

文章编号: 1000-324X(2003)04-0947-04

## 热丝辅助 ECR CVD 制备 cBN 薄膜

张生俊, 陈光华

(北京工业大学材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

**摘 要:** 立方氮化硼 (cBN) 是一种具有广泛应用价值的 III - V 族二元化合物, 其优异性质可与金刚石相比拟或胜之. 立方氮化硼的制备与性能研究是近二十年来材料领域关注的焦点之一. 我们用热丝辅助 ECR CVD 方法制备了 cBN 薄膜, 并初步探讨了热丝对 cBN 形成的作用. 偏压并不是 cBN 形成的唯一主要条件, 活性粒子也有非常关键的作用.

**关 键 词:** cBN; ECR CVD; 热丝

**中图分类号:** O 484 **文献标识码:** A

### 1 引言

氮化硼有四种相态 (cBN, hBN, wBN, rBN), 其中 cBN 因其仅次于金刚石的硬度、高的热导率、宽的带隙 (6.4eV)、抗氧化温度高、高温化学稳定性好、不与铁族元素反应、由紫外到红外宽的光学透过范围、n 型及 p 型的可掺杂性能等优异特性, 在刀具涂层、光学窗口、高温电子器件、热沉材料等方面有很大的应用潜力, 多年来一直受到广泛关注. 此外, cBN 薄膜可具有负电子亲和势, 是很好的场发射材料, 在平板显示器件方面也有很大应用潜力. 自五十年代 Wentorf<sup>[1]</sup> 用高温高压法首次合成以来, cBN 的研究一直是研究的焦点. cBN 薄膜的制备是当今材料界热点课题之一, 虽然用 PVD 技术可制备出 cBN 相含量近 100% 的 BN 薄膜, Ronning 等报道了用离子束沉积的方法室温沉积 cBN 薄膜<sup>[2]</sup>, Clarke 等报道了用 ECR 辅助溅射制备近 100% 的 cBN 薄膜<sup>[3]</sup>. 但 CVD 方法生长 cBN 工艺上非常困难. 另一方面, PVD 技术沉积的薄膜大多存在与衬底粘附性差、内应力大、易剥落等问题, 成为进一步研究和应用的严重障碍. 此外, 工艺稳定性差, 生长机理不完全清楚, 也是亟待解决的问题之一. 目前关于 cBN 生长机理, 有四种模型: 1. 压应力模型, 该模型认为高温高压使六方相结构发生形变, 导致其晶体结构的致密化是六角  $\rightarrow$  立方相变的重要原因. 2. 热峰模型, 认为在薄膜沉积中离子对生长表面局部的轰击可造成局部瞬时的高温高压区, 立方相就在此高温高压区内成核. 3. 选择溅射模型, 源于 CVD 金刚石薄膜的生长机制, 该机制认为原子氢对金刚石和石墨相的选择性刻蚀是 CVD 金刚石生长的主要原因, 对 cBN 生长, 可能原子氢<sup>[4]</sup> 或卤素<sup>[5]</sup> 起这种作用. 4. 亚表面注入模型, 认为具有一定能量的离子穿过表面, 并进入间隙位置, 暂时地增加了局部密度, 该密度的增加导致局部键合向  $sp^3$  杂化的调整. 本文研究了热丝辅助 ECR CVD 制备 cBN 薄膜. 通过傅立叶转换红外 (FTIR) 光

收稿日期: 2002-05-08, 收到修改稿日期: 2002-07-04

基金项目: 国家自然科学基金 (19874007); 北京市自然科学基金 (2982013)

作者简介: 张生俊 (1971-), 男, 博士. Email: ghchen@bjpu.edu.cn

谱确定了薄膜中的立方相含量, 讨论了偏压和热丝对 cBN 沉积的影响, 并利用原子力显微镜 (AFM) 观察了薄膜的形貌. 实验结果表明, 偏压可能是 cBN 成膜的必要条件, 但不是充分条件, 活性的中性粒子对薄膜生长有很大作用.

## 2 实验

电子回旋共振 (ECR) 是一种较新的薄膜制备和等离子体表面处理技术, 它具有气体离化率高、工作气压低、沉积温度和偏压可控、等离子体区与沉积区分开等优点. 我们所用实验设备示意图如图 1, 由五部分组成, 分别是微波产生与传输系统, 磁场线圈,

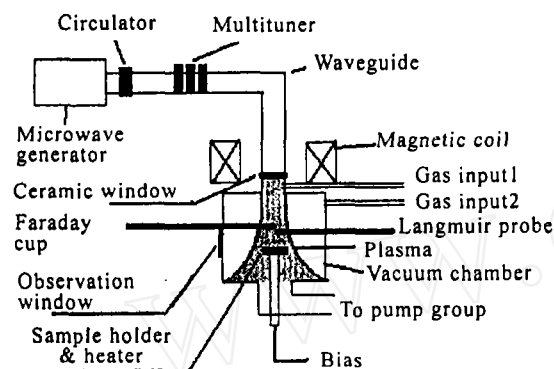


图 1 ECR CVD 设备示意图

Fig. 1 Scheme of the ECR CVD system

真空室, 样品台和真空抽气系统. 频率为 2.45GHz 的微波由磁控管自激振荡产生, 经矩形波导管传输并通过陶瓷窗口耦合馈入真空室. 在共振区磁场强度为 0.875T, 共振区位于窗口下方 ECR 区内. 真空室分为 ECR 区和沉积区两部分. 样品台位于沉积区, 有衬底加热炉, 偏压, 热电偶等附件. 抽气系统由涡轮分子泵和机械泵组成. 为提高粒子的活性, 我们采用了热丝辅助的技术.

在  $2 \times 10^{-3}$  Pa 的背底真空下, 向真空室回充  $B_2H_6$  和  $N_2$  混合气体至  $6 \times 10^{-1}$  Pa.  $B_2H_6$  已用 Ar 稀释为 10%. 衬底采用电阻率为  $4 \sim 8 \Omega \text{cm}$  的 p 型单晶硅片 Si(100), 衬底由陶瓷加热炉加热, 薄膜沉积温度保持在  $350^\circ\text{C}$  左右, 衬底直流偏压在  $0 \sim -180\text{V}$ . 实验参数列于表 1.

表 1 实验参数表

Table 1 Experimental parameters

Microwave power/W	Substrate negative biasing voltage/V	$B_2H_6$ flow rate/sccm	$N_2$ flow rate/sccm	Substrate temperature/ $^\circ\text{C}$	Pressure /Pa	Hot filament current/A
700	-120	10	1	350	0.6	0~15

对样品进行了 FTIR、Raman 及 AFM 分析. FTIR 测试由 Xian-Chinetek FTIR1020 傅立叶转换红外光谱仪完成, 红外光垂直入射样品表面. AFM 由 Nano III a 系统测量, Raman 测试在 Renishaw MKI 1000 Raman 谱仪上进行.

## 3 结果与讨论

图 2 是加 15A 热丝电流、10A 热丝电流和不加热丝电流时所沉积薄膜的 FTIR 谱. 由图可见, 当有 15A 热丝辅助时, 在  $1060\text{cm}^{-1}$  的位置出现了吸收峰, 该峰位可能是 cBN 的 TO 振动模式或  $\text{SiO}_x$  的振动吸收 ( $\text{SiO}_2$  的 TO 振动模式在  $1070\text{cm}^{-1}$ , LO 模式在  $1256\text{cm}^{-1}$ [4]). 但考虑到硅衬底已经过严格的清洗, 背底真空度高于  $2 \times 10^{-3}$  Pa, 该峰不大可能是 Si-O 键的振动. 并且 XPS 结果表明 B1s 和 N1s 结合能在 cBN 的对应位置, 因而我们认为  $1054\text{cm}^{-1}$  的振

动吸收为 cBN 的 TO 模式. 通过  $I_{1060}/(I_{1360} + I_{1060})$  强度比计算公式获得 cBN 含量在 25%. 图 3 是该样品的 Raman 光谱, 样品的 Raman 峰位在  $1300\text{cm}^{-1}$  附近, 比单晶 cBN 的峰位向

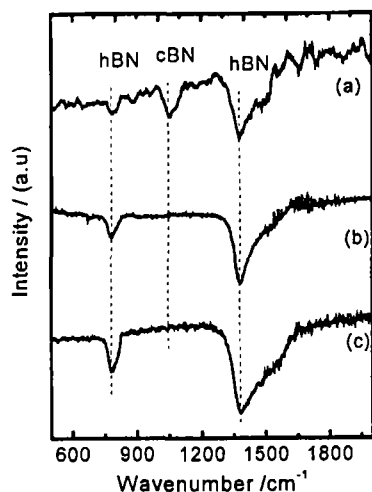


图 2 700W 功率下不同热丝电流辅助沉积的 BN 样品的 FTIR 谱

Fig. 2 FTIR spectra of BN films prepared at different hot filament current

(a) With 15A; (b) With 10A; (c) Without filament current

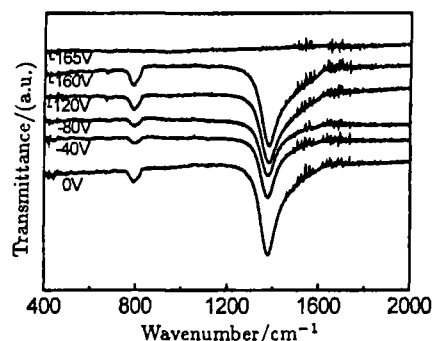


图 4 无热丝辅助不同偏压下的 FTIR 谱

Fig. 4 FTIR spectra of samples at different biases while without hot filament assist

和  $1360\text{cm}^{-1}$  的面内伸缩振动. 无热丝辅助时, 如曲线 (c), 吸收峰的情况与曲线 (b) 相似, 没有在  $1060\text{cm}^{-1}$  附近出现峰. 实验结果表明, 至少在我们的系统中热丝对 cBN 的生长有一定作用. 一些研究

表明<sup>[6]</sup>, 对于发散磁场场形的 ECR 系统而言, 其沉积区的原子 / 分子比甚至会比 rf 等离子体的低, 这种情况下利用热丝的辅助一方面会增强气体活性, 另一方面可提高气体的电离率. 这一点与 rf 增强热丝 CVD 类似. Phani 等<sup>[7]</sup> 在热丝辅助电子束沉积晶态 cBN 薄膜

低波数方向移动了  $4\text{cm}^{-1}$ . Sachdev 等<sup>[5]</sup> 对不同粒度的 cBN 样品的研究发现, cBN 的 Raman 峰位和半高宽与颗粒粒度有关, 随着颗粒度变大, Raman 峰向高波数方向移动. 当热丝电流减小至 10A, 在 FTIR 谱中只出现了两个振动峰, 分别是  $780\text{cm}^{-1}$  的 B-N-B 面外弯曲振动

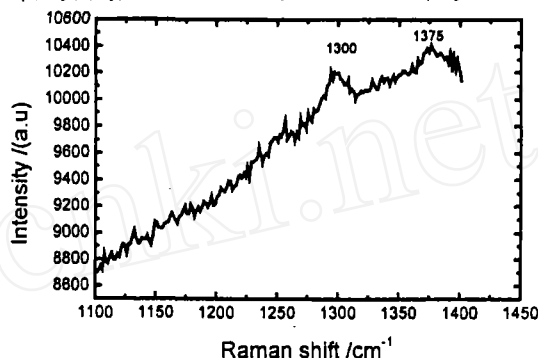


图 3 热丝辅助 ECR CVD BN 样品的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectrum of the sample prepared with 15A filament current assistance

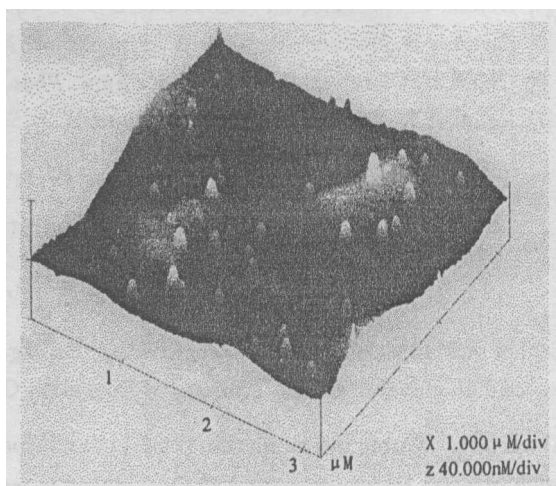


图 5 热丝辅助 cBN 样品的 AFM 图

Fig. 5 AFM morphology of cBN films with hot filament assist

中,以辅助的热丝激活  $N_2$ ,与电子束蒸发的 B 反应.图 4 是未加热丝时偏压由 0~-165V 变化的红外光谱,高于 -160V 偏压下无净生长.

由图 2 和 4,在没有热丝辅助时,偏压变化直到发生反溅射也很难导致立方相的生成,而在一定的热丝电流下在 -120V 偏压下则会有立方相出现.一般认为偏压是 cBN 形成的一个关键,这在几个 cBN 的机理模型中体现出来.按热峰理论,偏压可造成局部生长区域的高温高压条件,压应力模型将偏压的作用解释为偏压加速下的粒子轰击作用诱发  $h \rightarrow c$  的相变,而在亚表面注入模型中,密度增加而导致的局部键合  $sp^2 \rightarrow sp^3$  转变也是由于荷能离子轰击的作用.但我们的实验表明,尽管偏压是立方相形成的重要条件,但它并不是唯一的重要因素,实验表明,粒子的活性是一个非常关键的条件.生长薄膜的表面形貌如图 5 所示,从该图可以反映出该薄膜生长是岛状式的,明亮地方是优先生长区.

#### 4 结论

用热丝辅助 ECR CVD 方法制备了含 cBN 的 BN 薄膜,实验表明偏压并不是 cBN 形成的唯一主要条件,活性粒子也有非常关键的作用,热丝辅助有利于提高粒子活性.热丝对 ECR 系统中 cBN 形成的作用还有待于进一步的研究.

#### 参考文献

- [1] Wentorf R H, Jr, J. *Chem. Phys.*, 1957, **26** (4): 956.
- [2] Hofsäss H, Ronning C, Griesmeier U, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1995, **67** (1): 46-48.
- [3] Litvinov D L, Taylor II C A, Clarke R. *Diam. Relat. Mater.*, 1997, **7** (2-5): 360-364.
- [4] Demin V V, Asanov I P, Akkerman Z L. *J. Vac. Sci. Technol.*, 2000, **A18** (1): 94-98.
- [5] Sachdev H, Haubner R, Nöth H, et al. *Diam. Relat. Mater.*, 1997, **6** (2-4): 286-292.
- [6] Cho S H, Okumura H, Akimoto K. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76** (26): 3861-3863.
- [7] Phani A R, Chaudhari G N, Manorama S. *J. Solid. State. Chem.*, 1995, **118** (1): 99-103.

### Fabrication of Cubic Boron Nitride Films by Electron Cyclotron Resonance CVD Assisted with Hot Filament

ZHANG Sheng-Jun, CHEN Guang-Hua

(School of Materials Sciences & Engineering, Beijing Polytechnic University, The Key Laboratory of Advanced Functional Materials Ministry of Education China, Beijing 100022, China)

**Abstract:** Cubic boron nitride (cBN) is an important compound of the III - V group. It attracts much interest for years around the world due to its excellent properties which are similar to or prior to those of diamond. The fabrication and properties investigation of cBN is one of the attractions to materials researches for decades. In this paper, the fabrication of cBN films by ECR CVD technique assisted with a hot filament was reported. The results show that negative bias is not the unique factor for formation of cBN, the active particles is also an essential factor.

**Key words** cBN; ECR CVD; hot filament