

高质量宽带隙立方氮化硼薄膜的研究进展*

陈光华[†] 朱秀红 邓金祥 刘钧锴 陈浩

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室 北京 100022)

摘要 文章着重介绍了最近研制出的高质量宽带隙立方氮化硼薄膜的三种制备方法和结构特性 (1)用射频溅射法在 Si 衬底上制备出立方相含量在 90% 以上, $E_g > 6.0\text{eV}$ 的 c-BN 薄膜 (2)用离子束辅助的化学气相沉积法(CVD)在金刚石上外延生长出立方含量达 100% 的单晶 c-BN 薄膜 (3)用微波电子回旋共振 CVD 法(MW-ECR-CVD)在金刚石上外延生长出高纯 c-BN 薄膜. 这些高纯 c-BN 薄膜,可应用于制作各种半导体(主要是高温、高频大功率)电子器件.

关键词 c-BN 薄膜,外延生长

Development of wide bandgap boron nitride thin films of high quality

CHEN Guang-Hua[†] ZHU Xiu-Hong DENG Jin-Xiang LIU Jun-Kai CHEN Hao

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China)

Abstract Wide bandgap c-BN thin films of high quality have been developed recently and their structural characteristics determined. Three different methods of fabrication were employed, as follows. (1) A thin film with cubic phase content of more than 90% and wide bandgap higher than 6.0 eV was prepared on silicon substrate by using rf magnetron sputtering. (2) Using ion-beam assisted chemical vapor deposition, a 100% pure single crystal c-BN film on diamond substrate was grown by epitaxy. (3) A high purity c-BN film was deposited also by epitaxy on a diamond substrate by means of microwave electron cyclotron resonance chemical vapor deposition. These high purity films can be used for the preparation of various semiconductor electronic devices, especially those operating at high frequency and power under high temperatures.

Key words c-BN thin film, epitaxy

立方氮化硼(c-BN)是一种低密度、超硬、宽带隙、高热导率、高电阻率、高介电强度、高热稳定性和化学稳定性的 III-V 族化合物材料. c-BN 具有与金刚石相类似的晶体结构. 其物理性能也与金刚石十分相似. 与金刚石相比, c-BN 的显著优点是具有良好的热稳定性和化学稳定性,适用于作为超硬刀具涂层,特别是用于加工铁基合金的刀具涂层,而更为重要的是 c-BN 可被掺杂成 n 型和 p 型半导体,而金刚石的 n 型掺杂十分困难. 由于 c-BN 具有这些独特的性能,使它在机械加工、光学窗口、高温、高频和大功率电子器件方面有着十分重要的应用前景. 目前商业上应用的 c-BN 都是由高温高压法合

成的,但高温高压法所用的设备复杂,成本高,而且合成的 c-BN 均为颗粒状,使其在实际应用方面受到很大限制.

近年来,已应用低压 CVD 技术人工合成了质量较好的 c-BN 薄膜,使人们看到了 c-BN 的应用前景,但是在科学和技术方面,尤其是在电子器件方面的应用还没有取得实质性的进展,其主要原因是:目前没有解决好 c-BN 薄膜的制备技术,使得薄膜质量较差,立方相含量较低,多为多晶薄膜. 有大量缺

* 国家自然科学基金项目(批准号:60376007)资助项目

2004-05-31 收到

[†] 通讯联系人. E-mail: ghchen@bjut.edu.cn

陷态存在,使电子迁移率很小,难以达到器件要求。为了提高 c-BN 薄膜的质量,人们已进行了大量的工作,并已取得了突破性进展,获得了高质量 c-BN 薄膜。

最近,国际上有两个研究小组,率先在金刚石上成功地实现了外延生长 c-BN 薄膜单晶薄膜,其性能已达到了电子器件要求的高质量 c-BN 薄膜,并具有十分重要的科学意义和经济价值,不久将会看到新的 c-BN 半导体电子器件问世。

下面简介三类制备高质量 c-BN 薄膜的方法。

1 热丝辅助射频 CVD 法和射频溅射法

我们课题小组长期从事包括 c-BN 薄膜在内的超硬功能薄膜材料的研究。从 1992 年开始,我们采用热丝辅助射频 PCVD 技术,通过分解氨气、硼烷和氢气,在硅、镍、钴、钼、钛、不锈钢和金刚石薄膜衬底上制备出了高质量的 c-BN 薄膜^[1],并在镍衬底上制备出高度(220)取向的织构 c-BN 薄膜^[2,3]。用多种手段研究了制备工艺参数对 c-BN 薄膜立方相成核和生长特性的影响^[4],讨论了不同衬底上 c-BN 薄膜的生长特性,并对 c-BN 薄膜中的应力进行了分析^[5]。

后来,我们应用 RF-溅射法,并在衬底上加负偏压,在 Si 衬底上制备出了立方相含量大于 90%、光学带隙超过 6.0eV(已达到 c-BN 单晶带隙值)^[6]的 c-BN 薄膜。

2 离子束辅助 CVD 法外延生长 c-BN

张兴旺(Zhang X W)等人^[7],首先用离子束辅助 CVD 法在高取向(001)金刚石膜上外延合成了高纯单晶 c-BN 膜,衬底温度为 900℃,在 c-BN 和金刚石之间没有 h-BN 中间层,整个薄膜结构为 c-BN(001)[001]/金刚石(001)[100]。在该制备技术中,在成核期间需要有强的离子轰击。由此也带来了一定的晶格损伤,但由于使用了金刚石作衬底,大大降低了这种损伤。在 c-BN 成核期间,一直保持着表面构形。

为了确定 c-BN 的立方相含量,测量了红外谱(见图 1),外延 c-BN 膜厚度为 30nm,仅在波数为 1075cm⁻¹处有一个很窄的峰,立方相为 100%,为高纯 c-BN 膜。吸收峰的半高宽为 50cm⁻¹。而单晶样品典型值为 150cm⁻¹,这表明此 c-BN 样品为高结

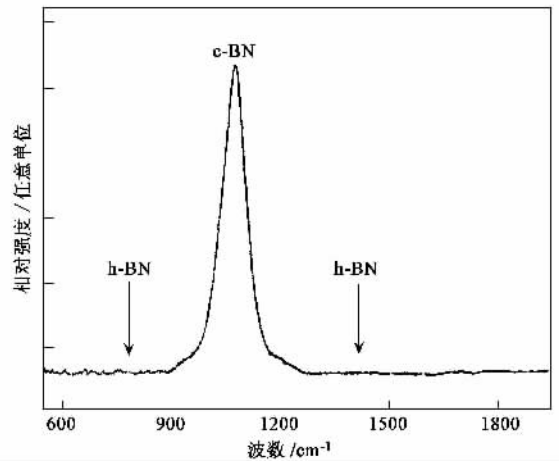


图1 立方氮化硼的红外吸收谱,只有立方相(c-BN)而没有六角相(h-BN)

晶质量。

为了获得这种薄膜的结构信息,他们测量了 X 射线衍射。为了确定 c-BN 和衬底之间不存在 h-BN 中间层,并对样品作了卢瑟福背散谱(RBS)和电子能量损失谱(EELS)。同时对该样品也进行了高分辨率透射电镜(HRTEM)的测量。

3 MW-ECR-CVD 法外延生长 c-BN

张文军(Zhang W J)等人^[8],采用氟化学和金刚石中间层的组合,在 Si 衬底上实现了大面积、高质量外延 c-BN 单晶薄膜,具体的实验样品结构为 c-BN/金刚石(111)(10nm—10μm)/Si(001)(3.5×5cm²),其中的金刚石膜是用常规的微波等离子体 CVD 法制备的,c-BN 是用 MW-ECR-CVD 制备的,反应气体为 He + Ar + N₂ + BF₃ + H₂,总气压为 2×10⁻⁵Pa,功率为 1.5kW,磁场为 875Gs(1Gs=10⁻⁴T),偏压为 -10—40V,衬底温度为 950℃,c-BN 膜厚为 200nm—2μm。

对该膜的质量检测,已采用拉曼谱、扫描电子显微镜(SEM)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM)、选区电子衍射(SAED)、电子能量损失谱(EELS)、X 射线衍射(XRD)等实验手段进行了评价。

从 TEM 照片可以证实:在 c-BN 和金刚石之间没有明显的 a-BN(amorphous BN)/t-BN(turbostatic BN)中间层,横截面为柱状生长。在 XRD 谱上看不到 t-BN 峰,由 Raman 谱证实,不存在 h-BN 信息,见图 2。在该制备技术中,由于掺了硼,使 CVD 生长过程中产生的膜应力大大减小,有利于

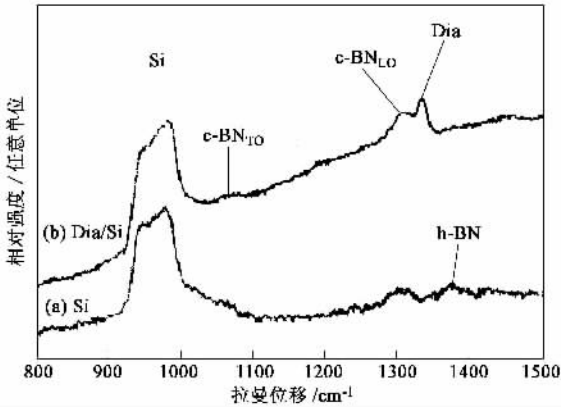


图2 立方氮化硼的拉曼谱(900nm,沉积时加负偏压-40V)
(a)沉积在Si上 (b)沉积在有氟的金刚石上(Dia/Si)

c-BN膜生长的很厚,同时也消除了a-BN/t-BN层,使外延的c-BN膜质量很好.图2(a)是在Si上沉积了c-BN膜,在拉曼谱上有h-BN拉曼吸收峰.图2(b)是在用氟化学CVD法合成的金刚石

(Dia/Si)上沉积了c-BN,在拉曼谱上有c-BN特征拉曼吸收峰,而无h-BN拉曼吸收峰.

参 考 文 献

[1] Zhang F Q , Guo Y P , Chen G H *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1994 65 :971
 [2] Song Z D , Zhang F Q , Chen G H *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1994 65 :2669
 [3] 陈光华 郭永平 张仿清等. 科学通报 ,1995 40 499[Chen G H , Guo Y P , Zhang F Q *et al.* Chinese Science Bulletin , 1995 40 499(in Chinese)]
 [4] Guo Y P , Song Z D , Chen G H *et al.* Acta Physica Sinica (Overseas Edition) , 1996 5 :143
 [5] Zhang X , Yue J , Chen G *et al.* Thin Solid Films , 1998 7 : 315
 [6] Chen G H , Zhang X W , Wang B *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 75(1) , 10
 [7] Zhang X W , Boyen H G , Deyneva N *et al.* Nature Materials , 2003 2 312
 [8] Zhang W J , Bello I , Lifshitz Y *et al.* Advanced Materials , 2004 16(16) :1405

· 物理新闻和动态 ·

散裂中子源多学科应用研讨会简讯

2004年“散裂中子源多学科应用研讨会”由中国高等科学技术中心、中国科学院物理研究所散裂中子源设计组共同主办,于2004年8月4日—6日在北京中国科学院物理研究所召开.中国科学院白春礼副院长写信祝贺会议的召开;中国高等科学技术中心叶铭汉院士和中国科学院基础科学局张杰院士主持会议;洪朝生院士、梁敬魁院士、范海福院士、王震西院士、张焕乔院士、解思深院士等出席了会议;中国科学院有关部门领导和中国科学院物理研究所领导莅临会议指导.

本次研讨会是在国内首次举行的有关利用散裂中子源这一重大科技基础设施进行多学科研究的会议.散裂中子源项目潜在用户的积极参与超出了会议主办者的预计.国内从事中子散射研究以及对中子散射研究感兴趣的180余位专家、青年学者、研究生参加了本次研讨会,他们分别来自国内23所大学和8所科研院所.研讨会上,来自美国、英国和国内的专家学者张杰、龙振强、韩志超、R. Eccleston、林建华、徐济安、赵金奎、王循礼、李济晨、林明耀、任洋、王延东、张泮霖、王芳卫等就散裂中子源发展、中子飞行时间技术和中子散射谱仪以及中子散射技术在物理、化学、纳米科学、生命科学、材料科学、地球地质、能源、环境保护和工业等不同专业领域的应用等内容作了18场报告,使与会者更深入地了解如何利用散裂中子源来研究各自领域的科学问题.

由于散裂中子源是一个多学科应用的平台型大科学装置,用户优先是散裂中子源建设所遵循的基本原则.为了更

好地与用户交流和让用户在设计阶段就广泛参与,会议期间,张杰院士主持了中子散射用户队伍建设和散裂中子源第一期谱仪选型的专题讨论.在充分交流的基础上,与会各单位代表共78人,经过两个多小时的热烈讨论,畅所欲言,为用户队伍建设和散裂中子源谱仪选型献计献策.与会者一致同意组织成立中子散射用户联盟,以推广中子散射在多学科中的应用,并发展壮大中子散射的用户群体.确定了中子散射用户联盟的召集人以及各单位的联系人,明确了用户联盟的任务和日常工作的原则和重点.用户联盟的成立为今后组织中子散射用户委员会打下了良好的基础,也标志着散裂中子源项目的用户建设工作迈出了重要的一步.大家一致同意中国科学院“多学科应用平台——散裂中子源(CSNS)”概念设计项目组提出的第一期五台谱仪建设的计划.这五谱仪包括高强度粉末衍射仪、高分辨粉末衍射仪、小角散射仪、反射仪和直接几何非弹性谱仪,能覆盖80%中子散射的研究领域.与会者还讨论了散裂中子源与国内另外两个反应堆中子源的谱仪建设的侧重点和布局.

在短短三天内,参加会议的各领域的专家、学者和研究生进行了广泛的学术交流和有益的学术探讨,增进了相互了解,促进了国内外合作.与会人员的踊跃参加和研讨会的热烈气氛,使大家看到了中子散射应用在我国科学研究领域中的广阔前景和建设我国强流散裂中子源的必要性和紧迫性.

(中国科学院物理研究所 王芳卫)