

FILMES FINOS DE NITRETO DE CARBONO E NITRETO DE BORO PREPARADOS COM MÉTODO DE DEPOSIÇÃO ASSISTIDA POR FEIXE DE ÍONS

M. Matsuoka*; W. Sucasaire; K.C. Lopes; M. Pontes; J.F.D. Chubaci; L. Avanci; J.C. Mittani
Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 66318, 05315-970 - São Paulo - SP

Recebido: 26 de Julho, 2005; Revisado: 20 de Junho, 2006

Palavras-chave: deposição assistida por feixe de íons, nitreto de carbono, nitreto de boro.

RESUMO

A deposição assistida por feixe de íons ("ion beam assisted deposition", IBAD) é um método de deposição a vácuo de material sobre um substrato combinada com irradiação simultânea por feixe de íons. O bombardeamento com íons energéticos durante a deposição de material melhora diversas características e propriedades dos filmes finos. No presente estudo, descrevemos o método IBAD e formamos filmes finos de nitreto de carbono e de nitreto de boro, preparados sobre substratos de silício usando um sistema IBAD instalado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Obtivemos as informações sobre ligações moleculares, composição química e estrutura cristalina dos filmes finos depositados, através das respectivas técnicas: espectroscopia de infravermelho e de Ramam, "elastic recoil detection analysis" e difração de raios X.

ABSTRACT

Ion beam assisted deposition (IBAD) is a method of vacuum deposition of material onto a substrate combined with simultaneous irradiation by an ion beam. The bombardment of a growing film with energetic ions during deposition changes for the better a number of characteristics and properties of thin films. In the present work, we describe the IBAD method and formed thin carbon nitride and boron nitride films prepared on silicon substrates using a IBAD system installed at Institute of Physics, University of São Paulo. We obtained information on molecular bonds, chemical composition, and crystalline structures of the thin films deposited, using the respective techniques: infrared and Raman spectroscopy, elastic recoil detection analysis, and X-ray diffraction.

1. INTRODUÇÃO

O bombardeamento de um filme em crescimento sobre um substrato por partículas energéticas é reconhecido como uma ferramenta importante na modificação de características físicas (aderência, tamanho de grãos, densidade, orientação cristalina, constante da rede cristalina, topologia superficial, etc.) e químicas (estequiometria) do filme. Na deposição baseada em "sputtering" ou "ion plating", por exemplo,

enquanto as características de um filme são controladas variando-se as quantidades de bombardeamento das espécies, o entendimento da relação entre as características do filme produzido e as condições de bombardeamento muitas vezes não é suficiente ao reproduzir os mesmos resultados em sistemas de deposição diferentes [1]. Com o surgimento de fontes de íons com feixes largos, o controle das características do filme se tornou reproduzível, graças às variações independentes da energia e do fluxo de íons, resultando em aumento na habilidade de modificar e controlar essas características do filme.

A motivação concernente ao uso de sistemas utilizando feixe de íons para modificar superfícies e formar filmes finos é o fornecimento de novas aplicações e novos produtos, principalmente no campo de engenharia [1]. Os parâmetros do feixe de íons, tais como o fluxo, a energia, a espécie, o estado de carga e a direção, são facilmente quantificados e controlados. O feixe de íons em questão opera na região de pressão de 1×10^{-3} a 1×10^{-1} Pa em que o espalhamento e a transferência de carga devido a colisões na fase gasosa são menores, em contraste aos casos dos métodos de revestimento baseados em plasma [1]. A "ion beam assisted deposition" (IBAD) é um método que combina o bombardeamento por feixe de íons com a deposição a vácuo de um material sobre um substrato.

Os compostos de C-N ou B-N têm recebido muita atenção por serem materiais duros estratégicos para a aplicação em tecnologia de ponta [2,3]. Esses materiais são compostos metastáveis que podem ser sintetizados somente sob temperaturas e pressões altas no processo de equilíbrio termoquímico. Por isso, para formar esses materiais como filmes sobre substratos em temperaturas próximas à temperatura ambiente, é indispensável a utilização de um campo ativo de não-equilíbrio conduzido pelo uso dos efeitos de bombardeamento de íons energéticos durante esse processo, onde nitrogênio e carbono ou boro estão em estados altamente excitados.

Neste trabalho, descrevemos o princípio e características do método IBAD e mostramos alguns resultados das análises sobre ligações moleculares, composição química e estrutura cristalina dos filmes finos de nitreto de carbono (CN_x) e de nitreto de boro (BN) formados por IBAD, correlacionando esses resultados com os parâmetros de deposição.

* matsuoka@uspif1.if.usp.br

2. MÉTODO IBAD

O bombardeamento por feixe de íons tem três funções: (1) limpeza da superfície do substrato antes da deposição; (2) melhoramento de certas características do filme composto dos átomos evaporados, quando usados íons de uma espécie inerte; (3) formação do filme composto dos átomos evaporados e de íons, quando usados íons de uma espécie reativa. A vantagem principal do IBAD é que o fluxo dos átomos evaporados e o fluxo de íons na superfície do substrato, bem como a energia de íons, são controlados independentemente, diferentemente do que ocorre na deposição baseada em plasma.

Os átomos evaporados são depositados sobre o substrato simultaneamente exposto aos íons de energia de centenas de eV até keV. Durante a deposição, é formada uma camada intermediária fisicamente mista que se situa entre a superfície do substrato e o filme produzido. A presença dessa camada pode melhorar a aderência do filme. Assim, o efeito do feixe de íons no crescimento do filme depende da espécie de íons, da energia de íons e da razão entre os fluxos do feixe de íons incidente e dos átomos evaporados transportados à superfície do substrato.

As características do método IBAD são: (a) boa aderência dos filmes depositados; (b) aplicabilidade na deposição em baixas temperaturas; (c) facilidade da modificação e controle das características físicas e químicas de filmes finos com os controles independentes da energia e da corrente de íons incidentes e da velocidade de deposição.

3. EXPERIMENTAL

Os filmes de CN_x e BN foram depositados sobre substratos de Si (100) ou Si (111). Antes de cada deposição, estes substratos foram lavados primeiramente em HF e depois enxaguados em água destilada. Cada filme foi produzido através da evaporação de carbono ou boro e do bombardeamento simultâneo de feixe íons de nitrogênio ou de nitrogênio com argônio sobre o filme em crescimento.

O sistema IBAD usado (figura 1) consiste basicamente de uma fonte de íon tipo Kaufman de 5 cm de diâmetro de feixe na saída e um evaporador por feixe de elétrons de 3kW de potência em uma câmara de vácuo evacuada por uma bomba criogênica (1500 l/s).

Evaporou-se grafite (99,999% de pureza) ou boro (99,9% de pureza) usando-se o evaporador por feixe de elétrons. O vapor foi depositado sobre um substrato em 150 ou 350°C. O aquecimento dos substratos foi realizado por um aquecedor de resistência de platina acoplado a um porta-substrato e monitorado por um termopar tipo K. O ângulo de incidência do fluxo dos átomos evaporados foi de aproximadamente 45° e a taxa de deposição foi medida com um monitor de deposição. Durante a deposição do filme, a superfície do substrato foi exposta perpendicularmente ao feixe de íons com uma energia de íons de 200 a 1000 eV. A pressão de gás na câmara de vácuo foi de $1,3 \times 10^{-2}$ Pa durante a deposição.

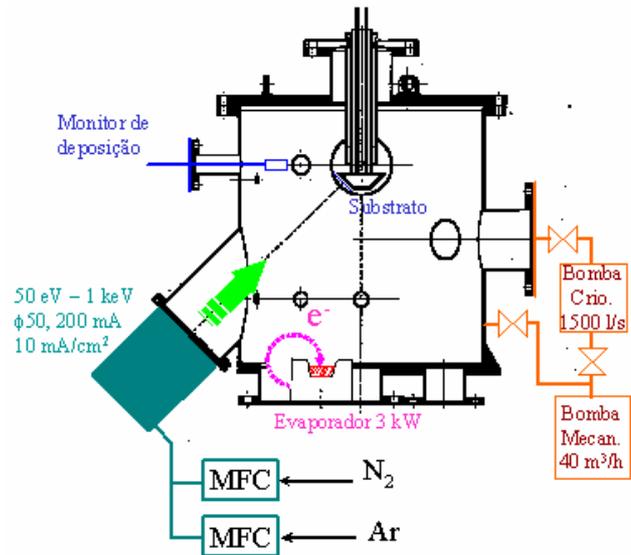


Figura 1 – Esquema do sistema IBAD.

Os parâmetros de deposição mais importantes e fundamentais no método IBAD são a energia de íons, E , e a razão da taxa de chegada (“arrival rate ratio”), $ARR(N/M)$, definida como a razão entre o fluxo de partículas atômicas de nitrogênio no feixe de íons incidente e o fluxo de átomos evaporados de um material M (carbono ou boro, no presente trabalho) transportados ao substrato.

O cálculo da $ARR(N/M)$ baseia-se na corrente de íons de nitrogênio que incide num copo de Faraday de 2 polegadas de diâmetro colocado na posição do substrato e a taxa de deposição de um material M evaporado medida pelo monitor de deposição. Como não há analisador de massa disponível na câmara de vácuo, a distribuição dos estados de cargas referentes aos íons de nitrogênio foi considerada como sendo de 11% de N^+ e 83% de N_2^+ usando os dados publicados [4,5]. Espera-se que uma parte dos íons acelerados sofra colisões com moléculas de nitrogênio ao longo da trajetória do feixe, de 41 cm a partir da saída da fonte de íons até o substrato, realizando transferência de cargas e se tornando partículas neutras, mas mantendo a energia inicial. Conseqüentemente, é necessário corrigir essa corrente de íons medida com um amperímetro, usando a seguinte equação genérica $I = I_0 \exp(-3,54 \times 10^{16} p \sigma l)$ [6,7], onde I_0 é a corrente de íons inicial na saída da fonte de íons; I , a corrente de íons final na posição do substrato depois da passagem pela distância l (cm) no gás de nitrogênio em pressão p (Torr); σ (cm²), a seção de choque de transferência de carga, que é dada na referência 6, dependente da espécie e energia de íon.

A seguir serão apresentados alguns resultados referentes a filmes de CN_x e BN depositados por IBAD. Tais resultados foram obtidos através da análise de medidas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, difração de raios x (XRD) e “elastic recoil detection analysis” (ERDA).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CN_x

Em 1989 Liu e Cohen [9] apresentaram, como um resultado de estudo teórico baseado em um formalismo de pseudo-potenciais, uma possibilidade do composto $\beta-C_3N_4$ ser um material de dureza comparável ou superior ao diamante. Subseqüentemente, vários pesquisadores experimentais buscaram a formação deste composto. Para tanto, a deposição de filmes de nitreto de carbono por IBAD tem sido considerada uma técnica promissora [9].

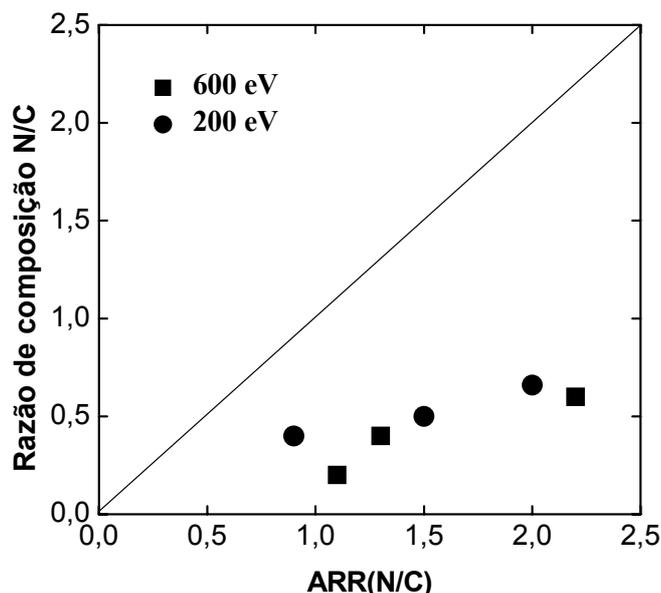


Figura 2 – Razão de composição N/C em função de ARR(N/C).

Preparamos os filmes de CN_x por IBAD, sobre substratos de Si (100) com os seguintes parâmetros de deposição: $E = 400$ ou 600 eV; $ARR(N/C) = 1,1-2,5$, encerrando nesta faixa a estequiometria de $\beta-C_3N_4$ (razão atômica N/C = 1,33) e a temperatura de substrato de $350^\circ C$.

A incorporação de nitrogênio nos filmes foi confirmada pelos resultados das medidas de ERDA com um feixe de ^{35}Cl de 58 MeV [8]. A figura 2 mostra uma correlação entre a razão de composição C/N e a ARR(N/C). A figura indica que a razão de composição N/C aumenta com o aumento de ARR(N/C), sendo sempre menor que a ARR(N/C). É sabido que a incorporação de nitrogênio é difícil nos filmes de nitreto de carbono. A limitação no conteúdo de nitrogênio nos filmes é atribuída geralmente à dessorção química de espécies voláteis durante a formação dos filmes de CN_x [9].

Os espectros de Raman indicados na figura 3 correspondem aos filmes produzido com $E = 600$ eV e $ARR(C/N) = 1,1, 1,3$ e $2,2$. O espectro de Raman está composto de ao menos três bandas em $980, 1050-1800$ e 2220 cm^{-1} ; a banda assimétrica $1050-1800$ cm^{-1} é dominante nos espectros das amostras com $ARR(N/C) = 1,1$ e $1,3$. As bandas em 980 e 2220 cm^{-1} são atribuídas às vibrações Si-Si do substrato de

Si e ao modo de vibração “stretching” das ligações $C\equiv N$ (sp^1) no filme, respectivamente.

Tuintra e Koenig relataram espectros de Raman de grafite monocristal e de policristalino [10]. O monocristal de grafite mostrou uma única banda em 1575 cm^{-1} (banda G de grafite) que é atribuída ao modo E_{2g} ativo de Raman da grafite. Para o policristalino de grafite, eles observaram duas bandas, em 1575 e 1355 cm^{-1} , e atribuíram a banda em 1355 cm^{-1} (banda D de desordem) ao modo A_{1g} ativo de Raman para os pequenos cristallitos [11]. A intensidade da banda D permite uma estimativa do tamanho de cristallitos no filme.

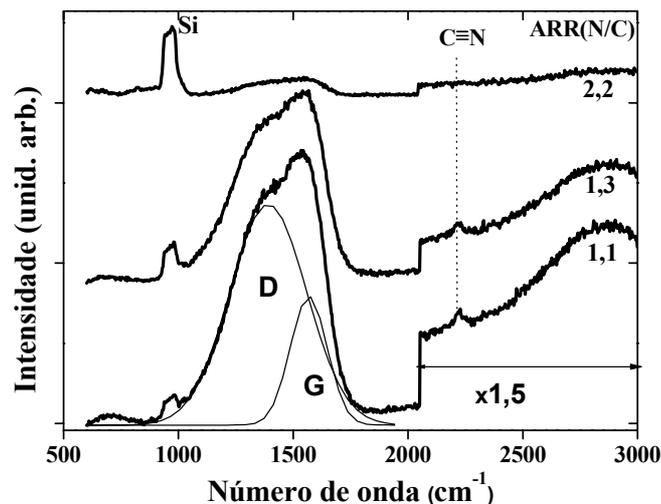


Figura 3 – Espectros de Raman dos filmes preparados com $E = 600$ eV e $ARR(N/C) = 1,1, 1,3$ e $2,2$.

Portanto, a banda $1050-1800$ cm^{-1} pode ser deconvoluída em duas curvas gaussianas, como indicado na figura 3. A razão $I(D)/I(G)$, definida como a área sob a banda D, $I(D)$, relativa àquela sob a banda G, $I(G)$, é mostrada na figura 4(a) em função de ARR(N/C). A largura cheia à meia altura [“full-width at half-maximum” (FWHM)] da banda D e a da G são mostradas na figura 4(b).

A razão $I(D)/I(G)$ e a FWHM da banda D decrescem simultaneamente com o aumento de ARR(N/C), enquanto que a FWHM da banda G é independente da ARR(N/C). Este fato pode ser explicado em termos da redução de desordem induzida durante a deposição com o bombardeamento por partículas energéticas incidentes (íons e átomos neutros) [10-12]. Sugeriu-se que uma intensidade relativa elevada da banda D no espectro de Raman deve ser preferida para sintetizar $\beta-C_3N_4$ [13].

A figura 5 mostra três exemplos de espectro de FTIR dos filmes produzidos com $E = 600$ eV e $ARR(N/C) = 1,1, 1,3$ e $2,2$. Observam-se dois picos em 2850 e 2950 cm^{-1} que estão relacionados com a presença de cadeias poliméricas de CH_x ; o primeiro pico está associado à ligação $C-H_2$ no modo de vibração “stretching” simétrico e o segundo, à ligação $C-H_3$ no modo “stretching” assimétrico [14]. A banda em 2150 cm^{-1} e a outra em 2350 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, ao modo de vibração “stretching” da ligação $C\equiv N$ e à presença de CO_2 [11,13]. A intensidade da ligação $C\equiv N$ diminui com o aumento de ARR(N/C). Essa diminuição na in-

tensidade da banda segue a diminuição da banda observada em 2220 cm^{-1} nos espectros de Raman (figura 3).

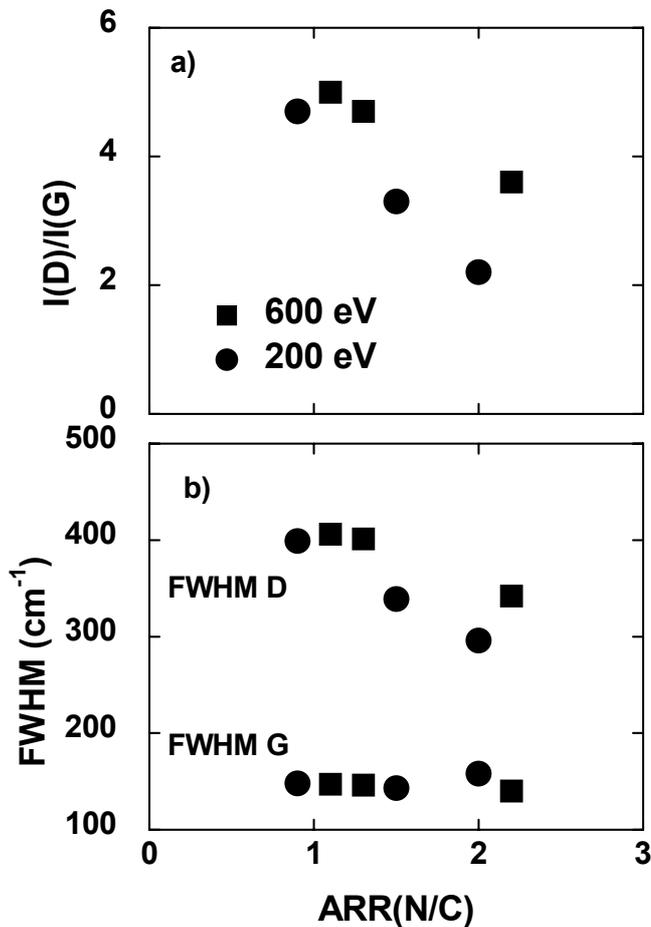


Figura 4 – a) $I(D)/I(G)$ e b) FWHM em função de ARR(N/C).

A região de $900\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ é observada por muitos pesquisadores [11, 13] e ainda motiva inúmeras discussões por causa da sua complexidade. Nela são observadas algumas bandas atribuídas a: grafite, carbono amorfo, carbono imino, diamante e várias formas de ligações de carbono e nitrogênio. As bandas em 1270 cm^{-1} [C-N (sp^3)] e 1580 cm^{-1} [C=N (sp^2) e/ou C=C (sp^2)] são atribuídas ao modo “stretching”, e a intensidade de cada banda decresce com aumento de ARR(N/C), como mostra a figura 5. É importante notar que a banda em 1270 cm^{-1} relacionada às ligações de sp^3 C-N é mais intensa para ARR(N/C) = 1,1 e a presença desta banda pode indicar a possibilidade da existência da fase cristalina $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ nos filmes.

4.2 BN

Os compostos BN são relatados em pelo menos quatro fases estruturais distintas: hexagonal (h-BN), romboédrico, wurtzítico e cúbico [15]. As primeiras duas fases são compostas da ligação sp^2 e as outras, da ligação sp^3 . A fase h-BN tem estrutura similar à da grafite e c-BN, à do diamante. O h-BN, assim como seu composto análogo de carbono, apresenta boa condutividade térmica e propriedades tribológicas

de lubrificante sólido. A dureza do c-BN só é superada pela do diamante. Do ponto de vista tecnológico, para a aplicação dos filmes de BN, é necessário fazer livremente o desenho de estruturas cristalinas no filme conforme as características necessárias para a utilidade do filme. Por exemplo, um filme misturando camadas de c-BN e h-BN pode ter funções de contra-desgaste e deslizante.

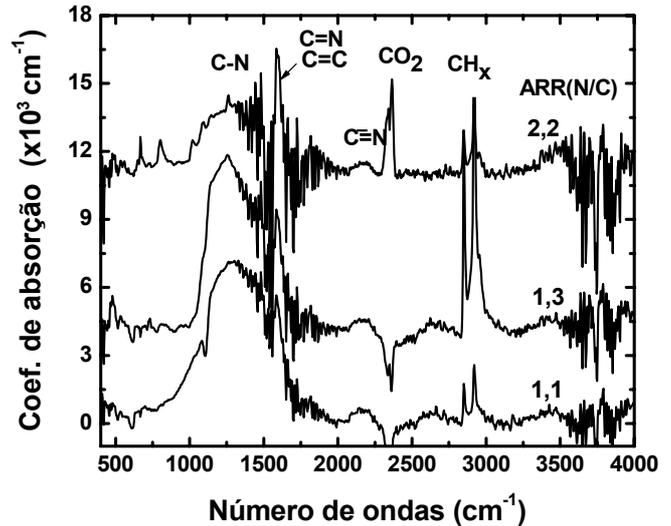


Figura 5 – Espectros de FTIR dos filmes depositados com $E = 600\text{ eV}$ e ARR(N/C) = 1,1, 1,3 e 2,2.

Com o acúmulo dos dados experimentais, é reconhecido que os filmes de BN depositados pelo método IBAD, costumam apresentar h-BN e c-BN. Tem sido relatado que a formação de c-BN em filmes depositados é favorecida pela prévia formação de uma camada rica em h-BN [16]. Além disso, uma vez que o c-BN apresenta alto estresse interno, filmes de BN apresentam descolagem, quando ricos em c-BN. A formação de uma camada rica em boro entre o substrato e o filme duro otimizaria a aderência do filme ao substrato [17]. Levando essas informações em consideração, foram depositados dois filmes de BN [amostras (a) e (b)] sobre substratos de Si(111) usando $E = 1000\text{ eV}$ em todos os processos de deposição. As camadas intermediárias foram depositadas em 150°C sobre os substratos com ARR(N/B) = 0,4 e 1,0 para as amostras (a) e (b), respectivamente; os filmes foram depositados sobre essas camadas intermediárias a 350°C , bombardeados por uma mistura de 90% de íons de nitrogênio e 10% de íons de argônio, com ARR(N/B) = 0,7 e 1,0, respectivamente, para amostras (a) e (b). As espessuras dos filmes medidas por um perfilômetro de superfície (Sloan Dektak 3030) foram, respectivamente, de 457 e 327 nm.

As curvas a) e b) na figura 6 correspondem aos espectros de FTIR para as amostras (a) e (b), respectivamente. Na figura, pode-se observar claramente a presença de dois picos característicos dos modos vibracionais longitudinal e transversal do h-BN em 1380 e 750 cm^{-1} , respectivamente, nas duas amostras. O fato de o coeficiente de absorção correspondente aos picos do h-BN ser maior no espectro a) do que no es-

pectro da b), indica que a concentração deste composto é maior na amostra (a) do que na amostra (b). O pico referente ao c-BN em 1080 cm^{-1} não foi observado para a amostra (b), mas pode-se observar o indício da existência de c-BN na amostra (a). Para verificar esse indício foram efetuadas as medidas de XRD.

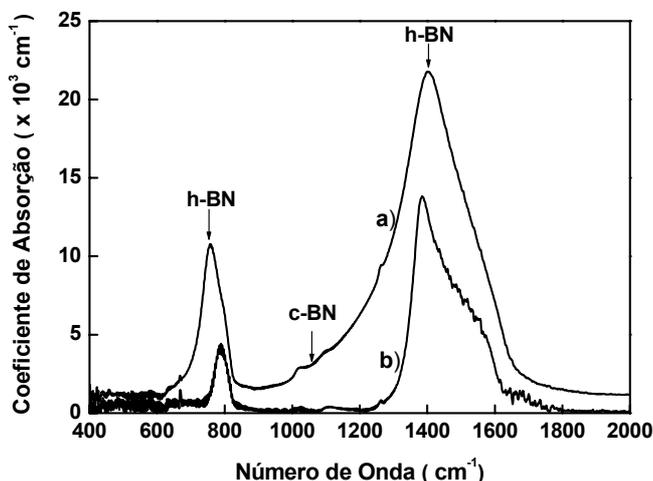


Figura 6 – Espectros de FTIR de: a), amostra (a) e b), amostra (b).

A figura 7 mostra dois difratogramas de XRD; as curvas a) e b) são indicadas para as respectivas amostras (a) e (b). Um pico intenso em $2\theta = 28,5^\circ$ observado nas duas amostras é devido ao plano (002) do h-BN [18] e esse resultado é coerente com aquele observado na figura 7. É difícil indexar o pico largo de baixa intensidade na região entre 41° e 44° que aparece no difratograma da amostra (a). Esse pico pode ser atribuído tanto ao plano (100) do h-BN ($2\theta = 41,6^\circ$) quanto ao plano (111) do c-BN. ($2\theta = 43,5^\circ$).

A amostra (a) apresentou melhor aderência ao substrato do que a amostra (b), que apresentou fissuras em sua superfície. Como a ARR(N/B) usada na formação da camada intermediária para a amostra (a) foi menor do que aquela para amostra (b), a camada intermediária para a amostra (a) pode ser mais rica em boro, resultando na diminuição do estresse e melhorando a aderência do filme ao substrato para essa amostra [17].

5. CONCLUSÃO

Descrevemos o processo IBAD indicando algumas vantagens sobre os métodos de revestimento baseados em plasma. Usando o sistema IBAD, preparamos os filmes finos de CN_x e de BN. A limitação na incorporação de nitrogênio nos filmes de CN_x é atribuída a dessorção química de espécies voláteis durante a deposição. Os filmes preparados indicam a presença das ligações C-N, C=N e $\text{C}\equiv\text{N}$, indicando a formação de CN_x . Para a razão I(D)/I(G) maior em ARR(N/C) ≈ 1 , maior é a possibilidade de formação da estrutura $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. A respeito dos filmes de BN, observamos maior concentração de h-BN na amostra (a) do que na amostra(b)

(figura 6), indícios de formação de c-BN na amostra (a) (figuras 6 e 7) e o surgimento de fissuras na amostra (b). Esses fatos indicam que a formação de uma camada intermediária rica em boro propicia aumento da aderência do filme ao substrato e maior formação de compostos BN. Os resultados das análises mostram a eficiência do sistema IBAD nas deposições de CN_x e de BN.

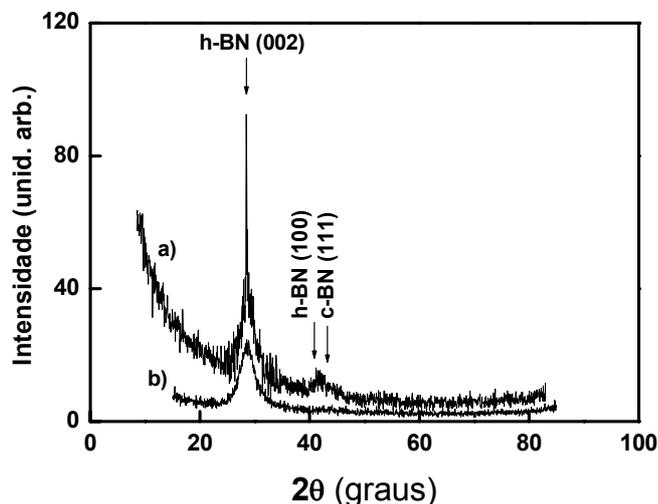


Figura 7 – Difratograma de XRD de: a), amostra (a) e b), amostra (b).

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à FAPESP e à CAPES pelo suporte financeiro e aos Profs. V.J.T. Airoidi e E.J. Corat do INPE pela realização das medidas de Raman.

REFERÊNCIAS

1. CUOMO, J.J.; ROSSNAGEL, S.M., *Handbook of Ion Beam Processing Technology*, Noyes Pub., New Jersey, 1989.
2. COHEN, M.L., *Phys. Rev.* B32 (1985) 7988.
3. YOSHIDA, T., *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 501.
4. VETCHEN, D.V.; HUBLER, G.K.; DONOVAN, E.P., *Vacuum* 36 (1986) 841.
5. SMIDT, F.A., *Intern. Mater. Rev.* 35 (1990) 58.
6. BROWN, S.C., *Basic Data of Plasma Physics, 1966*, MIT Press, Cambridge, MA, 1967, p. 67.
7. MATSUOKA, M.; ISOTANI, S.; MITTANI, J.C.R.; OGATA, K.; KURATANI, N., *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 137.
8. ADDED, N.; CHUBACI, J.F.D.; MATSUOKA, M.; CASTRO, R.A.; RADTKE, M.; ALONSO, E.; LIGUORINETO, R.; RIZZUTO, M.A.; TABACNIKS, M.; MANSANO, R.D., *Nucl. Instrum. Meth.* B175-177 (2001) 787.
9. GAGO, R.; NEIDHARDT, J.; VINNICHENKO, M.; KREISSIG, U.; CZIGÁNY, Zs.; KOLITSCH, A.; HULTMAN, L.; MÖLLER, W., *Thin Solid Films* 483 (2005) 89.
10. TUINTRA, F.; KOENIG, J.L., *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126.

11. WANG, X.C.; WU, P.; LI, Z.X.Q.; JIANG, E.Y.; BAI, H.L., *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 2127.
12. PARMIGIANI, F.; KAY, E.; SEKI, H., *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 3031.
13. CHEN, Z.Y.; ZHAO, J.P.; YANO, T.; OOIE, T.; YONEDA, M., *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 7060.
14. JANG, H.; KIM, G.; LEE, Y.; WHANGBO, W.S.; WHANG, C.N., *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (1999) 2607.
15. FRIEDMAN, T.A.; MIRRKARIMI, P.B.; MEDLIN, D.L.; MCCARTY, K.F.; KLAUS, E.J.; BOEHME, D.R.; JOHNSEN, H.A.; MILLS, M.J.; OTTESEN, D.K.; BARBOUR, J.C., *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 3088.
16. HOFSSÄS, H.; FELDERMAN, H.; SEBASTIAN, M.; RONNING, C., *Phys. Rev. B* 55 (1997) 13230.
17. SETSUHARA, Y.; SUZUKI, T.; TANAKA, Y.; MIYAKE, S.; SUZUKI, M.; KUMAGAI, M.; OGATA, K.; KOHATA, M.; HIGETA, K.; EINISHI, T.; SUZUKI, Y.; SHIMOITANI, Y.; MOTONAMI, Y., *Nucl. Instrum. Meth. B* 127/128 (1997) 244.
18. YAO, B.; Z X SHEN, Z.X.; LIU, L.; SU, W.H., *J. Phys. Condens. Matter* 16 (2004) 2181.