

用射频溅射法制备立方氮化硼薄膜^{*}

田 凌¹⁾ 丁 毅¹⁾ 陈 浩²⁾ 刘钧锴²⁾ 邓金祥²⁾ 贺德衍¹⁾ 陈光华^{2)†}

1) (兰州大学 物理科学与技术学院, 兰州 730000)

2) (北京工业大学 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100022)

(2005 年 11 月 24 日收到 2006 年 3 月 15 日收到修改稿)

利用射频溅射方法在 n 型 Si(111) 衬底上制备出立方相含量接近 100% 且粘附性较高的立方氮化硼 (c-BN) 薄膜. 傅里叶变换红外谱 (FTIR) 的结果表明, 基底负偏压对薄膜立方相含量和薄膜压应力有很大影响, 另外, 衬底的电阻率对 c-BN 生长和薄膜的压应力也有一定的影响.

关键词: 立方氮化硼, 射频溅射, 压应力, 基底负偏压

PACC: 6855, 7830, 6830

1. 引 言

立方氮化硼 (c-BN) 是一种自然界不存在的人工合成材料. 它具有闪锌矿结构, 其硬度仅次于金刚石, 而抗高温氧化性, 化学稳定性和半导体特性优于金刚石. 同时, 它的摩擦系数很小, 热导率高, 并且不像金刚石那样与铁有较强的亲和力, 所以很适合于做刀具、磨具的涂层. 另外, 由于 c-BN 具有很宽的禁带 ($E_g = 6.4$ eV), 且可被掺杂成 n 型和 p 型半导体^[1], 而金刚石的 n 型掺杂十分困难, 所以在高温、高频、大功率电子器件方面有难以预料的发展前景^[2]. 近年来, 低压下沉积 c-BN 薄膜是凝聚态物理和材料科学研究的热门课题之一. 人们已经能够运用多种物理气相沉积或化学气相沉积的方法制备 c-BN 薄膜^[3-6], 这些方法的共同特点是薄膜生长期间需要强烈的离子轰击^[7,8], 这样必然在薄膜中产生和缺陷相关的内应力; 另外, c-BN 薄膜和衬底的热导率、热膨胀系数不同, 而几乎所有的方法都要给衬底施加一定的温度, 由此又产生了薄膜和衬底间的热应力, 导致薄膜对衬底的粘附性很差. 这成为制备高质量 c-BN 薄膜的一大难题. 直到最近我们利用射频溅射分步溅射方法在 Si(111) 衬底上成功的制备出了粘附性高、内应力大约为 8.3 GPa, 立方相含量接近 100% 的 c-BN 薄膜, 这种方法为实现 c-BN 薄膜

作为高温电子材料奠定了基础. 本文将报道用传统的射频溅射方法制备高质量 c-BN 薄膜, 以及利用傅里叶红外变换吸收谱对立方相含量及薄膜内应力的计算.

2. 实 验

我们采用传统的 13.56 MHz 射频溅射系统, 靶材为纯度为 99.99% 的 h-BN 烧结靶, 衬底分别选取面积为 1 cm^2 , 厚度为 0.5 mm, 电阻率为 $5-6\ \Omega\cdot\text{cm}$, $79-90\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 n 型 Si(111) 晶片和 $15-25\ \Omega\cdot\text{cm}$ 的 p 型 Si(111) 晶片. 将其置于面积为 25 cm^2 的圆形不锈钢偏压片的中心位置, 衬底和靶的距离为 7 cm, 对硅片依次用甲苯、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗, 烘干后装入真空室, 预抽本底真空 $1-2\times 10^{-3}\text{ Pa}$. 溅射气体为 Ar 和 N_2 的混合气体 [$W(\text{N}_2)$ 为 2%—5%], 溅射气压为 0.8—1.1 Pa. 在正式沉积前, 先对 Si 片进行预溅射, RF 功率为 400 W, 基底负偏压 ($-U_b$) 为 280 V, 溅射 10 min, 以达到净化、活化衬底表面的目的. Chen^[9] 等人的研究指出, c-BN 的成核与生长条件是不同的, 并且一旦 c-BN 核形成后, 薄膜可以在一个很大的 $-U_b$ 范围内生长. 本实验采用了分步沉积的办法, 保持射频功率 (400 W) 和工作气体压强不变, 在立方相的成核阶段 (第一步) 衬底偏压范围为 180—240 V, 衬底温度为 500 °C, 沉积时间 15 min 在

^{*} 国家自然科学基金 (批准号 70376007) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ghchen@bjut.edu.cn

薄膜生长阶段(第二步)衬底偏压降为 130 V,衬底温度降至 200 ℃,沉积时间 45 min.得到不同立方相含量的 c-BN 薄膜.利用 IFS66V 型 FTIR 光谱仪测量样品的红外吸收光谱.

3. 结果和讨论

图 1 给出了成核基底负偏压从 180—240 V 变化时,在电阻率为 5—6 Ω·cm 的 n 型 Si(111)晶片上溅射沉积的 c-BN 薄膜的红外吸收谱图.红外谱图中,1065 cm⁻¹附近的吸收峰为 sp³ 键合的 c-BN 横光学对称振动模式,780 cm⁻¹和 1380 cm⁻¹附近的吸收峰分别为 sp² 键合的 h-BN 的横光学弯曲振动模式和伸缩振动模式^[7].红外光谱作为一种非破坏性的检测手段,常被用于 c-BN 薄膜中立方相含量的定量分析.Friedmann^[3]等人的研究表明,衬底上 c-BN 和 h-BN 有着相近的红外灵敏度因子,因而,c-BN 薄膜中的每个组分 *i* (c-BN 和 h-BN) 的含量 *C_i* 可根据以下公式计算:

$$C_i = I_i / (I_{1065} + I_{1380})$$

其中 *I*₁₀₆₅ 和 *I*₁₃₈₀ 分别表示样品红外吸收谱中 1065 cm⁻¹和 1380 cm⁻¹ 处的吸收峰的强度.根据上式我们计算了图 1 中不同成核偏压下制得的薄膜中 c-BN 和 h-BN 的相对含量,计算结果如表 1.图 1 中,当成核阶段的 - *U_b* = 180 V 时(谱 a),薄膜中没有立

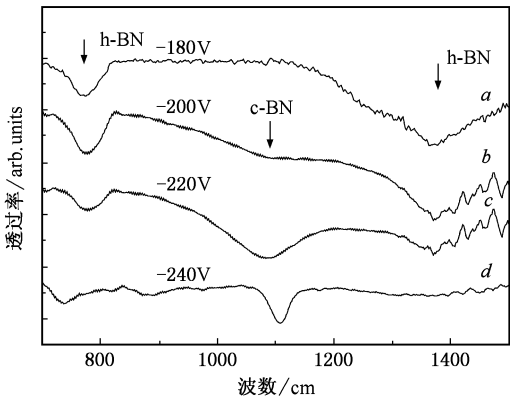


图 1 不同基底负偏压下生长的 c-BN 薄膜的典型 FTIR 谱

表 1 不同偏压下薄膜中的 c-BN 和 h-BN 的相对含量

偏压/V	- 180	- 200	- 220	- 240
c-BN/%	0	31.1	52.3	~ 100
h-BN/%	100	68.9	47.7	0

方相,只有六角相;- *U_b* = 200 V 时(谱 b),在 1076 cm⁻¹处出现微弱的立方相的峰肩,随着基底负偏压的逐渐增大,立方相含量也逐渐增大,当 - *U_b* = 240 V 时(谱 d),红外吸收谱在 1108 cm⁻¹附近有强的吸收峰,而在 1380 cm⁻¹附近的六角相的吸收峰消失.显然,基底负偏压的升高有利于 c-BN 成核,这与文献[10]结果一致.相应地,薄膜的压应力也随基底负偏压的增大而增加,在红外谱图中表现为吸收峰向高波数移动.理论上,c-BN 晶粒的红外吸收峰在 1004 cm⁻¹附近^[11],由于内应力的存在使 c-BN 晶体产生了弹性应变,从而使红外吸收峰向高波数发生漂移^[10,12].

图 2 中,我们以样品 d 的沉积条件改用电阻率为 15—25 Ω·cm 的 p 型 Si(111)晶片和电阻率为 79—90 Ω·cm 的 n 型 Si(111)晶片作为衬底溅射镀膜,得到了样品 e 和 f,依图所示,样品 e 和 f 分别在 1076 cm⁻¹和 1068 cm⁻¹附近出现一个吸收峰,这均为 c-BN 的吸收峰,而在 780 cm⁻¹和 1380 cm⁻¹附近没有出现 h-BN 的吸收峰.此外,样品 d 的 c-BN 的吸收峰的半高宽约 43 cm⁻¹,这说明,c-BN 薄膜具有高的结晶性,比此前文献[13,14]报道的好.与样品 d 相比,e 和 f 的 c-BN 的吸收峰向低波数分别移动了 32 cm⁻¹和 40 cm⁻¹.说明随着采用高电阻率的 Si 衬底,所制备的 c-BN 薄膜的压应力相应减小.在 Ulrich 等^[10]的实验中,假设从基底上剥离的薄膜为无应力状态,其 c-BN 红外吸为 1053 cm⁻¹,且测到了内应力为 25 GPa 时 c-BN 红外吸收为 1099 cm⁻¹,并以此为根据得出波数对应力漂移率为 (1099—1053 cm⁻¹)/25 GPa = 1.8 cm⁻¹/GPa.由此可得,我们制得的样品 e 的应力大约为 (1068—1053 cm⁻¹)/1.8 cm⁻¹/GPa ≈ 8.3 GPa.

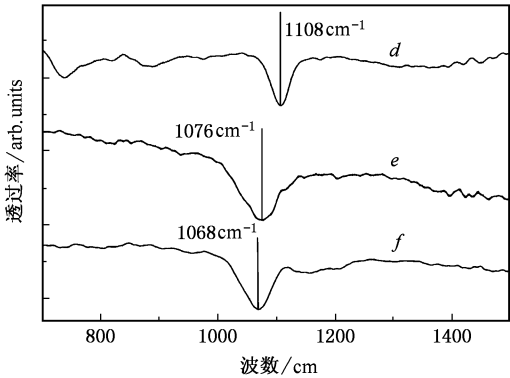


图 2 不同电阻率的 Si 衬底上生长的 c-BN 薄膜的 FTIR 谱

4. 结 论

采用传统的射频溅射设备,利用分步沉积的方法制备 c-BN 薄膜.在成核阶段,基底负偏压对立方相的形成具有很大影响,并且存在一个立方相开始出现的阈值偏压,随着基底负偏压的升高立方相含

量也逐渐增大,当 $-U_b = 240\text{V}$ 时,红外吸收谱表明,在 1108 cm^{-1} 附近有强的吸收峰,而在 1380 cm^{-1} 附近的六角相的吸收峰消失,立方相含量接近 100%.同时,高的基底负偏压也导致较高的薄膜压应力.在同样的制备条件下,采用高电阻率的 Si 衬底,有利于 c-BN 的生长并且降低薄膜压应力,反应在 FTIR 谱上,吸收峰向低波数位置移动.

- [1] Kester D J, Ailey K S, Davis R F 1993 *J. Mater. Res.* **8** 1213
- [2] Song Z Z, Guo Y P, Zhang F Q 1995 *J. Phys.* **24** 307 (in Chinese) [宋志中、郭永平、张仿清 1995 *物理* **24** 307]
- [3] 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, Barbour J C 1994 *J. Appl. Phys.* **6** 3088
- [4] Hofss H, Feldermann H, Sebastian M, Ronning C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 13230
- [5] Zhang X W, Yue J S, Chen G H, Yan H 1998 *Thin Solid Films* **315** 202
- [6] Litvinov D, Clarke R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 955
- [7] Mirkarimi P B, McCarty K F, Medlin D L 1997 *Mater. Sci. Eng.* **R 21** 47
- [8] Kulisch W, Ulrich S 2003 *Thin Solid Films* **423** 183
- [9] Chen G H, Zhang X W, Wang B, Yan H 1999 *Surface and Coatings Technology* **113** 25
- [10] Ulrich S, Scherer J, Schwan J, Barzen I, Jung K, Scheib M, Ehrhardt H 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 909
- [11] Wentzcovitch R M, Chang K J, Cohen M L 1986 *Phys. Rev. B* **34** 1071
- [12] Fahy S 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12873
- [13] Toyonobu Y 1996 *Diamond and Rel Mat* **5** 501
- [14] Ding X Z, Zeng X T, Xie H 2003 *Thin Solid Films* **429** 22

Preparation of cubic boron nitride films by radio frequency sputtering^{*}

Tian Ling¹⁾ Ding Yi¹⁾ Chen Hao²⁾ Liu Jun-Kai²⁾ Deng Jin-Xiang²⁾ He De-Yan¹⁾ Chen Guang-Hua^{2)†}

1) (School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

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

(Received 24 November 2005 ; revised manuscript received 15 March 2006)

Abstract

Cubic boron nitride (c-BN) thin films with approximate 100% cubic phase and lower compressive stress were prepared on n-Si(111) substrates by radio frequency sputtering. The infrared spectra showed that the negative substrate bias had important effect on the content of cubic phase and the compressive stress of films. In addition, a relatively higher substrate resistivity favored the c-BN formation and reduced the compressive stress.

Keywords: cubic boron nitride, radio frequency sputtering, compressive stress, negative substrate bias

PACC: 6855, 7830, 6830

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.60376007).

[†] Corresponding author. E-mail: ghchen@bjut.edu.cn