

立方氮化硼薄膜生长过程中的界面控制*

杨杭生^{1)†} 谢英俊²⁾

1) 浙江大学材料与化学工程学院 杭州 310027)

2) 浙江大学流体传动及控制国家重点实验室 杭州 310027)

(2006 年 11 月 23 日收到 2007 年 1 月 12 日收到修改稿)

在立方氮化硼薄膜气相生长过程中生成的无定形初期层和乱层结构氮化硼中间层,一直是阻碍立方氮化硼薄膜外延生长的主要原因.系统地分析了硅衬底预处理对立方氮化硼薄膜中无定形初期层成分的影响,发现在等离子体化学气相生长法制备薄膜时,硅衬底上形成无定形初期层的可能原因有氧的存在、离子轰击以及高温下硅的氮化物的形成.在 H_2 气氛中 1200 K 热处理硅衬底可以有效地减少真空中残留氧浓度,除去硅表面的自然氧化层,保持硅衬底表面晶体结构.控制衬底温度不超过 900 K,就能防止硅的氮化物的形成,成功地除去无定形初期层.对乱层结构氮化硼生长条件的系统研究发现,在接近溅射控制的衬底偏压附近有一个乱层结构氮化硼生长偏压区间.减小衬底偏压处于该乱层结构氮化硼生长区间的时间,能有效地抑制乱层结构氮化硼中间层的形成.并用高分辨电子显微镜成功地发现了立方氮化硼薄膜在硅衬底上直接成核与生长.本结果对立方氮化硼薄膜在大功率高温电子器件等方面的应用有重要意义.

关键词:立方氮化硼薄膜,等离子体化学气相生长,界面,电子显微镜

PACC: 7280E, 5275R, 0780, 6800

1. 引 言

立方氮化硼(cubic boron nitride, cBN)是具有闪锌矿结构的 III-V 族化合物,它显示出优异的物理与化学特性.例如 cBN 的维氏硬度达到 5000 kg/mm^2 ,仅次于金刚石,摩擦系数小,热导率高,并且不与铁基金属反应,使 cBN 薄膜作为超硬材料特别适合于制备刀具加工铁基合金^[1,2].而且 cBN 的禁带宽度达到 6.4 eV,能简单地进行 p 型和 n 型掺杂,并具有优异的高温抗氧化特性(有氧环境中 1600 K 以下稳定),更使 cBN 薄膜在大功率高温电子器件等方面有广泛的应用前景^[3-5].

目前 cBN 薄膜的制备方法包括等离子体增强化学气相沉积(PECVD)^[6-11]、离子束辅助沉积^[12,13]、溅射沉积^[14,15]、离子镀^[16-18]等各种物理和化学气相生长法.虽然用不同的方法所采用的薄膜制备条件相差很大,cBN 薄膜的微结构却没有明显的区别.尤其是在硅衬底上生长的 cBN 薄膜,都具有层状结构.在衬底上先形成一层数纳米厚的所谓

的无定形氮化硼(amorphous boron nitride, aBN),接着是一层(0002)面垂直于衬底表面的 sp^2 杂化的乱层结构氮化硼(turbostratic boron nitride, tBN),最后是一层 sp^3 杂化的 cBN^[19,20].最近,cBN 薄膜立方相的纯度已经达到 98% 以上^[8,9].然而,要把 cBN 薄膜用于高温电子器件,在制备高纯度 cBN 薄膜的同时,最理想的是实现它在硅衬底上的外延生长.目前 cBN 薄膜已经成功地在金刚石衬底上实现了外延生长^[21,22],而在硅衬底上外延的试验却没有成功^[20].

我们使用 PECVD 法成功地制备了高纯度 cBN 薄膜^[8],抑制了硅衬底表面上的无定形层的形成,并有可能部分除去 tBN 中间层^[23-25].Zhang 等也发现,通过超高真空 1000°C 退火,可以除去 Si 衬底表面的氧化层,从而消除了 aBN 过渡层,实现 tBN 直接在 Si 衬底上^[26].本文系统地分析了硅衬底表面的各种预处理对无定形层的影响,并结合对 tBN 生长的控制,成功地抑制了 aBN 和 tBN 层的形成,实现了 cBN 在硅衬底上直接的成核生长.

* 浙江省自然科学基金(批准号:Y405051)和浙江省教育厅(批准号:20061365)资助的课题.

† E-mail: hsyang@zju.edu.cn

2. 实 验

本文采用感应耦合 PECVD 法以氩气、氦气、氮气和乙硼烷为反应气体在硅衬底上生长 cBN 薄膜,具体的实验装置参照文献[7,8]。在薄膜生长前,采用了以下四种硅衬底预处理方法:1)用 4 Pa 的压强和 -40 V 衬底偏压的氢气等离子体处理 10 min;2)用 0.13 Pa 的压强和 -150 V 衬底偏压的 Ar 等离子体处理 40 min;3)在 2.7 Pa 的 H₂ 压强下 1200 K 热处理 120 min 后,相同气氛中降温至 600—900 K,然后用 0.13 Pa 的压强和 -150 V 衬底偏压的 N₂ 等离子体处理 30 min;4)在 2.7 Pa H₂ 压强下 1200 K 热处理 120 min 后,在相同温度下用 0.13 Pa 的压强和 -150 V 衬底偏压的 N₂ 等离子体处理 30 min。薄膜生长时的衬底温度在 600—900 K 范围内,等离子体功率是 7 kW,薄膜生长气压为 0.13 Pa,并使用了衬底偏压经时变化技术(time dependent biasing technique, TDBT)^[8]。

立方氮化硼薄膜的组成和微结构用红外光谱(JASCO FT/IR-700)和高分辨电子显微镜(HRTEM)(加速电压为 1250 kV 的 JEOL ARM-1250 电镜与加速电压为 400 kV 的 JEOL-4000 FX II 电镜)表征。cBN 薄膜各个层的化学组分用带有探针直径为 2 nm 的 X 射线能量失散谱(energy dispersion X-ray spectroscopy, EDX)的场发射透射电镜(TOPCON EM 002BF)分析。并用四极质谱仪(Hiden Analytical Limited EQP 3.1)对薄膜生长过程中各个阶段真空室中氧的含量进行了分析^[11]。四极质谱仪的采样口在衬底台的正中央,孔径为 100 μm。在氧分子浓度的测定中,离子化室中电子的能量设定为 70 eV,电流为 100 mA,并以质量数 32 的质谱峰强度衡量真空室中残留氧的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. aBN 层

图 1(a)是经过 1)预处理后在硅衬底上生长的高纯度 cBN 薄膜的截面 HRTEM 照片^[24]。显示了典型的 Si/aBN/tBN/cBN 层状结构,aBN 层厚度约为 3 nm,tBN 层的厚度为 3—6 nm,最后是一层 cBN。图 1(b)是图 1(a)所示薄膜中的白色小圆处测定的 EDX

谱,在 BN/Si 界面下 2 nm 的硅衬底处测定的谱线只有一个位于 1.74 keV 的硅的吸收峰,在 aBN 层中,检测到了五个吸收峰,它们分别属于 B(0.19 keV),N(0.39 keV),C(0.28 keV),O(0.53 keV)与 Si。其中碳的吸收峰有时出现,有时不出现,可以认为是在测定过程中表面吸附引起的污染^[24]。在不考虑碳吸收的情况下,该 aBN 层的化学组成可半定量为 B₃₅N₃₅O₂₀Si₁₀。而在 cBN 层中,O 的峰很弱,化学组成为 B₄₅N₄₅O₅Si₅。从图 1 可知,在 aBN 层中的有较高含量的氧,可能是导致无定形层出现的原因之一,Cardinale 等也认为氧的存在是形成 aBN 层的主要原因^[27]。

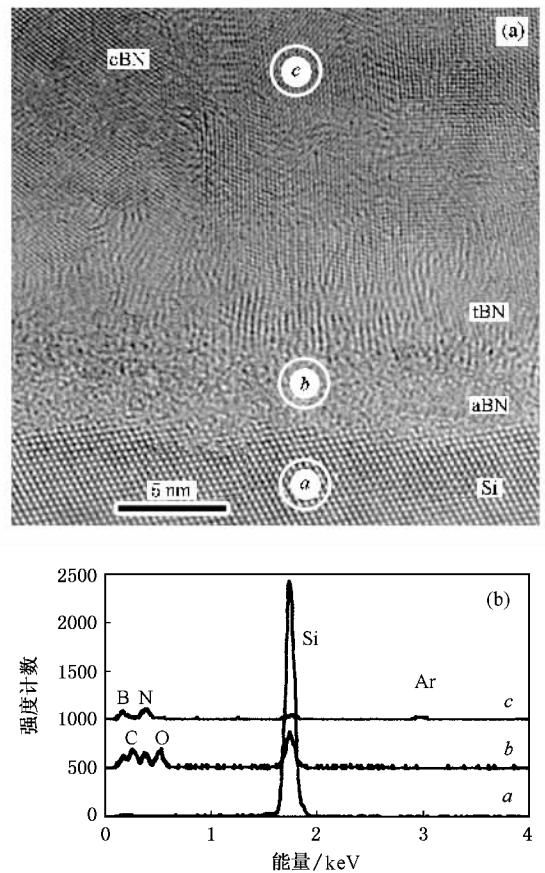


图 1 (a)经 1)预处理后制备的 cBN 薄膜的 HRTEM 照片,气体流量为 19 sccm Ar,9 sccm He,1 sccm N₂与 1 sccm B₂H₆,薄膜生长时的 TDBT 是从 -150 V 到 -20 V。(b)从图 1(a)中所所示的小圆处测定的 EDX 曲线

在气相生长 cBN 薄膜时,常用 Ar⁺溅射除去硅表面的无定形氧化层,然而这并不能完全除掉无定形层^[28]。图 2 是硅衬底表面经过 2)预处理后制备的 cBN 薄膜中无定形层处测定的 EDX 曲线,图中清晰地显示了只有 Si 和 Mo 峰(Mo 的吸收可能是制备电镜试样时用 Mo 片作支撑引起的)。说明 Ar⁺溅射虽

然有效地除去了衬底表面的自然氧化层,却同时引起了硅衬底的无定形化,与 Graves 等的模拟结果一致^[29].因此使用 Ar⁺ 轰击清洁硅衬底时,伴生的无定形硅层阻碍了氮化硼在硅衬底上的外延生长.用正偏压氢等离子体预处理硅衬底也发现类似现象^[24].

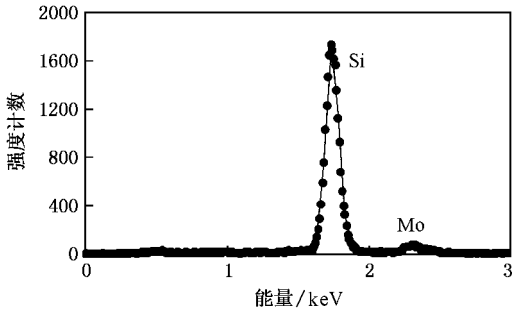


图 2 经 2 预处理后制备的 cBN 薄膜的无定形层中测定的 EDX 曲线

图 3 是 cBN 薄膜制备过程的不同阶段,用四极质谱仪测定的真空室中残留 O₂ 分子的含量.在没有预处理时,5 × 10⁻⁴ Pa 真空度下检测到了较强的 O₂ 峰.在 2.7 Pa 的 H₂ 气氛中 1200 K 的热处理过程中,真空室中的 O₂ 的峰强度随时间的增加而减弱,超过 120 min 后就基本保持不变.在薄膜生长时检测到的更低的氧峰强度,可能是因为压强为预处理时的 1/20 引起的.图 3 说明在该条件下 120 min 的热处理可以有效地减小真空室中残留氧的浓度.图 4 (a) 是硅衬底经过方法 3 预处理后生长的 cBN 薄膜的截面 HRTEM 照片,很明显,在整个硅衬底上都直接生长了 tBN,而没有发现 aBN 层的存在^[24].从图 4 (b) 中的 EDX 谱中可以看出,整个薄膜中各处的化学组分基本一致,为 B₄₅N₄₅O₂Si₅Ar₃.因此,在 H₂ 气氛中 1200 K 温度下对硅衬底与真空室热处理 120 min,可以有效地除去硅衬底表面的自然氧化层和真空室中的残留氧.因为没有使用高能离子的轰击,硅衬底表面保持晶体结构,从而成功地抑制了 cBN 薄膜中无定形初期层的形成.

衬底温度对本系统中 cBN 薄膜的成核生长没有明显的影响^[20],在 600—1400 K 温度范围内都能制备 98% 立方相纯度的 cBN 薄膜.但是,当温度超过 900 K 时, A 预处理以及薄膜生长初期的 N₂ 等离子体对硅衬底轰击可能在界面上形成一层新的数纳米厚的无定形层.图 5 是 4 预处理硅衬底后生长的 cBN 薄膜中的无定形层处测定的 EDX 谱.图中明显

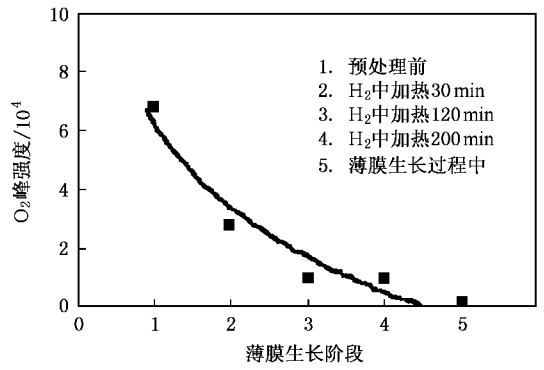


图 3 薄膜制备不同阶段真空室中的氧含量

观察到了较强的 N 的吸收,该无定形层的组分可半定量为 Si₆₃N₃₃O₄.因此,当衬底温度过高时,易形成一层硅氮化物的无定形层.从上面分析可知,无定形初期层的形成原因可能包括系统中的残留氧、高能离子轰击和硅的氮化物的形成.

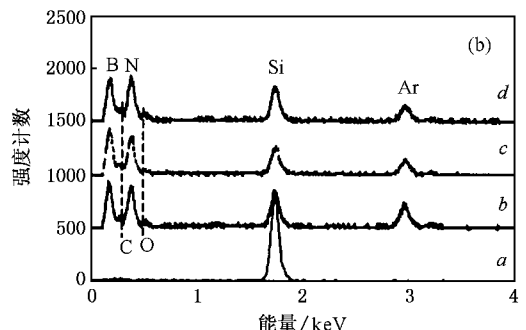
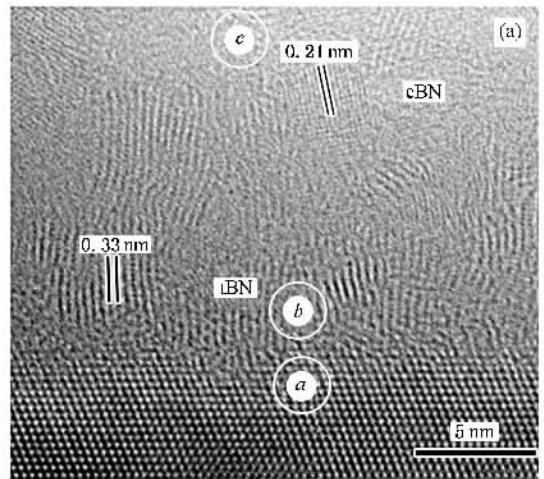


图 4 (a) 经 3 预处理后制备的 cBN 薄膜的高分辨电镜照片,气体流量为 19 sccm Ar, 9 sccm He, 1 sccm N₂ 与 1 sccm B₂H₆, 薄膜生长时的 TDBT 是从 -150 V 到 -20 V. (b) 从图 4 (a) 中所示的小圆处测得的 EDX 曲线 (曲线 d 是在接近薄膜的表层处测定的)

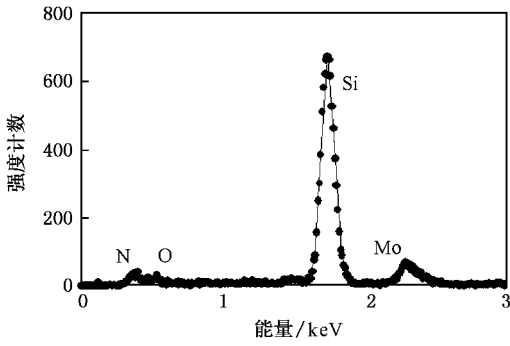


图5 衬底温度达到 1200 K 以上时,无定形层中测定的 EDX 曲线显示该层的组分为 $\text{Si}_{63}\text{N}_{33}\text{O}_4$

3.2. tBN 层

尽管在 cBN 薄膜生长时, tBN 中间层总是优先生长, Mirkarimi 等偶然发现在 SiC 衬底上 cBN 可能直接在 aBN 上成核并生长^[30], 而 Iwamoto 等发现即使在硅衬底上, cBN 也可以直接在 aBN 层上成核与生长^[23]. 这些结果说明, 在生长 cBN 薄膜时, tBN 中间层并不一定是必需的, 它和 aBN 层一样, 可以被除掉. 然而以上实验结果一直难以被重复.

图 6 是在不同的最后衬底偏压下生长的 BN 薄膜中 cBN 与 tBN 的红外吸收峰强度的变化. 在本文的气体流量下, 当衬底偏压在 -120 V 时, 由于强烈的溅射效应, 不能沉积薄膜. 当偏压在 -120 V 与 -90 V 之间时, 发现以非常慢的速率生长 tBN 薄膜, 从图中独立的三角形小点可以看出, 在此偏压区间, 即使增加薄膜生长时间也只生长纯 tBN 相. 当偏压在 -90 V 与 0 V 之间, 尤其是在 -20 V 前后, 可以制备高纯度 cBN 薄膜^[8]. 当偏压高于 0 V 时, 由于缺少足够的离子轰击, 也只能生成 tBN 薄膜. 虽然不同的气体流量下, cBN 和 tBN 的生长区间略有不同, 类似结果已被多次报道^[7,31]. 本文在使用 TDBT 时, 衬底偏压有一段时间处于 -120 V 与 -90 V 之间, 在这段时间里将在衬底上生长 tBN 层. 因此有可能通过减小偏压处于 -120 V 与 -90 V 之间的 tBN 生长区间的时间来进一步减小 tBN 中间层的厚度. 图 7 是两种不同条件下生长的 cBN 薄膜的红外吸收曲线. 相对于曲线 a, 在曲线 b 中, 780 和 1380 cm^{-1} 处的两个 tBN 的吸收峰基本消失, 说明薄膜中的 tBN 含量已经非常低. 因此, 当衬底偏压处于 -120 V 与 -90 V 区间的时间减小后, tBN 的含量确实得到了进一步的减少.

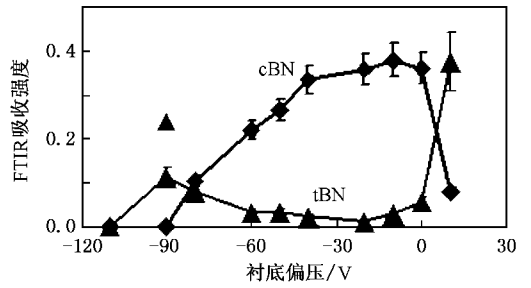


图6 不同最后衬底偏压下生长的 cBN 薄膜在 1080 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的吸收峰强度(生长时间为 10 min, 独立的小三角形显示在 -90 V 偏压下, 生长时间延长至 30 min, 只生成 tBN 薄膜)

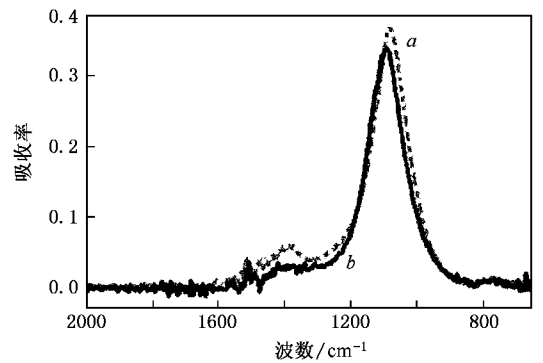


图7 FTIR 曲线显示, 当减小衬底偏压处于 -120 V 和 -90 V 之间的时间, 能进一步有效地抑制 tBN 层的生长. a 衬底偏压从 -200 V 缓慢降至 -20 V, 衬底处于 -120 V 和 -90 V 之间的时间约为 30 s; b 衬底偏压从 -200 V 缓慢降至 -120 V 后, 迅速降至 -20 V, 衬底处于 -120 V 和 -90 V 之间的时间小于 2 s, 再进行薄膜生长

图 8 是从图 7 中曲线 b 所示的 cBN 薄膜的截面 HRTEM 图. 由于没有对硅衬底进行 3) 预处理, 在界面上仍然有一层 aBN 初期层生成, 虽然红外光谱中 sp^2 杂化氮化硼的吸收峰已经很弱, 一层薄的 tBN 中间层仍然作为主要产物首先在 aBN 层上形成. 然而, 从图 8(a) 中可以看到有一个晶格间距比 tBN 层小的小晶粒直接在 aBN 层上形核, 其间距是 0.21 nm, 说明是一颗 cBN 晶粒直接在 aBN 上成核. 在相同实验条件下合成的 cBN 薄膜中, 这种现象经常被观察到. 图 8(b) 是另一张 HRTEM 图显示在一个较大的区域内, 数颗 cBN 晶粒直接在 aBN 层上形核, 每一颗晶粒都有不同的 {111} 面取向, 从另一个侧面说明这些 cBN 晶核是从 aBN 层上而不是从 tBN 层上形核的. 当衬底偏压是从 -120 V 缓慢减低至 -20 V 时, 如图 7 中曲线 a 所示的 cBN 薄膜, 在相同的气体流量下, 我们所观察的超过 20 个样品中, 都没有

发现 cBN 直接在 aBN 层上成核, 说明减小衬底偏压处于 -120 V 与 -90 V 之间的 tBN 生长区的时间, 可以有效地减少甚至局部地抑制 tBN 中间层的生成.

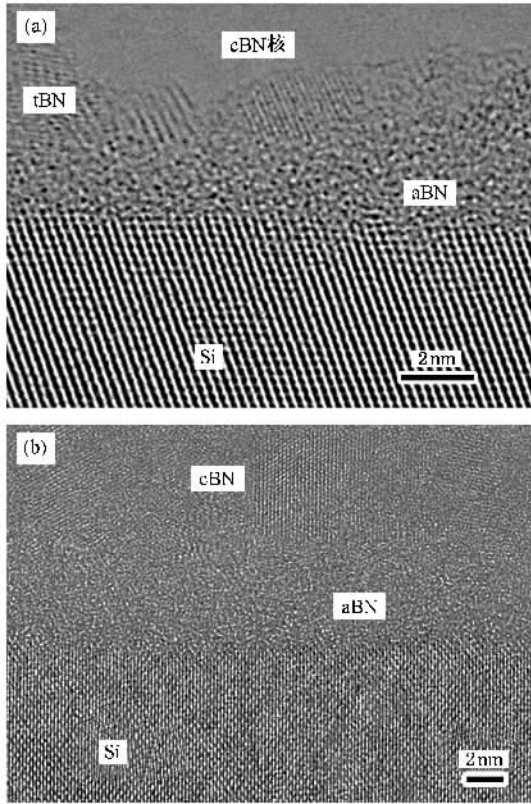


图 8 高分辨电镜显示, tBN 层被有效地除去, cBN 直接在 aBN 层上成核与生长

3.3. 可能的外延生长

图 9 是把硅衬底用 H_2 预处理除去 aBN 层的同时, 并在薄膜生长时使衬底偏压从 -120 V 迅速升至 -20 V 后, 生成的 cBN 薄膜的截面 HRTEM 照片, 图 9 清晰地显示在 aBN 层被完全除去的同时, 一颗 cBN 小晶核直接在硅衬底上形核. 虽然这颗 cBN 小晶核与硅衬底之间没有特定的方位匹配关系, 不是异质外延生长. 图 9 充分说明在硅衬底上生长 cBN 薄膜时, 可以同时抑制 aBN 初期层和 tBN 中间层的形成.

图 10 是另一张 HRTEM 照片显示一颗 cBN 晶核直接在硅衬底表面的 $(100)-(111)$ 台阶上成核, 而且 cBN 的 (111) 面平行于硅衬底的 (111) , 三层 cBN (111) 面刚好和两层硅的 (111) 面相匹配. 尽管在图 10 中的 cBN 晶核只显示了一维的 (111) 晶格, 还很

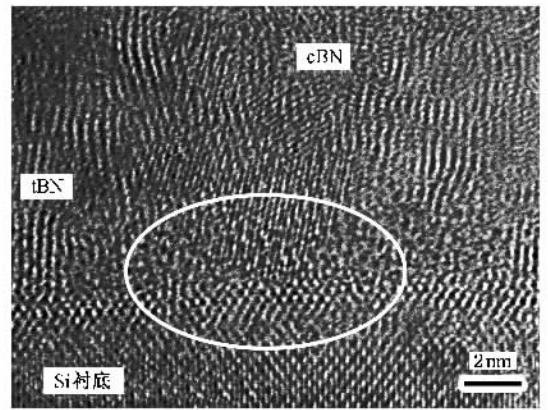


图 9 高分辨电镜照片显示当采用 H_2 预处理和减小衬底偏压处于 -120 V 至 -90 V 之间的时间有机地结合在一起时, cBN 直接在硅衬底上成核生长

难确定硅衬底与 cBN 的准确方位关系. 这个方位关系和金刚石在硅衬底上异质外延时的关系非常相似^[9, 32]. 因此, 在硅衬底表面上的台阶可能是合适的 cBN 异质外延的成核生长点.

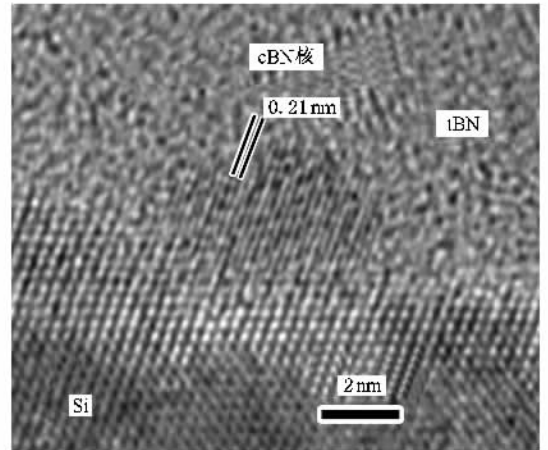


图 10 高分辨电镜照片显示 cBN 在硅衬底界面上的 $(100)-(111)$ 台阶上异质外延生长

3.4. 讨 论

关于 cBN 薄膜中的无定形初期层, 尽管一直被称作 aBN 层, 其实对这个 aBN 层的化学成分的系统分析并不多^[24]. 因此对 aBN 层的形成原因也是众说纷纭, 例如 Kester 等认为 aBN 层的形成是由衬底的热传导引起^[33], 而 Cardinale 等认为氧、硅与 BN 的混合物是形成 aBN 层的主要原因^[27]; 另一种观点认为 aBN 层是由于离子轰击引起的^[34-37]. 我们发现, 在 PECVD 法制备 cBN 薄膜时, 无定形层的形成有多

种原因,包括过多的粒子轰击能使硅衬底无定形化^[24,29]、氧的存在^[24,26]、以及高温下硅衬底和氮的反应生成的硅氮化物无定形层.以金刚石为衬底生长 cBN 薄膜时,采用高的衬底温度,就是为了保持金刚石表面的晶体结构^[21,22,38].本文的结果显示,在薄膜生长之前,在 H₂ 气氛下对硅衬底与真空室的热处理能保持硅表面的晶体结构并有效地除去硅表面的自然氧化层^[24],然后控制生长时的衬底温度不高于 900 K,就能有效地抑制无定形层,如图 3 和图 9 所示.

在 cBN 薄膜气相生长过程中, tBN 先于 cBN 生长,一直是阻碍 cBN 在各种衬底上外延生长的主要因素.我们用 TDBT 法优化 cBN 薄膜的生长,可以使 tBN 中间层的厚度减低至 2 nm^[24].然而,本文的结果显示,当衬底偏压处于 -120 V 与 -90 V 之间时,仍然促进了 tBN 的优先生长,通过减小衬底偏压处于该 tBN 生长区间时间, cBN 薄膜中 tBN 的生成得到了进一步抑制,并局部地除去了 tBN 层(如图 7,图 9 和图 10 所示).在薄膜生长最初阶段,衬底偏压处于 -200 V 到 -120 V 之间的等离子体处理对 cBN 的成核与生长的作用目前还不是很清楚,可能类似于在金刚石薄膜生长过程中的衬底偏压增强金刚石成核的作用.没有这一处理过程时,大量的电镜观察都没有发现有 cBN 直接在硅衬底上成核或生长,说明这一处理对 cBN 在硅衬底上成核是必须的.在本文的条件下,在 cBN 薄膜生长初期,还生成大量的 tBN,可能是因为缺少了如 Zhang 等报道的对 tBN 选

择性刻蚀剂的使用^[9].尽管如此,本文的结果发现,即使在硅衬底上, cBN 薄膜成核生长前形成的 tBN 初期层,并不是 cBN 成核所必须的,它可以被除掉,并可能实现 cBN 薄膜在硅衬底上局部的的外延生长.

4. 结 论

本文通过对 PECVD 法制备 cBN 薄膜的过程中 aBN 层的形成作了系统分析,发现氧的存在、离子轰击以及高温下硅的氮化物的形成都是可能的形成无定形初期层的原因.而用 1200 K 的 H₂ 气氛下的热处理可有效地除去真空室中的残留氧浓度和硅表面的自然氧化层,然后控制薄膜生长时衬底温度不高于 900 K,可以保持硅表面的晶体结构并抑制无定形初期层的形成.当衬底偏压接近溅射控制区时,将在硅衬底上缓慢地生成纯 tBN 层,使用 TDBT 时减少衬底偏压处于该区间的时间,能进一步抑制 tBN 的形成. RHTEM 发现 aBN 初期层与 tBN 中间层可以同时被抑制,并发现了 cBN 在硅衬底上的局部的直接成核生长.本文的结果说明 cBN 薄膜中的无定形层和 sp² 杂化的 tBN 层可以被除去,为 cBN 薄膜在硅衬底上的外延生长及其在大功率高温电子器件方面的应用提供了可能性.

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与日本熊本大学自然科学研究院机械系统系的岩本知宏副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] Mineta J C, Hahn C R, Sartwel B D 1995 *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** 2018
- [3] Mishima O, Tanaka J, Yamaoka S, Fukunaka O 1987 *Science* **238** 181
- [4] Nose K, Tachibana K, Yoshida T 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 943
- [5] Nose K, Yang H S, Yoshida T 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1297
- [6] Song Z Z, Zhang F Q, Guo Y P, Chen G H 1994 *Appl. Phys. Lett.* **65** 2669
- [7] Ichiki T, Mosose T, Yoshida T 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 1330
- [8] Yang H S, Iwamoto C, Yoshida T 2002 *Thin Solid Films* **407** 67
- [9] Zhang W J, Bello I, Lifshitz Y, Chan K M, Meng X, Wu Y, Chan C Y, Lee S T 2004 *Adv. Mater.* **16** 1405
- [10] Guo Y P, Song Z Z, Li G C, Chen G H 1996 *Acta Phys. Sin. (Overseas Edition)* **5** 143
- [11] Yang H S 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4238 (in Chinese)[杨杭生 2006 物理学报 **55** 4238]
- [12] Mineta S, Kolrata M, Yasunaga N, Kikuta Y 1990 *Thin Solid Films* **189** 125
- [13] Friedmann T A, Mirkarimi P B, Medlin D L, McCarty K F, Klaus E J, Boehme D, Johnsen H A, Mills M J, Ottesen D K 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 3088
- [14] Wiggins M D, Aita C R, Hickemell F S 1984 *J. Vac. Sci. Technol. A* **2** 322
- [15] Tian L, Ding Y, Chen H, Liu J K, Deng J X, He D Y, Chen G H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5441 (in Chinese)[田凌、丁毅、陈浩、刘钧锴、邓金祥、贺德行、陈光华 2006 物理学报 **55** 5441]
- [16] Inagawa K, Watanabe K, Ohson H, Saitoh K, A. Itoh 1987 *J. Vac. Sci. Technol. A* **5** 2696
- [17] McKenzie D R, Cockayne D J H, Muller D A, Murakawa M,

- Miyake S, Watanabe S, Fallon P 1991 *J. Appl. Phys.* **70** 3007
- [18] Tian J Z, Lu 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]
- [19] Yoshida T 1996 *Diamond Relat. Mater.* **5** 501
- [20] Mirkarimi P B, McCarty K F, Medlin D L 1997 *Mater. Sci. Engin.* R **21** 47
- [21] Zhang X W, Boyen H G, Deyneka N, Ziemann P, Banhart F, Schreck M 2003 *Nature Materials* **2** 312
- [22] Zhang W J, Chan C Y, Meng X M, Fung M F, Bello I, Lifshits Y, Lee S T, Jiang X 2005 *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** 4749
- [23] Iwamoto C, Yang H S, Yoshida T 2002 *Diamond Relat. Mater.* **11** 1854
- [24] Yang H S, Iwamoto C, Yoshida T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 1248
- [25] Yang H S, Iwamoto C, Yoshida T 2007 *Diamond Relat. Mater.* , **16** 642
- [26] Zhang X W, Boyen H G, Yin H, Ziemann P, Banhart F 2005 *Diamond Relat. Mater.* **14** 1474
- [27] Cardinale G F, Mirkarimi P B, McCarty K F, Klaus E L, Medlin D L, Clift W M, Howitt D G 1994 *Thin Solid Films* **253** 130
- [28] Yamada Y, Tatebayashi Y, Tsuda O, Yoshida T 1997 *Thin Solid Films* **295** 137
- [29] Graves D V, Humbrid D 2002 *Appl. Surf. Sci.* **192** 72
- [30] Mirkarimi P B, Medlin D L, McCarty K F, Barbour J C 1995 *Appl. Phys. Lett.* **66** 2813
- [31] Kester D J, Messier R 1992 *J. Appl. Phys.* **72** 504
- [32] Lee S T, Peng H Y, Zhou X T, Wang N, Lee C S, Bello I, Lifshitz Y 2000 *Science* **287** 104
- [33] Kester D J, Ailey K S, Davis R F 1994 *Diamond Relat. Mater.* **3** 332
- [34] Hofsass H, Ronning C, Griesmeier U, Gross M, Reinke S, Kuhr M 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 46
- [35] Reinke P, Franze G, Oelhafen P, Ulmann J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 7076
- [36] Kimura K, Agarwal A, Toyofuku H, Nakajima K, Grossmann H J 1999 *Instrum. Methods Phys. Res. B* **252** 284
- [37] Barna A, Pecz B, Menyhard M 1998 *Ultramicroscopy* **70** 161
- [38] Zhang X W, Boyen H G, Ziemann P, Ozawa M, Banhart F, Schreck M 2004 *Diamond Relat. Mater.* **13** 1144

Controlling the interfacial structure of cubic boron nitride thin film prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition *

Yang Hang-Sheng^{1)†} Xie Ying-Jun²⁾

¹⁾ College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

²⁾ State Key Laboratory of Fluid Power Transmission and Control, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 23 November 2006 ; revised manuscript received 12 January 2007)

Abstract

The existence of an initial amorphous layer and a turbostratic boron nitride transition layer is one of the main hindrance to heteroepitaxial growth of cubic boron nitride on silicon substrate. In this paper, we systematically studied the effect of substrate pretreatment on the amorphous layer composition of cBN films prepared by plasma enhanced CVD, and found that the possible causes for the amorphous layer formation are the native silicon oxide, the oxygen remaining in the vacuum chamber, high energy ion bombardment, and the formation of silicon nitride at high substrate temperature. By 1200 K heating of silicon substrate in H₂ atmosphere and by controlling the deposition temperature at below 900 K, the crystallinity of silicon substrate surface could be retained and the amorphous initial layer removed. Moreover, when the substrate bias is near the pattering effect dominated region, only pure turbostratic boron nitride film could be deposited. By reducing the time span of the substrate bias in pattering effect dominated region during the time dependent biasing technique, the turbostratic boron nitride transition layer could be partially eliminated. Nucleation of cubic boron nitride directly on silicon substrate was confirmed by high-resolution transmission electron microscopy. Our results may open up a possible route to cubic boron nitride epitaxial growth on silicon substrate and lead to the potential high-temperature electronic applications of cubic boron nitride thin films.

Keywords: cubic boron nitride thin film, plasma-enhanced chemical vapor deposition, interface, transmission electron microscopy

PACC: 7280E, 5275R, 0780, 6800

* Project supported by the National Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. Y405051), the Zhejiang Provincial Education Department, China (Grant No. 20061365).

† E-mail: hsyang@zju.edu.cn