mezclas de diborano y amoníaco ($[B_2H_6]/[NH_3] = 0.5$), se puede establecer que para temperaturas de 900 °C se obtienen películas de nitruro de boro ricas en boro e hidrógeno. Además, el contenido de boro metálico así como el hidrógeno disminuyen al aumentar la temperatura de deposición de BN.

Para $T \leq 900$ °C, la descomposición térmica de B_2H_6 y NH_3 conduce a la formación de nitruro de boro amorfo e estable en atmósferas húmedas. Las propiedades estructurales y ópticas varían con la temperatura de deposición. Un mayor control de los parámetros de deposición permite la obtención de películas de BN con propiedades predefinidas.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Bath, P. J; Van der Put, J. Schoonman and B. Lepley, Study of boron nitride gate insulators grown by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition on InP Appl. Surf. Sci. 39,135-140 (1989).
2. H. Miyamoto, M. Hirose and Yukio Osaka, Japn.J. of Appl. Phys. Structural and electronic characterization of discharge-produced boron nitride, 22, 4, L216-L218 (1983).
3. A. C. Adams and C. D. Capiro, The chemical deposition of boron nitride films, J. Electrochem. Soc., 127, 2, 399-405 (1980).
4. T. Matsuda, H. Nakae and T. Hirai, Density and deposition rate of chemical vapor deposition boron nitride, J. Mater. Sci., 23, 509-514 (1988).
5. C. Gomez-Aleixandre, J.M.Albella, F. Ojeda, F.J. Marti, Chemical vapor deposition (CVD) synthesis of ceramic materials, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 42, [1] 27-31 (2003).
6. A. S. Rozenberg, Yu. A. Sinenko and N. V. Chukanov, I.R. spectroscopy characterization of various types of structural irregularities in pyrolytic boron nitride, J. Mater. Sci., 28, 5675-5678 (1993).
7. C.Gomez-Aleixandre, A.Essafti, and J.M.Albella, Kinetic study of the diborane/methylamine reaction: composition and structure of C-B-N films, J. Phys. Chem. B, 104, 18, 4397-4402 (2000).
8. D. Marton, K. J. Boyd, A.H. Al-Bayati, S.S. Todorov and J.W. Rabalais, Carbon nitride deposition using energetic species: A two-phase system, Phys. Rev. Lett., 73, 1, 118-121 (1994).
9. A. Essafti, C. Gomez-Aleixandre, J. L. G. Fierro, M. Fernandez, and J.M.Albella, Chemical vapor deposition synthesis and characterization of co-deposited silicon-nitrogen-boron materials, J. Mater. Res., 11, 10, 2565-2574 (1996).
10. Z.F. Zhou, I. Bello, M.K. Lei, K.Y. Li, C.S.Lee and S.T. Lee, Synthesis and characterization of boron-carbon nitride films by radio-frequency magnetron sputtering, Surf. Coatings Technol., 128-129, 334-340 (2000).

Recibido: 05.07.05

Aceptado: 19.10.06