



## Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas químicas en fase vapor (CVD)

C. GÓMEZ-ALEIXANDRE, J. M. ALBELLA, F. OJEDA, F. J. MARTÍ  
Instituto Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco. 28049, Madrid

Actualmente, la técnica de CVD está siendo utilizada en la síntesis de una gran variedad de compuestos cerámicos, generalmente en forma de capa delgada. La técnica, desarrollada inicialmente para su aplicación en microelectrónica, ha sido después utilizada con éxito en otras áreas de gran actividad científica y tecnológica (recubrimientos duros, dispositivos optoelectrónicos, materiales superconductores, etc.). Entre las características más positivas de las técnicas de CVD, cabe destacar la obtención de depósitos homogéneos a temperaturas relativamente bajas, sobre todo cuando la activación de los reactivos se efectúa con plasma o con fotones. La técnica permite además sintetizar nuevos productos que no es posible sintetizar por otras vías. Esta característica abre la puerta hacia la síntesis de productos, con propiedades muy específicas de dureza, estabilidad, etc. La presentación se centrará en las diversas aplicaciones de la técnica de CVD, de las que interesa destacar la preparación de capas de carbono cristalino o amorfo (películas de diamante o cuasi-diamante) partiendo de una mezcla de metano e hidrógeno activada mediante un plasma. Así mismo, se revisará la obtención de recubrimientos de nitruro de boro con diferente estequiometría dependiendo de las condiciones del proceso. Finalmente, se discuten los condiciones experimentales requeridas para la deposición de nuevos compuestos ternarios dentro del sistema Si-B-C-N (p.e. CBN, SiBN). Estos materiales ternarios pueden presentar propiedades muy diferentes dependiendo de su composición. Por tanto, mediante la elección adecuada de los parámetros experimentales, que determinan la composición y estructura del depósito, es posible conseguir la formación de un material con unas características prefijadas.

*Palabras clave:* Síntesis materiales, CVD, materiales cerámicos, diamante, nitruro boro.

### Chemical vapour deposition (CVD) synthesis of ceramic materials

Chemical vapour deposition (CVD) has been successfully used for the synthesis of a large variety of compounds. Initially the technique was developed for microelectronic applications and then was widespread used for the preparation of hard coatings, optoelectronic and superconductor materials. Among the characteristics inherent to the CVD technique it is worth mentioning the preparation of homogeneous deposits at relatively low temperatures mostly when the reaction is electrically or laser plasma or photon activated. New materials with given characteristics can be produced by properly choosing the reactant gas mixture as well as its relative composition. The presentation will be also focussed onto the deposition of different materials, such as carbon films (both crystalline, and amorphous) with diamond-like properties, deposited by plasma assisted CVD techniques using methane and hydrogen gas mixtures. Also, the deposition of binary compounds, as boron nitride will be reviewed. Finally, the experimental requirements for obtaining new ternary compounds from the system Si-B-N-C (i.e.: CBN, SiBN) will be discussed. The properties of these materials strongly depend on their composition and structure. Therefore, by adequate selection of the experimental parameters, it is possible to obtain ternary compounds with tailored characteristics.

*Keywords:* Synthesis, CVD, ceramic materials, diamond, boron nitride.

### 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de las técnicas de deposición química en fase vapor o CVD para la obtención de materiales en forma de película delgada ha alcanzado su máximo desarrollo en la década de los años 70 a partir de sus aplicaciones en microelectrónica, donde tradicionalmente esta técnica es empleada para producir un gran número de capas delgadas de diferentes materiales (conductores, semiconductores y aislantes). Actualmente, existe una gran variedad de materiales que pueden ser depositados por esta técnica. Así, en la tabla I se da una clasificación de distintos tipos de materiales que son depositados rutinariamente mediante la técnica de CVD

para aplicaciones diversas. Como puede observarse, la lista es muy numerosa e incluye no solamente materiales elementales como C, Si, ó Ge, sino también compuestos binarios (óxidos, nitruros, siliciuros, etc.) y compuestos ternarios. Las aplicaciones de estos materiales se extiende también a otras áreas de gran actividad: la óptica (películas antirreflectantes formadas por óxidos o nitruros), los recubrimientos cerámicos (películas de diamante, nitruros de Ti, Si o B) y otras aplicaciones especiales (cerámicas avanzadas, ferroeléctricos, superconductores, sensores, fibra óptica, etc.).

Entre las ventajas más destacadas de las técnicas de CVD frente a otros métodos de deposición y síntesis de materiales

cabe destacar la posibilidad de controlar con relativa facilidad la composición del material depositado, permitiendo incluso la preparación de materiales compuestos, combinando las propiedades de moléculas más simples, para alcanzar un producto con propiedades prefijadas de antemano. Sin embargo, en muchos casos es difícil fijar la estequiometría del compuesto, ya que frecuentemente no es posible evitar que alguno de los subproductos de la reacción queden incluidos en el producto final.

Un aspecto muy positivo de esta técnica es el hecho de conseguir recubrimientos conformados. Con esta palabra queremos indicar la cualidad de formar recubrimientos con un espesor bastante homogéneo incluso en zonas del sustrato de difícil acceso a los gases de reacción. Éste es un requerimiento importante en algunas aplicaciones, como en microelectrónica, óptica y en la preparación de recubrimientos protectores. En particular, esta característica distingue las técnicas de CVD de otras técnicas físicas de deposición ("physical vapor deposition" o PVD), en donde el flujo de partículas suele ser extremadamente direccional.

## 2. PROCESOS DE DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE DE VAPOR (CVD)

Se puede definir el proceso de CVD como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido. Las fuentes precursoras de estos productos generalmente están en forma de gas o líquido. En ambos casos, los reactivos (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material a través de la reacción correspondiente. El esquema del proceso viene indicado en la figura 1, donde se muestra un reactor en el cual se sitúa el sustrato sobre el que se pretende depositar un producto. Los gases precursores de este producto son alimentados a través de la puerta de entrada al reactor. Al mismo tiempo, los subproductos gaseosos de la reacción son eliminados a través de la puerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado.

Un aspecto importante de la reacción de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de CVD: activación por temperatura, por un plasma o descarga eléctrica entre dos electrodos, por radiación electromagnética, etc., aunque en la mayoría de los casos es necesario siempre una cierta contribución térmica para conseguir la activación total de los reactivos.

### 2.1. Reacciones homogéneas y heterogéneas en CVD

Una de las características distintivas de la técnica de CVD es que los materiales depositados se producen por reacción de uno o varios compuestos, a diferencia de las técnicas de deposición físicas (PVD), en las cuales un el material de partida, ya sintetizado, se convierte en un vapor y éste, posteriormente, se condensa en forma de película. Las reacciones de CVD se suelen clasificar en homogéneas y no homogéneas (o heterogéneas), según que la reacción se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir, respectivamente. Las reacciones homogéneas dan

lugar a la formación de partículas de diámetro muy pequeño (decenas o centenas de nanómetros) que se depositan por gravedad sobre el sustrato y otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida. Las reacciones no homogéneas son las que dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y sobre las paredes del reactor (véase fig.1).

### 2.2. Cinética de las reacciones de CVD

El transporte de los gases o vapores reactivos a través del reactor está sujeto a las leyes del movimiento de fluidos en contacto con un sólido, que en este caso es el sustrato y las paredes del reactor. Como consecuencia del rozamiento de las partículas del fluido con la superficie del sólido, las capas del fluido próximas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto. Se forma así lo que ha venido a llamarse una capa marginal o la capa límite del fluido en contacto con el sustrato y las paredes del reactor, que tiene unas propiedades diferentes a las del resto del fluido. Por tanto, el transporte de los reactivos hacia el sustrato en el interior del reactor se realiza mediante un fenómeno de difusión a través de una zona relativamente estanca, constituida por la capa límite.

La presencia de la capa marginal límite hace que una proporción importante de los gases reactivos quede separada de la superficie del sustrato, que es el lugar donde se producen las reacciones no homogéneas. De ahí que en las etapas del proceso de CVD sea preciso tener en cuenta la difusión de los reactivos a través de esta capa marginal límite. Teniendo en cuenta estos hechos, podemos considerar que las etapas más importantes de un proceso de CVD en fase no homogénea son las siguientes:

- (a) Transporte de los reactivos hacia la capa marginal límite
- (b) Difusión de los reactivos
- (c) Adsorción en la superficie del sustrato
- (d) Reacción química y nucleación
- (e) Desorción de los subproductos
- (f) Transporte de los subproductos hacia el exterior.

En la figura 2 se da un esquema de las diferentes etapas de reacción en presencia de la capa límite. La velocidad de reacción estará determinada por la velocidad de la etapa más lenta. En la mayoría de las reacciones de CVD suelen predominar la cinética de la reacción en superficie o bien la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite, aunque el predominio de uno u otro caso puede estar afectado por agentes externos, tales como la presión del reactor, la temperatura, el flujo y proporción de los reactivos, la naturaleza del sustrato, la geometría del sistema, etc. Algunos de estos factores son frecuentemente difíciles de controlar por lo que la investigación en este campo está apoyada en gran número de casos sobre bases puramente empíricas.

En cualquier caso, la velocidad de reacción,  $v_{dep}$ , suele presentar una dependencia con la presión,  $p$ , y con la temperatura de los reactivos,  $T$ , de acuerdo con las curvas de la fig. 3. En esta figura se ha representado en una escala logarítmica el valor de  $v_{dep}$  en función del inverso de la temperatura absoluta para diferentes presiones en el sistema. Según se observa, para una presión dada la curva tiene un tramo prácticamente horizontal para luego disminuir linealmente al aumentar  $1/T$ . Estas curvas se pueden interpretar a través de un balance

entre la difusión a través de la capa límite y la reacción sobre la superficie. Esta última normalmente está muy afectada por la temperatura, ya que se trata de un proceso activado térmicamente en el que la velocidad de reacción en la superficie aumenta exponencialmente con la temperatura absoluta. Así pues, a temperaturas bajas la velocidad de reacción en superficie será baja, y por tanto esta etapa será determinante de la velocidad de la reacción global. En esta región de temperaturas cabe pues esperar una variación lineal con pendiente negativa del logaritmo de  $v_{dep}$  con  $1/T$ , conforme se observa en el tramo de la derecha de las curvas de la fig. 3. En este tramo, la pendiente de la región lineal es proporcional a la energía de activación de la reacción en superficie.

De acuerdo con esta interpretación, a medida que aumenta la temperatura crece la velocidad de reacción en la superficie. Esto hace que a temperaturas elevadas el control de la reacción pase en algún momento a estar determinado por la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite. Este fenómeno no está afectado de una manera apreciable por la temperatura, por lo que, en escala logarítmica,  $v_{dep}$  prácticamente no debe variar en esta región de temperaturas elevadas (tramos de la izquierda en las curvas de la fig. 3). Es más, la velocidad de difusión es menor a medida que aumenta la presión, por lo que el control de la reacción por la etapa de difusión aparecerá a temperaturas cada vez más bajas.

### 3. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CVD

Más arriba se ha mencionado que el método empleado en la activación de las moléculas para producir la reacción de CVD es lo que distingue las diferentes técnicas de deposición. Cada uno de estos métodos de activación tiene sus propias características y el producto formado puede presentar propiedades muy diferentes cuando el depósito es obtenido por uno u otro método. Así pues, según sea la forma de realizar la activación se pueden distinguir las siguientes técnicas de CVD:

i) Activación térmica: Cuando se hace por calentamiento directo de los reactivos. Este calentamiento se puede llevar a cabo bien sea mediante una resistencia externa, o por inducción de radiofrecuencia utilizando un sustrato conductor, o por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo.

ii) Activación por plasma: En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.

iii) Activación por fotones: La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser).

Generalmente los dos últimos métodos se emplean para suministrar una energía adicional a la energía térmica producida por calentamiento directo, sobre todo cuando se pretende que permite producir la reacción a temperaturas no muy elevadas.

## 4. ALGUNOS EJEMPLOS DE PROCESOS DE CVD

### 4.1. Recubrimientos de diamante y carbono amorfo 'cuasi-diamante' (DLC)

Actualmente existe un gran interés en el desarrollo de capas de diamante, o incluso las de carbono amorfo con alto predominio de enlace con hibridación del tipo  $sp^3$  típico del diamante (éstas son las denominadas capas de carbono cuasi-diamante o DLC). Esto es debido a sus excelentes propiedades: elevada dureza, bajo coeficiente de fricción, alta estabilidad química, transparencia en un amplio rango del espectro, carácter de aislante eléctrico pero con buenas propiedades de conductividad térmica. Desde el punto de vista tribológico, una de las aplicaciones potenciales más importantes de estos materiales es la de protección de herramientas y piezas mecánicas frente la desgaste (recubrimientos duros), ya que es posible conseguir mediante las técnicas de CVD capas con una dureza muy elevada (superior a 40 GPa).

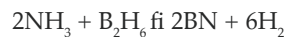
El procedimiento de obtención de capas de diamante y de DLC mediante técnicas de CVD está basado en la reacción de pirólisis del metano. La molécula de metano tiene una alta estabilidad térmica, por lo que para conseguir la deposición de películas de carbono utilizando metano como gas de partida, normalmente se requieren temperaturas muy elevadas. Como ya se ha mencionado, la aplicación de un plasma permite conseguir velocidades de deposición altas a temperaturas que en ausencia de la descarga es prácticamente imposible conseguir depósito. Por este motivo las películas DLC se obtienen mediante PACVD en mezclas de metano (10-40% en hidrógeno) a temperaturas inferiores a 300° C. Recientemente se ha detectado que la sustitución parcial o total de hidrógeno por argón durante el proceso de deposición de películas DLC favorece la formación de nanocristales de diamante en la película de carbono amorfo. En el caso de la obtención de películas de diamante (alto grado de cristalinidad), se requiere a la vez temperaturas altas de reacción (alrededor de 800 °C) y una elevada concentración de hidrógeno atómico (disociado) en la superficie. El hidrógeno atómico resulta imprescindible en el proceso de deposición de estas películas cristalinas para estabilizar la superficie de crecimiento de la película, evitando su grafitización y al mismo tiempo atacar el grafito que se forma durante el proceso de deposición. Como es sabido el grafito es la forma alotrópica del carbono más estable en las condiciones habituales de trabajo, por lo que durante el proceso de deposición siempre se forma un alto porcentaje de esta estructura. Concentraciones elevadas de hidrógeno atómico se pueden conseguir mediante diferentes procedimientos de activación del hidrógeno molecular añadido al metano en la mezcla de gases. Entre estos procedimientos cabe citar: la descarga eléctrica en el rango de frecuencias de microondas ('microwave-CVD), el calentamiento mediante un filamento incandescente situado en las proximidades del sustrato ('hot-filament-CVD) o, finalmente, la combustión de gases en las antorchas de oxi-acetileno. Las películas, así obtenidas, presentan en la superficie un elevado grado de cristalinidad.

### 4.2. Capas de nitruro de boro y compuestos ternarios del tipo X-B-N (X= C, Si).

Las películas de diamante, aunque presentan excelentes propiedades, tienen sin embargo serios inconvenientes, entre ellos la dificultad de nuclear las capas en materiales de tipo férreo, debido a la alta difusión del carbono en condiciones de deposición a temperaturas altas. Además, las capas de DLC y de diamante son muy inestables en atmósferas de aire a temperaturas por encima de los 400-500 °C, ya que el carbono se combina fácilmente con el oxígeno. Debido a ello, se están

buscando nuevas alternativas para las aplicaciones como recubrimientos duros. Entre estas alternativas, se encuentran los compuestos de boro, como el nitruro o el carburo de boro. Estos materiales tienen también enlace de tipo covalente (de hecho el nitruro de boro es isoelectrónico con el diamante) y la fase cúbica presentan enlaces con hibridación tipo  $sp^3$ . La dureza de estos elementos es también muy elevada (el BN es el segundo en la escala de dureza después del diamante) y su estabilidad química en atmósfera de oxígeno es también alta.

Las capas de nitruro y de carburo de boro se pueden obtener también mediante técnicas de CVD a alta temperatura partiendo de los gases precursores apropiados: diborano ( $B_2H_6$ ) o tricloruro de boro ( $BCl_3$ ) y amoníaco o metano. El nitruro de boro ofrece aún mayores dificultades que el diamante para la obtención de la fase cúbica. Además, esta fase suele presentar tensiones internas elevadas, lo que hace que las capas se despeguen desprendan con facilidad del sustrato. Por ello, a menudo se recurre a la obtención de capas con estructura amorfa pero conteniendo una alta proporción de enlaces tipo  $sp^3$ . Es la estructura amorfa del nitruro de boro la que habitualmente se obtiene por CVD a baja presión a partir de mezclas de diborano y amoníaco, según la reacción:



Como es habitual en la química de los compuestos de boro, la reacción entre el diborano y el amoníaco resulta enormemente compleja. La concentración relativa de ambos gases reactivos determina el compuesto intermedio a través del cual transcurre la reacción de formación del nitruro de boro. Así, para la relación amoníaco/diborano reflejada en la ecuación anterior ( $[NH_3]/[B_2H_6]=2$ ) se forma boracina ( $B_3N_3H_6$ ) como compuesto intermedio. Sin embargo, para bajas concentraciones de amoníaco se obtiene aminodiborano ( $B_2H_5NH_2$ ) y por último cuando existe un exceso de amoníaco en la mezcla gaseosa el compuesto que se forma como etapa intermedia es la borimida ( $HB=NH$ ). La composición y estructura del nitruro de boro depositado depende del compuesto intermedio formado durante la reacción. En condiciones habituales de trabajo se suele formar boracina o aminodiborano como etapa intermedia. Posteriormente, la boracina se transforma en nitruro de boro estequiométrico con estructura turbostrática. Por el contrario, cuando se forma aminodiborano, el depósito final consiste en nitruro de boro amorfo con un alto contenido de boro. De nuevo nótese que, mediante el control de los parámetros experimentales es posible variar la composición y características y por tanto las propiedades del material a depositar.

En la actualidad también se está investigando la utilización de compuestos ternarios basados en nitruro de boro del tipo C-B-N y Si-B-N, en distintas proporciones de cada uno de los elementos, con objeto de beneficiarse a la vez de las ventajas de alta dureza y alta estabilidad química, combinadas con un bajo coeficiente de fricción y ausencia de tensiones internas. Para la preparación de estos materiales se utilizan habitualmente mezclas de diborano y metilamina ( $CH_3NH_2$ ) para las capas C-B-N y diborano, amoníaco y silano para los recubrimientos Si-B-N, mediante reacción a temperaturas altas. Interesa señalar que en las películas de nitruro de boro, frecuentemente los átomos de boro se oxidan produciendo cambios de las propiedades del material original. De acuerdo con estudios recientes, en las capas C-B-N los átomos de carbono confieren a las películas una alta estabilidad en medios acuosos. Además, las capas C-B-N presentan propiedades combinadas del nitruro de boro y del carbono, con lo que a

TABLA 1. MATERIALES DEPOSITADOS POR CVD Y SUS APLICACIONES.

APLICACIONES	MATERIALES TÍPICOS
<b>a) Mecánicas:</b>	
Resistencia al desgaste	C (diamante y cuasi-diamante) BN, $B_4C$ , SiC, AlN, $Si_3N_4$ TiN, TiC, $TiB_2$ $CrSi_x$ , $MoSi_x$ , $Mo_2C$ , $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ , BeO
Baja fricción	$MoS_2$ , BN, $BaF_2/Ca_2$
Reducción de la corrosión	$Cr_2O_3$ , $Al_2O_3$ , $Si_3N_4$ , $SiO_2$
Protección térmica	$CaSi_4$ , $MgAl_2O_4$ , MgO, $ZrO_2$ (estabilizado, Mg o Ca)
<b>b) Eléctricas y magnéticas:</b>	
Ferro- y piezoeléctricos	$BaTiO_3$ , $PbTiO_3$ , $LiNbO_3$
Ferrimagnéticos	$FeO_x$ , $Fe_2O_3$ , $CrO_2$
<b>c) Ópticas:</b>	
Absorción selectiva	$BaF_2/ZnS$ , $CeO_2$ , CdS, $SnO_2$
Antirreflexión	$SiO_2$ , $Si_3N_4$ , $Al_2O_3$ , $Ta_2O_5$
Guías de onda y fibras ópticas	$SiO_2$
Sensores	$SiO_2$ , $SnO_2$ , $ZrO_2$
<b>d) Electrónicas</b>	
Semiconductores	Si, GaAs, GaP, CdS
Aislantes	$SiO_2$ , $Si_3N_4$
Conductoras	Al, Cu, Au, W, $SiTi_x$ $SiCo_x$ , SiCr, $SiTa_2$

la elevada dureza asociada al nitruro de boro se une el bajo coeficiente de fricción característico de las películas de carbono. La composición y estructura de estas capas determinan en gran medida sus características y se ha visto que dependen de la estructura del material precursor utilizado durante el proceso de preparación. La síntesis de capas C-B-N a partir de mezclas de diborano y metilamina es un complejo proceso cuyo mecanismo de reacción se encuentra controlado por la temperatura. Por ejemplo, a temperaturas inferiores a  $550^\circ C$  el material consiste principalmente en una mezcla de grafito, boro amorfo y conjuntos de enlaces C-N ( $CN_x$ ) provenientes de las moléculas de metilamina. La reacción de formación del compuesto ternario (CBN) se produce realmente en el rango  $550-800^\circ C$ , ya que a temperaturas superiores las películas depositadas consisten fundamentalmente en mezclas de los compuestos binarios.

Finalmente, respecto a las películas Si-N-B, existen datos bibliográficos sobre el efecto estabilizador de la estructura de nitruro de boro mediante la incorporación de átomos de silicio a la red. Estas películas también presentan buenas características a alta temperatura, que ha sido asociado a la alta estabilidad del enlace Si-N así como a la elevada resistencia al choque térmico del nitruro de silicio. La incorporación de silicio se realiza mediante la adición de una fuente gaseosa de silicio ( $SiH_4$ ) a la mezcla de gases precursores de boro y nitrógeno, p.e. diborano y amoníaco durante el proceso de

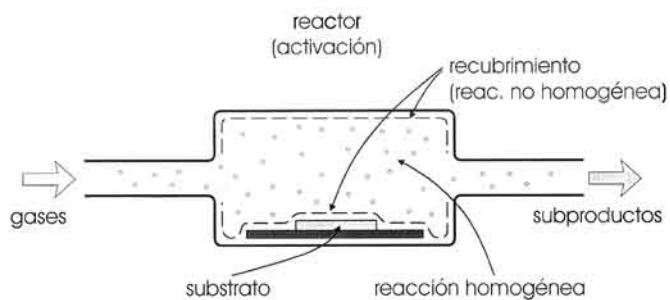


Figura 1: Esquema del proceso de deposición química en fase vapor (CVD)

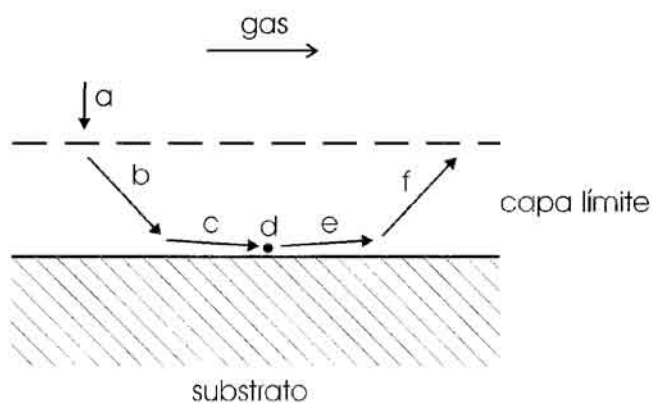


Figura 2: Etapas del proceso de CVD

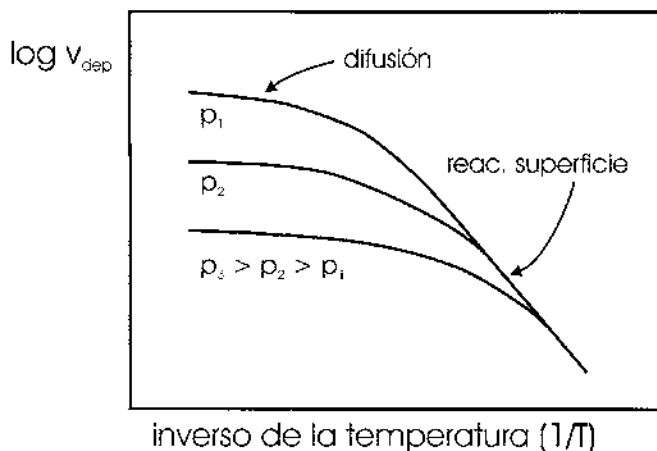


Figura 3: Variación de la velocidad de deposición con la presión y la temperatura durante el proceso de CVD

CVD. El Si-N-B amorfo, obtenido en el proceso de co-deposición, presenta buenas propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas por lo que puede ser utilizado con éxito en numerosas aplicaciones en estos campos.

## 5. RESUMEN

A lo largo de este estudio se ha mostrado cómo la técnica de CVD puede ser utilizada en la síntesis de un gran número de compuestos. La técnica una vez desarrollada para sus aplicaciones en microelectrónica, ha sido exportada a otras áreas de gran actividad científica y tecnológica, como es el caso de los recubrimientos ópticos, los recubrimientos duros sobre piezas mecánicas, los dispositivos optoelectrónicos, los materiales superconductores, etc.

Entre las cualidades más positivas de las técnicas de CVD, cabe destacar la capacidad de sintetizar recubrimientos uniformes de una gran variedad de materiales, incluso con propiedades específicas prefijadas, mediante el control de los parámetros experimentales. Cuando la activación de los reactivos se efectúa con plasma o con fotones, el proceso de preparación se puede hacer a temperaturas relativamente bajas. Sin embargo, la técnica presenta también algunas limitaciones, como por ejemplo la presencia de subproductos de la reacción en las propias capas depositadas lo que puede dar lugar a un material con alto contenido de impurezas

En cualquier caso, el campo de aplicaciones de la técnica de CVD cada vez se extiende más alcanzando aquellas áreas que tienen mayor interés científico y tecnológico. Entre las más recientes hay que señalar las películas de carbono con estructura de diamante partiendo de una mezcla de metano e hidrógeno con potenciales aplicaciones como recubrimiento duro y antidesgaste. Además de la síntesis por técnicas de CVD de materiales binarios típicos como el óxido de silicio o los nitruros de boro y silicio, en la actualidad se está realizando un gran esfuerzo en el estudio del proceso de preparación por CVD de compuestos ternarios (SiON, CBN, SiBN...). La técnica se ha mostrado particularmente útil en el caso de materiales ternarios ya que las propiedades de estos materiales dependen de la proporción de cada uno de sus componentes. Como se ha mostrado, durante el proceso de CVD, la elección de los parámetros experimentales determina la composición del compuesto ternario y por tanto sus propiedades. Actualmente se está desarrollando un enorme esfuerzo científico en la búsqueda de alternativas menos costosas y con gases de fácil manejo para sustituir a las técnicas de CVD más convencionales o a otras técnicas físicas ("sputtering", bombardeo con iones, etc.). De este modo se espera que las técnicas de CVD puedan ser usadas en procesos tecnológicos en aquellos casos en los que hasta ahora su uso era prohibitivo.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores quieren agradecer la ayuda prestada por la CICYT y Fondos Feder (Proyecto 2FD1997-1574-C02-02(MAT)) para el desarrollo de este trabajo

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. R.C.Rossi, "Low pressure Chemical Vapor Deposition, V.S.Nguyen "Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition" and S.Matsuo "Microwave Electron Cyclotron Resonance Plasma Chemical Vapor Deposition", cap 3-5 en Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques. Ed. K.K.Schuegraf Noyes Publications. New Jersey, (EE:UU.), 1988.
2. A. Sherman, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics N o y e s Publications, New Jersey, (EE:UU.), 1982.
3. H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition. Principles, Technology and Applications. Ed. Noyes Publications. New Jersey, (EE:UU.), 1992
4. W.Kern y R.S.Rosler, Chemical Vapor Deposition of Inorganic Thin Films, cap.III-2 en Thin Film Processes, Ed. por J.L.Vossen y W.Kern. Academic Press, London 1978.
5. H.V.Boening, ed., Advances In Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, and Applications, Vols. 1 y 2. Technomic Pub. Co. 1984.
6. S.M.Sze, Semiconductor Devices J.Wiley & Sons, 1985
7. S.M.Rossnagel, J.J.Cuomo y W.D.Westwood, ed., Handbook of Plasma Processing Technology Noyes Publications, New Jersey, (EE:UU.), 1990.
8. J.Szekely y D.Apelian Ed., Plasma Processing And Synthesis Of Materials, M.R.S. series, vol. 30, North Holland,1984
9. W.Kern, Chemical Vapor Deposition, cap. 6 en Microelectronic Materials and Processing, Ed. por R.A.Levy, NATO ASI Series, vol. E164 Kluwer Academic Pub. 1989.