

文章编号: 1004-0609(1999)03-0469-05

射频负偏压与放电电流对 σ -BN 薄膜形成的影响^①

田晶泽 夏立芳

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 用 ARE(Active Reaction Evaporation) 装置, 在 N_2/Ar 混合等离子体弧光放电气氛下, 通过电子束蒸镀纯硼, 同时伴以一定能量的正离子轰击生长的膜表面的方法, 在单晶硅(100) 基片上成功地合成了立方氮化硼(Cubic Boron Nitride, 简称 σ -BN) 薄膜, 并对基片射频自偏压和等离子体弧光放电电流对 σ -BN 膜形成的影响进行了研究。用富立叶变换红外(FTIR) 透射谱和 AES 对沉积的膜进行相结构和化学成分分析。FTIR 透射谱表明, 在波数约 1060 cm^{-1} 处, 存在很强的 σ -BN 的吸收峰。随基片所加射频负偏压及等离子体弧光放电电流的增大, 膜中的 σ -BN 含量增大; 当射频偏压为 -200 V , 放电电流为 15 A 时, 沉积的膜为单相 σ -BN 膜。AES 的成分深度分布表明, σ -BN 膜中的 B, N 接近等原子比。

关键词: 立方氮化硼; 薄膜成形; 活性反应蒸发

中图分类号: TG156

文献标识码: A

σ -BN 属闪锌矿晶体结构, 在性能上跟金刚石非常接近。它具有极高的硬度(仅次于金刚石), 高的耐磨性、绝缘性、热导性^[1]及光透性^[2]。在某些方面, σ -BN 优于金刚石, 例如, 它的化学稳定性及高温热稳定性均优于金刚石^[3], 克服了金刚石镀层刀具在加工铁基金属时碳的扩散问题。 σ -BN 传统上是在高温高压下通过六方氮化硼(h -BN) 转化合成的^[4], 但这种方法, 设备昂贵, 工艺复杂。近年来, 先后有人报道采用等离子辅助化学气相沉积(PACVD)^[5~8], 溅射沉积(Sputtering)^[9~11], 离子束辅助沉积(IBAD)^[12~13], 离子镀(Ion Plating)^[14]等各种物理和化学气相沉积方法在真空条件下获得了 σ -BN 或含 σ -BN 相的膜。用上述气相沉积方法沉积 σ -BN 薄膜, 一个共同的特点是, 在膜的沉积过程中, 以一定能量的离子轰击生长的膜表面对 σ -BN 相的形成起到关键作用。以一定能量的离子轰击生长的膜表面, 在膜中产生相当高的压应力, 使膜局域瞬

间达到 σ -BN 热力学平衡条件而促进 σ -BN 形核及长大。然而, 目前用气相沉积技术合成的 σ -BN 膜多为含有六方氮化硼(h -BN) 的混合膜, 膜与基片的结合力很弱, 因此限制其在实际上的应用。

本文对活性反应离子镀系统进行了改进, 给基片加上射频自偏压, 既增加了绝缘 BN 膜的均匀性和厚度, 亦可造成离子对膜的轰击而促进 σ -BN 相的形成; 加入平行磁场增强等离子体密度, 使成膜面积大, 沉积率高, 在适当的沉积条件下, 可获得几乎单相的 σ -BN 膜。

1 试验方法及过程

图 1 是 σ -BN 沉积装置的工作示意简图。外加永磁铁产生平行于热阴极与阳极间电场的磁场以增强等离子体的密度。射频电源(13.6 MHz) 通过匹配网络耦合到基片架上, 使基片相对于等离子体产生一定负自偏压, 通过调节输入的射频功率来改变基片的负偏压。弧光放

① 收稿日期: 1998-06-15; 修回日期: 1998-09-02

田晶泽(1968-), 男, 博士生

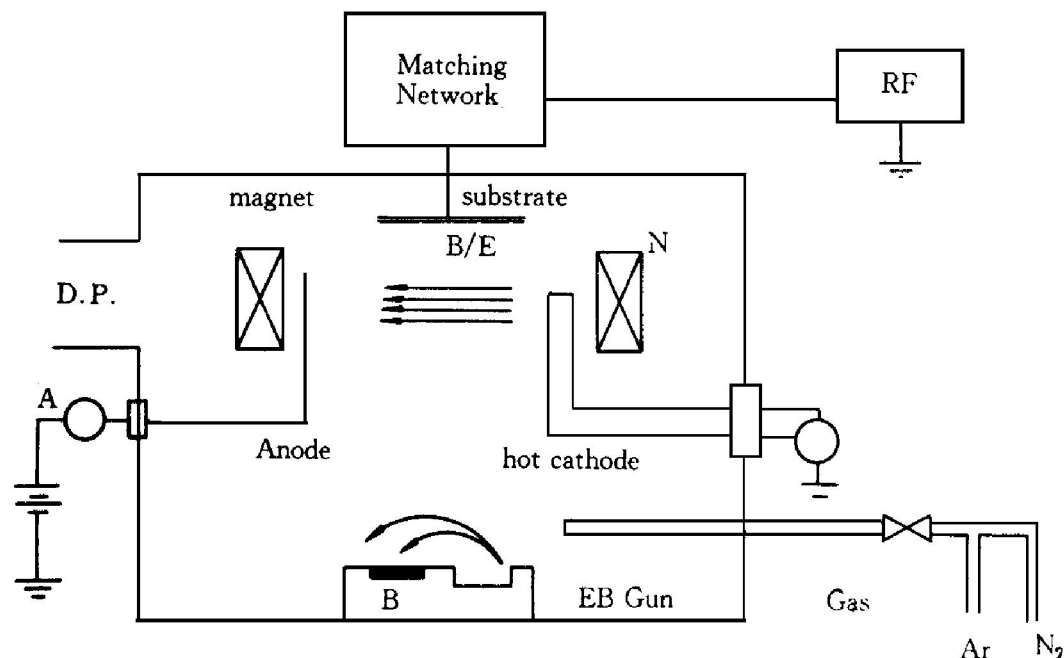


图1 改进的活性反应离子镀沉积装置图

Fig. 1 Schematic diagram of modified active reaction evaporation system

电电流由安培计 A 读出。沉积所用的单晶硅基片先经抛光及超声波清洗,再于沉积前,在 -100 V 基片自偏压及 Ar 等离子体气氛下,对基片表面溅射清洗 10 min,以除去基片表面的氧化膜。沉积时,在 N_2/Ar 混合等离子体弧光放电气氛下,气体流量由质量流量计精确控制,用电子枪产生的电子束轰击金属纯硼使其蒸发,在电子枪内加入电磁线圈使电子束斑在硼源上的位置及尺寸精确度可调;蒸发的硼与基片周围的高密度氮离子反应生成 BN,沉积在基片上。与此同时,由于基片射频偏压的存在,正离子(尤其氩离子)不断地轰击生长的膜表面以促进 σBN 的形成。 σBN 膜沉积参数如下:

基片射频偏压	0~ - 250 V
放电电流	5~ 20 A
阳极电压	40~ 80 V
Ar/ N_2 流量比率	8
背底压力	$7\sim 9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
沉积压力	$4\sim 8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$
电子枪蒸发功率	1.4 kW
基片温度	400 $^{\circ}\text{C}$
沉积时间	30 min

沉积后的 BN 膜用富立叶变换红外(Fourier

Transform Inferred 简称 FTIR) 透射谱进行相结构分析。在 σBN 膜研究领域,普遍采用 FTIR 而不用 X 射线衍射(XRD)来分析 σBN 膜的结构。因为 B, N 原子对 X 射线散射都很弱,兼之目前所合成的 σBN 膜比较薄(一般低于 $5000 \text{ \AA}$), σBN 的特征衍射峰很弱,因此 XRD 普遍认为不是分析 σBN 膜结构的有效手段^[6, 15]。而 FTIR 对 σBN 膜的结构变化十分敏感,可明显探测出几百埃厚的 BN 膜中 σBN 或 h-BN 相的吸收峰。 σBN 具有 SP^3 结构,与入射波的横向矢量作用时,在波数约 1060 cm^{-1} 处产生一吸收峰;h-BN 具有六方层状 SP^2 结构,在 1380 cm^{-1} 及 800 cm^{-1} 处有两个吸收峰,分别由层内 B—N 键的伸缩振动及层间 B—N—B 键的弯曲振动所引起^[7]。因此,FTIR 是鉴别 BN 膜结构十分有效的手段。 σBN 膜的成分深度分布由 AES 分析,用氩离子刻蚀膜,离子能量为 3 keV,刻蚀率约 $40 \text{ \AA min}$ 。膜的厚度通过 SEM 测量。

2 试验结果与分析

图2是在基片射频自偏压为 -200 V ,弧光放电电流为 15 A 的条件下沉积的 σBN 膜的

AES 的成分深度分布, 在整个膜的范围内, B/N 约为 1, 接近等原子比, 这为 σ BN 的形成提供了成分上的保证。为了抑制 h-BN, 而促进 σ BN 的形成, 本试验着重研究基片射频自偏压和弧光放电电流这两个直接与离子轰击相关的参数对 σ BN 形成的影响规律。

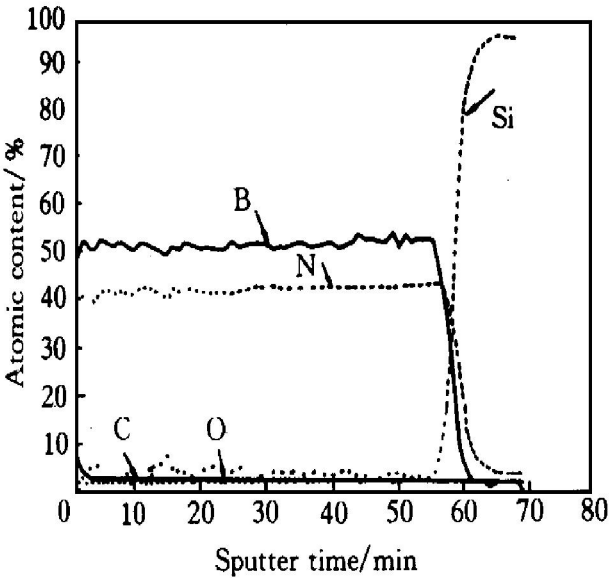


图 2 σ BN 膜 AES 成分深度分布
(基体射频偏压: -200 V)

Fig. 2 AES depth concentration profiles of σ BN film at substrate radio frequency bias of -200 V

2.1 基片射频自偏压的影响:

图 3 是固定放电电流为 15 A , 在不同的基片射频自偏压下, 沉积获得的 BN 膜的 FTIR 透射光谱, 其它沉积参数不变, 如前所述。当基片不加偏压时, 只观察到在波数 1380 cm^{-1} 及 800 cm^{-1} 处有两个吸收峰, 说明膜中只含有 h-BN 相; 当基片上的射频自偏压为 -80 V 时, 在约 1060 cm^{-1} 处出现了 σ BN 的吸收峰, 此时的膜是 σ BN 和 h-BN 的混合膜, σ BN 相在膜中的含量约占 30%。 σ BN 相在膜中的含量可用 1060 cm^{-1} 峰的强度 (I_c) 和 1380 cm^{-1} 峰强度 (I_h) 比来计算, 即 $\sigma\text{-BN}\% = I_c / (I_c + I_h)$, 如图 4 示^[7]。随着射频自偏压的增大, 膜中 σ BN 的含量增多, 当射频偏压达到 -200 V 时, 所获得的膜几乎是纯一的 σ BN 相。这说明在 σ BN 的沉积过程中, 一定能量的离子对生长的膜表面的轰击对 σ BN 相的形成起着关键作

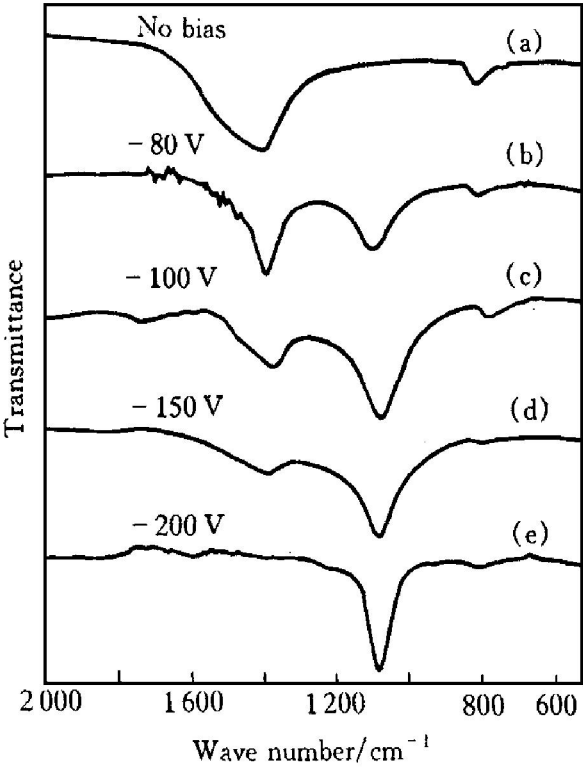


图 3 在不同的基体射频自偏压下沉积的 BN 膜的 FTIR 透射谱

Fig. 3 FTIR spectra of BN films deposited under various substrate radio frequency bias voltage

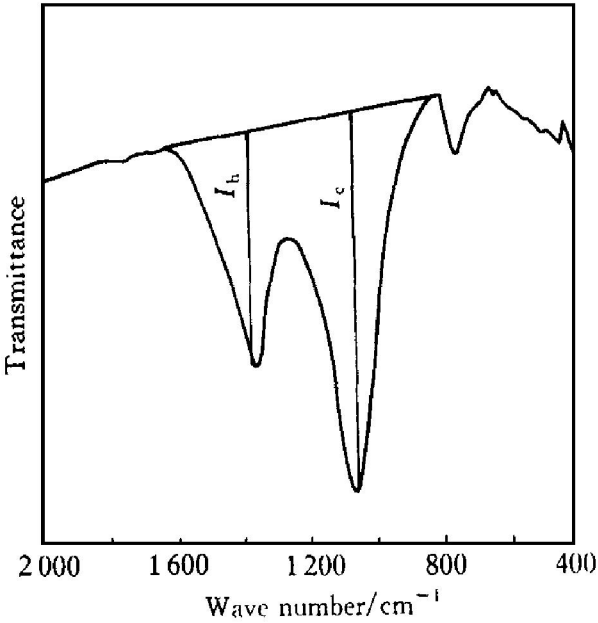


图 4 BN 膜中 σ BN 相对含量计算

Fig. 4 A schematic diagram for calculating relative content of σ BN in BN film

用。当继续增大射频偏压时, 由于离子对膜的过分溅射而无法形成膜。在射频自偏压为 -200 V 下, 沉积 60 min 所得的 σ BN 膜厚度约

为 3000 Å, 最大均匀沉积面积可达 $d60\text{ mm}$, 中间与边缘处膜的厚度差低于 20%。比较图 3 中曲线(b)至(e), 可发现, 随着基片所加偏压的增大, σBN 的峰位向高波数移动(从 1060 cm^{-1} 移至 1090 cm^{-1}), 此系膜中存在残余压应力所致, 说明随膜中 σBN 含量的增多, 膜的残余应力亦增大。

2.2 弧光放电电流的影响:

图 5 是当射频自偏压为 -200 V 时, 在不同的弧光放电电流下沉积的 σBN 膜的 FTIR 透射光谱, 其它沉积参数不变, 见表 1。当放电电流较小(5A)时, 膜中 σBN 相的含量仅占约 15%; 当放电电流为 10 A 时, 膜 σBN 的含量达 60% 左右; 而当放电电流为 15 A 时, 可获得几乎单相的 σBN 膜。可见, 放电电流对膜的 σBN 的含量影响很大, 说明高的等离子体密度促进 σBN 的形成; 而当放电电流为 10 A 时, 将射频自偏压提高到 -300 V 也难形成单一的 σBN 膜, 而且由于离子对膜的反溅射作用增强而使 σBN 膜的沉积率变得很低。

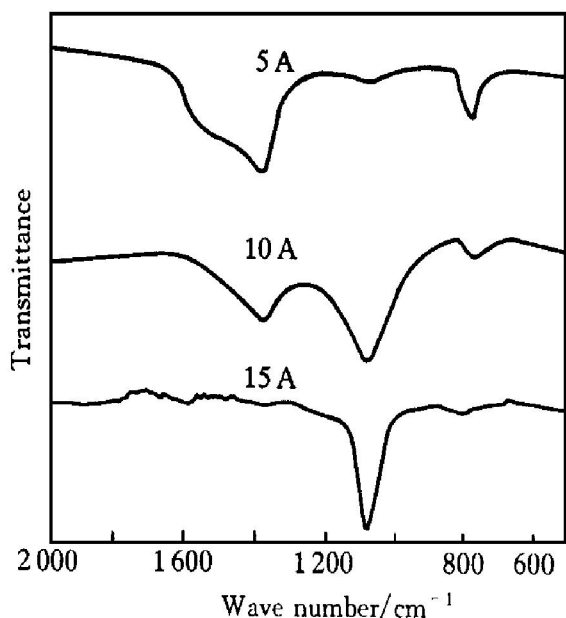


图 5 在不同的弧光放电电流下沉积的 BN 膜的 FTIR 透射谱

Fig. 5 FTIR spectra of BN films deposited under different discharge current

以上结果表明, 一定能量及密度的离子轰击生长的膜表面对 σBN 的形成起着关键作用。众所周知, 在高压平衡条件下获得 σBN

需要高达 4.5 GPa 以上的压力, 而在气相沉积下, 这个压力源于离子轰击时在膜中造成缺陷而产生的压应力。Mckenzie^[14] 等人测得沉积后的 σBN 膜中的压应力高达 4 GPa, 高的压应力为 σBN 相的形成提供了热力学条件。在低轰击离子能量范围内, 膜的应力可由下式估算^[16]:

$$\sigma = C \delta \sqrt{E} \quad (1)$$

式中 E 是轰击离子的能量, J 是轰击离子的剂量, 量 C 是与膜的弹性模量有关的量, δ 是与轰击离子及基片材料的摩尔质量相关的量。但该式在高离子能量下须严格修正。

在 ARE 中, 轰击离子的能量确定比较复杂, 但可定性地认为轰击离子的能量随基片射频自偏压提高而增大, 而放电电流直接决定了离子的密度。因此, 这两个参数影响膜的压应力, 从而影响膜中 σBN 相的形成。

3 结论

(1) 在 BN 膜的沉积过程中, 通过给基片施以一定的射频负偏压, 以一定能量的离子轰击生长的膜表面可促进 σBN 相的形核及长大。

(2) 高的等离子体密度有利于 σBN 相的形成。

(3) 通过选择适当的沉积参数, 可获得几乎单相的 σBN 薄膜。

REFERENCES

- 1 Vel L, Demazeau G and Etourneau J. Mater Sci Eng, 1991, B10: 149.
- 2 Arya S P and Amico A D. Thin Solid Films, 1988, 157: 267.
- 3 Yan Pengxun, Yang Sizhe, Sun Mu *et al.* Acta Metallurgica Sinica, 1995, 31(11): B489.
- 4 Wentorf R H. J Chem Phys, 1957, 36: 956.
- 5 Phani A R, Roy S and Rao V. Thin Solid Films, 1995, 258: 21.
- 6 Jr C R and Sartwell B D. J Vac Sci Technol, 1995,

- A13(4): 18.
- 7 Dworschak W, Jung K and Ehrhardt H. Thin Solid Films, 1995, 254: 65.
- 8 Paisley M J, Bourget L P and Davis R F. Thin Solid Films, 1993, 235: 30.
- 9 Luthje H, Bewilogua K, Daaud S *et al.* Thin Solid Films, 1995, 257: 40.
- 10 Mieno Masahiro and Yoshida Toyonobu. Surface and Coatings Technology, 1992, 52: 87.
- 11 Rickerby D G, Gibson P N, Gissler W *et al.* Thin Solid Films, 1992, 209: 155.
- 12 Badi N, Bousetta A and Bensaoula A. Diamond and Related Material, 1995, 8: 49.
- 13 Yamashita H, Kuroda K, Saka H *et al.* Thin Solid Films, 1994, 253: 72.
- 14 Mckenzie D R, Mcfall W D, Sainty W G *et al.* Diamond and Related Material, 1993, 2: 970.
- 15 Baazi T and Knystautas E J. Thin Solid Films, 1993, 232: 185.
- 16 Mirkarimi P B, Mccarty K F, Medlin D L *et al.* J Mater Res, 1994, 9(11): 2925.

Effect of negative radio frequency bias and plasma discharge current on formation of σ -BN film

Tian Jingze, Xia Lifang

School of Material Science and Engineering

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001 P. R. China

Abstract: σ -BN films were deposited on single crystal Si(100) substrates using active reaction evaporation(ARE) technique, in which pure boron was evaporated by electronic beam, the growing film was simultaneously bombarded by energetic ions in radio frequency plasma discharge of nitrogen and argon. The films were characterized using fourier transform inferred (FTIR) spectra and AES. FTIR spectra showed a strong absorption peak around 1060 cm^{-1} indicating the formation of σ -BN. The amount of σ -BN in film increased with increase in radio frequency bias voltage and discharge current. Nearly pure σ -BN film formed at radio frequency self-bias of -200 V and discharge current of 15 A . AES concentration depth profile showed a nearly stoichiometric BN film

Key words: cubic boron nitride; films forming, active reaction evaporation

(编辑 朱忠国)