

等离子体增强化学气相沉积法制备立方氮化硼薄膜 过程中的表面生长机理*

杨杭生[†]

(浙江大学材料与化学工程学院 杭州 310027)

(2006 年 1 月 19 日收到 2006 年 3 月 23 日收到修改稿)

利用感应耦合等离子体增强化学气相沉积法以 Ar, He, N₂ 和 B₂H₆ 为反应气体制备了高纯立方氮化硼薄膜. 用四极质谱仪对等离子体状况进行了系统的分析, 发现 B₂H₆ 完全被电离而 N₂ 只是部分被电离. H₂ 和过量的 N₂ 在等离子体中生成大量中性的 H 原子和活化的 N₂⁺, 它们与表面的相互作用严重地阻碍了立方氮化硼的成核与生长. 同时, H₂ 等离子体和 Ar 等离子体并不能对 sp² 杂化氮化硼进行有效的选择性化学刻蚀和溅射. 对在超薄硅片边上生长的立方氮化硼薄膜用高分辨电子显微镜进行直接观察, 发现最优化条件下生长的立方氮化硼薄膜表面是纯立方相{111}晶面结构, 不存在 sp² 杂化氮化硼表面薄层. 研究结果表明, 在等离子体增强化学气相沉积法制备立方氮化硼薄膜过程中, 立方氮化硼是在表面上成核并生长的.

关键词: 立方氮化硼薄膜, 等离子体, 质谱

PACC: 7280E, 8115H, 0775

1. 引 言

立方氮化硼 (cBN) 作为 III-V 族化合物具有优异的物理和化学特性. 例如 cBN 的硬度仅次于金刚石, 不与铁基合金发生化学反应, 所以比金刚石更适用于加工铁基合金^[1]. cBN 的禁带宽度为 6.4 eV, 很容易进行 p 型和 n 型掺杂, 具有良好的热导率 and 高温抗氧化性, 使 cBN 在大功率高温电子器件等方面有广泛的应用前景^[1]. 高温高压法和气相沉积法合成的 cBN 在高温下显示了优异的电子特性^[2-4].

近 20 年来, cBN 薄膜的制备一直是材料领域的研究热点之一. 等离子增强化学气相沉积 (PECVD)^[5-9]、离子束辅助沉积^[10, 11]、溅射沉积^[12]、离子镀^[13, 14]等各种物理和化学气相沉积法都成功地用于生长纯度较高的 cBN 薄膜. 然而, 由于不同方法的制备条件相差很大, 致使对 cBN 薄膜气相生长机理的探讨陷入困境. 例如已经提出的选择性溅射^[15]、动量传递^[16]、热峰淬火^[17]、压应力^[18]和亚表

面生长^[19]等机理, 都不能圆满地解释 cBN 薄膜的成核生长过程, 尤其是 cBN 如何在表面或者亚表面上成核并生长, 一直处于争论阶段^[20, 21]. 一方面, 在 cBN 薄膜生长过程中无一例外地都需要足够能量的离子轰击, 因而在制备过程中过多地考虑了离子的作用, 基本忽略了中性分子和自由基的影响. 其实, 在气相生长方法中, 低压等离子体的电离度是很低的. 另一方面, 高纯度 cBN 薄膜最近才被成功制备^[7, 8, 22], 由于大多数 cBN 薄膜的纯度只能达到 90% 左右, 因此给薄膜微结构的表征带来困难. 特别是用高分辨电子显微镜 (HRTEM) 表征 cBN 薄膜的微结构时, 由于在样品制备过程中的离子减薄诱导了 cBN 向 sp² 杂化氮化硼的转变^[23], 作为最直观有效的方法, HRTEM 观察也很难得到薄膜原始表面的信息. 因此, 是否存在一层 sp² 杂化的乱层结构氮化硼 (turbostratic boron nitride, tBN) 表面薄层的问题, 现在还处于争论阶段^[20, 21].

基于以上背景, 本文首先对制备 cBN 薄膜的感应耦合等离子体用四极质谱仪作了系统分析, 考察了各种分子、原子和离子对 cBN 生长的影响. 讨论

* 浙江省自然科学基金 (批准号: Y405051) 资助的课题.

[†] E-mail: hsyang@zju.edu.cn

了在体系中引入 N_2 和 H_2 对等离子体以及 cBN 成核生长的作用. 同时, 在宽度只有大约 10—50 nm 左右的超薄硅片的边上生长了 cBN 薄膜, 并利用 HRTEM 对所生成薄膜进行直接观察, 发现 cBN 薄膜的原始表面为纯立方相 {111} 晶面. 本文的实验结果表明, 在 PECVD 生长 cBN 薄膜过程中, cBN 是在表面而不是亚表面上成核并生长的.

2. 实 验

本文采用感应耦合 PECVD 法以 Ar, He, N_2 和 B_2H_6 为反应气体制备 cBN 薄膜, 详细的实验装置和生长条件请参照文献 [6, 7]. 在 cBN 薄膜生长过程中, 采用了基板偏压经时变化技术 (time dependent bias technique, TDBT), 该方法使 PECVD 生长的 cBN 薄膜的立方相纯度达到 98% 以上^[7]. 对氮化硼薄膜中立方相含量采用 JASCO FT/IR-700 型红外光谱仪进行表征, 其中 cBN 含量是根据 1080 cm^{-1} 处的吸收峰强度计算得到的, 而 sp^2 杂化氮化硼的含量是根据 1380 cm^{-1} 处的吸收峰强度计算得到的^[6, 7].

采用带有离子能量分析器的 EQP 3.1 型四极质谱仪对等离子体中的离子、原子、分子进行分析和表征. 四极质谱仪的采样口在基板台的中心, 孔径为 $100\text{ }\mu\text{m}$. 在中性组分的测定中, 离子化室中电子的能量设定为 70 eV, 电流为 100 mA. 用出现电位质谱 (appearance potential mass spectrometry) 法测定等离子体中的自由基时, 离子化室中的电子能量以 0.1 eV 为步长从 10 eV 扫描到 40 eV, 并设定电子电流为 100 mA, 出现电位以 Ar 的出现电位 15.8 eV 为标准进行校准. 为了减小基板及基板台的影响, 离子流量是在拆除了基板及基板台以后测定的.

作为特殊基板的超薄硅片是通过机械减薄后再用约 3 keV 能量的 Ar^+ 减薄, 使超薄硅片边缘的宽度约为 10—100 nm. 把制备好的超薄硅片固定在功率为 7 kW (13.56 MHz) 的等离子体中, 在气体流量分别为 Ar $19.0\text{ cm}^3/\text{min}$, N_2 $0.7\text{ cm}^3/\text{min}$, B_2H_6 $0.7\text{ cm}^3/\text{min}$ 和 He $6.3\text{ cm}^3/\text{min}$ 的条件下控制约 0.13 Pa 的气压, 沉积 2—5 min, 即在超薄硅片的边上生长了 cBN 薄膜. 生成的 cBN 薄膜不需要经过任何处理就可以直接采用 JEOL ARM-1250 型和 JEOL-4000 FX II 型 HRTEM 进行观察分析 (加速电压分别为 1250 和 400 kV), 消除了样品制备带来的影响.

3 结果及讨论

3.1. 等离子体的质谱分析

图 1 是最优化 cBN 薄膜生长条件下等离子体中性的分子和自由基的质谱图, 图中清楚地显示了反应气体 Ar (20, 36, 40 a. u.), N_2 (14, 28 a. u.) 和 He (4 a. u.) 的谱峰, 同时还检测到了微量的 CO_2 (12, 44 a. u.), O_2 (32 a. u.) 和 H_2O (1, 2, 16, 17, 18 a. u.) 的谱峰. 却没有检测到与 B_2H_6 有关的谱峰 (B_xH_y), 甚至用出现电位质谱分析法都没有检测到 B_xH_y 自由基和 B_2H_6 分子的存在. 图 2 是在相同等离子体中测定的各种离子的流量, 离子流量是通过离子能量分布曲线的积分求得的. 在检测到大量 Ar^+ , He^+ , N^+ 和 N_2^+ 的同时, BH_x^+ ($x=0-2$) 特别是作为主要产物的 B^+ 和少量的 $B_2H_y^+$ ($y=1-5$) 都被检测到. 并且相对于图 1 中极其微弱的 H 和 H_2 信号, H^+ 和 H_2^+ 的信号特别强. 从图 1 和图 2 可知, 在等离子体中 Ar, He 和 N_2 只是部分被电离, 而 B_2H_6 却完全被电离了, 并且生成的氢都完全被电离成了 H^+ 和 H_2^+ .

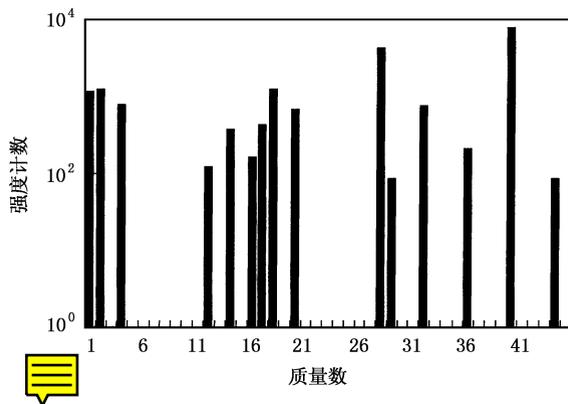
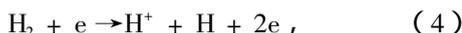
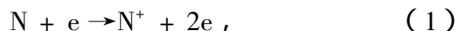


图 1 薄膜生长条件下等离子体中检测到的中性分子与自由基. 气体流量分别为 Ar $19.0\text{ cm}^3/\text{min}$, N_2 $0.7\text{ cm}^3/\text{min}$, He $6.3\text{ cm}^3/\text{min}$ 和 B_2H_6 $0.7\text{ cm}^3/\text{min}$

下列反应方程式给出了相关分子和原子受到电子轰击后的电离状况:



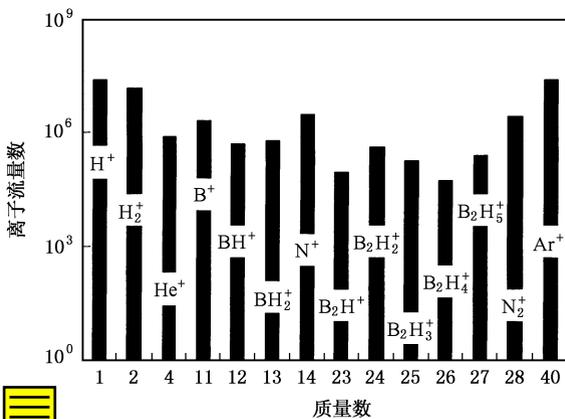


图2 薄膜生长条件下等离子体中的离子流量 气体流量分别为 Ar 19.0 cm³/min, N₂ 0.7 cm³/min, He 6.3 cm³/min 和 B₂H₆ 0.7 cm³/min



使上述反应发生所需要的最低电子能量,即它们的出现电位值分别为 14.5, 24.4, 48.2, 18.1, 13.6 和 16.95 eV (出现电位数据摘自美国国家标准与技术局的化学网络丛书)。图 3 给出了最优化生长条件下等离子体中 N 自由基 (曲线 a) 和 H 自由基 (曲线 b) 的出现电位质谱曲线,图中开始检测到 N 原子的电位大约为 25.5 eV。从反应方程式 (1)–(3) 可知,图 3 检测到的 N⁺ 确定不是由 N 自由基电离生成的,而是来自于 N₂ 的电离,即在等离子体中没有检测到 N 自由基。同样,对比最优化生长条件下 H 自由基的出现电位曲线 (图 3 中的曲线 b) 和 不加等离子体时纯 H₂ 气氛中 H 自由基的出现电位曲线 (图 3 中曲线 c) 结合方程式 (4)–(6) 可知,在最优化生长条件下 (不加 H₂), 等离子体中也检测不到 H 自由基。这与图 1 中很弱的 H 和 N 谱峰相一致。所以在最优化条件下,等离子体中主要含有 Ar, He 和 N₂ 以及 Ar⁺, He⁺, N⁺, N₂⁺, H⁺, H₂⁺, B⁺, BH_x⁺ 和少量 B₂H_y⁺。

3.2. N₂ 对等离子体和 cBN 生长的影响

图 4 是在不同 N₂ 分压下薄膜中 cBN 和 tBN 的生长速率、离子流量以及 Ar⁺, N⁺, N₂⁺ 的相对离子流量的关系 (定义相对离子流量 F_r 为离子流量除以气体分压)。图 4 (a) 大约可分成三个区域,区域 A 为溅射控制区,由于过量 Ar⁺ 的存在,溅射速率大于薄膜生长速率,没有 BN 生长。在区域 B,随着 N⁺, N₂⁺, B⁺, BH_x⁺ 和 B₂H_y⁺ 流量的增加开始沉积 cBN 薄

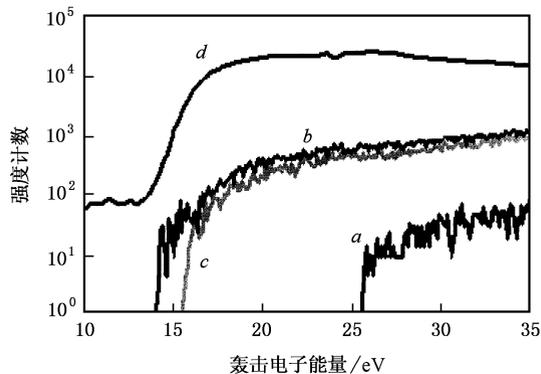


图3 出现电位质谱法检测到的 H 与 N 自由基 曲线 a 是最优化条件下的 N 自由基,曲线 b 是最优化条件下的 H 自由基,曲线 c 是没有等离子体条件下的纯 H₂ 气氛的 H 自由基,曲线 d 是在薄膜生长条件下引入 5% H₂ 后检测到的 H 自由基

膜,并且 cBN 的生长速率随之增加,可以制备立方相纯度超过 98% 的高质量 cBN 薄膜^[7]。然而在区域 C,虽然 N⁺ 和 N₂⁺ 流量继续随 N₂ 分压增加 (如图 4 (b) 所示),cBN 的生长速率却开始下降,而 tBN 生长速率加快,因而只能获得 cBN/tBN 的混合薄膜,甚至只能得到纯 tBN 薄膜。图 4 (b) 还显示,在低 N₂ 分压下 N⁺ 流量大于 N₂⁺ 流量,测量结果与 Wang 等^[24] 的结果一致。因为用质谱法很难测出各种离子的绝对电离度,本文用相对离子流量来表征各种气体的电离状况。图 4 (c) 清楚地显示了 N⁺ 和 N₂⁺ 的相对流量随 N₂ 分压 ($P_{\text{N}_2}/P_{\text{N}_2+\text{Ar}}$) 的增加而减小,而 Ar⁺ 的相对流量基本保持不变。对比图 4 (a) 和 (c) 可知,当 N₂ 分压大于约 9% 时,cBN 生长速率的减小和 tBN 生长速率的增加,是由 N⁺ 和 N₂⁺ 相对离子流量的降低,即中性 N₂ 的增加引起的。

3.3. H₂ 对等离子体和 cBN 生长的影响

大量 H⁺ 和 H₂⁺ 的存在并不影响 cBN 的成核与生长,如图 2 所示。然而,在薄膜沉积过程中即使导入少量的 H₂,也会对 cBN 薄膜的生长产生严重影响。图 5 是加入不同量 H₂ 对薄膜生长的影响,只要加入大约 2% 的 H₂,cBN 薄膜的生长速率就大约降低 30%,随着 H₂ 分压的增加 cBN 生长的速率进一步下降,当分压达到约 15% 时,则只能生成 tBN 薄膜了。在 cBN 生长速率下降的同时,tBN 的生长速率却只有少量的增加。从图 3 中的曲线 d 可以看出,在等离子体中加入约 5% H₂ 分压时,检测到了大量的 H 自由基。结合反应方程式 (4) 和 (5) 可知,曲线 d

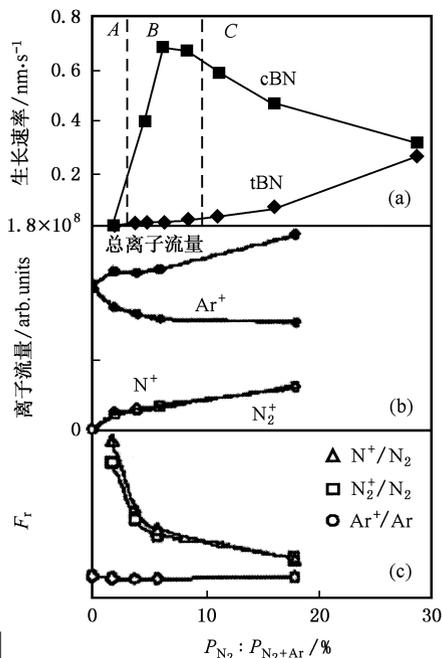


图4 cBN和tBN的生长速率(a)离子流量(b)和相对离子流量 F_r (c)随 N_2 分压的变化.在薄膜生长过程中保持B和N的原子比为1:1

中检测到的 H^+ 来自于H自由基的电离.因此,在等离子体中加入 H_2 时,大量产生的H自由基对cBN的化学刻蚀作用,可能是抑制cBN成核与生长的主要原因.

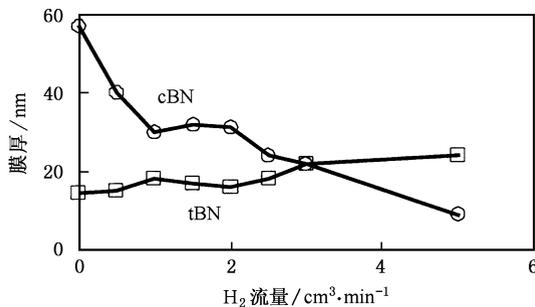


图5 不同 H_2 流量下生长的薄膜中tBN和cBN的总厚度.其他气体流量分别为 Ar 19.0 cm^3/min , N_2 0.7 cm^3/min , He 6.3 cm^3/min 和 B_2H_6 0.7 cm^3/min

H_2 的引入显著地降低了薄膜中cBN的生长速率,并在一定程度上加快了tBN的生长,因此在等离子体中加入 H_2 不利于制备高纯度cBN薄膜.然而, H_2 的加入在一定程度上降低了薄膜中的残留压应力,图6给出了不同 H_2 流量下薄膜中cBN的红外吸收峰位变化.从图6可以看出,随 H_2 分压的增加

cBN的吸收峰向低波数方向发生移动.这说明残留压应力的减小,因此可以制备出较厚的cBN薄膜.例如,在3.2% H_2 分压下可以制备出立方相纯度为60%—70%左右的cBN薄膜,其厚度可超过600 nm,在空气中存放半年以上也不发生剥落.虽然硬度有所下降,用纳米硬度计测定的纳米硬度还有30—35 $\text{GPa}^{[25]}$,作为保护薄膜,有一定的应用前景.

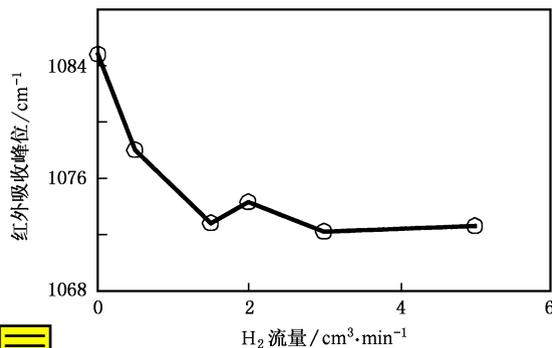


图6 cBN红外吸收峰随 H_2 流量的变化.其他气体流量分别为 Ar 19.0 cm^3/min , N_2 0.7 cm^3/min , He 6.3 cm^3/min 和 B_2H_6 0.7 cm^3/min

3.4. H_2 等离子体对BN薄膜的刻蚀

为了分析导入 H_2 在等离子体中的化学刻蚀对薄膜生长的影响,本文还分别测定了 H_2 等离子体对cBN和tBN薄膜的刻蚀速率.图7是cBN和tBN薄膜在相同 H_2 等离子体中刻蚀前后的红外吸收曲线, H_2 等离子体对cBN和tBN有明显的刻蚀.基板温度为830 K时,功率为1 kW的 H_2 等离子体对cBN的刻蚀速率是2.1 nm/min ,而对tBN的刻蚀速率是0.5 nm/min .刻蚀速率随温度的降低略有升高,当基板温度为300 K时,相同条件下 H_2 等离子体对cBN和tBN的刻蚀速率分别是2.7和0.78 nm/min .从图7可知, H_2 等离子体对cBN的化学刻蚀比对tBN的化学刻蚀快.这与图5给出的在生长条件下引入 H_2 后cBN的生长速率降低的实验结果一致.

3.5. Ar等离子体对BN薄膜的溅射

图8是Ar等离子体对cBN薄膜和tBN薄膜溅射前后的红外吸收曲线.当基板温度为830 K时,功率为1 kW的Ar等离子体对cBN和tBN薄膜的溅射速率分别是0.7和0.52 nm/min ,随着基板温度的降低,溅射速率加快,当温度降到300 K时,Ar等离子体对cBN和tBN薄膜的溅射速率分别为0.9和0.75

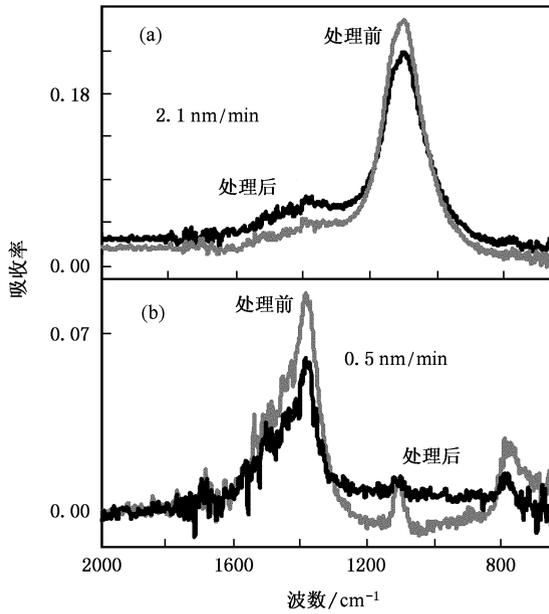


图 7 H_2 等离子体刻蚀前后的 cBN 薄膜(a)和 tBN 薄膜(b)的红外吸收曲线 H_2 等离子体功率为 1 kW、气压约为 13.3 Pa、温度为 830 K、刻蚀时间为 10 min. 图中同时给出了刻蚀速率

nm/min. 在 300—830 K 的温度范围内, Ar 等离子体对 cBN 的溅射始终比对 tBN 的溅射快. 说明在 cBN 薄膜的成核生长过程中, Ar^+ 并不能对 tBN 进行有效的选择性溅射.

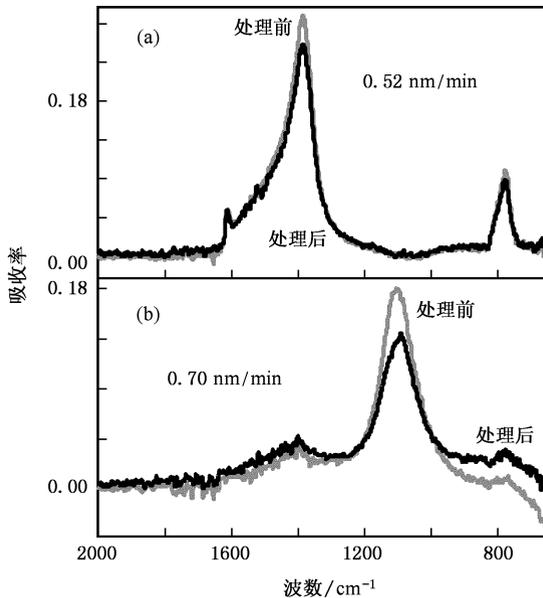


图 8 Ar 等离子体溅射前后 tBN 薄膜(a)和 cBN 薄膜(b)的红外吸收曲线 Ar 等离子体功率为 1 kW、气压约 0.4 Pa、温度为 830 K、溅射时间为 40 min. 图中同时给出了溅射速率

3.6. cBN 薄膜的直接 HRTEM 观察

我们已经报道了在超薄硅片边缘上生长的 cBN 薄膜的直接 HRTEM 观察分析, 发现直径为 3 nm 左右的 cBN 晶粒是嵌在 sp^2 杂化的 tBN 层的表面上, cBN 晶粒的表面是 {111} 晶面. 最优化条件下生长在超薄硅基片上的 cBN 薄膜表面上以及 cBN 层内的晶界上, 都没有发现 tBN 的存在^[26]. 图 9 给出了两个在 tBN 层表面上形成的一维 cBN 晶核. cBN 可以在 tBN 层的峰上和谷上成核生长. 从图 9(b) 中箭头所指极其微小的 cBN 晶核可以看出, cBN 显然是在 tBN 层的表面上而不是亚表面上形核并生长. 这与最近 Zhang 等^[8]报道的用微波等离子体增强 CVD 制备的 cBN 薄膜表面是纯立方相而没有发现 tBN 表面层的结果相一致.

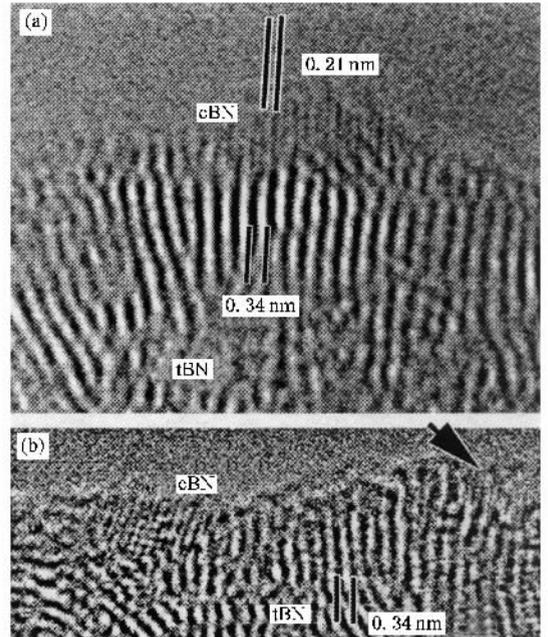


图 9 在 tBN 表面的峰上(a)和谷上(b)成核的一维 cBN 晶核

3.7. 讨 论

在等离子体中, 由于等离子体电位以及在基板上所加的偏压, 即等离子体鞘层对正离子的加速作用下, 在本文约 0.13 Pa 的生长气压下, 正离子在到达基板时能量应为 80 eV 左右(可以简单地认为离子在鞘层内没有发生碰撞)^[7, 27]. 而中性分子和自由基由于不受电场的加速作用, 能量大约在 0.05 eV 左右. 从本质上看, 由于基板的负电位, 正离子在即将到达基板的一瞬间, 已经从基板上俘获电子而变

成了中性的高能分子或自由基^[28]. 因此, 对于离子以及中性分子和自由基, 在与基板作用时的区别只是所带能量的不同. 为了不引起混淆, 本文把被电子中和了的高能分子或自由基仍称作离子. 带有较高能量的离子到达基板时, 主要是一种对基板的物理轰击作用. 而中性的分子、自由基与基板的作用更应该是一种选择性的化学相互作用. 如果 cBN 薄膜成核生长是在亚表面进行的, 那么只有离子能够进入到亚表面从而影响 cBN 薄膜的成核与生长. 而中性分子或自由基由于能量不足, 不能进入薄膜的亚表面, 它们不会影响 cBN 薄膜的成核与生长. 然而从图 4 可知, 虽然随着 N_2 分压的增加, N^+ 和 N_2^+ 离子流量也不断增加, 可是 cBN 的生长速率并不是单调增加, 而是先增加后减小. 这个现象是不能用亚表面生长机理来解释的. 同时, 从离子能量的角度看, 80 eV 的能量还不足以使离子进入到薄膜内部, 即亚表面. 特别是对于 cBN 这种不易在离子轰击下无定形化的离子型化合物更是如此. 如果用表面生长机理却很容易解释图 4 的现象. 因为本系统中 B_2H_6 是完全被电离的, Ar 的电离度基本保持不变, 中性分子只有 Ar 、 He 和 N_2 , 其中 Ar 和 He 不直接影响 cBN 薄膜的成核生长, 所以 N_2 分压变化对 cBN 生长速率的影响可以简化为 N^+ 和 N_2^+ 以及 N_2 对 cBN 生长的影响. 由于 cBN 薄膜生长无一例外地都需要足够能量离子的轰击, 在没有离子轰击或轰击离子能量不足的情况下只生成 tBN 薄膜^[21]. 这说明 N_2 与生长表面的反应促进 tBN 薄膜的形成. 在低 N_2 分压时, N_2 与表面的作用被 Ar 和 He 所稀释和抑制, cBN 薄膜生长速率随 N_2 分压以及 N^+ 和 N_2^+ 流量增加而加大. 当 N_2 分压到达一定程度时, N_2 尤其是被等离子体活化的 N_2^* 与表面的作用变得越来越重要, 因而 cBN 薄膜生长速率不断减小而 tBN 的生长速率不断增加. 对比图 4(a) 和 (c) 可知, 能否生长 cBN 应该综合考虑离子流量与等离子体的电离状况, 只考虑离子的作用是不充分的. 同时, 由于大多数低压等离子体的电离度很低, 在下一个离子到达基板的间隙时间里, 吸附在表面的原子有足够的时间在表面上扩散, 寻找合适的点与表面反应. 在这个间隙时间, 将有数十个中性分子与基板表面相互作用. 当 N_2 分压达到一定程度, 这种作用将在一定程度上消除离子轰击对 cBN 形成的促进作用. 随着 N_2 分压的进一步提高, cBN 薄膜生长将被完全抑制, 只能生成

tBN 薄膜. 这说明为什么在等离子体体系中引入 Ar 能抑制 N_2 和基板表面的作用从而有效抑制 tBN 的形成, 促进 cBN 薄膜的生长. 这与 Ikeda 等^[13] 的报道一致. 因此, 从对等离子体的质谱分析和 N_2 的导入对 cBN 薄膜成核生长的影响看, cBN 应该是在表面上成核并生长的.

从 H_2 对 cBN 形成的影响也可以得出一样的结论, 即 cBN 是在表面上成核并生长的. H 原子和 H_2 的引入严重地抑制了 cBN 的形成, 如图 5 所示. 而 H^+ 和 H_2^+ 的存在对 cBN 的形成没有明显的影响. 从能量的角度出发, H^+ 和 H_2^+ 容易进入到薄膜的内部, 而 H 原子以及 H_2 只能与薄膜的表面相互作用. 因此, 是 H 原子(可能还有活化的 H_2^*)与表面的化学作用抑制了 cBN 的形成. 与 N_2 的作用不同的是随着 H_2 分压的增加, tBN 的生长速率只是稍有增加, 而 cBN 的生长速率却快速降低, 即 H_2 对 cBN 的抑制作用应该是 H 原子对 cBN 的刻蚀结果. 在气相生长金刚石时, H 原子是有效的 sp^2 杂化的碳的刻蚀剂. 然而本文的实验结果显示, H_2 等离子体刻蚀 cBN 的速率是刻蚀 tBN 速率的 4 倍左右, 如图 8 所示, 它不能有效地选择性刻蚀非立方相氮化硼. 这与 Reinke 等^[29] 的报道一致. 因此, 在 cBN 气相生长过程中, H_2 的引入将引起 cBN 在表面的成核生长和 H 原子在表面对 cBN 的选择性刻蚀的竞争, 导致 cBN 生长速率下降. 如果在 cBN 薄膜的表面有一层 tBN 薄层, 而 cBN 在亚表面生长, 则引入 H_2 不但不会导致 cBN 生长速率下降, 同时还会减慢 tBN 的生长速率.

在 cBN 薄膜的表面是否有一层 sp^2 杂化的 tBN 薄层, 对确定 cBN 薄膜的生长机理至关重要, 但由于缺少有效的表征方法而一直处于争论阶段. 用电子能量损失谱、俄歇电子能谱和 X 射线光电子能谱对 cBN 薄膜的分析认为, 在表面可能存在一层 tBN 薄层^[11, 30, 31]. 然而这一类方法所选用的探针尺寸相对于纳米尺寸的 cBN 晶粒而言是太大了, 因而只能得到表面的平均信息, 而用于测定的 cBN 薄膜的立方相纯度大多只在 85%—90% 左右, 在薄膜表面甚至薄膜内部存在少量的 tBN 是很正常的^[32]. Hofsass 等^[33] 在选择性离子沉积 cBN 薄膜中, 也用 HRTEM 观察到了在 cBN 薄膜表面上局部有一层 1—2 nm 厚的 tBN 层的存在. Hofsass 等使用的离子能量为数千电子伏特, 在这种特定条件下, 离子进入亚表面后再

成核并生长是合理的.在大多数化学气相沉积法制备 cBN 薄膜时离子能量都很小,本文所用的离子能量仅为 80 eV,为保持 cBN 薄膜继续生长所需要的轰击离子能量更低(大约为 45 eV^[34]).在这样低的能量下,cBN 在表面成核并生长可能更为合理.本文对生长在超薄硅片边上的 cBN 薄膜的直接电镜观察结果显示,薄膜的原始表面是 cBN{111}晶面,而没有发现表面的 tBN 薄层,特别是如图 9 所示的 cBN 小晶核存在于表面而不是亚表面,为 cBN 薄膜的表面成核生长提供了更有力的证据.

因为各种制备方法的差异很大,同时很少有关 cBN 薄膜生长的数值模拟计算报道^[35,36],还很难具体地构筑一个 cBN 薄膜的表面成核生长的完整机理.基于本文的结果,我们给出一个在 PECVD 法制备 cBN 薄膜过程中可能的成核生长过程.由于在硅基板上生长 cBN 薄膜时,都有一层(0002)面垂直于表面的 tBN 先于 cBN 生长,本文只讨论 cBN 在 tBN 层上的成核生长.在 tBN 的表面上,由于 tBN 非常软并且很容易发生形变^[37,38],同时(0002)面间距大约为 0.34 nm(六方氮化硼为 0.328 nm),而 cBN 的(111)面间距为 0.209 nm.两层 tBN(0002)与三层 cBN(111)的匹配并不好^[21].因此用普通的化学气相生长方法只能得到 tBN 薄膜,只有当足够能量的离子轰击下,使 tBN 层的密度增加(0002)面间距减小到一定的程度,cBN 才能在 tBN 层上开始成核生长.HRTEM 也确实观察到了初期 tBN 层生长过程中的密度增加和面间距减小的现象^[27].在最优化条件下,到达表面的粒子可能是 Ar,He 和 N₂,以及 Ar⁺,He⁺,N⁺,N₂⁺,H⁺,H₂⁺,B⁺,BH_x⁺ 和 B₂H_y⁺.其中 He⁺,H⁺ 和 H₂⁺ 离子的质量小,与表面主要以弹性碰撞为主,对表面的作用可以忽略.B⁺,BH_x⁺,B₂H_y⁺ 以及 N⁺ 和 N₂⁺ 与表面作用,可以分离表面上附着的中性原子与分子,并使 tBN 层的密度增加^[21].当 tBN 的密度达到 cBN 成核条件时,就能在 tBN 表面上形成 cBN 晶核,在条件允许时长大成较大的晶粒.一旦形成了 cBN 晶核,后续的离子能量只要在碰撞过程中足以打断 B—H 与 N—N 之间的共价键即可.因此,保持 cBN 继续生长所需要的能量较低^[34].由于 cBN 是面心立方结构(111)面的表面能最低,在表面上生长时,表面倾向于形成(111)面^[26].Ar⁺ 的作用有两方面.一方面,它与表面的碰撞可以除去表

面上吸附着的 N₂,使 tBN 的密度增加,有利于 cBN 的成核生长;另一方面,它又对表面上的 cBN 和 tBN 起到溅射作用,而且我们实际测定它对 cBN 的溅射速率大于对 tBN 的溅射速率.因而 Ar⁺ 流量有一个最佳值,过多的 Ar⁺ 不利于 cBN 薄膜的生长.能量太高,Ar⁺ 对 cBN 的溅射将起主导作用,cBN 不能生长,而 Ar⁺ 对 tBN 的溅射速率较慢,因此在即将到达溅射控制区时,只能以很慢的速度生长 tBN 薄膜,这已经被许多实验所证实^[6,16].N₂^{*} 与表面上带有悬键的 B 和 N 原子的作用将促使 tBN 薄膜生长,因而在体系中引入 N₂ 不利于 cBN 的成核生长.Ar 与表面的作用本身并不影响 tBN 或 cBN 的生长,只是大量 Ar 的存在间接地降低了 N₂ 的流量,抑制了 N₂^{*} 与生长表面的相互作用,因而有利于 cBN 的生长.同样,如果在体系中引入 H₂,会生成大量的 H 自由基,对表面生成的 cBN 进行化学刻蚀,抑制 cBN 的生长.

4. 结 论

本文对以 Ar,He,N₂ 和 B₂H₆ 为反应气体制备 cBN 薄膜的等离子体用四极质谱法进行了系统分析,发现等离子体中 B₂H₆ 完全被电离,N₂ 部分被电离.等离子体主要由 Ar,He 和 N₂ 以及 Ar⁺,He⁺,N⁺,N₂⁺,H⁺,H₂⁺,B⁺,BH_x⁺ 和少量 B₂H_y⁺ 组成.过多 N₂ 与表面的反应会促进 tBN 的生长,因而抑制 cBN 的成核生长.H₂ 的引入不利于生长高纯度 cBN 薄膜,但能适当降低薄膜中残留的压应力.本文同时测定了 H₂ 等离子体和 Ar 等离子体对 cBN,tBN 的化学刻蚀和溅射速率,并发现 cBN 比 tBN 更容易被刻蚀和溅射.而 HRTEM 直接观察生长在超薄硅片边上的 cBN 薄膜时发现,cBN 薄膜原始表面为纯立方相{111}晶面,并不存在 tBN 表面覆盖层.从对等离子体中各种微粒对 cBN 成核生长的作用,导入 N₂ 和 H₂ 气体对 cBN 薄膜成核生长的影响以及电子显微镜直接观察 cBN 原始表面的结构,都表明在感应耦合 PECVD 法制备 cBN 薄膜过程中,cBN 是在薄膜的表面上成核并生长的.

衷心感谢日本东京大学工学院材料工学系的吉田丰信教授和日本熊本大学自然科学研究院机械系统系的岩本知宏助理教授对本研究工作的指导和帮助.



- [1] Vel L , Demazeau G 1991 *J. Mater. Sci. Eng.* B **10** 149
- [2] Mishima O , Tanaka J , Yamaoka S *et al* 1987 *Science* **238** 181
- [3] Nose K , Tachibana K , Yoshida T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 943
- [4] Nose K , Yang H S , Yoshida T 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1297
- [5] Song Z Z , Zhang F Q , Guo Y P *et al* 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2669
- [6] Ichiki T , Mosose T , Yoshida T 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1330
- [7] Yang H S , Iwamoto C , Yoshida T 2002 *Thin Solid Films* **407** 67
- [8] Zhang W J , Chan C Y , Meng X M *et al* 2005 *Angew. Chem.* **44** 4749
- [9] Guo Y , Song Z , Li G *et al* 1996 *Acta Phys. Sin.* (Overseas Edition) **5** 143
- [10] Mineta S , Kolrata M , Yasunaga N *et al* 1990 *Thin Solid Films* **189** 125
- [11] Friedmann T A , Mirkarimi P B , Medlin D L *et al* 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3088
- [12] Wiggins M D , Aita C R , Hickemell F S 1984 *J. Vac. Sci. Technol.* A **2** 322
- [13] Ikeda T , Kawate Y , Hirai Y 1990 *J. Vac. Sci. Technol.* A **8** 3168
- [14] Tian J Z , Lü F X , Xia L F 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 210 (in Chinese) [田晶泽、吕反修、夏立芳 2001 *物理学报* **50** 210]
- [15] Reinke S , Kuhr M , Kulisch W *et al* 1995 *Diamond Relat. Mater.* **4** 272
- [16] Kester D J , Messier R 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 504
- [17] Weissmantel C , Bewilogua K , Dietrich D *et al* 1980 *Thin Solid Films* **72** 19
- [18] McKenzie D R , McFall W D , Sainty W G *et al* 1993 *Diamond Relat. Mater.* **2** 970
- [19] Uhlmann S , Frauenheim T , Stephan U 1995 *Phys. Rev.* B **51** 4541
- [20] Yoshida T 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 501
- [21] Mirkarimi P B , McCarty K F , Medlin D L 1997 *Mater. Sci. Eng.* R **21** 47
- [22] Zhang X W , Boyen H G , Deyneka N *et al* 2003 *Nature Mater.* **2** 312
- [23] Yamada Y , Tatebayashi Y , Tsuda O *et al* 1997 *Thin Solid Films* **259** 137
- [24] Wang H , Olthoff J 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6358
- [25] Yang H S , Yoshida T 2005 *Surf. Coat. Technol.* **200** 984
- [26] Yang H S , Iwamoto C , Yoshida T 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 2337
- [27] Yang H S , Iwamoto C , Yoshida T 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 6695
- [28] Graves D V , Humbrid D 2002 *Appl. Surf. Sci.* **192** 72
- [29] Reinke P , Oelhafen P , Feldermann H *et al* 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 5597
- [30] Hofsass H , Feldermann H , Sebastian M *et al* 1997 *Phys. Rev.* B **55** 13230
- [31] Park K S , Lee D Y , Kim K J *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 315
- [32] Zhou W L , Ikuhara Y , Murakawa M *et al* 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2490
- [33] Hofsass H , Feldermann H , Eyhusen S *et al* 2002 *Phys. Rev.* B **65** 115410
- [34] Amagi S , Takahashi D , Yoshida T 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 946
- [35] Koga H , Miyazaki T , Watanabe S *et al* 2004 *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** 4092
- [36] Yu W J , Lau W M , Chan S P *et al* 2003 *Phys. Rev.* B **67** 014108
- [37] Iwamoto C , Yang H S , Watanabe S *et al* 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 4402
- [38] Yang H S , Iwamoto C , Yoshida T 2005 *Thin Solid Films* **48** 3218

Surface growth mechanism of cubic boron nitride thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition *

Yang Hang-Sheng[†]

(College of Materials Science and Chemical Engineering , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China)

(Received 19 January 2006 ; revised manuscript received 23 March 2006)

Abstract

Chemical species in the low-pressure inductively coupled plasma for cubic boron nitride (cBN) film deposition using B_2H_6 , N_2 , He and Ar as reactant gases were investigated by quadrupole mass spectrometry. B_2H_6 was found to be ionized totally , while N_2 was only partially ionized. The species in plasma were Ar , He , N_2 molecules and Ar^+ , He^+ , N^+ , N_2^+ , B^+ , $B_xH_y^+$, H^+ and H_2^+ ions , no H and N radical was detected by appearance potential mass spectrometry. The introduction of H_2 and N_2 gases into the deposition system was found to produce a large amount of H radicals and excited N_2^* molecules , which suppressed the cBN formation by reacting with the growth surface. The etching and sputtering of cBN and turbostratic boron nitride (tBN) by H_2 and Ar plasmas were also evaluated , and we did not find that the tBN is selectively etched or sputtered. Moreover , high-resolution transmission electron microscopy of as-deposited cBN on the edge of ultrathin silicon flake substrate showed that the surface of as-deposited cBN film was composed of cBN {111} nanofacets , and no thin sp^2 -bonded boron nitride surface layer was observed. Our results suggest that cBN nucleates and then grows on the top surface in chemical vapor deposition systems , and the processes of cBN surface nucleation and growth in the present system was also discussed simply.

Keywords : cubic boron nitride thin film , plasma , mass spectroscopy

PACC : 7280E , 8115H , 0775

* Project supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province , China (Grant No. Y405051).

[†] E-mail : hsyang@zju.edu.cn