

Estudio de películas delgadas de AlN depositadas mediante sputtering por magnetrón DC en modo reactivo: efecto de la presión en la textura

Study of AlN thin films deposited by DC magnetron sputtering: effect of pressure on texture

J. García Molleja ^a, B.J. Gómez ^{b,*}, B. Abdallah ^{a,c}, M.-A. Djouadi ^a, J. Feugeas ^b, P.-Y. Jouan ^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel – IMN-Université de Nantes (UMR CNRS 6502)

2 rue de la Houssinière – (44322) Nantes – Francia

^b Instituto de Física Rosario – CONICET-Universidad Nacional de Rosario

27 de Febrero 210 bis – (S2000EYP) Rosario – Prov. Santa Fe – Argentina

^c Physics Department – Atomic Energy Commission of Syria (AECS)

17th Nissan Street, Kafar Soh – Damasco – Siria

Recibido: 09/11/14; aceptado: 10/09/2015

El nitruro de aluminio es un compuesto cerámico con multitud de aplicaciones tecnológicas en muchos campos, tales como la óptica, la electrónica y los dispositivos resonadores. La eficiencia del AlN es altamente dependiente de las condiciones experimentales de deposición. En este artículo se analiza el efecto de la presión de trabajo en el desarrollo de tensiones residuales en su estructura. Para ello, se depositaron películas delgadas de AlN mediante sputtering por magnetrón DC en modo reactivo con presión de trabajo variable (3-6 mTorr) sobre Si (100). Estas muestras se caracterizaron mediante medición de curvatura de la muestra, XRD (Difracción de Rayos X), HRTEM (Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución) y SAED (Difracción de Electrones en Área Seleccionada). Los resultados muestran que la tensión residual depende del espesor de la película: compresiva a bajos valores, de tracción a altos valores. Además, la tensión residual es dependiente de la presión de trabajo, luego a más presión menos tensión residual, inhibiendo el desarrollo de la textura en el plano (00-2), vital para las aplicaciones tecnológicas.

Palabras clave: AlN, sputtering reactivo DC, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, perfil de tensiones, difracción de rayos X.

Aluminum nitride is a ceramic compound with many technological applications in several fields: optics, electronics and resonators. AlN performance is highly dependent on experimental conditions during film deposition. This paper focuses on the effect of working pressure on residual stress development. Thus, AlN thin films have been deposited with reactive DC magnetron sputtering technique under different working pressures (3-6 mTorr) on Si (100) substrates. These samples were characterized by XRD (X-Ray Diffraction), HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy) and SAED (Selected Area Electron Diffraction) techniques. Results show that residual stress is dependent on film thickness: compressive at low thicknesses, tensile at high thicknesses. Moreover, residual stress changes with the working pressure and at high pressures this stress is reduced, hampering the (00-2) texture development, crucial in technological applications.

Keywords: AlN, DC reactive sputtering, high resolution transmission electron microscopy, stress profile, X-ray diffraction.

I. INTRODUCCIÓN

El nitruro de aluminio (AlN) es un compuesto cerámico muy atractivo, puesto que posee multitud de aplicaciones^{1,2} debido a sus excelentes propiedades físicas y mecánicas^{3,4}. Sin embargo, para que el AlN desarrolle plenamente sus capacidades es obligatorio que tenga una excelente estructura cristalina de tipo hexagonal compacta (wurtzítica)⁵, asunto fuertemente dependiente del proceso de nucleación⁶ y de la técnica empleada. Principalmente, estos dos fenómenos afectan a la tensión residual de la muestra, por lo que pequeñas variaciones de tensión hará que la cristalinidad de la

muestra mejore o empeore⁶. En lo siguiente se mostrará la deposición de AlN sobre Si (100) mediante la técnica de sputtering por magnetrón para determinar las tensiones residuales en función del espesor de la película y de la variación de la presión de trabajo, quedando afectada además la microestructura de la capa depositada.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Las películas de AlN se depositaron mediante la técnica de sputtering por magnetrón (Minimak con campo magnético desbalanceado) usando una alimentación DC (FUG MCN 700-1250). El blanco era

* bgomez@ifir-conicet.gov.ar

de aluminio (pureza de 99,9 % y 1,3 pulgadas de diámetro) y se limpió con plasma de Ar durante 10 minutos antes de cada deposición. Tras esto, se establecían las condiciones estacionarias realizando un pre-sputtering de 10 minutos bajo una mezcla de argón y nitrógeno (aislando la muestra mediante un obturador).

Los sustratos utilizados fueron de Si (100) limpiados con baños de etanol y acetona y secados mediante nitrógeno seco. Las muestras se introdujeron mediante una cámara secundaria y no fueron sometidas a polarización eléctrica ni a calentamiento forzado. La distancia entre el blanco y el sustrato se fijó a 3 cm.

El vacío base alcanzado fue menor que 10^{-7} Torr y tras purgas con Ar se mantuvo a una presión residual de 10^{-5} Torr entre deposiciones. La presión de trabajo varió entre 3, 4, 5 y 6 mTorr con una atmósfera de trabajo compuesta por un 70 % de argón y un 30 % de nitrógeno molecular. La potencia de descarga fue de 100 W, ajustando los valores de tensión y corriente en orden de mantener el valor de potencia igual en todas las sesiones.

La tensión residual en las películas de AlN se determinó con el método de curvatura de banda (*band-bending*), donde la curvatura de la muestra se mide antes y después de la deposición de la película delgada mediante el uso de un profilómetro Veeco Dektak 8. El protocolo para determinar la tensión residual de la capa depositada es el siguiente: en primer lugar, y antes de la deposición de la lámina delgada, se determina el espesor del sustrato, así como su módulo de Young y su razón de Poisson; después, mediante el profilómetro se mide su curvatura debido a sus tensiones internas; cuando se deposite la capa de AlN se mide el espesor de esta y se determina la curvatura del sistema sustrato-capas; finalmente, como se conoce el efecto del sustrato en la curvatura, se resta dicha contribución, por lo que solo se tendrá en cuenta la curvatura provocada por la capa de AlN. La fórmula simplificada de Stoney⁷ relaciona los radios de curvatura con la tensión residual de la capa de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{E_s e_s^2}{6(1 - \nu_s) e_f} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right) \quad (1)$$

donde σ indica el valor de tensión residual, R_0 y R son los radios de curvatura antes y después de la deposición, respectivamente, e_s y e_f son los espesores del sustrato de silicio (250 μm) y de la capa de AlN, respectivamente, E_s (= 131 GPa) es el módulo de Young y ν_s (= 0,27) es la razón de Poisson, ambos del sustrato de silicio.

La estructura cristalina quedó caracterizada mediante Difracción de Rayos X (XRD) en modo simétrico $\theta/2\theta$ (Siemens D5000) usando un ánodo (a 40 kV y 40 mA) para generar radiación $\text{Cu K}\alpha$.

La microestructura de las películas de AlN se identificó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) mediante un dispositivo Hitachi HF2000. La tensión de aceleración fue de 200 kV con resolución de 0,23 nm. Las muestras se adelgazaron con pulido en trípole y mediante barrido

iónico. La orientación preferencial quedó clarificada mediante una combinación de difracción de electrones e imagen de campo claro.

Los patrones de Difracción de Electrones en Área Seleccionada (SAED) se tomaron utilizando una apertura circular con un diámetro cercano a los 400 nm.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tensión residual

Conociendo la tasa de deposición de la capa de AlN para cada presión de trabajo se pueden depositar películas con un espesor definido. Con esto es posible medir la tensión residual tanto en películas muy delgadas como de un grosor importante y su evolución para valores intermedios. En la Fig. 1 se puede identificar la evolución de la tensión residual con la variación de espesor para dos presiones diferentes: 3 (cuadrados negros) y 4 (triángulos azules) mTorr. Como comparativa, se insertan las mediciones de tensión residual en función del espesor obtenidas en los trabajos de Martin *et al.* (círculos rojos)⁸ y Meng *et al.* (triángulos verdes)⁹.

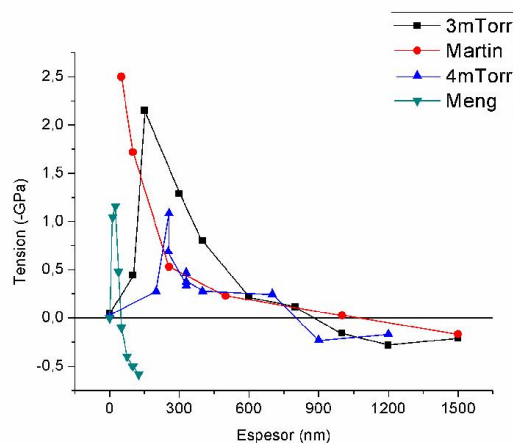


Figura 1. Tensión residual en función del espesor de la película de AlN. La presión de trabajo fue de 3 mTorr (cuadrados negros) y de 4 mTorr (triángulos azules). Como comparativa de la variación se muestran los resultados obtenidos en otras publicaciones (círculos rojos y triángulos verdes). Para los datos de Meng *et al.* no se han tomado todos los puntos de su gráfica, sino que por claridad se han extraído algunos puntos relevantes y se han transformado los ejes para hacerlos coincidir con el resto de datos obtenidos experimentalmente.

En la figura se puede ver que en las películas de AlN el comportamiento de la tensión residual con el espesor de la capa es similar para ambas presiones de trabajo. En los primeros instantes de crecimiento se observa un aumento progresivo de la tensión residual, siendo cada vez más compresivas las películas. Dicho aumento de tensión compresiva alcanza un máximo: 2,2 GPa a un espesor de 150 nm cuando la presión de trabajo fue de 3 mTorr y 1,1 GPa a un espesor de 250 nm cuando la presión de trabajo fue de 4 mTorr. Tras este valor máximo la tensión residual decrece con el espesor hasta que llega a un valor donde la tensión compresiva deja lugar al desarrollo de tensiones de tracción para mayores

espesores, alrededor de 750-900 nm. Se puede determinar que la evolución de decrecimiento de tensión compresiva hasta llegar a una tensión de tracción es análoga a la obtenida por Martin *et al.*, sin embargo, esto no ocurre en los primeros nanómetros, por lo que el efecto de la interfase ha de jugar papeles diferentes en los presentes resultados y en los de la referida publicación. El desarrollo de tal tensión residual de tracción es indicativo de la formación de estructura columnar en la película de AlN de gran espesor⁹. Por otro lado, si bien los valores de espesores y tensiones residuales extraídos del trabajo de Meng *et al.* son diferentes (es necesario mencionar que los triángulos verdes corresponden a una presión de deposición de 5,1 mTorr y una mezcla de gases N₂/Ar igual a 1,3), el comportamiento cualitativo es similar a lo observado para las capas depositadas a 3 y 4 mTorr: al aumentar el espesor la tensión de compresión aumenta hasta un máximo y después decae rápidamente hasta alcanzar una condición de tensión residual de tracción. Si bien los resultados del presente artículo pueden considerarse preliminares al no haber muchos puntos en la zona de interés, es decir, en la región del pico de tensión compresiva, el estudio de Meng *et al.*⁹ posee un mayor número de puntos y sugiere que el comportamiento descrito en este artículo puede ser correcto. Es más, los trabajos de García Molleja *et al.*¹⁰ y B. Abdallah¹¹ sobre AlN, si bien en otras condiciones experimentales, muestran comportamientos similares en cuanto al pico de tensión compresiva se refiere. Por último, es importante mencionar que otros compuestos, tales como el nitruro de cromo (CrN), presentan también una evolución de tensiones residuales bastante similar¹².

Se puede observar entonces cómo el aumento de presión de trabajo desplaza este máximo de tensión compresiva a mayores espesores a la vez que este valor máximo se ve reducido. El aumento de tensión compresiva para los espesores más bajos puede ser explicado por la influencia del sustrato y los contaminantes de la interfase, que ejercen un efecto en el ordenamiento atómico de la capa de AlN. Debido a la menor energía cinética con la que llegan las partículas al sustrato a mayores presiones, no podrán suprimir tan rápidamente el efecto del sustrato, por lo que el máximo de tensión compresiva se dará a mayores espesores. La reducción del pico de tensión residual máxima puede ser explicado de nuevo por el espesor de la capa y la influencia de la interfase: a bajas presiones la mayor energía cinética de las partículas de bombardeo aborta antes la influencia de la interfase, por lo que debe ser necesario que la tensión residual desarrollada sea más elevada para interrumpir antes esta influencia que cuando la presión es mayor y la energía cinética no es lo suficientemente elevada para interrumpir pronto dicho efecto de los contaminantes de la interfase, desarrollando menos interacción y por tanto menos tensión compresiva.

Análisis con rayos X

Con XRD es posible conocer la evolución cristalina de las películas de AlN depositadas a diferente presión de trabajo. En este caso se midió la estructura de las películas de 1200 nm de espesor. En la Fig. 2 se aprecia que a 3 mTorr de presión de trabajo la película está texturada en la dirección (00·2), mientras que un progresivo aumento de la presión provoca la caída de intensidad de este pico, mientras que va surgiendo en el difractograma (para una presión de 5 mTorr) el pico (10·0). Finalmente, a 6 mTorr el plano (00·2) es totalmente suprimido y la película de AlN muestra una textura en el plano (10·0).

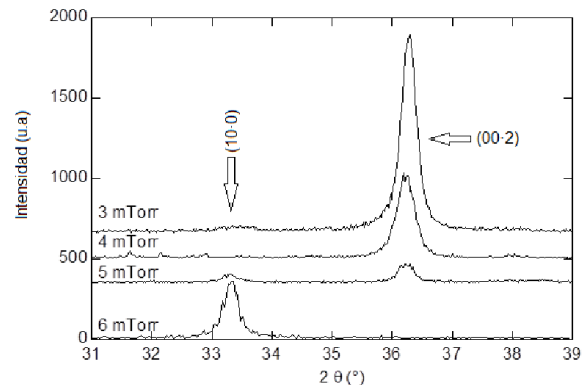


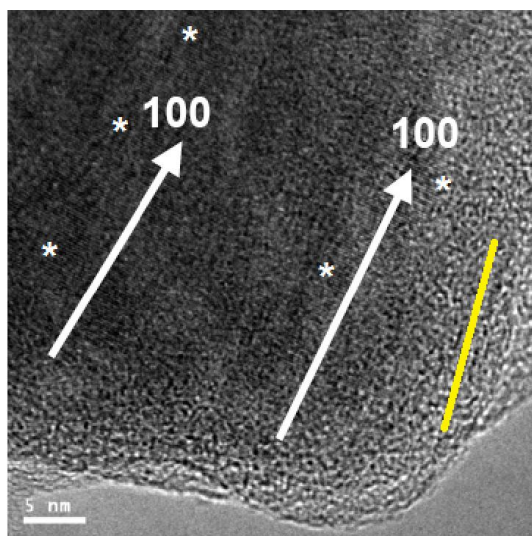
Figura 1. Difractogramas de rayos X de películas de AlN depositadas a diferentes presiones de trabajo. Para una mejor identificación, los picos han sido indexados. Cada una de las películas depositadas tuvo un espesor de 1200 nm.

En vista de la progresiva disminución con la presión de la intensidad del pico (00·2) y el crecimiento del pico (10·0) y su relación con el cambio de tensiones residuales, se puede asumir que a menor tensión residual en una película, menor será el máximo del pico de tensión, inhibiendo por tanto la orientación (00·2). Dicho aumento de presión provoca que cada vez el camino libre medio sea más corto, por lo que el Al y el N, y también los dímeros Al-N, que lleguen al sustrato tendrán cada vez menos energía, fomentando así la reducción de tensiones residuales y la prevalencia de los efectos de la interfase. De esta manera, el plano de menor energía de deformación (*lowest-strain-energy*) del AlN quedará promocionado durante el crecimiento, que no es otro que el (10·0)^{13,14}. Esta hipótesis queda apoyada por el trabajo de Xu *et al.*¹⁵, donde se indica que a altas presiones la tasa de crecimiento del plano (10·0) es la mayor. Es más, Ishihara *et al.*¹⁶ propusieron un modelo termodinámico por el cual puede explicarse la prevalencia de la textura (10·0) a altas presiones debido a la dificultad que tienen las partículas que llegan al sustrato de romper los enlaces ya existentes y de provocar, por tanto, tensiones residuales.

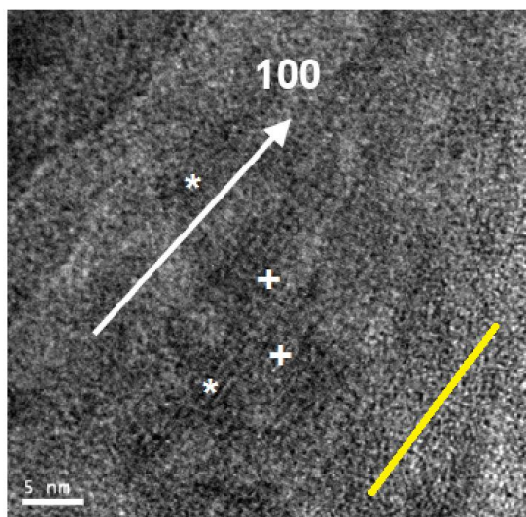
Microestructura mediante HRTEM y SAED

En la Fig. 3 se muestra tras un análisis de HRTEM la estructura de la película de AlN depositada a una presión de trabajo de 6 mTorr. Se elige esta muestra debido a que es el caso extremo de crecimiento pelicular sin tensiones residuales impuestas por las partículas eyectadas del blanco del magnetrón. En este caso la

liberación de tensiones, impuestas por la interfase¹⁰, no queda fomentada y solo el aumento de espesor es el responsable de estas. La orientación (10·0) queda determinada mediante software al medir la distancia interplanar de los planos atómicos paralelos a la interfase (identificados mediante * en las Fig. 3a y 3b) y cotejarla con los valores tabulados para los diferentes planos del AlN wurtzítico. El espaciado medido mediante HRTEM posee un valor aproximado de $d_{100} = 2,3256 \text{ \AA}$. Por su parte, también pueden detectarse planos atómicos apilados perpendicularmente al sustrato (marcados con + en la Fig. 3b), que quedan identificados con el plano (00·2) y poseen un espaciado interplanar de $d_{002} = 3,4884 \text{ \AA}$.



a)



b)

Figura 3. Imágenes HRTEM que muestran la sección transversal de una capa de AlN de 1200 nm de espesor depositada sobre un sustrato de silicio a una presión de trabajo de 6 mTorr: a) base de la columna, b) zona central de la columna. El segmento amarillo identifica la dirección perpendicular al sustrato. * localiza regiones de apilamiento (10·0) y + identifica regiones de apilamiento en la dirección (00·2).

En la parte a de la Fig. 3 queda reflejada la zona cercana de la interfase. Los análisis mediante HRTEM muestran pequeñas cristalitas de orientación (10·0), puesto que los contaminantes de la interfase inhiben la nucleación de grandes cristales y el comienzo del crecimiento columnar¹⁷. Tras estas primeras etapas, las cristalitas sí quedan fusionadas en cristales de mayor tamaño (parte b de la Fig. 3), aunque no se observa el desarrollo de la orientación en el plano (00·2), sino que continúa habiendo textura en el plano (10·0). Por lo tanto, la inexistencia de partículas energéticas llegando al sustrato no provocarán tensiones, evitando por tanto el crecimiento columnar en el plano basal de la wurtzita. Es más, de acuerdo a la imagen TEM representada en la Fig. 4a, dicha película en su conjunto posee una apariencia columnar muy densa. Para confirmar el desarrollo de la textura (10·0) en cada zona de la película se han tomado imágenes SAED en tres regiones características.

La Fig. 4b identifica la zona inferior de la película, entre 0 y 400 nm de espesor. El anillo de difracción identifica el pico (10·0), mostrando una inclinación de casi 70°. Dicha inclinación es característica de la presencia de pequeñas cristalitas distribuidas aleatoriamente. En la parte central de la película (Fig. 4c, entre 400 y 800 nm) se vuelve a apreciar que las cristalitas muestran mayoritariamente una orientación (10·0) pero con una inclinación respecto a ellas de 30°. Es importante resaltar que se ha identificado un pequeño grupo de cristalitas de orientación (10·1) que no han sido detectadas mediante XRD. Finalmente, la Fig. 4d muestra la zona superior de la película de AlN (entre 800 y 1200 nm) donde se identifica que los cristales están todos orientados en el plano (10·0) y que el desacuerdo entre ellos se reduce hasta dar una inclinación de solo 15°, corroborando así la densificación de las columnas previamente observadas.

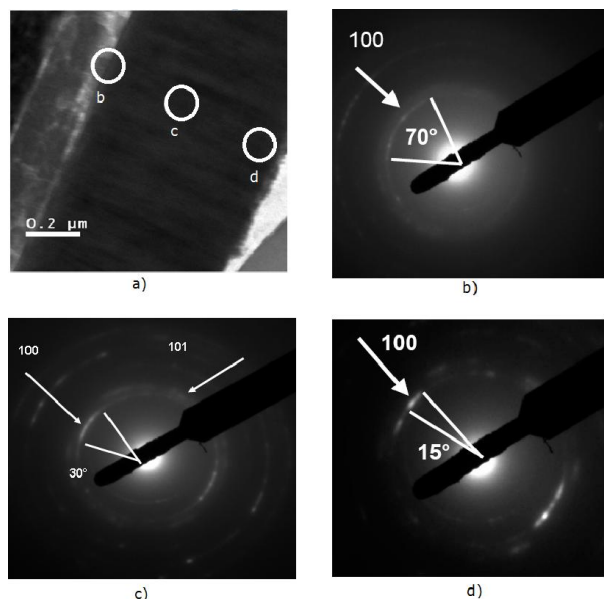


Figura 4. a) Análisis TEM de la sección transversal de una película de AlN: patrones SAED localizados en b) la interfase (0-400 nm), c) mitad de la columna (400-800 nm) y d) zona superior de la columna (800-1200 nm).

Por consiguiente, se determina que el bombardeo de las especies provenientes del blanco y del gas son los que desarrollan tensiones residuales compresivas en la película que se fabrica, determinando por tanto la orientación preferencial final de dicha película¹⁸. Entonces, ante la ausencia de tensiones compresivas las cristalitas no pueden crecer de tal manera que den lugar a una orientación (00·2).

Algunos autores señalan que existe una relación entre el modo de crecimiento de la película y la probabilidad de colisión de los átomos de Al^{15,19,20}. Según determinan, con una alta probabilidad de colisión, las películas de AlN crecen en el plano (10·0) como el de orientación preferencial. Por otro lado, si la probabilidad de colisión del aluminio es baja la energía de colisión con el sustrato es alta y la capa de AlN crece orientada en el plano (00·2)²¹. El presente trabajo complementa a estos estudios al dar detalles sobre la influencia de la interfase y los efectos de la tensión residual desarrollada por la energía de colisión, que afecta en última medida a la estructura final de la capa de AlN.

IV. CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas de AlN sobre sustratos de Si (100) mediante sputtering por magnetron DC en modo reactivo para estudiar los efectos del cambio de presión de trabajo en la estructura de las películas. Las caracterizaciones determinaron que existe una evolución de la tensión residual con el espesor, apreciándose en los primeros nanómetros un pico máximo de tensión compresiva que a mayores espesores decrece hasta dar lugar a tensiones de tracción. El aumento de presión provoca que este máximo de tensión compresiva sea cada vez menor y que se dé a mayores espesores con el consiguiente decrecimiento de la orientación preferencial (00·2) en favor de la (10·0). Esto fue confirmado por XRD, HRTEM y SAED, identificando además que en las primeras etapas de crecimiento la capa de AlN estaba compuesta por cristalitas dispuestas aleatoriamente y que progresivamente se desarrolló estructura columnar con poca desadaptación entre las mencionadas columnas. Por último, se postuló el papel de la energía cinética de las partículas que llegan al sustrato en el desarrollo de las tensiones residuales. Una mayor presión de trabajo conlleva más colisión en el gas y menor energía, por lo que el crecimiento de planos favorecerá la textura (10·0).

V. AGRADECIMIENTOS

Trabajo subsidiado mediante el proyecto PICT-BID 2008-0374 de la ANPCyT (Argentina). Los aportes económicos de Conicet (Argentina) y CNRS delegación Bretaña y Países del Loira (Francia) también son

sinceramente agradecidos. Los autores agradecen también la colaboración del Centre de Micro-Caractérisation de la Université de Nantes (Francia), en especial a A. Barreau, E. Gautron y J.Y. Mevellec debido a su asistencia durante algunos análisis de caracterización.

VI. REFERENCIAS

- 1 - P. Martin, R. Netterfield, T. Kinder, A. Bendavid, *Appl. Opt.*, **31**, 6734-6740 (1992).
- 2 - C.C. Tin, Y. Song, T. Isaacs-Smith, V. Mandangarli, T.S. Sudarshan, *J. Electron. Mater.*, **26**, 212-216 (1997).
- 3 - J. Meinshien, G. Behme, F. Falk, H. Stafast, *Appl. Phys. A*, **69**, S683-S686 (1999).
- 4 - K. Kaya, H. Takahashi, Y. Shibata, Y. Kanno, T. Hirai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2837-2842 (1997).
- 5 - B. Abdallah, C. Duquenne, M.P. Besland, E. Gautron, P.-Y. Jouan, P.-Y. Tessier, J. Brault, Y. Cordier, M.-A. Djouadi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **43**, 309-313 (2008).
- 6 - T. Kamohara, M. Akiyama, N. Ueno, K. Nokana, H. Tateyama, *J. Cryst. Growth*, **275**, 383-388 (2005).
- 7 - G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **82**, 172-175 (1909).
- 8 - F. Martin, P. Muralt, M.-A. Dubois, A. Pezous, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **22**, 361-365 (2004).
- 9 - W.J. Meng, J.A. Sell, G.L. Eesley, T.A. Perry, *J. Appl. Phys.*, **74**, 2411-2414 (1993).
- 10 - J. García Molleja, B.J. Gómez, J. Ferrón, E. Gautron, J. Bürgi, B. Abdallah, M.-A. Djouadi, J. Feugeas, P.-Y. Jouan, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **64**, 20302 (2013).
- 11 - B. Abdallah, "Dépôt de couches minces de nitrures par pulvérisation magnétron (PVD): Étude de la structure et de la contrainte des films", Tesis doctoral, Université de Nantes, Francia (2008).
- 12 - C. Nouveau, M.-A. Djouadi, O. Banakh, R. Sanjinés, F. Lévy, *Thin Solid Films*, **398-399**, 490-495 (2001).
- 13 - Y. Kajikawa, S. Noda, H. Komiyama, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **21**, 1943-1954 (2003).
- 14 - D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, *Thin Solid Films*, **382**, 280-287 (2001).
- 15 - X.-H. Xu, H.-S. Wu, C.-J. Zhang, Z.-H. Jin, *Thin Solid Films*, **388**, 62-67 (2001).
- 16 - M. Ishihara, S.J. Li, H. Yumoto, K. Akashi, Y. Ide, *Thin Solid Films*, **316**, 152-157 (1998).
- 17 - L. Vergara, M. Clement, E. Iborra, A. Sanz-Hervás, J. García López, Y. Morilla, J. Sangrador, M.A. Respaldiza, *Diamond Relat. Mater.*, **13**, 839-842 (2004).
- 18 - A. Sanz-Hervás, E. Iborra, M. Clement, J. Sangrador, M. Aguilar, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1186-1189 (2003).
- 19 - Y. Chen, R. Wang, B. Wang, T. Xing, X. Song, M. Zhu, H. Yan, *J. Cryst. Growth*, **283**, 315-319 (2005).
- 20 - B. Wang, Y.N. Zao, Z. He, *Vacuum*, **48**, 427-429 (1997).
- 21 - H. Cheng, Y. Sun, P. Hing, *Surf. Coat. Technol.*, **166**, 231-236 (2003).