

# 立方氮化硼薄膜的生长特性与粘附性研究

马锡英 岳金顺 贺德衍

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

(1997 年 10 月 15 日收到; 1997 年 12 月 29 日收到修改稿)

用 X 射线衍射技术、红外吸收光谱、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱对热丝辅助射频等离子体化学汽相沉积法制备的立方氮化硼(c-BN)薄膜的生长特性和粘附性进行了研究. 改变生长条件, 在 Si、不锈钢和 Ni 衬底上沉积 c-BN 薄膜, 进而研究了 c-BN 薄膜的质量和生长条件与衬底之间的关系. 实验发现, Ni 衬底上生长的薄膜 c-BN 含量较高, 且粘附性好. 当 Si 衬底上溅射一层 Ni 过渡层, 再生长 c-BN 薄膜, 薄膜中 c-BN 含量提高, 与 Si 衬底的粘附性也显著增强.

PACC: 8115H; 6855

## 1 引 言

立方氮化硼(c-BN)薄膜是一种结构类似于金刚石的新型功能材料, 其硬度仅次于金刚石, 具有低密度、高热导率、极高的热稳定性和耐腐蚀性. 这些优异的性能使 c-BN 可作为刀具、磨具的表面涂层<sup>[1,2]</sup>. c-BN 还具有很宽的光学带隙和高阻抗特性, 可制备高温高频电子器件, 因此在电子学方面也有很广阔的应用前景. c-BN 还易于实现 p 型和 n 型掺杂, 用高温高压法制备的 c-BN pn 结在高温条件下仍能稳定工作<sup>[3,4]</sup>. c-BN 作为一种有发展前途的材料引起了人们很大的兴趣.

目前, 制备 c-BN 薄膜的方法有等离子体化学汽相沉积(CVD)法<sup>[5]</sup>、溅射法<sup>[6]</sup>、离子辅助 CVD 法<sup>[7]</sup>、电子回旋共振微波 CVD 法<sup>[8]</sup>、激光烧蚀法<sup>[9]</sup>等, 制备的 c-BN 薄膜不同程度地含有六方氮化硼(h-BN)或非晶相, 且与衬底间粘附力差<sup>[10]</sup>, 因此, c-BN 生长特性的研究就显得非常重要. 本实验用热丝辅助射频等离子体 CVD 法在 Si、Ni 和不锈钢衬底上生长 c-BN 薄膜, 通过对衬底及不同沉积条件的研究, 探寻 c-BN 薄膜的生长机理, 以便有效地提高 BN 薄膜中立方相的含量及薄膜的质量.

## 2 实 验

c-BN 薄膜样品采用热丝辅助射频等离子体 CVD 法制备. 衬底选用 Si、不锈钢、Ni. 衬底在放入反应室之前用金刚砂研磨膏研磨, 依次用丙酮、乙醇、去离子水超声波清洗, 然后用氮气吹干. 反应源气体为氨气(NH<sub>3</sub>)和硼烷(B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), 浓度均为 5%, 比例为 NH<sub>3</sub>:B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> =

1:3, 其混合气体由氢气稀释到 1%. 反应室预真空为  $10^{-2}$  Pa, 热丝(钨丝)温度为 1800—2400 ℃, 热丝与衬底之间的距离为 6—8 mm, 射频功率为 500 W.

采用红外吸收光谱和 X 射线衍射分析 c-BN 薄膜的结构与性质, 其化学组分 BN 比例用 X 射线光电子能谱测量, 薄膜的表面形貌用扫描电子显微镜观察.

### 3 结果与讨论

热丝辅助射频等离子体 CVD 法生长 c-BN 薄膜是复杂的热物理化学过程,  $\text{NH}_3$  和  $\text{B}_2\text{H}_6$  与  $\text{H}_2$  的混合气体进入反应室后, 在热丝加热和射频电场作用下, 受激、分解, 形成等离子体. 在等离子体中, 激发、分解后的离子通过汽相反应成为对薄膜生长有用的活性基团. 这些活性基团扩散、漂移到衬底表面, 将发生吸附、迁移、结合、脱氢等复杂的物理和化学反应而形成薄膜. 在 c-BN 的生长过程中, 反应压力、热丝温度、热丝与衬底之间的间距、射频功率、衬底材料等诸多因素影响薄膜质量.

在所有的沉积条件中, 我们发现热丝温度和衬底材料是决定 c-BN 含量和质量的两个最重要的条件. 这是因为形成 c-BN 结构的活性基团的能量主要取决于热丝温度, 成核的 c-BN 晶粒是否能稳定生长取决于与衬底材料的匹配程度.

首先对三种衬底在不同的热丝温度下制备的薄膜进行了观察. 发现三种衬底均在较

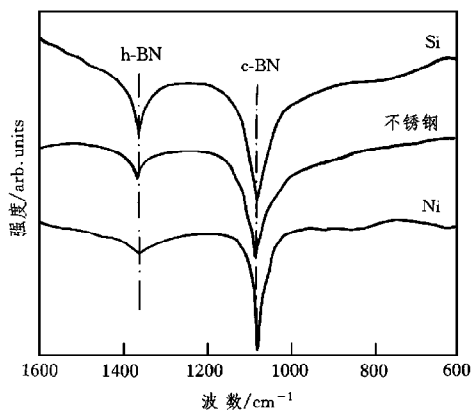


图 1 Si、不锈钢和 Ni 衬底上沉积的 c-BN 薄膜红外吸收谱

高的温度下容易成核生长, 且生长的薄膜 c-BN 含量较高, 六方相(h-BN)或非晶相少. 图 1 为 2000 ℃ 时在 Si、不锈钢和 Ni 衬底上生长的 c-BN 薄膜的红外吸收谱. 在  $1076\text{ cm}^{-1}$  处有很强的振动吸收峰, 此吸收峰对应于 c-BN  $\text{sp}^3$  键的  $\text{F}_2$  振动模式(横光学支), 而  $1376\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰属于 h-BN 的振动吸收峰. 从吸收峰的强度可以估算出薄膜内 c-BN 的相对含量. 我们发现在 Si 上沉积的薄膜 c-BN 含量较低, 约为 75%, 且薄膜的粘附性较弱, 有时甚至出现剥离现象. 而在 Ni 衬底上生长的薄膜 c-BN 含量高于 80%, 且薄膜结构均匀, 粘结牢固. 不锈钢衬底上生长的薄膜 c-BN 含量介于二者之间.

Ni 衬底上制备了较好的 c-BN 薄膜, 进一步优化实验条件, 图 2 为热丝温度在 1600—2400 ℃ 下沉积的薄膜的红外吸收谱. 如图 2 所示, 从吸收强度可知 c-BN 的相对含量, 2000 ℃ 下沉积的薄膜 c-BN 含量低于 80%, 而在 2200 ℃ 时沉积的薄膜 c-BN 含量最高, 在 85% 以上. 2400 ℃ 时温度虽最高, 但薄膜中 c-BN 含量有所下降. 总之, 在其他条件保持不变的情况下, 随热丝温度的升高, c-BN 含量随之增加, 这是因为高温下产生高能量离子, 高能量离子更容易迁移、扩散到衬底表面, 具有足够的能量使 B 与 N 发生热化学反应, 成为 c-BN 晶粒. 相反, 低温下离子能量也相对较低, 易于形成 h-BN 相. 当温度为 2400 ℃

时,因为温度太高使成核的  $c\text{-BN}$  晶粒发生分解,且氢离子刻蚀增强,使薄膜中  $c\text{-BN}$  含量有所下降。

对不同温度下  $\text{Ni}$  衬底上制备的  $c\text{-BN}$  薄膜的表面形貌进行观察,图 3(a)和(b)分别为  $1800$  和  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下沉积样品的扫描电子显微镜图。从图 3(a)可以看出低温下生长的薄膜表面分布均匀、团簇的  $h\text{-BN}$  或非晶相。温度增加时,薄膜中多为四方形和三角形的  $c\text{-BN}$  晶粒。这说明薄膜中晶粒的成核和长大与热丝温度有很大关系,热丝温度越高,有利于高能量的离子扩散到衬底,结合成键,成为  $c\text{-BN}$  晶粒。

为了分析薄膜中  $\text{N}$  和  $\text{B}$  原子的含量比,对  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下  $\text{Ni}$  衬底上沉积的薄膜进行 X 射线光电子能谱分析。图 4 为  $\text{B}1s$  和  $\text{N}1s$  电子的 X 射线光电子能谱图,  $\text{B}1s$  谱的主要峰位在  $191.15\text{ eV}$ ,  $\text{N}1s$  谱的主要峰位在  $398.05\text{ eV}$ ,且两个谱中距主要峰位  $6.5\text{—}7.5\text{ eV}$  之间没有小峰出现 ( $h\text{-BN}$  相  $\text{sp}^2$  键特征峰)<sup>[1]</sup>。考虑

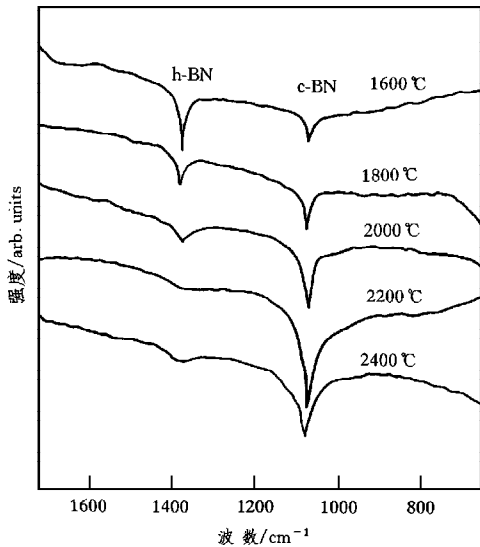
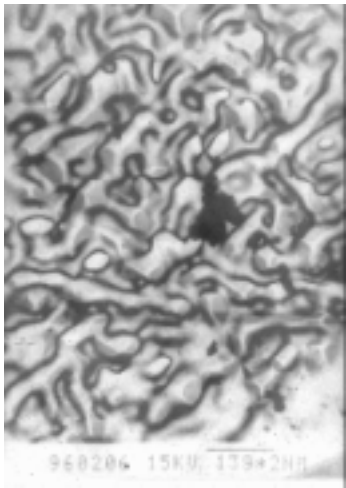


图 2 1600—2400  $^{\circ}\text{C}$  下  $\text{Ni}$  衬底上沉积的  $c\text{-BN}$  薄膜红外吸收谱



(a)  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  样品



(b)  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  样品

图 3  $\text{Ni}$  衬底上沉积的  $c\text{-BN}$  薄膜的扫描电子显微镜形貌图

到 X 射线光电子能谱测量中  $\text{N}$  和  $\text{B}$  原子灵敏度因子的影响,从图 4 两个峰的积分面积求得薄膜中  $\text{B}/\text{N}$  原子比例近似为  $1$ ,说明样品具有良好的化学组分配比。

测试结果表明,在  $\text{Ni}$  衬底上制备了较为理想的薄膜,从而启发我们在  $\text{Si}$  衬底上溅射

一层 Ni 过渡层, 然后生长 c-BN 薄膜. Si 衬底用 HF 酸腐蚀表面, 去离子水冲洗, 放入溅射室中, 真空抽至  $10^{-3}$  Pa, 用高纯 Ni 靶(99.9%), 溅射气体为高纯氮气. 溅射条件为: 衬底温度为  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 压力为  $10^{-1}$  Pa, 溅射功率为  $300\text{ W}$ , 溅射时间为  $1\text{--}3\text{ h}$ , Ni 过渡层厚度分别为  $200$  和  $600\text{ nm}$ . 溅射后的样品可直接放入 BN 反应室中, 通入反应气体, 按上述 Ni 衬底沉积的优化条件, 对于 Si 衬底, 热丝温度适当降低, 约为  $2000\text{--}2100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 否则会熔化衬底. 图 5 为溅射了 Ni 过渡层的 Si 衬底上生长的 BN 薄膜的红外吸收谱. 在  $1076\text{ cm}^{-1}$  处有较强的 c-BN 吸收峰. 在  $1376\text{ cm}^{-1}$  处为 h-BN 的弱吸收峰.  $200\text{ nm}$  的样品虽稍低于此值, 但与没有溅射 Ni 过渡层的 Si 衬底上生长的薄膜相比, c-BN 含量显著提高, 且粘附性明显增强.

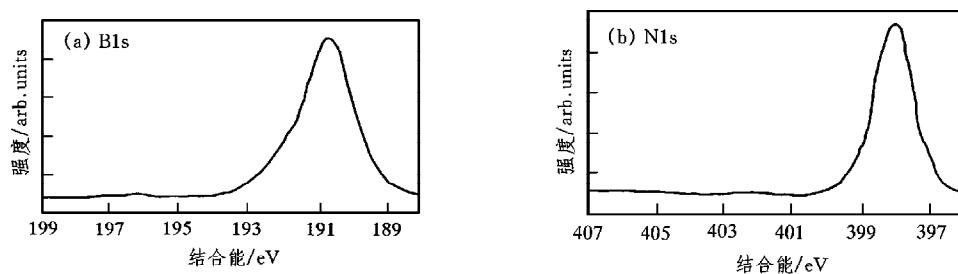


图 4  $2200\text{ }^{\circ}\text{C}$  下 Ni 衬底上沉积的 c-BN 薄膜的 B1s (a) 和 N1s (b) X 射线光电子能谱图

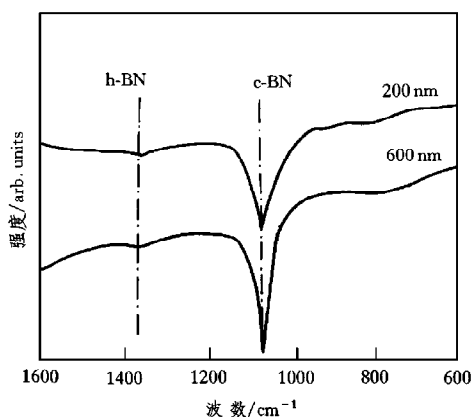


图 5 溅射了 Ni 过渡层的 Si 衬底上沉积的 c-BN 薄膜

基于上述结果, 我们认为, 用热丝辅助射频等离子体 CVD 法制备质量好的 c-BN 薄膜, 除了沉积条件为关键因素外, 还要选择与之相配的易于 c-BN 成核生长的衬底材料. 理论上, 具有相近晶格常数的材料之间有很好的异质外延特征, 其界面能量最小, 且面心立方结构的金属比体心立方或六角密堆积结构的金属与 c-BN 有更好的晶格匹配关系. Ni 与 c-BN 晶格常数很接近, 失配度只有  $1.3\%$ , 且具有面心立方结构. 而 Si 衬底与 c-BN 的晶格常数失配度高达  $33\%$ , c-BN 薄膜内应力极高, 使得它与 Si 衬底间的粘附性较差<sup>[11]</sup>. 从实验结果看, 在 Ni 衬

底上生长的 c-BN 薄膜结果较好, Si 衬底上生长的薄膜出现剥离现象. 在 Si 衬底上溅射 Ni 过渡层后, 制备的 c-BN 薄膜质量明显得到改善, 这就为在 Si 衬底上生长高质量的 c-BN 提供了一条新途径. 因此, 选用不同材料作衬底, 研究 c-BN 薄膜在不同衬底材料上的生长特性, 比较其结果, 才能有助于加深对 c-BN 薄膜生长机理的理解, 为实现在 Si 单晶衬底上的异质外延生长提供理论依据.

## 4 结 论

本文通过红外吸收光谱、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱对热丝辅助射频等离子体 CVD 法制备的 c-BN 薄膜进行了研究. 实验发现, 衬底和沉积条件对 c-BN 薄膜的含量、形貌及粘附力都有很大影响, 随着热丝温度的升高, 薄膜中 c-BN 含量增加. 在 Ni 衬底上制备出了质量较高的薄膜, c-BN 含量高于 85%. 在 Si 衬底上溅射一层 Ni 过渡层, 然后生长 c-BN 薄膜, 发现薄膜中 c-BN 含量明显增高, 粘附力明显增强.

- [1] K. S. Park, D. Y. Lee, K. J. Kim, D. W. Moon, *Appl. Phys. Lett.*, **70**(1997), 315.
- [2] S. Ulrich, J. Scherer, J. Schwan, L. Barzen, K. Jung, M. Scheib, H. Ehrhard, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 909.
- [3] H. Saioth, W. A. Yarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **58**(1991), 2482.
- [4] D. H. Berns, M. A. Cappeli, *Appl. Phys. Lett.*, **68**(1996), 2711.
- [5] T. Achiki *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **79**(1996), 4381.
- [6] Y. Suda, T. Nakazono, K. Ebihara, K. Baba, *Thin Solid Films*, **281**(1996), 324.
- [7] D. J. Kester, R. Messier, *J. Appl. Phys.*, **72**(1992), 504.
- [8] C. R. Eddy, Jr., B. D. Sartwell, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A13**(1995), 2018.
- [9] G. L. Doll, J. A. Sell, C. A. Taylor, R. Clarke, *Phys. Rev.*, **B43**(1991), 6816.
- [10] C. W. Ong *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **69**(1996), 3501.
- [11] Z. Song, F. Zhang, Y. Guo, G. Chen., *Appl. Phys. Lett.*, **65**(1994), 2669.

## THE GROWTH CHARACTER AND ADHESION OF CUBIC BORON NITRIDE THIN FILMS

MA XI-YING YUE JIN-SHUN HE DE-YAN

(Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

CHEN GUANG-HUA

(Department of Applied Physics, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022)

(Received 15 October 1997; revised manuscript received 29 December 1997)

### ABSTRACT

Cubic boron nitride (c-BN) thin films were deposited on silicon, nickel, stainless steel and Ni-coated silicon substrates by hot filament enhanced plasma chemical vapor deposition (CVD). The films were characterized by infrared spectroscopy (IR), X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray photoelectron spectra (XPS). It was found that the quality of c-BN thin films varied with deposition conditions and substrates. Under optimum conditions, thin films with high percentage of c-BN and good adhesion were deposited on Ni substrate. When sputtering a Ni interlayer on Si substrate prior to the growth, the c-BN content of the films increased and an excellent adhesion was obtained.

PACC: 8115H; 6855