

衬底温度对宽带隙立方氮化硼薄膜制备的影响^{*}

陈 浩¹ 邓金祥^{1,†} 陈光华² 刘钧锴² 田 凌³

(1 北京工业大学应用数理学院, 北京 100022)

(2 北京工业大学材料学院, 北京 100022)

(3 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

摘要: 用射频溅射设备,采用两步法制备了宽带隙立方氮化硼(c-BN)薄膜.研究了在其他条件不变的情况下,成核阶段衬底温度对制备 c-BN 薄膜的影响.c-BN 薄膜沉积在 p 型 Si(100)衬底上,薄膜成分由傅里叶变换红外吸收谱标识.研究发现:衬底温度是立方 BN 薄膜成核的一个重要参数;要得到一定立方相体积分数的薄膜,成核阶段衬底温度有一个阈值,成核阶段衬底温度低于 400 ℃,薄膜中没有立方相的存在;衬底温度为 400 ℃时,薄膜中开始形成立方相;衬底温度达到 500 ℃时,得到了立方相体积分数接近 100%的薄膜,并且薄膜中立方相体积分数随着成核阶段衬底温度的升高而增加.还研究了成核阶段衬底温度对薄膜立方相红外吸收峰峰位的影响.结果显示:随着成核阶段衬底温度的升高,薄膜中立方相吸收峰峰位向低波数漂移,说明薄膜内的压应力随成核阶段衬底温度的升高而降低,薄膜中最小压应力为 3.1 GPa.

关键词: 立方氮化硼; 射频溅射; 衬底温度; 压应力

PACC: 6855; 7830; 8115N

中图分类号: O484.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2005)12-2369-05

1 引言

立方氮化硼(c-BN)薄膜是一种理想的新型宽带隙(Eg = 6.6 eV)半导体薄膜材料.c-BN 具有高的电阻率和高热稳定性,可被掺杂成 p 型和 n 型,不仅可能用于制作高频、大功率、高温电子器件,而且还可能用于制作场致电子发射器件(如:图象数字摄录和平面显示).c-BN 还具有高的热导率以及与 Si, GaAs 接近的热膨胀系数,使之可以成为很好的热沉材料.因此,c-BN 在电子学方面有着极其广泛的应用前景^[1].

80 年代后期,随着薄膜制备技术的发展与突破,在国际上掀起了 c-BN 薄膜研究的热潮.人们用多种物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)的方法来制备 c-BN 薄膜,包括离子束辅助脉冲激光沉积(IA-PLD)、离子束沉积(IBD)、离子镀(IP)、

衬底偏压调制溅射(SB-Sputtering)和等离子体辅助化学气相沉积(PACAD)等.近年来,含有较高立方相体积分数的 c-BN 薄膜往往通过 PVD 获得,但无论用何种办法制备 c-BN 薄膜,都存在成核和生长条件难以控制的问题,因此获得高立方相体积分数的 c-BN 薄膜是非常困难的.Kouptsedis 等人用直流磁控溅射方法制备的 c-BN 薄膜立方相体积分数最高约 74%,Juan Manuel Mendez 等人用射频磁控溅射制得最高立方相体积分数为 70%的 c-BN 薄膜,Yap 等人用先进得 PLD 技术获得的 c-BN 薄膜,最高立方相体积分数也只有 70%^[2].过去的几年中,人们也一直致力于研究不同制备条件对制备 c-BN 薄膜的影响,但是至今还不清楚这些条件如何影响 c-BN 的形成,尤其是衬底温度对其的影响.人们根据不同的实验条件分别提出了 c-BN 制备的衬底温度阈值范围在 100~400 ℃之间,低于此温度不能形成 c-BN 薄膜^[3].鉴于此,本实验利用射频溅射

^{*} 国家自然科学基金资助项目(批准号:60376007)

陈 浩 男,1980 年出生,硕士研究生,从事新型光电子薄膜材料的研究.

[†] 通信作者.邓金祥 男,1965 年出生,教授,主要从事 c-BN 等新型电子薄膜材料与器件的研究. Email: jdeng@bjut.edu.cn

陈光华 男,1936 年出生,教授,博士生导师,长期从事半导体薄膜材料与器件的研究.

2005-06-11 收到,2005-07-26 定稿

设备,采用两步法在一定条件下制备了立方相体积分数接近 100% 的 c-BN 薄膜,并研究了在其他条件不变的情况下,改变成核阶段的衬底温度对制备 c-BN 薄膜的影响,还讨论了 c-BN 薄膜的成核机理.

2 实验

我们利用传统的 13.56MHz 射频溅射系统,采用两步法制备了 c-BN 薄膜.所谓两步法就是将薄膜的沉积过程分为两个阶段:前 15 分钟为第一阶段,即薄膜成核阶段;后 45 分钟为第二阶段,即薄膜生长阶段(两个阶段的具体参数如表 1 所示).薄膜沉积在 P 型 Si(100) (8~15 μm) 衬底上,靶材为 h-BN 靶(纯度达 99.99%),溅射气体为氩气和氮气的混合气体,预真空为 1.33×10^{-3} pa.在沉积之前,衬底分别经过甲苯、丙酮、乙醇和去离子水超声清洗,并在射频功率为 400W、衬底直流负偏压为 -260V、工作气压 1.33Pa 的条件下,预溅射 10min,从而达到活化衬底表面的目的.薄膜的红外吸收谱用 Xian Chintek FTIR 1020 红外谱仪测得.

表 1 两步法制备立方氮化硼薄膜参数

Table 1 Parameters of two-stage method for preparing c-BN thin films

	第一阶段	第二阶段
时间/min	15	45
气体成分	氩气,氮气	氩气,氮气
工作气压/Pa	1~1.33	1~1.33
射频功率/W	400	400
衬底负偏压/V	-220	-130
衬底温度/	500~300 可变	300

3 结果与分析

图 1 给出了成核阶段,不同的衬底温度下 c-BN 薄膜的红外吸收谱图.图中在 $1069 \sim 1123\text{cm}^{-1}$ 范围内的吸收峰对应的是 sp^3 键合的 c-BN 横光学对称振动模式,而在 780cm^{-1} 附近和 1380cm^{-1} 附近的吸收峰,分别对应的是 sp^2 键合的 h-BN 的面间横光学弯曲振动模式和面内横光学伸缩振动模式^[4].Friedmann 等人^[5]研究表明:衬底上 c-BN 和 h-BN 有着相近的红外灵敏度因子,因此可以用下面的公式来计算薄膜中立方相体积分数:

$$\alpha_{\text{c-BN}} = \frac{I_{\text{c-BN}}}{I_{\text{c-BN}} + I_{\text{h-BN}}} \quad (1)$$

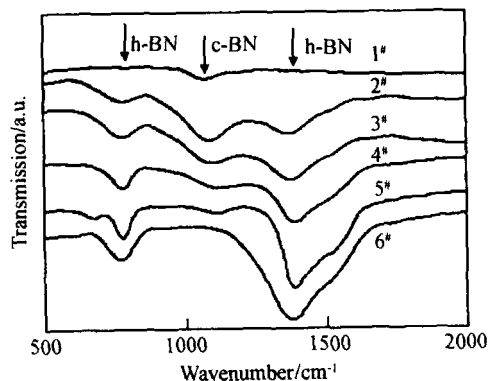


图 1 成核阶段不同衬底温度下 c-BN 薄膜的红外吸收谱

Fig. 1 Infrared absorption spectra of c-BN thin films at different substrate temperatures during nucleation stage

其中 $I_{\text{c-BN}}$ 和 $I_{\text{h-BN}}$ 分别对应的是样品吸收谱中立方相 (1069cm^{-1} 附近) 和六角相 (1380cm^{-1} 附近) 对应吸收峰的强度.另外, Fathy^[6] 的研究表明, c-BN 薄膜中压应力的增加,将引起立方相吸收峰峰位的增加,波数从 1055cm^{-1} 每增加 4.5cm^{-1} , 压应力增加 1 GPa, 红外吸收峰波数为 1055cm^{-1} 的薄膜为无应力状态, 则任意薄膜内的压应力为:

$$\sigma = \frac{\omega - 1055}{4.5} \quad (2)$$

其中 σ 为薄膜内的压应力; ω 为该薄膜的立方相红外吸收峰峰位.

根据公式(1)和(2),我们计算了图 1 中,成核阶段不同的衬底温度下制备的 c-BN 薄膜的立方相的体积分数及薄膜中的压应力,并且给出了立方相红外吸收峰的峰位.如表 2 所示.

表 2 成核阶段不同衬底温度下薄膜的立方相体积分数和峰位

Table 2 Relative content and peak position of c-BN thin films at different substrate temperatures during nucleation stage

样品号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
成核温度/	500	460	450	440	400	300
立方相体积分数/%	100	55.2	43.1	27.2	8.3	0
立方相峰位/ cm^{-1}	1069	1086	1098	1114	1123	—
压应力/GPa	3.1	6.8	9.6	13.1	15.1	—

我们之所以采用两步法来制备 c-BN 薄膜,是因为 c-BN 和 Si 衬底在晶格匹配上存在很大的失配度,并且 c-BN 薄膜的成核窗口特别窄,很多文献^[3,7,8]报道:欲使薄膜中有立方相形成,必须有高

能离子对正在生长的薄膜表面进行轰击,来提供能量,但是高能离子的轰击又会导致薄膜中大量缺陷的产生,从而导致薄膜内压应力的增大,使薄膜容易从衬底上剥落,不易长厚,所以我们采用两步法制备薄膜来解决这一矛盾.我们知道,沉积形成 sp^2 杂化的六角相 BN 薄膜所需要克服的能量要低于 sp^3 杂化的立方相 BN 薄膜. c -BN 薄膜的沉积首先是要在 Si 衬底上沉积一层取向较好的六角过渡层 (t -BN 层, c 轴平行于衬底表面),这一过渡层有利于立方相的继续沉积^[9]. 在成核阶段,较高的衬底负偏压和衬底温度提高了轰击正在生长的薄膜的离子的能量,打断 sp^2 杂化的 B-N 键形成新的 sp^3 杂化的 B-N 键,使取向生长的 t -BN 转化为 c -BN,随着时间延迟,不断有 t -BN 转化为 c -BN^[10],如此在 Si 衬底上形成一层 c -BN 的核.当形成 c -BN 核层后,继续沉积 B, N 原子时,原子不需再克服晶格失配所需要的能量,并且 B, N 原子会较容易与悬挂的、未饱和成键的 N, B 结合,并形成 sp^3 杂化.此时 c -BN 薄膜的生长不再需要那么高的能量离子的轰击.之后,沉积进入了长膜阶段.为了加快沉积速率、提高薄膜的厚度以及减少薄膜中的压应力,采用较低衬底负偏压和温度,因为高的负偏压会导致轰击正在生长的薄膜的离子能量较大.这种高能离子的轰击会对薄膜生长造成两方面的影响:一是沉积原子成键,二是把已经形成的键打断,发生反溅射现象.当沉积速率大于反溅射速率时,薄膜将继续生长,所以要得到较高的沉积速率,需要在成核之后减少负偏压,来降低反溅射,另外负偏压的降低也直接导致薄膜中生成缺陷的数量降低,有利于减少薄膜中的压应力,从而使薄膜更容易长厚.当在 Si 衬底上形成了 c -BN 核之后,许多文献^[8,11,12]也曾报道不再需要很高的衬底温度,就可以继续沉积 c -BN 薄膜.温度的降低使沉积到薄膜上的 B, N 原子不会吸收较高的热能而逃出薄膜,起到冷凝作用,同样加快了薄膜的沉积速率.温度的降低也有利于薄膜压应力的减少.我们比较一步法(参数设置如表3)和两步法制备相近立方相

体积分数的 c -BN 薄膜,在相同的制备时间下(60min),两步法制备的薄膜厚度(约 750nm)大约比一步法制备的薄膜厚度(约 500nm)厚 250nm.

从红外吸收谱图(见图 1)中可以看到,随着成核阶段衬底温度的升高,薄膜中立方相体积分数不断升高,而且当成核温度上升到 500 时,薄膜的立方相体积分数接近 100%;成核阶段衬底温度为 300 时,薄膜中没有立方相存在.我们发现, c -BN 薄膜的成核对温度有一个最低阈值要求.当温度高于此值时,才会有立方相的存在,这与许多文献报道相一致^[5,13,14].在其他条件不变的前提下,我们确定的温度阈值为 400,当温度高于此值,薄膜中出现立方相,并且随着温度的升高,立方相体积分数不断上升;当温度到达 500 时,立方相体积分数达到最大值接近 100%.成核阶段衬底温度的增加有利于活化衬底,减少从 t -BN 向 c -BN 转变所需要的能量,从而有利于立方相的形成.从图 2 中可以看到,当温度超过 400 时,薄膜中立方相体积分数随温度几乎成线性增长,随着成核阶段衬底温度的加大(成核过后同样自然降温到 300 时),薄膜中立方相的峰位向低波数方向移动.温度从 5# 样品的 400 到 1# 样品的 500 变化,立方相吸收峰峰位从 1123cm^{-1} 降低到 1069cm^{-1} ,波数减少 54cm^{-1} .由公式(2)得到薄膜中压应力减少了 12 GPa.这是因为在长膜过程中随着衬底温度的自然降低,薄膜伴随着退火过程,薄膜中的晶格缺陷、微孔、空隙等向表面扩散而消失,产生抵消压应力的张应力,从而使薄膜中的压应力减少.不同的衬底温度下薄膜的压

表 3 一步法制备立方氮化硼薄膜的参数

Table 3 Parameters of one-stage method in preparing c -BN thin films

时间 / min	气体成分	工作气压 / Pa	射频功率 / W	衬底负偏压 / V	衬底温度 /
60	氩气,氮气	1 ~ 1.33	400	- 220	460

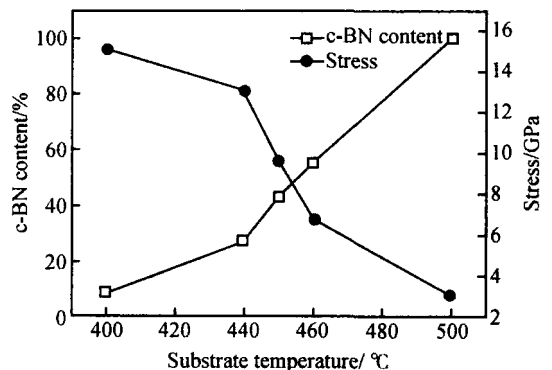


图 2 不同衬底温度下薄膜立方相体积分数及压应力

Fig. 2 Relative content of cubic phase and compressive stress of thin films under different substrate temperatures

应力见图 2.

图 1 中 1 # 样品的立方相体积分数约为 100%, 几乎没有六角相存在, 立方相的吸收峰峰位在 1069cm^{-1} , 从上面计算得出的压应力为 3.1 GPa. 对比文献[15,16]报道的样品, 立方相体积分数与 1 # 样品接近, 立方相吸收峰峰位在 1100cm^{-1} 附近, 压应力在 10~20 GPa, 可以看出我们样品的压应力要远远小于文献[15,16]报道的压应力. 主要原因, 一是我们在薄膜的生长阶段降低了衬底负偏压, 减少了高能离子对衬底轰击造成的缺陷; 二是在薄膜生长阶段我们降低了衬底温度, 如上述分析, 这也有利于薄膜内压应力的减小.

图 3 是图 1 中 1 # 样品的 AFM 图. 从图中可以看出, 立方氮化硼薄膜表面有剥裂现象, 这和其他文献报道的一致.

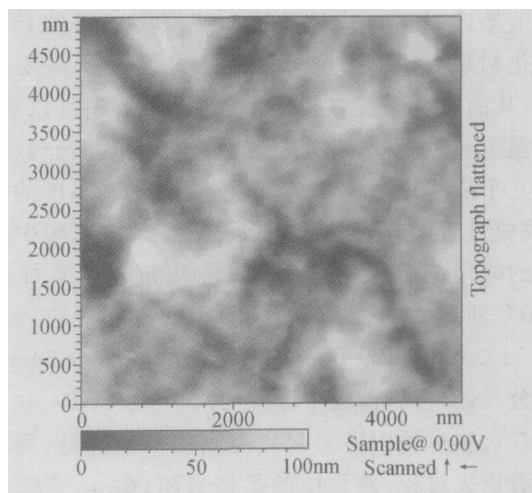


图 3 1 # 样品的 AFM 图

Fig. 3 AFM measurement of 1 # sample

4 结论

利用射频溅射设备, 采用两步法成功地制备出了 c-BN 薄膜. 在制备过程中, 当薄膜中有立方相形成时, 在其他条件不变的情况下, 随着成核阶段的衬底温度的增加, 薄膜中立方相体积分数增加, 立方相红外吸收谱的峰位向波数低的方向移动. 成核阶段衬底温度太低, 薄膜中不会有立方相形成; 当衬底温度增加到 400 时, 薄膜中开始有立方相形成; 当衬底温度达到 500 时, 立方相体积分数接近 100%. 在薄膜形核过程中加较高的衬底温度, 有利于薄膜中立方相的形成, 并且随着衬底温度的自然降低, 有利于薄膜中压应力的减小, 我们得到的薄膜中最小

压应力为 3.1 GPa. 在同样的沉积时间内 (60min), 两步法沉积的薄膜厚度比一步法沉积的薄膜厚 250nm, 说明在长膜阶段减少衬底负偏压和温度有利于提高薄膜的沉积速率, 使薄膜更容易长厚.

参考文献

- [1] Song Zhizhong, Guo Yongping, Zhang Fangqing, et al. Present investigation and application foreground of c-BN . *Physics*, 1995, 24(5): 307 (in Chinese) [宋志忠, 郭永平, 张仿清, 等. 立方氮化硼的研究现状及其应用前景. *物理*, 1995, 24(5): 307]
- [2] Deng Jinxiang, Wang Bo, Yan Hui, et al. Deposition of cubic boron nitride thin films with wide energy gap. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2001, 22(1): 66 (in Chinese) [邓金祥, 王波, 严辉, 等. 宽带隙立方氮化硼薄膜制备. *半导体学报*, 2001, 22(1): 66]
- [3] Le Y K, Oechsner H. On the influence of substrate temperature for cubic nitride growth. *Thin Solid Films*, 2003, 437: 83
- [4] Mirkarrimi P B, McCarty K F, Medlin D L. Review of advances in cubic nitride film synthesis. *Mater Sci Eng*, 1997, R21(2): 47
- [5] Friedmann T A, Mirkarrimi P B, Medlin D L, et al. Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films. *J Appl Phys*, 1994, 76(5): 3088
- [6] Fahy S. Calculation of the strain-induced shifts in the infrared-absorption peaks of cubic boron nitride. *Phys Rev B*, 1996, 53: 11884
- [7] Eyhuseen S, Hofass H, Ronning C. The role of ion energy on the growth mechanism of cubic boron nitride films. *Thin Solid Films*, 2004, 447/448: 125
- [9] Zhang Xingwang, Yan Hui, Wang Bo, et al. Preparation of c-BN film by using a two-stage deposition process. *Mater Lett*, 2000, 43: 148
- [10] Freudenstein R, Reinke S, Kulisch W. Investigation of the nucleation layer in c-BN film growth. *Diamond and Related Materials*, 1997, 6: 584
- [8] McCarty K F, Mirkarrimi P B, Medlin D L, et al. On the low-temperature threshold for cubic boron nitride formation in energetic film deposition. *Diamond and Related Materials*, 1996, 5: 1519
- [11] Hofass H, Eyhuseen S, Ronning C. On the mechanisms of cubic boron nitride film growth. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13: 1103
- [12] Kulisch W, Ulrich S. Parameter spaces for the nucleation and the subsequent growth of cubic boron nitride films. *Thin Solid Films*, 2003, 423: 183
- [13] Zhao Y N, Wang B, Yu S, et al. Preparation of c-BN films by RF sputtering and the relation of BN phase formation to the substrate bias and temperature. *Thin Solid Films*, 1998, 320: 220

- [14] Li Yonghua, Chen Xuekang, Lei Zhanxu, et al. Investigation progression of c -BN thin films. *Vacuum and Low Temperature*, 1999, 5(4):193 (in Chinese) [李勇华, 陈学康, 雷占许, 等. c -BN 薄膜研究进展. *真空与低温*, 1999, 5(4):193]
- [15] Boyen H G, Widmayer P, Schwertberger D, et al. Sequential ion-induced stress relaxation and growth—a new way to prepare stress-relieved thick films of cubic boron nitride. *Appl Phys Lett*, 2000, 76:709
- [16] Oechsner Y J H, Westermeyr S. Effect of substrate temperature and ion bombardment on the formation of cubic boron nitride films: A two-step deposition approach. *J Vac Sci Technol A*, 2001, 19:2294

Influence of Substrate Temperature on Preparation of c -BN Thin Films with Wide Energy Gap^{*}

Chen Hao¹, Deng Jinxiang^{1,†}, Chen Guanghua², Liu Junkai², and Tian Ling³

(1 School of Applied Mathematics & Physics, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(2 School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

(3 School of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: With a two-stage method, cubic boron nitride (c -BN) thin films are deposited on p-Si (100) by radio frequency sputter. The thin films are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. With all other conditions being held constant, the influence of the substrate temperature on the nucleation of c -BN is investigated. When the substrate temperature is below 400 °C, the cubic phase can not be formed. Once the substrate temperature is above 400 °C, the cubic phase starts to form. When the substrate temperature reaches 500 °C, there is only the cubic phase (100%) in the thin films. It is evident that the relative content of c -BN in the films increases with the increase of the substrate temperature in the nucleation stage. We also investigate the effect of the substrate temperature in the nucleation stage on the FTIR absorption peak position and compressive stress in the thin films. The results show that different substrate temperatures in the nucleation stage result in different compressive stress in the thin films and that the compressive stress in the thin films decreases with the increase of the substrate temperature in the nucleation stage. The mechanism of c -BN nucleation is also discussed.

Key words: c -BN; radio frequency sputter; substrate temperature; compressive stress

PACC: 6855; 7830; 8115N

Article ID: 0253-4177(2005)12-2369-05

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

Chen Hao male, was born in 1980, master candidate. His interests are in the development of new-style materials of photoelectron film.

[†] Corresponding author. Deng Jinxiang male, was born in 1965, professor. His interests are in the development of new-style electronic materials and devices of photoelectron film including c -BN. Email: jideng@bjut.edu.cn

Chen Guanghua male, was born in 1936, professor, advisor of PhD candidate. His interests are in the development of semiconductor film materials and devices.