

文章编号: 1000-2278(2005)04-0285-05

# 高性能 C/BN 层状复合材料的研究进展

郭圣波 王为民

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 430070)

## 摘要

介绍了碳素石墨材料、六方氮化硼材料以及 C/BN 层状复合材料的主要性能和蒸镀工业中蒸发舟材料的发展状况; 分析目前蒸镀行业中蒸发舟所能达到的水平及在使用过程中存在的一些问题; 针对在制备 C/BN 层状复合材料中出现的问题, 对今后需要展开的工作进行了简单的展望。

关键词: 石墨, 六方氮化硼, 蒸发舟, 层状复合材料

中图法分类号: TQ174.75\*8.2 文献标识码: A

质匹配且满足舟皿材料基本要求的新型复合材料。

## 1 前言

随着固态科技产业化发展, 固态薄膜在高技术领域的应用更加广泛, 集成电路制造、磁记录材料和器件、固体发光材料和平板显示器件的制造等都需要薄膜制造技术。真空蒸镀技术是一种最普遍, 应用最广泛的膜制造技术。其主要应用包括各种包装材料, 电容器制造, 显像管, 高精度平板显示技术, 超晶格子陷阱材料等, 市场容量十分巨大。在真空蒸镀技术中, 蒸发源是影响薄膜质量和制造成本的关键。总的来说, 金属蒸镀行业对舟皿材料提出了许多方面的要求: 合适的电阻率范围和电阻温度系数; 优良的耐热冲击性; 优良的耐熔融金属腐蚀性; 高温下与熔融金属的良好润湿性; 易机械加工性, 足够的强度等。然而, 到目前为止, 仍没有单相材料能同时满足以上要求, 唯一的方法是通过材料的复合来实现。

目前, 最先进的蒸发源材料是以过渡金属硼化物为主要成分的复相导电陶瓷材料, 这种陶瓷材料具有良好的性能和耐腐蚀性。但其存在使用寿命低, 工作温度不高, 蒸发速率不快等问题。究其原因主要是复合材料各主元之间热学性质不匹配, 高温工作时引发界面应力导致材料破坏。故必须研究开发具有热学性

## 2 C/BN 层状复合材料

碳素石墨材料和六方氮化硼具有相同的晶体结构, 极为相似的热膨胀系数和热导率, 优良的耐冷热循环冲击特性, 是最为理想的热匹配体系。

### 2.1 碳素石墨材料

在早期的金属蒸镀行业中, 用于蒸镀金属 (例如铝) 的蒸发材料是碳-石墨材料。碳-石墨材料具有如下特性<sup>[1]</sup>:

(1) 碳素材料熔点高。在常压下,  $3350 \pm 25^\circ\text{C}$  升华,  $3750 \pm 50^\circ\text{C}$  熔化, 大大超过了真空镀膜所需温度, 因此较为稳定可靠。

(2) 碳-石墨材料具有良好的导电性, 人造石墨的电阻率一般为  $8 \mu\Omega\text{m}$ , 碳素材料的电阻率在  $20 \sim 50 \mu\Omega\text{m}$  之间。且碳-石墨材料随着温度的升高, 电阻变化很小, 电流较稳定。

(3) 碳-石墨材料的热膨胀系数较低, 具有较好的抗热震性能。碳-石墨材料在较高温度下使用时尺寸稳定性好, 急热急冷时不易破坏。

(4) 碳-石墨材料易加工且具有较高的强度, 但较脆。其机械强度随着温度的升高而增大。在

表 1 石墨与六方 BN 部分性能的比较

Table1 Comparison of properties between graphite and h- BN

| 性 能                              | 石 墨                | h- BN(白石墨)         |
|----------------------------------|--------------------|--------------------|
| 热膨胀系数(/k)                        | $2-3\times10^{-6}$ | $5-7\times10^{-6}$ |
| 导热系数[cal/(mh. °C)]               | 80- 180            | 48.96              |
| 电阻率( $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ) | 800                | $1.7\times10^{17}$ |
| 密度(g/cm <sup>3</sup> )           | 2.26               | 2.27               |

2000- 2500°C之间,它的强度大约比室温下增大一倍。故适合在高温下工作。

( 5) 碳 - 石墨材料与其他材料相比,化学稳定性好,但是易被氧化,而且石墨是一种难烧结材料。

2.2 六方 BN 陶瓷材料

六方 BN 具有与石墨极为相似的晶体结构。作为最轻的陶瓷材料,在非氧化物陶瓷中具有非常特殊的性质<sup>[2,3]</sup>。

( 1) 六方 BN 具有极好的耐冲击性能。其线膨胀系数为  $2.0-6.5\times10^{-6}/\text{K}$ 。在快速升降温过程中,材料的热应力较小。

( 2) 六方 BN 对熔融金属的抗腐蚀性很好。高温下和液铝反应,生成  $\text{AlN}$ ,  $\text{AlB}_{12}$  和单质 B。由于在交界处生成一层  $\text{AlN}$ ,阻止 BN 与液铝反应,提高其抗液铝腐蚀性。

( 3) 六方 BN 具有优良的高温电绝缘性。其电阻率只有  $1.7\times10^{17}\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。

( 4) 六方 BN 机械加工性好,可采用普通的机械方法就可以加工成所需的形状。

( 5) 六方 BN 对液铝的润湿角在高温下随着温度的增加而减小,在 1430K 时为 15°C,约在 1470K 时完全润湿。BN 在高温下 ( 900- 1200°C) 发生氧化,产物呈  $\text{B}_2\text{O}_3$ 。同样,BN 也是一种难烧结的材料。

2.3 C/BN 层状复合材料

将石墨与六方 BN 制成 C/BN 复合材料,根据复合材料的加和性,C/BN 材料可保持单相的性质,同时具有两者共同优良的性质。如 C/BN 材料具有良好的导电性,耐熔融金属腐蚀性,耐冷热冲击性及机械加工性。由于 BN 的存在,材料对液铝的润湿性大大提高。石墨和氮化硼这两种材料共同的优点和缺点的互

补性,为设计和制造新型的具有高耐热冲击性的热匹配型的蒸发源材料提供了极大的可能。

3 C/BN 复合材料的研究进展

3.1 碳- 石墨材料

近年来,随着我国经济的发展,真空镀铝纸膜工业得到了飞速的发展。作为蒸镀铝的发热部件,最初是采用石墨质坩埚。这种坩埚在使用过程中存在一些很难解决的问题。如质量不稳定,特别是在蒸镀铝的过程中存在易渗铝、开花、凸泡等各种问题,使用寿命较低。针对这些问题,国内外一些学者做了相应的研究。

1994 年,黄建华<sup>[1]</sup>就碳 - 石墨材料的有关特性和镀膜工艺对碳 - 石墨材料蒸发舟的主要技术要求以及当时使用单位在操作上存在的问题做了综述和探讨,并利用纯度较高、比重较大、气孔率较低、导电性较好的无定形碳作为基体材料,选择适当的配比,制备出了性能较好,寿命较长的碳 - 石墨蒸发舟。

1996 年,王明华<sup>[2]</sup>通过一系列的试验,研制出了浸渍硝酸铝法提高碳 - 石墨蒸发舟使用寿命的新工艺。其基本原理是:利用真空加压等方法将充填物压入气孔中,由于硝酸铝易溶于水,浸渍后,在制品气孔中残留的硝酸铝经过加热处理后,发生分解反应生成的氧化铝填充坩埚的气孔,阻碍铝液与碳的反应,从而延长了石墨蒸发舟的使用寿命。经过测试表明,利用该法处理后,石墨蒸发舟的使用寿命提高了 30%左右。

1996 年,国外研究人员<sup>[3]</sup>为了提高石墨坩埚抗熔铝腐蚀性,将在蒸镀熔融金属时所使用石墨坩埚表层通过改性处理,制成了使用寿命较长的蒸镀用石墨坩埚。该坩埚的特点是在坩埚表层的一部分或整个表面形成一层碳化硅薄膜,然后,在此碳化硅的表面再通过沉积处理和被覆一层碳化硅膜,这样就形成双层结构的碳化硅。被覆的薄膜是采用转化法及沉积被覆的 CVD 法和 PVD 法制成的。其中所形成的碳化硅是以  $\beta$  型碳化硅为主要成分的,试验在 1450°C,  $10^{-5}\text{torr}$  的真空下进行。熔化金属铝,并反复进行 2 小时的蒸镀作业后发现,未经形成  $\beta$  型碳化硅处理的金属蒸

镀用碳坩埚的使用寿命是 42 次,采用转化法和 CVD 法制的坩埚的寿命是 70 和 75 次,而形成双层结构坩埚的寿命是 90 次。可见其抗熔铝的腐蚀性大大提高了。

由于石墨坩埚易被氧化,不少人对其进行了改性处理。1999 年,陈建<sup>[4]</sup>在泥结石墨坩埚坯料中,添加 14-16%左右的抗氧化添加剂(硅粉,硅铁粉,玻璃相等),其抗氧化性提高 43.7-79%,效果明显。2001 年,肖云峰<sup>[5]</sup>等人在石墨表面等离子喷涂 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,CaZrO<sub>3</sub>,ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉制备耐热涂层,并测试了石墨涂层的热震稳定性,对涂层作了 X 射线衍射及扫描电镜分析。结果表明,石墨表面等离子涂层经 1600°C 热冲击,发现 CaZrO<sub>3</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),Mo/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合涂层附着强度大于石墨基体的断裂强度,且阻碳效果明显。

### 3.2 BN 基复合导电陶瓷材料

碳-石墨材料作为早期的蒸发舟材料在使用过程中存在许多无法解决的问题。如石墨在高温下能与许多金属发生反应生成碳化物,特别在蒸镀金属铝时,碳与铝反应生成碳化铝并伴有体积膨胀导致坩埚出现龟裂,最终出现脆性断裂。为了阻止碳与铝反应,提高坩埚的使用性能,国内外研究人员做了大量的工作,但结果还是不够理想。后来人们发现 BN 对液铝具有良好的耐腐蚀性,极小的耐热冲击性能,易机械加工性,高温下对液铝的润湿角随温度的升高而减小<sup>[6]</sup>。故 BN 是较为理想的舟皿材料。然而,BN 具有高温电绝缘性,若作为蒸发器,必须给它外加热源。这很容易想到在 BN 外面套一个石墨容器,但是这个双坩埚系统存在一个致命的缺点,当系统加热到 1100-1700°C 时,熔融的铝液从里面的 BN 坩埚内溢出,与外面的石墨坩埚接触反应生成氮化铝,导致外坩埚炸裂,影响使用寿命。

由于氮化硼本身不能导电,人们把目光转向一种本身可以发热导电,又耐高温腐蚀的复合材料<sup>[7]</sup>。针对蒸镀行业提出的要求,对各种导电陶瓷进行筛选并进行研究,发现硼化物中的 TiB<sub>2</sub> 是最有前途的导电相。1999 年,陈淑权等<sup>[8]</sup>在 BN-TiB<sub>2</sub> 基导电蒸发舟中添加一定量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,研究了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对导电蒸发舟电性能,耐腐蚀性能的影响。研究发现,添加适量的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 能够在保证电性能良好的基础上,与材料中的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成 Sialon 材料和 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 复合材料。材料的

腐蚀破坏是 Al 对 BN 侵蚀反应造成的。由于 Sialon 材料的存在,有效的阻止了铝液对 BN 粒子的侵蚀,从而大大改善了蒸发舟的抗铝腐蚀能力,延长了使用寿命。

根据 BN 可与液铝反应生成 AlN,形成一层保护膜,使人们注意到,对蒸发铝而言,直接采用 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 三组分来制备蒸发舟也是一种好的选择<sup>[9-11]</sup>。1994 年,张国军<sup>[12]</sup>研究了利用反应热压法制造 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 导电复相陶瓷的配方设计、工艺问题及显微结构形成过程。在 BAT 瓷作为真空镀铝的蒸发舟时,材料中的三种相组成具有不同的作用。AlN 的主要作用是提高材料的耐熔融铝的腐蚀性,其含量适当提高是有益的;BN 的作用提高材料的抗热震性和可机械加工性,但是其耐融铝腐蚀性较差,故含量要尽量低;TiB<sub>2</sub> 的作用是使材料获得适当的电阻率。另外,获得具有均匀的显微结构,完整和适当粗大的晶粒,低的气孔率的 BAT 瓷对提高其耐熔铝腐蚀性有很重要的作用。如果在 BAT 瓷中 BN 颗粒的表面覆盖一层耐铝液侵蚀的物质,想必 BAT 瓷蒸发舟的性能将会大幅度提高。

实际上,国际上 BN-TiB<sub>2</sub> 复相陶瓷蒸发舟的制备已经达到了工业应用水平。其电阻率可在 200-1500  $\mu\Omega\text{cm}$  范围内选择,其误差不超过 10%,强度可达 120-130MPa,线膨胀系数为  $6-7\times 10^{-6}/\text{K}$ ,使用寿命可达 15 小时以上。但是,BN-TiB<sub>2</sub> 蒸发舟产品在蒸镀工业中使用时依然存在许多问题。如蒸发舟放置一段时间后存在明显的潮解现象,舟的使用寿命不长,使用温度偏低,蒸发舟质量的稳定性问题仍无法解决等。

### 3.3 C/BN 层状复合材料

1993 年,Jeong<sup>[13]</sup>研究了高温下 C/BN 复合材料的界面热稳定性和耐热冲击性,发现这种复合体系具有优良的界面稳定性,同时在 1800°C 仍可保持良好的结构,说明该材料具有优良的热匹配性。

1994 年,Christos G.Kontoyannis<sup>[14]</sup>在石墨电极上用化学气相沉积法沉积了一层 p-BN。经测试表明,覆盖一层 p-BN 后,石墨电极的耐腐蚀性能大大提高。1998 年,Byung-jin Choi<sup>[15]</sup>同样利用 CVD 法在石墨基体上沉积了一层 BN 薄膜,并研究了薄膜的沉积速率与基体温度和压力之间的关系。结果发现,在压



力为 2kPa 下, 沉积的速率随着温度的升高而增大, 在 4 和 8kPa 时, 沉积速率达到最大。

1999 年, Anatoliy Nechepurenko 等<sup>[16]</sup>制备了 C/BN 复合材料, 并研究了这种材料的抗氧化性能。石墨基体上的 BN 层采用高温烧结法和 CVD 法制备。经过研究表明, 在 1700-1750°C 下, 采用烧结法制备的 BN 层有最高的沉积速率 2.8-3.2 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。当 BN 层厚度在 350-500 $\mu\text{m}$  时, 复合材料在空气中 700°C 时的抗氧化能力比石墨材料提高了 8 倍, 在 1200°C 下提高了 12 倍。可见 C/BN 复合材料在较高的温度下具有很好的抗氧化性和热稳定性。

## 4 展 望

目前, 国内外对蒸镀用蒸发舟的研究主要还是集中在 BN 基复相导电陶瓷蒸发舟上。然而, C/BN 复合材料的出现为设计和制造新型的具有高耐热冲击特性的热匹配型蒸发源材料提供了极大的可能。根据上述所知, C/BN 复合材料基本可解决复合材料热匹配失调等问题, 而且 C/BN 蒸发舟的使用性能也可能比 BN-TiB<sub>2</sub> 复相陶瓷蒸发舟高。但是, 石墨和氮化硼均为难烧结材料, 制备这种 C/BN 层状复合材料是相当困难的, 通常采用 CVD 法在石墨基体上镀一层 BN。迄今为止, 国内外有关 C/BN 复合材料的研究报道很少。针对在制备 C/BN 层状复合材料中出现的问题, 在现有的基础上, 今后主要应开展以下工作: 材料界面设计, 结构优化以及弄清界面在热服役中结构的演化规律, 探索影响界面结构状态的主要因素, 开展 C/BN 复合材料的制备工艺和技术研究, 采用新型的材料制备手段, 例如 SPS 法、磁控溅射法以及等离子喷涂等方法, 研究制备工艺条件对复合材料和性能的影响。

### 参 考 文 献

- 1 黄建华. 真空蒸镀铝用碳——石墨蒸发舟应用技术综述. 碳素, 1994: 39-43
- 2 王明华. 浸渍硝酸铝法提高镀膜坩埚性能. 碳素, 1996: 37-39
- 3 专利选登. 蒸镀用碳质坩埚. 新型碳材料, 1996, 11(4): 59-62
- 4 陈建, 刘伟, 张海勇. 泥结石墨坩埚坯料抗氧化性能初步研究. 1999, 22(5): 10-11
- 5 肖云峰, 周晋林. 高温熔炼用石墨坩埚涂层工艺研究. 表面技术, 2001, 30: 20-22
- 6 王玉成, 付正义. TiB<sub>2</sub>-BN 复相陶瓷的研究进展. 武汉工业大学学报, 2000, 22(5): 35-37
- 7 董艳玲, 王为民. TiB<sub>2</sub>-BN 复相陶瓷的制备工艺及性能研究. 武汉理工大学报, 2004, 26(4): 6-8
- 8 陈淑权, 孙百忠. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 对导电 BN 蒸发舟性能的影响. 1999, 22(4): 26-29
- 9 Xue X M, Wang J T, Quan M X. Wettability and Spreading Kinetics of Liquid Aluminum on Boron Nitride. J. Mater. Science, 1991: 6391-6395
- 10 Xue X M, Wang J T, Quan M X. Wetting Characteristics and Interfacial Reaction of Liquid Aluminum on Hot-pressed Boron Nitride Substrate. Materials Science and Engineering, 1991, A1 32: 277-280
- 11 M.K. Bannister and M.V. Swain. A preliminary investigation of the corrosion of a TiB<sub>2</sub>/BN/AlN composite during aluminium evaporation. Ceramics international, 1989, 15: 375-382
- 12 张国军. 反应热压法制备 TiB<sub>2</sub>-AlN-BN 导电复相陶瓷(BAT 瓷). 中国陶瓷, 1996, 24(2): 8-12
- 13 J.L. Jeong, B.M. Lim, J.H. Moon. Reaction mechanism between BN-sprayed graphite and molten Al in vacuum, and its application to the evaporation source for reactive metals including Al. Research Institute of Industrial Science, 1993: 873-875
- 14 Christos G. Kontoyannis. Pyrolytic boron nitride coated graphite as a container of reference electrodes for molten fluorides. Electrochimica Acta, 1995, 40: 2547-2551
- 15 Anatoliy Nechepurenko, Sergey Samuni. Oxidation protection of graphite by BN coating. Solid State Chemistry, 154, 162-164
- 16 Byung-jin Choi. Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride films in the reduced pressure. Materials, 1999, 34: 2215-2220

# RESEARCH PROGRESS OF C/BN LAMINATED COMPOSITES WITH HIGH PROPERTIES

Guo Shengbo Wang Weiming  
(Wuhan University of Technology, 430070)

## Abstract

The author introduced the main properties of graphite, h- BN and C/BN laminated composites. Simultaneously reported the recent development of the evaporators in metal evaporation industry. Also pointed out the achieved level of the evaporators and some problems in using presently. Finally recommended some to solve the problems in prepaton of C/BN laminated composites for the future.

Keywords: graphite, h- BN, evaporator, laminated composites