

5
20j.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE
PELICULAS DURAS POR MEDIO DEL SISTEMA DE
ESPURREO REACTIVO MAGNETRON

TESIS MANCOMUNADA

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N :
CASTRONOVO SOLANA / FRANCESCO
P O N C E R I C O A M A D E O



MEXICO, D. F.

1992

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

INDICE

	Pag.
Introducción	2
Capítulo 1. Tecnología de Recubrimientos	5
1.1. Depósito Físico de Vapores (DFV o PVD)	5
1.1.1. Técnicas de Evaporación	8
1.1.2. Procesos de Espurreo	14
1.1.3. Métodos de Espurreo	15
1.1.4. Implantación Iónica	22
1.2. Depósito Químico de Vapores (DQV o CVD)	26
1.2.1. Generalidades	26
1.2.2. El Proceso CVD	27
1.2.3. Fundamentos del CVD	28
1.2.4. Selección de Reacciones del CVD	31
1.2.5. Productos y Procesos CVD	32
1.2.6. El Futuro de los Procesos	33
1.2.7. Ventajas CVD	33
1.2.8. QDV Asistido por Plasma o PACVD (Plasma Asisted CVD)	34
Capítulo 2. Espurreo y PACVD	38
2.1. Depósito por Espurreo, Descarga Luminosa	38
2.1.1. Introducción	38
2.1.2. Efectos Químicos y Físicos del Bombardeo iónico de las Superficies	40
2.1.3. Descarga Luminosa	47
2.1.4. Configuración del Equipo	55
2.1.5. Pre-acondicionamiento de Blancos, Substratos y Sistemas de Depósito	58
2.1.6. Gas Espurreante	59
2.1.7. Depósito Simultaneo con Bombardeo iónico del substrato y Crecimiento de la Pelicula	62
2.1.8. Tasa y Uniformidad de Depósito	67

2.2. Espurreo Planar Magnetron	68
2.2.1. Introducción	68
2.2.2. Espurreo Planar Magnetron DC	69
2.2.3. Aplicaciones	76
2.2.4. Conclusiones	77
2.3. CVD Asistido por Plasma (PACVD); CVD Aumentado por Plasma (PECVD)	78
2.3.1. Introducción	78
2.3.2. Técnica de PACVD	79
2.3.3. El Plasma	80
2.3.4. Reacciones Químicas	81
2.3.5. Cinética del PACVD	81
2.3.6. Efecto Superficial	82
2.3.7. PACVD Tecnología de Producción	82
Capítulo 3. Condensación Nucleación y Crecimiento	87
3.1. Introducción	87
3.2. Teoría de Nucleación	88
3.3. Consecuencias Estructurales de la Nucleación de Películas	99
3.4. Las Cuatro Etapas de Crecimiento de las Películas	105
3.5. Incorporación de Defectos Durante el Crecimiento	114
Capítulo 4. Descripción de la Técnica de Caracterización	122
4.1. Dureza	122
4.2. Desgaste	125
4.3. Rayos-X (Difracción)	126
4.4. Elipsometría	130
Capítulo 5. Desarrollo Experimental	141
5.1. Sistema Utilizado para el Depósito por Espurreo Reactivo Magnetron	141
5.2. Sistema Utilizado para el Depósito por Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD o PACVD)	144

5.3. Descripción de la Técnica de Preparación	149
5.4. Descripción del Equipo Utilizado para la Caracterización de las Películas	149
5.4.1. Dureza	149
5.4.2. Desgaste	150
5.4.3. Rayos-X (Difracción)	153
5.4.4. Elipsometría	153
5.5. Relación con los Parámetros de Depósito	156
5.6. Resultados	159
5.7. Discusión de Resultados	174
Conclusiones	179
Bibliografía y Referencias	181

INTRODUCCION

INTRODUCCION.

Uno de los mayores retos en el desarrollo de la tecnología de recubrimientos es la de encontrar nuevos materiales para usarse en condiciones progresivamente más restringidas. Usualmente, una o más de las propiedades de los materiales son incompatibles con las condiciones que prevalecen en el ambiente de operación. En la configuración material/ambiente, la superficie de un componente es un parámetro vital en la determinación de su utilidad óptima. Y esta es la base para el desarrollo de la tecnología de recubrimientos.

La superficie y el resto del componente pueden ser considerados como un sistema. El principal requerimiento de una superficie protectora es la de tener cualidades superiores a la del sustrato (al cual se encuentra unido el recubrimiento) con objeto de proteger al componente de un medio agresivo. El sistema es considerado invariablemente híbrido, ya sea que la superficie misma del componente haya sido modificada por algún mecanismo (Tratamiento Térmico) o que uno o más materiales hayan sido aplicados a la superficie del componente. En ambos casos, se ha envuelto un tratamiento superficial, la elección del cual es vasta y variada.

La combinación de la superficie cubierta y el sustrato es llamada sistema de recubrimiento, y este incluye la modificación superficial del componente.

La necesidad de sistemas de recubrimiento en el campo de las altas temperaturas surgió cuando los materiales existentes ya no eran capaces de soportar condiciones extremas, estos sistemas tendrían que tener entonces propiedades superiores a los materiales conocidos. En el desarrollo de estos sistemas siempre debe ser considerada su eficiencia de operación así como la economía de su producción.

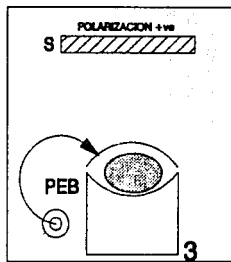
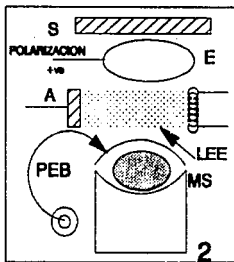
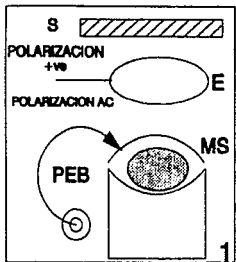
Los recubrimientos deben de ser capaces de operar en condiciones tan críticas como en las que prevalecen en turbinas y sistemas de propulsión, así como también encuentran aplicación en los campos de tecnología aeroespacial y en reactores nucleares, en donde su operación debe ser óptima pues en el caso de una falla en alguno de estos equipos se podrían ocasionar verdaderos desastres. La

versatilidad de los recubrimientos abarca campos como los de la electrónica, energía solar, industria militar, recubrimientos arquitectónicos y decorativos, así como en la industria metal/mecánica donde se ha distinguido en prolongar la vida de herramientas y componentes en condiciones críticas.

El presente trabajo experimental se desarrolló como sigue. Primero se da una descripción del entorno tecnológico en el cual se producen estos recubrimientos, tratando a dos grandes grupos como lo son el Depósito Físico de Vapor (PVD) y el Depósito Químico de Vapor (CVD), de los cuales se derivan numerosos métodos. Luego trataremos en detalle, como objetivo de este trabajo, los dos procesos empleados en la investigación experimental, estos son el Espurreo Reactivo Magnetron y Depósito Químico de Vapor Asistido por Plasma PACVD, donde describiremos los mecanismos de operación del equipo así como los fenómenos físicos y químicos involucrados en estos procesos. De importancia fundamental son los mecanismos por los cuales se forman las películas en las superficies y estos son la condensación, la nucleación y el crecimiento de los recubrimientos, etapas en las cuales se consolidarán las propiedades de estos. Los recubrimientos luego deben ser caracterizados por los métodos adecuados y los resultados de estos son reportados.

CAPITULO I

TECNOLOGIA DE RECUBRIMIENTOS



8. SUBSTRATO A CUALQUIER
POTENCIAL FLOTADO O ATERRIZADO

1. PROCESO ARE BASICO

2. PROCESO ARE ASISTIDO

3. PROCESO LPPD

4. ARE POLARIZADO

ENCHAPADO IONICO REACTIVO
5. CATODO HUECO CALIENTE
Y CATODO FRIO

LOS ELECTRONES GENERADOS
DE UN FILAMENTO CALIENTE Y
POLARIZADO NEGATIVAMENTE
SON ARRASTRADOS AL
RECIPIENTE POLARIZADO A
UN NIVEL ALTAMENTE POSITIVO
MANTIENEN FUNDIDO EL MATERIAL

MS. FUENTE FUNDIDA

PEB. HAZ DE ELECTRONES PRIMARIO

LEE. ELECTRONES DE BAJA ENERGIA

E. ELECTRODO ARE

F. FILAMENTO

A. ANODO

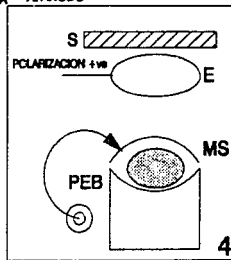
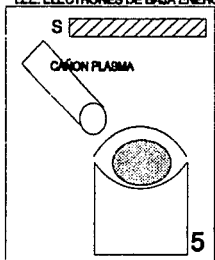


FIG.1.4 PROCESOS ARE

TECNOLOGIA DE RECUBRIMIENTOS.

En este capítulo describiremos brevemente los principales procesos de recubrimientos de vanguardia y citaremos algunos de los materiales producidos por estos métodos.

1.1. Depósito físico de Vapores DFV (PVD Physical Vapour Deposition). Introducción.

El depósito físico de vapores (DFV) cubre tres grandes técnicas: evaporación, espurreo (sputtering) y chapeado iónico. Originalmente, el DFV fue utilizado únicamente para depositar metales, por medio del transporte de un vapor en un vacío, sin involucrar una reacción química. Ahora la tecnología DFV se ha desarrollado versátilmente en el depósito de una gran gama de materiales: metales, compuestos inorgánicos, aleaciones, así como algunos materiales orgánicos. En general, el DFV consiste de un reactor bajo vacío que contiene una fuente de vapor y un sustrato sobre el cual ocurre la condensación del material que da como resultado el depósito. Existen variaciones en la atmósfera, por ejemplo, la presencia de un gas inerte como el argón o uno reactivo como nitrógeno; en el método de calentamiento de la fuente de vapor, por inducción o por medio de un cañón de electrones FIG. 1.1, 1.2 y 1.3, así como la posibilidad de aplicar polarización a los sustratos. Lo anterior hace surgir las diferentes técnicas de depósito, que en turno determinan la estructura, las propiedades y las tasas de depósito de los recubrimientos.⁽¹⁾

El depósito toma lugar de acuerdo a las siguientes etapas simplificadas:

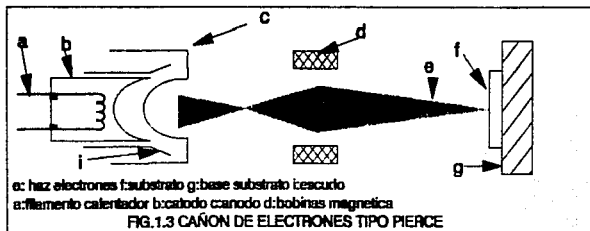
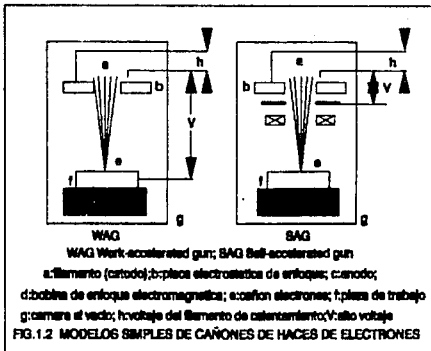
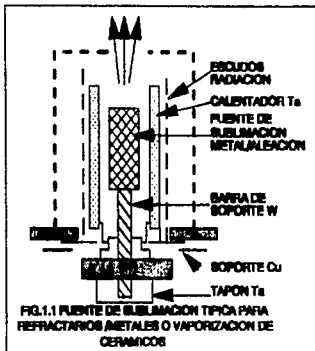
1. Síntesis del material que va a ser depositado.

A. Transición de la fase condensada (sólida o líquida) a la fase vapor.

B. Para el depósito de compuestos, debe ocurrir una reacción entre los componentes del compuesto, algunos de los cuales son introducidos al reactor en forma de gas o vapor.

2. Transporte del vapor entre la fuente y el sustrato.

3. Condensación de los vapores (y gases) seguida por la nucleación y crecimiento de la película.^(2,3)



En los depósitos DFV la interfase entre el recubrimiento y el sustrato es una región distinta, mientras que en los procesos de implantación iónica o los recubrimientos difusivos esto no ocurre, es decir, el recubrimiento forma parte del sustrato. En el DFV pueden controlarse la dureza, estructura y la adhesión de las películas. El proceso de evaporación al vacío es mucho más rápido que el espurreo en las mismas condiciones; pero en este último es más fácil controlar la composición de las aleaciones y la tasa de depósito. El chapeado iónico es preferido por su muy buena adhesión.

Tanto el DFV como el CVD (Chemical Vapour Deposition) Depósito Químico de Vaporos (DQV) han sido utilizados en el recubrimiento de herramientas. Se han producido recubrimientos DFV resistentes al desgaste como TiC, TiN, Ti(N,C) y se aplicados a sustratos a bajas temperaturas obteniéndose morfologías y adhesiones no muy buenas para su aplicación óptima. Una presión adecuada de gases puede proporcionar adherencia, como lo hacen en películas delgadas de Ti (Ti) vaporizadas en CaH_2 . Con DFV se han recubierto aceros para herramienta con TiN a temperaturas menores a 500°C mientras que en DQV son requeridas temperaturas de hasta 1000°C . Esta última sobrepasa la temperatura de austenización del acero de alta velocidad. En el proceso DQV las herramientas requieren de un tratamiento térmico después del proceso de recubrimiento, y el temple necesario puede causar distorsión y pérdida de adherencia a la película. Uno de los recubrimientos de mayor calidad y más estudiado por el DFV es el del TiN (TiN). Mientras que el TiC (TiC), aunque es más duro, es frágil y difícil de aplicar, como también lo son el WC, Cr_2Cs y ZrC. Para producir carburos es necesario introducir un hidrocarburo con la consecuente producción de H_2 que pueden dar dificultades en su manejo.

El espurreo es más lento que la evaporación, y su uso es justificado si los sustratos no toleran calentamientos prolongados a altas temperaturas. La evaporación por cañón de electrones es mucho más rápida que los métodos anteriores. Es posible que los procesos DFV sean llevados a escala industrial y son susceptibles de ser procesos continuos con un adecuado sistema de vacío, teniendo que parar solo para limpiar el interior del reactor del material depositado en las paredes y para cambiar las fuentes de evaporación, cuando esto sea requerido. El desarrollo del equipo necesario hace problemática su

escalación a nivel industrial por el momento, aunque actualmente son usados para aplicaciones que requieren de esta técnica.

Los plasmas pueden ser utilizados para proveer calor a los substratos uoi, para proporcionar mejor adherencia y estructura a la película y para aumentar la reactividad de las especies (en el caso de procesos reactivos de depósito). Un ion que se encuentra en un campo de 100 V/cm alcanza una energía cinética que equivale a 10^6 °C, lo cual induce a la formación de recubrimientos con propiedades excepcionales, por ejemplo en el caso de recubrimientos de C que son tan duros y transparentes que tienen apariencia de diamante.

Hay muchas ventajas de los procesos DFV sobre otros procesos competitivos como el electrodeposito, DQV y Spray en Plasma, algunas de estas son (1):

1. Gran variedad de composición en los depósitos, casi cualquier material puede ser depositado: metales, aleaciones, refractarios y compuestos intermetálicos, así como también algunos materiales de tipo polimérico y sus mezclas. En este ámbito los procesos DFV son superiores a cualquier otro proceso de depósito.
2. Existe la posibilidad de variar la temperatura de los substratos en un amplio rango, desde las sub-cero hasta muy altos valores.
3. Alta pureza de los depósitos.
4. Habilidad de producir depósitos en substratos con formas complejas a una alta tasa de depósito.
5. Excelente unión con el substrato (adherencia)
6. Excelente acabado superficial, el cual puede ser igual al del substrato, por tanto minimizando o eliminando el post pulido y el maquinado de las piezas.

1.1.1. Técnicas de evaporación.

La producción de diferentes morfologías y composiciones de recubrimientos no solo dependen de la fuente de vapor usada, sino también de si existe la intervención de un plasma o si los substratos son polarizados. En la FIG. 1.4 se muestran algunas variantes del proceso ARE. La técnica de evaporación Flash o Súbita ha sido utilizada con éxito en el depósito de una gran variedad de materiales como metales, aleaciones, mezclas de metales dieléctricos y compuestos. Trabajos experimentales indican que es posible depositar

aleaciones con componentes cuya diferencia de presión de vapor sea menor de un factor de 5000, pero no cuando uno de los componentes sea un óxido, por ejemplo Ni-ThO₂. Compuestos intermetálicos como GaAs, PbTe, InSb, etc, que consisten de elementos con bajo punto de fusión y alta presión de vapor son los más indicados para una evaporación Súbita o para espurreo; ambos métodos permiten un cuidadoso control estequiométrico en la relación de cationes a aniones. La evaporación Súbita debe su nombre a la rapidez con que es evaporado el material que es alietado en forma de polvo para facilitar su evaporación y en donde se han implementado avanzadas técnicas para este efecto (13).

Los compuestos refractarios, aparte de algunas excepciones, tienen un característico elevado punto de fusión y tienden a producir depósitos en un variado rango de composiciones, dando como resultado una estructura defectuosa, por ejemplo, la relación C/Ti en depósitos de TiC puede variar desde 0.5 hasta 1.0, con lugares vacantes de carbón en la red cristalina. Hay dos procesos de evaporación para los compuestos refractarios, evaporación directa, donde el compuesto refractario actúa como fuente evaporante, y la evaporación reactiva (RE) o evaporación reactiva activada, donde el metal o un compuesto es evaporado en presencia de una cantidad controlada de gas reactivo permitiendo la formación y depósito en la superficie del sustrato, un ejemplo de esto es el Si o SiO en O₂ para formar Silica SiO₂, y Ti en N₂ para formar TiN (14).

A. Evaporación en Vacío o Directa.

Esta es la técnica de evaporación básica donde un material es vaporizado por una fuente calorífica de alta densidad de potencia en una cámara de vacío seguida por el depósito sobre un sustrato precalentado. En esta técnica la tasa de depósito puede variar en un amplio margen. Para altas tasas de depósito se utiliza un haz de electrones como fuente de calor (15). Elementos aislados pueden depositarse utilizando una sola fuente de vapor. La elección de esta última dependerá del punto de fusión del metal, su presión de vapor y la compatibilidad del metal fundido con su fuente de vapor.

En el caso de recubrimientos de aleaciones se utiliza una barra alimentadora en combinación con un cañón de electrones. Al principio, los constituyentes de la barra con menor presión de vapor son

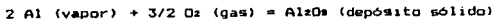
preferentemente evaporados y como resultado el recipiente con el metal fundido se vuelve deficiente en este componente, esto continua hasta que se llega a un estado de equilibrio, en donde la composición del vapor es la misma que la de la barra al inicio. Obviamente los parámetros de operación del cañón de electrones deben de mantenerse constantes durante todo el proceso de depósito. Aleaciones cuyos componentes varían en su presión de vapor hasta por un factor $< 10^6$ pueden ser depositados. Sin embargo, en depósitos de MCrAlY, se ha encontrado que es necesario agregar un exceso de Y al baño fundido para obtener la composición deseada.

Las aleaciones pueden producirse por métodos alternos, como el uso de fuentes múltiples (1). El material evaporado de cada fuente puede ser un metal, aleación o compuesto. Pueden ser codepositadas partículas finas dispersas, por ejemplo Al₂O₃, para producir materiales más resistentes. Se ha reportado que cañones de electrones pueden recubrir placas de 80 cm de ancho por 0.1 a 1 mm de espesor a una velocidad de 200 m/min usando 4 cañones de electrones de 600 kW cada uno. El cañón de haz de electrones PVD (EBPVD Electron Beam PVD) también se utiliza para procesos en el recubrimiento de hélices de turbinas usando una sola barra alimentadora con una fuente evaporadora EB (electron beam) que evapora CoCrAlY. También es posible evaporar con EBPVD CoCrAlYTa y NiCrAlYSi que son más resistentes que su versión en plasma Spray, pero es necesario un alto vacío.

La desventaja del método de fuentes múltiples para el depósito de aleaciones es que no es fácil controlar la tasa de depósito de cada fuente por separado y la necesidad de grandes distancias entre las fuentes de vapor y los sustratos para mezclar el material evaporado antes del depósito.

B. Evaporación Reactiva (RE Reactive Evaporation).

El proceso de evaporación es el mismo que el evaporación directa, excepto por la presencia de un gas reactivo en la cámara. Debido al hecho de que la presión parcial de las especies reactivas es baja ($< 10^{-5}$ Torr) y el camino libre medio es mayor que la distancia del sustrato a la fuente, la reacción entre los átomos del metal y los del gas ocurre solamente en la superficie del sustrato. Ejemplo:



C. Evaporación Reactiva Activada (ARE).

Este método es usado para lograr altas tasas de depósito con la participación de un plasma. La presión parcial del metal y el gas es de 5×10^{-4} torr o mayor. A estas presiones la trayectoria libre media es menor que la distancia entre el sustrato y la fuente y las colisiones de las especies reactantes ocurren en la fase gaseosa. Esto puede ocasionar la formación de compuestos no estequiométricos; sin embargo, por medio de la activación por el plasma de los átomos del gas y el metal, la probabilidad de reacción en las colisiones aumenta, formando compuestos con la estequiometría deseada, por ejemplo $2 \text{ Ti} + \text{C}_2\text{H}_2 = 2 \text{ TiC} + \text{H}_2$; donde la relación carbono/ metal puede variar. El Ti evaporado de una barra de este, por medio de un haz de electrones, reacciona con C_2H_2 , para formar TiC (a una presión de 10^3 torr), la reacción ocurrió entre la fuente y el sustrato de Ta, este último se encontraba a una temperatura de 400 a 1000 °C. La tasa de depósito fue de 1 a 3 micrones por minuto y la relación Ti:C fue de 0.8 a 0.9. Se obtuvo una estructura de grano fino a temperaturas menores de 700°C y gruesa arriba de esta temperatura, ambas con dureza similar. También se ha evaporado una mezcla de Ti-V en C_2H_2 para dar TiC+VC. En el campo de herramientas de corte el ARE ha producido recubrimientos de Ti-TiN-TiN₂ que son de buena calidad.

En la FIG. 1.3 se muestra un diagrama esquemático del proceso. El metal fundido es calentado por un haz de electrones de alta energía (cañón termoiónico de electrones), el metal fundido en el recipiente es cubierto por un plasma. Los electrones secundarios de baja energía que se encuentran en el plasma son empujados hacia la zona de reacción, creado por electrodos polarizados con un bajo potencial positivo DC (20-100V). Estos electrones tienen una sección transversal de ionización alta, activando o ionizando así a los átomos del metal y/o del gas.

En el proceso de Evaporación Reactiva Activada Polarizado (BARE), el sustrato es polarizado negativamente para atraer a los iones positivos del plasma. Este proceso también es conocido como chapeado iónico reactivo. Se han hecho depósitos de TiC sobre Mo por este método utilizando un cátodo hueco y se ha visto que los depósitos se ven afectados principalmente por la temperatura del sustrato y la

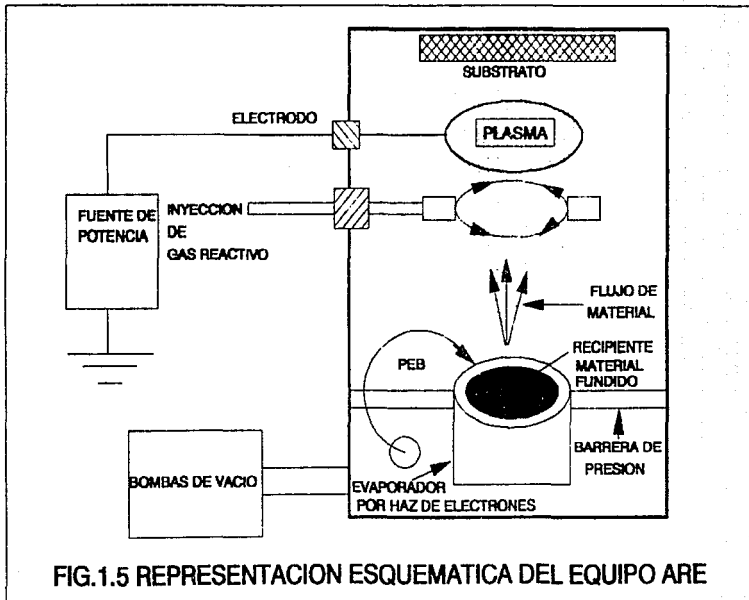


FIG.1.5 REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL EQUIPO ARE

presión del gas. El material anterior se utiliza en reactores nucleares como recubrimiento de paredes. También se ha desarrollado un proceso asistido por plasma y designado como Chapeado Iónico Reactivo RF, el cual ha sido usado para depositar películas delgadas de In_2O_3 , TiN (s) y TaN . Se puede utilizar una fuente de calentamiento por resistencia o por haz de electrones y el plasma es generado por una bobina RF de aluminio como electrodo, esta es colocada entre la fuente evaporante y el sustrato.

Otro proceso ARE asistido o activado es una modificación del ARE básico con haz de electrones, a este se le implementa un emisor termolónico de electrones (filamento de tungsteno). Este equipo se utiliza para depositar compuestos refractarios a bajas tasas de depósito.⁽¹⁶⁾

1.1.2. Proceso de espurreo

En esta sección haremos una breve descripción del espurreo y de algunas de sus modalidades para tratarlo con amplitud en el siguiente capítulo.

Este es un proceso de transferencia de momentum en el cual una partícula acelerada, como Ar^+ , expulsa un átomo de una superficie. La eficiencia de espurreo es el número de átomos expulsados por partícula incidente (iones). Solamente el 1% de la energía incidente produce espurreo (expulsión de átomos) y aproximadamente el 75% causa calentamiento del cátodo (blanco). La eficiencia se incrementa con la masa y energía de las partículas incidentes, y también se incrementa (como por un factor de 2) con ángulos de incidencia mayores a 70° , para después disminuir. Lo anterior puede producir un elevado incremento en la eficiencia, ya que el daño superficial al cátodo disminuye el enlazamiento de los átomos a su superficie facilitando el espurreo de estos. La eficiencia decrece con el aumento de la presión debido a la retrodispersión de los átomos.^(11,16,17)

El sustrato es colocado cerca del cátodo, aproximadamente entre 5 a 10 cm o más dependiendo del tamaño de este último, para producir el depósito. Generalmente, las películas espurreadas tienen esfuerzos compresivos, mientras que los depósitos evaporados tienen esfuerzos

tensiles, frecuentemente cerca del punto de cedencia del material, esto de acuerdo a estudios de rayos-X de la estructura cristalina (7,8). El incremento de la presión reducirá los esfuerzos ya que permite la formación de una estructura más cristalina. Las tensiones bajas son deseables para proveer de adhesión, pero los esfuerzos compresivos reducirán la propagación de fracturas.

Las variables de control tanto en el espurreo como en los procesos DFV son:

- Geometría del sistema
- Vacío inicial
- Distancia sustrato-fuente
- Pre-acondicionamiento
- Pureza de gases y materiales fuente
- Voltaje y corriente
- Temperatura de sustrato
- Tiempo de depósito
- Limpieza del sistema
- Tasa de depósito.

1.1.3. Métodos de Espurreo.(11,12)

A.Espurreo Planar Diodico (dos electrodos).

En la FIG. 1.6 se muestra esquemáticamente el sistema. El Gas (usualmente Ar) es mantenido entre 2×10^{-2} y 1 torr. El voltaje aplicado se encuentra entre 1 y 5 kV, la corriente es típicamente 1 mA/cm^2 , y la distancia entre el cátodo y el sustrato es de aproximadamente 5 cm. Las tasas de depósito son de 500 Å/min y a veces menores, pero puede ser aumentada con un buen enfriamiento del blanco. Este proceso es conveniente para recubrimientos delgados complejos, para investigación y producción de pequeños volúmenes, su principal ventaja es su simplicidad. El uso de dos cátodos huecos separados utilizando una fuente de iones de Ar para espurrear C sobre acero da como resultado una estructura del tipo cuasi-diamante.(11)

Una nueva técnica de espurreo DC utilizando cátodos huecos de Nb y W espurreados en Ar (11). Lo anterior posibilita la aplicación de una alta densidad de potencia, arriba de 20 W/cm^2 , a bajos voltajes, <1kV, por lo tanto se produce una alta tasa de depósito sin la asistencia de un campo magnético. Se han producido por este método películas de

TiAlN μ con una dureza mayor al doble de la obtenida con TiN (4), esto utilizando el método de espurreo de doble cátodo. También ha sido reportado el uso de una fuente biplanar para el espurreo a altas tasas de depósito de SiO₂.

B. Espurreo Triódico (Tres Electrodo).

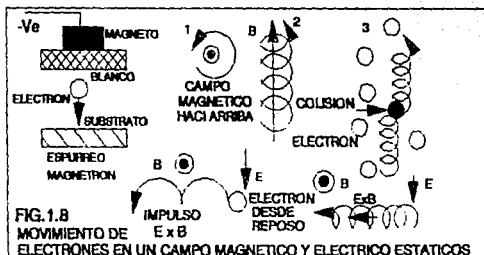
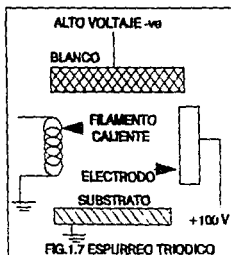
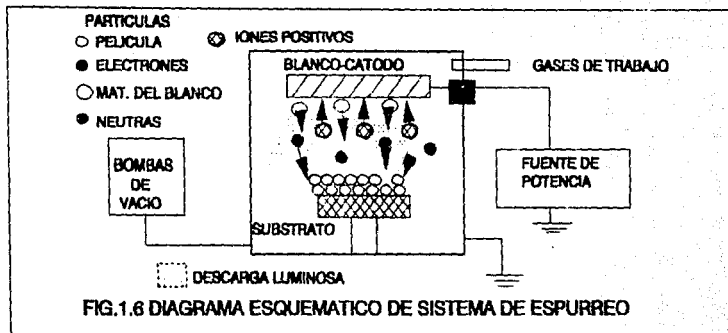
La configuración es similar al diódico, FIG. 1.7, con la adición de un filamento y una placa polarizada positivamente, 100 V, esto da como resultado un incremento en la ionización de los gases así como de corrientes iónicas de hasta varios amperes. La velocidad de espurreo esta limitada por la capacidad de enfriamiento del cátodo. Se utilizan presiones bajas del orden de 10^{-3} torr (trayectoria libre media de electrones 5 cm) lo cual reduce la retrodispersión del material aumentando la tasa de depósito. Se han reportado tasas de hasta 20 000 A/min μ .

C. Espurreo Magnetron (4,10,11)

Se caracteriza por la adaptación de un imán al cátodo, teniendo la misma configuración que el espurreo planar diódico, FIG. 1.8. En el espurreo magnetron los electrones son obligados a seguir trayectorias helicoidales lo cual produce mayor número de colisiones, ionizando más el Ar.

El espurreo Magnetron tiene ventajas sobre el DGV y otros procesos de recubrimiento (como metalización), ya que estos utilizan temperaturas de trabajo que sobrepasan las temperaturas de austenizado de los aceros. El espurreo también es adaptable a geometrías tubulares, logrando recubrir tuberías de acero por la parte interna. El Magnetron opera a temperaturas mucho menores que en el DGV. Además, se puede hacer limpieza atómica a los substratos, para materiales como Ta y Mo se han logrado tasas de ataque de hasta 0.6 micras por minuto, mediante intenso bombardeo iónico, resultando depósitos más densos y adherentes sobre estos.

Se ha depositado mediante la técnica de espurreo magnetron aceros inoxidables como el 304 SS con un exceso de carbono. El substrato estaba electricamente flotado y a temperatura ambiente. Las tasas de depósito fueron: 0.6 A/s para el carbón y 8.1 A/s para el acero inoxidable 304 SS (la composición de este 18.1 % Cr, 7.6 % Ni,



1.6 % Mn, 0.9% Si, 0.02% C, el resto Fe). La composición del depósito fue la misma que la del blanco de acero 304 SS excepto por el contenido de carbono. La estructura del depósito era ferrítica BCC, mientras que la del blanco era austenítica FCC. Con el exceso de carbono, la estructura cambia dramáticamente; la transición de cristalino a amorfo cambia con una concentración de carbón de aproximadamente 5 %. La temperatura de cristalización de esta estructura amorfa se incrementa con el contenido de carbón, de 377°C cerca de la zona de transición al 6% de C, a entre 450-500°C a 15 % de C. La transición de estructura ferrítica a austenítica se produce a 575°C. (11)

El Cr espurreado por la técnica magnetron en Ar (a 0.002 Torr) más metano o nitrógeno tiene una microdureza arriba de 3500 HV (con 500 g de carga) y con una resistencia al desgaste, fatiga y corrosión mejor que la del Cr duro electrolítico. La potencia usada fue de 2 kW y la distancia del sustrato al blanco fue de 5 cm, el sustrato se encontraba a una temperatura de entre 200 a 400°C y con polarización de -100 V (-2kV para limpieza). La tasa de depósito fue de 0.5 micras/min, la estructura del depósito es columnar con algunos defectos superficiales. El contenido de carbono y nitrógeno de los compuestos inducen a mejores propiedades y este recubrimiento podría reemplazar al Cr electrolítico en algunos usos. (11)

Se han hecho recubrimientos protectivos duros de boruros de W-Re y Mo-Ru amorfos espurreados sobre acero AISI 52100. El espurreo de alta velocidad de TiN se ha hecho a temperaturas menores de 550°C, lo cual permite recubrir herramientas después del maquinado. (12,20)

D. Espurreo RF. (13,18)

Los sustratos aislantes aumentan su carga superficial en el momento de ser espurreados y no es posible espurrearlos por el método DC convencional. Espurreo RF, FIG. 1.9. Una autopolarización negativa (cerca de -40 V) aparece en cualquier superficie acoplada capacitivamente con una descarga RF de Ar, y esto se debe a la diferencia en movilidad entre los electrones y los iones de Ar. Esto es por que los electrones son más móviles y mayor flujo de electrones entra al sustrato durante el medio ciclo negativo, pero ya que en el acoplamiento capacitivo el flujo neto de corriente debe ser cero, la

superficie entonces debiera asumir una polarización para detener tal flujo. Una polarización negativa adicional puede dar algunos beneficios estructurales (22,23), esto se hace para prevenir depósitos columnares en W y Cr. Esta polarización adicional causa un bombardeo de iones como ocurre en el proceso de implantación iónica.

La configuración del espurreo RF es similar a la del espurreo convencional de dos electrodos, excepto por la sustitución de la fuente de potencia DC por una de radio frecuencia RF. La presión en el caso del RF puede ser menor que en el DC debido a que hay menor pérdida de electrones del plasma y hay mayor porcentaje de ionización debido a la oscilación de los electrones en el cuerpo del plasma. Para el espurreo magnetron puede adaptarse una fuente RF, pero deben de hacerse algunas modificaciones en el diseño.

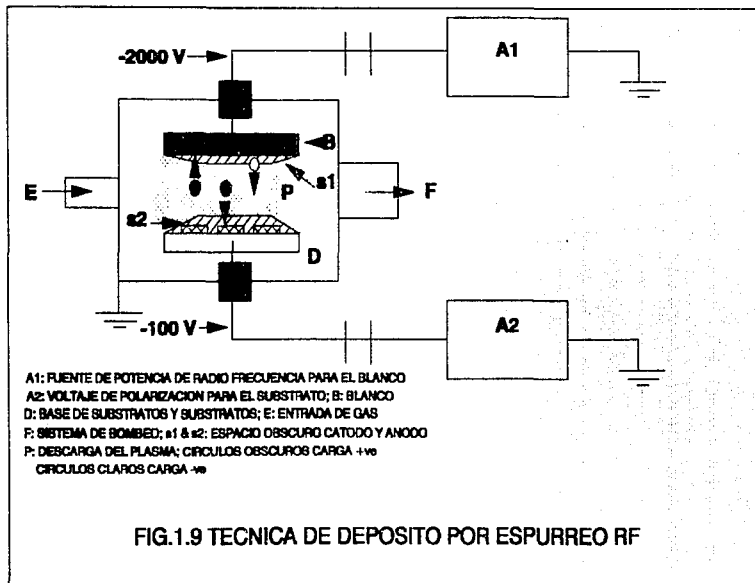
Se ha desarrollado un espurreador RF de producción continua para tubería recolectora de energía termal solar, con un diámetro exterior de 50mm y 4 metros de largo, la cual fue recubierta por una aleación de ZrC/Zr a una velocidad de producción de 900mm/h. El depósito muestra buenas características ópticas y no sufre deterioro a temperaturas mayores a 800 °K por 30 horas en el vacío. Otros materiales producidos por este método son TiN (24) y AlN (22,23).

El espurreo reactivo ocurre cuando una o más de las especies del recubrimiento son gases reactivos, esto es el espurreo de Al en O₂ para formar Al₂O₃, Ti para formar TiO₂, Nb en N₂ para formar NbN, Ti en N₂ para formar TiN (24,25) y Al en N₂ para formar AlN (26,27). Se han producido películas de cuasi diamante a partir de cátodos de Carbono en CH₄ en un sistema RF, con accesorios especiales para controlar por separado la incidencia de iones sobre cada electrodo. Por esta técnica es posible producir películas con bajos niveles de esfuerzos y con una alta densidad.

Las ventajas del espurreo reactivo son:

- Pueden formarse compuestos complejos a partir de cátodos metálicos fáciles de fabricar.
- Pueden depositarse compuestos aislantes con fuentes de potencia DC.
- Es posible lograr compuestos con composiciones graduadas.

Las reacciones pueden ocurrir en el cátodo y luego el material reaccionado es espurreado. Las reacciones también ocurren en el sustrato. La película que se está condensando se forma a partir del



material esputreado y de las especies del gas reactivo 19,4). Es posible alcanzar altas tasas de depósito en el esputreo magnetron con algunas adaptaciones como introducir al gas reactivo cerca del sustrato y el argón cerca del blanco y así también mantener la estequiometría de los depósitos. Se han reportado tasas de 1 micra por minuto para Ta_2O_5 y 0.7 micras/min para TiO_2 y estos con propiedades cercanas a las del material fuente.

El bombeo al vacío del sistema remueve rápidamente los gases adsorbidos físicamente en la superficie de los materiales con energías de unión < 0.5 eV, luego los vapores de agua son lentamente removidos, debido a que su energía de unión es aproximadamente de 1 eV. Este es el factor dominante en la presión del sistema en los tiempos de bombeo típicos (< 10 horas) a temperatura ambiente. Los factores anteriores determinan la incorporación de gases así como el proceso de esputreo mismo.

E. Esputreo por haz de iones / Chapeado iónico por esputreo. 19,10
Generalidades.

El esputreo por haz de iones permite el control independiente de la densidad de energía y corriente de los iones. Un blanco de esputreo es mantenido oblicuo a un haz de iones con una fuente independiente de energía. El sustrato es colocado convenientemente para recibir el recubrimiento con características únicas. En este campo se ha desarrollado el mezclado reactivo con haz de iones, donde por medio de un bombardeo de iones de Kr se ha depositado una mezcla de $PtCl_4$ y $RhCl_3$ sobre una superficie metálica.

El chapeado iónico por esputreo (SIP Sputter Ion Plating), FIG. 1.10, se lleva a cabo en una cámara de vacío, que se encuentra a $300^\circ C$ y es recubierta por placas del material fuente a un potencial de -1 kV (lo cual causa el bombardeo iónico y el consecuente esputreo del material de estas). Los componentes para el recubrimiento son mantenidos (en el volumen que encierran las placas fuente) a un potencial aproximado de -100 V para pulir la superficie y producir una película densa sin que ocurra un reesputreo significativo de los mismos. La técnica SIP es muy sencilla. Los sustratos pueden ser limpiados con bombardeo iónico antes de que el esputreo comience. El

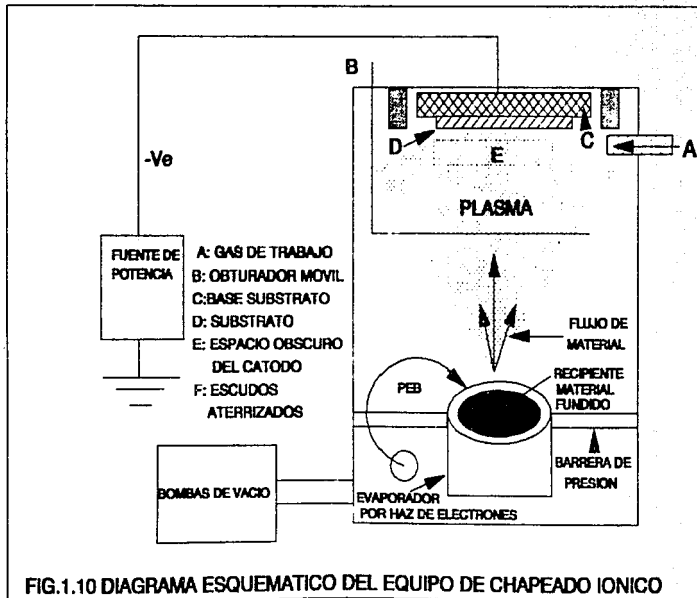
SIP tiene una buena capacidad de recubrimiento debido a la distribución de material de espurreo alrededor de los sustratos y también al efecto de dispersión por la baja presión del gas (1 Pa = 7.5 mTorr). Se ha depositado por esta técnica TiN (5).

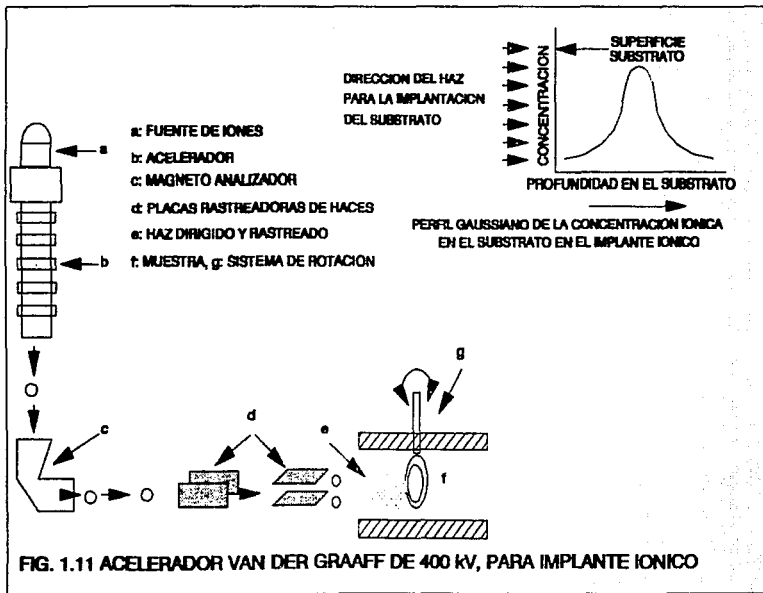
1.1.4. Implantación iónica.

Esta técnica fue pionera en los años 60's por la introducción de elementos electricamente activos dentro de materiales como el silicio y otros semiconductores, FIG. 1.11. Desarrollos subsecuentes de esta técnica lo han llevado a aplicaciones más versátiles, proporcionando resistencia al desgaste así como a la oxidación térmica de metales y aleaciones. (11)

En este proceso, una especie atómica escogida es ionizada y luego acelerada por un campo eléctrico a una energía entre 10 y 1000 keV, en un vacío moderado (aprox. 1 mPa ó 7.5×10^{-6} Torr). La fuente de iones así como los electrodos de extracción son diseñados de tal manera que los iones emergen como un haz bien definido. Estos iones chocan contra el blanco asumiendo una distribución gaussiana, FIG. 1.11, a través del espesor del sustrato. Las posiciones de los máximos (en concentración de iones) dependerá de la energía del haz, así como de la variedad de mecanismos de pérdida de energía de los iones. Aunque la penetración de los iones esta en el rango de 0.1 a 0.2 micras, las propiedades de los materiales pueden ser considerablemente alteradas. La combinación de procesos de recubrimiento en vacío con bombardeo iónico puede extender el espesor de la capa alterada. (11)

La implantación iónica en una superficie metálica produce daños por radiación en la estructura cristalina, pero estas pueden ser eliminadas con un recocido que se hace a temperaturas de oxidación. La implantación iónica también causa fenómenos de espurreo en los sustratos, el cual tiene efectos complejos sobre los mecanismos de oxidación. Entonces, los parámetros de dosis iónicas, velocidad de dosificación, temperatura del metal y temperatura de recocido son especialmente informativas en la separación de estos efectos de los químicos provocados por la implantación iónica en la tasa de oxidación.





Las tasas de implantación iónica están entre los 10^{10} iones/cm² (1 nA seg/cm²) para el dopado o envenenamiento de semiconductores , y 10^{16} iones / cm² (1 A seg / cm²) para conversión superficial química, por ejemplo $Si + 2O^{\cdot-} = SiO_2$ (en la superficie).

Muchos átomos pueden ser convenientemente ionizados en una descarga de vapor de un compuesto, haciéndolos susceptibles para este método.

Las ventajas del proceso de implantación iónica se citan a continuación:

-No se requieren altas temperaturas para la implantación; como consecuencia, en los componentes de precisión no existe distorsión.

-La ausencia de una interfase elimina la vulnerabilidad a la decohesión debida al esfuerzo mecánico o a la corrosión.

-Mejora el acabado superficial debido a que el espurreo del proceso elimina las salientes dejadas por el maquinado. El espurreo también induce efectos complejos en la oxidación térmica.

-Las especies son finamente dispersadas y esto, generalmente, produce más eficiencia en el material adicionado, por ejemplo durante la corrosión.

-El proceso induce un considerable esfuerzo compresivo biaxial en la superficie bombardeada. Esto en los materiales cerámicos es particularmente benéfico ya que cierra microfracturas superficiales. En los metales y aleaciones estos esfuerzos son eliminados o reducidos durante el tratamiento de recocido o recristalización.

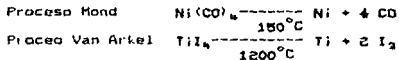
-Como proceso industrial puede ser monitoreado y eléctricamente controlado (a diferencia de los tratamientos termoquímicos) y además puede ser automatizado.

La implantación iónica es un proceso bien conocido en la industria de los semiconductores, donde se estima su uso en más de 2500 equipos por todo el mundo, en la producción de microchips. Esta aplicación es la fuerza motora para el desarrollo de nuevas fuentes iónicas así como de nuevos sistemas de implantación iónica.

1.2. Depósito químico de Vapores DQV. (CVD)

1.2.1. Generalidades.

El depósito químico de vapores DQV (CVD Chemical Vapour Deposition) es un proceso en donde un producto estable (sólido), resultado de una reacción química, nuclea y crece en un sustrato, que se encuentra en un ambiente donde ocurre una disociación química ó una reacción en la fase vapor (donde se produce el producto de depósito). Utiliza una gran variedad de fuentes de energía como calor, plasma, luz ultravioleta, lasers, etc., para producir la reacción. Opera en un amplio rango de presiones y temperaturas. El DQV es un proceso extensamente conocido, económicamente viable a nivel industrial y utilizado en los campos de extracción de metales y pirometalurgia. Algunos de los procesos bien conocidos son:



Se han obtenido depósitos gruesos de W y aleaciones de W-Re en forma de vapor (vapofarms) por medio de procesos DQV.

La tecnología del DQV ha tomado nuevas dimensiones con la aplicación de los procesos al depósito de materiales. Esta transición de la extracción de metales a la aplicación de depósitos ha hecho que el DQV convierta esta última en parte importante de su tecnología, produciendo nuevos materiales para recubrimientos, mejorando sus características como resistencia al desgaste, corrosión y erosión, así como dando resistencia al choque térmico y efectos de absorción de neutrones a materiales especializados. Componentes de tamaño macro y micro pueden ser recubiertos por técnicas DQV. La industria de la iluminación y la electrónica utilizan los procesos DQV más recientes para obtener vidas más largas de servicio de sus componentes y mejorar las características de un gran número de productos. La industria del DQV tomó auge cuando creció la demanda de materiales resistentes a altas temperaturas y que se aplican en sectores donde se utilizan turbinas de gas y otros sistemas de propulsión, así como en campos militares, científicos, ingeniería y aviación. Paralelamente el DQV ha encontrado aplicación en la industria de los semiconductores, y en áreas como la industria de los combustibles y energía nuclear,

camas fluidizadas, industria del petróleo, química, solar, así como en el campo de protección a herramientas.

El proceso DDV básico tiene ciertas limitaciones como el tipo de reacciones disponibles y una temperatura de sustrato mínima debe de ser mantenida para que las reacciones se lleven a cabo durante el depósito (generalmente son muy altas). Esto da como resultado restricciones en las configuraciones sustrato/depósito y su control. Mejoras en la técnica estrechan el espectro reactivo-producto (composiciones definidas) y pueden también 1. bajar la temperatura de depósito, 2. reducir los riesgos e inconcordancias en el aspecto morfológico de los depósitos, 3. alterar favorablemente las propiedades físicas y mecánicas, 4. proporcionar mejor adhesión entre el sustrato y el depósito.

1.2.2. El Proceso DDV. (ii)

El proceso DDV se ha categorizado como un proceso termo-químico en el cual el sustrato se ha relegado a la condición de recolector de depósito. Aunque se da cierta interacción entre el depósito y el sustrato, esta es indeseable e innecesaria para el crecimiento del depósito. Sin embargo, para el depósito DDV, el estado de post-depósito es un parámetro importante para lograr los requerimientos de servicio; así que se esperara una interacción sustrato/depósito en un cierto grado. Los productos DDV ternarios o mezclados como el Zr-C en un sustrato de grafito-Mo, ó Ti-B-N formado por la liberación de boro en un pellet sinterizado de TiN, ilustran esta interacción. La manera de impedir estas interacciones es la de depositar una capa intermedia entre el sustrato y el depósito final. Después del proceso básico DDV se hacen tratamientos térmicos donde ocurren fenómenos de difusión (aplicados solo en algunos casos, por ejemplo el temple de herramientas después de un recubrimiento protector por DDV). Este también puede hacerse durante el depósito mismo, ya que el sustrato es calentado continuamente a altas temperaturas. Por tanto, ocurrirá una interacción entre el depósito y el sustrato, y este es un mecanismo por el cual se pueden consolidar los depósitos. (i,ii)

A. DGV y Equipo.

El reactor DGV puede ser categorizado según su operación. En el caso del reactor de "tubo cerrado" se lleva a cabo reciclaje tanto de productos como de los reactivos; en el reactor de "tubo abierto" los anteriores son desalojados del sistema. También el reactor puede ser designado como de pared caliente o fría dependiendo de si el reactor es calentado o no. (60)

B. Parametros de control del DGV

Las principales variables que requieren de monitoreo y control son: presión, temperatura, dinámica de producto/reactivo, actividad/transferecia de masa y flujo gas/vapor. Los procesos DGV pueden ser llevados a cabo tanto por debajo de presión atmosférica como a altas presiones. La temperatura puede ser variada en diferentes zonas del reactor dependiendo de la aplicación del depósito.

C. Reactor DGV.

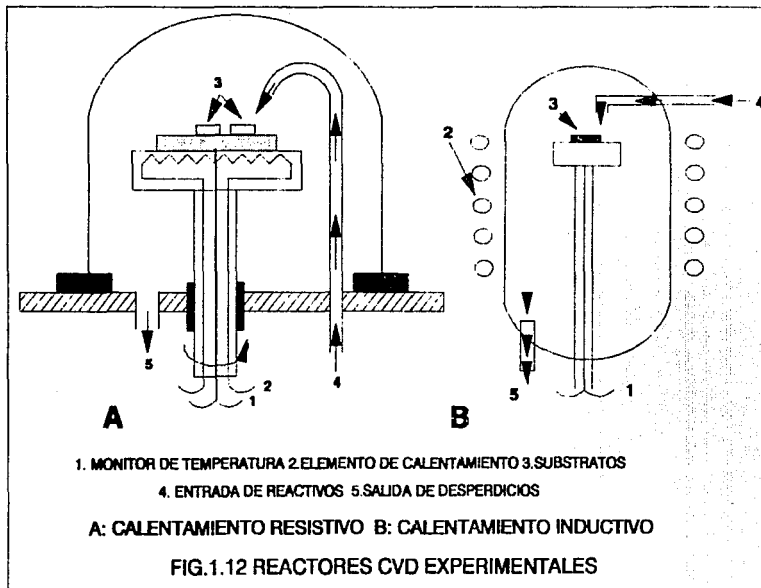
El ensamble consiste de tres componentes principales:

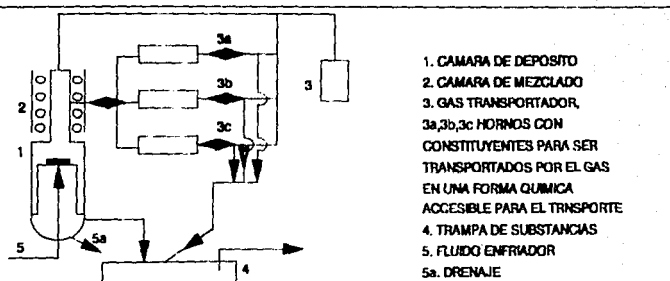
1. El sistema de abastecimiento de reactivos.
2. El sistema de depósito.
3. El sistema de manejo de reactivos y productos, recirculación, desecho, etc.

En las FIG. 1.12 y 1.13 se muestran algunos reactores.

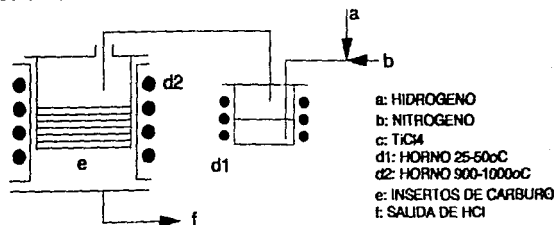
1.2.3. Fundamentos del DGV.

El proceso DGV ocurre esencialmente por una reacción química a altas temperaturas. En esto se deben de considerar los siguientes fundamentos: a. la termodinámica del sistema, la cual promueve la reacción química, b. la cinética química básica, que provee de información acerca de la velocidad a la cual se están llevando a cabo las reacciones, c. perfiles de transferencia de calor y masa, que son influidos por el tamaño y diseño del reactor y del substrato. No se hace mayor detalle de los anteriores aspectos debido a que el DGV no es el punto central de este trabajo. Para mayores detalles ver referencias. (61)





A. DIAGRAMA SISTEMA DE REACCION CVD



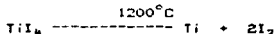
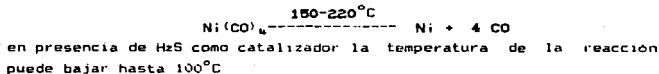
B. RECUBRIMIENTO DE TIN POR CVD

FIG. 1.13 SISTEMAS VARIOS DE CVD

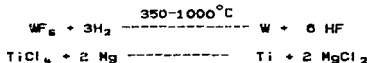
1.2.4. Selección de reacciones del DOV (ii).

Algunas reacciones DOV son:

i. Descomposición térmica:



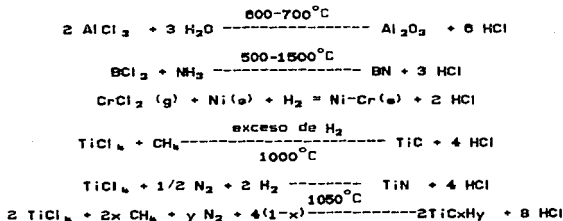
ii. Reducción con hidrogeno o metales activos:



iii. Reacciones de desproporcionamiento:



iv. Mas ejemplos de compuestos simples y complejos:



1.2.5. Productos y procesos DQV.

Describiremos a continuación algunos de los productos y procesos de producción de la técnica DQV.(11)

Al: Por medio de DQV asistido por plasma magnetron (MPCVD), se ha depositado Al sobre sustratos de Si con una mezcla de $AlCl_3-H_2$. El depósito se hace a temperaturas menores a $100^\circ C$. En el planar magnetron se produce una región donde se localizan líneas de fuerza magnéticas, en estas los electrones del plasma tienen trayectorias cicloidales y helicoidales; el campo magnético formado confina las reacciones químicas al área superficial del sustrato.

BN: Es posible obtener buenos depósitos de BN para sustratos con geometrías complicadas por DQV a temperaturas entre 1750 a $1950^\circ C$ utilizando una mezcla de BCl_3-NH_3 . Con H_2 como reactivo adicional la reacción se puede llevar a cabo en el rango entre $1200-2000^\circ C$. Utilizando técnicas con reactivos orgánicos es posible disminuir la temperatura de depósito, por ejemplo, amoníaco y trietil-boro. Con NH_3 y decaborano en relación 1:20 a una temperatura de sustrato de $850^\circ C$ es posible obtener una película delgada amorfa de BN_x , con $x < 0.75$, siendo este una mezcla de B y BN.

C: En reactores nucleares de alta temperatura enfriados por gas, se emplean partículas de uranio-torio de 500 micrones de diámetro que tienen que ser recubiertas por una capa amortiguadora de baja densidad de pirocarbono y otra de alta densidad del mismo ó SiC que actúa como barrera difusiva para los productos de fisión. Los recubrimientos de pirocarbon son depositados por DQV a partir de una mezcla de propileno y CO_2 a aproximadamente $1300^\circ C$, y el SiC por medio de una descomposición térmica de CH_3SiCl_3 en un gas transportador (H_2) a temperaturas entre 1300 y $1700^\circ C$.

TiN: Es el refractario más investigado en aplicaciones de resistencia al desgaste, se utiliza una mezcla de $TiCl_4$, N_2 y H_2 . Puede alcanzar una microdureza Vickers dentro $1600-2000$ HV. El depósito se hace en un DQV con un campo ultrasónico. La película producida es adherente y resistente. Tiene una orientación $\langle 220 \rangle$. Hay dos mecanismos que

involucran a la temperatura del sustrato de Fe y estos son: a temperaturas menores de 960 °C se obtiene un depósito isotrópico de TiN, a temperaturas mayores de 960°C hay incorporación de H₂ dejando una estructura anisotrópica de TiN. Los mismos reactivos son utilizados para recubrir internamente tubos de acero de 10mm de radio interno a una temperatura de trabajo de 1050 °C en un horno móvil.

1.2.6. El Futuro de los procesos DQV III.

La tecnología DQV tiene un potencial tremendo y lo ha probado por mucho tiempo. Es una industria bien establecida donde es posible recubrir objetos de formas complejas como tubos, vasijas, paneles corrugados y planos, fibras y polvos, así como su uso en la extracción y recuperación de metales.

Algunos materiales de formas especiales solo pueden ser producidos por DQV, como W y W-Re en forma vapor (vapoforms), y recubrimientos como B-N, TiC_xN_y, etc., que solo pueden formarse por mecanismos DQV.

Una prueba más del avance de los procesos DQV es el desarrollo de procesos asistidos por plasmas. Este métodos ha bajado las temperaturas de reacción en rangos entre los 300 a 800°C lo que representa un gran avance en la técnica.

1.2.7. Ventajas DQV.

Algunas ventajas del DQV son:

1. Es un proceso versátil que provee de recubrimientos en una gran variedad de metales, aleaciones, compuestos, cerámicos refractarios, etc, que no pueden ser obtenidos por otros medios.
2. El DQV puede llevarse a cabo en una gran variedad de sustratos como polvos (en camas fluidizadas), alambres, fibras, placas y sustratos con geometrías complejas.
3. El equipo es relativamente simple y el depósito es posible en un amplio rango de presiones y temperaturas.
4. Puede escogerse el sistema y las reacciones químicas para evitar daños a los sustratos o a las películas depositadas.
5. Puede controlarse la composición de los depósitos, así que pueden producirse recubrimientos con composición graduada y mezclas de estos.
6. Puede controlarse la estructura del depósito así como su tamaño de grano.

7. Los depósitos son densos y la pureza puede controlarse.

8. Pueden obtenerse depósitos uniformes en objetos de formas complicadas.

Las ventajas y desventajas no son aplicables a todas las técnicas del DGV.

Hay muchas aplicaciones industriales de los recubrimientos DGV para la protección de metales, contra el desgaste, erosión, corrosión y oxidación a altas temperaturas.

Algunas de las limitaciones debido a las altas temperaturas del proceso han sido superadas con recubrimientos de composición graduada o con capas intermedias de protección. Puede reducirse la temperatura del proceso utilizando reactivos químicos como compuestos organometálicos y átomos reactivos, o con la ayuda de la excitación adicional a las especies como la activación por plasma. Otros métodos con este fin son: la asistencia por magnetron (campos magnéticos) o por ultrasonido. Esto dará como resultado una ampliación en el campo de aplicación de los recubrimientos protectivos del DGV, particularmente para los sustratos sensibles a las altas temperaturas. Ya que estas podrían alterar su estabilidad microestructural o producir interdifusión de constituyentes causando cambios adversos en composición o en sus propiedades.

1.2.8. DGV asistido por plasma o PACVD (Plasma Assisted CVD). (15,16,18,20,29)

En el PACVD el depósito de un sólido en un sustrato se logra por medio de inicializar una reacción química en un gas que forma parte de una descarga eléctrica luminosa (plasma). Una descripción más detallada de los mecanismos del proceso así como del equipo se dará en el siguiente capítulo.

A. Materiales PACVD (a).

Algunos de los materiales producidos por la técnica PACVD son:

1. Pirocarbono (PyC).

Se han utilizado mezclas de propileno-argón y metano-argón para producir un recubrimiento de pirocarbono sobre sustratos térmicamente sensibles. Se utilizó un plasma RF de a 0.5 MHz y 10 torr de presión a una temperatura de entre 300-500°C. Las propiedades del material obtenido fueron similares al producido por DQV de alta temperatura (1000 °C).

2. Carbón Amorfo.

Es posible obtener un material casi amorfo pero con estructura grafitica o de cuasidiamante a partir de una gran variedad de materiales por PACVD, se utiliza a menudo butano. Algunas de las características especiales de este depósito es su dureza excepcional, alta resistencia eléctrica y transmisión óptica apropiada. Dependiendo de la intensidad de bombardeo iónico será la estructura obtenida, con un bombardeo intenso se obtiene la estructura de cuasidiamante. El material de inicio no afecta las propiedades de la película depositada solo su tasa de crecimiento. La intensidad de bombardeo controla las propiedades físicas del depósito. Puede obtenerse una intensidad alta de bombardeo incrementado la relación Carbono:Hidrogeno en el gas de alimentación. Bajas intensidades de bombardeo iónico se obtienen con una baja potencia y una alta presión dando como resultado polímeros con alto contenido de hidrógeno. Con alta potencia y baja presión se obtiene un bombardeo intenso, da como resultado estructuras de cuasidiamante muy duras y con alta resistividad (10^{12} ohm por cm). Con un incremento adicional de la potencia y bajando la presión se produce una estructura grafitica con baja resistividad (0.1 ohm por cm).

3. Silicio amorfo a-Si:H.

El SiH_4 es el reactivo más común para el PACVD del silicio. Reaccionando solo o diluido en gas inerte, el silicio obtenido es amorfo y contiene hidrógeno. El material es aplicable a la producción de celdas solares debido a su brecha óptica (band gap), causada por la inclusión de hidrógeno en su estructura.

4. Nitruro de Titanio TiN.

Constituye un material muy importante en la industria de recubrimientos de herramientas debido a su alta resistencia al desgaste, a la corrosión y por sus características refractarias. Este material ha sido estudiado por la técnica PACVD. (31-30)

CAPITULO II

ESPURREO

Y

PACVD

ESPURREO Y PACVD

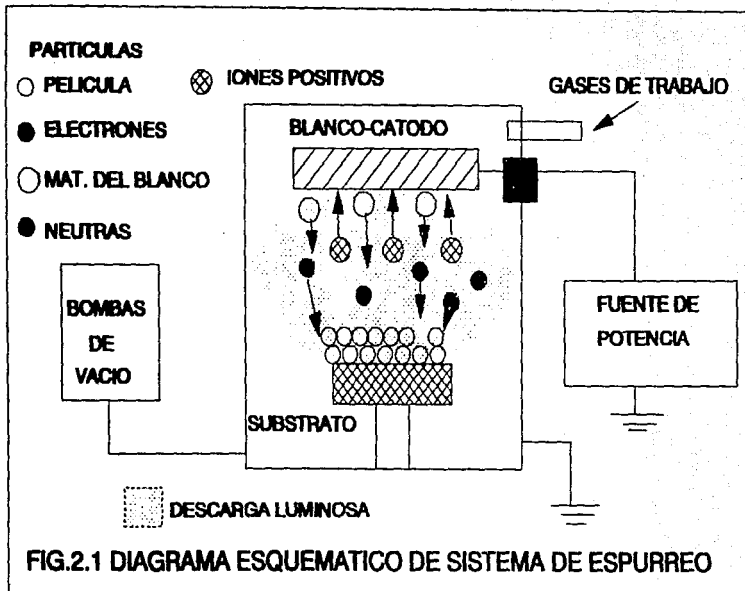
2.1. Deposito por espurreo, Descarga luminosa.(1,2,16,17,18)

2.1.1. Introducción.

Aunque el proceso de espurreo ha sido estudiado extensamente durante los últimos 20 años, en este capítulo atenderemos las investigaciones más recientes. Discutiremos las interacciones de los parámetros del proceso para entender la manera de controlar las propiedades de las películas delgadas.

En la FIG. 2.1 se muestra una sección transversal de un sistema de espurreo de una manera muy simplificada. Este consiste típicamente, de un blanco que es la placa de material, el cual será depositado o del cual será sintetizado el depósito, que está conectada a una fuente de voltaje y a su vez está negativamente polarizada en el caso de DC o también puede conectarse a una fuente de radio frecuencia RF. La base donde se colocan los sustratos se encara al blanco, y esta puede estar eléctricamente aterrizada, polarizada o flotada; la base también puede tener un sistema de calentamiento o enfriamiento. El sistema de espurreo puede tener una combinación de los anteriores aditamentos. A este sistema se introduce un gas que mantiene la descarga luminosa (plasma). Los rangos de presión utilizados en el sistema van desde unos cuantos militorr hasta 100 mTorr. El gas espurreante comúnmente usado es el argón, debido a que: a. es un gas inerte que no interacciona con los materiales involucrados en el espurreo, b. tiene un momentum lo suficientemente grande para causar espurreo, c. es disponible a alta pureza y es económico, c. el potencial de ionización no es muy alto, lo anterior lo hace ideal para los procesos de espurreo.(19)

Cuando la descarga (plasma) es iniciada, los iones positivos golpean el blanco y remueven átomos neutrales de este, el mecanismo para este proceso se lleva a cabo por medio de transporte de momentum, luego los átomos desprendidos se condensan formando las películas. Además de esto, se produce en el blanco la emisión de otras partículas y de radiación (electrones secundarios, iones, gases desorbidos, rayos X y fotones). Los electrones y los iones negativos son acelerados hacia la superficie del sustrato bombardeándolo así como a la película creciente. En algunos casos se aplica una polarización (usualmente negativa) a la plataforma de los sustratos, así que la



película es sujeta al bombardeo de iones positivos. Esto se conoce como espurreo polarizado o chapeado iónico. En un principio el término de "chapeado iónico" era referido a un proceso en el cual la fuente del depósito era un filamento que evaporaba térmicamente al material en vez de un blanco y los substratos eran conectados eléctricamente a una fuente DC, pero este término ha sido aplicado a cualquier proceso en el cual los substratos son sujetos a un bombardeo iónico, intencional, durante el crecimiento de la película en un ambiente de una descarga luminosa (plasma).

En algunos casos se utilizan gases o mezclas de estos diferentes al Ar. Esto envuelve procesos de espurreo reactivo donde un compuesto es sintetizado por medio del espurreo de un metal (ej Ti) en un gas reactivo (N₂ o mezcla de N₂-Ar (10,20,30,24), para formar un compuesto del metal con las especies reactivas del gas. El espurreo reactivo también es utilizado para restituir los constituyentes de un blanco formado por compuestos que se pierden por disociación durante la descarga. La versión reactiva del chapeado iónico es conocida como evaporación reactiva activada, pero esto es más frecuentemente aplicado a un proceso en el que un material evaporado pasa a través de una descarga luminosa en camino al substrato eléctricamente aterrizado o flotado. El espurreo reactivo no debe de ser confundido con el espurreo químico en donde un gas reactivo reacciona con la superficie de un blanco para producir compuestos volátiles, que son bombeados fuera del sistema. El espurreo químico está más propiamente relacionado con los procesos de ataque iónico.

2.1.2. Efectos químicos y físicos del bombardeo iónico de las superficies.

En el depósito por espurreo, las superficies sujetas al bombardeo de iones son usualmente consideradas como la fuente de material (blanco o cátodo) que formará las películas (2.10). Además de las partículas de material liberadas de las superficies bombardeadas (espurreadas), hay otros eventos que ocurren simultáneamente y que afectan profundamente el crecimiento de las películas. Esto incluye: emisión secundaria de electrones, emisión secundaria de iones positivos y/o negativos, emisión de radiación (fotones y rayos-X), reflexión de partículas incidentes, calentamiento de las superficies,

dissociación o reacciones químicas, difusión, cambios cristalográficos y reflexión de partículas de regreso a la superficie bombardeada (retrodispersión). En los siguientes incisos describiremos cada una de estas partículas y en la sección de descargas luminosas comprenderemos los mecanismos de su formación.

A. Emisión de partículas neutrales-Eficiencia de espurreo.

La eficiencia de espurreo se define como el número de átomos expelidos del blanco por ion incidente, y este es el parámetro fundamental del proceso de espurreo. Se ha encontrado que la eficiencia está relacionada con la transferencia de momentum de las partículas energéticas a los átomos de la superficie del blanco. El umbral de energía requerida para el espurreo es aproximadamente igual al calor de sublimación del material. El rango de interés para los procesos de espurreo está entre los 10-5000 eV. Se ha encontrado que la eficiencia se incrementa con el aumento de la energía del ion incidente y con la masa de este.

La eficiencia de espurreo determina la velocidad de erosión del blanco; y en gran medida, pero no completamente, determina la tasa de depósito de la película. Los datos de eficiencia de espurreo deben ser utilizados con cuidado. En las descargas luminosas los iones no son de ninguna manera mono-energéticos, y no es necesariamente válido utilizar valores de eficiencia para metales puros cuando se espurrean compuestos o aleaciones de estos. En la TABLA 2.1 se muestran algunos valores de eficiencias para diferentes metales espurreados con diferentes gases.

GAS ELEMENTO	TABLA 2.1 (11): Eficiencia de Espurreo para Elementos a 500 eV				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
C	0.07	-	0.12	0.13	0.17
Al	0.16	0.73	1.05	0.96	0.82
Si	0.13	0.48	0.50	0.50	0.42
Ti	0.07	0.43	0.51	0.48	0.43
Fe	0.15	0.88	1.10	1.07	1.00
Cu	0.24	1.80	2.35	2.35	2.05

EFICIENCIA EN ATOMOS ESPURREADOS POR ION INCIDENTE.

B. Emisión de otras partículas.

1. Electrones secundarios.

Va que los blancos son mantenidos a altos potenciales negativos, los electrones secundarios son acelerados lejos de la superficie del blanco con una energía inicial igual al potencial del blanco. Estos electrones secundarios ayudan a sostener la descarga luminosa por medio de la ionización de las especies neutras del gas espurreante que en turno bombardean el blanco liberando más electrones secundarios en un proceso de avalancha. La energía que poseen estos electrones después de las colisiones en el gas es liberada en forma de calor a la llegada de estos a la superficie del sustrato. Muchos de los electrones son termalizados en la fase gaseosa, pero aún a elevadas presiones de gas, un substancial número de electrones retienen el total de su energía hasta el impacto con el sustrato.

2. Iones secundarios.

Los datos de la emisión de estos iones son obtenidos por espectrometría de masa de iones secundarios (SIMS), y esta trata principalmente con la formación y emisión de iones positivos. Sin embargo, en la descarga luminosa del espurreo es altamente improbable que un ion positivo generado en la superficie del blanco escape al campo negativo al que está sujeto este, así que estos iones positivos no son de gran importancia. Los iones negativos son el resultado del espurreo de compuestos que poseen especies aniónicas y constituyentes de aleaciones con alta afinidad electrónica. Se ha encontrado que casi no hay producción de iones negativos cuando se bombardea la superficie de un metal puro con iones de un gas inerte. Los iones negativos, como los electrones, son acelerados fuera de la región del blanco hacia los sustratos, representado otra fuente de bombardeo para estos. Evidencia experimental demuestra que los iones llegan a la superficie del sustrato como partículas neutras energéticas, habiendo sufrido el despojo de los electrones de exceso por colisiones en el camino dentro de la descarga.

3. Partículas incidentes reflejadas.

Algunas de las partículas primarias de bombardeo son reflejadas de la superficie del blanco. La espectroscopia de dispersión iónica (ISS) es la encargada del estudio de estos eventos. Estas partículas son neutralizadas y reflejadas como átomos y no como iones. La cantidad reflejada es una función inversa de la energía primaria de bombardeo debido a que este evento compete con la implantación iónica. A energías primarias bajas pueden darse fracciones reflejadas tan altas como 0.4, mientras que a energías altas de bombardeo (>1000 eV) las fracciones reflejadas son del orden de 0.05. Por lo que estas partículas representan otra fuente importante de bombardeo para el sustrato.

4. Desorción de gases.

La desorción de gases ocurre aún cuando el material que forma el blanco sea muy denso. Inicialmente, las capas de gases adsorbidos en la superficie del blanco son espureadas y luego dependiendo de la naturaleza del blanco los gases son liberados en el siguiente orden dependiendo de su condición: 1o. los gases quimisorbidos, 2o. gases ocluidos, 3o. gases generados por la descomposición de los compuestos que forman el blanco. Para los gases adsorbidos hay marcados picos en la velocidad de desorción a bajas energías (generalmente < 200 eV), lo cual ha sido atribuido al calentamiento local de la red cristalina en un radio del orden de 10 Å. Los gases quimisorbidos son verdaderamente espureados, y estos son los gases que dejan inicialmente el blanco como iones negativos, como se menciona anteriormente. Los gases ocluidos son espureados y térmicamente desorbidos, representando esto un problema para los blancos presados en caliente y para los fabricados a base del sinterizado de polvos. El efecto de una desorción masiva de gases es la contaminación del gas espurreante así como de la película depositada. Además, dependiendo de la naturaleza del gas desorbido puede afectar la tasa de depósito.

C. Emisión de radiación.

Solo consideraremos la emisión de radiación debida al proceso de espurreo y no a la que procede de la descarga luminosa (plasma).

1. Fotones.

Cuando un blanco es bombardeado este emite radiación en el rango ultravioleta y visible. Los metales espurreados así como los átomos elementales de semiconductores que dejan el blanco en estado excitado o ionizado sufren transiciones electrónicas del tipo de resonancia y Auger con la subsecuente emisión de fotones característicos del metal que es espurreado. Estas transiciones electrónicas no son aplicables a los compuestos y a los vidrios. En estos casos el proceso radiativo es simplemente debido a la excitación de las especies del átomo espurreado. Enseguida enlistaremos las fuentes de emisión de fotones, en orden de menor a mayor intensidad de emisión: blancos elementales, compuestos binarios, compuestos ternarios, etc. vidrios. En el contexto de depósito por espurreo, el efecto radiativo se relaciona principalmente al daño por radiación de las superficies sensitivas de los substratos a los fotones energéticos UV. Esto ha sido utilizado como ventaja para el monitoreo del depósito por espurreo así como del control de la tasa de ataque.

2. Rayos-X.

En el espurreo, hay emisión de rayos-X característicos de la superficie del material espurreado y que poseen energías mayores a aquellas de los bombardeos iónicos primarios (bombardeo de Ar al blanco para espurrearlo). Estos rayos-X también dañan las superficies de los substratos sensitivos. Los electrones secundarios energéticos que se originan en el blanco pueden generar rayos-X cuando inciden con alta energía en la superficie del substrato. Las tablas de rayos-X y de potenciales de excitación se usan a veces para estimar el grado de daño ocasionado por estos efectos.

D. Implantación iónica.

Las partículas de bombardeo primario pueden ser embebidas dentro de la superficie del blanco. Aún a bajas energías de bombardeo se da una substancial implantación de iones de bombardeo. Cuando estos iones pierden su energía contribuyen al calentamiento del blanco, lo cual no ayuda a elevar la cantidad de material espurreado (eficiencia de espurreo).

E.Alteracion de las capas superficiales y difusión.

1.Blanco multicomponentes.

El bombardeo de las superficies de un sólido multicomponente por iones o átomos neutrales alteran la composición química superficial debido a la diferencia de eficiencia de espurreo de los constituyentes. La región de cambio se conoce como capa alterada. Conforme se inicia el bombardeo de la superficie, el constituyente con la eficiencia de espurreo más alta será removido preferencialmente de la superficie, enriqueciendo la capa superficial con el material de menor eficiencia, hasta que se alcanza un estado estable en el cual la composición de espurreo será la del grueso del material. Las áreas (o) donde se obtienen la información de las capas alteradas son; de los procesos ocurridos en el espurreo, análisis de superficies y mediante el estudio de la modificación de las propiedades superficiales afectadas por un cañoneo iónico.

2.Eficiencia.

Debido a la alteracion en la composición de la superficie del blanco esta asume eficiencias de los componentes en su forma elemental, aun cuando ya se haya señalado que esta, por ejemplo en aleaciones, puede ser mayor que la de los elementos constituyentes.

3.Estado estable.

El espesor de la capa alterada se ha estudiado para una gran variedad de blancos. Estimaciones para algunas aleaciones metálicas han dado medidas de algunas décimas de angstrom. Para los óxidos la capa alterada es más gruesa, más o menos 1000 Å.

4.Difusión.

La difusión modifica severamente el espesor de la capa superficial alterada del blanco y el tiempo para alcanzar el estado estable. Esto se debe, a los efectos que producen los fenómenos como: la difusión inducida iónicamente, al rango o distancia media de difusión del ion, a la temperatura que controla la difusión superficial, y al incremento de la difusión debido a la implantación superficial de las especies gaseosas espurreadas. La difusión superficial es afectada por las fases presentes en el material, por el tamaño de grano y la naturaleza de las especies en el blanco.

F. Procesos de disociación ión.

1. Sublimación

La mayor parte de la energía de los iones que inciden en el blanco es transferida a este en forma de calor. Cuando uno o más de los constituyentes del blanco son elementos volátiles se puede producir la sublimación de estos. Aun cuando la parte posterior del blanco este enfriada directamente, hay substanciales gradientes térmicos debido a una baja conductividad térmica del material. Esto puede conducir a diferencias en la estequiometría del compuesto en el blanco y el depositado en la película. Para condiciones de espurreo fijas es posible compensar este efecto enriqueciendo al blanco con el material más volátil.

2. Disociación química.

Ya que la mayoría de los materiales tienen energías de disociación en el rango de 10-100 eV, no es sorprendente que durante el proceso de espurreo, con iones que poseen energías del orden de unos keV, se den eventos de disociación química. Lo que es menos obvio es la relación entre la estequiometría del blanco y el potencial del blanco, por ejemplo, en el caso de un óxido binario, las películas son en general, menos deficientes en oxígeno, si el potencial del blanco es alto. Esto es porque bajo estas condiciones se producen más iones secundarios de oxígeno (igual para nitrógeno) que son acelerados hacia los sustratos donde se pueden recombinar para formar el compuesto original. A bajos potenciales estos iones tienen insuficiente energía para resistir a las colisiones con el gas entre el sustrato y el blanco (en el plasma), perdiéndose en el sistema de vacío en lugar de combinarse y depositarse. Si se desea producir óxidos, nitruros o sulfuros estequiométricos, siempre será necesario agregar O_2 , N_2 o H_2S al gas espurreante para asegurar la composición correcta. El agregar 100% no produce tampoco compuestos estequiométricos debido a la formación de enlaces débiles en la película y el gas tenderá a ser espurreado desde el sustrato por el bombardeo, en vez de ser incorporado a la película.

6. Espurreo Químico.

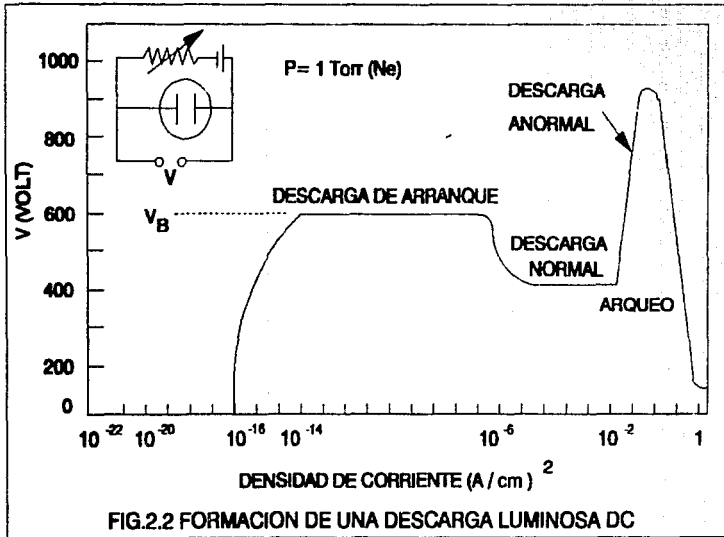
Este envuelve la reacción de partículas neutras excitadas o gas ionizado con una superficie para formar compuestos volátiles. Esta técnica es usada principalmente para el tratamiento de superficies orgánicas y para el ataque en plasmas. Cuando un blanco contiene aniones reactivos (como F^- o Cl^-) y estos son espurreados, algunos de estos son espurreados como iones secundarios y son acelerados hacia el sustrato donde participan en reacciones de ataque químico. Se ha observado que cuando se espurrean blancos de TbF_3 y $TbCl_3$ más que el depósito de una película se obtiene un ataque a los sustratos de vidrio.

2.1.3. Descargas Luminosas (16.18).

A. Descargas DC.

En la FIG. 2.2 se ilustra la manera en que se forma una descarga luminosa en un medio de baja presión gaseosa con una fuente de potencia DC. Cuando se aplica inicialmente un voltaje se produce un flujo de corriente muy pequeña esto se debe a que hay pocos iones y electrones de diferentes procedencias. Inicialmente, la corriente es constante por que toda la carga presente esta en movimiento. Conforme se incrementa el voltaje se imparte más energía a las partículas cargadas, así que ellas producen más partículas de esta naturaleza por medio de colisiones con los electrodos (emisión de electrones secundarios) y con los átomos o moléculas neutras del gas. Conforme más carga es creada, la corriente se incrementa ligeramente, pero el voltaje puede estar limitado por la impedancia de la fuente de poder. Esta región de la descarga se conoce como de arranque o de inicio.

Eventualmente ocurre una avalancha en la producción de carga FIG. 2.2.1 A y B. Los iones golpean al cátodo liberando más electrones secundarios que forman más iones por colisiones con los átomos del gas. Estos iones, regresan al cátodo produciendo más electrones secundarios, que en turno, producen más iones. Cuando un número suficiente de electrones es generado para producir un número de iones que regeneren el mismo número de electrones se dice que la descarga es autosustentada. El gas comienza a resplandecer, el voltaje cae, y la corriente se eleva abruptamente. En este punto se obtiene una descarga



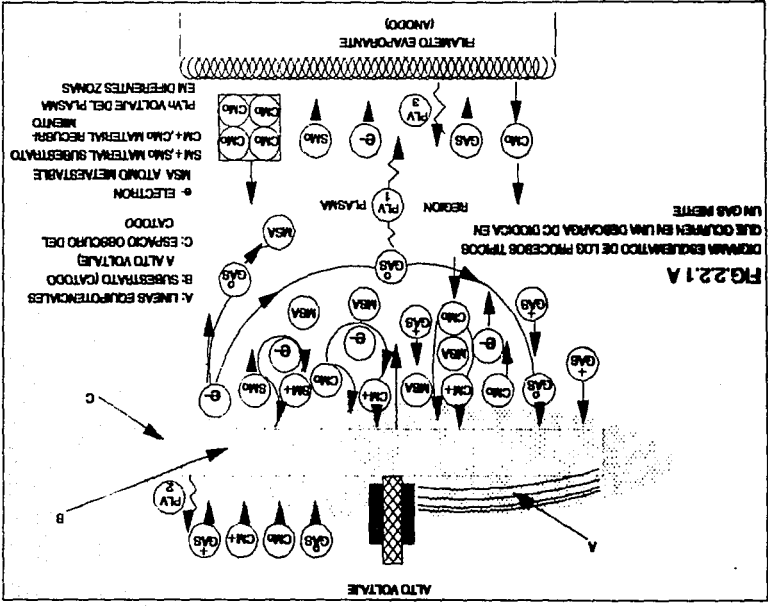
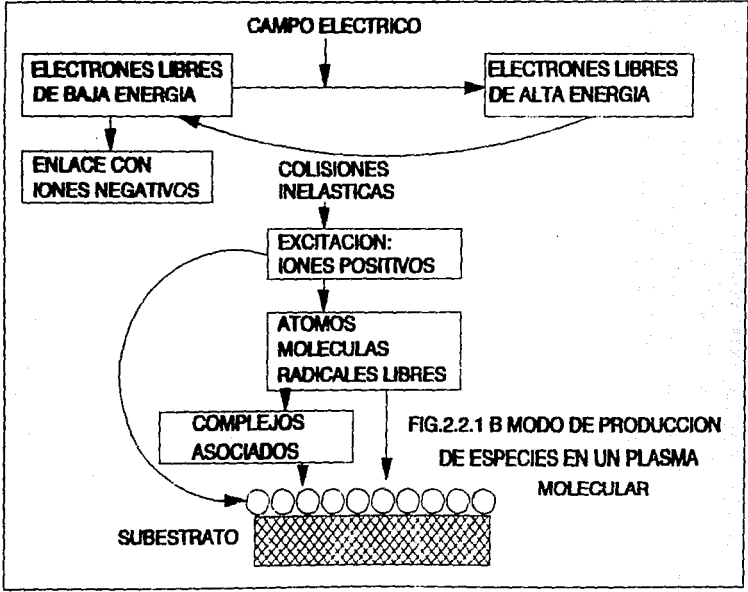


FIG.2.1A
 DIFUSION EQUILIBRIO DE LOS PROCESOS TIPOS QUE OCURREN EN UNA DESCARGA DC TIPOA EN UN GAS IERTE

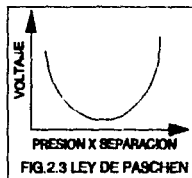


luminosa "normal". Ya que la eficiencia de emisión de electrones secundarios de la mayoría de los materiales es del orden de 10%, más de un ion debe de golpear la superficie del blanco para producir otro electrón secundario.

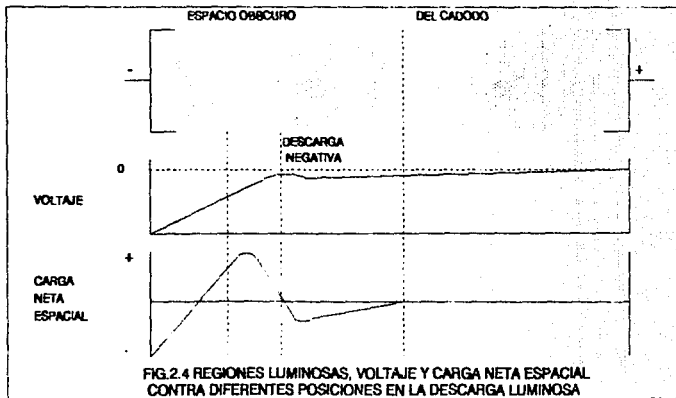
El bombardeo del cátodo en la región de descarga normal es acompañado por un auto-ajuste del área de impacto. Inicialmente, el bombardeo no es uniforme, pero se concentra en las orillas o en otras irregularidades en la superficie de este. Conforme se aumenta la potencia, el bombardeo se incrementa cubriendo toda la superficie del cátodo, hasta que se alcanza una densidad de corriente uniforme. Esta región de la descarga es usada en los tubos reguladores de voltaje.

Después de que el bombardeo ha cubierto por completo la superficie del cátodo, incrementos posteriores de voltaje producen un incremento simultáneo de la densidad de corriente y de voltaje de la descarga. Esta región se conoce como "descarga anormal" y esta es usada en el espurreo y en los demás procesos de descarga luminosa (plasmas). Si el cátodo no es enfriando, cuando se alcanza una densidad de corriente de 0.1 A/cm^2 , hay una emisión de electrones termo-iónicos, además de los electrones secundarios, seguida por una avalancha posterior de carga. La impedancia de salida de la fuente de poder limita el voltaje; aumentando la potencia se formará una descarga de arco con bajo voltaje y alta corriente.

El voltaje de ruptura V_a es crucial para la formación de la descarga "anormal". Este voltaje depende principalmente de la trayectoria libre media de los electrones secundarios y de la distancia entre el ánodo y el cátodo. Cada electrón secundario debe producir de 10-20 iones antes de que se produzca la avalancha de carga. Si la presión del gas es muy baja o si la separación del ánodo al cátodo es muy pequeña, los electrones secundarios no podrán llevar a cabo el suficiente número de colisiones de ionización. Así que golpearán al cátodo con una energía insuficiente para producir más electrones secundarios. Este es el enunciado cualitativo de la Ley de Paschen FIG. 2.3, que relaciona V_a con el producto de la distancia entre electrodos y la presión del gas. En la mayoría de las descargas de espurreo, el producto de distancia-presión es mantenido al mínimo. La condición anterior requiere de un mayor voltaje para iniciar la descarga. En configuraciones donde los electrodos se encuentran muy



52



cerca, a menudo es necesario aumentar momentaneamente la presión del gas para iniciar la descarga. Como alternativa pueden usarse fuentes de ionización de gases externas.

En la FIG. 2.4 se muestran las regiones luminosas de una descarga y la distribución de voltajes de cada una de ellas y la carga neta espacial como función de la distancia ánodo-cátodo. Hay una capa luminosa brillante conocida como "resplandecencia catódica". En esta región tanto los iones que intervienen en la descarga como los iones positivos producidos en el cátodo son neutralizados por una gran variedad de procesos. En esta región los electrones secundarios son acelerados hacia el ánodo. La luz emitida es característica tanto del material del cátodo como de la naturaleza de los iones incidentes.

Los electrones secundarios son repelidos a altas velocidades del cátodo y comienzan a tener colisiones con los átomos neutrales del gas a una distancia correspondiente a su trayectoria libre media. Esto produce un espacio oscuro que es bien definido. Ya que los electrones pierden rápidamente su energía por las colisiones; casi todo el voltaje aplicado aparece en esta región. El espacio oscuro es la región donde los iones positivos son acelerados hacia el cátodo. Debido a que la movilidad de los iones es menor a la de los electrones, la especie predominante en el espacio oscuro son los iones. La aceleración de los electrones secundarios desde el cátodo da como resultado colisiones ionizantes en la región luminosa negativa.

El espacio oscuro de Faraday y la columna positiva son regiones casi libres de campos cuya única función es la de conectar eléctricamente la descarga luminosa negativa al ánodo. Las anteriores no son del todo esenciales para la operación de la descarga. En la mayoría de los sistemas de espurreo, el ánodo está localizado en la descarga negativa y las otras regiones no existen. La longitud continua de la descarga negativa es exactamente igual al rango de alcance de los electrones que han sido acelerados desde el cátodo. Cuando la región negativa es truncada, deben de aplicarse voltajes mayores para producir los iones que se hubieran generado en parte de esta región que no existe ya que esta bloqueada por el ánodo. En general, para un bombardeo uniforme, el ánodo debe de ser colocado al menos a 3-4 veces el espesor del espacio oscuro del cátodo. Esta distancia esta, por supuesto, inversamente relacionada a la presión

del gas.

B. Descargas de baja frecuencia AC.

Las descargas de baja frecuencia AC no son usadas a menudo para los procesos de espurreo. A frecuencias cercanas a los 50 kHz, los iones son lo suficientemente móviles, habiendo el tiempo necesario para formar una descarga completa en cada electrodo cada medio ciclo. Esta descarga es básicamente la misma que en DC, excepto por el hecho que los dos electrodos son alternamente cátodo y ánodo (ambos son espurreados).

C. Descargas RF.

Conforme la frecuencia de la señal AC se incrementa por encima de los 50 kHz, ocurren dos efectos importantes. Primero, los electrones oscilantes en la descarga adquieren la suficiente energía para causar colisiones ionizantes reduciendo, por tanto, la dependencia de la descarga en la emisión de electrones secundarios de los electrodos, y bajando el voltaje de ruptura. Segundo, ya no se requiere que los electrodos sean conductores eléctricos, ya que los voltajes RF pueden ser acoplados a través de cualquier clase de impedancia. Haciendo posible espurrear casi cualquier cosa. Sin embargo, esto no implica, que necesariamente el material de las películas depositadas sea similar al del blanco. (10)

A las frecuencias RF típicamente aplicadas en el espurreo (5-30 MHz), la mayoría de los iones están lo suficientemente inmóviles como para que se pudiera pensar en un bombardeo insignificante a los electrodos, pero éste no es el caso.

Si uno o los dos electrodos son acoplados a un generador RF a través de una serie de capacitores, se desarrollara un voltaje negativo y pulsante en el electrodo, debido a la diferencia en movilidad entre los iones y los electrones.

Inicialmente una alta corriente fluye por el electrodo hasta que se aplica un voltaje RF a través de un capacitor, en el segundo medio ciclo, sólo una pequeña corriente puede fluir ya que a través del capacitor no se puede transferir carga. El voltaje en la superficie del electrodo se autopolariza negativamente hasta que la corriente neta (el promedio en cada ciclo) es cero. El valor promedio DC de este

potencial (Vs) es casi igual al máximo del voltaje aplicado.

Para obtener espurreo de un sólo electrodo en un sistema RF, es necesario que el electrodo que va a ser espurreado sea un aislante o que este capacitivamente acoplado al generador RF y el Área de este electrodo deberá ser pequeña comparada con a del electrodo directamente acoplado.

D. Tipos de apoyo de descarga.

Las descargas luminosas son fuentes ineficientes de iones, sólo un pequeño porcentaje de los átomos del gas son ionizados en la descarga. Se han desarrollado muchas técnicas para incrementar la eficiencia de la ionización de alguna manera. Esto incluye la aplicación de campos magnéticos axiales y transversales, así como la adición de aditamentos termoiónicos y bobinas RF.

Campos magnéticos.

Un campo magnético normal a la superficie del blanco obliga a los electrones a seguir trayectorias helicoidales en lugar de trayectorias rectas. El resultado es dar a los electrones rutas más largas, incrementando así la probabilidad de producir colisiones ionizantes, antes de que el electrón llegue al ánodo.

2.1.4. Configuración del equipo. (4,17,18)

A. Ensamble del blanco.

Hay cuatro consideraciones esenciales en el diseño del ensamble del blanco y estas serán descritas a continuación:

1. Disipación del calor.

Se ha estimado que sólo el 1% de la energía incidente en la superficie del blanco produce la expulsión de átomos del blanco, mientras que el 75% de la energía es transformada en calor y el resto de la energía es disipada por los electrones secundarios que bombardean y calientan el sustrato. El calor generado es disipado por medio del enfriamiento de las placas a las cuales se encuentran fijados tanto el blanco como los sustratos (en el caso de que estos sean enfriados)

2. Aislamiento eléctrico y contactos.

El aislamiento del ensamble del blanco de las partes aterrizadas envuelve el uso de sellos cerámicos, con un suficiente espesor para minimizar las pérdidas capacitivas. Las líneas de agua (enfriamiento) deben ser aisladas de tierra poniendo varios metros de tubería aislante en serie con conexiones de entrada y salida. La conexión eléctrica desde la fuente de potencia se hace atornillando una tira de material conductor a la línea de agua en la parte trasera del ensamble del blanco).

3. Escudos aterrizados.

Para prevenir el espurreo de los componentes mismos del ensamble, se colocan escudos aterrizados en los contornos de las superficies que se encuentran a distancias menores que la longitud del espacio obscuro del cátodo. En algunos casos se colocan escudos en la borde superior de la superficie del blanco (para impedir el espurreo de los tornillos que sujetan el blanco).

4. Materiales de construcción.

Se usan muchos materiales para construir los ensambles del blanco. los más comunes, son el acero inoxidable y el cobre. El acero es muy resistente a la corrosión, pero es muy mal conductor térmico. El cobre debe de ser recubierto por una película de oro para resistir la corrosión, pero en este caso es muy difícil de maquinar para producir las geometrías del ensamble, aunque representa una buena opción.

D. Fuentes de potencia.

Existen 4 tipos:

1. Corriente directa DC
2. Corriente alterna de baja frecuencia
3. Radio frecuencia RF (controlada por cristales)
4. Radio frecuencia (auto excitado)

C. Instrumentación y control.

Dependiendo de la aplicación, debe ser posible monitorear el voltaje, la corriente DC, la potencia RF, y la presión del gas de espurreo, así como el flujo de gases.

La medición de la presión es especialmente difícil. Usualmente se utiliza para este fin medidores Pirani y del tipo iónico de alta

presión, pero todos son susceptibles de ser contaminados con los gases reactivos dando lecturas erróneas. Los medidores más indicados para condiciones de trabajo críticas son los manómetros de capacitancia, con cabezas con compensación de temperatura.

En cualquier sistema de presión reducida la medición de la temperatura requiere de cuidado. Cuando hay un cuerpo con una masa térmica baja y es posible un buen contacto térmico se utilizan los termopares y los termistores, aunque de alguna manera estos podrían contaminar el sistema debido a su naturaleza.

Si el proceso de espurreo es estable y lento, las tasas de depósito pueden ser monitoreadas controlando las condiciones de depósito y el tiempo. Pero las técnicas más exitosas para el monitoreo son la espectroscopía de adsorción y la emisión óptica que deben de ser calibradas independientemente al sistema.

D. Calentadores de sustratos.

Debido a que los sustratos reciben cierta transferencia de calor por la descarga, el control de la temperatura de estos es muy difícil. Con este fin se utilizan calentadores de resistencia o radiantes. Los calentadores de resistencia son muy masivos (voluminosos) y tienen un tiempo lento de respuesta térmica. Los calentadores radiantes pueden calentar directamente a los sustratos o por medio del calentamiento de una placa sólida donde son colocados los sustratos y tiene acoplado un termopar para medir la temperatura aproximada de los sustratos.

E. Pérdidas en paredes.

El término de "pérdida en paredes" es un fenómeno que se aplica a cualquier cuerpo que se encuentra en una descarga y que actúa como punto de neutralización para los iones. Estos no pueden ser neutralizados en la fase gaseosa, debido a que no existe mecanismo por el cual puedan disipar el calor de neutralización conservando su momento y energía, esto sólo puede ocurrir en las superficies. Para obtener una densidad uniforme de iones a través de la superficie del cátodo, todos los objetos sólidos extraños (ejemplo paredes del reactor, postes de soporte, etc) deben ser mantenidos lejos de los bordes del blanco. Que tan lejos es inversamente proporcional a la

presión gaseosa de la descarga. Para presiones típicas (5-50 mTorr) una distancia segura es de 10 cm.(10)

F. Escudos y obturadores.

Se utilizan protectores del espacio obscuro alrededor de los blancos y de los obturadores para el preacondicionamiento de los blancos y/o los substratos. Estos objetos deben de ser lo más simétricos con respecto al blanco. El material de construcción de estos aditamentos debe ser tal que impida la contaminación del blanco y los substratos.

2.1.5. Preacondicionamiento de blancos substratos y sistema de depósito.

Como regla general, la mejor manera de preparar al sistema es correr una prueba sin substratos, de la misma manera que si se estuviera haciendo un depósito. Esta corrida o prueba de acondicionamiento tendrá varios efectos benéficos: (1) se estabilizará la capa alterada del blanco, (2) los componentes del sistema se desgasificarán por bombardeo, (3) los componentes del sistema se recubrirán de una capa del material a depositar, minimizando contaminación subsecuente.

A. Materiales del blanco.

Aunque es posible usar cualquier material como blanco de espurreo, se prefieren los blancos en formas muy densas. El espurreo se puede y ha sido hecho exitosamente para materiales sinterizados, prensados en caliente, polvos y hasta líquidos, pero los trabajos de máxima pureza son hechos con blancos densos (ej. fundiciones en vacío, materiales sinterizados por arco eléctrico). Los blancos a base de polvos y los prensados en caliente han mostrado ser fuentes de contaminación gaseosa. Al parecer el mayor contaminante es el oxígeno que se adsorbe en las superficies porosas de los materiales prensados en caliente. Para los blancos de compuestos óxidos esto no es un problema, pero lo puede ser y muy severo, para otros materiales y depende de la aplicación, así como de la tolerancia de las propiedades de la película a la contaminación por oxígeno.

Los blancos por lo regular son unidos a una placa de respaldo que los enfría. Esta unión debe ser cuidadosamente hecha para evitar la contaminación por el material de unión y/o la falla de la unión debido a una no uniformidad o fatiga térmica. Se prefiere la unión por soldadura previa cobertura de una capa protectora a ambas superficies de unión. Existe la alternativa de unión mediante ensamble por tornillos, asegurando que las caras en contacto sean lo más planas posible para una buena transferencia de calor.

B.Pre-espurreo de blancos.

Este se hace para limpiar y equilibrar las superficies de los blancos antes del depósito y con el obturador cerrado para impedir el depósito a los substratos. Para metales puros esta acción remueve los óxidos superficiales, la superficie del blanco se pone en equilibrio térmico y el sistema se desgasifica. Puede utilizarse la corriente de descarga como monitor para determinar cuando el sistema está equilibrado. Este lo estará cuando la corriente sufra una caída, esto es el reflejo de la descomposición de los contaminantes gaseosos (especialmente el H₂O).

C.Espurreo de ataque a los substratos.

Esto se utiliza para limpiar la superficie de los substratos. Se hace por medio de una descarga de ataque en un sistema de ultra alto vacío usando cañones de iones seguida por un recocido a alta temperatura. Si esta técnica no es correctamente hecha se producirá más contaminación que la que existía originalmente.

2.1.6. Gas espurreante. (10)

A.Efecto de la presión, especies y flujo de gases.

El efecto de aumentar la presión del gas espurreante es la de incrementar la corriente de la descarga, aumentar la retrodispersión y frenar a las partículas energéticas por colisiones inelásticas. Los dos primeros efectos compiten y determinan en gran medida la tasa de depósito. El tercer efecto puede utilizarse para maximizar o minimizar la energía de las partículas incidentes en el substrato.

En general, es deseable utilizar los flujos gaseosos más altos para eliminar constantemente las impurezas del reactor. Se ha encontrado que esto proporciona buenas cualidades a la película. Esto implica que

el equipo de bombeo que se use debe tener una máxima velocidad de bombeo para los gases usados.

Se debe ser cuidadoso en no producir gradientes de presión en las cercanías del blanco. De otra manera, se producirán bombardeo y depósitos no uniformes. Pueden ocurrir gradientes de presión en la superficie del blanco, cerca de los puertos de bombeo, o en puntos de alta o baja temperatura relativa al resto del sistema. Para minimizar este problema es necesario introducir los gases por varios puntos del sistema. Esto es un problema especialmente en el espurreo reactivo y en reactores muy grandes.

La naturaleza del gas determina extensamente la eficiencia de espurreo y por tanto la tasa de depósito. Además, los átomos neutros del gas espurreante son excitados a un nivel de energía metaestable debido a las colisiones de electrones energéticos con los átomos de los gases neutros en estado basal. Los potenciales requeridos para elevar estos átomos a un estado excitado, así como su vida media se dan en la TABLA 2.2. Esta establecido que los átomos neutros pueden ser ionizados por el mecanismo de Penning (colisión de un átomo neutro en estado metaestable con un átomo neutro en estado basal), cuando el primer potencial de ionización del átomo espurreado es menor que la energía del átomo metaestable.

TABLA 2.2(a):

Energía Metaestable de Átomos Neutros y su Tiempo de Vida

ESPECIES	ENERGIA METAESTABLE (eV)	TIEMPO DE VIDA (seg)
H ₂	11.86	LARGO
N ₂	6.16	0.9
N ₂	8.54	1.7×10^{-4}
O ₂	0.98	MUY LARGO
He	19.82	MUY LARGO
Ne	16.62, 16.71	LARGO
Ar	11.55, 11.72	LARGO
Kr	9.91, 9.99	-
Xe	8.31, 8.44	-

Ya que la energía metaestable de los gases nobles es mayor que el primer potencial de ionización de la mayoría de los átomos, este mecanismo puede producir una copiosa cantidad de iones que bombardean las superficies de los sustratos y/o retornar al blanco para causar autoespurreo. Es posible que algunos átomos espurreados puedan ser doblemente ionizados por este proceso. La cantidad de ionización Penning se incrementa con el aumento de la presión gaseosa.

B. Fuentes de contaminación por gases.

La principal fuente de impurezas gaseosas en un sistema de espurreo son los gases residuales (principalmente H_2O) dejados después del bombeo inicial, desorción de gases de las paredes de la cámara y de la superficie del blanco (gases adsorbidos cuando el sistema es venteado), gases ocluidos en el blanco, retroflujo de los fluidos de las bombas y fugas de vacío en el sistema. Para minimizar la condensación de gases en el blanco durante el venteo puede introducirse al sistema de enfriamiento de este agua caliente con una temperatura unos cuantos grados mayor a la de la temperatura ambiente. Las impurezas de los gases inertes pueden eliminarse haciendo pasar a estos por una esponja caliente de Ti antes de introducirse al reactor. Si el sistema tiene una válvula de garganta, es preferible colocar una trampa fría a un lado de la válvula para que los gases condensables (ej. H_2O) puedan ser extraídos con eficiencia.

C. Espurreo Reactivo. (1,10)

En el espurreo reactivo, el blanco es normalmente un metal puro, una aleación o una mezcla de especies que uno desea sintetizar en un compuesto por medio del espurreo en un gas reactivo o en una mezcla de gas reactivo e inerte. El gas reactivo es, o contiene, el ingrediente requerido para sintetizar el compuesto. Se ha utilizado un gran número de gases con este fin a partir de blancos metálicos o para mantener la estequiometría en la fase del depósito; algunos de estos gases son: aire, O_2 o H_2O (óxidos), N_2 o NH_3 (nitruros), O_2+N_2 (oxinitruros), CaH_2 (carburos), SiH_4 (siliciuros), HF o CF_4 (fluoruros), As (arseniuros), etc. Hay algunos problemas obvios de seguridad con algunos de estos gases.

La pregunta, en dónde son sintetizados los compuestos (en el blanco, en la fase gaseosa o en el sustrato) es la parte fundamental del entendimiento de los procesos de espurreo reactivo. Puede descartarse la idea de que las reacciones se llevan a cabo en la fase gaseosa, debido a que los iones no pueden ser neutralizados en esta. El calor liberado en una reacción química no puede ser disipado en una colisión de dos cuerpos. La conservación simultánea de momentum y energía requiere que la reacción se lleve a cabo en una superficie ya sea en el blanco o en el sustrato, o en ambos. A una presión parcial baja de gas reactivo a una tasa de espurreo alta, se ha establecido que casi toda la síntesis del compuesto ocurre en el sustrato y la estequiometría de este depende de la velocidad de llegada al sustrato tanto del vapor como del gas reactivo y bajo estas condiciones, la velocidad de remoción y/o de descomposición del compuesto es mucho más rápida que la velocidad de formación del compuesto en la superficie del blanco. Sin embargo, conforme se eleva al presión parcial del gas reactivo y/o disminuye la tasa de espurreo, se alcanza un límite en el cual la velocidad de formación del compuesto en el blanco excede la velocidad de remoción del compuesto en este. Para la preparación de compuestos por medio del espurreo reactivo utilizando blancos metálicos, este límite es normalmente acompañado por un agudo decremento de la velocidad de espurreo. Este decremento se debe en parte al hecho de que el compuesto tiene, generalmente, menores tasas de espurreo que los metales puros y parte a que los compuestos tienen mayores eficiencias a la emisión de electrones secundarios que los metales. Como resultado, más energía proveniente de los iones se utiliza para producir y acelerar más electrones secundarios. A una entrada constante de corriente se incrementa el flujo de electrones secundarios disminuyendo automáticamente el voltaje del blanco para ajustes de potencia fijos.

2.1.7. Depósito simultáneo con bombardeo iónico del sustrato y crecimiento de la película.^(9,10)

A. Plasmas, potenciales flotantes y polarizados.

La región luminosa de una descarga no puede considerarse como un verdadero plasma, ya que la concentración de iones y electrones no es

igual, pero las condiciones de plasma son aproximadas. Los substratos en una descarga pueden ser tratados como sondas en forma de planos flotantes. Cualquier cuerpo inmerso en una descarga, a menos que sea conductor y este aterrizado, adquirirá un potencial negativo con respecto a tierra. Esto se conoce como potencial flotante V_f . Este potencial surge debido a la alta movilidad de los electrones, a comparación de los iones en la descarga, así que más electrones que iones alcanzarán la superficie del substrato. Puede demostrarse que el potencial flotante está relacionado con la temperatura del electrón T_e y la masa de este m , así como la del ion M , en la descarga de la siguiente manera:

$$V_f = - (1/2q) k T_e \ln (nm / 2M)$$

donde q es la carga del electrón y k es la constante de Boltzman. FIG. 2.5.

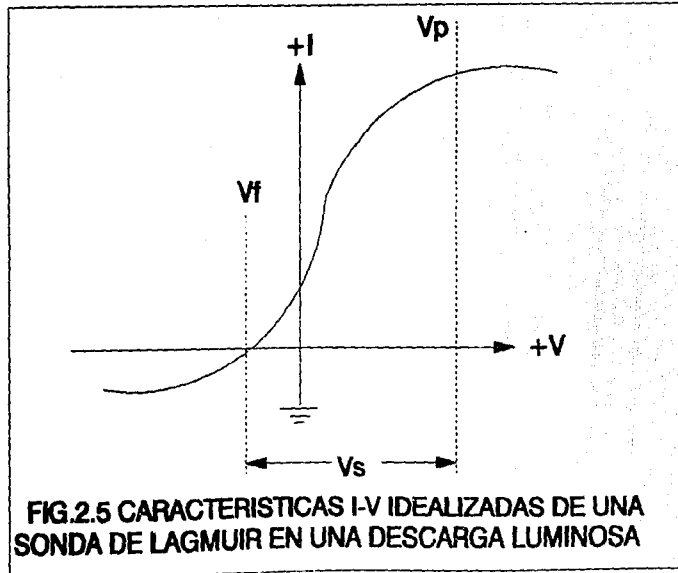
En el punto V_p , la sonda se encuentra al mismo potencial que el plasma. Idealmente, en este punto no hay campos eléctricos y las partículas cargadas migran hacia la sonda (substrato) debido a sus velocidades térmicas, y debido a la mayor movilidad de los electrones lo que es recolectado por la sonda principalmente es un flujo de estos. Bajo condiciones ideales, el potencial del plasma está dado por:

$$V_p = kT_i \ln (2/q_i)$$

donde T_i y q_i son la temperatura y la carga de los iones involucrados.

Las suposiciones hechas en la derivación de estas ecuaciones no son estrictamente válidas en las descargas (especialmente en presencia de campos magnéticos), pero proporciona una buena idea de lo que ocurre.

Hay tres consecuencias prácticas que se pueden observar, de la FIG. 2.5. Primero, los substratos normalmente se encuentran a un potencial negativo con respecto al plasma (esto es V_s). Si el substrato está aterrizado, V_s se reduce por una cantidad igual a V_f . Segundo, los substratos en un sistema de espurreo son raramente aterrizados. Si un substrato aislante es sujeto a un soporte aterrizado, la superficie del substrato adquirirá un potencial V_s , mientras que los alrededores tendrán un menor potencial, $V_s - V_f$. Esto conlleva a un bombardeo no uniforme cerca de los bordes del substrato, que a turno producirán espesores, composición y propiedades variables en función de la distancia al borde. La única excepción es el caso de un substrato



conductor en el cual va a depositarse una película conductora. Finalmente, ya que los voltajes del blanco y los sustratos son medidos relativos a tierra, la existencia de un potencial de plasma introduce un error sistemático, ya que el verdadero potencial es la suma del voltaje medido y V_p .

Excepto en el caso de que se desee limpiar las partes aterrizadas del sistema de espurreo, la aplicación de polarización positiva a los sustratos debe de evitarse, ya que estos producen elevados niveles de bombardeo a la superficie en contacto con la descarga pudiendo dañarlas.

Puede decirse que los sustratos en el espurreo casi siempre son sujetos a una polarización negativa (bombardeo iónico). Por consecuencia los sustratos son tratados como blancos. En algunos casos se desea maximizar ó minimizar el bombardeo de iones, y la polarización negativa puede controlar este aspecto.

El bombardeo de los sustratos no esta limitado a partículas cargadas. Partículas neutras con alta energía son reflejadas desde el blanco y/o generadas en la descarga por varios procesos de excitación y bombardean el sustrato. Claramente estas partículas no son afectadas por el potencial del blanco y el bombardeo de estas es imposible de eliminar por completo en la descarga de espurreo. En el proceso de chapeado iónico, estimaciones recientes indican que la contribución de bombardeo al sustrato por parte de los iones es de sólo 10 % y por partículas neutras energéticas 90%.

Debemos aclarar que el fenómeno discutido en esta sección es aplicable a los sustratos en cualquier descarga luminosa, aplicandose no solamente al espurreo, sino a todos los procesos de depósito y de ataque por descarga.

B. Incorporación y desorción gaseosa.

Durante el proceso de espurreo habrá incorporación de gas a la película en formación. La cantidad de este dependerá del voltaje del blanco, voltaje de polarización a los sustratos, distancia blanco-sustrato, presión del gas de espurreo, volumen atómico del gas inerte, temperatura el sustrato, campos magnéticos y geometría del sistema. La interrelación de estos parámetros da una gran variedad de resultados. Hay dos mecanismos por los cuales el gas puede ser

incorporado: los iones pueden ser neutralizados en la superficie del blanco y reflejados con una alta energía hacia los sustratos donde serán implantados; los iones pueden ser implantados debido a la polarización efectiva del sustrato.

1. Polarización del sustrato.

A bajos voltajes de polarización, hay insuficiente energía para implantar un gas, sin embargo, ocurre alguna desorción térmica de estos. A voltajes altos de polarización los gases tienden a desorberse.

2. Voltaje del blanco.

Se ha demostrado que hay atrapamiento de átomos energéticos neutros de gas espurreante que son reflejados desde la superficie del blanco. Se ha observado que bajos voltajes darán menos incorporación que altos.

3. Temperatura de sustrato.

Conforme se incrementa la temperatura del sustrato disminuye la probabilidad de que un átomo se adhiera a este. Esta temperatura incrementa la velocidad de reacción en el espurreo reactivo.

4. Presión.

El incremento de la presión disminuye la incorporación de gases. Un aumento en el contenido gaseoso con la disminución de la presión se debe al incremento en el potencial del plasma.

5. Geometría del sistema.

Efectos geométricos como la separación entre el blanco y los sustratos han mostrado que afectan la cantidad de gas incorporado a la película. Entre mayor sea esta distancia menor será la incorporación. En algunos casos el tamaño del blanco también puede afectar este fenómeno.

C. Estequiometría de las películas.

Para controlar la estequiometría de las películas muchas condiciones deben de ser controladas. El blanco mismo debe ser homogéneo. Esto es un problema en las aleaciones y mezclas cuyos constituyentes tienden a segregarse en patrones no definidos. La capa alterada debe de alcanzar un estado estable. No debe de producirse

difusión másica en el blanco. Si hay sublimación en este último, la composición debe de ser enriquecida en el componente que se sublima. Cuando se utilizan blancos con constituyentes gaseosos (ej. óxidos), la disociación química en el blanco debe de ser compensada con espurreo reactivo. El reespurreo preferente debe ser compensado por ajuste de composición en el blanco y/o por el espurreo reactivo. Los obturadores deben de ser polarizados al mismo potencial que los substratos durante el depósito para prevenir el reespurreo transitorio que cambia la composición de las primeras monocapas de la película.

D. Propiedades físicas.

En ausencia de problemas de estequiometría, el reespurreo (del substrato) controlado por polarización ayuda a la producción de películas de alta calidad.

Algunas propiedades de las películas son: densidad de la película, propiedades eléctricas, magnéticas, adhesión, morfología superficial. En algunos materiales se ha observado variaciones en tamaño de grano, orientación cristalográfica preferencial, polimorfismo cristalino, etc. en función de los parámetros de preparación.

En general, un uso juicioso de la polarización de substratos es la herramienta más poderosa disponible en el espurreo para confeccionar las propiedades de la película. Para mejorar algunas propiedades se aplica alta polarización, mientras que para optimizar otras, el bombardeo al substrato debe de minimizarse.

En suma, hay tres efectos básicos durante el depósito por espurreo: 1. condensación del vapor energético, 2. calentamiento, 3. bombardeo por una gran variedad de especies energéticas. La suma de estos eventos debe de ser cuidadosamente controlada, y ya que son interdependientes, esto algunas veces es difícil.

2.1.8. Tasa y uniformidad de depósito.

También llamada tasa de acumulación, ya que existe una gran diferencia entre la tasa de llegada y de reespurreo de la película.

Para un material dado del blanco, la tasa y uniformidad de depósito son influenciadas por la geometría del sistema, voltaje del blanco, gas espurreante, presión de gas y potencia. Las tasas de depósito son linealmente proporcionales a la potencia, hasta un cierto límite, y

disminuyen con el incremento de la separación entre el blanco y los substratos. El gas espurreante afecta la tasa de depósito de la misma manera que afecta a la eficiencia de espurreo. Conforme la presión del gas aumenta, la corriente de descarga aumenta, incrementando la tasa de acumulación, pero la devolución del material al blanco por retrodispersión aumenta también, disminuyendo la acumulación. Esto luego se complica en algunos casos debido al incremento de ionización Penning a altas presiones que incrementa el depósito debido al auto-espurreo.

La suma de todo esto nos lleva a un limitado rango de presiones gaseosas en el cual la tasa de depósito es máxima, y esto tiene que ser determinado empíricamente para cada aplicación. La presión óptima se encontrará en un punto entre algunos militorr y varias decenas de militorrs.

En general, para una presión dada habrá un óptimo de separación entre el blanco y el substrato, lo cual producirá una mejor uniformidad en los depósitos. Para blancos pequeños (<15 cm de diámetro) esta separación es pequeña (algunos centímetros), mientras que para blancos más grandes, la separación óptima puede ser considerable (10-20 cm). Los bordes del blanco, no importando de que material este hecho el escudo contra el espacio oscuro, representan un punto de gran uniformidad. Bajo condiciones ideales, la mejor uniformidad que se puede esperar es aprox 2-5% sobre una área concéntrica con respecto al blanco, pero aprox. 5 cm más pequeña que el diámetro del blanco. A menudo es peor que esta.

2.2. Espurreo Planar Magnetron. (4)

2.2.1. Introducción.

El proceso de espurreo planar magnetron surge de los modelos convencionales RF y DC FIG. 2.6. La única diferencia con estos es la adición de un magneto o imán permanente en la parte posterior del cátodo que da un efecto peculiar al proceso, pero todos los factores anteriores estudiados sobre descargas, polarización y efectos de diferentes parámetros como los gases y la potencia del blanco son aplicables a este. Nos basaremos únicamente a los parámetros afectados por la introducción de un campo magnético. Los magnetos son colocados de tal manera que las líneas del campo magnético sean paralelas a la

superficie del blanco formando un espacio cerrado. Hay variaciones en geometría, pero todos tienen en común este espacio o región cerrada donde el campo magnético es normal al campo eléctrico. Uniendo esta región, las líneas de campo magnético entran a la superficie del blanco. Idealmente, en el punto de entrada, las líneas son normales a la superficie del blanco.

El plasma o descarga (región de ionización) es restringido a una área adyacente a la superficie del cátodo por una o más regiones toroidales de atrapamiento de electrones, unidas por un campo magnético en forma de túnel.

2.2.2. Espurreo plano: Magnetron DC.

A. Configuración del sistema.

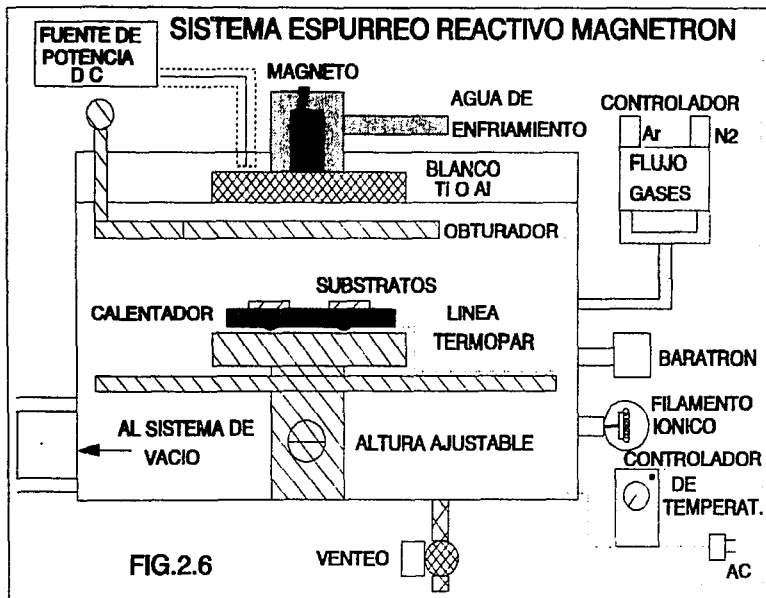
La geometría más simple es la que tiene un blanco en forma de disco, teniendo un plasma en forma de un anillo toroidal encarando y paralelo a una plataforma fija donde se colocan los substratos (ánodo).

1. Geometría del cátodo y el magneto.

Los arreglos de magnetos pueden variar substancialmente, la única limitante es que debe haber al menos una región cerrada donde las líneas de campo magnético sean paralelas a la superficie del cátodo. Se han utilizado combinaciones de magnetos y electromagnetos. Sin embargo estos últimos añaden complejidad al sistema (control de fuente de potencia, aislamiento y enfriamiento del electromagneto).

La máxima componente transversal del campo magnético frente al cátodo es del orden de 200 a 500 G.

Los materiales magnéticos apropiados son las ferritas de bario, aleaciones alnico, aleaciones de cobalto con tierras raras. Todos estos tienen altas fuerzas coercivas e inducción residual y no se desmagnetizan en circuito abierto, que es la situación normal en un cátodo magnetron. Las ferritas no se corroen lo que les permite ser colocadas dentro del medio enfriante en el ensamble del cátodo. Los magnetos de cobalto-tierras raras, aunque costosos se utilizan para el espurreo de materiales ferromagnéticos, en donde el cátodo debe de



estar magnéticamente saturado para alcanzar un campo más allá de la superficie del cátodo.

La elección del material del magneto determinará la geometría del polo. Idealmente, el campo magnético debe entrar y salir normal a la superficie del blanco, esto para impedir el espurreo de las orillas del blanco y maximizar la componente transversal del campo. Para el Espurreo Magnetron Planar PMS (Planar Magnetron Sputtering) es mejor tener dentro del sistema material magnético que material imantado ya que este último producirá pérdidas en el campo del magneto.

Las ventajas de los magnetos permanentes sobre los electromagnetos pueden resumirse en: No requieren de potencia DC, no producen calor adicional para disipar, menor peso y volumen para un campo magnético equivalente al de un electromagneto.

Las desventajas son: el campo no puede ser variado ni apagado, el blanco atrae continuamente basura magnética.

2. Escudos y aislamiento para el cátodo.

Son iguales que para el sistema de espurreo convencional ya descrito en la parte anterior.

3. Construcción del cátodo.

El material fuente debe tener un espesor de 3 a 10 mm, y este estará unido a una placa de respaldo que forma la pared del medio enfriante. El blanco debe de estar libre de cavidades y burbujas ya que a altas densidades de potencia y de erosión típicas del espurreo magnetron, ocurren fusiones locales y "escupido" de material del blanco cuando estas cavidades se encuentran al descubierto. Así mismo, los blancos deben de estar libres de esfuerzos en su estructura.

La placa de respaldo del cátodo no debe de ser ferromagnética y deben de tener buena conductividad térmica. La placa de respaldo y el sistema de enfriamiento debe estar diseñado para soportar la presión atmosférica más la presión del líquido enfriador sin deformarse, dado que la presión total puede exceder tres atmósferas. Como placas de respaldo se han utilizado acero inoxidable y cobre, pero el primero es un mal conductor térmico.

El enfriamiento en el espurreo PMS es crítico debido a la alta disipación de energía en el cátodo. En un espurreo convencional se estima que de un 55-70 % de la potencia enviada al cátodo es disipada en el medio enfriante.

El enfriamiento por medio de agua es el método más común para bajar la temperatura del cátodo, aunque es posible el uso de gas y aceite en el sistema. Los flujos del fluido enfriante son relativamente altos. El sistema de enfriamiento debe de ser diseñado para que no se den gradientes de temperatura mayores a 10 °C. Para mayor seguridad debe de usarse agua enfriada a una temperatura menor a la del ambiente. La conductividad eléctrica del agua debe ser lo menor posible para minimizar pérdidas de corriente a tierra cuando se aplica un máximo de voltaje.

Una de las desventajas del espurreo PMS es que el cátodo sólo se erosiona en la región donde el campo magnético es transversal a la superficie. Conforme el bombardeo procede, los iones bombardeantes son enfocados a una región estrecha donde se da un perfil de erosión en forma de V.

4. Anodos auxiliares.

Se utilizan estos en varias configuraciones para impedir el excesivo bombardeo iónico a los substratos. Una configuración es anodos en forma de anillos en la periferia del blanco y se forma entre estos la región el espacio obscuro.

5. Calentadores de substratos.

Son iguales a los usados en el método convencional de espurreo, ya descrito. Se utilizan calentadores de resistencia y radiantes.

B. Tasa de depósito.

Factores que determinan la tasa de depósito en PMS

Las tasas de depósito son determinadas en primer lugar por la densidad de corriente de iones al blanco, en segundo por la energía de los iones (voltaje). En la práctica, para el espurreo magnetron se ha encontrado que las tasas de depósito son directamente proporcionales a la potencia enviada al blanco. Los factores que determinan la tasa de depósito son la densidad de potencia en el área erosionada, tamaño del

Área erosionada, distancia blanco-substrato, material fuente y presión. Los siguientes parámetros son citados en orden de importancia, aunque algunos están interrelacionados, como la presión, densidad de potencia y tamaño del área erosionada. Después discutiremos la importancia de las propiedades mecánicas y térmicas del blanco ya que estas limitan la máxima tasa de depósito alcanzable.

Para una máxima tasa de depósito los substratos deben de encontrarse lo más cerca de la fuente. Los espacios típicos mínimos van de 5-7 cm. Para un proceso PMS estático, el espesor de la película no es normalmente uniforme.

Se ha definido la eficiencia de la tasa de depósito como la pendiente de la curva de la tasa de depósito contra la densidad de corriente:

$$Re = R \text{ (Å/min)} / P \text{ (W/cm}^2\text{)}$$

y esta se utiliza para optimizar las condiciones de depósito, arreglos de magneto, espacio entre el blanco y el substrato, etc..

La eficiencia de espurreo se incrementa para voltajes entre 300-800 V, que son comúnmente usados en el espurreo PMS. La tasa de depósito depende de la potencia debido a que un aumento en el voltaje produce un incremento en la eficiencia de espurreo. Para el espurreo PMS la tasa de depósito deberá ser proporcional a la potencia, pero ocurren desviaciones debido a la dispersión del material espurreado en la fase gaseosa, reemisión desde el substrato, presencia de gases ineficientes para el espurreo (como el H₂ que contribuye a incrementar la corriente iónica, pero no el espurreo).

La presión del gas de espurreo tiene menor influencia sobre la tasa de depósito para el espurreo DC PMS que para el espurreo convencional, y se explica de la siguiente manera. Conforme la presión del gas disminuye la resistencia efectiva del plasma aumenta, requiriendo un voltaje ligeramente mayor para mantener una densidad de corriente adecuada, entonces si graficáramos la tasa de depósito contra la presión manteniendo fija la corriente, encontraríamos que la tasa de depósito aumentaría conforme disminuimos la presión. Si ahora mantenemos fija la potencia y graficamos la tasa de depósito contra la presión encontraremos que la gráfica exhibe un máximo. La tasa de depósito puede ser disminuida debido a dos efectos: 1. el material espurreado es dispersado en la fase gaseosa, 2. cuando la presión es

muy baja y disminuye la eficiencia de captación de iones por el cátodo.

La descarga magnetron es una fuente eficiente para el espurreo; se ha estimado que la tasa de espurreo por Watt de potencia de descarga podría exceder el 60% del límite teórico. En comparación al espurreo convencional el espurreo PMS ha resultado 3 veces más eficiente en la velocidad de erosión.

Limitaciones de la tasa de depósito.

El factor más importante que limita la tasa de depósito es el máximo flujo de potencia que puede ser aplicado al cátodo sin causar su fractura, sublimación o fusión (si se utilizan blancos fusionables, entonces en la mayoría de los casos más que con espurreo tratamos con evaporación térmica).

C.Efectos en el sustrato.(1)

1. Bombardeo de electrones e iones.

En el espurreo convencional DC o RF, los electrones secundarios emitidos por el cátodo son acelerados a través del espacio oscuro, y a menos que el sustrato este protegido por escudos o por polarización negativa, bombardearan al blanco con casi toda su energía a un potencial equivalente al del cátodo. Se ha estimado para el espurreo RF, que del 5-10% de la potencia disipada en el sustrato, cerca del 60% es debida a los electrones. Para el espurreo DC, se ha estimado que el 40% de la energía es disipada en el sustrato y casi toda es transmitida por los electrones secundarios.

En el PMS los electrones secundarios son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el plasma, pero estos electrones están bajo la influencia de un campo magnético, lo que les dará una trayectoria curva del orden de un centímetro de radio, así que no podrán bombardear al sustrato directamente. Por medio de procesos de colisión e ionización el plasma se satura con electrones más o menos termalizados, teniendo energías de aprox 1eV. Estos electrones son captados por un ánodo adyacente a la región donde las líneas de campo magnético entran a la superficie del cátodo.

Se ha reportado que el uso a un ánodo rodeando al cátodo a un potencial positivo de 20 a 35 V reducirá la corriente de un sustrato

aterrizado a casi cero para un potencial catódico de -450V. Sin este ánodo la corriente será igual a la corriente de la descarga dividida entre las áreas de los substratos y las paredes del reactor. Un substrato no conductor o no aterrizado se cargará rápidamente a un potencial suficiente para prevenir posteriores bombardeos de electrones y entonces ocurrirá un bombardeo de iones positivos.

Si se aplica polarización negativa a los substratos, los iones son extraídos del plasma y atraídos hacia este produciendo un flujo considerable de iones en el substrato.

2. Bombardeo de especies neutras.

En el espurreo PMS existe un flujo significativo de átomos de alta energía reflejados del cátodo hacia los substratos, además de los átomos que arriban directamente del cátodo. El mismo proceso puede causar el bombardeo de átomos neutros con alta energía de los gases de espurreo y gases residuales. Los iones de las especies espurreadas pueden ser arrastrados al substrato y recombinarse con los electrones en la superficie de este liberando energía, este mecanismo producirá mayor movilidad superficial de los átomos depositados por espurreo PMS y podría lograr mejoras en las características de los depósitos.

D. Fuentes de potencia

1. Requerimientos

En el espurreo convencional DC el abastecimiento de potencia opera a un voltaje constante de entre 1000 a 3000 V y rara vez opera a densidades de corriente mayores de unos cuantos miliamperes por centímetro cuadrado. En contraste el espurreo PMS opera a potencias con voltaje constante de entre 300 y 700 V y corrientes totales de 25 A o mayores. La salida DC puede ser filtrada o no filtrada; la última puede presentar ventajas en algunas aplicaciones. La fuente de potencia PMS debe ser capaz de resistir altos voltajes transitorios generados por el plasma magnetron, así como arqueos (cortos) en mayor o menor medida, a lo largo del la superficie del cátodo y entre cátodo y tierra.

2. Arqueo.

Aunque el voltaje de operación del espurreo PMS es menor que el del espurreo convencional, el magnetron es más susceptible a varios tipos de arqueo (cortos). Esto es probablemente causado por la corriente de electrones a varios puntos adyacentes a los escudos protectores y a los ánodos. Los arreglos de escudos han sido copiados del proceso de espurreo convencional: modificaciones en los arreglos para la configuración magnetron sin duda reducirán los problemas de arqueo. Usualmente ocurre arqueo entre los puntos superficiales del cátodo, esto sucede en cátodos nuevos o las que han sido expuestos al aire, se cree que la causa de esto es el incremento de carga en áreas locales aislantes.

Los metales fácilmente oxidables como lo es el aluminio es muy propenso al arqueo superficial. El arque puede ser controlado de dos maneras: en el caso de blancos nuevos, el arqueo disminuye considerablemente si al inicio del espurreo la potencia se incrementa lentamente hasta que la superficie del blanco este limpia; en el caso de los arqueos superficiales estos pueden eliminarse haciendo pulsar al plasma (encendiendolo y apagandolo) por algún tiempo, a un bajo voltaje.

2.2.3. Aplicaciones.

Recubrimientos industriales.

El espurreo planar magnetron ofrece ventajas en el recubrimiento de grandes superficies y puede reemplazar ó complementar a los procesos por cañón de electrones para la metalización de películas plásticas, así como para recubrimientos antirreflectivos y barreras térmicas, y también para aplicación arquitectónica en vidrios estructurales. Las fuentes de depósito del PMS son ventajosas en aplicaciones de gran escala debido al tamaño del cátodo, los cátodos pueden moverse lado a lado o secuencialmente en maquinas de recubrimiento continuas, y pueden ser colocados de tal manera que produzcan depósitos en cualquier dirección. Otras aplicaciones incluyen recubrimientos decorativos sobre plástico, recubrimientos funcionales sobre plástico (recubrimientos antirreflectivos para lentes, metalización en video discos, etc.), recubrimientos anticorrosivos o resistentes a la abrasión sobre metales.

2.2.4. Conclusion.

El espurreo planar magnetron puede depositar películas metálicas sobre grandes áreas a tasas de depósito comparables a la evaporación por cañón de electrones sin el grado de calentamiento por radiación típico de las fuentes termales. Las tasas de depósito para películas dieléctricas son mayores a las producidas por espurreo RF, pero menores a las logradas por DQV (depósito químico de vapores); sin embargo es posible una mayor variación de materiales.

En el estado de desarrollo presente del espurreo PMS hay todavía muchas incógnitas que se van solucionando conforme la tecnología se desarrolla.

Los detalles de procesos competitivos industriales son patentados. lo mismo ocurre para la tecnología del PMS. Los desarrollos son viejos y obsoletos antes de su publicación, sin embargo, la diseminación de la información que inevitablemente ocurre, es para el beneficio de la industria en general.

2.3. CVD Asistido por Plasma (PACVD); CVD Aumentado por Plasma (PECVD) .11.10.10.20.20)

2.3.1. Introducción.

PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) es un proceso que ha sido recientemente desarrollado principalmente para obtener películas delgadas para aplicarse en los campos de microelectrónica óptica y energía solar. el proceso se ha expandido hacia otras aplicaciones como en películas para recubrimientos que actúan como barreras térmicas.

En el PACVD el depósito de sólidos sobre un sustrato se lleva a cabo mediante la iniciación de reacciones químicas en la fase gaseosa por medio de una descarga eléctrica o plasma.

Existen dos métodos en PACVD: Plasma térmico y Plasma frío. El primero se lleva a cabo a presión atmosférica, y aunque los electrones, iones y moléculas neutras de gas estén en equilibrio termodinámico forman un arco eléctrico en la fase gaseosa que crea un plasma en equilibrio. Este método es conocido como plasma térmico. En el plasma frío que opera a presión reducida, los electrones y en una menor extensión, los iones son mucho más energéticos que la totalidad de las moléculas en el plasma, esto conlleva a la formación de un plasma frío y que es un proceso fuera de equilibrio. Muchos de los procesos de PACVD operan bajo este esquema y no el de la técnica de plasma en equilibrio térmico.

La mayor ventaja del PACVD es que la temperatura de los sustratos es baja (<300°C), teniendo así, mayor poder de recubrimiento, adhesión y control del proceso. En lugar de la energía térmica, los electrones energéticos activan a los gases reactantes. Muchas de las favorables características del proceso se deben a lo anterior, y especialmente en situaciones en donde el sustrato/recubrimiento tiene una gran diferencia en expansión térmica, alta temperatura de fusión o alta temperatura de reacción; ej. depósitos de Si₃N₄ en sustratos de baja temperatura de fusión, como aluminio. Además, los sustratos con baja presión de vapor, o con estructura que se podría alterar, fluir, difundir o ser sujeta a una reacción química, como los polímeros que son inestables a altas temperaturas, son susceptibles de ser usados en el proceso de depósito de PACVD.

Otro punto a favor del PACVD es que es posible obtener altas tasas de depósito en comparación con otros procesos térmicos de CVD. Tiene un alto nivel de tolerancia para algunos de los parámetros de operación, aun cuando el equipo sea más complicado de ajustarse. PACVD ha sido comparado con otros procesos como DFV y DQV en aplicaciones de corrosión y desgaste mostrando propiedades similares en casi todos los casos.

El depósito de materiales puros por medio de PACVD es difícil excepto para los polímeros. Otra característica del proceso PACVD es que casi siempre los gases son atrapados en el depósito. Esta es una de sus mayores limitaciones, que se pueden convertir en una ventaja a veces, como en el caso del Si amorfo en donde la estructura de la película contiene inclusiones de H₂, mejorando notablemente las propiedades del material. Otra desventaja puede ser la fuerte interacción entre el plasma y la película creciente.

2.3.2. Técnica de PACVD:

A.General.

El sistema consiste en un plasma a baja presión sostenido por un campo eléctrico de alta frecuencia. La densidad de iones y electrones en dicho plasma va de 10^{10} - 10^{14} partículas por cm⁻³. La temperatura del gas normalmente se encuentra en el intervalo de 25- 300°C, pero la temperatura correspondiente a la energía de los electrones, en este, puede alcanzar 10^4 K. Se utiliza una presión baja, menos de 10 torr, para mantener una relación alta entre las temperaturas de electrones y las de los átomos de gas. La velocidad de formación de especies en la fase gaseosa esta relacionada con los parámetros como sigue:

B.Velocidad de formación de especies.

El coeficiente de velocidad de la formación de las especies en la fase gaseosa (i) es igual al producto de la densidad de electrones (ii) por la densidad de reactantes (iii), donde (i) es una función de la sección transversal de reacción y del promedio de energía de los electrones. Este último es difícil de medir, sin embargo, es una función de la fuerza del campo eléctrico dividido por la presión del gas, que son ambas medibles; (ii) y (iii) son respectivamente proporcionales a la densidad de potencia y al producto de la presión

del gas por la longitud de la columna experimental del plasma.

En el proceso ocurren colisiones entre las especies absorbidas en la superficie del sustrato sólido con los iones y los electrones del plasma. Los iones tienen una energía cinética de $10-10^3$ eV, que es una energía suficiente para producir una reacción química y por tanto la formación de la película. El impacto de iones incidentes da como resultado daño en la estructura de la película, también se dan fenómenos de espurreo y reacciones químicas inducidas por estos iones. Los electrones afectan de la misma manera excepto que tienen menor flux y momentum (menor masa).

El proceso de PACVD puede ser dividido en 4 secciones principales:

1. Producción del plasma.
2. Disociación y descomposición química de especies por colisiones.
3. El transporte cinético de la reacción.
4. El efecto químico en la superficie y la formación de la película.

2.3.3. El Plasma (u.s.s.s)

El PACVD adopta técnicas de descarga similares a las usadas en espurreo (sputtering), lámparas de fluorescencia y algunos tipos de descarga de lasers.

La descarga a radio frecuencia es la más comúnmente usada en PACVD. A bajas frecuencias (rango bajo de kHz) la emisión de electrones secundarios, de los electrodos, es necesaria para mantener la descarga del plasma. En el rango de frecuencias de MHz, una cantidad suficiente de electrones gana energía del campo eléctrico, para ionizar moléculas de gas y mantener la descarga. La disipación de la energía de los electrones se lleva a cabo por medio de colisiones inelásticas y efectos de disociación molecular.

El PACVD se diferencia del espurreo en que los gases que emplea usualmente contienen moléculas poliatómicas con bajos potenciales de ionización, a diferencia del sputtering que utiliza argón. Además, utiliza mayores presiones de 0.1-1 torr (en el sputtering 0.005-0.01 torr) para dar mayores frecuencias de colisión y trayectorias medias libres más cortas para las especies en el plasma.

2.3.4. Reacciones Químicas.

El PACVD se caracteriza por su habilidad de descomponer a los reactantes que son mantenidos dentro de la columna de la descarga y que en condiciones normales permanecerían estables sin reaccionar. La disociación producida por las colisiones de electrones energizados con las otras especies en el plasma es el mecanismo principal de descomposición. El resultado de estas colisiones es la ionización y la disociación de especies seguida por un incremento en la velocidad de reacción. Las velocidades de reacciones llevadas a cabo en estas condiciones son más rápidas que las que se efectúan en una reacción química normal, aún a muy altas temperaturas.

Se ha mencionado que los productos de PACVD raramente carecen de inclusiones como gases u otras substancias que son producto de las reacciones llevadas a cabo en el plasma. Esto ilustra que las energías de disociación y la energía de enlace pueden ser usadas, si se dispone de suficiente información detallada, para predecir la tendencia de la reacción, su velocidad y la calidad de los depósitos de PACVD. Otros parámetros como la constante de equilibrio, energía libre o entropía, que son normalmente valiosas en el equilibrio son consideradas inválidas para las reacciones en el PACVD que son en estado de no equilibrio.

2.3.5. Cinética del PACVD.

La cinética de transporte del PACVD es comparable a la del DOV de baja presión. Sin embargo, las reacciones superficiales, y los conceptos de capa límite y difusión, sólo pueden ser usados con severas limitaciones, ya que los reactantes son producidos por la descarga del plasma a través de fragmentos de disociación.

El concepto de un flujo lento, laminar y viscoso puede ser aplicado en el PACVD, pero el estudio de la trayectoria libre media de las moléculas del gas en una pequeña fracción de milímetro, hace que el concepto de este tipo de flujos sea de poca utilidad. Las condiciones de turbulencia o convección no son aplicables a la configuración de sustrato/depósito/reactante. El factor dominante en la cinética de las reacciones en PACVD es la distribución espacial de los radicales libres producidos en la descarga. Además, no hay mucha información

disponible acerca de la química de la descarga en plasmas asociada a fenómenos de absorción-desorción de especies.

2.3.6. Efecto Superficial.

La formación de la película se lleva a cabo por la adsorción de radicales neutrales y su enlazamiento para dar lugar al crecimiento de película. El sustrato no es el único recipiente. Hay un desperdicio de producto en todas las superficies.

La temperatura del sustrato puede disminuir dicho desperdicio y también minimiza la incorporación superficial de materiales ajenos a la película, como gases atrapados en la estructura. En general, una mayor temperatura produce una buena densidad de película y una mayor estabilidad química de la misma.

El bombardeo de electrones, fotones y iones puede producir efectos de calentamiento locales. Pero ni los electrones ni los fotones causan tanto daño como lo hacen los iones y las especies neutrales energéticas. Los electrones tienen la misma energía tanto en el plasma como en la superficie del sustrato. Pero los iones y neutros energéticos pueden bombardear con la suficiente energía y velocidad como para producir espurreo (sputtering), es decir, erosión de la película.⁽⁸⁾

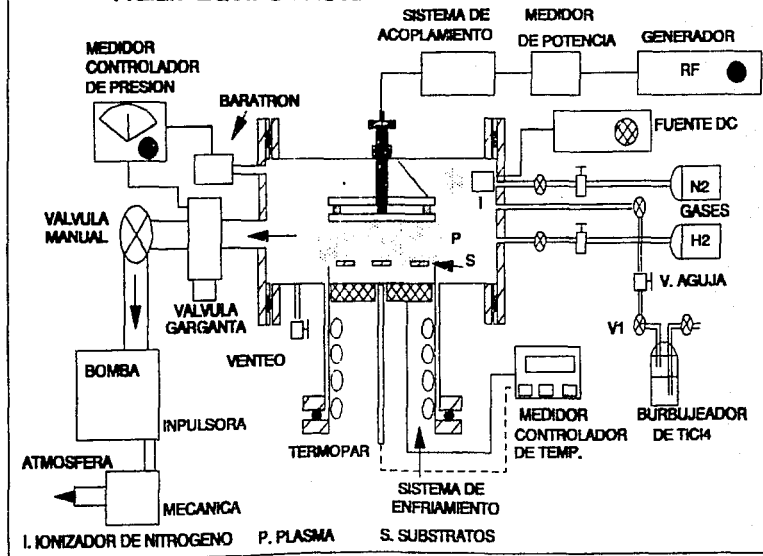
2.3.7. PACVD Tecnología de producción.

A. Diseño de Reactores.

El PACVD utiliza sistemas convencionales para controlar el flujo, la temperatura y la presión de gases en los equipos. El equipo estandar para la producción utiliza el modelo de electrodos de placas paralelas, y Los reactores se categorizan según el patrón de flujo de gases adoptado, por ejemplo flujos radiales o flujos longitudinales FIG. 2.7.⁽²⁾

En el esquema de flujo radial el gas fluye desde la periferia de una placa circular aterrizada, sobre los sustratos que se encuentran en este y hacia afuera por el centro del reactor. Conforme el gas inicial es descompuesto en la descarga, la dirección de flujo es tal que el depósito ocurre en áreas decrecientes de la placa donde se colocan los sustratos. El patrón de depósito anterior es compensado por la geometría del área transversal efectiva que disminuye a través

FIG.2.7 EQUIPO PACVD



del canal de flujo, haciendo así más uniformes los depósitos en los substratos.

Los efectos del flujo son importantes para el control de la uniformidad de las películas, pero las condiciones de descarga del plasma son el factor dominante. La densidad del plasma es una función, también, de la posición radial en el reactor, incrementándose hacia el centro, debido a la fuga de electrones a las paredes del reactor. Como resultado, la velocidad de reacción se incrementa hacia el centro compensando por la reducida concentración de reactantes en esta zona.

Otros reactores utilizan el flujo longitudinal entre dos largas placas paralelas. Las placas son alternadamente positivas y negativas por un voltaje RF. Se pueden obtener depósitos uniformes manteniendo una descarga uniforme a un nivel de potencia baja. Aparentemente, la operación a baja potencia resulta en una tasa de depósito limitada por la densidad de potencia en lugar de la concentración de gas.

B. Unidad de Potencia para la Descarga.

Los reactores de plasma CVD varían en el empleo de frecuencias de descarga desde 50kHz hasta 13.6 MHz (banda de frecuencia industrial), aunque actualmente hay equipos que utilizan niveles hasta de GHz. Un sistema de acoplamiento es necesario para acoplar la potencia RF a la descarga. A altas frecuencias, el sistema de acoplamiento consiste en una red L-C con componentes ajustables - mientras que a frecuencias más bajas se unen a través de transformadores. Los sistemas de alta frecuencia usualmente requieren de reajuste con cambios de presión y potencia; las uniones de impedancia de baja frecuencia son menos sensibles a cambios en la descarga, pero sólo en un cierto rango de condiciones de operación para un sistema dado de acoplamiento. Si se desea polarización dc en el electrodo energizado, el cople eléctrico final al electrodo debe de hacerse por medio de capacitores. El electrodo de los substratos puede ser flotado o aterrizado a la misma placa del substrato o a un contra electrodo con los substratos. Estos factores pueden determinar la cantidad del bombardeo iónico visto por la película.

C.Requerimientos de Vacío.

La presión de operación se encuentra en el rango de los vacíos moderados, 0.1 a 5 torr. Esto no es un alto vacío, pero usualmente se requieren altas velocidades de bombeo (100 a 5000 lit./min) en orden de alcanzar estas presiones a valores razonables de flujo. Bombas tipo impulsora (Roots) apoyadas por bombas de vacío mecánicas es lo más común. Muchos de los gases usados en el PACVD son inflamables o tóxicos y para el manejo de estos es necesaria la instalación de quemadores u otro sistema especializado a la salida de las bombas para neutralizarlos.

En algunos casos, cuando la aplicación de la película es muy especializada, se requieren de altos vacíos para asegurar que el reactor no tenga fugas, y para minimizar la cantidad de gas atmosférico en el reactor. La presencia de pequeñas cantidades de O_2 , N_2 , o H_2O puede afectar fuertemente las propiedades de los depósitos. Estos sistemas de alto vacío consisten de bombas turbomoleculares, de difusión o impulsoras (Roots) apoyadas por bombas mecánicas.

CAPITULO III

CONDENSACION

NUCLEACION

CRECIMIENTO

CONDENSACION NUCLEACION Y CRECIMIENTO DE PELICULAS. (2, 3, 30)

3.1. Introducción.

Es bien sabido que las propiedades de las películas pueden ser muy diferentes a las del material que recubren, especialmente si la película es muy delgada. Estas propiedades anómalas se deben a la peculiar estructura de la película, y esta estructura se debe a los procesos que ocurren durante la formación de la película. Las películas delgadas se preparan por medio del depósito del material, átomo por átomo, sobre el sustrato. Ejemplos, son la condensación de un material para dar una película sólida o líquida, o el enchapado externo de una película a un metal a partir de una solución por medio de electrólisis, tales procesos de depósito envuelven una transformación de fase y la formación de una película o depósito, estos fenómenos son estudiados por la termodinámica y la cinética de las transformaciones de fase.

El proceso más entendido de las transformaciones de fase, es la condensación de la fase vapor. La producción de películas por depósito en vacío, o por una reacción en estado vapor, en un sistema de flujo gaseoso, son los procesos prácticos más importantes en el área de los recubrimientos por condensación y es el tema del presente estudio.

La condensación significa simplemente la transformación de un gas en un líquido o en un sólido. Termodinámicamente, el único requerimiento para que la condensación ocurra, es que la presión parcial del material que formará la película, en la fase gaseosa, sea igual o mayor que la presión de vapor en la fase condensada a esa temperatura. Sin embargo, esto es cierto solo si la condensación toma lugar en el material de la película que ya se condensó o en un sustrato del mismo material. Generalmente, el sustrato tendrá una naturaleza química diferente al de la película. Bajo estas condiciones existirá una tercera fase, llamada fase adsorbida, en la cual los átomos del vapor serán adsorbidos en el sustrato, pero que todavía no estarán combinados con otros átomos adsorbidos.

La condensación se inicia con la formación de pequeños cúmulos, a través de la combinación de muchos átomos adsorbidos. Estos cúmulos, son llamados núcleos, y la formación de estos cúmulos es llamada

nucleación. Ya que las partículas pequeñas tienen una mayor presión de vapor que el grueso del material bajo las mismas condiciones (ecuación de Gibbs-Thomson), se necesitará una relación de sobresaturación mayor que la unidad para que la nucleación ocurra. El proceso de agrandamiento del núcleo se llama crecimiento, y este dará lugar a la formación final de una película coherente. Frecuentemente la nucleación y el crecimiento ocurren simultáneamente durante la formación de la película.

Más aún, no es suficiente considerar el proceso de condensación como una simple llovizna al azar de bolas de corcho pegajosas sobre el sustrato y que se adhieren donde caen. Mejor dicho, habrá suficiente movilidad superficial de aglomerados en el sustrato para promover la formación de islas (conjuntos de cúmulos) bien definidas de material para la formación de la película sobre el sustrato. Después de la etapa de nucleación, estas islas coalescen para formar una película continua, pero esto ocurrirá después de que se haya formado en el sustrato un espesor de varias monocapas del material a depositar.

3.2. Teoría de la Nucleación.

A. Incidencia, adsorción y acomodamiento térmico.

En todas las teorías de nucleación de películas, la etapa inicial es el impacto de las moléculas de vapor sobre el sustrato. Después, las moléculas de vapor pueden adsorberse o adherirse permanentemente a la superficie del sustrato. Las moléculas pueden también adsorberse y reevaporarse en un tiempo finito ó pueden rebotar fuera del sustrato como lo hace la luz en un espejo. En general, los átomos del vapor llegan a la superficie con energías mayores a kT donde T es la temperatura del sustrato y k es la constante de Boltzmann. Pueden suceder dos eventos, que el átomo del vapor se equilibre térmicamente con el sustrato y se adsorba ó que este rebote sin ceder toda su energía incidente al sustrato. Para el último caso, el coeficiente de acomodamiento térmico se define como:

$$\alpha_T = \frac{E_v - E_a}{E_v - E} = \frac{T_v - T_a}{T_v - T}$$

será menor a la unidad. En donde,

E_v = energía cinética incidente del átomo del vapor

E_a = energía del átomo desorbido antes del equilibrio con el sustrato

E = energía del átomo desorbido después de que ha alcanzado el equilibrio con el sustrato

T_v, T_a, T_s las correspondientes temperaturas.

Investigaciones teóricas recientes indican que para un átomo caliente que se impacta contra una red cristalina unidimensional, el coeficiente de acomodamiento será menor que la unidad, solo si la energía incidente es mayor que 25 veces la energía necesaria para la desorción después de establecerse el equilibrio térmico con el sustrato. Se predice también que la probabilidad de un acomodamiento térmico completo, en $\alpha=1$, se incrementa si la relación entre las masas de átomos que chocan contra la superficie y la de los átomos de la red cristalina, es grande.

Para el caso de una red tridimensional en el sustrato, se ha estimado que el acomodamiento térmico es completo si E_v es mucho menor que la energía necesaria para la desorción después de que se ha alcanzado el equilibrio térmico con el sustrato. Entonces, si la energía de activación para la desorción es, por ejemplo, 0.5 eV, el átomo incidente debería de tener a la llegada una energía equivalente a un exceso de temperatura de 6000 °K para que el acomodamiento térmico sea posible.

Ha sido reportado que el tiempo necesario para que un átomo incidente pierda toda su exceso de energía cinética y acomodarse térmicamente con el sustrato, es del orden de $2/\nu$, donde ν es la frecuencia de vibración de la red cristalina del sustrato. Entonces, el átomo impactado perderá toda su energía de exceso con unas cuantas oscilaciones de la red. Al parecer entonces, excepto por los átomos que inciden levemente o que lo hacen con muy altas energías, los átomos de vapor incidente se equilibrarán inmediatamente con el sustrato. En los tratamientos subsecuentes se asume un equilibrio térmico inmediato.

Una vez que las moléculas de vapor han alcanzado un cierto número o densidad de población en el sustrato se alcanza un estado estable y empieza la nucleación. La ausencia de nucleación implica que el flujo de moléculas incidentes de vapor se iguala con el flujo de

reevaporación de moléculas condensadas. El recubrimiento del sustrato por las moléculas de vapor adsorbidas n_s es por tanto una función de la tasa o velocidad de depósito,

$$n_s = \frac{R}{\nu_0} \exp \left(-\frac{\Delta G_{des}}{k T} \right) \dots \dots \dots (3.1)$$

donde,

ν_0 = frecuencia a la cual una molécula adsorbida intenta desorberse, y es entonces, igual a su frecuencia vibracional (aprox. 10^{14}seg^{-1}).

ΔG_{des} = energía libre de activación para el proceso de desorción.

R = tasa de depósito.

Tan pronto como el átomo incidente es detenido y $R \rightarrow 0$, entonces el recubrimiento del sustrato por los átomos adsorbidos se acerca a cero. El tiempo de residencia medio τ_a de una molécula antes de su reevaporación es

$$\tau_a = \frac{1}{\nu_0} \exp \left(\frac{\Delta G_{des}}{k T} \right) \dots \dots \dots (3.2)$$

La condensación de un depósito permanente no es posible, aún si la temperatura del sustrato es tan baja que la velocidad de reevaporación del material depositado a esa temperatura es insignificante, esto es, si la proporción de sobresaturación para el depósito de la película es mayor a la unidad. En contraste con la condensación ordinaria que procederá aún si la proporción de sobresaturación es ligeramente mayor a la unidad.

La condensación de depósitos permanentes ocurrirá aún a velocidades lo suficientemente altas de incidencia, ya que la interacción con los átomos ya adsorbidos no puede ser ignorada. Los átomos adsorbidos pueden migrar a lo largo de toda la superficie del sustrato, produciendo las colisiones con otros átomos ya adsorbidos o que se están incidiendo en ese momento, estas colisiones ocasionan la formación de agregados o cúmulos (conjunto de átomos unidos). Los agregados o cúmulos serán más resistentes a la reevaporación que los átomos aislados, debido al enlace entre ellos, esta energía para el enlace es proporcionada por la energía liberada en la condensación. La estabilidad de pequeños agregados o cúmulos, consistentes de pocos

Átomos, está determinada no solamente por la energía de condensación, si no también por la interacción entre estos agregados, esto es por que tales cúmulos tienen un menor número de vecinos que agregados grandes o que el grueso del material, y la mayor parte del tiempo tienen muy pocos o ningún vecino cercano. Lo anterior produce en los cúmulos un cociente superficie a volumen muy alto con lo cual se tiene una alta energía superficial, que hace a estos cúmulos menos estables. La mayoría de las teorías de nucleación postulan la existencia de un estado estable entre los monómeros que se difunden por toda la superficie, en un tiempo t_0 , chocando con ellos mismos con otros monómeros y con agregados de diversos tamaños produciéndose más agregados de diferentes tamaños según la interacción que hayan tenido estos monómeros. También se postula que una vez que los cúmulos han alcanzado un cierto tamaño crítico, ya no se disociarán en monómeros, y crecerán para formar agregados condensados más estables que en un principio.

Las dos principales teorías de nucleación, el modelo de Capilaridad y el modelo Atomístico, difieren en el modo de evaluar la energía de formación de estos cúmulos. Las características más importantes de ambos modelos se señalarán más adelante, haciendo especial énfasis en los descubrimientos más recientes. Existe un modelo adicional en el que se señala una mayor importancia al proceso de reevaporación de los cúmulos del sustrato.

B. Modelo de Capilaridad.

Este modelo postula esencialmente que para formar una fase condensada a partir de un vapor sobresaturado, se requiere de fluctuaciones en la energía libre para formar agregados que son estables, de la fase condensada. Además, existe la necesidad de superar la barrera de activación, a veces llamada barrera de nucleación. La existencia de la barrera hace que se requiera una sobresaturación mayor a la unidad para que la condensación tenga lugar.

1. El núcleo crítico.

El modelo de capilaridad predice que la energía libre de formación de un agregado condensado atraviesa por un máximo, esto es, el agregado tiene una estabilidad mínima con respecto a la disociación en la fase vapor conforme crece a través de su tamaño crítico. Este máximo en su energía libre aparece debido a la gran desproporción entre la superficie y el volumen de los pequeños agregados, tendiendo a disminuir su estabilidad y su energía de condensación; esta estabilidad se incrementa conforme el agregado crece en tamaño y su relación superficie a volumen se equilibra.

Para calcular el radio crítico, r^* , de un agregado de área superficial $4\pi r^2$ expuesta a la fase vapor, con una área de contacto $4\pi r^2$ entre el agregado y el sustrato y un volumen $\frac{4}{3}\pi r^3$, donde las a 's son constantes y r es la dimensión media lineal de los agregados, la energía libre total de un agregado con respecto a la disociación en la fase vapor como función del tamaño esta dada por:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{vc} - 4\pi r^2 \sigma_{vc} - 4\pi r^2 \sigma_{sv} \dots \dots \dots (3.3)$$

Aquí ΔG_v es la energía libre (negativa) de condensación del material de la película, en las mismas condiciones de sobresaturación en ergs cm^{-3} esta dada por

$$\Delta G_v = \frac{KT}{V} \ln \frac{R}{R_0(b)} \dots \dots \dots (3.4)$$

σ_{vc} (positiva) σ_{vc} (negativa o positiva), son las energías libres superficial (del condensado) e interfacial (entre el condensado y el sustrato) y σ_{sv} es la energía libre superficial del sustrato, todas en ergs por cm^{-2} . El término $4\pi r^2 \sigma_{sv}$ de la ecuación 3.3 entra debido a que el área libre del sustrato antes de la formación del condensado es igual a $4\pi r^2$, el cual desaparece cuando el agregado es creado, el volumen de una molécula de película es V . $R_0(b)$ es la velocidad de reevaporación de un monómero a la temperatura T del sustrato, la relación $R/R_0(b)$ es la proporción de sobresaturación.

Diferenciado:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 3azr^2 \Delta G_v + 2azr \sigma_{vc} + 2azr \sigma_{sc} - 2azr \sigma_{sv} \dots (3.5)$$

aquí se asume que la forma del agregado no cambia conforme este crece y, también que ΔG_v , σ_{vc} y σ_{sc} no cambian con el tamaño.

La energía libre del agregado es máxima cuando su tamaño es crítico, esto es $\partial \Delta G / \partial r = 0$:

$$r^* = -2 \frac{(a_1 \sigma_{vc} + a_2 \sigma_{sc} - a_2 \sigma_{sv})}{3 a_3 \Delta G_v} \dots (3.6)$$

La energía libre correspondiente a este tamaño:

$$\Delta G^* = \frac{4 (a_1 \sigma_{vc} + a_2 \sigma_{sc} - a_2 \sigma_{sv})^3}{27 a_3^2 \Delta G_v^2} \dots (3.7)$$

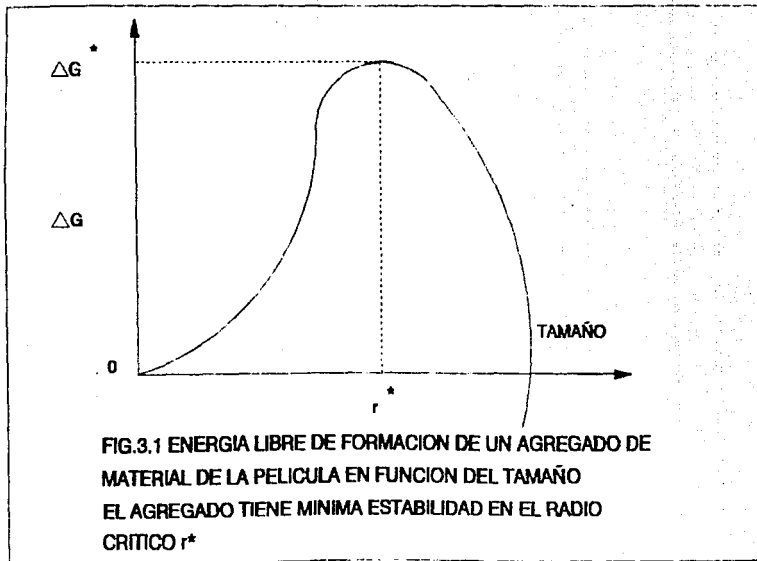
La dependencia de la energía libre con el tamaño de un agregado se muestra en la FIG. 3.1.

La condición de máxima energía libre correspondiente a una mínima estabilidad del agregado, será la del tamaño crítico del agregado r^* . Para valores de $r > r^*$, el término r^3 de la ecuación 3.3 predominará conduciendo a energías libres negativas y, por lo tanto, a agregados estables de radios o tamaños grandes. Si se adiciona un átomo a un agregado el tamaño crítico (núcleo crítico), se volverá de alguna manera más estable, y no se disociará en átomos simples, creciendo hasta formar una isla permanente. Por otro lado, si un átomo es removido de un núcleo crítico, por lo general se disociará. Para condensar un depósito permanente se deberán de crear agregados de tamaño crítico o mayores.

Para una capa esférica, consistente de un grupo de átomos arreglados de tal manera, de un núcleo de radio r , haciendo un ángulo de contacto con el substrato θ , las ecuaciones 3.6 y 3.7 se vuelven,

$$r^* = \frac{-2\sigma_{vc}}{\Delta G_v} \dots (3.6a)$$

$$\Delta G^* = \frac{4 \pi \sigma_{vc}^3}{3 \Delta G_v^2} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta) \dots (3.7a)$$



Si la energía libre superficial del núcleo es anisotrópica, su forma será un disco de forma circular de altura h . El número de monómeros en un cúmulo crítico está dado por

$$i^* = \frac{-\pi h \sigma_{cv}^2}{r (\Delta G_v + \Sigma \sigma / h)^2} \dots\dots\dots (3.6b)$$

donde σ_{cv} es la energía libre específica de borde del disco, y

$$\Sigma \sigma = \sigma_{cv} + \sigma_{sc} - \sigma_{sv}$$

la ecuación 3.7 se convierte ahora para un disco circular

$$\Delta G^* = \frac{-\pi h \sigma_{cv}^2}{\Delta G_v + \Sigma \sigma / h}$$

2. Velocidad de nucleación.

El núcleo crítico puede crecer a dimensiones supercríticas por medio de impactos directos e incorporación de la fase gaseosa, o por colisiones con monómeros que se difunden por la superficie del sustrato. Cuando una pequeña área del sustrato es cubierta por núcleos críticos, el mecanismo siguiente es uno de los más importantes, y este es el movimiento de los agregados por la superficie, que depende del coeficiente de difusión de los monómeros adsorbidos. La velocidad a la que un núcleo crítico crece, está dado por el número de núcleos iniciales por unidad de área y la rapidez con la cual los monómeros adsorbidos se unen al núcleo. Asumiendo un equilibrio metaestable entre los monómeros adsorbidos y los agregados de varios tamaños, se obtiene para una concentración de núcleos de tamaño crítico y despreciando pequeñas correcciones estadísticas, la siguiente relación:

$$h^* = h_i \exp \left[\frac{-\Delta G^*}{kT} \right] \dots\dots\dots (3.8)$$

Por otra parte la velocidad de incorporación, de monómeros adsorbidos, al núcleo, j , depende del número de átomos actualmente adsorbidos por unidad de área, frecuencia de salto y distancia de salto

$$j = C n_s v_0 \exp \left(\frac{-\Delta G_{ed}}{k T} \right) \dots \dots \dots (3.9)$$

donde C es una constante que contiene el tamaño del núcleo crítico así como factores geométricos, ΔG_{ed} es la energía libre de activación para la difusión superficial de los átomos adsorbidos (positiva). De las ecuaciones 3.1, 3.8 y 3.9 se puede expresar el número de agregados de tamaño supercríticos creados por unidad de área y tiempo como:

$$I^{\ddagger} = j n^{\ddagger} = C R \exp \left(\frac{\Delta G_{des} - \Delta G_{ed} - \Delta G^{\ddagger}}{k T} \right) \dots \dots \dots (3.10)$$

La ecuación 3.10 demuestra que I^{\ddagger} (llamado frecuencia de nucleación) es una función fuerte de la energización de la nucleación, así como de los parámetros de depósito. En la FIG. 3.2 se muestra la dependencia de la frecuencia de nucleación con la proporción de sobresaturación.

La ecuación 3.10 también indica que la probabilidad de que algún núcleo exista nunca será cero para cualquier velocidad de depósito de la película, no importando que tan baja sea esta, aunque su número sea tan bajo que no se pueda detectar. Debido a la dependencia que tiene la velocidad de formación de núcleos sobre los parámetros de depósito la velocidad de un núcleo por $\text{cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$ es tomada arbitrariamente como estandar para el inicio de la condición de condensación.

Para una capa de forma esférica del núcleo la constante C es:

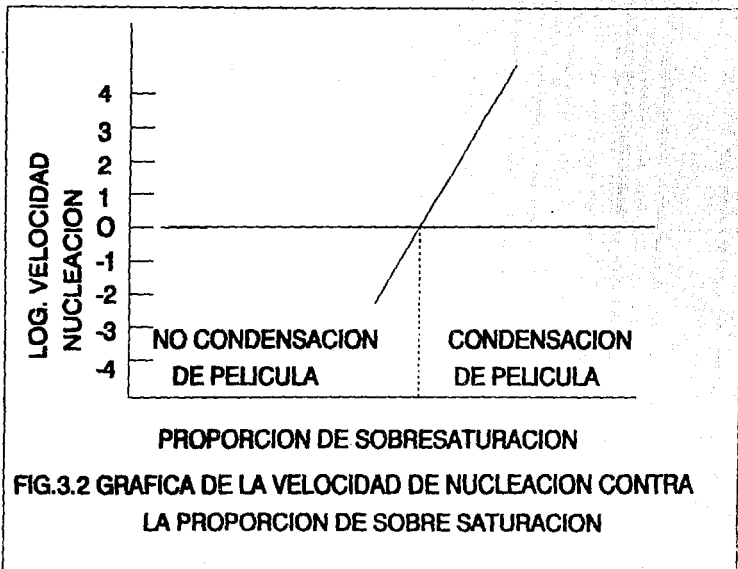
$$C = \left(\frac{\Delta G^{\ddagger}}{3 k T l^{\ddagger 2}} \right)^{1/2} a_0^2 \pi r^{\ddagger} \sin \theta N_0$$

donde,

l^{\ddagger} = número de monómeros en el cúmulo crítico,

a_0 = distancia de salto del monómero adsorbido (aprox. igual al parámetro de red del sustrato),

N_0 = densidad de adsorción de monómeros (aprox 10^{16} cm^{-2})



C. Otros Modelos de Nucleación.

Solo mencionaremos los modelos ya que un desarrollo de estos no es importante para el presente trabajo. Estos modelos son:

-Modelo del cúmulo pequeño de Walton y Rhodin.

-Modelos de Condensación.

-Modelo de la Formulación de Energías de Enlace.

-Comparación Termodinámica de los Modelos de Cúmulos Pequeños y el de Capilaridad.

La única intención de esta sección es dar una idea aproximada de la formación de la película.

D. Conclusión de los modelos.

Conceptualmente el modelo de capilaridad para la nucleación es el más sencillo de entender, y aún cuando este no da información cuantitativa acerca del tamaño del núcleo crítico, sí predice las varias dependencias del tamaño del núcleo y la velocidad de nucleación, a una temperatura de sustrato, flujo de impacto y naturaleza del sustrato. El modelo atomístico es casi igual al modelo de capilaridad, excepto que en el primero se pone énfasis en núcleos críticos muy pequeños. En particular este modelo predice que si el tamaño del núcleo crítico cambia, aunque sea por un solo átomo, con sobresaturación, se encontrará una discontinuidad en la curva de velocidad de nucleación contra la sobresaturación.

El modelo atomístico describe mejor la condensación de aquellos materiales que dan núcleos críticos pequeños, esto es, con una gran energía libre de condensación en el total del material o una muy alta sobresaturación. El modelo de capilaridad por otro lado, es propio para describir la condensación de materiales con baja energía libre de formación, o baja sobresaturación, donde el núcleo crítico es grande. En el límite de núcleos críticos grandes, los dos modelos se vuelven idénticos.

El fenómeno de condensación retardada o de coeficientes de adherencia menores a la unidad se debe a la reevaporación de los monómeros del área del sustrato no cubierta por núcleos y sus asociadas zonas de captura. Se ha pensado que este es debido a la existencia de barreras de nucleación, o sea, la necesidad de formar núcleos críticos de algún tamaño. Sin embargo, esto no es un

prerrequisito. La reevaporación de monómeros adsorbidos ocurrirá mientras estos no colisionen con otros monómeros adsorbidos, lo que lleva a un coeficiente de adhesión instantánea $\alpha < 1$ (que es la relación de la masa instantáneamente depositada y la velocidad de impactación sobre la superficie $dm/dt/M$, aún si la unidad mínima de condensado son dos átomos.

3.3. Consecuencias estructurales de la nucleación de películas.

En esencia, la teoría de la nucleación establece que habrá una barrera para la condensación de depósitos permanentes. Si hay una barrera de nucleación, entonces la película mostrará una estructura tipo isla en las etapas iniciales del crecimiento. Uno puede entender las consecuencias estructurales de la barrera de nucleación, por medio de la diferenciación de dos casos extremos: el primer caso, envuelve una barrera de nucleación muy grande, un núcleo crítico grande con una alta energía libre positiva de formación; y el segundo caso, para una barrera de nucleación muy pequeña, ya que el mínimo condensado existente consiste en dos átomos. Este último caso será descrito para la situación en que un cúmulo con dos átomos sea supercrítico. Ahora examinaremos la estructura de una película después de que se han depositado un espesor de algunas monocapas. Bajo el régimen de una gran barrera de nucleación, la película consistirá de algunos pocos agregados, pero de gran tamaño. Los agregados serán grandes debido a que su tamaño mínimo estable es grande, y hay pocos de ellos debido a que la frecuencia de nucleación es pequeña. Por otra parte, las películas formadas bajo el régimen de barrera de nucleación pequeña, consistirá de muchos pero pequeños núcleos o agregados, ya que el mínimo tamaño estable es pequeño y la frecuencia de nucleación es grande.

Una película consistente de una gran población de islas se volverá continua a un promedio de espesor relativamente bajo, ya que estas islas se tocan y crecen juntas en etapas tempranas del proceso de depósito. Por otro lado una película consistente en pocas islas grandes, tendrá una estructura de tipo islas persistente a un espesor grande de la película y debemos recordar que las islas son tridimensionales.

Aún cuando las islas se han unido para formar los granos de una

película continua, el efecto de la nucleación es aún persistente: altas barreras de nucleación darán una estructura de granos gruesos en la película, mientras que una barrera de nucleación pequeña dará una película de grano fino. Debemos destacar que los granos finos están formados por la coalescencia de muchos núcleos. Diferentes barreras de nucleación pueden causar cambios drásticos en la estructura de las películas delgadas y aún películas más gruesas pueden ser influenciadas por el fenómeno de la nucleación.

A. Dependencia de la naturaleza de la película y del sustrato.

Hay una fuerte dependencia entre el tamaño del núcleo crítico y la naturaleza del metal. La principal dependencia de i^* es en el término ΔG_v y para cualquier velocidad de depósito R , la razón de sobresaturación $R/R_0(b)$ (en este caso, en términos de las presiones de vapor equivalente) a la temperatura de sustrato T_s ; esta dada por el calor de sublimación del material de la película (ecuación de Clausius-Clapeyron). Ya que el calor de vaporización ΔH_v es la mayor parte del calor de sublimación, y está relacionado con el punto de ebullición por medio de la regla de Trouton $\Delta H_{vap} = 21 \text{ cal/mol deg.}$, se puede establecer que los metales con alto punto de ebullición tienen también un gran ΔH_{vap} y un ΔG_v grande (ec. Gibbs Helmholtz). Se espera que el tamaño del núcleo crítico disminuirá conforme aumenta el punto de ebullición del metal de la película. Para metales con alto punto de ebullición como W, Mo, Ta, Pt y Ni, el núcleo es estable aún si este es muy pequeño y de acuerdo con la ecuación 3.5, su estabilidad aumenta con el tamaño del núcleo, haciendo extremadamente desfavorable su reevaporación o la disociación. Para el caso de metales con bajo punto de ebullición como Cd, Hg, In, el núcleo debe de ser relativamente grande antes de que sea estable, y su estabilidad aumenta levemente con su tamaño, haciendo la reevaporación o la disociación más viables.

De la ec. 3.6 es evidente que cúmulos críticos grandes son requeridos si la energía superficial σ_{vc} del material condensado es grande, y si la energía superficial del sustrato σ_{sv} es baja.

B. El papel de la difusión superficial y la energía de enlace en el sustrato.

El tamaño del núcleo crítico es independiente de la habilidad de los átomos del metal de difundirse en la superficie del sustrato. Sin embargo, la velocidad de formación del núcleo crítico depende de la habilidad de los átomos adsorbidos de difundir y colisionar entre ellos. Si la energía de activación para la difusión superficial es muy grande, la distancia de difusión antes de la reevaporación será pequeña, y el núcleo crecerá con material recibido por impacto directo de la fase vapor.

La energía de activación para la difusión ha sido ampliamente estudiada para el caso de metales adsorbidos sobre metales. La energía de activación puede ser tomada aproximadamente como 1/4 parte de la energía de desorción a la fase gaseosa, E_a , por lo menos para metales sobre metales. Desafortunadamente casi nada se sabe acerca de la energía de activación para la difusión de los átomos adsorbidos sobre sustratos no metálicos, excepto, por supuesto, que esta nunca será mayor que la energía para la desorción.

La energía de enlace para los átomos aislados adsorbidos en el sustrato, E_a , es importante para la determinación de i^* y de ΔG^* . Mientras más fuerte sea el enlazamiento entre los átomos adsorbidos y el sustrato, más pequeño será el núcleo crítico y mayor la frecuencia de nucleación. Si el sustrato no es homogéneo y tiene zonas de energía de enlace variables para los átomos adsorbidos, se formarán núcleos críticos chicos en las zonas de enlace fuerte y a velocidades de nucleación mayores que en las zonas de enlace débil.

Un escalón en el sustrato es por lo regular una zona de enlace fuerte. En la FIG. 3.3, se muestra una alta densidad de pequeñas islas en la región donde se forma un fenómeno tipo escalera por hendiduras en forma de escalón en la parte A. La modificación superficial de un sustrato con una delgada capa de material con alto punto de ebullición, incrementa la energía de enlace de las capas subsiguientes de átomos adsorbidos con bajo punto de ebullición y esto también hace disminuir la barrera de nucleación, por tanto decrece i^* y ΔG^* .

La energía de enlace puede variar desde un débil enlace de Van der Waals de menos de unas décimas de eV, hasta un enlace metálico de varios eV. El caso más simple es la energía de enlace de un átomo metálico en la red de un cristal del mismo metal. Para dicho caso, la

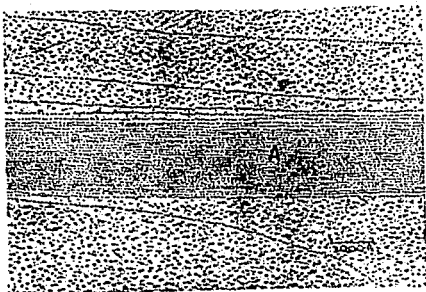


FIG.3.3 EN LA FIGURA SE MUESTRA UNA ELEVADA DENSIDAD DE ISLAS QUE NUCLEA EN LA REGION DE HENDIDURAS EN A.

energía de enlace puede ser relacionada con la energía de sublimación, ΔH_s , con un conocimiento de la estructura del metal y las interacciones con los vecinos más cercanos. La situación es más complicada con metales disímiles.

Muchas veces se forman enlaces químicos muy fuertes entre el sustrato y la película, un ejemplo puede ser el aluminio formando un enlace tipo óxido con un sustrato de vidrio, para tal caso, E_a es muy grande y la barrera de nucleación se reduce considerablemente.

C. El papel de la temperatura del sustrato y la velocidad de depósito.

La dependencia del tamaño del núcleo crítico con la temperatura puede ser obtenido diferenciando la ec. 3.6 con respecto a la temperatura. Asumiendo un sustrato inerte para que ΔG_{des} y σ_{sv} sean despreciables y haciendo la suposición de simplificación de que $\Delta G_{des} = \sigma_{vc} - \sigma_{vc} = 0$, entonces se obtiene, usando el modelo de capilaridad,

$$-\frac{1}{2} \left(\frac{\partial r^2}{\partial T} \right)_n = \frac{(a_1 + a_2) [\Delta G_v (\partial \sigma_{vc} / \partial T) - \sigma_{vc} (\partial \Delta G_v / \partial T)]}{3 a_3 \Delta G_v^2}$$

con valores típicos de $\sigma_{vc} = 1000$ erg

$$\frac{\partial \Delta G_v}{\partial T} = \Delta S_{vap} = 8.2 \times 10^7 \text{ erg/cm}^3 \text{ deg}$$

y

$$\frac{\partial \sigma_{vc}}{\partial T} = -0.50 \text{ erg/cm}^2 \text{ deg}$$

nos da

$$\left(\frac{\partial r^2}{\partial T} \right)_n > 0 \dots \dots \dots (3.11)$$

Mientras que $|\Delta G_v| < 1.64 \times 10^{11} \text{ erg cm}^{-3}$, lo cual será usualmente el caso si existe una barrera de nucleación.

Por consecuencia aumentando la temperatura del sustrato a una tasa de depósito constante, se incrementa el tamaño del núcleo crítico, más aún, una estructura de tipo isla persistirá hasta un promedio alto de

recubrimiento a comparación de lo que ocurre a bajas temperaturas.

Otra vez despreciando ΔG_{des} y σ_{sv} , la dependencia de la temperatura con la energía libre ΔG^{\ddagger} esta dada por:

$$\frac{1}{4} \left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial T} \right)_R = \frac{a_s^3 \sigma_{vc}^2 [3 \Delta G_v (\partial \sigma_{vc} / \partial T) - 2 \sigma_{vc} (\partial \Delta G_v / \partial T)]}{27 a_s^2 \Delta G_v^3}$$

$$\left| 2\sigma_{vc} \frac{\partial \Delta G_v}{\partial T} \right| > \left| 3 \Delta G_v \frac{\partial \sigma_{vc}}{\partial T} \right|$$

obteniendo

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial T} \right)_R > 0 \dots\dots\dots (3.12)$$

Debido a la dependencia exponencial de la frecuencia de nucleación sobre ΔG^{\ddagger} , la velocidad a la cual los agregados supercríticos son creados disminuirá rápidamente con el incremento de la temperatura. Esto significa, que a altas temperaturas de sustrato tomará mayor tiempo antes de que se produzca una película continua.

La dependencia de r^* y ΔG^{\ddagger} con la tasa de depósito es causada por el hecho de que ΔG_v es una función de esta tasa. De acuerdo a la ecuación 3.13, $-\Delta G_v$ se incrementa mientras que aumenta la velocidad de depósito, ya que las energías superficiales e interfaciales son independientes de la velocidad de depósito, y entonces tenemos

$$\left(\frac{\partial r^*}{\partial T} \right)_T < 0 \dots\dots\dots (3.13)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial R} \right)_T < 0 \dots\dots\dots (3.14)$$

Por lo tanto, incrementando la tasa de depósito da como resultado islas más pequeñas con una alta velocidad de formación de ellas. Esto significa que se formará una película continua a un promedio de espesor menor. Sin embargo, debido a la dependencia logarítmica de ΔG_v en R , un incremento en R por un factor de dos o tres no alterará

substancialmente r^* . Un cambio en R de varios ordenes de magnitud es necesario para causar efectos en el tamaño del núcleo crítico.

En esta sección hemos examinado el tamaño y la densidad de islas de metal que son formados en un sustrato en las primeras etapas del crecimiento, esto es, las primeras pocas monocapas del material de la película. La tendencia de formación de estructuras tipo isla se incrementa por 1. una alta temperatura de sustrato, 2. bajo punto de ebullición del material de la película, 3. bajas tasas de depósito, 4. fuerzas de enlace débiles entre la película y el sustrato, 5. alta energía superficial del material de depósito, 6. baja energía superficial del sustrato.

Inmediatamente después de la formación del núcleo crítico, este crecerá por medio de la adquisición de más átomos que migran sobre la superficie del sustrato en busca de una zona de alta energía de enlace. Si examinamos un depósito durante la etapa de formación de islas, el tamaño promedio de ellas es determinado, primero, por la cantidad de material depositado, segundo, por la densidad de núcleos con tamaño superior al crítico. Tan pronto como las islas crecen hasta un tamaño suficiente para encontrarse, ellas forman un borde de grano o coalescen para formar un solo grano. Este último proceso ha sido observado por microscopía electrónica, y es ayudado por una alta temperatura de sustrato y orientaciones de cristales estrechamente alineadas de las islas que se le unen. Las varias etapas del crecimiento de la película, de una estructura de isla a una película continua, se examinan en la siguiente sección.

3.4. Las cuatro etapas del crecimiento de las películas.

La secuencia general de las etapas de nucleación y crecimiento para formar una película continua, la cual emerge de la teoría de la nucleación y de observaciones de la microscopía electrónica. Las etapas son como sigue:

1. Formación de los monómeros adsorbidos.
2. Formación de los embriones subcríticos de varios tamaños.
3. Formación de los núcleos de tamaño crítico (etapa de nucleación)
4. Crecimientos de estos núcleos a dimensiones supercríticas con la resultante reducción de los monómeros en la zona de captura

alrededor de ellos.

5. Concurriendo con la etapa 4, habrá nucleación de cúmulos en áreas no agotadas de monómeros.
6. Los cúmulos se tocan y coalescen para formar nuevas islas ocupando áreas menores que la suma de las originales individuales, exponiendo superficie fresca de sustrato.
7. Los monómeros son adsorbidos en las áreas nuevas, dando lugar a nucleación secundaria.
8. Grandes islas crecen juntas, dejando canales u orificios de sustrato expuesto.
9. Los canales u orificios se rellenan vía nucleación secundaria para dar una película continua.

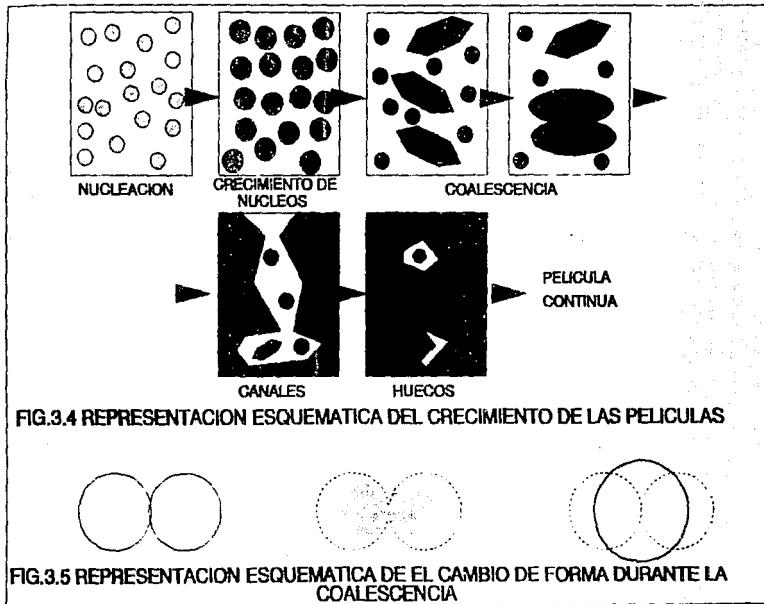
Algunas de estas etapas se muestran en la FIG. 3.4. Algunos autores consideran cuatro etapas de crecimiento de la película: nucleación, formación de islas, coalescencia de islas, formación de canales y formación de la película continua. En las siguientes secciones describiremos con más detalle las etapas de crecimiento de las películas.

A. Etapa de islas.

Cuando un sustrato bajo impacto de monómeros condensados se observa en un microscopio electrónico, la primera evidencia de condensación es la aparición repentina de núcleos de tamaños más o menos uniformes. El núcleo más pequeño detectable tiene un tamaño aproximado de 20 a 30 Å. Se ha encontrado también que el crecimiento de un núcleo es tridimensional, pero el crecimiento paralelo a la superficie es mucho mayor que aquel normal a esta. Probablemente esto es, por que el crecimiento ocurre en mayor medida en el plano, debido a la difusión superficial de los monómeros sobre el sustrato, habiendo menor aporte de material por impacto directo de material condensado desde la fase vapor. Para Ag o Au condensado en un sustrato de MoS₂ mantenido a 400°C, la densidad de núcleos inicial es de $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, y la mínima distancia de difusión es de 500 Å.

B. La Etapa de Coalescencia.

La FIG. 3.5 ilustra la manera de coalescer de dos núcleos redondos. La coalescencia ocurren en menos de 0.1 seg. para núcleos pequeños y



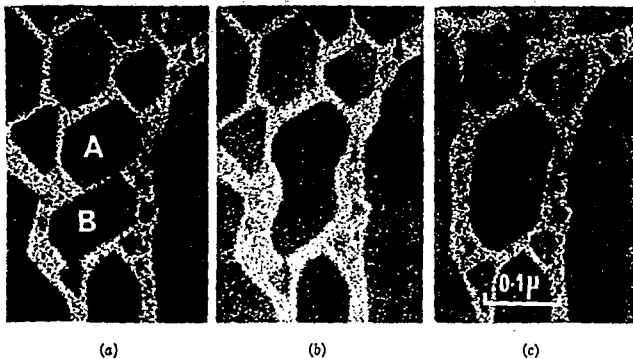
es caracterizada por la disminución de área total del núcleo proyectada sobre la superficie del sustrato (y con un incremento en la altura del núcleo). Los núcleos que tienen una estructura cristalográfica bien definida antes de la coalescencia se vuelven redondeados durante el evento. La isla compuesta vuelve a tomar su estructura cristalográfica si se le deja el suficiente tiempo antes de interaccionar con sus vecinos. El perfil triangular de los cristales es característico de la etapa de nucleación; después de que la coalescencia ha tenido lugar se asume un perfil más hexagonal y frecuentemente contiene defectos. Una secuencia de microfotografías se muestra en la FIG. 3.6 donde las islas A y B han formado una isla compuesta que eventualmente se volverá a su forma cristalográfica.

El comportamiento tipo líquido que toma la coalescencia lleva al agrandamiento o expansión de las áreas no cubiertas del sustrato, dando como consecuencia nucleación secundaria entre las islas. Este efecto se vuelve notable cuando las islas primarias han crecido a cerca de 1000 Å y continua hasta que todos los huecos han sido llenados. Un núcleo secundario crecerá hasta que toque a un vecino, y si esto pasa cerca de una isla muy grande, el núcleo secundario coalesce rápidamente y se incorpora por completo a la isla grande.

Se ha utilizado la teoría del sinterizado de partículas esféricas para explicar los cambios de forma durante la coalescencia, así como las fuerzas motrices del proceso. La fuerza motriz para los cambios en configuración que ocurren durante el sinterizado es proporcionada por el cambio de energía superficial, debido a la formación de una región reentrante con una pronunciada curvatura en su base. El transporte de materia durante el sinterizado es posible por evaporación y condensación, difusión en volumen y difusión superficial.

La difusión en volumen y difusión superficial son los mecanismos principales para el transporte de masa durante la coalescencia. Sin embargo, toda la evidencia sugiere que el efecto de la difusión superficial es el predominante, cuanto mayor sea más pequeñas son las partículas involucradas.

La fuerza motriz para todos los comportamientos tipo líquido es el resultado de la reducción en energía superficial, y si la energía superficial fuera independiente de la orientación cristalina, esta actuaría para reducir el área superficial al mínimo. Las observaciones



**FIG. 3.6 MICROFOTOGRAFÍAS ELECTRONICAS
SUCESIVAS QUE MUESTRAN EL CAMBIO DE
FORMA DE LAS ISLAS DURANTE Y DESPUES
DE LA COALESCENCIA A)0s, B)1 A 2s Y C)60s.**

han mostrado que después de que haya tomado lugar una reducción en la energía superficial en la coalescencia, una reducción adicional ocurre a través de la formación de planos preferenciales de unión, llevando a la formación de una estructura de tipo islas con una bien desarrollada cristalografía. Estas formas cristalográficas luego se redondean cuando dicha isla coalesce. Esto puede entenderse en términos de una caída en la configuración de mínima energía, conforme dos islas vecinas se tocan y permiten un rápido intercambio de átomos entre ellos. También puede esperarse que las esquinas de islas triangulares y hexagonales sean las más efectivas fuentes de átomos móviles, así que tenderán a redondearse rápidamente para impedir la fuga de material por estos puntos.

Las etapas iniciales de la coalescencia aún en islas muy grandes ocurre en tiempos muy cortos, una isla la cual se ha recién acabado de formar por coalescencia continua cambiando de forma a lo largo de un periodo considerable de tiempo. Su área también cambia durante y después del proceso de coalescencia. Así, una gran reducción en el área total del recubrimiento del sustrato ocurre en unos segundos, después de lo cual se da un gradual incremento de esta área. Conforme la coalescencia empieza, ocurre una reducción del área de las islas conjuntamente con un incremento de altura de las mismas; esto reduce la energía total superficial. Si los valores relativos de las energías superficiales fueran tomados en cuenta tanto del depósito como del sustrato, así como la energía interfacial entre estos, una isla tendría una forma de mínima energía con una cierta relación de altura a diámetro. La FIG. 3.7 muestra el cambio de área de una isla compuesta durante y después de la coalescencia.

C. Etapa de Canales.

Conforme las islas crecen, hay una tendencia decreciente para que estas se vuelvan redondeadas después de la coalescencia. Grandes cambios en forma siguen ocurriendo, pero estos son limitados a las regiones inmediatamente vecinas, donde se están dando uniones de más islas. En consecuencia las islas se vuelven elongadas y se unen para formar una estructura continua, en la cual el material de depósito es separado por largos, irregulares y estrechos canales con anchuras de 50 a 200 Å (FIG. 3.8 a). Conforme el proceso de depósito continua,

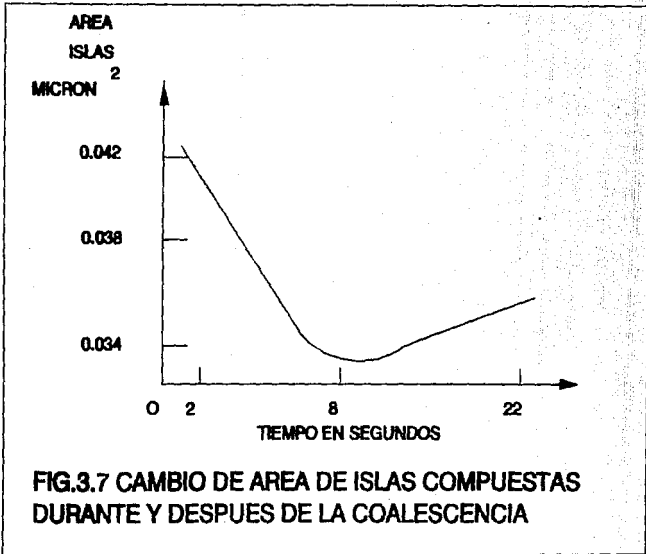
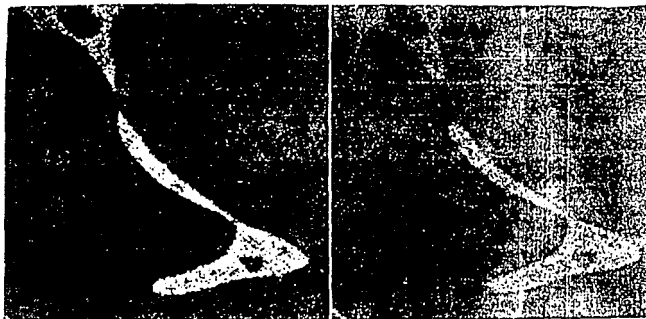


FIG.3.7 CAMBIO DE AREA DE ISLAS COMPUESTAS DURANTE Y DESPUES DE LA COALESCENCIA



(a)

(b)



(c)

**FIG. 3.8 MICROFOTOGRAFIA ELECTRONICA
MOSTRANDO EL LLENADO DE CANALES
A)0s, B)0.06s Y C)4s.**

nucleación secundaria ocurre en los canales, y los núcleos son incorporados en las islas vecinas conforme crecen y tocan los lados de los canales. Al mismo tiempo los canales son puenteados en algunos puntos y se llenan rápidamente de una manera de comportamiento líquido. Una secuencia de esto se muestra en la FIG. 3.8.

Eventualmente, la mayoría de los canales son eliminados y la película se vuelve continua, pero contiene muchos huecos de forma irregular y pequeños. Nucleación secundaria ocurre dentro de estos huecos, y el núcleo creciente es incorporado (comportamiento tipo líquido) en las regiones continuas de los depósitos. Los huecos contienen muchos núcleos secundarios que coalescen unos con otros para formar islas secundarias que tocan las paredes del hueco y coalescen con la película principal para dejar un hueco limpio más pequeño. Hay más nucleación secundaria en estos huecos hasta que estos se llenan por completo.

El comportamiento líquido de los depósitos persiste hasta que la película completa es obtenida. En las etapas de canales y huecos, los núcleos o islas secundarios son empujadas a las regiones más masivas del material, y estos eventos se llevan a cabo en menos de 0.1s. Se puede observar el comportamiento líquido del proceso de llenado de canales, donde estos son puenteados y los frentes se mueven a lo largo del canal con velocidades de 1 a 300 A/s.

Es claro que el comportamiento líquido de la coalescencia de los núcleos y la eliminación de los canales son manifestaciones del mismo efecto físico, llamado, minimización de energía superficial de sobrecrecimiento por eliminación de regiones de alta curvatura de superficie.

D. Película continua.

Se dan considerables cambios en la orientación de las islas durante el crecimiento de las películas, particularmente durante la etapa de coalescencia. El mecanismo general de crecimiento de capas policristalinas es similar al de las capas epitaxiales, excepto por que los pares coalescentes de islas tienen una orientación relativa distribuida al azar. Se ha encontrado que ocurre cierta recrystalización durante la coalescencia, ya que el tamaño de grano de un depósito completo es grande en comparación con el promedio de

separación de los núcleos iniciales.

Por tanto, el tamaño de grano de una película completa es controlado por la recristalización la cual ocurre durante la etapa de coalescencia de núcleos o islas y no es solamente controlado por la densidad inicial de islas.

3.5. Incorporación de defectos durante el crecimiento.

Durante la etapa inicial del crecimiento de la película, cuando las islas son todavía estructuras pequeñas, se observa que son cristales individuales perfectos. Tan pronto como las islas son suficientemente grandes y se tocan, los bordes de grano y los defectos de la red son incorporados dentro de la película, a menos que las islas coalescan y formen un grano sencillo o individual. Este fenómeno se observa frecuentemente aún cuando los dos núcleos iniciales tengan orientaciones completamente diferentes. Aún en películas policristalinas ocurre un proceso de recristalización continuamente, por lo menos durante las etapas tempranas de formación de la película, resultando en un número de granos por unidad de área menor que la densidad inicial de núcleos. Tarde o temprano un gran número de defectos son incorporados cuando estos granos crecen juntos, aún cuando un cristal de la película crezca epitaxialmente. Usualmente se han estudiado películas monocristalinas, ya que dichas películas muestran sus defectos más claramente que las policristalinas. Los tipos de defectos observados en estas películas y el modo de su formación son probablemente típicos de los que se debiera encontrar en cualquier depósito evaporado, ya sea un monocristal o no, con la posible excepción de que existieran defectos de amarre (dislocaciones) y uniones gemelas de grano, los cuales se encuentran con mucho menor frecuencia en películas policristalinas de grano fino que en monocristales. Además el área de borde de grano es mucho mayor en las películas policristalinas.

A. Dislocaciones y Defectos menores.

El defecto más frecuentemente encontrado en las películas producidas por evaporación son las dislocaciones y se encuentran frecuentemente densidades del orden de 10^{10} a 10^{11} por cm^2 . La mayor parte de la información acerca de las dislocaciones en películas

evaporadas proviene de las investigaciones de microscopía electrónica sobre películas de metales FCC.⁽¹⁴⁾

Si se observa la aparición de dislocaciones durante el crecimiento de las películas, se encuentra que todas consisten en líneas pequeñas cortas que corren en forma lineal a través de las capas de metal, particularmente en películas muy delgadas. Para mayores espesores de película, hay evidencia de dislocaciones más largas corriendo paralelas al plano de la película. Mediciones de densidades de dislocaciones durante el crecimiento de la película se ha encontrado que la mayor parte de las dislocaciones son incorporadas durante la etapa de canales y huecos.

El mecanismo de desplazamiento de inconcordancias cristalinas es el responsable de las muchas dislocaciones en esta etapa del crecimiento de las películas. Una de las características de este mecanismo es que las dislocaciones se forman en los huecos en la película creciente. Es común encontrar que aún después del llenado de los canales, unos cuantos huecos pequeños (100 a 200 Å de diámetro) perduran en la película. Casi todos estos huecos contienen dislocaciones incipientes.

Se ha sugerido que los esfuerzos en las películas crecientes y su deformación plástica resultante, son los responsables de múltiples dislocaciones incipientes observadas en los huecos.

Los llamados defectos menores, los cuales son frecuentemente observados en los depósitos de películas por evaporación, y estos incluyen circuitos de dislocaciones y otros, todos ellos generalmente son atribuidos al colapso de vacancias.

Un gran número de vacancias pueden ser introducidos en las películas por evaporación durante la preparación de las películas, por dos medios: primero, cuando la temperatura efectiva, a la cual los átomos impactados son inmovilizados en la red cristalina, es considerablemente mayor a la temperatura del sustrato y segundo, las películas metálicas son frecuentemente formadas por una rápida condensación a la cual la capa de átomos depositada es cubierta por capas sucesivas de estos antes de alcanzar un equilibrio térmico con el sustrato, de esta manera muchas vacancias pueden ser atrapadas en la película. Estos defectos pueden ser removidos elevando la temperatura del sustrato, aumentando la movilidad de los átomos y

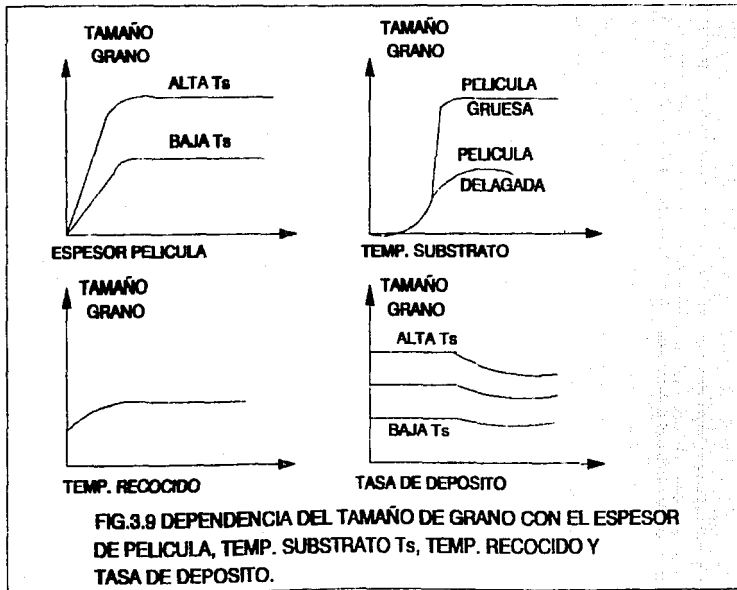
permitiendo escapar a las vacancias.

B. Bordes de grano.

En general, las películas delgadas policristalinas poseen una gran área de borde de grano, ya que el tamaño de grano es pequeño debido a su estructura. En el caso extremo de una muy baja movilidad superficial, el tamaño de grano no será muy grande en comparación con el tamaño del núcleo crítico. El tamaño de grano dependerá entonces de los parámetros de depósito así como de la temperatura de recocido.

En la FIG. 3.9 se muestra el comportamiento del tamaño de grano con la variación de los parámetros de depósito. El espesor de película juega un papel muy importante en la formación de la estructura de la película. En cada capa de película se repiten todos los fenómenos de formación que ya mencionamos y esto da lugar a la incorporación de contaminantes o estructuras disímiles entre las capas, produciéndose una estructura incoherente comparada con la capa anterior. Es así como granos nuevos nuclean sobre viejos con estructuras independientes.

Se esperan mayores tamaños de grano cuando la temperatura del sustrato o la de recocido se aumentan, ya que esto incrementa la movilidad superficial de los monómeros, permitiendo a la película disminuir su energía total superficial por medio de la formación de granos más grandes y por tanto disminuyendo el área total de bordes de grano. A una temperatura muy baja de sustrato, como la del helio líquido, los depósitos de los metales se encuentran todavía cristalinos, teniendo un pequeño pero finito tamaño de grano. Estructuras amorfas o de comportamiento líquido han sido obtenidas solo si una gran cantidad de impurezas son codepositadas para inhibir el crecimiento de grano. La dependencia con la velocidad de depósito es menos obvia, pero puede ser razonada en base a que los átomos de la película que se impactan en la superficie, aunque poseen una gran movilidad superficial, se vea obstaculizados o detenidos bajo subsiguientes capas de material por las altas tasas de depósito, antes de que la difusión de monómeros tenga lugar. Para que este último efecto ocurra debe de excederse un cierto mínimo en la tasa de depósito. Por debajo de dicha tasa, el crecimiento de grano es sólo limitado por la temperatura; por encima de este, el tamaño de grano disminuye más y más para tasas más altas.



C. Aspereza y Area Superficial.

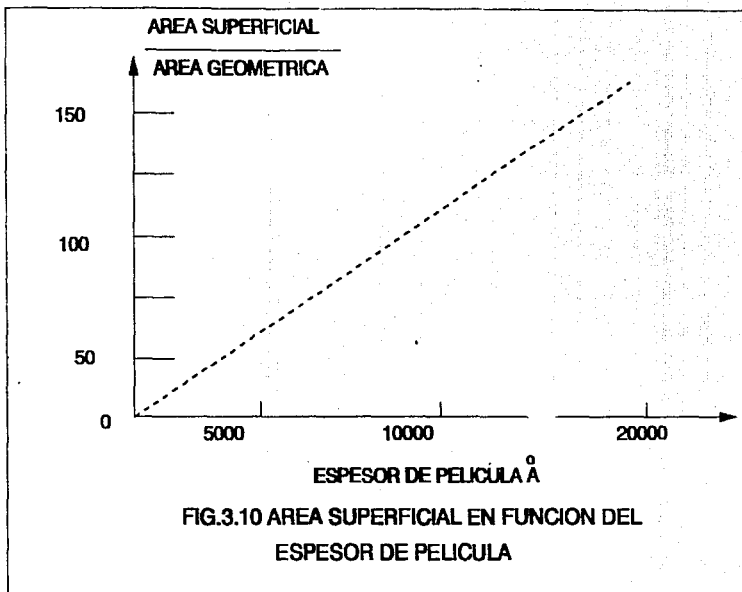
Una película puede minimizar su energía total manteniendo su área superficial tan pequeña como sea posible, idealmente plana. Una cierta rugosidad superficial y por lo tanto un incremento en el área superficial, debe esperarse debido a la naturaleza al azar del proceso de depósito. Si se asume que los átomos se adhieren donde se impactan en el sustrato sin subsecuente difusión superficial, entonces se obtendrían fluctuaciones estadísticas en el espesor local de la película. La desviación de espesor Δd del espesor de la película, está dado por una función de distribución de probabilidad de Poisson de una variable al azar y se reduce a $\Delta d = (d)^{1/2}$. Entonces la rugosidad superficial y por lo tanto el área superficial de la película, se incrementan con la raíz cuadrada del espesor de la película.

En la práctica, al menos un poco de difusión superficial es probable después del impacto de las moléculas y esto hace posible la ocupación de zonas de la película dejadas vacías. La migración superficial conlleva a menor área superficial por medio del llenado de valles y el nivelado de picos para dar una menor área superficial. Por otro lado, se desarrollarán caras cristalinas bien definidas, particularmente aquellas de baja energía (bajos índices cristalográficos). También, bajo un régimen cinético, los cristales de crecimiento rápido lo harán a expensas de los más lentos, y esto, de nuevo, llevará a una mayor aspereza superficial. Esta estructura superficial ocurrirá a altas temperaturas de sustrato.

Se ha observado experimentalmente que se obtiene una mayor aspereza, medida por adsorción gaseosa, en películas depositadas bajo condiciones donde sólo se permite una poca movilidad superficial para los átomos impactados, por ejemplo a bajas temperaturas de sustrato. Bajo estas condiciones el área superficial se incrementa linealmente con el espesor, y la proporción del área superficial al área geométrica puede ser mayor a 100. El incremento lineal del área superficial con el espesor sugiere una estructura de película porosa con una gran área interna superficial FIG. 3.10.

Si el depósito ocurre en un sistema en el cual la presión de gas residual es lo suficientemente alta para la condensación de átomos de vapor en forma de partículas, del tipo de pequeñas burbujas, entonces

se obtendrá una estructura muy porosa con una gran área superficial interna, esto debido a la formación de una estructura menos compacta sobre el sustrato. Dejando así, mucho espacio interno vacío. Esto es particularmente cierto si la temperatura del sustrato es tan baja que no permite un rearrreglo substancial de los átomos durante la formación del depósito.



CAPITULO IV

TECNICAS DE CARACTERIZACION

4. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN.

Junto con el desarrollo de nuevos métodos de preparación de películas delgadas duras como AlN y TiN, se han aplicado y desarrollado una amplia variedad de técnicas para su evaluación química y física. Las propiedades mecánicas y ópticas, dependen en gran medida de la composición química y estructura de la película. Debido a esto, se escogió el uso de rayos-X para la evaluación de aspectos tales como, composición, estructura, estequiometría, etc. que garantice que se trata del material deseado.

Las pruebas mecánicas (dureza y desgaste) y ópticas de índice de refracción y espesor se describen a continuación, así como los principios en que se basan dichas técnicas, la información que proporciona y la manera en que se complementan para evaluar las películas.

4.1. Dureza. (40, 41, 42, 43, 44)

La dureza no es una propiedad fundamental de un material, sino que está relacionada con sus propiedades elásticas y plásticas. El valor de dureza obtenido en una prueba determinada sirve sólo como comparación entre materiales o tratamientos. Por lo tanto, es difícil, definir la propiedad de "dureza", excepto en la relación con la prueba empleada en particular para determinar su valor. Debe tenerse en cuenta que un número o valor de dureza no puede utilizarse directamente en trabajos de diseño, como se puede hacer con un valor de resistencia a la tensión, ya que los números de dureza no tienen significado intrínseco.

El procedimiento de prueba y la preparación de la muestra suelen ser sencillos y los resultados pueden utilizarse para estimar otras propiedades mecánicas. La prueba de dureza se utiliza ampliamente para inspección y control. El tratamiento térmico o el trabajo efectuado en una pieza metálica resulta generalmente en un cambio de la dureza. Cuando se establece el valor resultante de la dureza de un tratamiento térmico a un material dado por un proceso determinado, esa estimación proporciona un método rápido y sencillo de inspección y control para

el material y proceso.

Una de las tres pruebas de dureza es la resistencia a la indentación.

Esta prueba generalmente es realizada indentando la muestra, la cual está sobre una plataforma rígida, con un marcador o indentador de geometría determinada, bajo una carga estática conocida que se aplique directamente o por medio de un sistema de palanca. Dependiendo del sistema de prueba, la dureza se expresa por un número inversamente proporcional a la profundidad de la indentación para una carga y marcador específico, o proporcional a una carga media sobre el área de mella.

Un método común para pruebas de dureza por indentación útil para nuestro propósito en particular se describe en seguida.

Prueba o ensayo de dureza Vickers.

En esta prueba, el instrumento utiliza un marcador piramidal de diamante de base cuadrada con un ángulo incluido de 136° entre las caras opuestas (ver la fig 4.1.A). El intervalo de carga está generalmente entre 1 g y 1.2 Kg. El probador de dureza Vickers funciona bajo el mismo principio que el probador Brinell, y los números se expresan en términos de carga y área de la impresión. Como resultado de la forma del marcador, la impresión sobre la superficie de la muestra será un cuadrado. La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio de un microscopio equipado con un micrómetro ocular que contiene filamentos móviles. La distancia entre los filamentos se indica en un contador calibrado en milésimas de milímetro. Por lo general, se usan tablas para convertir la diagonal medida al número de dureza piramidal Vickers (HV) o por medio de la fórmula:

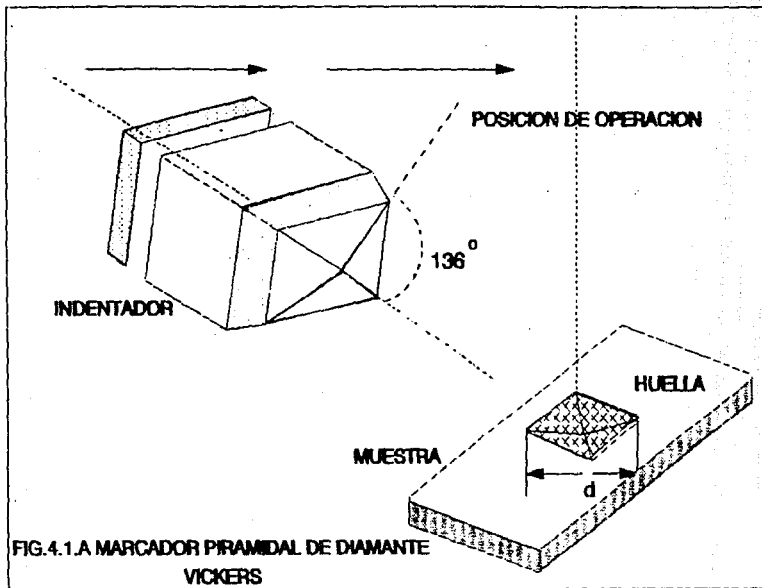
$$HV = 1.854 L / d^2$$

donde:

L= carga aplicada, en kg

d= longitud de la diagonal del cuadrado de la impresión,
en mm.

Como resultado del tamaño de las cargas aplicadas, el probador Vickers es útil para medir la dureza de hojas muy delgadas, así como secciones pesadas.



En películas delgadas la dureza del sustrato afecta la dureza medida de las películas, si el espesor de estas es suficientemente pequeño para que la zona plástica debajo del indentador se extienda hasta el sustrato. La extensión de esta zona depende del material y no se puede dar una razón mínima absoluta del espesor de la película a la profundidad de la indentación. El espesor de la película debe ser al menos mayor que la diagonal de la indentación. Un recubrimiento más duro que el sustrato requiere de un espesor mayor de 1.5 veces la diagonal para que los valores de dureza medidos sean independientes del sustrato.

Se debe ser cauteloso al desarrollar medidas de dureza en películas delgadas. Una comparación de valores de dureza solo debe ser hecha cuando las mediciones han sido desarrolladas usando la misma carga y sobre películas con un mismo espesor, aproximadamente.

4.2. Desgaste. (40, 45-50)

La calidad de la mayoría de los productos de metal depende de la condición de sus superficies y del deterioro de la superficie debido al uso. Este deterioro es importante también en la práctica de la Ingeniería; suele ser el factor principal que limita la vida y el desempeño de las componentes de una máquina. El desgaste se puede considerarse esencialmente como un fenómeno de superficie. El desgaste es una de las influencias más destructivas a que están expuestas los metales, y la importancia de la resistencia al desgaste no necesita ampliarse.

El desplazamiento y la separación de las partículas de una superficie mecánica puede producirse por contacto con: a) otro metal (desgaste adhesivo metálico), b) un abrasivo metálico o uno no metálico (abrasión), c) líquidos y gases en movimiento (erosión). La erosión se acompaña generalmente por alguna forma de corrosión.

El desgaste que implica un solo tipo es raro, y en mayoría de los casos ocurren el desgaste abrasivo y el adhesivo. Cada forma de desgaste está afectada por una variedad de condiciones, incluyendo ambiente, tipo de carga aplicada, velocidades relativas de las piezas que se acoplan, lubricante, temperatura, dureza, terminado de la superficie, presencia de partículas extrañas, así como la composición y compatibilidad de las piezas de acoplamiento implicadas.

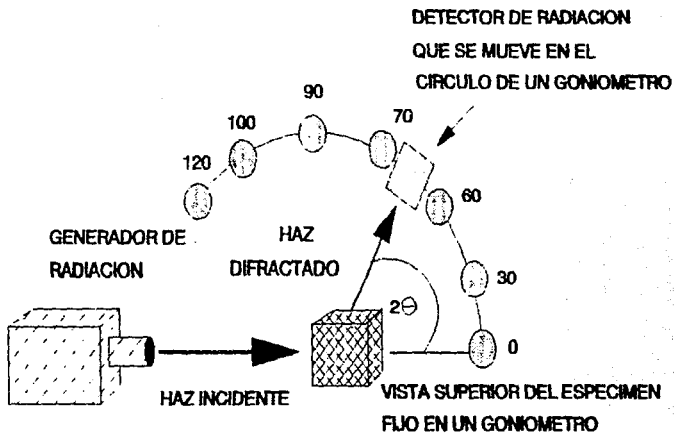
Como en la mayoría de las aplicaciones mecánicas el desgaste rara vez puede evitarse por completo aun con la mejor lubricación, es práctica común utilizar un metal duro y uno relativamente suave en forma conjunta, ya que las partículas del material más duro se adhieren a la superficie del material suave.

El Mecanismo de Desgaste.

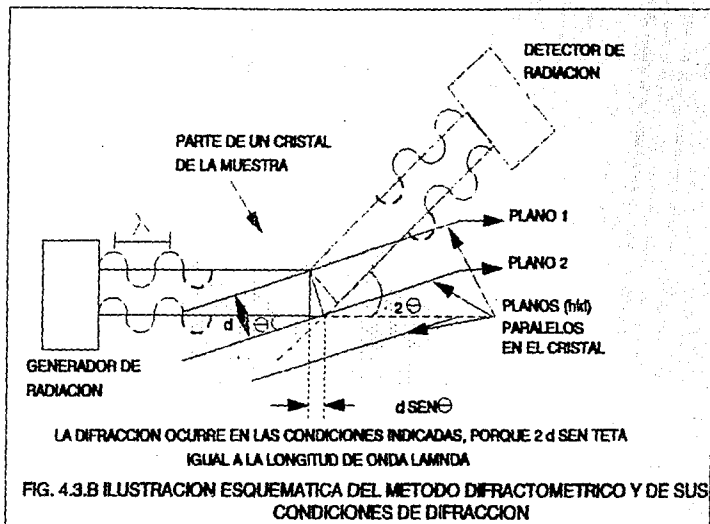
El desgaste abrasivo ocurre cuando partículas duras se deslizan o ruedan bajo presión de una superficie, o cuando una superficie dura se frota a través de otra. Las partículas desgastadas por rozamiento del objeto más duro tienden a rasguñar o acanalar los materiales. Estas partículas duras también pueden penetrar al metal más suave y producir un desprendimiento considerable de las partículas metálicas. La facilidad con que el metal deformado puede desprenderse depende de la tenacidad; por tanto, la dureza y la tenacidad, son las propiedades que influyen en el desgaste adhesivo, también determinan el desgaste abrasivo. De estos dos factores, la dureza es probablemente el más importante.

4.3. Rayos-X (difracción). (51-54)

El fenómeno de la difracción se de muestra en la fig. 4.3.A y 4.3.B. Un generador de radiación (como un tubo de rayos-X) suministra un haz de radiación electromagnética de longitud de onda λ , en donde todas las ondas estan en fase. Este haz incide sobre un espécimen que se estudia; y este difracta los haces intensos que aparecen de acuerdo con los ángulos de difracción específicos, 2θ . La razón de que se produzcan haces difractados esta en el reforzamiento o interferencia constructiva de las ondas en fase. Cuando un haz de rayos-X incide sobre los planos de un cristal con un ángulo θ , la onda reflejada desde un segundo plano recorre una distancia adicional. Si consideramos la distancia interplanar d , esta distancia es igual a $2d \sin \theta$. Para la mayor parte de los valores de θ , las ondas reflejadas de dos planos adyacentes estan desfasadas (o fuera de fase) y causan interferencia destructiva. Sin embargo, las ondas estaran en fase siempre que $2d \sin \theta$ sea igual a un multiplo de λ (o a 2λ , 3λ , etc.). esta es la condición para la producción de líneas de difracción.



4.3.A LOCALIZACION POR DETECTOR DE UNO DE LOS VARIOS HACES DIFRACTADOS POR UNA MUESTRA CRISTALINA



$$n \lambda = 2 d \sin \theta$$

y se conoce como la ley de Bragg; donde n es un número entero que representa el orden de la difracción.

La radiación de corta longitud de onda conocida como Rayos-X tiene la misma naturaleza que la luz o radiación visible. En tanto que la radiación luminosa se produce por transiciones de electrones de valencia entre diversos estados de energía, los rayos-X son generados por transiciones en que intervienen electrones internos (de la envoltura interior electrónica conocida como "core"). Los rayos-X con radiación característica $K\alpha$ son de importancia para estudio, por difracción. Existen también radiaciones características $K\beta$, $L\gamma$ y $L\beta$, y radiación blanca de menor intensidad, así llamada porque comprende un intervalo de longitudes de onda como las de la luz blanca ordinaria, en vez de algunos valores característicos. Cada una de las radiaciones características es realmente un multiplete, y los efectos por separado del doblete $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, suelen aparecer en los patrones de difracción.

De los diversos tipos de técnicas de difracción de rayos-X, el más conocido es el método de polvos. Para asegurar que se cumplan con las condiciones de la ley de Bragg para muchos cristales, el espécimen puede ser un polvo fino o, alternativamente, un sólido policristalino de grano fino, los cuales no tienen una orientación preferencial. El método de polvos puede ser usado para identificar una sustancia desconocida determinando los espaciamientos interplanares d y la intensidad relativa I/I_1 de cada línea de difracción con respecto a la línea más fuerte, I_1 . El equipo experimental consiste de una cámara que emplea película fotográfica o un difractómetro para hacer el análisis del material bajo investigación. En esta última versión, casi siempre, se emplea un haz de rayos-X $K\alpha$ que incide sobre una muestra policristalina plana, con un ángulo θ . Si se verifican las condiciones de difracción de la ley de Bragg el haz primario es difractado un ángulo 2θ relativo al haz incidente, y penetra después en el tubo del contador. Un registrador gráfica automáticamente la intensidad del haz difractado a medida que el contador se mueve en el círculo goniométrico (en sincronismo con el espécimen) sobre un intervalo de valores de 2θ . El espaciamiento interplanar d correspondiente a un valor dado de θ se calcula por la ley de Bragg, puesto que la longitud

de onda es conocida.

El procedimiento para identificar la muestra es de comparar el espectro obtenido con los 10 000 patrones de referencia agrupados en el Archivo de Datos de Difracción en Polvos de la ASTM (American Society for Testing Materials). Estos patrones son clasificados según el valor d par la línea mas intensa y se usan para polvos (granos) orientados al azar. La intensidad relativa de las líneas depende de las orientaciones de los granos, pudiendo dar el caso de no ser registradas algunas líneas.

Este método tiene aplicación solo para materiales los cuales hayan sido plenamente identificados y se encuentre bajo un estandar, ya que identificar algún material nuevo es prácticamente imposible por este método. Otra desventaja es que no es posible identificar compuestos con estructuras amorfas ya que estos no presentan el fenómeno de difracción.

Aspectos importantes de los materiales que se estudian mediante rayos-X son los siguientes: orientación preferencial, tamaño y perfección del cristal, esfuerzos remanentes, dilatación térmica, naturaleza de soluciones sólidas y análisis composicional.

4.4.Elipsometría.

La elipsometría es una técnica conveniente y precisa para medir tanto el espesor como el índice de refracción de películas delgadas sobre superficies sólidas. Se basa en medidas de los cambios en el estado de polarización que sufre un haz de luz elípticamente polarizado al reflejarse sobre una superficie. Si la superficie reflejante está completamente limpia, sus constantes ópticas pueden ser calculadas de esos cambios de los cuales el espesor y el índice de refracción de la película pueden ser determinados. (3)

El efecto de la reflexión sobre el estado de polarización de un haz puede ser descrito de manera conveniente considerando la reflexión de las componentes del campo eléctrico de la onda incidente, paralela y perpendicular al plano de incidencia, denotadas respectivamente por $E_p(t)$ y $E_s(t)$. Estas componentes satisfacen las ecuaciones de onda viajeras.

$$E_p(t) = E_p \exp[i(\omega t - k z + \alpha_p)] \quad (4.4.1)$$

$$E_s(t) = E_s \exp[i(\omega t - k z + \alpha_s)] \quad (4.4.2)$$

donde E_p , E_s son las amplitudes y α_p , α_s las fases correspondiente. El campo eléctrico resultantes es el vector suma de $E_p(t)$ y $E_s(t)$. Si la diferencia de fase entre estas componentes ($\alpha = \alpha_p - \alpha_s$) es 0 ó 180° , el haz es linealmente polarizado. Todas las otras diferencias de fase resultan en polarización elíptica. (56)

Cuando la luz polarizada es reflejada por la muestra, la reflexión de la luz, cambia tanto la fase como la amplitud de las componentes de la onda plana (56). Así, las componentes correspondientes de la onda reflejada, denotadas por $R_p(t)$ y $R_s(t)$ satisfacen las ecuaciones (4.4.1) y (4.4.2), pero con amplitudes R_p , R_s y fases β_p , β_s . Los coeficientes de la reflexión P_p y P_s se definen como:

$$\rho_m = R_m(t)/E_m(t) \quad m=p \text{ ó } s \quad (4.4.3)$$

o explícitamente en términos de las amplitudes y las fases,

$$\rho_m = (R_m/E_m) \exp(i\alpha_m - i\beta_m) \quad m=p \text{ ó } s \quad (4.4.4)$$

Las diferencias de fase, $\beta_m - \alpha_m$, no son directamente medibles, pero formando el cociente P_p/P_s y arreglando términos se producen cantidades medibles (57). como:

$$\rho_p/\rho_s = -\frac{R_p/R_s}{E_p/E_s} \exp[i(\beta_s - \alpha)] \quad (4.4.5)$$

donde $\beta = \beta_p - \beta_s$ y $\alpha = \alpha_p - \alpha_s$ son las diferencias de fase entre las componentes p y s después y antes de la reflexión. Definiendo ahora

$$\Delta = \beta - \alpha$$

$$\tan \Psi = (R_p/R_s)/(E_p/E_s) \quad (4.4.6)$$

$$\rho = \rho_p / \rho_s$$

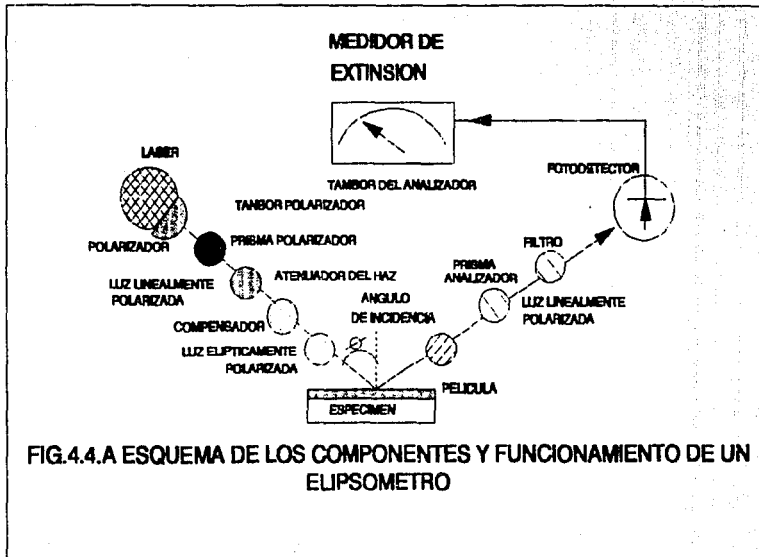
la ecuación (4.4.5) vuelve

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.4.7)$$

Esta es la ecuación fundamental para determinar las constantes ópticas de una superficie o el índice de refracción y espesor de una película mediante la técnica de elipsometría. Esta consiste básicamente en medir, $\tan \Psi$, el cambio en la amplitud relativa, y Δ el cambio en la fase relativa entre las dos componentes del campo eléctrico de la luz, ambos producidos por la reflexión (55,57). Las cantidades Ψ y Δ son funciones de las constantes ópticas de la película y del sustrato, del espesor de la película, de la longitud de onda de la luz utilizada y del ángulo de incidencia.

Un elipsómetro es un instrumento electro-óptico de precisión diseñado especialmente para medir Ψ y Δ (17). Sus componentes son mostradas en la fig. 4.4.A y el principio de operación es el siguiente. Un haz de luz monocromática, colimada y no polarizada de un laser, es transmitida a través de un polarizador. Este convierte el haz a uno linealmente polarizado. El compensador, es usado para convertir la luz linealmente polarizada en luz elípticamente polarizada. Como se sabe (18), un compensador tiene dos ejes perpendiculares a la dirección de propagación de la luz, uno rápido y uno lento. La componente del eje rápido es transmitida a una velocidad mayor que la componente del eje lento. Así para que el compensador convierta la luz polarizada linealmente en luz elípticamente polarizada, el eje del polarizador debe hacer un ángulo distinto de cero con alguno de los ejes del compensador. La orientación relativa entre estos ejes determina la elipticidad y el ángulo azimut (orientación del eje mayor de la elipse) de la luz elípticamente polarizada que incide sobre la muestra (19).

La luz, después de ser reflejada por la muestra, pasa por un analizador y finalmente es detectada por un fotodetector que produce una señal eléctrica (corriente ó voltaje) proporcional a la intensidad de la luz que recibe. El polarizador y el analizador están montados sobre taabores graduados y pueden ser rotados en forma independiente. En general, al reflejarse la luz en la muestra se producen cambios en el ángulo azimut y en la elipticidad. Estos cambios se miden ajustando alternadamente el polarizador y el analizador hasta conseguir la extinción del haz reflejado (una lectura de intensidad mínima indicada por la salida del fotodetector). Es necesario señalar que si se rota únicamente el analizador, el medidor indicará intensidades mínimas en dos posiciones separadas 180° . Sin embargo, en general esos mínimos no corresponderán a una verdadera extinción, ya que esta solo puede ser alcanzada si la luz reflejada es linealmente polarizada. Así, se debe ajustar la orientación del polarizador hasta que la luz reflejada sea linealmente polarizada, y puede ser extinguida por el analizador. En terminos prácticos, una condición necesaria para que ocurra extinción es que β sea 0 ó 180 grados (17). Ahora bien, se $\beta=0$, $\Delta=-\alpha$, esto implica que el cambio en la diferencia de fase producido por la reflexión de la luz depende unicamente del ángulo entre el eje del



polarizador y el eje rápido del compensador. Esto simplifica considerablemente la relación entre los ángulos Ψ y Δ en términos de los ángulos del analizador P_1 y P_2 , para los cuales ocurre la extinción de la luz reflejada. La dependencia explícita entre estos ángulos depende de las características y orientación específica del compensador. Generalmente se selecciona un compensador de un cuarto de onda es decir uno que produzca para la longitud de onda de operación, un corrimiento de fase de $\delta = 90^\circ$ entre las componentes del campo eléctrico, paralela al eje rápido y paralela al eje lento del compensador. También, comúnmente el compensador se orienta de manera tal que su eje rápido haga un ángulo de $+45^\circ$ con el plano de incidencia (los ángulos se definen positivos en la dirección contraria al movimiento de las manecillas del reloj, viendo hacia la fuente de luz). Bajo estas condiciones se puede demostrar (57,98) que las ecuaciones para Ψ y Δ son:

$$\Psi = A_1 \quad (4.4.8)$$

$$\Delta = 90^\circ - 2P_1 \quad (4.4.9)$$

o, dado que $A_2 = 180^\circ - A_1$ y $P_2 = 90^\circ + P_1$, las ecuaciones anteriores se pueden reescribir como:

$$\Psi = [180^\circ - (A_2 - A_1)]/2 \quad (4.4.10)$$

$$\Delta = 369^\circ - (P_1 - P_2) \quad (4.4.11)$$

Una vez conocidos los ángulos Ψ y Δ , se pueden determinar las constantes ópticas de una superficie ó el índice de refracción y espesor de una película según sea el caso.

En el caso que la luz se refleje sobre la superficie de un sustrato sin película, el coeficiente P de la ecuación elipsométrica (4.4.7), se calcula directamente de la ecuaciones de Fresnel (58). Si la reflexión ocurre sobre un sustrato con una película delgada encima, P se calcula a partir de las expresiones obtenidas por P. Drude en 1890 que incluye el efecto de las reflexiones múltiples en las interfaces película-ambiente y película-sustrato (59,67),

$$\rho = \frac{\Gamma_{12m} + \Gamma_{23m} e^{2D}}{1 + \Gamma_{12m} \Gamma_{23m} e^{2D}} \quad m = p, s \quad (4.4.12)$$

donde Γ_{12m} y Γ_{23m} son los coeficientes de reflexión de Fresnel para la interface ambiente-película y película-sustrato respectivamente, que depende del índice de refracción del ambiente (N_1), de la película

(N_2) y del sustrato (N_3), del ángulo de incidencia ambiente-película (θ_1) y del ángulo de incidencia película-sustrato (θ_2). Por ejemplo,

$$r_{12p} = \frac{N_2 \cos \theta_1 - N_1 \cos \theta_2}{N_2 \cos \theta_1 + N_1 \cos \theta_2} \quad (4.4.13)$$

$$r_{12s} = \frac{N_1 \cos \theta_1 - N_2 \cos \theta_2}{N_1 \cos \theta_1 + N_2 \cos \theta_2} \quad (4.4.14)$$

son los coeficientes de reflexión para las componentes paralela y perpendicular de la interfaz ambiente-película. La fig. 4.4.B muestra los parámetros involucrados en todas las expresiones anteriores.

La cantidad D que aparece en la ecuación 4.4.12 representa

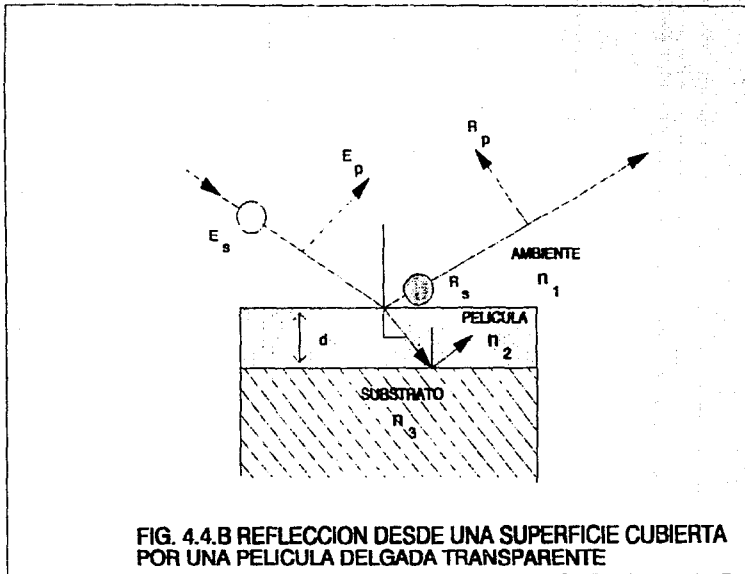
$$D = -4\pi i (b/\lambda) N_2 \cos(\theta_1) \quad (4.4.15)$$

donde b es el espesor de la película y λ es la longitud de onda de la luz en el medio ambiente. En general, los índices de refracción son complejos, es decir, tienen una parte real y una parte imaginaria. Así, los índices están dados por $N_i = n_i + i x_i$ ($i = 1, 2$ ó 3), sin embargo, para un medio transparente la parte imaginaria (coeficiente de extinción x_i) es nula y el índice de refracción es simplemente $N_i = n_i$.

Existen varios métodos para determinar el espesor de películas sobre sustratos reflejantes, de medidas de elipsometría (se). Cuando los índices del sustrato y de la película son conocidos, una manera eficiente de calcular el espesor es resolver las ecuaciones elipsométricas directamente. Sustituyendo las ecuaciones 4.4.12, 4.4.14 en 4.4.7, y agrupando términos se obtiene una ecuación cuadrática de la forma:

$$C_1 (\exp D)^2 + C_2 (\exp D) + C_3 = 0 \quad (4.4.16)$$

donde C_1 , C_2 y C_3 son funciones complejas de los índices de refracción, ángulos de incidencia, Δ y Ψ . Para un valor dado de los coeficientes, la ecuación (4.4.16) tiene dos soluciones para $\exp(D)$ y por lo tanto, de la ecuación (4.4.15) se obtienen dos valores del espesor, que pueden ser reales o complejos. En el caso en que un espesor resulte real y el otro complejo el espesor de valor real es la solución correcta. Sin embargo, en la práctica, varios errores experimentales originan que los dos espesores solución sean complejos.



En este caso se selecciona como solución correcta el espesor con menor parte imaginaria; la parte real se toma como el espesor b de la película y la parte imaginaria b_i es tomada como una medida relativa del error. (5)

Luego, la parte real b se usa para calcular Δ y Ψ mediante las ecuaciones (4.4.7) y (4.4.12) a (4.4.15). Como la parte imaginaria se ha eliminado, esos valores diferirán de los ángulos medidos experimentalmente por cantidades $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ de manera que b_i , $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ miden el error experimental. Sin embargo, $\delta\Delta$ y $\delta\Psi$ deben estar dentro de los límites del error experimental de Ψ y de Δ para que los resultantes sean válidos. (5)

Si no se conoce el índice de refracción ni el espesor de una película transparente, las ecuaciones elipsométricas no pueden ser resultantes para b y $n_z = N_z$ en forma cerrada. Para este caso se tiene que suponer una serie de índices de refracción y los espesores se calculan de las medidas experimentales. Esto cálculos resultarán con términos de error, como los descritos arriba, de diferentes magnitudes. Luego, los índices de refracción y espesores correctos, se escogen dentro del rango de los errores experimentales $\delta\Psi$ y $\delta\Delta$. La magnitud de los rangos posibles de índices de refracción y espesores dependerá de la magnitud del error y de varios parámetros tales como n_1 , n_2 , n_3 etc. El índice de refracción de la película con su correspondiente espesor que produce los términos de error más pequeños es tomado como el mejor ajuste. (5)

Dada la complejidad de los cálculos descritos arriba, varios programas en diversos lenguajes, como Fortran y Basic, han sido escritos para computadoras, para facilitar el cómputo de los datos de las medidas elipsométricas. Los programas son en general suficientes para permitir su uso en la mayoría de situaciones encontradas. Por ejemplo, debido a que las estructuras metal-aislante-semiconductor, son un componente básico de la tecnología de microcircuitos, hoy en día se cuenta con tablas y programas de cómputo diseñados especialmente para medir en forma rápida y precisa, por elipsometría, el espesor e índice de refracción de películas aislantes como dióxido de silicio y nitruro de silicio depositadas ó crecidas sobre sustratos de silicio cristalino.

Las medidas elipsométricas, se pueden realizar haciendo incidir el

haz de luz sobre la muestra, a cualquier ángulo distinto de cero. Sin embargo, es importante mencionar que el ángulo de incidencia debe ser escogido para dar la máxima sensibilidad en la medida del espesor de la película. Para este propósito, la sensibilidad se define como el cambio de la lectura P del polarizador ó de la lectura A del analizador, con el espesor de la película, es decir, dP/db y dA/db . El problema consiste entonces en seleccionar el ángulo de incidencia tal que esas dos cantidades alcancen un valor máximo. Se ha calculado así la sensibilidad para P y A , para varios ángulos de incidencia y espesores de 1000 Å en películas orgánicas sobre una superficie de cromo. Los resultados obtenidos son: que la sensibilidad máxima para A ocurre a ángulos de incidencia entre 75 y 80 grados, y decrece con el espesor de la película. Para P , la máxima sensibilidad ocurre a un ángulo de incidencia de 70°, y disminuye al aumentar el espesor de la película. Se menciona que bajo tales circunstancias, es difícil la determinación precisa de espesores para películas entre 600 Å y 800 Å de espesor. Por lo tanto, para cualquier espesor de película, el mejor ángulo de incidencia es siempre un compromiso entre el ángulo más sensitivo para P y aquel para A . La selección dependerá en parte de la importancia relativa de P ó A para la determinación del espesor. Las sensibilidades mencionadas se aplican sola a las condiciones específicas dadas pero se espera que las sensibilidades para otras condiciones con películas transparentes tengan un comportamiento similar, aunque los valores específicos pueden ser diferentes.

Como último aspecto importante debe mencionarse que aún cuando el índice de refracción es una propiedad intrínseca, es decir, no depende del espesor de las películas, es recomendable que las películas no sean demasiado delgadas, pues en este caso puede haber errores importantes en las medidas del índice de refracción. En las medidas elipsométricas se suponen que todas las interfaces son idealmente planas. Sin embargo se ha demostrado que para películas muy delgadas (<200 Å) esta aproximación falla debido a que la rugosidad de las interfaces se vuelve significativa en relación al espesor de la película. Independiente de esto, el comportamiento de las ecuaciones elipsométricas es tal que para espesores pequeños, ligeras variaciones (una décima de grado) en los ángulos medidos para el polarizador y analizador, conducen a fuertes variaciones en los valores calculados

para el índice de refracción n_0 . Espesores razonables y adecuados para evitar los problemas antes mencionados son entre 800 Å y 1200 Å.

Por sus varias ventajas la elipsometría se ha convertido, en la técnica más común en la industria de semiconductores para medir espesores y constantes ópticas de las películas delgadas utilizadas n_0 . Actualmente existen en el mercado una gran diversidad de elipsómetros y programas diseñados para casos muy específicos de combinaciones de películas aislantes y semiconductores. Los detalles sobre el elipsómetro utilizado para la medición del espesor e índice de refracción se dan más adelante.

La determinación precisa del índice de refracción es muy importante porque este parámetro es sensiblemente influenciado por la composición química, densidad y estequiometría de las películas.

CAPITULO V

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Y

RESULTADOS

5. Desarrollo Experimental.

5.1 Sistema utilizado para el Depósito por ESPURRO REACTIVO MAGNETRON de las Películas de Nitruro de Titanio (TiN) y Nitruro de Aluminio (AlN).

a) Descripción general del Sistema.

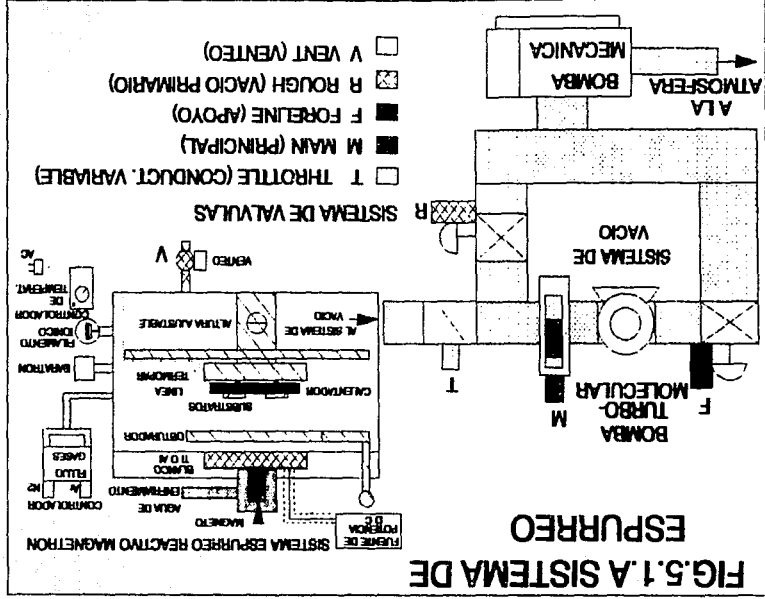
El sistema utilizado se muestra esquemáticamente en la siguiente FIG. 5.1.A. Este es un sistema de descarga incandescente comprado por el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México con el propósito de preparar, por la técnica de espurreo reactivo magnetron, películas delgadas duras. A continuación mencionamos cada uno de las partes que comprenden el sistema:

- Una cámara de reacción de acero inoxidable de 19.6 pulg. de diámetro.
- Un subsistema de suministro de gases.
- Un subsistema de alimentación de agua para enfriar el cátodo utilizado.
- Un subsistema de bombeo, uno de alto vacío (bomba turbomolecular) y bomba mecánica.
- Un multímetro para medir la temperatura.
- Un interruptor del blanco.
- Un controlador de válvulas.
- Un controlador de la presión.
- Un controlador de la fuente de potencia del plasma suministrado.
- Un controlador de la temperatura.
- Una fuente de poder dc.

b) Procedimiento y Operación del Sistema de ESPURRO REACTIVO MAGNETRON.

El procedimiento y operación que se siguió para el depósito de las películas de Tin y AlN se describe a continuación.

Se colocan los substratos de silicio, portamuestras de vidrio y cilindros de aluminio, previamente limpiados, en la cámara, sobre el porta-substrato con calentador (el cual fue maquinado para colocar los cilindros de aluminio de tal manera que sobresalieran 2 mm de ϕ l.



con respecto a la superficie del calentador) en posición central, para que el depósito se realice directamente sobre los sustratos. La colocación de estos se hace usando pinzas limpias para evitar contaminación. Una vez colocados se cierra la cámara verificando que quede completamente sellada.

Después se encienden las varias partes del sistema: el controlador de la presión, el controlador de flujos con despliegue, el controlador de válvulas, el medidor de la presión y el controlador de la válvula de conductancia variable, además de la bomba mecánica y la bomba de agua. Enseguida se abre la válvula de vacío primario entre la cámara y la bomba mecánica, y una vez que la presión en la cámara es menor 10^{-1} se cierra la válvula nuevamente. Después se abre la válvula de apoyo para la bomba de alto vacío y la válvula de conductancia variable, al igual que la válvula principal entre la bomba turbomolecular y la cámara. Enseguida se enciende la bomba turbomolecular (dejando transcurrir 10 min. para que alcance su máximo de revoluciones de operación).

Una vez que la bomba está funcionando a su capacidad normal, se enciende el controlador de la temperatura ajustándose a la temperatura necesaria para que empiece a calentar los sustratos. Para hacer la lectura de la presión de vacío en la cámara es necesario accionar el filamento de medición iónico, una vez que esta sea menor de 10^{-3} torr. El sistema está listo cuando la presión llega a ser menor de 5×10^{-3} Torr y generalmente, en condiciones normales se alcanzan estas presiones en 1 hora.

Los medidores de la presión pirani se usan para verificar que el sistema de bombeo está funcionando correctamente. Las partes elementales del sistema se ajustan a las condiciones de predeposición. Ya alcanzando la presión de vacío se procede a abrir las válvulas de los tanques de gas Ar y N_2 . Una de las precondiciones de depósito es ajustar a cero los indicadores de flujo de gas a utilizar, así como el cero del manómetro de la presión de capacitancia, estableciendo las proporciones entre los flujos previamente.

Enseguida se cierra parcialmente la válvula de conductancia variable, colocando el sistema de control de presión en auto y ajustando su "set point", junto con la posición de la válvula de conductancia variable, para obtener la presión requerida. Los

substratos se cubren con el obturador, para que en el momento en que este encendido el plasma no incida directamente sobre ellos, ya que antes del depósito se realiza una limpieza al blanco.

Es en esta etapa cuando se enciende la fuente de poder dc, el controlador de la fuente de potencia del plasma y el interruptor del blanco.

La limpieza del blanco de Al y/o Ti, según sea el caso de la película a depositar consiste en, abrir la válvula que permite la entrada de el gas Ar a la cámara. Se enciende el plasma durante 10 min., después se le apaga y se abre la válvula que permite la entrada del otro gas, en este caso Nz. Por lo que se vuelve a encender el plasma otros 10 min., enseguida se fijan las condiciones del depósito y se mueve el obturador dejando incidir el plasma sobre los substratos. Una vez que ha transcurrido el tiempo de depósito se vuelve apagar el plasma, al igual que las partes del sistema asociado con el suministro de poder del plasma, se cierran las válvulas que permiten la entrada de los gases a la cámara y se apaga el calentador. Dependiendo de la temperatura de depósito se deja transcurrir suficiente tiempo para que el cambio de temperatura de las muestras con el medio ambiente no sea abrupta. Después se cierra la válvula principal y se abre la válvula de venteo entre la cámara y la bomba mecánica, volviéndola a cerrar nuevamente. Por último se abre la cámara para retirar los substratos con las películas.

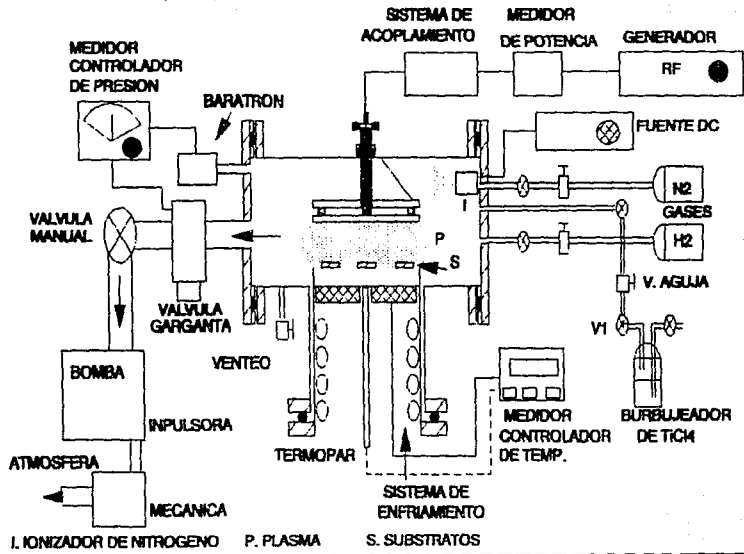
5.2 Sistema utilizado para el Depósito por PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION (PECVD) de las Películas de Nitruro de Titanio (TiN).

a) Descripción general del Sistema.

El sistema en el cual fuerón depositadas las películas de TiN, se muestra esquemáticamente en la siguiente fig. 5.2.A. Este es un sistema incandescente diseñado y construido por los investigadores del Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se construyó para preparar por la técnica de PECVD películas delgadas duras de TiN. La conformación básica del sistema es la siguiente:

-Una cámara de reacción de acero inoxidable, la cual tiene una forma de cruz orientada en un plano vertical, cuyos brazos son de 150 mm de diametro.

FIG.5.2.A EQUIPO PACVD



- Un termopar.
- Un subsistema de suministro y distribución manual de gases N_2 , H_2 y Un burbujeador de $TiCl_4$.
- Un subsistema de bombeo (bomba impulsora y bomba mecánica).
- Un subsistema de alimentación de agua para enfriar, la bomba impulsora y uno de los brazos de la cámara, ya que ahí está el calentador.
- Un calentador de sustratos y un calentador para la línea de vapor de $TiCl_4$.
- Un multimetro para medir la presión y otro para el voltaje.
- Un generador de rf.
- Un medidor de potencia rf.
- Un controlador de la válvula de garganta.
- Un sistema de acoplamiento rf.
- Un medidor de potencia.
- Un medidor de acoplamiento de impedancia reflejada.
- Un medidor-controlador de temperatura.
- Una fuente de potencia dc para el ionizador de N_2 .

b) Procedimiento y Operación del Sistema de PECVD.

El procedimiento general del sistema que se siguió para el depósito de las películas de TiN se describe a continuación.

Se colocan los sustratos de silicio, portamuestras de vidrio y en este caso láminas de un acero Cr-Ni todos previamente limpiados sobre el porta-sustratos calentador en posición central, para que el depósito se realice directamente sobre los sustratos. La colocación de estos se hizo usando pinzas limpias para evitar contaminarlos. Una vez colocados se cierra la cámara verificando que quede completamente sellada y se coloca el termopar.

Después se abre la línea de agua que actúa como refrigerante para la bomba impulsora y en uno de los brazos de la cámara, se enciende la bomba mecánica, las tiras de alimentación de corriente para varias partes del sistema y se abre la válvula principal. Una vez que la presión de la cámara es menor de 100 mTorr, se enciende la bomba impulsora y el calentador del sustrato.

El sistema está listo cuando la presión de la cámara llega a ser 6×10^{-2} Torr, enseguida se ajusta el baratron y el medidor-controlador

de la temperatura para el depósito, además se enciende el multímetro y el calentador de la línea de flujo del burbujeador de $TiCl_4$ líquido (el calentador se utiliza para mantener la línea de flujo a una temperatura de aproximadamente $50^\circ C$, con el fin de que el vapor de $TiCl_4$ no se condense). Cuando se ha alcanzado la temperatura de depósito se procede a abrir las válvulas de los tanques de gas H_2 y N_2 . Cada uno de los gases se ajustan por separado al flujo deseado abriendo las válvulas asociadas a cada gas, los flujos están dados por medio de la fórmula:

$$F_{\text{desccm}} = \frac{K (\Delta P)}{T_{\text{seg.}}}$$

en la cual al despejar el $T_{\text{seg.}}$, obtenemos

$$T_{\text{seg.}} = \frac{K (\Delta P)}{F_{\text{desccm}}}$$

donde ΔP es la subida de la presión en la cámara = 1Torr, F_{desccm} es el flujo en $cm^3/\text{min.}$ y K es un factor aproximadamente igual a $350cm^3 \text{ seg. Torr}^{-1}$ que se obtiene de:

$$1 \text{ atm.} = 760 \text{ Torr a nivel del mar.}$$

$$0.76 \text{ atm.} = 580 \text{ Torr en la ciudad de México.}$$

$$K = \frac{\text{Vol. de la cámara}(3406.7 \text{ cm}^3) \times \text{Tiempo}(60 \text{ seg.})}{580 \text{ Torr}}$$

$$K \text{ es aproximadamente igual a } 350 \text{ cm}^3 \text{ seg Torr}^{-1}$$

Para obtener el flujo de gas deseado se toma el tiempo para que la presión en la cámara suba 1 Torr, el cual se ajusta con un micrómetro. Ya que se ha ajustado al flujo deseado se cierra la válvula de flujos de gas. En el caso del vapor de $TiCl_4$, también se abren las válvulas indicadas y se sigue el mismo procedimiento.

Después de ajustar cada uno de los gases, se abren las válvulas de los flujos de gas N_2 y H_2 y vapor de $TiCl_4$ (Notas). Ver FIG. 5.2.A. Enseguida se enciende el generador rf, se ajustan el controlador de la válvula de garganta a las condiciones de presión para el depósito. Una vez que no hay cambios considerables en las condiciones de operación

se enciende el medidor de potencia rf y la salida del generador rf. se sube la potencia al valor requerido en el medidor de potencia rf, encendiéndose el plasma de la mezcla de gases y se ajusta con el medidor de acoplamiento la impedancia reflejada para obtener el mínimo.

Una vez que el plasma se ha establecido, se deja transcurrir el tiempo de depósito requerido. Cuando se ha terminado el tiempo de depósito se apaga el plasma, al igual que las partes del sistema como el generador rf y el medidor de potencia rf. Se cierran las válvulas que permiten la entrada de los gases a la cámara, excepto la válvula de aguja "V" de $TiCl_4$ (la cual permanece abierta para limpiar la línea a la cámara de vapores residuales de $TiCl_4$) y se apagan los calentadores ver FIG 5.2.A. Después de 10 min. se cierra la válvula de aguja "V" de $TiCl_4$ y cuando la temperatura del porta-substrato es aproximadamente de $50^{\circ}C$, se cierra la válvula principal y se abre lentamente la válvula de venteo. Por último se abre la cámara y se extraen los substratos con las películas.

Debido a los resultados obtenidos en este sistema y mencionados en la sección siguiente fue necesario adaptarle al sistema un ionizador de N_2 , para facilitar la síntesis del compuesto Nitruro de Titanio. El ionizador opera cuando no hay cambios considerables en las condiciones de operación (ver procedimiento anterior) encendiéndose la fuente de potencia dc para el ionizador y ajustándose a su condición de depósito encendiéndose el plasma. Después se enciende el medidor de potencia rf y el rf del generador rf, se sube la potencia al valor requerido en el medidor de potencia rf, encendiéndose el plasma de la mezcla de gases y se ajusta con el medidor de acoplamiento la impedancia reflejada para obtener el mínimo. Prácticamente el procedimiento que se siguió es igual al descrito anteriormente.

(Nota*). Como el $TiCl_4$ es un líquido a temperatura ambiente y su presión de vapor es de aproximadamente de 10 Torr. Entonces si la presión en la cámara es <10Torr, es posible extraer el vapor de $TiCl_4$ desde el burbujeador.

5.3 Descripción de la Técnica de Preparación.

Las películas de AlN y TiN fueron depositadas sobre pedazos de silicio cristalino cortados con las siguientes dimensiones:

-Pedazos de silicio cristalino de 1/2 cm x 1/2 cm cortados de obleas de silicio tipo n. orientación (111), pulidos por una cara y de 300 mils de espesor.

-También se utilizó vidrio portamuestras de 1 cm de largo por 1/2 cm de ancho y cilindros de aluminio comercial de 1.27 pulg. de largo y 1/4 pulg. de diámetro.

Antes de depositar las películas de AlN y TiN sobre las obleas, vidrio y cilindros se sometieron a un régimen de limpieza a base de propanol, limpiando cada uno de los sustratos con gasa.

La finalidad de esta limpieza fue para que las superficies de los sustratos, sobre los cuales se depositaron las películas de AlN y TiN, quedaran libre de grasa. Este régimen de limpieza podrá parecer no eficiente, pero los resultados obtenidos muestran que sí, ya que las películas depositadas tienen buena adherencia a los sustratos.

5.4 Descripción del Equipo utilizado para la Caracterización de las Películas.

5.4.1 Dureza.

La dureza de las películas de TiN y AlN producidas por el sistema de Espurreo Reactivo Magnetron fue determinado por la técnica de indentación microdureza Vickers descrita en la sección anterior. En este caso se utilizó un microdurómetro manual de carga variable marca Leitz Metzlar, modelo 4801, la FIG. 5.4.1.A muestra esquemáticamente la maquina de indentación. El espécimen se coloca en la mesa de trabajo y el punto de diamante con forma cuadrada es bajado hasta que hace contacto con la muestra, el punto entre la superficie con una fuerza constante previamente seleccionada por el operador. La longitud de la diagonal del cuadrado es medida por medio de un microscopio equipado con micrómetro ocular que contiene fillos móviles. La distancia entre los fillos se indica en un contador calibrado en milésimas de milímetro y por medio de la fórmula:

$$HV = 1.854 \times L / d^2$$

se obtiene el número de dureza de la película medida.

Las mediciones de dureza tiene un 1 % de error aproximadamente..

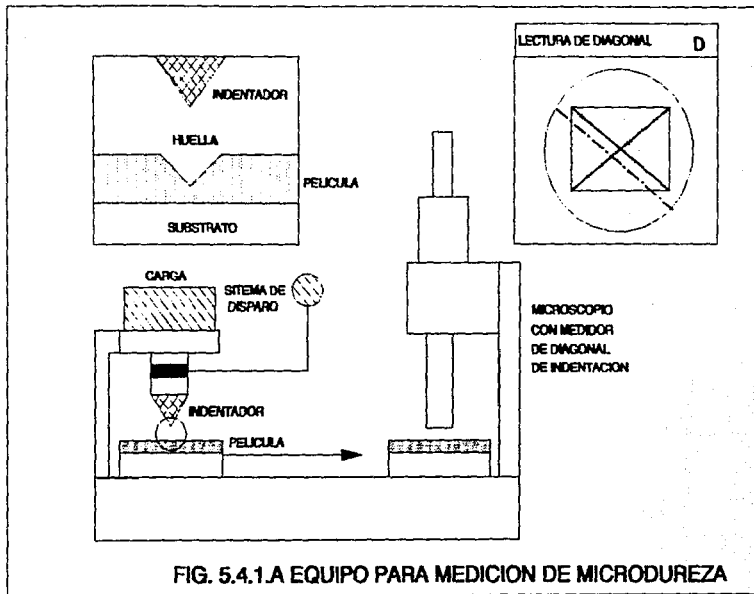
5.4.2 Desgaste.

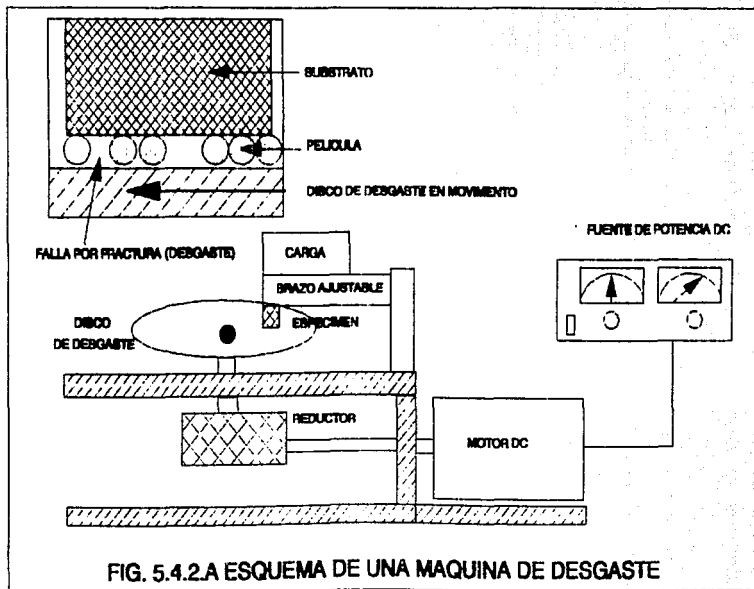
El desgaste de las películas de TiN y AlN fue determinado por el mecanismo de desgaste abrasivo mencionado en la sección anterior. Para determinar el desgaste de las películas preparadas por la técnica de Espurreo Reactivo Magnetron fue necesario construir una máquina para realizar el mecanismo de desgaste abrasivo por Francesco Castronovo, Amadeo Ponce y la colaboración del Dr. Stephen Muhl. En la FIG. 5.4.2.A se muestra la máquina de desgaste abrasivo, la cual consiste de: 1) un motor dc, 2) un reductor 20:1, 3) un disco de acero previamente templado y revenido con dureza 60RC y 4) una fuente de poder regulada. Además se utilizó una balanza precisa con precisión ± 0.1 mg.

La determinación del desgaste se realizó, pesando previamente el cilindro de aluminio con la película depositada en la balanza precisa, antes de montarlo en el brazo de la máquina de desgaste (el sistema es parecido a como funciona un tocadiscos). La determinación de la velocidad del disco se hizo usando un estroboscopio, determinándose que la velocidad era de 120 rev/min.. Luego con esta velocidad y el radio de la pista (el cual era variable) se calcula la distancia de desgaste que era de aproximadamente 2 Km., por medio de la fórmula:

$$d(\text{distancia}) = 2\pi r \# \text{rev/min} \# \text{tiempo}$$

Una vez pesado y montado se aplica la carga sobre el brazo ejerciendo una presión entre el disco y la superficie de la película del cilindro. Después se enciende la fuente de poder regulada, se deja transcurrir el tiempo de desgaste y una vez transcurrido se apaga la fuente de poder regulada. Se desmonta el cilindro del brazo, se pesa nuevamente en la balanza y por diferencia de peso se determina el desgaste de la película.





5.4.3 Rayos-X (Difracción).

Las medidas de rayos-X fueron hechas utilizando el método de polvo con un difractómetro marca Siemens D500/501 descrito en la sección anterior (los análisis fueron hechos por un técnico en este equipo). La FIG. 5.4.3.A muestra el equipo utilizado, el cual opera a 35Kv, 30 mA, produce una radiación $\text{CuK}\alpha_1$, se uso una velocidad de barrido igual a $1.5^\circ/\text{min.}$ y un monocromador secundario de silicio. Por medio del método de polvo se obtiene el espectro de difracción y se logra identificar los compuestos de las películas depositadas, en este caso TiN y AlN sobre portamuestras de vidrio †. Se identificaron los compuestos comparándolos con patrones ó standards ASTM (American Society for Testing Materials). Una vez que se ha identificado el compuesto se afirma la existencia de la composición, la estructura y la estequiometría de las películas de TiN y AlN. En la sección de resultados se presentan algunos espectros de difracción típicos de las películas

† Se utilizó como substrato portamuestras de vidrio, ya que es un material amorfo que no interfiere en la difracción de rayos-X para un mejor análisis de las películas depositadas.

5.4.4 Elipsometría.

El espesor y el índice de refracción de las películas de TiN y AlN fue determinada por la técnica de elipsometría descrita en la sección anterior. En este caso se utilizó un elipsómetro manual de ángulo variable marca Gaertner, modelo L117 que utiliza como fuente e luz un laser de Helio-Neón: con un haz de 1 mm de diámetro, longitud de onda de 6328 Å y con una potencia de aproximadamente 1mWatt. Los taambres que permiten rotar el analizador o el polarizador de este elipsómetro están graduados para medir ángulos desde 0° hasta 360° con intervalos de 1° y además tienen una escala vernier que permite medir hasta décimas de grado ($.1^\circ$). El ángulo de incidencia utilizado fue de 70° . Los valores tanto del índice de refracción como del espesor de las películas fueron calculados tomando lecturas en diferentes posiciones de la película obteniendo valores para el analizador y polarizador iniciales y finales, A_1 , P_1 y A_2 , P_2 respectivamente. Se sacó un promedio de los valores obtenidos en el analizador y

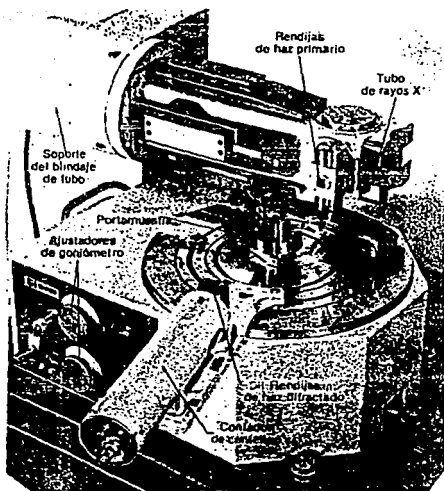


FIG.5.4.3.A DIFRACTOMETRO DE RAYOS-X

polarizador iniciales y finales en las diferentes posiciones, introduciendo estos al programa software de la misma marca Gaertner. Este programa calcula los ángulos ψ y Δ en base a las ecuaciones (4.4.10) y (4.4.11) descritas en la teoría y calcula el espesor y el índice de refracción de las películas con base en la ecuación elipsométrica (4.4.7), minimizando el error en ψ y Δ .

La precisión dada por Gaertner en la medida de espesores mediante este elipsómetro es de 2.5 Å hasta 10 Å sobre el rango total de medidas. En cuanto al índice de refracción la precisión está sujeta a factores tales como: medidas de regiones diferentes en la película y cambios reales de la película causados por factores externos ambientales como humedad y temperatura. Sin embargo, se menciona que la precisión y reproducibilidad son excelentes entre distintos operarios cuanto la muestra no es movida y el instrumento no es alterado. Anteriormente para la realización de una tesis de Doctorado en el IIM se calibró el elipsómetro con el fin de encontrar la incertidumbre asociada a estas medidas. Tomando medidas 10 diferentes operarios sobre una misma película proporcionada por el fabricante, se encontró una incertidumbre de un 5% en el espesor de la película. En cuanto a la calibración esta fue dentro del rango de incertidumbre dado por el fabricante, de 1.462 y el valor promedio encontrado fue de 1.465.

5.5 Relación con los Parámetros de Depósito.

El trabajo experimental que llevó a la obtención de películas, se puede dividir en varias etapas cada una de ellas relacionada a los parámetros de depósito.

PACVD.

La primera etapa consistió en la variación de los parámetros como proporción de gases, presión de depósito, potencia, temperatura de sustrato, tiempo de depósito, en los siguientes rangos:

FLUJOS Hz 20-100 Nz 0-80 $TiCl_4$ 1-25 sccm.

PRESION 0.75-2.5 Torr.

POTENCIA RF 25-200 Watt.

TEMP. 450-530 °C.

TIEMPO 10-105 Min.

Con la variación de los anteriores parámetros no se logró obtener el compuesto estequiométrico, ya que este tiene un característico color dorado amarillo que es distintivo de su composición y orientación; ni una reproducibilidad, esto es, por que después de cada prueba los resultados variaban manteniendo las condiciones de depósito iguales de una prueba a otra; ni uniformidad, ya que en la misma prueba se obtenía una gran variedad de resultados en diferentes partes de la zona de depósito, probablemente debido a un fenómeno de flujo de fluidos que no permitía las mismas condiciones en todas las zonas de reacción del reactor.

En la segunda etapa se adaptó al sistema un deflector de gases, para crear un flujo turbulento dentro del reactor y mejorar el mezclado de los gases dentro de este. Con esto se lograron obtener algunos depósitos con un ligero color dorado característico del TiN , pero estos siguieron siendo no reproducibles ni uniformes.

En la tercera etapa se introdujo al sistema un ionizador de nitrógeno con el fin de facilitar la formación del compuesto TiN . Con esto no se lograron mejorar significativamente los depósitos.

Después de hacer aproximadamente 50 pruebas no se obtuvieron depósitos adecuados para ser caracterizados, por lo que se suspendió la producción de películas por este sistema. El análisis de Retrodispersión de Iones RBS, indicaba que lo que se estaba obteniendo era un depósito muy delgado de titanio que luego por acción del plasma

se nitruraba formando una pequeña capa de TiN.

Espurreo Reactivo Magnetron.

En este equipo se depositaron dos materiales AlN Y TiN.

-Nitruro de Aluminio AlN.

La primera etapa para el depósito de AlN consistió principalmente en la variación de proporciones de gases y corrientes de depósito dentro de los siguientes rangos:

PROPORCIONES DE GASES Nz-Ar 0-100% Y 100-0%.

CORRIENTE DE 0.2 A 1.4 Amperes.

Los resultados obtenidos en la variación de estos parámetros fue la identificación del compuesto estequiométrico AlN por medio de la técnica de difracción de Rayos-X. Además, se encontró que en los extremos de las proporciones de los gases se obtenían depósitos de mala calidad, siendo la proporción de gases ideal una intermedia donde había casi la misma proporción de gas espurreate y de gas reactivo. Los depósitos obtenidos tenían buena adherencia (no se desprendían en la prueba de desgaste) y eran muy transparentes siendo esta una característica del AlN estequiométrico y con orientación cristalográfica definida.

En la segunda etapa se adaptó un calentador de substratos al sistema con objeto de mejorar aún más las propiedades de la película, se han hecho investigaciones en las cuales al aumentar la temperatura a los substratos mejoraban los depósitos significativamente. Simultáneamente se realizó una limpieza por medio de plasma al blanco con el fin de remover la capa alterada (contaminantes, gases adsorbidos, defectos superficiales del blanco), con esto se aseguraba que antes de cada prueba el blanco estuviera en iguales condiciones iniciales, lo cual implementó una muy buena reproducibilidad. También se hizo una limpieza de la atmósfera antes del espurreo con el fin de tener una atmósfera limpia de gases ajenos al proceso de espurreo (ejemplo, oxígeno, vapor de agua, CO₂, etc) y esto se hizo alimentando Ar al reactor por aprox. 10 min.. Por medio de la técnica de Elipsometría se encontró que el índice de refracción obtenido (GRAFICA 5.7.9) era similar a los reportados en la literatura (29,26,27), donde se investigaban películas de AlN con calidad para usos ópticos. También se caracterizaron las películas por medio de técnicas de dureza y desgaste obteniendo resultados

satisfactorios ya que los depósitos presentaron una elevada dureza y una buena resistencia al desgaste.

-Nitruro de Titanio TiN.

Primera etapa. En base a los resultados obtenidos del depósito de AlN, se siguió una metodología similar para la investigación del TiN. La cual consistió en la variación de las proporciones de gases, corriente y temperatura de sustrato, de la siguiente manera:

PROPORCIÓN DE GASES AR-N₂ 10-90% A 80-20%.

CORRIENTE 0.4-1.0 Amperes.

TEMPERATURA 25-500 °C.

De igual manera se encontró que la proporción de gases ideal era una intermedia, obteniéndose buenos depósitos. También se encontró que el aumento de la temperatura mejoraba la estructura cristalina de los depósitos mejorando su color dorado característico del TiN estequiométrico con orientación cristalográfica definida, como lo indican los espectros de difracción de Rayos-X. Los depósitos obtenidos eran adherentes con alta dureza y una elevada resistencia al desgaste (arriba de 2 km).

Tanto para el TiN y el AlN espurreados por la técnica de Magnetron Reactivo, se encontró que al aumentar la potencia de espurreo se incrementaba la tasa de depósito y además las propiedades de las películas mejoraban.

5.6 RESULTADOS.

Resultados de Rayos-X (Difracción)

Condiciones de los Depósitos para el Análisis de Difracción de Rayos-X.

Tabla de Depósitos de TiN a 1 Amp.

Depósito	XN ₂	Pb = #10 ⁻⁸ Torr	Pd = mTorr	td = min.	T _s = °C
BB1	50	3	3	15	400
DD2	40	3	3	15	500
CC3	40	3	3	15	400
CC1	30	3	3	15	400
CC5	40	3	3	15	300
DD1	40	3	3	15	25

Pb: Presión Base

Bd: Presión de Depósito

td: Tiempo de Depósito

Tabla de Depósitos de AlN a 1 Amp.

Depósito	XN ₂	Pb = #10 ⁻⁸ Torr	Pd = mTorr	td = min.	T _s = °C
Y1	40	3	4	33	250
Z1	40	3	4	1hr 33 min.	250
Z2	50	3	4	1hr 33 min.	250
Z2	50	3	4	1hr 33 min.	250

Enseguida ilustramos algunos de los espectros obtenidos por el análisis de difracción, indicando sus Intensidades, Distancias Interplanares (FIG. 5.6.1A y 5.6.2A) y Orientaciones (FIG. 5.6.1B y 5.6.2B).

Como se observa en los espectros de difracción, los compuestos de TiN y AlN de depósito son idénticos a los patrones ASTM 6-0642 TiN OSBORNITE, SYM (FIG. 5.6.1B) y 25-1133 * AlN ALUMINUM NITRIDE (FIG. 5.6.2B) con los cuales se identifica el compuesto depositado.

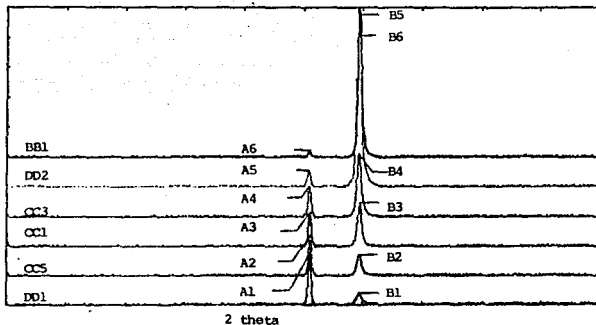
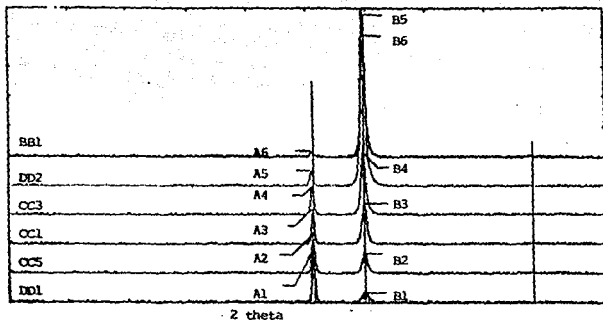


FIG. 5.6.1A ESPECTRO DE DIFRACCION NITRURO DE TITANIO.

La clave de A1-A6 y de B1-B6 indican los picos correspondientes a una distancia interplanar y a una intensidad. Además, para cada uno de ellos se señala su máximo con el final de la línea y a la izquierda se indica la muestra del espectro de difracción del depósito. (ver tabla de depósitos de TIN a 1 Amp.)

A continuación reportamos los valores obtenidos.

Clave	Dist. Interpla.	Intens.	Clave	Dist. Interpla.	Intens.
A1	2.4458	563	B1	2.1172	142
A2	2.4447	456	B2	2.1229	248
A3	2.4436	366	B3	2.1202	475
A4	2.4493	341	B4	2.1260	692
A5	2.4524	192	B5	2.1227	1929
A6	2.4466	95	B6	2.1218	1572



Standard 6-0642 TiN OSBORNITE, SVM

FIG. 5.6.1B ESPECTRO DE DIFRACCIÓN NITRURO DE TITANIO.

La clave de A1-A6 y de B1-B6 indican los picos correspondientes a la orientación (111) y (200). Además, para cada uno de ellos se señala su máximo con el final de la línea y a la izquierda se indica la muestra del espectro de difracción del depósito. (ver tabla de depósitos de TiN a 1 Amp.)

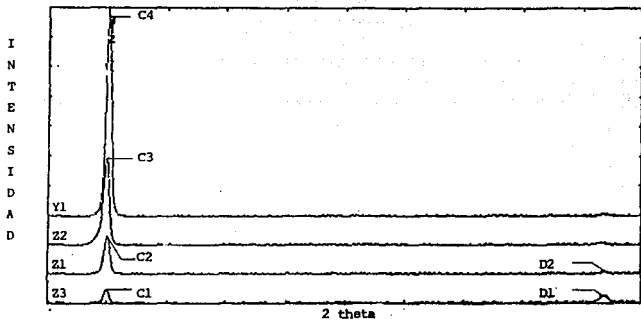
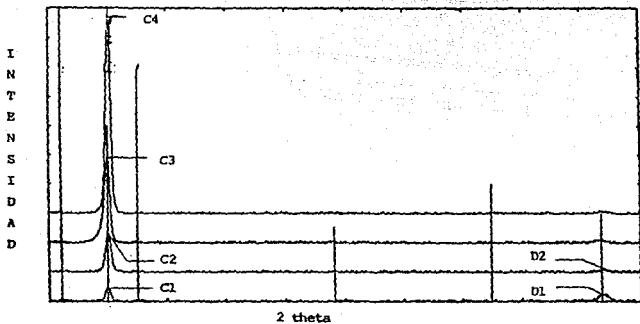


FIG. 5.6.2A ESPECTRO DE DIFRACCION NITRURO DE ALUMINIO.

La clave de C1-C4 y de D1 y D2 indican los picos correspondientes a una distancia interplanar y a una intensidad. Además, para cada uno de ellos se señala su máximo con el final de la línea y a la izquierda se indica la muestra del espectro de difracción del depósito. (ver tabla de depósitos de AlN a 1 Amp.)

A continuación reportamos los valores obtenidos.

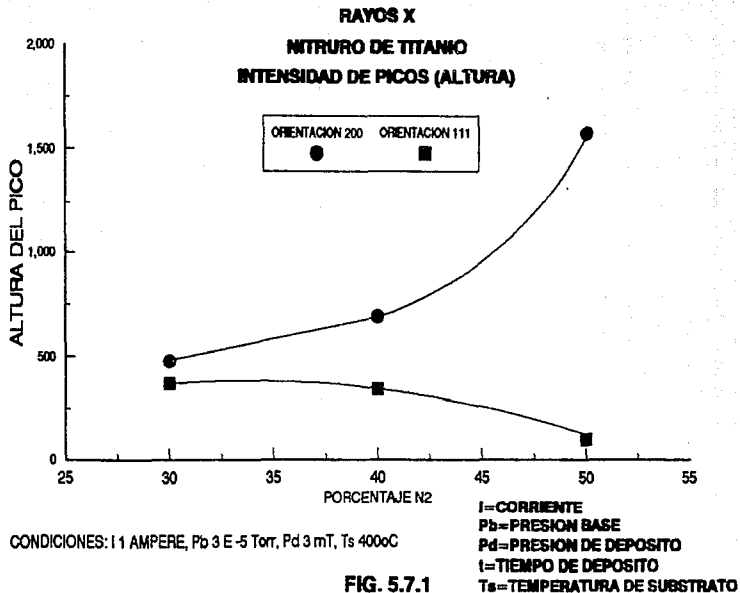
Clave	Dist. Interpla.	Intens.	Clave	Dist. Interpla.	Intens.
C1	2.4861	264	D1	1.4109	149
C2	2.4851	642	D2	1.4109	80
C3	2.4876	1285			
C4	2.4837	2951			



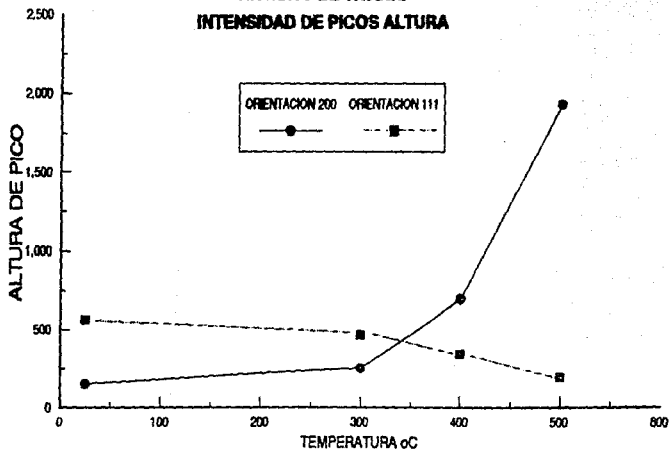
Standard 2561133 * AlN ALUMINUM NITRIDE

FIG. 5.6.2B ESPECTRO DE DIFRACCIÓN NITRURO DE ALUMÍNIO.

La clave de C1-C4 y D1 y D2 indican los picos correspondientes a la orientación (002) Y (103). Además, para cada uno de ellos se señala su máximo con el final de la línea y a la izquierda se indica la muestra del espectro de difracción del depósito. (ver tabla de depósitos de AlN a 1 Amp.)



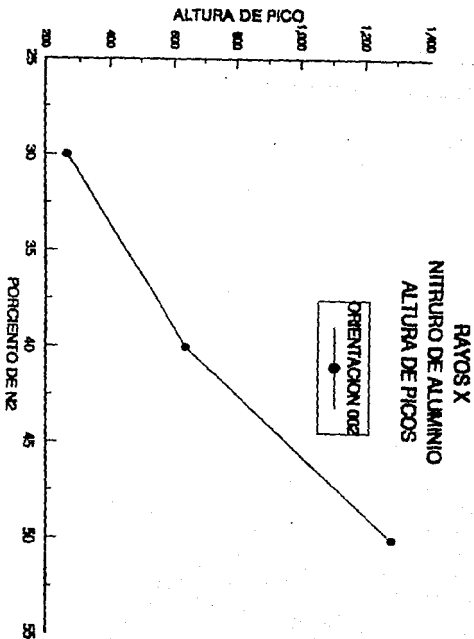
RAYOS X
NITRURO DE TITANIO
INTENSIDAD DE PICOS ALTA



CONDICIONES: 11 AMPERE, P_b 3 E-5, P_d 3 mT, 40 % N_2 , 115 min.

I = CORRIENTE
 P_b = PRESION BASE
 P_d = PRESION DE DEPOSITO
 t = TIEMPO DE DEPOSITO
 T_s = TEMPERATURA DE SUBSTRATO

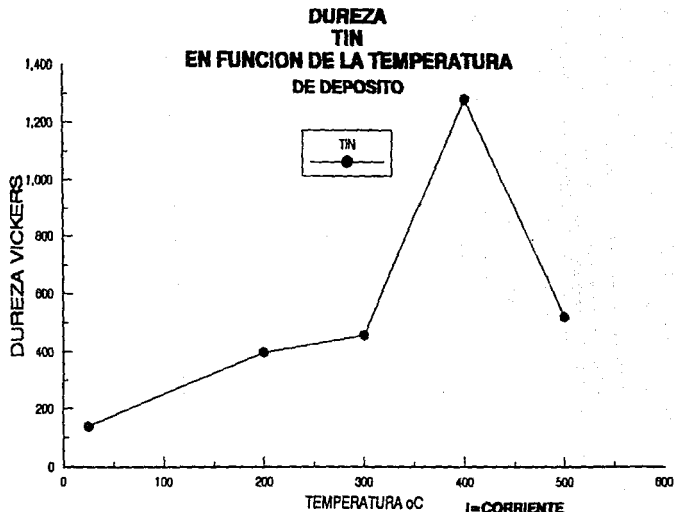
FIG. 5.7.2



CONDICIONES: I 1 AMPERE, Pb 3 E-5, Pd 4 mT, Ts 250 oC, 1 hr 7min.

FIG. 5.7.3

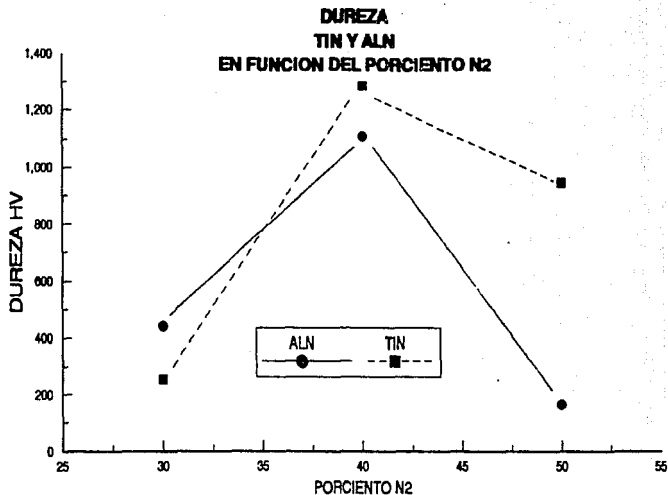
I=CORRIENTE
Pb=PRESION DE BASE
Pd=PRESION DE DEPOSITO
Ts=TIEMPO DE DEPOSITO
Ts=TEMPERATURA DE SUBSTRATO



**CONDICIONES: I 1 AMPERE, Pb 3 E-5, Pd 3mT, %N2 40, t 15 min.,
CARGA DE INDENTACION 25 gr.**

FIG. 5.7.4

**I=CORRIENTE
Pb=PRESION BASE
Pd=PRESION DE DEPOSITO
t=TIEMPO DE DEPOSITO
Ts=TEMPERATURA DE SUBSTRATO**



CONDICIONES: PARA TIN 1 AMPERE, Pb 3 E-S T, Pd 3 mT, Ts 400 oC, t 15 min, 25gr CARGA IND.

PARA ALN 1 AMPERE, Pb 3 E-S T, Pd 4 mT, Ts 200oC, t 1hr 7min, 15gr CARGA IND.

FIG. 5.7.5

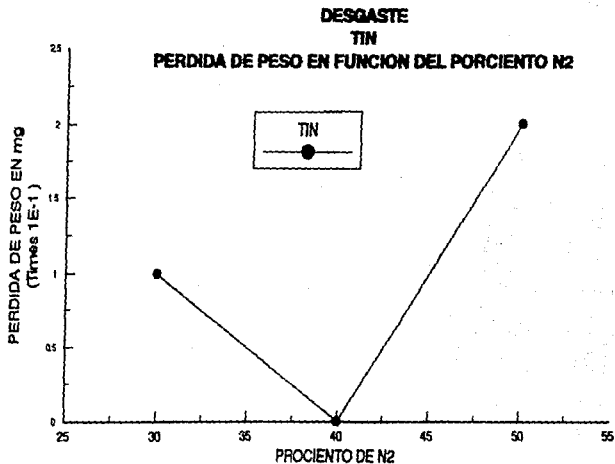
I= CORRIENTE

Pb= PRESION BASE

Pd= PRESION DE DEPOSITO

t= TIEMPO DE DEPOSITO

Ts= TEMPERATURA DE SUBSTRATO



CONDICIONES DE DESGASTE: DISTANCIA 2170 m, CARGA APLICADA 496.6 gr.

CONDICIONES DE DEPOSITO: I 1 AMPERE, Pb 3 E-5 T, Pd 3 mT, Ts 400°C, t 15min.

I=CORRIENTE

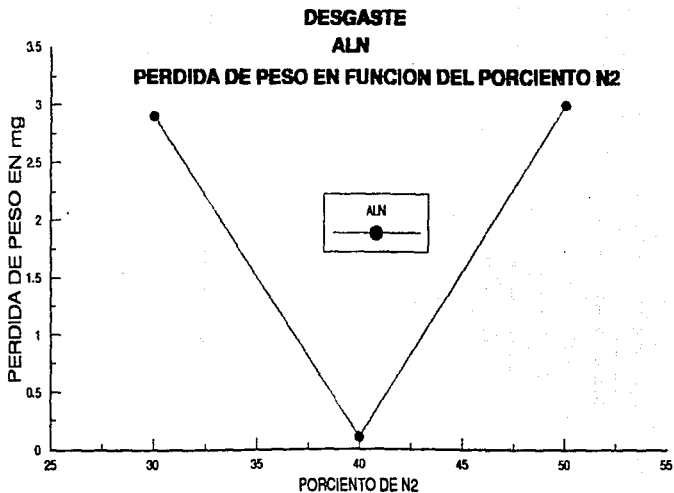
Pb=PRESION BASE

Pd=PRESION DE DEPOSITO

t=TIEMPO DE DEPOSITO

Ts=TEMPERATURA DE SUBSTRATO

FIG. 5.7.6



CONDICIONES DE DEPOSITO: I 1 AMPER, Pb 3 E-5 T, Pd 4mT, 1 1h 7min, Ts 250oC

CONDICIONES DE DESGASTE: DISTANCIA 2170m, CARGA 498.6gr.

I=CORRIENTE

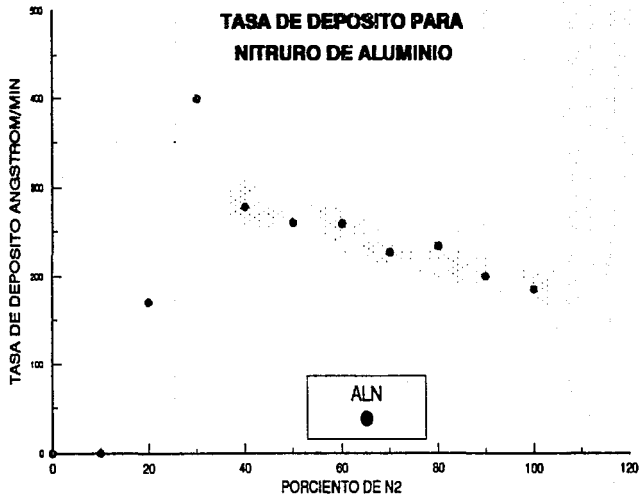
Pb=PRESION BASE

Pd=PRESION DE DEPOSITO

t=TIEMPO DE DEPOSITO

Ts=TEMPERATURA DE SUBSTRATO

FIG.5.7.7



CONDICIONES: 0.5 AMP., P_b 2 E-5 T, P_d 3.8 mT, t 4min, T_s 250°C.

I = CORRIENTE

P_b = PRESION BASE

P_d = PRESION DE DEPOSITO

t = TIEMPO DE DEPOSITO

T_s = TEMPERATURA DE SUBSTRATO

FIG. 5.7.8

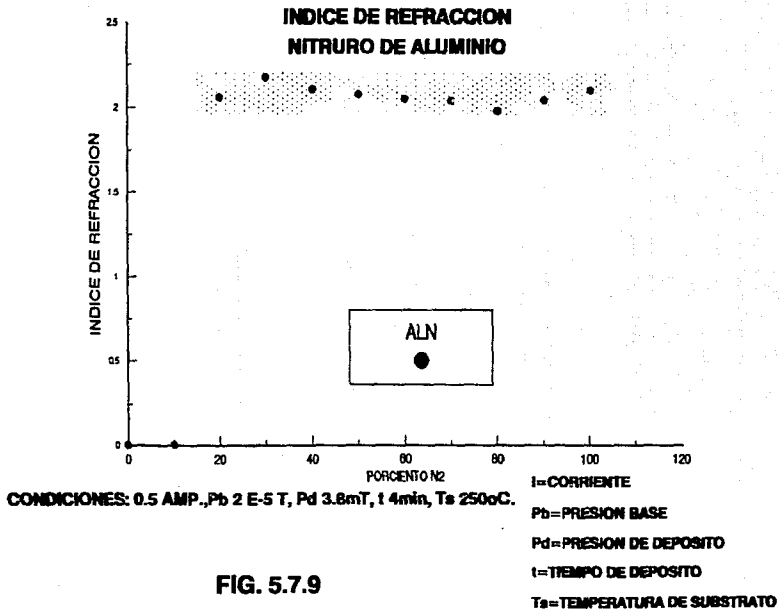
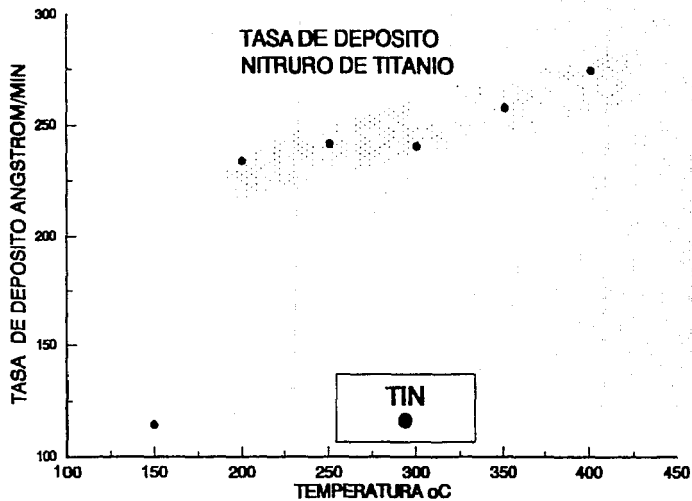


FIG. 5.7.9



CONDICIONES: 40%N₂ / 60%Ar, I=0.4 AMP., t=14min, Pb 3 E-5 T, Pd 5 mT.

I=CORRIENTE
 Pb=PRESION BASE
 Pd=PRESION DE DEPOSITO
 t=TIEMPO DE DEPOSITO
 Ts=TEMPERATURA DE DEPOSITO

FIG. 5.7.10

5.7 Discusión de los Resultados.

PACVD.

Como se menciona en la sección anterior. Los depósitos obtenidos no fueron susceptibles de caracterizar.

ESFURRIDO REACTIVO MAGNETRON.

Rayos-X.

-TiN.

La estructura cristalina y composición química del TiN fueron investigados por difracción de rayos-X. Los espectros de difracción mostrados nos indican la presencia de TiN estequiométrico con un sistema cúbico y orientaciones (200) y (111). En los espectros se denota una tendencia relacionada con los parámetros de depósito como proporción de gases y temperatura de sustrato. GRAFICAS 5.7.1 Y 5.7.2.

a) Orientación (200).

De acuerdo a los datos extraídos de los espectros se observa una fuerte tendencia a una orientación preferencial (200). También se encontró que con el aumento de la temperatura se incrementaba la tendencia hacia esta orientación.

b) Orientación (111)

La tendencia hacia esta orientación disminuye tanto con un incremento de la temperatura como con el aumento del nitrógeno en la mezcla de gases.

Debemos mencionar que estas orientaciones se dan simultáneamente y que unas de ellas tiene mayor influencia que la otra dependiendo de las condiciones de depósito.

-AlN.

Los resultados obtenidos de los espectros muestran la presencia de AlN con orientación preferencial (002) correspondiente a un espaciamiento de 2.49 Å. Esto de acuerdo a las tarjetas ASTM. La película de AlN tiene una estructura de HCP con el eje c normal al plano del sustrato. La tendencia a esta orientación aumenta con el incremento de la proporción de nitrógeno en la mezcla de gases. GRAFICA 5.7.3.

La proporción de gas reactivo N₂ a gas espurreante Ar es importante para lograr la composición estequiométrica deseada así como la orientación preferencial de la estructura. Esto es debido a los

mecanismos que operan en el proceso de espurreo, donde una adecuada combinación de los gases es vital para obtener una película óptima.

La temperatura también afecta en la formación de una estructura orientada, ya que es un parámetro que influye en la nucleación y crecimiento de las estructuras y produce alineación de estas en la etapa de coalescencia.

El bombardeo de partículas también produce cambios estructurales ya que reacomoda la estructura al eliminar átomos unidos por enlaces débiles que se encuentran fuera de su lugar en una estructura cristalina definida. El aumento de la potencia incrementa el bombardeo de partículas, lo cual podría producir, en algunos casos, mejoras en la estructura de las películas como se mencionó en la parte de Relación de Parámetros de Depósito. En investigaciones futuras podría aplicarse polarización a los sustratos intensificando el bombardeo de iones y otras partículas, con el fin de estudiar los efectos sobre las películas y los sustratos.

Dureza.

El comportamiento de la dureza para las películas de TiN y AlN se explica de la siguiente manera:

-Encontramos que incrementando la temperatura del sustrato aumenta la dureza, y esto es debido a la mejora la perfección de la estructura cristalina y al fortalecimiento de los bordes de grano por el reacomodo de los esfuerzos presentes en la estructura. Sin embargo, por encima de los 400°C la dureza disminuye probablemente a causa de la desorción de nitrógeno alterando la estructura. GRAFICA 5.7.4.

La proporción de gases esta asociada a la incorporación de defectos como vacancias y atrapamiento de gases lo que altera la estructura de la película. Los resultados muestran que una mezcla con 40% de N₂ y 60% Ar a una temperatura de sustrato de 400°C hay una menor incorporación de defectos y debido a esto se obtiene una máxima dureza. GRAFICA 5.7.5.

Una elevada tasa de depósito influye en la dureza ya que produce condiciones de crecimiento de película fuera del equilibrio dando lugar a estructuras de grano fino aumentando la dureza.

El bombardeo iónico esta relacionado con la dureza ya que disminuye el tamaño de grano elevando la dureza.

Es de importancia señalar que la carga de indentación es un factor

importante en la determinación de la dureza. Una carga excesiva puede dañar la película dando durezas muy bajas y una muy baja produce huellas de indentación muy pequeñas difíciles de medir, y por lo tanto durezas muy altas; debido a este efecto se utilizaron cargas intermedias (15gr para AlN y 25gr para TiN). Podemos mencionar que se obtuvo una dureza de 3090 HV para una película de TiN con las siguientes condiciones: 40% N₂, 60% Ar, T_s=400°C, con un espesor de 6 micras, durezas similares han sido reportadas en la literatura para este material. En todos los casos la profundidad de indentación fue menor que el espesor de la película, que es una condición para la prueba de dureza en el área de películas delgadas.

Desgaste.

Los resultados de desgaste de muestras con el depósito son comparados con un espécimen sin recubrimiento de aluminio comercial, con el cual se encontró una pérdida de peso de 3mg bajo las condiciones de prueba especificadas.

El desgaste, al igual que la dureza, se ve afectado por los mismos factores anteriormente mencionados como:

- Estequiometría y orientación preferencial.
- Temp. de sustrato.
- Tasa de depósito.
- Bombardeo iónico.

Todo lo anterior asociado al proceso de espurreo y a los fenómenos ocurridos durante la nucleación y crecimiento de la película.

Los resultados de desgaste se muestran en las GRÁFICAS 5.7.6 y 5.7.7, para nitruro de titanio y nitruro de aluminio respectivamente.

Es de especial importancia mencionar a los defectos estructurales ya que estos participan directamente en el mecanismo de desgaste que involucra la creación y propagación de fracturas, creación de cráteres en donde el material a proteger queda expuesto al medio abrasivo. En los bordes de estos cráteres hay una gran concentración de carga lo cual va erosionando la película. Lo anterior se presentará en mayor o menor medida debido a la cantidad de defectos estructurales en la película.

Elipsometría.

Utilizamos esta técnica para determinar la tasa de depósito para TiN y AlN, y el índice de refracción para este último. Los resultados se muestran en las GRAFICAS 5.7.8, 5.7.9 y 5.7.10. Estos factores están relacionados con:

-La potencia suministrada al cátodo, un aumento de esta incrementa la cantidad de material erosionado del cátodo con un consecuente aumento de la tasa de depósito.

-Proporción de gases y temperatura de sustrato, un adecuado ajuste de estos aumentará la síntesis del compuesto a depositar.

-La estructura, la composición y los defectos presentes en la película determinan las propiedades ópticas del material.

Los resultados obtenidos para el índice de refracción de AlN son similares a los reportados en la literatura.

CONCLUSIONES

Conclusiones:

PACVD.

-En la Técnica de Depósito Químico de Vapores Asistido por Plasma (PACVD), se encontró que la falta de reproducibilidad y la inadecuada síntesis del compuesto Nitruro de Titanio se debía a complejos fenómenos de flujo de fluidos dentro del reactor que no eran susceptibles de controlar.

ESPURRED MAGNETRON.

-Se encontró que la formación de los compuestos estaba muy relacionada con una temperatura de depósito adecuada y una proporción definida de gases, parámetros en los cuales se lograban las condiciones óptimas para las películas tanto de nitruro de titanio como de nitruro de aluminio. Las propiedades de los recubrimientos muestran su alta calidad.

-Las películas obtenidas por la Técnica de Espurreo Reactivo Magnetron, bajo las condiciones óptimas, son adherentes, reproducibles, uniformes, además de mostrar una elevada resistencia al desgaste y dureza. Estos recubrimientos son capaces de elevar la vida de un componente hasta 30 veces.

BIBLIOGRAFIA

Y

REFERENCIAS

BIBLIOGRAFIA Y REFERENCIAS

- [1] .MG.HOKING, V. VASANTASREE AND P.S. SIDKY.
METALLIC AND CERAMIC COATINGS
LOGMAN SCIENTIFIC AND TECHNICAL,
ENGLAND, 1989.
- [2] .L. I. MAISSEL AND R. GLANG.
HANDBOOK OF THIN FILM TECHNOLOGY
MMC. GRAW HILL BOOK COMPANY, 1970.
- [3] .DENNIS W. HESS.
PLASMA-MATERIAL INTERACTIONS,
J. VAC. SCI. TECHNOL. A, VOL. 8, No.3, MAY/JUN 1990,
P. 1677-1684.
- [4] .T.J. JAMAL, NIMMAGADDA AND R.F. BUNSHAH.
FRICTION AND ADHESIVE WEAR OF TITANIUM NITRIDE AND TITANIUM
CARBIDE OVERLAY COATINGS,
THIN SOLID FILMS 73 (1980) 245-254.
- [5] .E.H. SIRVID AND M. SULONEN.
ABRASIVE WEAR OF ION-PLATED TITANIUM NITRIDE COATINGS
ON PLASMA NITRIDED STEEL SURFACE,
THIN SOLID FILMS 96 (1982) 93-101.
- [6] .A. MICHALSKI AND A. SOKOLOWSKA.
THE USEFUL PROPERTIES OF TiN_x -Ti COATINGS DEPOSITED ON TO DRILLS
AT 500 K USING THE REACTIVE PULSE PLASMA METHOD,
THIN SOLID FILMS 129 (1985) 249-254.
- [7] .J.E. SUNDGREN.
STRUCTURE AND PROPERTIES OF TiN COATINGS,
THIN SOLID FILMS 128 (1985) 21-44.

- [8] .H.Z. WU, CHOU, MISHRA, ET. AL.
CHARACTERIZATION OF TITANIUM NITRIDE
THIN FILMS,
THIN SOLID FILMS 191 (1990) 55-67.
- [9] .A.J. PERRY.
THE STRUCTURE AND COLOUR OF
SOME NITRIDE COATINGS,
THIN SOLID FILMS 135 (1986) 73-85.
- [10].J. MUSIL, S. KADLEC, ET. AL.
REACTIVE DEPOSITION OF
HARD COATINGS,
SURFACE AND COATING TECHNOLOGY 39/40, 1989
P. 301-314.
- [11].J. VALLI.
THE EFFECT OF NITROGEN CONTENT ON THE CRITICAL
NORMAL FORCE IN SCRATCH TESTING OF TiN.
THIN SOLID FILMS 154 (1987) 351-360.
- [12].T. A. MANTYLA, P.J. HELEVIRTA, ET. AL.
CORROSION BEHAVIOUR AND PROTECTIVE QUALITY
OF TiN COATING,
THIN SOLID FILMS 126 (1985) 275-281.
- [13].M. OSTLING, ET. AL.
A COMPARATIVE STUDY OF THE DIFFUSION BARRIER
PROPERTIES OF TiN AND ZrN,
THIN SOLID FILMS 145 (1984) 81-86.
- [14].D.E. PEEBLES AND L.E. POPE.
REACTIVE EVAPORATION OF THIN TITANIUM NITRIDE FILMS IN
ULTRA HIGH VACUUM AND THEIR FRICTION AND WEAR BEHAVIOUR
AS FUNCTION OF CONTACT STRESS,
THIN SOLID FILMS 173 (1989) 19-37.

- [15].A.S. KORHONEN AND H. SIRVIO.
A NEW LOW PRESSURE PLASMA NITRIDING METHOD,
THIN SOLID FILMS 96 (1982) 103-108.
- [16].H.V. BOENIG.
FUNDAMENTALS OF PLASMA CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,
TECHNOMIC PUBLISHING Co. INC., 1988.
- [17].L. HOLLAND.
VACUUM DEPOSITION OF THIN FILMS.
CHAPMAN AND HALL LTD.,LONDON, 1970.
- [18].J.L. VOSSEN AND W. KERN.
THIN FIL PROCESSES,
ACADEMIC PRESS INC. ORLANDO FLORIDA, 1978.
- [19].I. HULTMAN, H.T.G. HENTZELL, ET. AL.
INITIAL GROWTH OF TIN ON DIFFERENT PHASES
OF HIGH SPEED STEEL.
THIN SOLID FILMS 124 (1985) 167-170.
- [20].NADIA CIRCELLI AND J. HEMS.
CHARACTERIZATION OF REACTIVELY
SPUTTERED TIN FILS,
SOLID STATE TECHNOLOGY /FEB 1988
P. 75-76.
- [21].YASUHIRO IGASAKI AND H. MITSUHASHI.
THE EFFECTS OF SUBSTRATE BIAS ON THE STRUCTURAL
AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THIN FILMS PREPARED
BY REACTIVE RF. SPUTTERING.
THIN SOLID FILMS 70 (1980) 17-25.

- [22]. J.S. WANG AND K.M. LAKIN.
LOW TEMPERATURE COEFFICIENT BULK ACOUSTIC
WAVE COMPOSITE RESONATORS.
APPL. PHYS. LETT. 40(4), 15 FEB. 1982,
P. 308-311.
- [23]. S.V. KRISHNASWAMY, ET. AL.
RF. MAGNETRON-SPUTTERED AlN FILMS FOR
MICROWAVE ACOUSTIC RESONATORS,
THIN SOLID FILMS 125 (1985) 291-298.
- [24]. M.Y. AL-JARUDI, ET. AL.
TITANIUM NITRIDE FILMS DEPOSITION ON HARDENED
HIGH SPEED STEEL BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING,
THIN SOLID FILMS 190 (1990) 265-277.
- [25]. M.Y. AL-JARUDI, HENTZELL AND GONG. .
THE INFLUENCE ON TITANIUM NITRIDE REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING
ON HARDENED TOOL STEEL SURFACES,
THIN SOLID FILMS 195 (1991) 63-76.
- [26]. LI XINJIAD, ET. AL.
ON THE PROPERTIES OF AlN THIN FILMS GROW BY LOW
TEMPERATURE REACTIVE RF SPUTTERING.
THIN SOLID FILMS 139 (1986) 261-274.
- [27]. A.V. GEROVA.
DEPOSITION OF AlN THIN FILMS BY MAGNETRON REACTIVE SPUTTERING,
THIN SOLID FILMS 81 (1981) 201-206.
- [28]. MYRON J. RAND.
PLASMA PROMOTED DEPOSITION OF THIN INORGANIC FILMS.
J. VAC. SCI. TECHNOL, 16(2) MAR/APR 1979,
P. 420-427.

- [29]. WAYNE L. JOHNSON.
DESIGN OF PLASMA DEPOSITION REACTORS.
SOLID STATE TECHNOLOGY /APR 1983.
P. 191-195.
- [30]. M. STOLZ, K. HIEBER, ET. AL.
UNIVERSAL CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION SYSTEM FOR
METALURGICAL COATING,
THIN SOLID FILMS 100 (1983) 209-218.
- [31]. RYOJ, MAKABE, ET. AL.
DEPENDENCE OF THE HARDNESS OF TITANIUM NITRIDE PREPARED BY PLASMA
CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION ON THE GAS FLOW RATE AND THE RF POWER,
THIN SOLID FILMS 117 (1986) L49-L50.
- [32]. DONG HOON JANG AND JOHN S. CHUN
THE DEPOSITION RATE AND PROPERTIES OF THE DEPOSIT IN
PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF TIN.
J. VAC. SCI. TECHNOL. JAN/FEB 1989,
P. 31-35
- [33]. N.J. IANNO, A.U. AHMED, ET. AL.
PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF TIN
FROM $TiCl_4/N_2/H_2$ GAS MIXTURES,
J. ELECTROCHEM. SOC. VOL. 136 No.1, JANUARY 1989,
P. 276-280.
- [34]. DONG HOON JANG AND JOHN S. CHUN.
THE EFFECT OF REACTANT GAS COMPOSITION ON THE
PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION OF TIN.
THIN SOLID FILMS 169 (1989) 57-68.
- [35]. HILTON, NARASIMHAN, ET. AL.
COMPOSITION, MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF
PLASMA ASSISTED CHEMICALLY VAPOUR DEPOSITED TIN FILMS
ON M2 TOOL STEEL.
THIN SOLID FILMS 139 (1986) 247-260.

- [36].M.R. HILTON, ET. AL.
STUDIES OF INTERFACIAL COMPOSITION OF OF TIN FILMS FORMED BY
PLASMA ASSISTED CHEMICAL VAPOUR DEPOSITION USING AN "IN" SITU
SCRATCHING DEVICE, ICE,
J. VAC. SCI. TECHNOLOGY A 4(6), NOV/DEC 1986,
P. 2797-2800.
- [37].J. LATIMER AND H. STORI.
TITANIUM NITRIDE DEPOSITE BY PLASMA ASSISTED CHEMICAL
VAPOUR DEPOSITION,
THIN SOLID FILMS 191 (1990) 77-89.
- [38].M.R. HILTON, ET. AL.
TIN COATINGS ON M2 STEEL PLASMA ASSISTED CHEMICAL
VAPOUR DEPOSITION,
THIN SOLID FILMS 154 (1987) 377-387.
- [39].K.L. CHOPRA.
THIN FILM PHENOMENA
Mc. GRAW HILL, 1969.
- [40].SYDNEY H. AVNER.
INTRODUCCION A LA METALURGIA FISICA
Mc. GRAW HILL, 1990.
- [41].LYSAGHT, V. E.
INDENTATION HARDNESS TESTING
VAN NOSTRAND REINHOL COMPANY, NEW YORK 1949.
- [42].MCMASTER, R. C.
NONDESTRUCTIVE TESTING HANDBOOK
THE RONALD PRESS COMPANY, NEW YORK, 1959.
- [43].WILLIAMS, S. R.
AMERICAN SOCIETY FOR METALS
METALS PARK, -OHIO, 1942.

- [44].G. FARGES AND D. DEGOUT.
INTERPRETATION OF THE INDENTATION SIZE EFFECT IN VICKERS
MICROHARDNESS MEASUREMENTS ABSOLUTE HARDNESS OF MATERIALS.
THIN SOLID FILMS 181 (1989) 365-374.
- [45].SURFACE PROTECTION AGAINST WEAR AND CORROSION
METALS PARK, OHIO 1954
- [46].SURFACE TREATMENT OF METALS
METALS PARK, OHIO 1941
- [47].BURNS AND BRADLEY.
PROTECTIVE COATINGS FOR METALS
VAN NOSTRAND REINHOLD COMPANY, NEW YORK, 1967.
- [48].BURWELL, J. T.
MECHANICAL WEAR, AMERICAN SOCIETY FOR METALS
METALS PARK, OHIO 1950.
- [49].GABE A. R.
PRINCIPLES OF METAL SURFACE TREATMENT AND PROTECTION
PERGAMON PRESS, NEW YORK, 1972
- [50].G. GILLE AND K. WETZIG.
INVESTIGATION ON MECHANICAL BEHAVIOUR OF BRITTLE WEAR-RESISTANT
COATINGS I. EXPERIMENTAL RESULTS
THIN SOLID FILMS 110 (1983) 37-54
- [51].COHEN, J. B.
DIFFRACTION METHODS IN MATERIAL SCIENCE
THE MACMILLAN COMPANY, NEW YORK, 1966.
- [52].CULLUTY, B. D.
ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION
ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, INC.
READING, MASS, 1956.

- [53]. GUINIEP, A. Y D. L. DEXTER.
X-RAY STUDIES OF MATERIALS
INTERSCIENCE PUBLISHERS, DIVISION OF WILEY AND SONS, INC.
NEW YORK, 1963.
- [54]. A. G. GUY.
ESSENTIALS OF MATERIAL SCIENCE
Mc GRAW HILL BOOK Co., USA 1976.
- [55]. O. S. HEAVENS.
IN "OPTICAL PROPERTIES OF THIN SOLID FILMS"
DOVER PUBLICATIONS, NEW YORK, (1965).
- [56]. E. HEART AND A. ZAJAR.
"OPTICA"
FONDO EDUCATIVO INTERAMERICANO
E. U. A., (1977).
- [57]. R. F. SPAINER.
(RODOLPH RESEARCH) IN "ELIPSOMETRY"; A CENTURY OLD NEW TECHNIQUE"
INDUSTRIAL RESEARCH. SEPTEMBER. (1975).
- [58]. F. L. McCRACKIN. E. PASSAGLIA. R. R. STROMBERG. AND H. L.
STEINBERG. J.
OF RESEARCH OF THE NATIONAL BUREAU OF STANDARDS
A. PHYSICS AN CHEMISTRY. 67A (4) (1963).
- [59]. GAERTNER SCIENTIFIC CORPORATION.
"L117 MANUAL ELLIPSOMETER" (1990).
- [60]. R. J. KUTKO
SOLID STATE TECHNOL
FEBRUARY, (1978).
- [61]. S. T. DUNHAM AND B. AGRAHAL.
MAT. RES. SOC. PROS.
VOL. 105 103 (1988).