

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 639.216:621.793.7

### Получение пленок нитрида бора методом ВЧ-магнетронного распыления

*Е.Б.Соколов, Л.П.Батюня*

Московский государственный институт электронной техники (технический университет)

Цель работы – разработка технологического процесса получения пленок нитрида бора для применения в качестве защитных покрытий различных конструкций, в том числе для изготовления многослойных пленочных структур, используемых в электронных устройствах и в элементах изделий электронной техники [1].

Нитрид бора  $\text{BN}$ , как и другие соединения типа  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ , обладает высокими значениями твердости, термической, химической и радиационной стойкостью. Следует отметить высокую стойкость нитрида бора к внешним воздействиям, высокие значения температуры плавления, теплопроводности, низкое значение коэффициента термического линейного расширения, высокую оптическую прозрачность. Одна из наиболее важных характеристик нитрида бора – стойкость к расплавам солей, металлов, а также лучшая среди известных материалов стойкость к расплаву кремния. Нитрид бора устойчив к концентрированной серной кислоте, к нейтральной и восстановительной атмосфере, водород и йод на него не действуют, но неустойчив к концентрированной фтористоводородной кислоте [2].

По характеру связей, структуре и свойствам нитрид бора является аналогом углерода. Как и углерод, он может существовать в различных модификациях. Известны три модификации нитрида бора: гексагональная, графитоподобная  $\alpha\text{-BN}$ ; кубическая типа сфалерита  $\beta\text{-BN}$ ; гексагональная типа вюрцита  $\gamma\text{-BN}$ .

Алмазоподобные модификации  $\text{BN}$  могут быть получены при высоком давлении и температуре  $\sim 3000$  К. При температурах  $2500\text{--}3000$  К преобладает фаза  $\beta\text{-BN}$ , при более низких температурах  $\sim 300$  К – фаза  $\gamma\text{-BN}$ . При нормальных условиях стабильной является фаза  $\alpha\text{-BN}$ . Особенно значимы прочностные свойства кубической модификации  $\beta\text{-BN}$ , которая обладает высокими значениями теплопроводности и твердости (равной алмазу).

Анализ литературных источников по методам получения пленочных покрытий показывает [3, 4], что все более широко используются ионно-плазменные процессы с постепенным понижением диапазона рабочих давлений, увеличением скоростей осаждения и снижением напряжения на разрядном промежутке напылительных систем. Одним из наиболее простых и результативных способов ионно-плазменного напыления является метод ВЧ-магнетронного распыления.

Основные рабочие характеристики магнетронных распылительных систем – напряжение на электродах, ток разряда, плотность тока на мишени и удельная мощность, индукция магнитного поля и рабочее давление. От величины и стабильности перечисленных параметров, которые взаимно связаны, зависит воспроизводимость процесса нанесения пленок.

Во многих случаях свойства пленок существенно отличаются от известного набора параметров относительно какой-либо модификации. Особенно это выражено для пленок, получаемых, как правило, в условиях, далеких от термодинамического равновесия, что приводит к образованию промежуточных структур – политипов. В этих условиях целесообразен анализ характера химических связей, позволяющих идентифицировать материал и структуру. Для нитрида бора наиболее информативен метод ИК-спектроскопии, позволяющий идентифицировать материал, зафиксировать наличие примесей, связать условия получения слоев, структуру и свойства.

Для получения пленок использовалась вакуумная установка ВЧ-магнетронного распыления с планарным магнетроном. Магнитная система представляет собой цилиндр, внутри которого расположен кольцевой магнит и магнитопровод, выполненный из стали Э-12. Вакуумная откачка осуществлялась диффузионным насосом с азотной ловушкой. В установке предусмотрен нагрев подложек до

температуры 800 °С. Напыление пленок нитрида бора на кремниевые подложки осуществлялось из различных мишеней: на основе порошка аморфного бора, порошка аморфного нитрида бора, спеченного нитрида бора и нитрида бора плавленого в атмосфере N<sub>2</sub>. Рабочее напряжение постоянного тока на мишени составляет 300–700 В. На мишень обычно подается отрицательный потенциал, на анод – нулевой потенциал. Получены пленки в интервале толщин 0,1–1,5 мкм.

В результате микроскопического исследования установлено, что полученные пленки нитрида бора толщиной 0,1–1,5 мкм обладают однородной, гладкой по поверхности структурой. Неравномерность пленки по толщине (диаметр пленки ~ 40 мм) от края к центру составляла 1–2%.

Результаты электронографических исследований показали, что пленки, напыленные на подложки без нагрева, имеют аморфную структуру.

ИК-спектральный анализ полученных пленок нитрида бора при температуре 100–350 °С позволяет идентифицировать его как материал, состоящий в основном из нитрида бора гексагональной графитоподобной модификации  $\alpha$ -BN. С повышением температуры нагрева подложек от 350 до 450 °С растет интенсивность пиков на спектрограммах, соответствующих кристаллизации  $\beta$ -BN, что обусловлено увеличением упорядочения структуры материала [5].

Напыление пленок из различных составов мишеней привело к существенному изменению интенсивности ИК-пиков на соответствующих спектрограммах, что свидетельствует о количестве образующихся кристаллических фаз нитрида бора. Наибольшее содержание этих фаз обнаружено при напылении пленок из порошковых мишеней аморфного бора.

Рентгенографическим исследованием боронитридных пленок, полученных распылением порошка аморфного бора при температуре 400–450 °С, установлено образование трех кристаллических модификаций с межплоскостными расстояниями 2,09; 1,28; 1,09 Å при углах, равных 14,1; 27,7; 23,1°, и соответствующей интенсивностью 100; 100; и 80%. Это может быть обусловлено формированием алмазоподобного твердого раствора на основе нитрида бора, поскольку повышенный показатель преломления этих слоев (1,90–1,97), приближающийся к значению 2,22 для BN типа сфалерита кубической модификации, свидетельствует о высокой степени упорядоченности кристаллической структуры высокотемпературных пленок.

Исследована устойчивость полученных пленок нитрида бора к температуре и агрессивным средам. Проведена термообработка пленок в течение 1 ч в среде кислорода и азота при 700 °С. По результатам микроскопического анализа установлено, что термообработка в среде азота приводит к нарушению целостности слоев нитрида бора. Обнаружено значительное количество мелких трещин, резко снижается адгезия пленок к подложке.

Термообработка в среде кислорода обусловила формирование пленок с гладкой поверхностью, без трещин. Анализ результатов позволил предположить возможность существования боразотного полимера структурного типа гексагонального нитрида бора с высоким содержанием кислорода. Наиболее вероятно кислород располагается между слоями, образуя мостики между атомами бора. Таким образом, не нарушая основы структуры, кислородные мостики В–О–В дают значительный энергетический выигрыш. Аналогичное явление известно для модифицированного графита, когда внедрения атомов и молекул калия, фтора, брома и других элементов, хотя и вызывает сдвиг слоев и увеличивает межслойное расстояние, но не изменяет слоистой структуры.

Установлено, что пленки BN, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления, обладают высокой химической стойкостью к растворам кислот и щелочей.

Проведены исследования по использованию полученных пленок нитрида бора при изготовлении мембран рентгеношаблонов, а также для защиты от внешних воздействий и рекристаллизации различного рода пленочных структур. На основе полученных боронитридных пленок разработана технология изготовления оптически прозрачных мембран рентгеношаблонов [6].

Исследована стабильность свойств ВТСП-структур в системе Y–Ba–Cu–O, защищенных слоями нитрида бора, имеющих критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c \sim 90$  К. Измерение проводили до и после процесса нанесения на пленки слоя нитрида бора методом ВЧ-магнетронного распыления. Толщина напыленного защитного слоя нитрида бора составляла 1000 Å. Сопротивление измеряли в обоих случаях через 15 суток хранения.

Установлено, что значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние ВТСП-пленки, не защищенной слоем нитрида бора, в процессе хранения понижается примерно на 12–15 К; в защищенных слоем нитрида бора ВТСП-структурах значение  $T_c$  после хранения в течение 15 суток не изменилось [7].

Таким образом, полученные методом ВЧ-магнетронного распыления химически устойчивые пленки нитрида бора можно рекомендовать в качестве защитных покрытий для различных конст-

рукций, в том числе и для повышения стабильности электрофизических свойств различного рода многослойных пленочных структур, используемых в электронных устройствах.

*Литература*

1. **Алексейчук А.В., Батюня Л.П., Раскин А.А.** Особенности технологии изготовления кантилевров // Изв. вузов. Электроника. – 2006. – № 1. – С. 92–93.
2. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник АН СССР. – М.: Наука, 1979. – 340 с.
3. **Yang Hangsheng, Wamoto Chihiro, Yoshida Toyonobu.** Interface engineering of cBN films deposited on silicon substrates // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, № 2. – P. 1248–1251.
4. **Danielsson O., Janzen E.** Using N<sub>2</sub> as precursor gas in 3-nitride CVP growth // J. Cryst. Growth. – 2003. – Vol. 253, № 1–4. – P. 26–37.
5. **Накамото К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир. – 1986. – 411 с.
6. **Батюня Л.П., Аверин А.В., Махов В.И., Соколов Е.Б.** Разработка технологического процесса напыления алмазоподобных пленок для защиты элементов приборов: Сб. тр. 8 Всесоюзного совещания «Новые материалы для микроэлектроники на основе тугоплавких соединений». – Киев – Юрмала, 1992. – С. 39–41.
7. **Рыжов М.В., Шарин А.Г., Батюня Л.П., Раскин А.А.** Технология получения и метод измерения параметров ВТСП пленок // Тез. докл. Всероссийской конф. «Электроника и информатика–2002». – М.: МИЭТ, 2002. – С. 19.

Поступило 14 декабря 2007 г.

**Соколов Евгений Борисович** – доктор технических наук, профессор кафедры материалов и процессов твердотельной электроники МИЭТ, лауреат Государственной премии СССР.  
*Область научных интересов:* технология материалов электронной техники.

**Батюня Людмила Павловна** – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник МИЭТ.  
*Область научных интересов:* технология диэлектрических материалов электронной техники.