

# 工作气压对制备立方氮化硼薄膜的影响

邓金祥<sup>1</sup>, 陈光华<sup>2</sup>, 严辉<sup>2</sup>, 王波<sup>2</sup>, 宋雪梅<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学 应用数理学院, 北京 100622; 2. 北京工业大学 教育部新型功能材料重点实验室, 北京 100022)

**摘要:** 用射频溅射法将立方氮化硼(c-BN)薄膜沉积在p型Si(100)衬底上,薄膜的成分由傅里叶变换红外吸收谱和X射线衍射谱标识. 在其他条件不变的情况下,研究了工作气压对制备立方氮化硼薄膜的影响. 研究结果表明,工作气压是影响c-BN薄膜生长的重要参数,要得到一定立方相体积分数的氮化硼薄膜,必须要有合适的工作气压. 工作气压等于或高于2.00 Pa时,立方相不能形成;工作气压为0.67 Pa时,得到了立方相体积分数为92%的立方氮化硼薄膜.

**关键词:** 立方氮化硼; 射频溅射; 工作气压

**中图分类号:** O484.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 0254-0037(2002)03-0378-03

c-BN是一种新型超硬宽带隙材料,具有一系列类似于金刚石的优异物理化学性质,如高硬度(仅次于金刚石)、宽带隙、高的电阻率和高的热稳定性. 除此之外,它还具有一些优于金刚石的性质,如比金刚石高的热稳定性和化学稳定性,适用于作为超硬刀具涂层,特别适用于加工铁基合金的刀具涂层;而且c-BN可被掺杂成p型和n型半导体,而金刚石的n型掺杂十分困难. c-BN具有高的热导率以及与Si、GaAs更接近的热膨胀系数,使之成为很好的热沉材料. 因此,c-BN在力学、热学、电子学等方面有着极其广泛的应用前景<sup>[1]</sup>. 近年来c-BN薄膜的制备研究成为国际上材料学界研究的热点之一,人们用多种物理汽相沉积(PVD)和化学汽相沉积(CVD)方法研制c-BN薄膜. c-BN膜制备过程中,c-BN的成核条件难以控制,得到一定立方相体积分数的c-BN膜则更加困难. 本实验用射频溅射的方法,在衬底材料、衬底温度、衬底偏压、射频源功率、靶材和溅射气体成分一定的条件下改变工作气压,以制备c-BN薄膜.

## 1 实验

c-BN薄膜用传统的13.56 MHz射频溅射系统沉积在p型Si(100) ( $8\sim 15\ \Omega\cdot\text{cm}$ )衬底上,靶材为热压h-BN靶(纯度达99.99%),溅射气体为氢气和氮气混合而成. 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,并在直流负偏压为350 V的条件下预溅射10 min,以达到活化衬底表面的目的. 制样过程中,衬底加-200 V的直流负偏压;溅射功率为260 W;预真空为 $1.33\times 10^{-3}$  Pa;工作气压为0.67~2.66 Pa;衬底加热至500 °C. 薄膜的红外吸收谱用Xian Chintek FTIR 1020红外谱仪测得. 薄膜的X射线衍射谱用Siemens D5005型X射线( $\text{CuK}\alpha$ :0.154 06 nm)衍射仪测得. 由于膜很薄,入射的X射线采用掠入射,入射角为1°.

## 2 结果与讨论

图1给出了不同工作气压下c-BN薄膜的红外吸收谱图,图中不同样品的气压为:(a) 0.67 Pa, (b) 1.33 Pa, (c) 2.00 Pa, (d) 2.66 Pa. 在一定工作气压下镀膜时,射频源功率、衬底温度和负偏压等参数基

收稿日期: 2001-12-21.

作者简介: 邓金祥(1965-),男,副教授,博士.

本保持不变。红外谱图中, 1 065  $\text{cm}^{-1}$  附近的吸收峰为  $\text{sp}^3$  键合的 c-BN 横光学对称振动模式;  $\text{sp}^2$  键合的 h-BN 的横光学弯曲振动模式吸收峰在 780  $\text{cm}^{-1}$  附近, 横光学伸缩振动模式吸收峰在 1 380  $\text{cm}^{-1}$  附近<sup>[2]</sup>。红外光谱作为一种非破坏性的检测手段, 常被用于 c-BN 薄膜中立方相体积分数的定量分析。Friedmann 等人<sup>[3]</sup>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  $i$  (c-BN 和 h-BN) 的体积分数  $\varphi_i$  可根据公式

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

计算。其中  $I_{1065}$  和  $I_{1380}$  分别表示样品红外吸收谱中 1 065  $\text{cm}^{-1}$  和 1 380  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰的强度。根据上式计算了图 1 中不同工作气压下制得的薄膜中 c-BN 和 h-BN 的体积分数; 计算结果如表 1 所示, 表中  $p$  表示工作气压。由图 1 和表 1 可知, 工作气压等于或高于 2.00 Pa 时, 薄膜中只有六角相; 工作气压等于或低于 1.33 Pa 时, 薄膜中既有六角相又有立方相。据此可以得到结论, 若使薄膜中出现立方相, 工作气压不能过高。工作气压等于或高于 2.00 Pa 时, 立方相不能形成; 在工作气压为 0.67 Pa 时, 得到了立方相体积分数 92% 的立方氮化硼薄膜; 当气压低到有立方相形成时, 立方氮化硼的体积分数随气压的降低而升高。

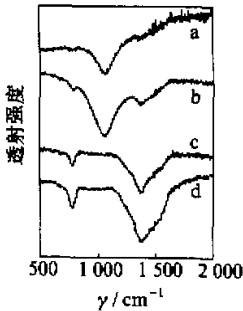


图1 c-BN薄膜的FTIR谱图

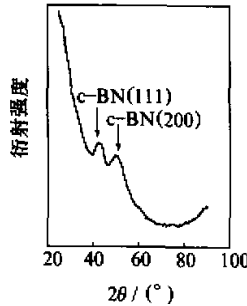


图2 样品a的X射线衍射谱图

表1 不同工作气压下薄膜中c-BN和h-BN的体积分数

$p / \text{Pa}$	$\varphi(\text{c-BN}) / \%$	$\varphi(\text{h-BN}) / \%$
2.66	0	100
2.00	0	100
1.33	69	31
0.67	92	8

从图 2 可以看出, 在  $2\theta$  值为  $43.0^\circ$  和  $50.2^\circ$  处有两个特征峰, 可以算出对应的晶面间距为 0.210 18 nm 和 0.181 59 nm。与国际标准卡片 (ASTM, 25-1033) 对比得到, 这两个特征峰分别对应于 c-BN(111) 和 c-BN(200)。由于衍射峰很宽, 可以认为膜中的 c-BN 的结晶情况较差。有研究表明, 立方氮化硼薄膜中立方相的晶粒尺寸通常只有几十至几百 nm。

为了合成立方氮化硼薄膜, 提高薄膜中立方氮化硼的体积分数, 人们对立方氮化硼薄膜的成核和生长机理进行了广泛研究。针对荷能粒子在制备立方氮化硼薄膜中的关键作用, 人们提出了多种立方氮化硼薄膜成核和生长的模型, 如溅射模型、热峰模型、压应力模型、离子注入模型和动量传递模型等<sup>[2]</sup>。其中, “热峰”模型和“动量传递”模型较为合理也较具代表性。“热峰”模型认为, 离子进入薄膜表面后期, 其能量不足以将被碰原子撞离原位, 而转化为原子的热振动, 建立一个半径约为 0.75 nm 的局部高温区。在此区内温度可增高至几千度, 此高温区即称为“热峰”, 该热峰的持续时间约为  $10^{-11}$  s。沿此区的前沿的压力为 (10~100) GPa。此条件相似于合成立方氮化硼的高温高压条件, 而且局部急剧升高的“压力”, 不能完全释放出来, 在膜沉积后作为剩余应力保存下来。“热峰”模型不仅解释了立方氮化硼的形成, 而且解释了立方氮化硼薄膜中存在的高的应力。但是“热峰”的线度远小于实验测定的立方氮化硼薄膜中立方相晶粒尺寸 (至少几十 nm)。这样薄膜中的立方氮化硼不可能从单一的热峰形成。“动量传递”模型认为, 在给定的温度以及氮原子数分数足以达到理想化学配比的情况下, 由轰击离子传递给每个沉积原子的动量, 是控制立方氮化硼生长的最重要的参数。实际上该参数是将离子束辅助沉积的其余变量, 即沉积速率、粒子能量、束密度、离子种类及配比都合成一个值了。实验结果指出, 对于氩和氮的轰击, 此值存在一个近似阈值  $200(\text{eV} \times m_u)^{1/2}$  (这里 eV 是电子伏特,  $m_u$  是原子的质量单位), 大于此值时薄膜中主要为立方相; 还存在第二阈值  $300(\text{eV} \times m_u)^{1/2}$ , 大于此值时发生反反射, 薄膜不能生长。“热峰”模型实质上是能量驱动过程, 而“动量传递”模型是动量驱动。到底立方氮化硼相的稳定是靠能量驱动还是靠动量驱动, 至今尚未完全确定。立方氮化硼的成核与生长机制仍在进一步研究和讨论之中。

c-BN 薄膜成核和生长的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 成核和生长的所有问题。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,而且粒子的能量必须足够大<sup>[2,4]</sup>。本文的实验结果也证明,轰击离子必须有足够的能量,c-BN 才能形成。制膜过程中,衬底加负偏压,因而有带正电的的氩离子和氮离子入射于薄膜表面。从图 1 和表 1 都可看出,随着气压的降低,薄膜的立方相体积分数增高,可以认为这是由于氩离子和氮离子的能量增高所致,因为制膜时除工作气压以外的其他条件基本不变,又由于气压降低后,离子的平均自由程增大,所以,氩离子和氮离子在向薄膜表面运动的过程中,与其他粒子碰撞的机会减少,损失的能量也就减少,从而有更高的能量作用于薄膜表面。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。对于图 1 中的 (c) 和 (d),由于气压太高,因而氩离子和氮离子作用于薄膜表面的能量太低,立方相不能形成。

### 3 结 论

用射频溅射方法成功制备出了 c-BN 薄膜;当薄膜中有立方相形成时,在其他条件不变的情况下,工作气压增高,薄膜中 c-BN 的体积分数随之降低;为使薄膜中形成立方相,工作气压不能过高,工作气压等于或高于 2.00 Pa 时,立方相不能形成;在工作气压为 0.67 Pa 时,得到了立方相体积分数为 92% 的立方氮化硼薄膜。

#### 参考文献:

- [1] 宋志忠, 郭永平, 张仿清, 等. 立方氮化硼薄膜的研究现状及其应用前景[J]. 物理, 1995, 24(5): 307-312.
- [2] MIRKARRIMI P B, McCARTY K F, MEDLIN D L. Review of advances in cubic boron nitride film synthesis[J]. Mater Sci Engin, 1997, R21(2): 47-100.
- [3] FRIEDMANN T A, MIRKARRIMI P B, MEDLIN D L, et al. Ion-assisted pulsed laser deposition of cubic boron nitride films[J]. J Appl Phys, 1994, 76(5): 3088-3101.
- [4] HOFSSASS H, FELDERMANN H, SEBASTIAN M, et al. Thresholds for the phase formation of cubic boron nitride thin films[J]. Phys Rev: B, 1997, 55(19): 13230-13233.

## Influence of Working Gas Pressure on the Preparation of Cubic Boron Nitride Thin Films

DENG Jin-xiang<sup>1</sup>, CHEN Guang-hua<sup>2</sup>, YAN Hui<sup>2</sup>, WANG Bo<sup>2</sup>, SONG Xue-mei<sup>2</sup>

( 1. College of Applied Sciences, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China;

2. The Key Function Materials Laboratory of China Education Ministry,

Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China )

**Abstract:** The cubic boron nitride (c-BN) thin films were deposited on p-type Si(100) substrates by means of radio frequency sputtering. The films were characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) spectra. The results indicate that the working gas pressure is the important factor for preparing cubic boron nitride thin films. In order to obtain cubic boron nitride thin films the working gas pressure must be appropriate, otherwise the cubic phase can not be synthesized. At 0.67 Pa of working gas pressure, the cubic boron nitride thin films that contain 92% cubic phase content can be successfully synthesized.

**Key words:** cubic boron nitride films; RF sputtering; working gas pressure