功能晶体材料的制备与性能 DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2023.2186

Jan. 2023

Preparation and Performance of Functional Crystal Materials •

# 六方、立方氮化硼的制备和热传导性质研究进展

武 成 1,2, 王 燕 1,2, 李坚富 1,2, 朱昭捷 1,2, 游振宇 1,2, 涂朝阳 1,2

(1.中国科学院 福建物质结构研究所,福建 福州 350002; 2.中国福建光电信息科学与技术创新实验室(闽都创新实验 室) 福建 福州 350108)

摘 要:随着微电子技术的不断进步,电子芯片集成化电路越来越密集。性能提高的同时,其内部热流密度不断攀 升,对电子器件的散热能力提出了更高的要求。低热耗散材料严重制约了电子设备的性能和功效,有效的热传递和热管 理已成为下一代微处理器、集成电路、发光二极管等设备稳定工作的重要保障,因此亟需具有更高热导率的半导体材料 以提高电子器件的使用寿命。近年来,六方氮化硼(h-BN)和立方氮化硼(c-BN)引起了人们极大的研究兴趣,h-BN 具有与 石墨类似的层状晶体结构,常被称为"白石墨",散热、绝缘性能良好;而 c-BN 为闪锌矿结构,具有类似于金刚石的晶体 结构,热导率仅次于金刚石,是第三代半导体中禁带宽度最大的材料。研究表明,2种晶体均具有良好的导热性能,可成 为新一代电子芯片散热材料,是当前热管理领域的研究热点。本文对 h-BN 薄膜和 c-BN 单晶制备方法的研究进展进行 了综述,介绍了 h-BN 和 c-BN 热传导性质的研究成果,并对 h-BN 和 c-BN 面临的挑战和未来的发展方向进行了展望。

关键词: 六方氮化硼; 立方氮化硼; 晶体生长; 薄膜; 热导率

中图分类号: TG113.22+3; O78

文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2023)01-0001-08

# Research Progress on the Preparation and Thermal Conductivity Properties of Hexagonal and Cubic Boron Nitride

WU Cheng<sup>1,2</sup>, WANG Yan<sup>1,2</sup>, LI Jianfu<sup>1,2</sup>, ZHU Zhaojie<sup>1,2</sup>, YOU Zhenyu<sup>1,2</sup>, TU Chaoyang<sup>1,2</sup>

(1. Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

Abstract: With the development of microelectronic technology, the integrated circuits of electronic chips have become increasingly compact. The internal heat flux density is rising while the performance is improved, which puts forwards higher requirements for the heat dissipation capacity of electronic devices. The performance and efficiency of electronic equipment are severely restricted by low-heat-dissipation materials. Effective heat transfer and heat management have become important guarantees for the stable operation of next-generation microprocessors, integrated circuits, light-emitting diodes, etc. Therefore, there is an urgent need to explore novel semiconductor materials with higher thermal conductivity to extend the life of electronic devices. In recent years, hexagonal boron nitride (h-BN) and cubic boron nitride (c-BN) have attracted great attention. h-BN has a layered crystal structure similar to graphite, commonly known as "white graphite", with excellent heat dissipation and insulation performance. While c-BN has a sphalerite structure similar to diamond, it has thermal conductivity second to that of diamond, which has the largest bandgap width among the third generation of semiconductor materials. Studies on h-BN and c-BN show that they both have good thermal conductivity and are expected to be a new generation of heat dissipation materials for electronic chips, which has become one of the research hotspots in the fields of thermal management. In this article, the research progress of the preparation methods of h-BN films and c-BN single crystals is reviewed, as well as their thermal conductivity properties, and the challenges and development prospects are also put forwards.

Key words; hexagonal boron nitride; cubic boron nitride; crystal growth; film; thermal conductivity

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 国家自然科学基金(51872286, 51832007); 闽都创新实验室主任基金(2021ZR204, 2020ZZ108)

作者简介: 武 成, 1998 年生,硕士研究生.研究方向:宽禁带半导体晶体材料.电话:15866865351, Email:wucheng21@mails.ucas.ac.cn

通讯作者: 王 燕,1975 年生,研究员,博士.研究方向:人工晶体.电话:059163173412,Email:wy@fjirsm.ac.cn

引用格式:武 成,王燕,李坚富,等.六方、立方氮化硼的制备和热传导性质研究进展[J].铸造技术,2023,44(1):1-8.

WUC, WANGY, LIJF, et al. Research progress on the preparation and thermal conductivity properties of hexagonal and cubic boron nitride[J]. Foundry Technology, 2023, 44(1): 1-8.

随着 5G 技术的迅猛发展,电子芯片集成化电路越来越密集,性能提高的同时,其内部热流密度不断攀升,而 Si 的导热性能已不能满足目前高端电子产品的需要,散热问题逐渐成为制约电子芯片技术发展的重要因素[1-2]。在已知的众多导热材料中,金刚石成本高昂,不适合大规模用于散热。而石墨烯作为金刚石的同素异形体,其层内热导率与金刚石相近,但层间热导率与层内相差巨大。此外,导电特性使其必须黏附绝缘层才能进行应用,限制了其导热性能的发挥。因此,探索和研发新型高热导率散热材料迫在眉睫。

氮化硼(boron nitride, BN)是典型的 族 二元化合物,具有立方氮化硼(cubic boron nitride, c-BN)、六方氮化硼(hexagonal boron nitride, h-BN)、 菱方氮化硼(rhombohedral boron nitride, r-BN)和纤 锌矿型氮化硼 (wurtzite boron nitride, w-BN) 4 种同 素异构晶体类型。其中,h-BN 为层状结构,与石墨的 层状晶体结构类似,但颜色呈现象牙白色,常被称 为"白石墨"[3]。其具有较高的热导率以及优于石墨 烯的绝缘性和韧性,可在对散热和绝缘均有要求的 电子器件中使用,解决了传统导热材料需黏附绝缘 层的问题,简化了电子器件结构,成为微电子芯片 领域的理想散热材料。c-BN 为闪锌矿结构,具有类 似于金刚石的晶体结构, 热导率仅次于金刚石,热 稳定性和化学稳定性优良,高温下具有很强的抗氧 化能力,不易与铁族金属反应。此外,超宽的带隙以 及优良的双型掺杂特性使其成为第三代半导体中 禁带宽度最大的材料,在电子器件热管理领域展现 出非凡的应用潜力[4-5]。h-BN 和 c-BN 优秀的导热性 能吸引了研究者的广泛关注,成为当前研究的热点 材料。本文对 h-BN 和 c-BN 制备方法的研究进展进 行了综述,介绍了 h-BN 和 c-BN 热管理领域相关性 质的研究成果,并对其面临的挑战和发展前景进行 展望。

## 1 六方氮化硼

#### 1.1 六方氮化硼的制备

由于 h-BN 的高熔点以及 B 的低蒸气压,采用熔体法或升华法生长单晶非常困难。因此,能够获得高质量 h-BN 单晶的高温溶液法成为研究者们的首选。2008 年,Kubota 等<sup>[6]</sup>以 Ni-Cr 合金为熔剂,成功合成毫米尺寸的 h-BN 单晶,其中,Cr 的添加提高了 N 在熔体中的溶解度,是晶体生长的关键因素。2014 年,Edgar 等<sup>[7]</sup>采用 Ni-Cr 金属熔剂在常压下制备了尺寸 1~2 mm、厚度 6~20 μm 的高质量 h-BN

单晶。Hoffman 等<sup>[8]</sup>采用同样方法,对其生长参数进行研究,发现调节冷却速度、浸泡温度和浸泡时间可获得不同尺寸和厚度的 h-BN 单晶,为特定应用尺寸的高质量 h-BN 单晶的生产提供了依据。2021 年,Zhang 等<sup>[9]</sup>以 Cu 代替 Ni,在 N<sub>2</sub>-Ar 混合气体中进行高温生长,获得了尺寸为 6 mm、厚度为 20  $\mu$ m 的 h-BN 单晶。其中,N<sub>2</sub>-Ar 混合气体有效降低了成核密度,使晶体尺寸增大。通过对熔剂体系的不断优化,该方法将有望实现大尺寸 h-BN 单晶的生产。

与制备条件苛刻的 h-BN 单晶相比,低维 h-BN 薄膜的制备工艺受剥离石墨烯的启发而得到较大发展。其中,机械剥离法因得到的薄膜质量较高,受到研究者重点关注。2008年,Pacilé等[10]采用胶带法对h-BN 进行剥离并附着在 SiO<sub>2</sub> 衬底上,得到仅有几个原子厚度的 h-BN 薄膜。2011年,Gorbachev等[11]采用时格方法得到单层和少层 h-BN 薄膜。Li等[12]采用球磨法,将 h-BN 颗粒进行减薄,获得了厚度几纳米的 h-BN 纳米片。2020年,Wang等[13]通过蔗糖辅助,采用不连续、多次球磨的方式剥离 h-BN,实现了无缺陷、超薄 h-BN 纳米片的制备。然而 h-BN 的层间为极性键[14],结合力强于石墨烯,剥离获得薄层时较为困难,不能广泛用于低维 h-BN 薄膜的制备。

随着薄膜技术的不断发展,化学气相沉积法 (chemical vapor deposition, CVD)在薄膜制备方面显 示出非凡的应用潜力,被认为是制备晶圆尺寸、高质 量 h-BN 薄膜的有效途径。过渡金属由于与 h-BN 晶 格匹配度较高,成为 h-BN 薄膜制备工艺中的常用 衬底。此外,过渡金属对 h-BN 薄膜的生长具有催化作 用,B原子和 N原子更易在衬底上进行吸附和扩散, 有利于大尺寸薄膜的制备。2004年,Auwärter等[15] 利用(CIBNH)3 在 Ni(111)衬底上制备出具有低缺陷 密度的单层 h-BN 薄膜, 其表面平整干净且呈现为规 则的三角形。2010年, Song 等[16]以 NH<sub>3</sub>-BH<sub>3</sub> 为原料, 采用 CVD 法制备了均匀连续、厚度达 2~5 个原子 层的 h-BN 薄膜,并实现了在不同衬底之间的转移。 2011 年, Sutter 等[17]通过实时显微镜对 Ru(0001)衬 底上 h-BN 薄膜的沉积过程进行研究, 发现在较低 的(HBNH)3 压力下,稀疏成核的 h-BN 畴生长到几 十微米后会覆盖整个衬底形成封闭的单层膜、这为 过渡金属衬底上 h-BN 薄膜的沉积提供了理论支 撑。2018年,Lee 等[18]采用 CVD 法在液态 Au 衬底 上通过 B 和 N 边缘的自准直,制备了尺寸为 3 cm× 3 cm 的单晶 h-BN 单层膜,如图 1 所示,为低维大尺 寸 h-BN 薄膜的制备提供了新的思路。但 Au 的成本 高昂,不适合用于大规模制备。2019年,Wang等[19]



图 1 3 cm×3 cm 尺寸的单晶 h-BN 单层膜<sup>[18]</sup> Fig.1 Single crystalline h-BN monolayer film with a size of 3 cm×3 cm<sup>[18]</sup>

在 Cu(110)的邻位面上利用 Cu<211> 台阶与 h-BN 锯齿形边界的耦合作用,打破反平行 h-BN 畴的等效性,实现晶畴的单一取向并无缝拼接形成 100 cm² 的 h-BN 单层膜。2022 年,Zhang 等[20]探索液态 Cu 衬底上生长高质量单层 h-BN 薄膜的方法,通过三角形 h-BN 畴的自对准拼接生长,在液态 Cu 衬底上成功制备出厘米级 h-BN 单层膜。目前,CVD 法已初步实现具有较高结晶度,表面较为光滑的 h-BN 薄膜的制备,最大尺寸已达分米级,但距离电子器件中的应用还存在一定差距,仍需向着更大尺寸和更高质量的方向继续突破。

#### 1.2 热传导性质

2012 年,Lindsay 等[21]发现室温下单层 h-BN 的理论热导率可达 600 W/(m·K)。这一数值虽然低于石墨烯,但 h-BN 本身作为绝缘材料,无需黏附绝缘层便可直接应用于电子芯片中,减少了对热流传输的阻碍,能最大程度发挥自身的导热性能。当 h-BN 厚度超过 2 nm 时隧穿载流子难以通过,因此,2~10 nm厚度的 h-BN 薄膜成为存储器中理想的介电材料。绝缘高热导的材料特性使 h-BN 薄膜在电子器件领域展现出巨大的应用潜力[22-23]。

随着 h-BN 厚度的增加,层间声子散射增加,导致 h-BN 的热导率降低,因此薄膜厚度成为影响 h-BN 热传导性能的重要因素[24]。2016 年,Lin 等[25]以纳米尺度的 h-BN 薄膜作为散热体,通过拉曼法测定其热导率为 223 W/(m·K),并能够快速将热点处的热量耗散到其他部分,使热点温度降低。Wang 等[26]剥离制备了表面残留物较少的双层 h-BN 薄膜,并测得其室温下 460~625 W/(m·K)的高热导率。如图 2 所示为 h-BN 热导率与温度的关系曲线,图中误差值是由接触电阻值的不确定性引起的。2020年,Cai 等[30]采用机械剥离法制备了纯同位素的单原子层 h-BN 薄膜,其中,"BN 表现出约 1 000 W/(m·K)的超高热导率,这一发现使 h-BN 薄膜成为柔性电子器件散热材料的有力竞争者,展现了其在微电子

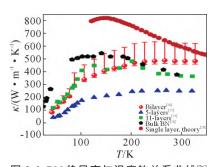


图 2 h-BN 热导率与温度的关系曲线<sup>[26]</sup> Fig.2 Relationship between the thermal conductivity of h-BN and temperature<sup>[26]</sup>

芯片散热领域的巨大应用潜力。然而,在高热导率 h-BN 薄膜的制备工艺中,CVD 法因制备的 h-BN 薄膜中存在较多缺陷,使得薄膜质量变差,进而导致热导率降低。因此,优化 CVD 法获得高质量 h-BN 薄膜对其在电子器件热管理领域的大规模应用具有重要意义。

### 2 立方氮化硼

#### 2.1 立方氮化硼的制备

目前为止,有关 c-BN 薄膜的研究进展相对缓 慢。由于 c-BN 薄膜缺少合适的同质衬底,其制备和 应用常受衬底和 c-BN 薄膜间形成的 h-BN 中间相、 内应力过大和黏附性较低等问题困扰。鉴于单晶 Si 衬底生产成本低且技术成熟,如果能够优化 c-BN 在 Si 衬底上的沉积方式, 将大力推进 c-BN 薄膜的 生产及应用。2000年, Matsumoto等[31]采用偏压辅助 的直流等离子体 CVD 法, 在 Si 衬底上以 0.3 μm/min 的高沉积速率合成了厚度超过 3 μm 的 BN 薄膜, 其 c-BN 含量超过 90%。2004 年, Zhang 等[32]采用氟 辅助 CVD 法在沉积了一层约 30 nm 金刚石薄膜的 Si 衬底上制备了 200 nm 厚的 c-BN 薄膜,这为高质 量 c-BN 薄膜的制备提供了一条合理途径。2020 年, Melaibari 等[33]使用 800 nm、100 fs 的钛宝石飞秒激 光器在 Si 晶片上沉积 c-BN 薄膜, 并研究了重复频 率对薄膜生长和附着力的影响,为脉冲激光沉积工 艺生长厚且黏附的 c-BN 薄膜提供了参考。

1957年,Wentorf首次在高温高压条件下实现了h-BN 到 c-BN 的相转变<sup>[34]</sup>,但以直接转变的方法制备 c-BN 单晶所需的温度和压力极高,不利于工业化生产。为了降低合成所需的温度和压力,研究者对制备方法不断进行改进,发现碱金属和碱土金属单质及其氮化物和硼酸铵盐等可有效促进相转变的发生。1972年,Devries等<sup>[35]</sup>通过对 Li-B-N 体系相图的研究发现 BN-Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> 系统中 c-BN 生长的低温线和 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> 的液相线之间具有很好的一致性,并确定

了 c-BN 单晶的生长区域,为 Li-B-N 体系中 c-BN 的合成提供了理论依据。2004 年,Fukunaga 等 [36]以  $Ca_3B_2N_4$  为溶媒,对  $4\sim6$  GPa 压力下 c-BN 单晶的生长条件进行探索,确定 c-BN 单晶的最低合成温度可降至 1 120  $\mathbb{C}$  。2015 年,Xu 等 [37]通过对 c-BN 生长界面相结构的测定发现以  $Li_3BN_2$  为催化剂更易实现 c-BN 的相转变。2020 年,Cai 等 [38]通过第一性原理计算表明,c-BN 并不是  $Li_3BN_2$  生成的,而是由h-BN 直接转化而来, $Li_3BN_2$  仅起催化作用,且 c-BN 在  $Li_3BN_2$  的(100)面附近更易成核。迄今为止,高温高压法仍是制备 c-BN 晶体最常用的方法,但极高的压力环境抑制了晶粒长大 [39],获得的 c-BN 单晶尺寸普遍较小,极大程度上限制了对其性质的进一步研究和大规模工业应用。

为了满足对大尺寸 c-BN 单晶的迫切需求,研究者对 c-BN 单晶的生长方法进行深入探索,发现在制备过程中添加籽晶可有效增大 c-BN 单晶的尺寸。1987 年,Mishima 等[40]采用温度梯度法并添加籽晶,以 LiCaBN<sub>2</sub> 为溶媒,在 5 GPa 和 1 800  $^{\circ}$  C生长条件下,耗时 30 h 得到粒径为 3 mm 的 c-BN 单晶。随后,Kagamida 等[41]采用同样的方法,以 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> 为溶媒,在高温高压条件下耗时 15~30 h 制得粒径为 2.6 mm 的 c-BN 单晶。2015 年,苏海通等[42]采用高温高压法并添加籽晶,分别以 Li<sub>3</sub>N、Ga<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 作催化剂,成功实现了毫米级 c-BN 单晶的制备,并通过控制籽晶的粒度及加入量实现了对 c-BN 单晶产率及大尺寸单晶比例的调控。

籽晶法虽能获得大尺寸 c-BN 单晶,但其制备工艺复杂、生长速度缓慢,不能用于大规模 c-BN 单晶的制备<sup>[43]</sup>。因此,通过自发成核获得大尺寸 c-BN 单晶的生长工艺成为研究者眼中的突破口。2001年,Taniguchi等<sup>[44]</sup>采用温度梯度法,在高温高压条件下,通过对生长温度、生长时间及溶剂种类的调控,控制 c-BN 单晶的成核密度和生长速率,自发成核生长得到 1~3 mm 的 c-BN 单晶,如图 3 所示。



图 3 以 Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> 为溶剂自发成核生长的 c-BN 单晶<sup>[44]</sup> Fig.3 Grown c-BN single crystals by spontaneous nucleation using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> as solvent<sup>[44]</sup>

2015 年,位星等[45]采用多元复合触媒,在高温高压条件下通过晶体自发成核制备了晶形完整的毫米级 c-BN 单晶,其中多元触媒增加了体系的反应活性,是合成毫米级 c-BN 单晶的关键因素。2020 年,Cai 等[46]对 Li<sub>3</sub>N-BN 体系生长 c-BN 单晶的合成工艺进行优化,发现采用逐步升压、恒定功率加热 15 min 的方式能够有效提高大颗粒 c-BN 单晶的产率。

随着工业技术的不断发展,c-BN 微晶已经实现 了产业化,晶体形状规则,强度高,热稳定性好,作为 研磨抛料,常用于陶瓷结合剂和金属结合剂体系等。 在高温高压条件下 c-BN 单晶的生长最大尺寸已实 现毫米量级,但生长条件苛刻,因此,探索低压合成 方法生长大尺寸 c-BN 单晶具有重要意义。1994 年, Solozhenko<sup>[47]</sup>通过热力学计算表明 c-BN 在常温常 压下仍是稳定相,这为实现 c-BN 的低温低压合成 提供了理论依据。2003年, Dong 等[48]将 H3BO, 和 NaN, 溶于去离子水中, 再分别加入 P 和 NH4Cl 并搅 拌,利用反应耦合效应成功合成 c-BN 微晶。P 和 NH<sub>4</sub>CI 的加入提高了 BN 晶体的产率和结晶完整 性,但形成的 BPO4 难以除去,需要寻找更合适的还 原剂来替代 P。随后,于美燕等[49]改进实验条件,以 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, NaN<sub>3</sub>, N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>4</sub>Cl 为原料, 在 400 ℃条件下加热 48 h,获得了含量为 80%的 c-BN 微晶。2004年, Hao 等[50]采用相同的方法, 以 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N 和 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O 为原料,在 300 ℃条件下加热 24 h 成功合成 c-BN 纳米晶。但以 NaN<sub>3</sub> 和 C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>N 作 为氮源稳定性较差,导致 c-BN 的产量较低。2010 年,Lian 等[51]发现卤化物对 c-BN 的合成具有促进作 用,并以 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 为氮源在卤化物的诱导作用下成 功合成 c-BN 微晶。2018年, Wang 等[52]发现采用不 同的卤化物进行诱导反应可实现对 c-BN 形貌的调 控。目前,水热合成法生长 c-BN 单晶同样存在尺寸 较小的问题,但通过对原料选择及反应参数的优化, 将有望实现大尺寸块状 c-BN 单晶的制备, 具有很 大的发展潜力。

虽然 c-BN 的制备工艺越发成熟,但由于高温高压条件下制备的晶体其晶格内能量较大,原子振动剧烈,不可避免的存在空位缺陷。而研究发现空位会导致 c-BN 热导率大幅降低,且随着空位数量的不断增加,热导率持续下降<sup>[33]</sup>。因此,降低晶格缺陷、实现高质量 c-BN 晶体的制备对其在电子器件热管理领域的应用具有重大意义。

#### 2.2 热传导性质

随着科技的迅猛发展,电子芯片的散热问题日趋 严重,而 c-BN 作为高热导材料在电子器件热管理领 域显示出巨大的应用潜力。1973 年,Slack[54]通过理论计算预测了 c-BN 单晶的热导率约为 1300 W/( $m\cdot K$ ),这一发现引起了研究人员对 c-BN 晶体热传导性质的高度重视。

天然丰度下的 c-BN 包括约 20% 10B 和 80% 11B, 而不同浓度的同位素原子之间相互作用会对热导 率产生不同程度的影响。因此,可通过调控同位素 的富集程度得到不同热导率的 c-BN 来满足不同的 实际需求。2011年,Barman[55]对 c-BN 同位素效应进 行研究, 计算得到 c-BN 热导率与硼的同位素组成 之间呈对称关系,在组成为 50%<sup>10</sup>B 和 50%<sup>11</sup>B 时热 导率最低,而随着 B 同位素的不断富集,其热导率 大幅提高。2020年, Chen 等[56]为解决天然丰度 c-BN 晶体中强声子-同位素散射问题,通过实验将 c-BN 晶体中 <sup>10</sup>B 或 <sup>11</sup>B 的富集度提高到 99%,并检测到 1 600 W/(m·K)的超高热导率, c-BN 的同位素效 应与温度的关系曲线如图 4 所示。通过第一性原理 计算表明,c-BN 晶体中强烈的同位素效应主要是 由 ¹ºB 和 ¹¹B 同位素之间较大的相对质量差导致 的。Huang 等[57]通过研究 c-BN 的晶格振动性质, 发现 c-BN/金刚石界面室温下的理论热导率高达 2 523.9 MW/(m<sup>2</sup>·K),是 Si/金刚石界面的 10 倍。结 果还表明 Si/c-BN 界面在纳米尺度上的热传导性质 比硅/金刚石界面更加优秀,这为高功率密度器件的 散热问题提供了新的见解。

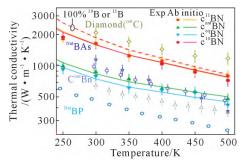
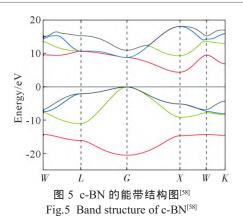


图 4 c-BN 的同位素效应与温度的关系曲线<sup>[56]</sup> Fig.4 Relationship between the isotope effect of c-BN and temperature<sup>[56]</sup>

#### 2.3 电学性质

随着科技领域的不断革新,第一、二代半导体由于材料本身的限制已难以适应电子芯片的高速发展,第三代宽禁带半导体将成为 5G 通讯、新能源汽车、雷达等领域的重要材料。c-BN 的能带结构如图 5 所示,是重要的间接带隙半导体材料[88-59]。2008年,Evans 等[60]对 c-BN 带隙进行测试,将其精确为(6.36±0.03) eV。

但是 c-BN 展现出很高的电阻率和不确定的导电类型,需要进行掺杂加以改善,借此得到需要的 p



型或 n 型材料。1987 年, Mishima 等[61]在 p 型 Be 掺 杂的籽晶上外延生长 n型 Si 掺杂的 c-BN, 获得了 同质 pn 结二极管。2004年,杨洁等[6]采用扩散法制 备了n型Si掺杂的c-BN,与原位掺杂相比,其电阻 率有效降低。此外,研究还发现随时间增加掺杂浓度 将达到饱和、较高的温度有利于实现高浓度掺杂。 2008年,何斌等<sup>[63]</sup>采用 Be 离子注入的方式在 n 型 硅衬底上成功制备了 p 型导电的 c-BN 薄膜。2011 年, Gai 等[64]通过对 c-BN 缺陷的第一性原理计算发 现富硼条件下, 氮和硼的空位会分别导致 p 型和 n 型掺杂。而富氮条件下,硼的反位将有利于 p 型掺杂 的实现。2012年, Deng 等[65]采用射频溅射法在 p 型 硅片上沉积 c-BN 薄膜, 然后通过离子注入法制备 了 n 型 S 离子掺杂的 c-BN 薄膜, 其电阻率降低了 2~3 个数量级。2021 年, Haque 等[66]采用脉冲激光退 火技术制备了 C 掺杂的 n 型 c-BN 薄膜, 并发现随 掺杂浓度的增加,电阻率逐渐降低。

### 3 总结和展望

综上所述,本文总结了 h-BN 和 c-BN 制备工艺 的研究进展,并介绍了其在电子器件热管理领域相 关性质的研究成果。h-BN 的热导率受其厚度制约, 因而低维 h-BN 薄膜的高热导率特性使其在微电子 器件中展现出非凡的应用潜力。近年来,有关低维 h-BN 薄膜的制备工艺得到较快发展,分米级单层膜 的成功制备使其向大规模应用逐渐靠近,但仍存在 许多问题需要解决,譬如调节生长参数、在目标衬底 上实现层数可控的大尺寸 h-BN 薄膜的制备仍是今 后的主要研究方向。c-BN 晶体的超宽带隙、超高热 导率以及双型掺杂特性、使其在第三代半导体和量 子芯片的应用中具有不可替代的作用。然而,这些前 沿应用皆需以大尺寸、高质量的 c-BN 单晶为基础。 目前,c-BN 单晶的研究已步入新的发展阶段,其制 备技术得到很大提升,已成功实现毫米级单晶的制 备、但在大尺寸 c-BN 单晶的制备方面仍存在很多

不足,如何实现更大尺寸单晶的制备仍是研究者关注的焦点。此外,由于缺陷会对 h-BN 薄膜和 c-BN 单晶的热导率产生不利影响,高质量 h-BN 薄膜和 c-BN 单晶的制备是发挥其热传导性能的关键,对其在热管理领域的应用具有重要意义。如果能够实现高质量、大尺寸 h-BN 薄膜和 c-BN 单晶的大规模制备,将预示着其在未来电子器件领域的广泛应用。

#### 参考文献:

- [1] MITCHELL WALDROP M. The chips are down for Moore's law [J]. Nature, 2016, 530(7589): 144-147.
- [2] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics [J]. Materials Today, 2014, 17(4): 163-174.
- [3] 崔世强,阚洪敏,张宁,等. 六方氮化硼的制备应用及研究进展 [J]. 功能材料,2020,51(8):8072-8077. CUI S Q, KAN H M, ZHANG N, et al. Preparation, application and research progress of hexagonal boron nitride [J]. Journal of Functional Materials, 2020,51(8):8072-8077.
- [4] 魏征. 大单晶立方氮化硼的高温高压制备与表征[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
  WEI Z. High-pressure high-temperature synthesis and characteri-

zation of large single crystal of cBN[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.

- [5] 蔡立超. 优质粗颗粒立方氮化硼单晶的合成工艺与机理研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021. CAILC. Study on synthesis process and mechanism of high quality coarse-grained cubic boron nitride single crystals [D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [6] KUBOTA Y, WATANABE K, TSUDA O, et al. Hexagonal boron nitride single crystal growth at atmospheric pressure using Ni-Cr solvent[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(5): 1661-1663.
- [7] EDGAR J H, HOFFMAN T B, CLUBINE B, et al. Characterization of bulk hexagonal boron nitride single crystals grown by the metal flux technique[J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 403: 110-113.
- [8] HOFFMAN T B, CLUBINE B, ZHANG Y, et al. Optimization of Ni-Cr flux growth for hexagonal boron nitride single crystals [J]. Journal of Crystal Growth, 2014, 393: 114-118.
- [9] ZHANG N F, YANG N J, WANG W J, et al. Growth of hexagonal boron nitride crystals at atmospheric pressure from Cu-Cr flux[J]. Journal of Crystal Growth, 2021, 562: 126074.
- [10] PACILÉD, MEYER J C, GIRIT Ç Ö, et al. The two-dimensional phase of boron nitride: few-atomic-layer sheets and suspended membranes[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(13): 133107.
- [11] GORBACHEV R V, RIAZ I, NAIR R R, et al. Hunting for monolayer boron nitride: Optical and raman signatures[J]. Small, 2011, 7(4): 465-468.
- [12] LI L H, CHEN Y, BEHAN G, et al. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(32): 11862-11866.
- [13] WANG Z, ZHU Y J, JI D, et al. Scalable exfoliation and high-efficiency separation membrane of boron nitride nanosheets[J]. Chem-

- istry Select, 2020, 5(12): 3567-3573.
- [14] 严泓. 六方氮化硼的功能化研究[D]. 苏州:苏州大学,2020. YAN H. Study on the functionalization of hexagonal boron nitride [D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [15] AUWÄRTER W, SUTER H U, SACHDEV H, et al. Synthesis of one monolayer of hexagonal boron nitride on Ni (111) from B-trichloroborazine (CIBNH)<sub>3</sub>[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16 (2): 343-345.
- [16] SONG L, CI L J, LU H, et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers [J]. Nano Letters, 2010, 10(8): 3209-3215.
- [17] SUTTER P, LAHIRI J, ALBRECHT P, et al. Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films[J]. ACS Nano, 2011, 5(9): 7303-7309.
- [18] LEE J S, CHOI S H, YUN S J, et al. Wafer-scale single-crystal hexagonal boron nitride film via self-collimated grain formation [J]. Science, 2018, 362(6416): 817-821.
- [19] WANG L, XU X Z, ZHANG L N, et al. Epitaxial growth of a 100-square-centimetre single-crystal hexagonal boron nitride monolayer on copper[J]. Nature, 2019, 570: 91-95.
- [20] ZHANG Q, CHEN H X, LIU S L, et al. Self-aligned stitching growth of centimeter-scale quasi-single-crystalline hexagonal boron nitride monolayers on liquid copper[J]. Nanoscale, 2022, 14: 3112-3122.
- [21] LINDSAY L, BROIDO D A. Theory of thermal transport in multilayer hexagonal boron nitride and nanotubes [J]. Physical Review B, 2012, 85(3): 035436.
- [22] 贺立. 六方氮化硼纳米结构制备及表征的研究[D]. 武汉:华中科技大学,2020.
   HE L. Research on the fabrication and characterizations of hexagonal boron nitride nanostructures[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2020.
- [23] 张乃夫. AIN 和 hBN 晶体生长及表征[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院物理研究所),2021.

  ZHANG N F. Crystal growth and characterization of aluminum nitride and hexagonal boron nitride[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Institute of Physics, Chinese Academy of Science), 2021.
- [24] 吴祥水,汤雯婷,徐象繁. 二维材料热传导研究进展[J]. 物理学报,2020,69(19): 37-69.

  WU X S, TANG W T, XV X F. Recent progresses of thermal conduction in two-dimensional materials [J]. Acta Physica Sinica, 2020,69(19): 37-69.
- [25] LIN Z Y, LIU C R, CHAI Y. High thermally conductive and electrically insulating 2D boron nitride nanosheet for efficient heat dissipation of high-power transistors [J]. 2D Materials, 2016, 3 (4): 041009.
- [26] WANG C R, GUO J, DONG L, et al. Superior thermal conductivity in suspended bilayer hexagonal boron nitride [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 25334.
- [27] JO I, PETTES M T, KIM J, et al. Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-layer hexagonal boron nitride[J]. Nano Letters, 2013, 13(2): 550-554.
- [28] SICHEL E K, MILLER R E, ABRAHAMS M S, et al. Heat capaci-

- ty and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride [J]. Physical Review B, 1976, 13(10): 4607-4611.
- [29] LINDSAY L, BROIDO D A. Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride[J]. Physical Review B, 2011, 84(15): 155421.
- [30] CAI Q R, SCULLION D, GAN W, et al. Outstanding thermal conductivity of single atomic layer isotope-modified boron nitride[J]. Physical Review Letters, 2020, 125(8): 085902.
- [31] MATSUMOTO S, ZHANG W J. High-rate deposition of high-quality, thick cubic boron nitride films by bias-assisted DC jet plasma chemical vapor deposition [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2000, 39(5B): L442-L444.
- [32] ZHANG W, BELLO I, LIFSHITZ Y, et al. Epitaxy on diamond by chemical vapor deposition: a route to high-quality cubic boron nitride for electronic applications [J]. Advanced Materials, 2004, 16 (16): 1405-1408.
- [33] MELAIBARI A, ELTAHER M A. High repetition rate deposition of boron nitride films using femtosecond pulsed laser[J]. Materials Research Express, 2020, 7(9): 096401.
- [34] WENTORF R H. Cubic form of boron nitride [J]. The Journal of Chemical Physics, 1957, 26(4): 956.
- [35] DEVRIES R C, FLEISCHER J F. Phase equilibria pertinent to the growth of cubic boron nitride[J]. Journal of Crystal Growth, 1972, 13-14: 88-92.
- [36] FUKUNAGA O, NAKANO S, TANIGUCHI T. Nucleation and growth of cubic boron nitride using a Ca – B – N solvent [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(9): 1709-1713.
- [37] XU B, ZHANG W, LV M Z, et al. Characterization of growth interface for cubic boron nitride synthesized by the static high temperature-high pressure catalytic method [J]. Integrated Ferroelectrics, 2015, 163(1): 139-147.
- [38] CAI L C, XU B, LV M Z, et al. The analysis of the transformation mechanism of cBN crystals with the first-principle calculation [J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 8653032.
- [39] 王永凯,位星,王大鹏,等. 六方氮化硼直接转化合成多晶立方氮化硼的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2021,41(3): 19-22. WANG Y K, WEI X, WANG D P, et al. Study on synthesis of polycrystalline cubic boron nitride from hexagonal boron nitride by direct phase transition[J]. Diamond & Abrasives Engineering, 2021,41(3): 19-22.
- [40] MISHIMA O, YAMAOKA S, FUKUNAGA O. Crystal growth of cubic boron nitride by temperature difference method at~55 kbar and~1 800 °C [J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(8): 2822-2825
- [41] KAGAMIDA M, KANDA H, AKAISHI M, et al. Crystal growth of cubic boron nitride using Li<sub>3</sub>BN<sub>2</sub> solvent under high temperature and pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 94(1): 261-269.
- [42] 苏海通,许斌,蔡立超,等. 添加籽晶对合成立方氮化硼单晶的影响[J]. 人工晶体学报,2015,44(10): 2679-2684.

  SU H T, XV B, CAI L C, et al.Influence of adding seed crystals on synthesis of cubic boron nitride single crystal[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(10): 2679-2684.
- [43] 刘彩云,高伟,殷红. 立方氮化硼的研究进展[J]. 人工晶体学报, 2022, 51(5): 781-800.

- LIU C Y, GAO W, YIN H. Research progress of cubic boron nitride[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2022, 51(5): 781-800.
- [44] TANIGUCHI T, YAMAOKA S. Spontaneous nucleation of cubic boron nitride single crystal by temperature gradient method under high pressure[J]. Journal of Crystal Growth, 2001, 222(3): 549-557
- [45] 位星,张相法,张奎,等. 高温高压合成毫米级立方氮化硼的研究[J]. 金刚石与磨料磨具工程,2015, 35(6): 47-50.

  WEI X, ZHANG X F, ZHANG K, et al. Synthesis of millimeter grade cubic boron nitride at high temperature and high pressure[J].

  Diamond & Abrasives Engineering, 2015, 35(6): 47-50.
- [46] CAI L C, FAN X H, SU H T, et al. Process optimization of large-sized cubic boron nitride single crystal synthesis with Li<sub>3</sub>N as catalyst[J]. Ferroelectrics, 2020, 566(1): 145-152.
- [47] SOLOZHENKO V L. New concept of BN phase diagram: an applied aspect[J]. Diamond and Related Materials, 1994, 4(1): 1-4.
- [48] DONG S Y, YU M Y, HAO X P, et al. Application of reaction-coupling effect in the synthesis of BN crystals from aqueous solutions [J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 254(1-2): 229-234.
- [49] 于美燕,崔得良,李凯,等. 水热法合成立方氮化硼微晶[J]. 化学学报,2005,63(10):909-912.

  YU M Y, CUI D N, LI K, et al. Hydrothermal synthesis of cubic boron nitride crystals[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(10):909-912.
- [50] HAO X P, DONG S Y, FANG W, et al. A novel hydrothermal route to synthesize boron nitride nanocrystals[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7(4): 592-594.
- [51] LIAN G, ZHANG X, ZHU L L, et al. New strategies for selectively synthesizing cubic boron nitride in hydrothermal solutions [J]. CrystEngComm, 2010, 12(4): 1159-1163.
- [52] WANG H X, SUN R, YANG G, et al. Effect of catalysts on hydrothermal preparation of boron nitride nanostructures[C]//19th International Conference on Electronic Packaging Technology (I-CEPT). Shanghai: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2018. 579-584.
- [53] 徐博. 晶格缺陷对立方氮化硼热导率影响的分子动力学模拟 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2021.

  XU B. Molecular dynamics simulation of the effect of lattice defects on the thermal conductivity of cubic boron nitride[J]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2021.
- [54] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34 (2): 321-335.
- [55] BARMAN S. Effect of isotopic purity on thermal conductivity of boron nitride: A theoretical study[J]. Europhysics Letters, 2011, 96 (1): 16004.
- [56] CHEN K, SONG B, RAVICHANDRAN N K, et al. Ultrahigh thermal conductivity in isotope-enriched cubic boron nitride [J]. Science, 2020, 367(6477): 555-559.
- [57] HUANG X, GUO Z X. High thermal conductance across c-BN/diamond interface [J]. Diamond and Related Materials, 2020, 108: 107979.
- [58] 吕常伟,王臣菊, 顾建兵. 高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼 的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

- [J]. 物理学报,2019,68(7):077102.
- LÜ C W, WANG C J, GU J B. First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure[J]. Acta Physica Sinica, 68(7): 077102.
- [59] 孙照龙. 金刚石和氮化硼表面重构及功能化的结构和性质的理论研究[D]. 长春:吉林大学,2020.
  - SUN Z L. Theoretical studies on the structures and properties of surface reconstruction and functionalization of diamond and boron nitride[D]. Changchun: Jilin University, 2020.
- [60] EVANS D A, MCGLYNN A G, TOWLSON B M, et al. Determination of the optical band-gap energy of cubic and hexagonal boron nitride using luminescence excitation spectroscopy[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(7): 075233.
- [61] MISHIMA O, TANAKA J, YAMAOKA S, et al. High-temperature cubic boron nitride P-N junction diode made at high pressure [J]. Science, 1987, 238(4824): 181-183.
- [62] 杨洁,王文晶. 硅掺杂半导体立方氮化硼单晶的制备[J]. 长春理

- 工大学学报,2004,27(3):107-109.
- YANG J, WANG W J. Preparation of semiconductor cubic boron nitride crystalline with silicon diffusion[J]. Journal of Changchun University of Science and Technology, 2004, 27(3): 107-109.
- [63] 何斌,陈光华,郜志华,等. 立方氮化硼薄膜注入 Be 的 Hall 效应研究[J]. 人工晶体学报,2008, 37(2): 504-506.

  HE B, CHEN G H, GAO Z H, et al. Hall effect of Be-implanted cubic boron nitride thin films [J]. Journal of Synthetic Crystals, 2008, 37(2): 504-506.
- [64] GAI Y Q, TANG G. First-principles study of native and extrinsic point defects in cubic boron nitride[J]. Physica Scripta, 2011, 83: 045605.
- [65] DENG J X, QIN Y, KONG L, et al. The electrical properties of sulfur-implanted cubic boron nitride thin films[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(4): 047202.
- [66] HAQUE A, NARAYAN J. Tunable n-type conductivity and transport properties of cubic boron nitride via carbon doping[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2021, 3(3): 1359-1367.