

45850

**Abstract**

Boron nitride (BN) is an important technological material with thermal, electrical, and mechanical properties that approach those of diamond. BN may be formed in three main crystalline forms: cubic (c-BN), wurtzite (w-BN), and hexagonal (h-BN). c-BN is the most attractive BN structure due to a unique set of properties. Three factors are common to all successful PVD c-BN experiments: bombardment of the growing film by energetic ions (generally 100-500 eV), an elevated substrate temperature (300-400 °C optimum), and the achievement of the correct film stoichiometry. In this work the literature was reviewed on the physical vapour deposition and characterization of c-BN thin films, placing special emphasis on the substrate bias (d.c. or r.f.) as a dominant effect on the c-BN content onto films. BN thin films were prepared using d.c and r.f. negative substrate bias. Threshold bias for formation of c-BN phase was identified for both cases. Films were characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) used for phase identification, Atomic Force Microscope (AFM) and Scanning Electronic Microscope (SEM) for morphological structural characterization. Characterization of thin films obtained is according to layer structural models proposed in the literature.

**Keywords:** cubic boron nitride, magnetron sputtering, physical vapour deposition.

**Resumen**

El nitruro de boro (BN) es un material de gran importancia tecnológica, con propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas que se aproximan a las del diamante. El nitruro de boro se puede formar principalmente en tres estructuras cristalinas: cúbico (c-BN), wurtzite (w-BN) y hexagonal (h-BN). El c-BN es la estructura más interesante, debido a su conjunto único de propiedades. Tres parámetros son comunes a todos los experimentos PVD para la producción exitosa de c-BN: Bombardeo de la película en crecimiento con iones energéticos (generalmente 100-500eV), elevada temperatura del substrato (300-400°C) y la correcta estequiometría en la película. En este trabajo se revisó la literatura de deposición física de vapor y caracterización de películas delgadas de c-BN, poniendo especial énfasis en el voltaje de polarización del substrato (d.c. y r.f.) como efecto dominante en el contenido de c-BN dentro de la película. Se prepararon películas delgadas de BN usando voltaje de polarización del substrato d.c. y r.f. Se identificó el voltaje crítico para la formación de la fase c-BN en ambos casos. Las películas se caracterizaron por medio de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), usada para la identificación de fase, Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para la caracterización morfológica. La caracterización de las películas obtenidas está de acuerdo con el modelo estructural de capas propuesto en la literatura.

**Palabras claves:** Nitruro de boro cúbico, pulverización catódica, deposición física de vapor.

# Deposición y caracterización recubrimientos de Nitruro de producidos por Pulverización

■ **Bejarano G., G.<sup>1</sup> Caicedo R., J.M.<sup>1</sup>, Prieto P.<sup>2</sup>, Zambrano, G.<sup>2</sup>, Baca, E.<sup>2</sup>, Moran, O.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Ingeniería y Desarrollo de Materiales, CDT-ASTIN, SENA. Cali-Colombia

<sup>2</sup> Departamento de Física, Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, Universidad del Valle, Colciencias contrato 0043-2005

**Generalidades del Nitruro de Boro**

En el Nitruro de Boro (BN), al igual que en el carbono (C), se pueden formar tres estructuras cristalinas: cúbica (c-BN), wurtzita (w-BN) y hexagonal (h-BN); éstas son análogas al diamante cúbico, diamante hexagonal y al grafito, respectivamente<sup>(1)</sup>. Las dos primeras estructuras están enlazadas con hibridación  $sp^3$  y la tercera con hibridación  $sp^2$ .

El nitruro de boro hexagonal fue preparado por primera vez a mediados del siglo XIX, el cual permaneció como una curiosidad de laboratorio por más de cien años, hasta que se hicieron las primeras formas de h-BN por métodos de alta temperatura y alta presión en 1957. El nitruro de boro hexagonal es la única fase hallada en la naturaleza<sup>(2)</sup>.

La modificación cúbica del nitruro de boro (c-BN) es una fase tipo diamante de enlaces  $sp^3$  con estructura cúbica zincblende. Los primeros

reportes de películas delgadas de c-BN depositadas por sputtering reactivo a altas frecuencias aparecen a principios de 1970. Sin embargo, no fue sino hasta 1987 que las películas delgadas preparadas por el método de evaporación reactiva PVD (Deposición Física de Vapor) fueron concluyentemente caracterizadas como c-BN<sup>(2)</sup>.

El nitruro de boro cúbico es la forma alotrópica más interesante, debido a su único conjunto de propiedades que lo hacen el material más interesante, y en algunas propiedades superior, después del diamante cúbico. Algunas de sus propiedades más relevantes son: dureza y conductividad térmica altas, amplia brecha de energía, posibilidad de ser dopado tipo  $n$  o tipo  $p$ , su inactividad química y su alta estabilidad térmica. El nitruro de boro cúbico es mejor que el diamante para

aplicaciones de mecanizado de alta velocidad relacionadas con materiales ferrosos, debido a que el diamante reacciona con el hierro y algunos de sus elementos de aleación formando carburos, que conllevan a un desgaste rápido de las herramientas fabricadas en diamante.

La deposición de nitruro de boro es normalmente asistida por bombardeo iónico, método por el cual las películas crecen en una secuencia de un material amorfo (a-BN), uno turbostratic (t-BN), con los planos basales perpendiculares a la superficie, y finalmente el cúbico (c-BN), con los planos (111) paralelos a los planos basales de la capa (t-BN), tal como se muestra en la Figura 1<sup>(3),(4)</sup>.

Todos los métodos de deposición asistidos por bombardeo iónico generan iones con energías que van de decenas a cientos de

**de Boro Catódica**

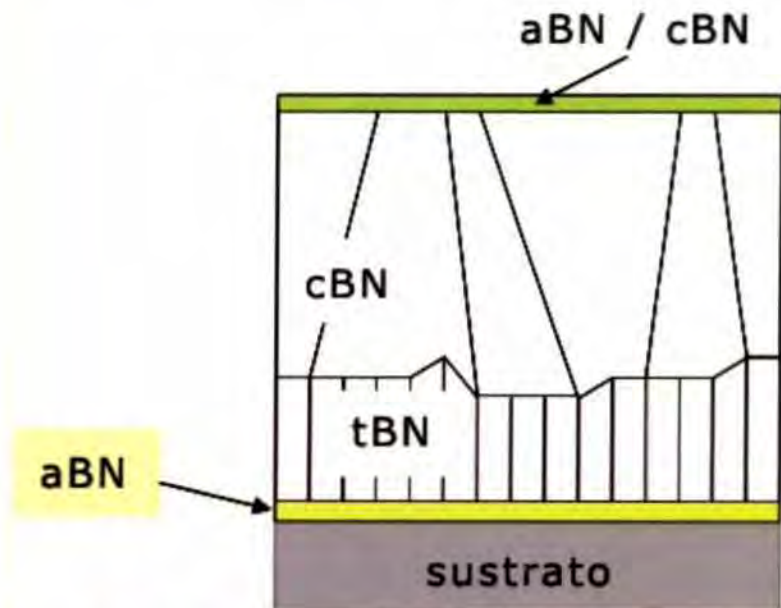


Figura 1. Estructura de capas de BN en forma de película delgada

Condiciones Experimentales	
Blanco	h-BN 99.9% una pulgada
Gases Utilizados	95% Argon; 5% Nitrógeno
Presión de Fondo	$2 \times 10^{-5}$ mbar
Presión de Trabajo	$4 \times 10^{-2}$ mbar
Temperatura del Substrato	900°C
Bias d.c.	-50V; 70V; 100V; 200V; 250V
Potencia aplicada al Blanco	120W r.f.
Densidad de potencia	$\sim 24$ W/cm <sup>2</sup>
Distancia Blanco Substrato	5. cm
Substratos	Silicio Si (100)

Tabla 1. Condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición con polarización d.c.

electrón-voltios (eV), los cuales producen películas de c-BN, pero al mismo tiempo inducen significativas tensiones compresivas, lo que conduce a la delaminación de las películas y, por lo tanto, limitan el espesor de la deposición de las mismas hasta aproximadamente 100nm<sup>(5)</sup>.

Este trabajo se centra en determinar la dependencia de la evolución de la fase cúbica del BN con el voltaje Bias aplicado al sustrato, para encontrar el valor óptimo de dicho parámetro para la deposición del BN cúbico.

**DETALLES EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS**

**Películas depositadas por r.f. magnetron sputtering reactivo con polarización d.c. del sustrato.**

En el Laboratorio de Películas Delgadas del Departamento de Física de la Universidad del Valle se depositaron películas delgadas de BN sobre sustratos de silicio (100), utilizando el sistema magnetron sputtering.

El sistema utilizado consta de un magnetron de una pulgada de diámetro Torus-1, de la firma Kurt Lesker, (Fuente de radio frecuencia Advanced Energy 13.56 MHz) con acople de impedancias, sistema de bombeo turbomolecular Alcatel-27000, medidores de presión, sistema de calentamiento Euroterm (Temperatura ambiente hasta 1000°C) y una fuente d.c. MDX 1K Advanced Energy para polarización del sustrato.

La cámara de deposición fue evacuada a una presión base de  $2 \times 10^{-5}$  mbar. Se utilizó una atmósfera de argón (95%) y N<sub>2</sub> (5%) a una presión de trabajo de  $4 \times 10^{-2}$  mbar. Durante la deposición, el sustrato se calentó a 900°C. El blanco fue sometido a pre-sputtering durante 15 minutos, con una densidad de potencia de  $\sim 24$ W/cm<sup>2</sup> y una presión de  $4 \times 10^{-2}$  mbar; idénticas condiciones se emplearon durante el proceso de deposición. Los sustratos de silicio con orientación (100), fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de acetona y etanol durante 15 min por cada ciclo.

Con el fin de estudiar los efectos del voltaje de polarización d.c. del sustrato sobre el contenido de fase cúbica en las películas, se polarizó el sustrato con un voltaje de polarización (Bias d.c.) entre -50V y -250V. En la Figura

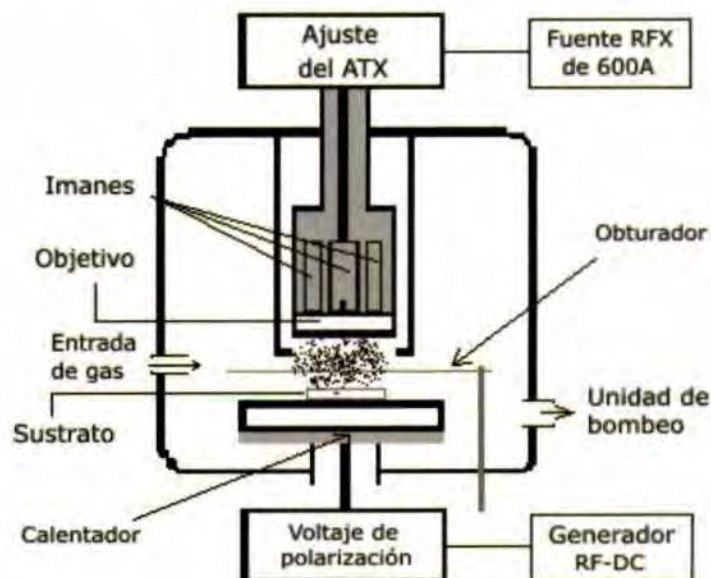


Figura 2. Esquema del sistema r.f. magnetron sputtering

2 se muestra un esquema del sistema r.f. magnetron sputtering utilizado para la deposición de las películas. La Tabla 1 resume las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición.

**Películas depositadas por r.f. magnetron sputtering reactivo con polarización r.f. del sustrato.**

En el Laboratorio de Recubrimientos Duros del Centro de Desarrollo Tecnológico CDT ASTIN del SENA se depositaron películas delgadas de BN sobre sustratos de silicio (100), utilizando su planta semi-industrial de recubrimientos duros. El sistema utilizado consta de cuatro cañones de magnetron sputtering de cuatro pulgadas de diámetro Torus-4, de la firma Kurt Lesker, tres fuentes de radio frecuencia Advanced Energy (13.56 MHz) RFX de 600A, con sus respectivos acoples de impedancia, sistema de bombeo turbomolecular Alcatel-ATP 400, medidores de alta y baja presión Pirani MKS, cátodo frío MKS, sistema de calentamiento Athena 500 por radiación (Temperatura ambiente hasta 350°C) y tres fuentes d.c. MDX 500 Advanced Energy, además cuenta con controladores de presión Baratron MKS y flujómetros digitales para cuatro diferentes tipos de gases.

El blanco consiste de un disco de nitruro de boro hexagonal (h-BN) de cuatro pulgadas de diámetro con un espesor de ~5 mm y una pureza del 99.9%. La cámara de deposición fue evacuada a una presión base de  $4 \times 10^{-6}$  mbar. Se utilizó una atmósfera de argón (95%) y N<sub>2</sub> (5%), a una presión de trabajo de  $4 \times 10^{-2}$  mbar. Durante la deposición, el sustrato se calentó a 300°C. El blanco

fue sometido a pre-sputtering durante 15 minutos con una densidad de potencia de ~7W/cm<sup>2</sup> y una presión de  $4 \times 10^{-2}$  mbar; idénticas condiciones se emplearon durante el proceso de deposición.

Los sustratos de silicio fueron limpiados en un sistema de ultrasonido, inmersos en una secuencia de acetona y etanol durante 15 min por cada ciclo. Con el fin de estudiar los efectos del voltaje de polarización r.f. del sustrato sobre el contenido de fase cúbica en las películas, se polarizó el sustrato con un voltaje (Bias r.f.) entre -50V y -350V.

En la Figura 3 se presenta una fotografía del arreglo experimental de la planta de recubrimientos duros.

La Tabla 2 resume las condiciones experimentales utilizadas durante el proceso de deposición con polarización r.f.

**Resultados y análisis**

Las películas de nitruro de boro fueron analizadas mediante las siguientes técnicas:



Figura 3. Planta piloto de recubrimientos duros del CDT ASTIN SENA

Condiciones Experimentales	
Blanco	h-BN 99.9% 4.Pulgadas
Gases Utilizados	95% Argon; 5% Nitrógeno
Presión de Fondo	$4 \times 10^{-6}$ mbar
Presión de Trabajo	$4 \times 10^{-2}$ mbar
Temperatura del Sustrato	300°C
Bias r.f.	-50V; 90V; 120V; 150V; 350V
Potencia aplicada al Blanco	550 W r.f.
Densidad de potencia	~7 W/cm <sup>2</sup>
Distancia Blanco Sustrato	7.cm
Sustrato	Silicio Si (100)

Tabla 2. Condiciones experimentales con polarización r.f. del proceso de deposición

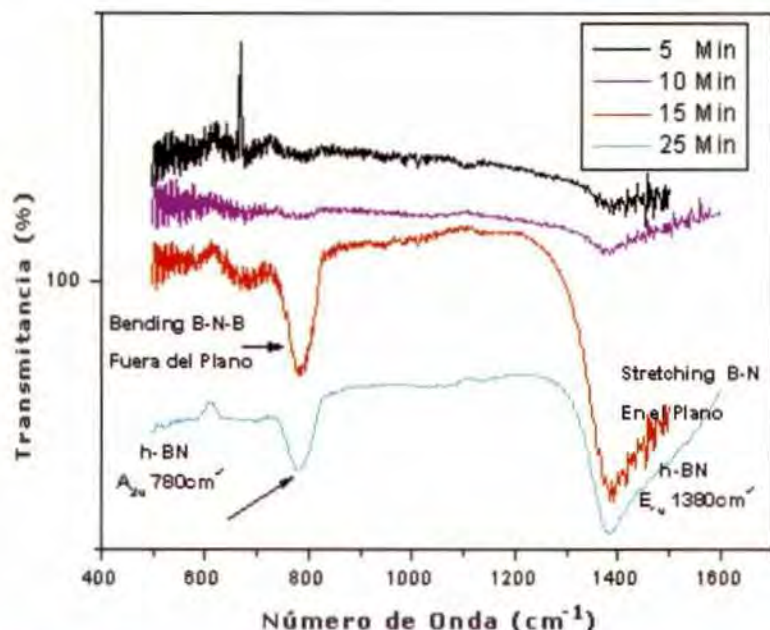


Figura 4. Efecto del tiempo de deposición sobre la intensidad de la señal

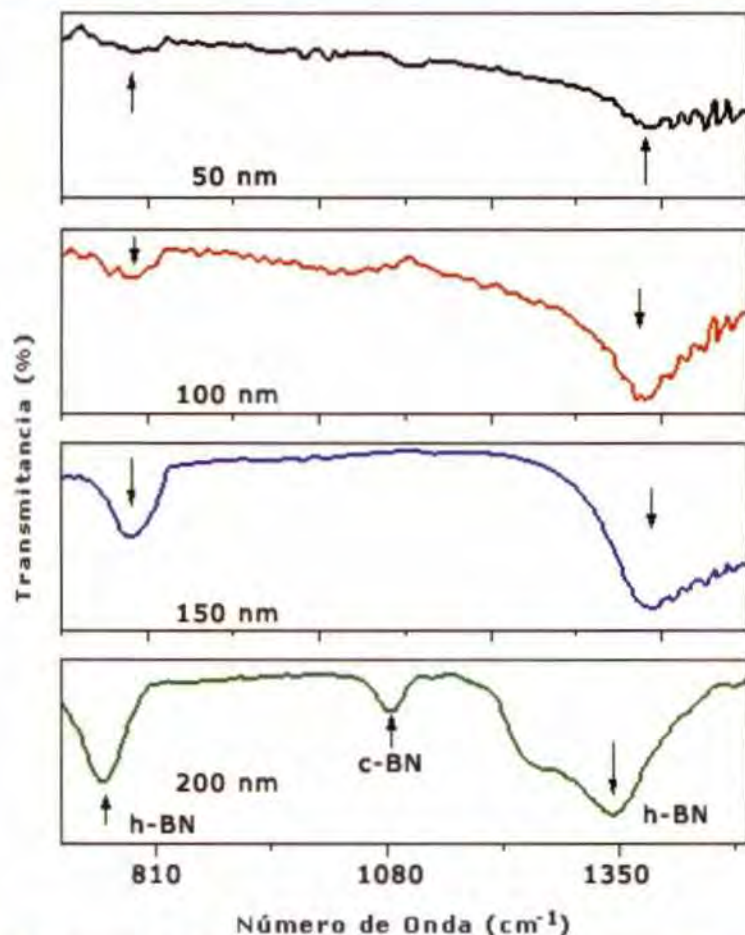


Figura 5. Espectros FTIR de películas de BN con diferentes espesores. Bias-120V d.c.

Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). La primera técnica se usó con el objetivo de detectar la hibridación de los enlaces  $sp^2$  y  $sp^3$  y, con ello, los porcentajes obtenidos de fase hexagonal y cúbica del nitruro de boro, y las últimas dos para la caracterización morfológica de las películas.

### Análisis de FTIR

Las películas delgadas de nitruro de boro tienen tres modos activos en infrarrojo que están relacionados con la estructura cristalina de la película. Las frecuencias características del BN corresponden a tres fonones. Las bandas en el espectro de IR ubicadas a  $780\text{cm}^{-1}$  y  $1380\text{cm}^{-1}$  se relacionan respectivamente con el Bending B-N-B y el Stretching B-N dentro y fuera de los planos de la estructura cristalina hexagonal. La banda ubicada a  $1100\text{cm}^{-1}$  se relaciona con el Stretching B-N de la estructura cristalina cúbica (5),(6),(7).

Con el objetivo de estudiar la evolución de la fase en función del tiempo de deposición, se prepararon películas crecidas durante 5, 10, 15 y 25 min. La Figura 4 muestra espectros de FTIR para películas de BN crecidas en las condiciones indicadas en la Tabla 1, sin utilizar voltaje de polarización.

Con el propósito de investigar la dependencia de la evolución de fase con el espesor, se prepararon películas delgadas de BN con diferentes espesores entre 50 y 200 nm, utilizando los parámetros indicados en la

Tabla 1 y manteniendo el voltaje de polarización constante en -120V d.c. Los espesores se midieron con RBS.

Los resultados muestran que la absorbancia de la fase hexagonal se incrementa con el tiempo después de los 50 nm, mientras que la absorbancia de la fase cúbica solo aparece después de los 200 nm. Estos resultados se pueden observar en la Figura 5.

Estos resultados muestran claramente que las películas obtenidas poseen una estructura de capas bien definida: Primero se forma una estructura con hibridación de enlace  $sp^2$  y luego una capa de c-BN con hibridación de enlace  $sp^3$ , y no consisten en una mezcla de fases en la misma capa. Estos análisis están de acuerdo con los reportes de Tsuda et al.<sup>(8)</sup>, es decir, la capa que contiene sólo c-BN únicamente puede crecer si se ha depositado una capa inicial adyacente al sustrato y con hibridación de enlace  $sp^2$ . Los resultados también concuerdan con el modelo estructural de capas reportado por Zhang, Chan, Bello y Lee<sup>(3)</sup>.

Con el fin de estudiar la influencia del voltaje de polarización del sustrato sobre la formación de las fases hexagonal y cúbica, se depositaron películas de BN en las condiciones mostradas en las Tablas 1 y 2.

Los espectros FTIR de películas delgadas de BN preparadas con diferentes voltajes de polarización d.c. se muestran en la Figura 6. Para voltajes mayores a 100V, la presencia de la fase c-BN se identifica mediante el modo Óptico Transversal (TO) reflejado en la banda ubicada a  $1100\text{cm}^{-1}$ .

Algunos autores sugieren que la formación de c-BN resulta como consecuencia de la acumulación de tensiones en la película, mientras otros proponen que el papel que juega el bombardeo de los iones energéticos es el rompimiento del enlace de los átomos de la superficie y el suministro de la energía cinética

hexagonal termodinámicamente estable a una estructura cúbica de alta energía. Esta transformación requiere de un cambio en la hibridación del enlace de  $sp^2$  a  $sp^3$ , acompañada de una reducción del espaciamiento interplanar, el cual no puede ser consumado sin el rompimiento del enlace y el cambio en la naturaleza

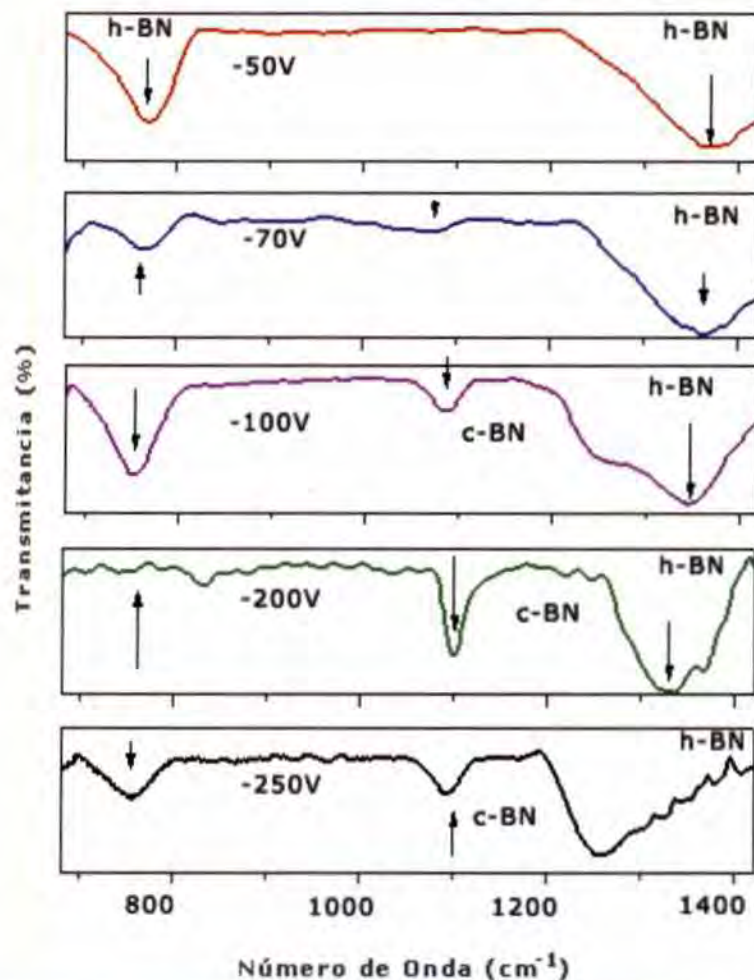


Figura 6. Espectros FTIR de películas de BN con diferentes voltajes de polarización d.c.

necesaria para la formación del c-BN.

La existencia de este voltaje crítico para la formación del c-BN se puede entender considerando cómo el BN se transforma de una estructura

química del mismo<sup>(9)</sup>. Resulta claro que sin la energía generada en las especies por el voltaje de polarización, las películas de BN crecerían en la estructura h-BN, la cual es de mínima energía y termodinámicamente más estable. Para voltajes de

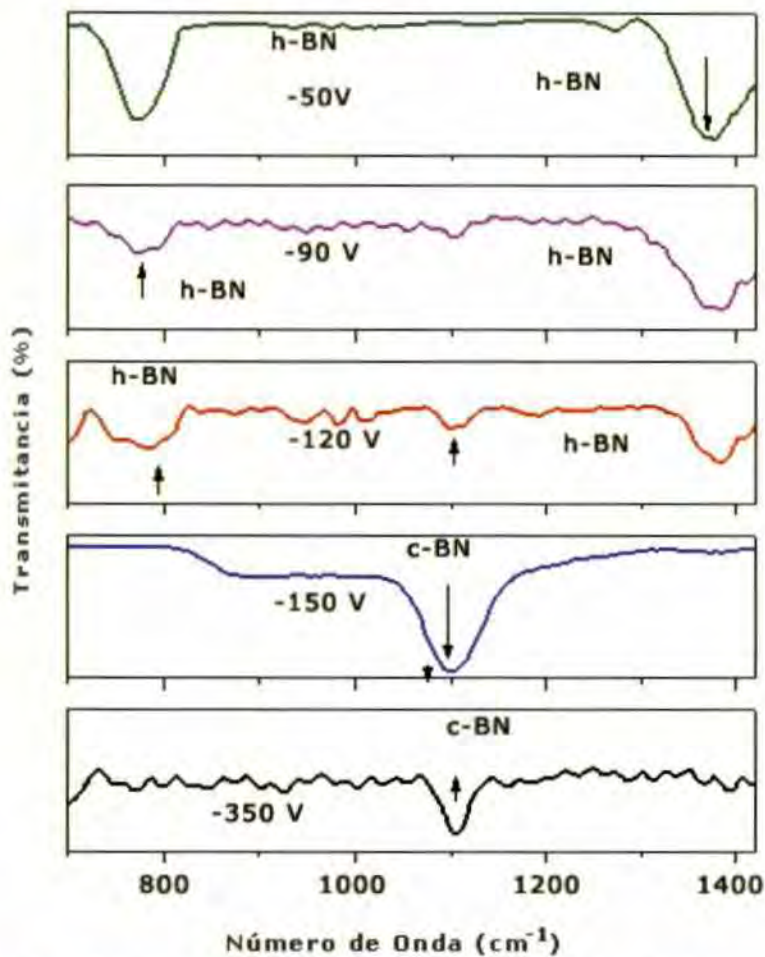


Figura 7. Espectros FTIR de películas de BN con diferentes voltajes de polarización r.f.

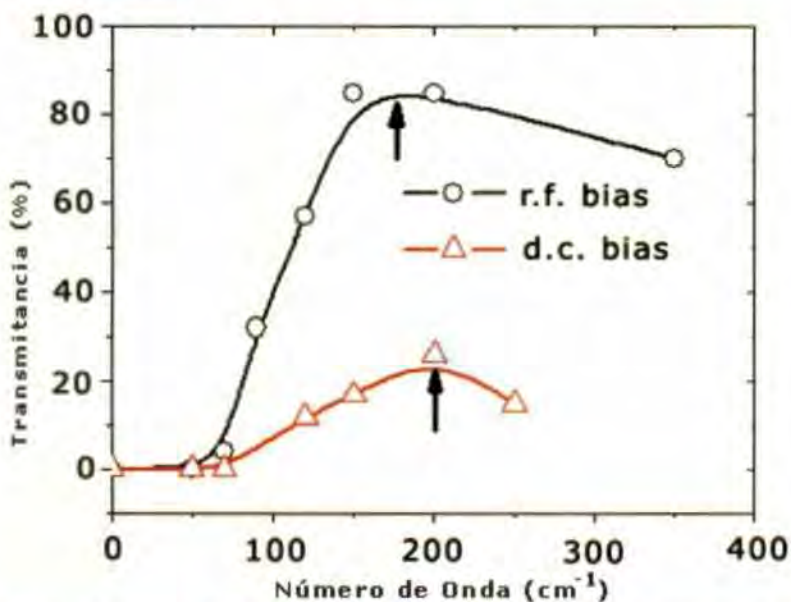


Figura 8. Influencia del voltaje de polarización d.c. y r.f. en la fracción de fase cúbica de películas delgadas de nitruro de boro

polarización entre -70V y -200V, la Figura 6 muestra que la fracción de c-BN en las películas se incrementa hasta un valor máximo, decreciendo rápidamente con incrementos adicionales en el voltaje de polarización. Este comportamiento se puede entender a través del fenómeno de re-sputtering o proceso de pulverización inverso de la película depositada.

Cuando la energía cinética de los iones resultantes es excesiva, el nitrógeno (de característica volátil) se desprende más fácilmente que el boro, resultando en el proceso de re-sputtering, el cual disminuye la concentración de nitrógeno en la película de BN. Se ha reportado la observación de enlaces B-B en películas deficientes de nitrógeno a causa del re-sputtering. Estas condiciones van en detrimento de la formación de c-BN, por el estrecho rango estequiométrico en el que se produce la formación del c-BN; por esta razón, las películas con altos contenidos de c-BN tienden a tener relaciones B/N ( $0.9 < B/N < 1.1$ ) cercanas a la unidad<sup>(10)</sup>.

Análogamente, en la Figura 7 se muestran espectros FTIR correspondientes a películas preparadas con diferentes voltajes de polarización r.f. El pico de absorción alcanza su máximo valor del 85% de c-BN para un voltaje de polarización de -150V r.f., indicando las condiciones más favorables para la formación de esta fase. Allí empieza el proceso de re-sputtering y, con ello, una disminución en el contenido de la fase cúbica del BN. El valor

crítico para la formación del c-BN aparece a  $-90V$ .

Dado que el pico de h-BN a  $1400\text{ cm}^{-1}$  y el pico c-BN a  $1100\text{ cm}^{-1}$  poseen similares coeficientes de absorción, la fracción de fase cúbica en las películas se puede calcular por medio de un ajuste de las bandas a una función tipo Lorentziana. Calculando el área bajo la curva se puede obtener un estimativo de los porcentajes de cada una de las fases (h-BN y c-BN) presentes en la película.

Tras el ajuste sistemático de los espectros, cálculos de áreas y estimados de porcentajes para las dos fases presentes en cada película, en la Figura 8 se presenta el comportamiento de la fracción de fase cúbica, tanto para voltajes de polarización d.c. como de r.f. Aquí, se observan los voltajes de polarización críticos (mínimos) para la formación de la fase de c-BN para ambos tipos de polarización del sustrato (r.f. y d.c.), así como los valores máximos porcentuales de la fase cúbica c-BN de nuestras muestras.

### Caracterización morfológica con SEM

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) revela la delaminación de las películas de BN crecidas con altos voltajes de polarización, que producen tensiones compresivas en las películas. La Figura 9 corresponde a la micrografía de una película depositada con  $-350V$  r.f. y la Figura 10 a una depositada con un Bias de  $-120V$  r.f.

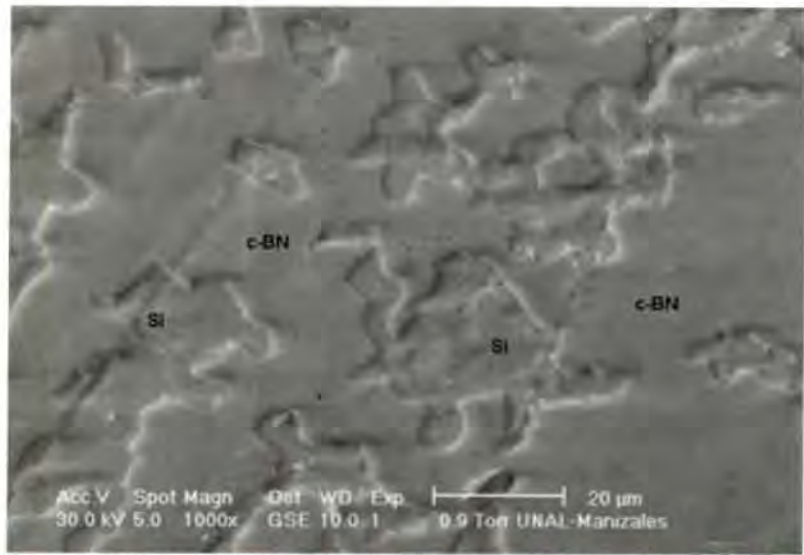


Figura 9. La imagen SEM muestra la delaminación de una película de BN crecida con voltaje de polarización  $-350V$  r.f. Escala ( $20\ \mu\text{m}$ )

### Caracterización morfológica con MFA

La micrografía de la Figura 11 corresponde a una imagen de AFM de la película de BN crecida con  $-200V$  d.c. y con un contenido de fase cúbica del 25%. En ella, se observan claramente granos de h-BN, rodeados de pequeños granos de la fase c-BN. Estos resultados concuerdan con las

observaciones hechas por Shtansky et al. <sup>(11)</sup>.

### Conclusiones

1. Se depositaron exitosamente películas delgadas de nitruro de boro sobre sustratos de Silicio (100) a partir de un blanco de h-BN en una mezcla de argón-nitrógeno. Se identificaron las fases h-BN y c-BN por FTIR,



Figura 10. La imagen SEM muestra la morfología de una película de BN crecida con voltaje de polarización  $-120V$  r.f.



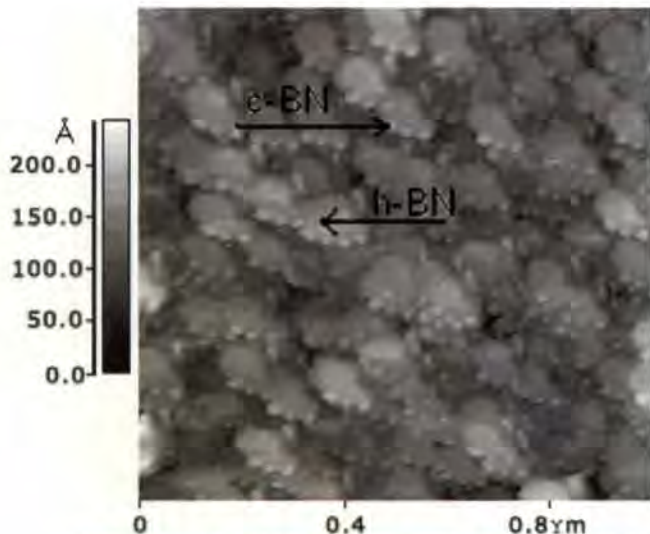


Figura 11. La imagen AFM muestra una película de BN crecida con voltaje de polarización -200V d.c. Escala (1x1 μm)

lográndose una fracción de fase cúbica cercana al 85% con un voltaje bias de -150V r.f.

2. Medidas de FTIR indican que el crecimiento de películas de BN consiste en capas bien definidas con hibridación de enlace  $sp^2$  y  $sp^3$ , y no en una mezcla de las dos fases.
3. Se identificó -100V d.c. y -90V r.f. como voltajes de polarización críticos (mínimos) para la formación del c-BN. El mayor porcentaje de fase cúbica se logró con -200V y -150V para polarización d.c. y r.f., respectivamente.
4. Las medidas de la evolución de la fase con el espesor revelan que el contenido residual de h-BN que aparece en los espectros de FTIR se debe a la capa inicialmente formada en la interfase con el sustrato y a la capa superior que cubre la película.

5. Se puede concluir que el voltaje de polarización del sustrato es el efecto dominante en la formación de la fase de c-BN.

6. Aunque no se realizaron mediciones de tensiones internas, se observó la delaminación de las películas, debido a tensiones

compresivas generadas por el bombardeo iónico con exceso de energía.

### Bibliografía

- [1] Ulrich, Lars. Tesis doctoral, Instituto para la Investigación del Plasma, Universidad de Stuttgart, Alemania, 20 de julio 2004.
- [2] Björn, Märliid. Dissertation about Theoretical Modelling of Thin Films Growth in the B-N System. Faculty of Science and Technology, Uppsala University, Sweden. 2001
- [3] W.J., Zhang, C.Y., Chan, I. Bello, S.T., Lee. *CLAPSA 2003*. Deposition and Characterization of Thick c-BN Films Prepared by CVD methods (2003)
- [4] Shuichi, W., Donald, R.W., Phillip, B.A., Kenneth, W.S. and Kazuhisa, M. NASA technical Memorandum 113163. Enero de 1998.
- [5] W.J., Zhang, I., Bello, Y., Lifshitz and S.T., Lee. *MRS Bulletin/March* (2003).
- [6] Ding, X.Z., Zeng, X.T., Ie, H. *Thin Solid Films*, Vol. 429, 1-2(2003) p. 22-27.
- [7] Zhang, X.W., Boyen, H.G., Yin, H., Ziemann, P., Banhart, F. *Diamond and Related Materials* 14 (2005) 1474-1481.
- [8] Osamu Tsuda, Yukiko Yamada, Tsuyoshi Fujii, and Toyonobu Yoshida. *J. Vac. Technol. A* 13(6), Nov/Dic 1995
- [10] Quan Li, Z.F., Zhou, C.S., Lee, S.T., Lee, I., Bello. *Diamond and Related Materials* 10 (2001) 1886-1891
- [11] D.V., Shtansky, Y., Yamada Takamura, T., Yoshida, Y., Ikuhara. *Science and Technology of Advanced Materials*, 1 (2000) 219-225.

**Correos de Colombia**

**ADPOSTAL**  
Atégamos a todo el mundo!

Lláme gratis a nuestras nuevas líneas de atención al cliente

018000-915525  
018000-915503

Visite nuestra página web  
[www.adpostal.gov.co](http://www.adpostal.gov.co)