# 立方氮化硼薄膜的形核与生长过程试验研究\*

# 蔡志海,张 平,谭 俊

(装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘 要:采用离子束辅助沉积法在硅片上成功制备了一定立方相含量的氮化硼薄膜,采用各种现代分析方法对沉积 的薄膜进行了表征分析,包括傅立叶红外光谱(FTIR)、X射线光电子能谱(XPS)和原子力显微镜(AFM)等分析 方法;并利用 FTIR 结果系统研究了衬底的表面清洁度和辅助能量、辅助束流、辅助气体中氮气含量、温度以及离子 原子到达比等参数对膜中立方氮化硼含量的影响。试验结果表明:立方氮化硼薄膜成核与生长的条件窗口比较窄, 要获得高质量的立方氮化硼薄膜,各种镀膜参数的相互合理调整与匹配是必要的。 关键词:c-BN 薄膜;离子束辅助沉积;形核;生长

中图分类号:TG 174.444 文献标识码:A 文章编号: 1007-9289(2005)06-0010-06

#### Investigation of Nucleation and Ggrowth Process of Cubic Boron Nitride Films

CAI Zhi-hai, ZHANG Ping, TAN Jun

(National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072)

**Abstract:** c–BN thin film was deposited on Silicon wafer by ion beam assisted deposition. The films were analyzed by various techniques including FTIR, XPS, AFM and nanoindenter. The influence of cleanliness of wafer, ion energy, current density, ratio of  $N_2$  to Ar, temperature and ratio of ion/atom on the formation of c-BN films were studied. The results showed that the conditions of nucleation and growth for c–BN films are quite narrow. The parameters must be matched perfectly to get high quality c-BN thin films.

Key words: cubic boron nitride film; ion beam assisted deposition; nucleation; growth

0 引 言

立方氮化硼 (c-BN) 是一种自然界不存在的人 工合成材料. 它具有闪锌矿结构,其硬度仅次于金 刚石,由于它还具有非常小的摩擦因数、良好的热 导率、极好的化学稳定性及高温抗氧化性(>1100 ℃),所以很适合于作刀具的涂层<sup>[1-3]</sup>。

自1979年Sokolowski采用脉冲等离子体方法成 功地合成了c-BN薄膜,开辟了设备简单、成本低廉 并能够制备大面积薄膜的途径,c-BN薄膜的制备引 起广泛的重视和关注;目前可采用多种化学气相沉 积(CVD)和物理气相沉积(PVD)的方法沉积获得 c-BN薄膜;近年来,先后有人报道采用等离子辅助 化学气相沉积 (PACVD)、溅射、离子束辅助沉积、 离子镀等<sup>[4-7]</sup>各种物理和化学气相沉积方

收稿日期:2005-09-09; 修回日期:2005-11-04 基金项目:\*国家自然科学基金资助项目(59971065) 作者简介:蔡志海(1979-),男(汉),浙江瑞安人,讲师,博士生。 法在真空条件下获得了 c-BN 或含 c-BN 相的膜。 然而,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。

文中采用离子束辅助沉积法在硅片上沉积获得 了高立方相含量的 c-BN 薄膜,离子束辅助沉积法 是 PVD

方法之一,它是在成膜的同时用荷能离子对正 在生长的膜层进行轰击。它可在膜与基体之间建立 宽的过渡区而使膜与基体牢固结合,从而提高膜基 结合力。并能独立调节各试验参数,用以控制膜的 生长,以便较系统地研究各种条件对成膜的影响, 从而选择最佳成膜参数<sup>[8]</sup>。同时对薄膜中的c-BN含 量与衬底表面清洁度、辅助束流密度、辅助能量、 气体压强比、温度以及离子原子到达比等参数的关 系进行了研究,并采用XPS、纳米压入分析仪和AFM 等分析方法对薄膜性能进行了表征。

# 1 试验过程

离子束辅助沉积工作的原理如图 1 所示。真空 室里有两个离子源,即溅射离子源和辅助离子源。 两个离子源的参数均可按需调节。本底真空为 2 · 10<sup>-3</sup> Pa,工作真空为 2 · 10<sup>-2</sup> Pa。试验所用的靶 材是由纯硼粉压制成的薄板。辅助源用氮、氩 2 种 气体,溅射源仅用氩气,其气流量分别由数字式流 量计控制与自动显示。衬底温度由热电偶检测,温 度数字显示仪显示温度值。试样为单晶硅,试验前 先进行超声清洗,吹干后安装在多功能靶盘上,可 自由旋转和用水冷却。薄膜沉积时间为 60~250 min。薄膜厚度由台阶仪测得在 100~600 nm之间, 根据薄膜沉积时间和薄膜厚度可得到BN薄膜的沉 积速率。镀膜前先用 1 000 eV,40 mA的氩离子束 对基片清洗约 15 min,然后进行沉积镀膜。



薄膜的红外吸收谱用Perkin-Elmer红外分析仪 在室温和干燥的环境进行了非破坏性的FTIR谱的 测试,FTIR谱的扫描范围设定为 400~4000 cm<sup>-1</sup>, 分辨率设定为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数设定为 60 次。BN 薄膜的组成及化学状态分析用PHI-5300ESCA型的 X射线光电子能谱分析仪。采用原子力显微镜 (AFM)对薄膜的表面形貌进行了分析,AFM采用 Park Scientific Instruments公司,针尖材料为氮化硅, 恒力接触模式,扫描频率为 1.2 Hz,图象为 512× 512 格式。

## 2 工艺参数的影响

#### 2.1 衬底表面清洁度的影响

在离子束辅助沉积制备氮化硼薄膜中,衬底表面的清洁度对于立方相氮化硼的成核和提高c-BN 薄膜与衬底的粘附性是非常重要的<sup>[9]</sup>。为了解决好 衬底表面清洁度的问题,在试验过程中采用纯氩离 子预先轰击清洗衬底,把吸附在衬底上的杂质原子 溅射掉,保证了衬底的表面清洁度,同时纯氩离子 的轰击还能削弱硅基片表面覆盖的SiO<sub>x</sub>化合物;在 红外测试分析中Si-O键的峰位在1100 cm<sup>-1</sup>处<sup>[10]</sup>, 而c-BN的红外峰位一般在1080 cm<sup>-1</sup>处,如果Si-O 键的信息很强,就会干扰c-BN的信息。图2为离子 束溅射清洗前后硅片的红外测试分析图,从图上可 看到经过离子束清洗后的样品,Si-O键大大减弱, 有利于c-BN生长信息的检测。另外,氩离子轰击还 有增加衬底表面粗糙度,增大衬底表面能,利于BN 成核的作用。



图 2 离子束清洗硅片前后的红外光谱比较图

Fig.2 IR spectrum of silicon substrate before and after ion beam etching

#### 2.2 轰击离子束密度的影响

图 3 是在保持轰击能量为 700 eV、温度为 400 ℃、气体流量Ar/N2=1以及溅射离子源参数不变的情 况下,不同的轰击离子束密下沉积获得的BN薄膜的 FTIR透射光谱分析图。从图 3 可见: ①当离子束密 为 0.05 mA/cm<sup>2</sup>时,薄膜的红外光谱中只有h-BN的峰 位吸收峰, c-BN吸收峰几乎没有; 说明离子束密太 小, 使薄膜中提供的N离子剂量不足, 无法满足离子 原子的化学配比,很难合成含有立方相的BN薄膜。 ②随着离子束密的增大,薄膜中开始出现了少量 c-BN含量的薄膜; 当离子束密为 0.15 mA/cm<sup>2</sup>时, 立 方相含量相对最高。继续增加离子束密值为 0.20 mA/cm<sup>2</sup>时,薄膜中立方相含量开始降低。说明在给 定的轰击离子束能量与温度等条件下膜中c-BN的含 量是随离子束密变化而变化的,且存在一个最佳离子 束密值,即在此离子束密下有相对高的c-BN相的含 量。③再继续增大离子束密值为 0.25 mA/cm<sup>2</sup>, 样品 中没有出现任何的化合物吸收峰。说明当轰击离子束 密过大时,沉积的薄膜被离子束完全溅射清洗掉,致 使基体表面不能沉积上薄膜。



Fig.3 FTIR spectrum of cBN film with different ion beam current density

试验表明,离子束密的大小对于薄膜中立方相 含量的影响很大;存在一个最佳离子束密值,在此 比值下膜中有相对较高的立方相含量。

#### 2.3 轰击能量的影响

离子束能量的高低将对膜层的性能产生不同 的作用,低能主要是靠能量输入及传递,增加原子 的流动性;高能主要靠碰撞和溅射产生影响。高的 辅助能量值使离子束流中能够越过反应活化能的势 垒并与溅射原子及基体原子反应的离子增多,从而 影响膜层中的成分<sup>[7]</sup>。另外高能的辅助离子使IBAD 过程中注入效应有所增加,能提高膜和基体混合界 面的厚度,有利于膜基结合力的改善。但是能量太 高将会引起溅射效应增强,甚至使薄膜沉积不上。 所以选择适当的离子束的辅助能量值,才能得到立 方相含量高的c-BN薄膜。

图 4 是在不同的轰击能量的情况下,沉积获得 的 BN 薄膜的 FTIR 透射光谱。从图中看出,轰击 能量为 300 eV 时,薄膜的红外光谱中没有出现 c-BN 薄膜的吸收峰。当轰击能量增大到 500 eV 时,薄膜 中开始出现了立方相的波峰。说明荷能离子的轰击 对于 c-BN 的合成是不可缺少的,并存在一个能量 的阈值;低于此阈值,薄膜中很难出现立方相氮化 硼。当能量高于 500 eV 时,随着能量的增大,立方 相相对含量增加。当轰击能量为 700 eV 时,立方相 相对含量最高;这表明适当高的能量有利于薄膜中 立方相的生成。

但当能量增大超过 900 eV 时,薄膜中立方相相 对含量开始呈现下降的趋势。说明能量过高,对薄 膜溅射刻蚀增强,降低了薄膜的沉积速率,引起薄 膜中立方相含量的改变。



# 图 4 在不同轰击能量下沉积的 BN 膜的红外光谱图 Fig.4 FTIR spectrum of cBN film with different assisted energy

试验结果表明一定能量的离子对生长的膜表面 的轰击对 c-BN 相的形成起着重要作用。合适的轰 击能量能够获得纯度较高的 c-BN 相。

## 2.4 衬底温度的影响

图 5 是不同衬底温度下沉积的BN薄膜的FTIR 谱。BN薄膜的沉积条件是: 轰击能量为 700 eV、 轰击束密为 0.15 mA/cm<sup>2</sup>, 气体比例Ar/N<sub>2</sub>=1, 沉积 时间为 120 min。



#### 图 5 不同衬底温度下的 FTIR 谱

Fig.5 FTIR spectrum of cBN film with different substrate temperature

从图 5 中可以看出,当衬底未进行加热时,沉 积薄膜的红外谱只在1 380 cm<sup>-1</sup>和780 cm<sup>-1</sup>附近出现 h-BN吸收峰, c-BN的吸收峰没有出现。当温度为 200 ℃时,在1065 cm<sup>-1</sup>处出现一个比较弱的c-BN 红外吸收峰,当温度高于300 ℃时,在1065 cm<sup>-1</sup>处 出现较强的c-BN红外吸收峰;衬底温度为400℃时, 薄膜中立方相相对含量最高。继续增大温度,薄膜 中立方相相对含量变化不大。

试验中,发现在轰击能量、轰击束流、轰击气 体含量等条件不变的情况下,c-BN的成核存在一 个临界温度(约为400℃),当温度高于这个临界 温度后,衬底温度的变化对BN薄膜中立方相含量 的影响就不明显了(例如样品4:400℃,5:500 ℃)。而在低于此温度时,改变其他参数也难以出现 立方相氮化硼;这可能是因为在立方相成核以后的 BN薄膜生长阶段,高温有利于BN薄膜由临界核生 长为连续的薄膜。

根据参考文献可知,在薄膜生长阶段,原子团 的生长主要有两个途径<sup>[6]</sup>:熟化和聚合。熟化是指 大原子团通过消耗小原子团而逐渐生长的过程;聚 合是指原子团的合并,即两个原子团合并成高大原 子团,而这个大原子团具有比两个分开的小原子团 更低的能量状态。熟化和聚合都与吸附原子的表面 迁移率*v*有关。在入射原子到达基底表面以后,很 快与表面达到热平衡而被吸附,吸附原子的在基底 表面的迁移率*v*为<sup>[11]</sup>:

$$v = v_1 \cdot e^{\frac{-E_{\rho\chi}}{KT}} \tag{1}$$

上式 *v*<sub>1</sub> 为吸附原子在基底表面水平方向的振动频率, *E<sub>ox</sub>*为表面迁移活化能, K为玻耳兹曼常数。

从公式(1)看出,衬底温度越高,吸附原子的 表面迁移速率レ越大,表面迁移率增大,原子团的 熟化和聚合过程就会加剧,有利于薄膜表面的临界 核结合形成连续的 BN 薄膜。

## 2.5 气体分压比的影响

在合成c-BN薄膜过程中,轰击气体中氩气和氮 气的不同比例,对薄膜中立方相含量有很大影响, 氮气是形成化学成分配比膜不可缺少的元素成分来 源,氩气作用是形成热峰,促使c-BN相转变<sup>[93]</sup>。对 两种气体的不同比例对薄膜中立方相的影响进行了 试验研究。图 6 是在不同氩气体积分数情况下,沉 积获得的BN薄膜中立方相含量随氩气体积分数变 化的关系曲线图。样品的具体工艺参数为:在保持 轰击能量为 700 eV、离子束密为 0.15 mA/cm<sup>2</sup>、温 度为 400 ℃等参数不变情况下,改变氩气含量为 0 %、25 %、50 %、75 %、100 %。



图 6 立方相含量随氩气体积分数变化曲线图 Fig.6 The percentage of c-BN in the films with different Ar content

由图 6 可见:①氩气体积分数为零时,薄膜中 只含有少量的立方相,试验结果表明光用氮气轰击 也能生成含有 c-BN 相的 BN 薄膜,但是含量极低; ②随着氩气体积分数的提高,薄膜中立方相含量升 高,当氩气体积分数为 50 %时,薄膜中立方相含量 最高;③继续增大氩气体积分数,就会发现薄膜中 立方相含量呈现明显下降的趋势,若轰击气体全部 为氩气,则薄膜中不能生成 BN 薄膜。

上面的试验结果表明,在 c-BN 薄膜合成过程 中,氮气和氩气都是不可缺少的轰击气体成分,所 以当氩气和氮气在混合气体中比例合适时,即氩气/ 氮气=1 时,就会得到 c-BN 相更高的 BN 薄膜。

#### 2.6 离子原子到达比 R (i/a) 的影响

R (i/a) 值的大小主要与离子束流密度I<sub>B</sub>和硼的 溅射沉积速率w有关,上面已经详细分析了轰击束 流密度I<sub>B</sub>对立方相含量的影响,此处对B的沉积速率 w对立方相含量的影响进行了试验研究。

保持轰击能量为 700 eV、温度为 400 ℃、离子 束密为 0.15 mA/cm<sup>2</sup>不变,通过改变溅射离子源参 数调整B膜的沉积速率,进行改变离子原子到达比R (i/a)的大小;B膜沉积速率分别为 0.05、0.2、0.4 与 0.8,根据公式R (i/a) =2.2·I/w,计算出对应的R (i/a)值为 6.6、1.65、0.825、0.415。图 7 为膜中c-BN 含量随离子原子到达比R (i/a)改变的红外光谱分 析图。

从图 7 可见: 当R=6.6 时在c-BN和h-BN处的峰 位吸收峰很弱,表明R (i/a) 值太大不利于薄膜中 BN化合物的合成; 当R=1.65 时和当R=0.825 时,在 1 080 cm<sup>-1</sup>处则有相对较强的c-BN峰,表明



图 7 不同离子原子到达比 R 下 c-BN 薄膜红外光谱图 Fig.7 FTIR spectrum of cBN film with different R (i/a)

R (i/a) 值接近于1, 有利于薄膜中立方相含量的提高。当R=0.415 时, 在1080 cm<sup>-1</sup>处峰位相对减弱, 薄膜立方相含量相对较低,表明了R (i/a) 值太小 不利于BN薄膜立方相的形成。上述结果指出:在给 定的轰击离子束能量与束密下,离子原子到达比R (i/a) 对膜中c-BN含量影响很大,即随B膜沉积速 率而变化的;且存在一个R (i/a) 值,在此离子原 子到达比值下有相对高的c-BN相的含量。

## 3 X射线光电子能谱(XPS)分析

对能量= 700 eV,离子束流= 40 mA,T= 300 ℃,Ar/(Ar+N<sub>2</sub>)= 50%情况下沉积的BN薄膜进行了 XPS分析。由图 8 可见,样品中除了B、N外,还含 有C和O,中心位于 398.05 eV和 191.15 eV处的两个 峰对应N原子和B原子 1s轨道的电子结合能,分别对 应着BN化合物的结合能;谱图中 284 eV和 532 eV 附近的峰对应的是C1s和O1s的波峰。同时分析得到 薄膜中 N/B比值为 0.95,较接近于氮化硼的理想化 学配比 1:1;表明沉积的BN薄膜具有良好的化学 组分配比。

# 4 c-BN 薄膜的表面形貌分析

图 9 是 c-BN 薄膜的原子力显微镜三维立体照 片。该样品沉积规范同图 8。图上越亮的地方位置 越高,相反地,越暗的地方位置越低。从 AFM 照 片中可以看出,薄膜形核均匀,晶粒的生长方向垂 直于衬底表面,呈现出较好的结晶趋势;薄膜晶粒 尺寸在纳米量级;颗粒顶部比较平,粗糙度较小, 而且可知 c-BN 是呈现岛状生长的。同时衬底受一 定能量的离子束轰击对薄膜生长的影响可以清晰的



从 AFM 照片中看出,薄膜表面因为离子轰击而呈 现凹坑, BN 分子形成的岛状分子团顶部普遍比较 尖锐,这正是离子轰击造成的结果。



图 9 c-BN 薄膜的原子力显微镜三维立体照片 Fig.9 The AFM analysis of c-BN film

### 5 结 论

采用离子束辅助沉积法在硅片上成功制备了一 定立方相含量的氮化硼薄膜,用 FTIR、XPS 和 AFM 对薄膜进行了表征分析,试验结果表明:

(1) 提高衬底表面的清洁度有利于降低硅片表 面 Si-O 键信息,减少红外分析的干扰,并有利于 立方氮化硼的成核。

(2) 0.15 mA/cm<sup>2</sup>的离子束密是制备立方氮化硼 薄膜相对较优条件。700 eV的轰击能量时,薄膜中 立方相相对含量较高。400 ℃为c-BN的成核的临界 温度。

(3) 50 %的氩气体积分数为较好的气体分压比 值,离子原子到达比值 R (i/a) 接近于 1 时,薄膜 具有较高的立方相含量。

(4) 光电子能谱分析表明,薄膜中主要是合成 了 BN 化合物,而且薄膜中 B、N 化学配比良好,B 原子与 N 原子的含量比接近 1:1。薄膜中除 B、N 元素外,还含有 C、O 元素。AFM 分析表明形核均 匀,呈岛状生长,薄膜晶粒细小,结晶质量好。

综上所述: 立方氮化硼薄膜成核与生长的条件 窗口比较窄,要获得高含量的立方氮化硼薄膜,各 种镀膜参数的相互合理调整与匹配是必要的。

## 参考文献:

- A Abdellaoui, A Bath, B Bouchikhi. Structure and opitical properties of boron nitride thin films prepared by PECVD [J]. Materials Science & Engineering, 1997, B47 (3): 257-262.
- [2] J E Dong, L Gannan. The influence of ion beam assisted depositon parameters on the properties of boron nitride thin films [J]. Diamond and Related Materials, 1999,8:1697-1702.
- [3] S Watanabe, S Miyake, M Murakawa. Tribological properties of cubic, Amorphous and hexagonal boron nitride films [J]. Sur. & Coat. Tech., 1991, 49: 406-410.
- [4] H Lorenz, I Orgzall, E Hinze. Rapid formation of cubic boron nitride in the system Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>-hBN [J]. Diamond Relat. Mater, 1995, 4: 1050-1055.
- [5] 张晓玲, 胡奈赛. 气相沉积 BN 膜的性能及形成机制的研究 [J]. 硅酸盐学报. 1999. Vol.27, No.3:293-297.
- [6] J Widany, F Weich, T Kohler, et al.. Dynamic properties and structure formation of boron and carbon nitrides [J]. Diamond Relat. Mater. 1996, 5: 1031-1034.
- [7] Ping Zhang, S Kouptsidis. Preparation of c-BN films by d. c. magnetron sputtering from B<sub>4</sub>C target [J]. Diamond and Related Materials, 1998, 7:26-30.
- [8] K Bewilogua, J Buth, H Hübsch, et al. Preperation of c-BN containing films by reactive r.f. sputtering [J]. Diamond Relat. Mater., 1993, 2: 1206-1210.
- [9] Collazo-Davila, E Bengu, L D Marks, et al. Nucleation of cubic boron nitride thin films [J]. Diamond Relat. Mater. 1999, 8: 1091-1100.
- [10] H Kohzuki, Y Okuno, MMotoyama. Adhesion improvement of cubic boron nitride Film on silicon substrate [J]. Diamond films & Techno. 1995,5(2): 95-104.
- [11] Wei Lie Zhou, Y Ikuhara, M Murakawa. et al. Direct observation of hexagonal boron nitride at the grain boundary of cubic boron nitride by high rResolution electron microscopy [J]. Appl. Phys. Lett., 1995,

66(19): 2490-2492.

作者地址:北京市丰台	区杜家坎 21 号	100072
装甲兵工程学院 装备再	<b>再制造技术国防</b> 科	技重点实验室
Tel: (010)66719249	E-mail: caizhiha	ni2052@163.com

# 

- [21] Markov G A, Belevantsev V I, Slonova L, et al. Phases in anode-cathode micro-plasma processes [J]. Elektrokhimiya, 1989,25 (11): 1473-1479.
- [22] Markov G A, Slonova A L, Terleeva O P. Chemical composion, structure and morphology of micro-plasma coating [J]. Zaschita Metallov, 1997,33 (3): 289-294.
- [23] Wang Y K, Sheng L, Xiong R E, et al. Effects of additives in electrolyte on characteristic of ceramic coatings formed by micro-arc oxidation [J]. Surface Engineering, 1999,15 (2): 109-111.
- [24] 王永康,郑宏华,李柄生,等. 铝合金微弧氧化溶液 中添加剂成分的作用 [J]. 材料保护, 2003,36(11): 1-2.
- [25] Dittrich K H. Structure and properties of ANOF Layers[J]. Crystal Res and Technol, 1984,19 (1): 93-99.
- [26] Timoshenko A V, Magurova Y V. Micro-plasma oxidation of Al-Cu Alloy [J]. Zaschita Metallov, 1995, 31 (5): 523-531.
- [27] Gnedenkov S V, Khrisanfova O A, Zavidnava A G, et al. Production of hard and heat-resistant coatings on aluminum Using a plasma micro-discharge [J]. Surface and Coating Technology, 2000,123: 24-28.
- [28] 蒋百灵,白力静,蒋永峰. LY12 铝合金表面氧化铝
  陶瓷层的生长过程 [J]. 中国有色金属学报, 2001,11
  (2): 186-189.
- [29] 张欣宇,方明,吕江川,等.电解液参数对铝合金微 弧氧化的影响 [J].材料保护,2002,35 (8): 39-41.
- [30] Yahalom J, Zahavi J. Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti [J]. Electrochim Acta, 1970,15 (9): 1429-1435.
- [31] Vijh A K. Sparking voltages and side reactions during anodization of valve metals in terms of electron tunneling [J]. Corros. Sci., 1971,11: 411.
- [32] Ikonopisov S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films [J]. Electrochim Acta, 1977,22: 1077.

作者地址:山东省济南市经十路 73 号 250061 Tel: (0531)88395991

E-mail: czchen@sdu.edu.cn.