

宽带隙立方氮化硼薄膜制备*

邓金祥 王 波 严 辉 陈光华

(北京工业大学应用物理系, 北京 100022)

摘要: 报道了用偏压调制射频溅射方法制备宽带隙立方氮化硼(c-BN)薄膜的实验结果。研究了衬底负偏压对制备c-BN薄膜的影响。c-BN薄膜沉积在p型Si(100)衬底上, 溅射靶为六角氮化硼(h-BN), 工作气体为Ar气和N₂气混合而成, 薄膜的成分由傅里叶变换红外谱标识。结果表明, 在射频功率和衬底温度一定时, 衬底负偏压是影响c-BN薄膜生长的重要参数。在衬底负偏压为-200V时得到了立方相含量在90%以上的c-BN薄膜。还给出了薄膜中的立方相含量随衬底负偏压的变化, 并对c-BN薄膜的生长机制进行了讨论。

关键词: 立方氮化硼; 薄膜; 射频溅射

PACC: 6855; 7830

中图分类号: TN 304.2⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4177(2001)01-0066-03

1 引言

立方氮化硼(c-BN)薄膜是一种理想的新型宽带隙($E_g \approx 6.6\text{ eV}$)半导体薄膜材料。c-BN具有高的电阻率和高的热稳定性, 可被掺杂成p型和n型, 不仅可用于制作高频、大功率、高温电子器件, 而且还可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更接近的热膨胀系数, 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]。

1979年, Sokolowski采用脉冲等离子体方法成功地合成了c-BN薄膜^[2], 开辟了设备简单、成本低廉并能够制备大面积c-BN薄膜的途径, 引起广泛的重视和关注。目前, 结合能量离子的辅助技术, 可以用多种化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)的方法获得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(PACVD)等。近来含有较高立方相含量的c-BN薄膜往往通过PVD获得。无论用何办法制备c-BN薄膜, 都存在成核和生长条件难以控制的问题, 因而获得高立方相含量的c-BN薄膜是非常困难的。Kouptsidis等人^[3]用直流磁控溅射方法制备的c-BN薄膜, 立方相含量最高约74%。Juan Manuel Mendez等人^[4]用射频磁控溅射制得最高含量为70%的c-BN薄膜。Yap等人^[5]用先进的PLD技术获得的立方氮化硼薄膜, 最高立方相含量也只有70%。

我们用衬底偏压调制射频溅射方法, 在一定实验条件下得到了立方相含量在90%以上的c-BN薄膜。本文还给出了薄膜中的立方相含量随衬底负偏压变化的情况, 并对有关问题进行了讨论。

2 实验

c-BN薄膜用传统的13.56MHz射频溅射系统沉积在P型Si(100)(8—15Ω·cm)衬底上。靶材为h-BN靶(纯度达99.99%), 溅射气体为氩气和氮气

* 国家自然科学基金(69876003、19874007), 北京市自然科学基金(2982013), 北京市科技新星计划和北京市科技骨干培养基金资助项目。

邓金祥 1965年出生, 副教授, 主要从事立方氮化硼等电子薄膜材料的研制工作。

王 波 1966年出生, 副教授, 主要从事立方氮化硼等电子薄膜材料的研制工作。

严 辉 1963年出生, 教授, 博士生导师, 主要从事立方氮化硼和碳化硅等电子薄膜材料的研制工作。

1999-08-24 收到, 1999-12-31 定稿

©2001 中国电子学会

混合而成。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160W、直流负偏压为350V的条件下预溅射10min,以达到活化衬底表面的目的。制样过程中,衬底加直流负偏压,从-80V到-220V连续可调;预真空和工作气压分别为 1.33×10^{-3} Pa和0.665—1.33Pa;衬底加热至500℃;溅射功率和加热温度保持不变。薄膜的红外谱用Xian Chintek FTIR 1020红外谱仪测得。

3 结果与讨论

图1给出了不同负偏压下c-BN薄膜的红外吸收谱图。红外谱图中,1065cm⁻¹附近的吸收峰为sp³

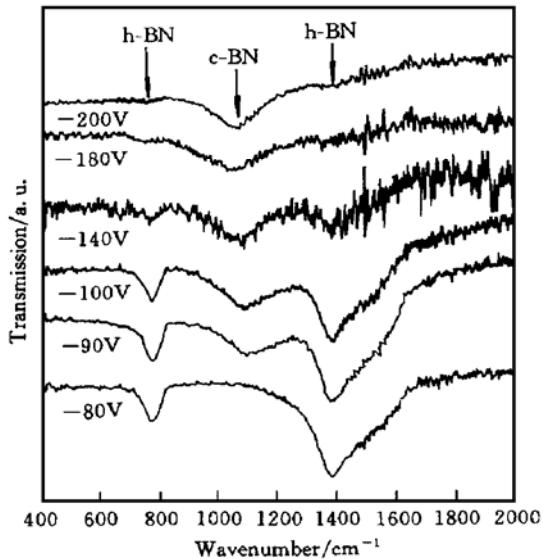


图1 不同负偏压下c-BN薄膜的红外吸收谱

FIG. 1 Infrared Absorption Spectra of c-BN Under Different Negative Bias Voltages

键合的c-BN横光学对称振动模式;sp²键合的h-BN的横光学弯曲振动模式吸收峰在780cm⁻¹附近,横光学伸缩振动模式吸收峰在1380cm⁻¹附近^[6]。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等人^[7,8]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薄膜中每个组分(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1065cm⁻¹和1380cm⁻¹处的吸收峰的强度。根据上式

我们计算了图1中不同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和图2所示。

表1 不同偏压下薄膜中c-BN和h-BN的相对含量

Table 1 Relative Content of c-BN to h-BN Under Different Bias Voltage

偏压/V	-80	-90	-100	-140	-180	-200
c-BN/%	0	23.4	33.1	55.2	83.1	92.8
h-BN/%	100	76.6	66.9	44.8	16.9	7.2

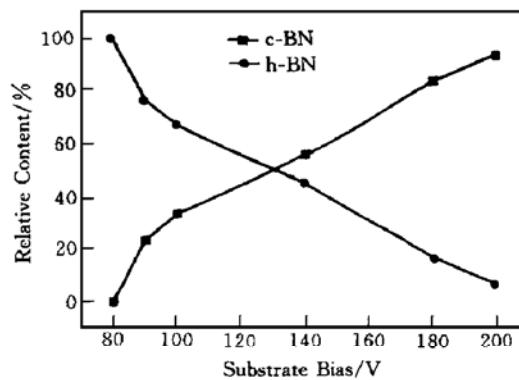


图2 不同偏压下薄膜中c-BN和h-BN的相对含量

FIG. 2 Relative Content of c-BN and h-BN Under Different Bias

关于c-BN薄膜的成核机制,目前主要有四种,它们是溅射模型、热峰模型、压应力模型和粒子植入模型^[6]。每一个模型都从某个侧面成功解释了c-BN的成核机制,但都不能完全解释c-BN成核的所有问题。但是,无论哪种模型都要从这样一个实验事实出发,那就是具有一定能量的粒子(通常为离子)作用于薄膜的生长表面是c-BN薄膜成核和生长的必要条件^[6]。本文的实验结果也证明了离子轰击的重要性。从图1知,当衬底负偏压低于80V时,薄膜中没有c-BN,只有h-BN;当衬底负偏压高于80V时,薄膜中有c-BN,并且负偏压越高,c-BN的相对含量也越高,衬底负偏压为200V时,c-BN的相对含量在90%以上。由于负偏压越高,入射于生长表面的离子(主要是Ar⁺离子)的能量越高^[9],因此要形成c-BN,作用于生长表面的离子必须有足够的能量。高能离子作用于生长表面,可以产生缺陷,形成局域致密区,这些都有利于c-BN的成核。从表1和图2知,衬底负偏压越高,立方相的相对含量就越高。由于负偏压增高,入射于生长表面的离子流通量增大^[9],因而,沉积膜时设法增大入射于生长表面的离子流通量,有利于增加薄膜中c-BN的含量。

4 结论

用偏压调制射频溅射方法成功制备出了 c-BN 薄膜。衬底负偏压增加, c-BN 的相对含量随之增加; 衬底负偏压为 200V 时, 得到立方相含量在 90% 以上的 c-BN 薄膜。存在一个制备 c-BN 薄膜的衬底负偏压阈值, 即衬底负偏压低于 80V 时, 立方相不能形成。较高的入射于生长表面的离子能量和离子流通量, 有利于 c-BN 的成核与生长。

参考文献

- [1] SONG Zhizhong , GUO Yongping , ZHANG Fangqing and CHEN Guanghua, Physics, 1995, **24** (5): 307 – 312 (in Chinese).
- [2] M. Sokolowski, J. Cryst. Growth, 1979, **46**(1) : 136—138.
- [3] S. Kouptsidis, H. Luthje, K. Bewilogua, A. Schutze and P. Zhang, Diamond Relat. Mater. , 1998, **7**(1) : 26—31.
- [4] Juan Manuel Mendez , Efren Ramirez and Adriana Gaona – Couto, Diamond Relat. Mater. , 1998, **7**(7) : 1184—1189.
- [5] Y. K. Yap, T. Aoyama, S. Kida, Y. Mori and T. Sasaki, Diamond Relat. Mater. , 1999, **8**(2—5) : 382—385.
- [6] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty and D. L. Medlin, Mater. Sci. Engin. , 1997, **R21**(2) : 47—100.
- [7] T. A. Friedmann, P. B. Mirkarimi, D. L. Medlin, K. F. McCarty, E. J. Klaus, D. Boehme, H. A. Johnsen, M. J. Mills and D. K. Ottesen, J. Appl. Phys. , 1994, **76**(5) : 3088—3101.
- [8] P. B. Mirkarimi, K. F. McCarty, D. L. Medlin, W. G. Wolf, T. A. Friedmann, E. J. Klaus, G. F. Cardinale and D. G. Howitt, J. Mater. Res. , 1994, **9**(11) : 2925—2938.
- [9] Osamu Tsuda, Yoshinao Tatebayashi, Yukiko Yamada-Takamura and Toyonobu Yoshida, J. Vac. Sci. Technol. , 1997, **A15**(6) : 2859—2863.

Deposition of Cubic Boron Nitride Thin Films with Wide Energy Gap^{*}

DENG Jin-xiang, WANG Bo, YAN Hui and CHEN Guang-hua

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

Abstract: Cubic boron nitride (c-BN) thin films were deposited on p-type Si(100) wafers ($8\text{--}15\Omega \cdot \text{cm}$) by Radio Frequency (RF) sputter. The Si substrates were biased by DC voltage negatively with respect to the ground. Before deposition, the substrates were ultrasonically cleaned using a triple solvent procedure followed by a distilled water rinse. The target was the hot-pressed hexagonal boron nitride of 4N purity. The working gas was the mixture of Ar and N₂ with pressure of (0.66—1.33Pa). The films were characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Under a definite substrate temperature and RF power, substrate negative DC bias was an important factor that affects the formation of c-BN. At the substrate negative DC bias of 200V, we obtained the c-BN films that contained more than 90% cubic phase. It is evident that different substrate DC bias voltages result in different cubic phase contents in the c-BN films and the relative content of c-BN in the thin films increases with the increase of substrate negative DC bias.

Key words: c-BN; films; RF sputter

PACC: 6855; 7830

Article ID: 0253-4177(2001)01-0066-03

* Project Supported by National Natural Science Foundation of China Under Grant No. 69876003 and No. 19874007, by Natural Science Foundation of Beijing Under Grant No. 2982013, by Scientific and Technical New Star Plan of Beijing, and by Scientific and Technical Key Members Foundation of Beijing.

DENG Jin-xiang was born in 1965. Now he is an associate Professor. His interests are in development of cubic Boron Nitride films.

WANG Bo was born in 1966. Now he is an associate Professor. His interests are in development of cubic Boron Nitride films.

YAN Hui was born in 1963. Now he is a Professor and the director of Ph. D. His interests are in development of cubic Boron Nitride and SiC films.