

第四讲 立方氮化硼薄膜的研究现状及其应用前景¹⁾

宋志忠 郭永平 张仿清 陈光华

(兰州大学物理系, 兰州 730000)

摘要 立方氮化硼(c-BN)具有一系列优异的物理化学性质,如高的硬度,宽的带隙,高的电阻率,高的热导率,高的热稳定性、化学稳定性,在力学、光学和电子学等方面有广泛的应用前景。从立方氮化硼薄膜的性质,制备方法,目前研究工作的进展,存在的主要问题,以及应用前景等方面介绍这种新型功能材料。

关键词 立方氮化硼薄膜

Abstract Cubic boron nitride (c-BN) has excellent physical and chemical properties, such as high hardness, wide band gap, high electrical resistivity, high thermal conductivity, high thermal and chemical stabilities, etc. It has wide potential applications in mechanics, optics and electronics. In this paper, we give a brief review on c-BN thin films by describing their properties, preparation technologies, recent status and main problems in researches, and their prospects.

Key words cubic boron nitride

立方氮化硼(c-BN)是一种新型的人工合成功能材料,它除了具有一系列与金刚石相似的优异的物理化学性质,如高的硬度(硬度仅

次于金刚石)、宽的带隙、高的电阻率及高的热

导率以外,还具有一些独特的优于金刚石的性质。表1给出了c-BN与金刚石性质的比较。上述这些性质,使得c-BN在力学、光学、热学、声学、电子学等方面有广泛的应用前景。所以,从50年代c-BN高温高压法合成成功以来,c-BN的研究受到了广泛的关注。c-BN晶体的烧结体做成的刀具、磨具已应用于各种硬质合金材料的高速精密加工中。O. Mishima等人^[3,4]用c-BN晶体制成了高温二极管和紫外发光二极管。但是,c-BN的单晶合成很困难,并且生成的颗粒很小,因而其研究和应用都受到了很大的限制。直到80年代,随着物理汽相沉积(PVD)和化学汽相沉积(CVD)方法在薄膜制备中的广泛应用,人们开始探索用PVD和CVD法制备c-BN薄膜材料,相继

表1 c-BN与金刚石性能及其他参数的比较^[1,2]

性能或参数	c-BN	金刚石
晶体结构	闪锌矿型	金刚石型
晶格常数(Å)	3.615	3.567
密度(g/cm ³)	3.48	3.515
熔点(K)	3500(10.5MPa)	4000(13MPa)
显微硬度(GPa)	75—90	80—120
折射率	2.117(5830 Å)	2.417(5893 Å)
电阻率(Ω·cm)	10 ² —10 ¹⁰	10 ¹⁰ —10 ¹⁶
介电常数	4.5	5.58
光学带隙(eV)	~6.6	5.5
热膨胀系数(10 ⁻⁶ /K)	4.7	3.1
热导率(kW/m·K)	1.3	2.0
热稳定性(空气中℃)	1300—1400	560—700
与过渡金属的反应	1100℃下不反应	比较容易反应

次于金刚石)、宽的带隙、高的电阻率及高的热

1) 国家自然科学基金资助项目。

1994年2月14日收到初稿,1994年5月3日收到修改稿。

发展了许多制备 c-BN 薄膜的技术,从而在国际上掀起了 c-BN 薄膜的研究热潮。

本文从 c-BN 薄膜的制备方法,目前研究工作的进展,存在的主要问题以及应用前景等几方面介绍 c-BN 这种新型功能薄膜材料。

1 c-BN 薄膜的制备

低温低压下制备 c-BN 薄膜的方法基本上可分为两大类:物理汽相沉积(PVD)法和化学汽相沉积(CVD)法。

1.1 PVD 法制备 c-BN 薄膜^[5-12]

PVD 法是将高纯的 B 或 h-BN (六方氮化硼)蒸发,并同时辅以氮氩离子束轰击衬底表面而合成 BN 薄膜。PVD 法主要分为蒸发法和溅射法。蒸发法按照蒸发的方式不同又分为

离子束辅助蒸发(直接用电阻蒸发),离子束辅助电子束蒸发,离子束辅助脉冲激发蒸发,活性反应蒸发等。溅射法是采用 h-BN 为靶, N₂+Ar 或 NH₃+Ar 作为溅射气体来制备 c-BN 薄膜。常见的有射频反应溅射和磁控溅射。

1.2 CVD 法制备 c-BN 薄膜^[13-17]

CVD 法主要是通过分解含 B, N 元素的化合物而在衬底上生长 c-BN 薄膜。根据分解的方式不同,CVD 法又可分为:射频辉光放电等离子体 CVD,热丝辅助射频辉光放电等离子体 CVD,微波等离子体 CVD,电子回旋共振(ECR) CVD 等。所用的原料主要有 NH₃, N₂, B₂H₆, BCl₃, B₁₀H₁₄, BH₃NH₃, H₃BO₃, NaBH₄ 等。

表 2 是几种常见的 c-BN 薄膜的制备方法和典型的工艺参数。

表 2

类别	方法	原料	衬底	典型工艺条件	参考文献
PVD	离子束辅助蒸发	B N ₂ , Ar	Si	衬底温度 300—400℃ 反应压力 10 ⁻² —10 ⁻⁴ Torr 离子束能量 100—800eV 离子束流量 600—1200μA/cm ² Ar:N ₂ = 0.3—1	[8,9]
	活性反应蒸发	B N ₂ , Ar	Si, Fe, Cu, Ni 不锈钢, TiC, WC, AlN, TiN.	衬底温度 400℃ 反应压力 2×10 ⁻⁴ Torr 衬底射频偏压 600V Ar:N ₂ ≈2	[12]
	离子束辅助脉冲激光蒸发	h-BN N ₂ , Ar	Si	衬底温度 400—650℃ 反应压力 2×10 ⁵ Torr 激光波长 248nm 激光能量密度 2—4J/cm ² 脉冲频率 10—20Hz N ⁺ 束能量 250eV	[5,7,11]
	反应离子蒸镀	B, N ₂	石英 Si	衬底温度 570℃ 反应气体压力 9×10 ⁻⁵ Torr 电子束功率 2.0kW 射频功率 300W Ar:N ₂ = 9	[10]
	反应射频溅射	h-BN N ₂ , Ar NH ₃	不锈钢 Si	衬底温度 200—600℃ 反应压力 1×10 ⁻³ —1×10 ⁻² Torr 负偏压 0—450V 射频功率 1000W	[6]

类别	方法	原料	衬底	典型工艺条件	参考文献
CVD	射频辉光放电等离子体	B ₂ H ₆ , N ₂ ,H ₂ , NH ₃	玻璃不 锈钢	衬底温度 600℃ 反应压力 1.5 Torr 射频功率 100W	[16]
	热辅助射 频等离子体	B ₂ H ₆ , NH ₃ ,H ₂	不锈钢 Si	衬底温度 800—1000℃ 反应压力 0.20—4 Torr 射频功率 50—200W 灯丝温度 1100—1900℃	[14,17]
	微波等离子体	NaBH ₄ , NH ₃ ,H ₂	Si 金刚石	衬底温度 1000℃ 反应压力~100 Torr 微波功率 1kW 微波频率 2.45GHz	[15]
	电子回旋 共振 (ECR)	B ₂ H ₆ , N ₂ ,NH ₃ , H ₂	Si	衬底温度 30—300℃ 反应压力 4×10 ⁻⁴ Torr 磁场强度 900—1000G 微波功率 160—320W	[13]

2 研究现状

2.1 结构与组分分析

人们已用各种方法制备出 c-BN 薄膜,并研究了工艺条件对薄膜质量的影响。用红外光谱 (IR)^[5,15,18,19]、X 射线衍射 (XRD)^[6,7,17]、扫描电镜 (SEM)、透射电镜 (TEM)^[6,11,18]、拉曼 (Raman) 光谱^[17]和 X 射线光电子谱对薄膜的结构进行研究。还用卢瑟福背散射 (RBS)、俄歇电子谱 (AES)^[10,12]、二次离子质谱 (SIMS) 和共振核反应分析 (NRRA) 对薄膜的组分进行测定。在国家自然科学基金的资助下,我们用热丝辅助射频辉光放电等离子体 CVD 法制备出质量较高的 c-BN 薄膜,并用 X 射线衍射、拉曼光谱、扫描电镜、红外光谱等方法对样品进行了分析研究。

图 1 是在不锈钢衬底上生长的 c-BN 薄膜的 X 射线衍射谱。从谱图上可以观察到 c-BN 的(111),(220),(311)晶面的衍射峰,同时可以看到两个弱的 h-BN 衍射峰。

图 2 是 c-BN 薄膜的拉曼谱。c-BN 有两个拉曼散射峰,其拉曼位移分别位于 1053cm⁻¹

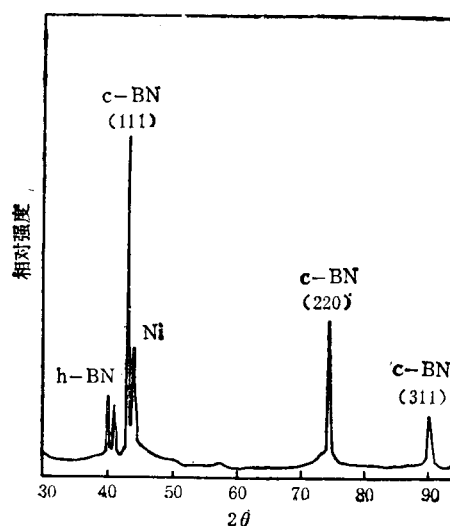


图 1 c-BN 薄膜的 X 射线衍射谱^[17]

和 1303cm⁻¹ 处,分别代表 c-BN 的横光学振动模 (TO) 和纵光学振动模 (LO)。而位于 1367cm⁻¹ 处的振动则被认为是 h-BN 的振动峰。

在红外光谱中,c-BN 薄膜在 1080cm⁻¹ 附近有一强烈的吸收峰,它表征 SP³ 键合的 c-BN 的横光学振动模对称振动模式。而在 780 cm⁻¹ 和 1400cm⁻¹ 附近各有一微弱的吸收峰,

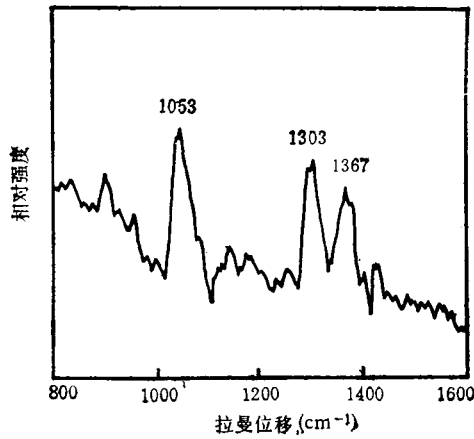


图2 c-BN 薄膜的拉曼光谱图^[17]

分别代表 SP^2 键合的 BN 的弯曲振动和伸展振动。 SP^2 键合的 BN 组态可出现于 h-BN 和非晶 BN(a-BN) 中,但从红外光谱还不能区分它是 h-BN 还是 a-BN。图3是 c-BN 薄膜的红外光谱。

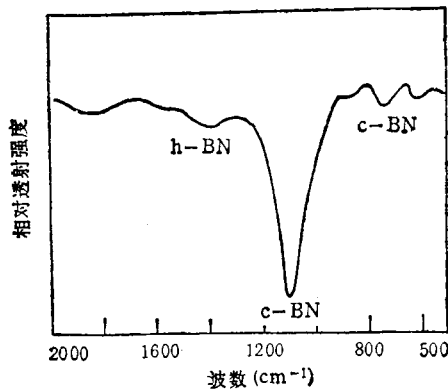


图3 c-BN 薄膜的红外透射光谱^[17]

从 c-BN 薄膜的透射电镜的电子衍射图上可以看到五个晶面的衍射环,分别代表(111), (200), (220), (311), (222)晶面,这些衍射环表明样品是多晶 c-BN。从衍射图上可以算出 c-BN 的晶格常数为 3.62 \AA ,从扫描电镜图上看不出明显的规则晶粒。

图4是用俄歇电子谱法测得的 c-BN 薄膜的元素浓度的剖面分布。从图中可以看出薄膜的组分匹配得很好。

2.2 c-BN 与衬底间过渡层的研究

K. Inagawa 等人^[22]用红外光谱研究了

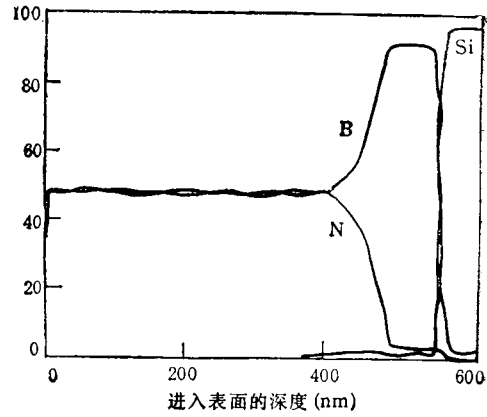


图4 用俄歇电子谱测得 c-BN 薄膜中元素的剖面分布^[17]

c-BN 薄膜与衬底之间的过渡结构,发现在 c-BN 和衬底之间有一层大约数百埃的 h-BN 或 a-BN 过渡层。D. J. Kester^[19] 研究了不同生长厚度的样品,也得出了相似的结果。他们还从高分辨电镜图中观察到过渡层的明显的分层结构。首先是一层 a-BN,然后是一层 h-BN,最后才生长 c-BN。

2.3 c-BN 薄膜与衬底的粘附性的研究

实验发现,在许多衬底上生长的 c-BN 薄膜放置在空气中一段时间后就容易爆裂,我们也发现 c-BN 在 Si 衬底上很容易爆裂,在含 Ni 的不锈钢衬底上则粘附性稍好。但目前所有直接在衬底上生长的 c-BN 与衬底的粘附性都较差。为解决这一问题,人们采用了许多方法,使得粘附性得到了一定的改善。例如 M. Murakawa^[10] 等人采用 Ti, B, N 梯度成分过渡层在含 Co 的 WC 和高速钢上得到较好的粘附性。K. Inagawa^[22] 和 M. Okamoto^[13] 分别采用 Si 梯度和 B 梯度过渡层也使粘附性有明显的改善。

2.4 力学光学性质的研究

F. Verinaud^[20], K. Inagawa, M. Murakawa 分别研究了 c-BN 薄膜的力学和光学性质。发现 c-BN 薄膜的显微硬度在 $32-53 \text{ GPa}$ 之间,摩擦系数约为 $0.26-0.37$,折射率为 2.0 左右,在石英衬底上生长的 c-BN 薄膜在 $197-800 \text{ nm}$ 之间有很高的透过率,退火后吸收的短波

限蓝移至 187nm 处。计算出光学带隙超过 6eV。

3 存在的问题

尽管低温低压法 c-BN 薄膜的研究已经取得了许多进展,但距 c-BN 的实际应用还有相当大的距离。从目前研究的情况来看,主要存在以下几个问题。

3.1 c-BN 薄膜的生长机理

虽然实验上已成功制备出 c-BN 薄膜,对 c-BN 薄膜的生长机理也进行了探讨,但 c-BN 的生长机理仍不清楚。特别是在 CVD 过程中,原子氢起什么作用,它除了起到类似于它在 CVD 生长金刚石中饱和生长表面和刻蚀非立方相的作用外,肯定还有其他作用。因为氢不能像很好地饱和金刚石生长表面那样饱和 c-BN 的生长表面,并且大量的 H 存在可阻止 N 进入薄膜中从而使薄膜中的 N 含量偏低。

3.2 提高薄膜质量,消除 h-BN 相取向和外延生长发展

目前所报道的大部分实验结果都表明,所得到的 c-BN 薄膜中含有一定量的 h-BN 或 a-BN 成分。适当提高衬底温度,增加等离子体中活性基团的能量和使高浓度的原子 H 的存在,可以降低样品中 h-BN 的含量。但要实现 c-BN 薄膜在高温电子器件方面的应用,就要完全消除这些非立方相。G. L. Doll^[7] 等人曾报道他们在 Si 上外延生长 c-BN 薄膜,但后来他们又发现生长的样品在薄膜厚度超过 200 Å 时,存在一个外延晶体向非晶相的转变^[7]。

3.3 提高 c-BN 与衬底的粘附性

c-BN 薄膜与衬底的粘附性直接影响其应用,特别是力学方面的应用。由于 c-BN 薄膜的内应力比较大,所以与衬底的粘附性都较差。寻找适当的衬底,采用适当的工艺解决粘附性就是一个很重要的问题。从目前的研究情况来看,所采取的措施大部分都是采用中间过渡层结构,一方面逐渐减小晶格的不匹配,另一方面缓解薄膜与衬底之间的应力差别。

另外,需要对 c-BN 薄膜的力学、光学、电学等方面的性质进行系统的研究,以便为其应用提供理论基础。

4 c-BN 薄膜的应用前景

c-BN 优异的性能决定了其广泛的应用前景。它可用作刀具、磨具的表面涂层,耐磨材料,高温电子材料,集成电路的散热板,绝缘基板,光学窗口的防护涂层,扬声器振膜材料等。

4.1 力学方面的应用

主要用于一些高硬度的钢铁和其他各种合金的加工。这些材料硬度很高,因而加工时会产生大量的热。金刚石工具在高温下易分解,且容易与 Fe 等过渡金属反应,而 c-BN 材料热稳定性好,且不容易与铁族金属与合金材料发生反应,因而可对这些材料进行高精密的加工。c-BN 还具有优越的耐磨性能,可用作各种材料的耐磨层。目前,国外已有 c-BN 涂层刀具的实验报道^[10]。

4.2 光学方面的应用

c-BN 薄膜有高的硬度,并且在宽的波长范围内(从约 200nm 开始)有很好的透光性,因而很适合作一些光学元件的表面涂层,特别是一些光学窗口的涂层,如硒化锌、硫化锌窗口材料的涂层。此外,c-BN 薄膜还具有良好的抗热冲击性能。

4.3 电子学方面的应用

c-BN 薄膜最诱人的应用前景是在电子学方面。首先,c-BN 本身容易实现 P 型和 n 型掺杂,如掺 Be 为 P 型 c-BN,掺 Si 等为 n 型 c-BN。所以作为宽带隙半导体材料,它可应用于高温、高频、大功率、抗辐射电子器件方面。高温高压下制备的 c-BN pn 结二极管的发光波长是 215nm(5.8eV)。其次,c-BN 具有高的热导率,具有与 GaAs, Si 相近的热膨胀系数及低介电常数,绝缘性好,化学稳定性好,又使它成为良好的集成电路的热沉材料和绝缘涂覆层。

总之,c-BN 薄膜将逐步地应用到力学、光

学、热学、电子学等各个领域。它的应用将使机械工业、电力电子工业发生巨大的变化,并对国

防工业和航空航天工业产生深远的影响。

(下转第 319 页)

王福山先生谈海森伯 (II)

沈 惠 川

(中国科学技术大学基础物理中心, 合肥 230026)

2 对海森伯的不同评价

○ 王老师,你写的《第二次世界大战期间德国的原子能工作》和译的海森伯夫人的书,我都仔细读过。当然,关于海森伯在第二次世界大战期间的表现,我听到过不少,但我觉得他的心情是可以理解的。其实,中国一些很著名的科学家,在文化大革命中也干过类似的事。

● 我写的文章和译的书,谢谢你都看了。我写和译这两件东西的目的,都在文中和译者序中说了:只是想从德国人方面对海森伯在纳粹时期留在德国和参加原子能工作如何说的,提供给国内人士参考。因为西方世界(包括我国一些有识之士)对他在大战中的表现议论(责难)很多。我在莱比锡七年(从1933—1940)与海森伯稍有接触,知道其为人如何,所以虽然在战争期间和在战后我没有直接听到过他被人指责的那些话,但从他的一贯品性讲,我总觉得有些话难以相信出之于他的口(虽然一个人的品性是可以改变的)。我在海森伯太太书的译者序中原有一段话(可惜这段话被责任编辑根据当时国内形势最后删去了),说过读此书时很多地方不禁使人想到我们史无前例的“文化大革命”……“以此来比较自己在那时候的处境,再来设身处地地来替人家想一想,就不难公正地对一个人作出比较正确的判断,不问他表示赞同或不赞同。”英译本韦斯考夫(Weisskopf)引言中的有段话就是这个意思。你说你觉得他的心情是可以理解的,想必也是这个意思。西方人对他的指责,我间接听到一二;但总觉得有些

评论的作出,要看发生事的前后时间,不能混合起来、联起来,有些要看所讲话的上下文,不能断章取义,或许我的这种想法不正确。

○ 现在人们议论得最多的一件事,就是海森伯同玻尔在哥本哈根的那次晤面。玻尔的儿子 A. 玻尔曾说过“海森伯的话不可靠”。杨振宁在交通大学的一次演讲(发表于《自然杂志》)中也感到此事有点蹊跷,玻尔为何不同他的儿子谈一谈当时晤面的情况呢?

● 我倒认为根据当时情况,这很可理解。当海森伯提到原子弹可以制造时,玻尔就十分惊慌,以致没有听清海森伯下面说了哪些话,而海森伯则由于当时有生命危险的紧张心态,记不起是如何说的。玻尔和海森伯那次相见引起的疙瘩是无法解开的了。两个人活着的时候还讲不清楚,现在都死了,旁人更无法弄清其究竟了。海森伯事后曾经表示过,他的哥本哈根之行现在想来是他做的一件蠢事。这问题只好由后人根据他们自己的判断来为自己作个解答。现在听到许多对海森伯的意见,这当然由他自己来负责。魏扎克在约十年前在给 我的信上说,1950年他第一次在美国普林斯顿碰见玻尔,曾对玻尔说,如果玻尔愿意的话,可以来谈一谈这个问题。玻尔挥着手说:“不谈了;我可以理解一个人要为其国家服务”。魏扎克说,问题就在此——意思是说,玻尔不愿理解他们的真实意愿。这个会见,我看就将一直神秘下去,永无真相大白的日子!上次接到方在庆和谭天荣的来信。谭天荣在信中谈到从来不同意海森伯的观点(从他的书中已可知),但在读了海森伯夫人的书后他很理解海森伯使人同情的遭遇。