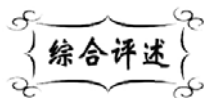


中图分类号: TB34
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 01-0022-12
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.01.003



AlN 陶瓷的性能及应用

丁利文, 范桂芬, 李镜人, 姚宜峰, 吕文中

华中科技大学 光学与电子信息学院, 武汉 430074

摘要: AlN 陶瓷具有高硬度、与硅相接近的线膨胀系数、高电阻率、低介电常数、低介电损耗以及无毒、耐高温、耐腐蚀等特性, 力学性能良好, 在电子、机械、复合材料等领域有着广泛的应用。尤其是因为具有高热导率, AlN 陶瓷已经成为理想的半导体基板和封装材料之一。本文回顾了 AlN 陶瓷的发展历程, 着重评述了 AlN 陶瓷的制备技术、性能及应用等方面的研究进展, 并对其面临的技术困难及发展方向进行了展望。

关键词: AlN 陶瓷; 制备工艺; 热导率

随着大功率和超大规模集成电路的发展, 集成电路的高度密集化导致单位面积的电子元器件的发热量急剧增加, 如果不解决基板的散热问题, 电子元件将难以正常工作。这样就要求基板材料具有高的热导率, 同时兼具较高的电阻率。传统的基板材料有 Al_2O_3 陶瓷和 BeO 陶瓷, 但是 Al_2O_3 陶瓷基板热导率很低 ($\sim 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 线膨胀系数与 Si 不太匹配; 纯度为 99% 以上, 致密度达 99% 以上的 BeO 陶瓷, 其室温下的热导率可达 $310 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 但是生产成本高且具有剧毒, 因而限制了它的推广和应用^[1-3]。AlN 陶瓷是一种新型的高导热材料, 其基本性能参数如表 1 为所示。AlN 陶瓷理论导热率高达 $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (是 Al_2O_3 的 5~8 倍), 实际使用的 AlN 陶瓷热导率为 $180 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \sim 200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。同时 AlN 陶瓷的硬度较高, 热膨胀系数 ($25^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 时为 $4.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) 与硅接近 (25°C 时为 $3.4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 体电阻率较高 (25°C 时体电阻率大于 $10^{14} \Omega\cdot\text{cm}$), 介电常数低、介电损耗小, 此外该材料无毒, 耐高温耐腐蚀, 其综合性能优于氧化铝和氧化铍, 是新一代半导体基片和电子元器件封装的理想材料^[3,4]。

对 AlN 陶瓷的最早报道见于 1862 年^[5], 当时 AlN 是作为化肥使用。20 世纪 50 年代又作为耐火材料用于一些金属的熔炼^[6]。随着粉末冶金技术的发展以及对 AlN 陶瓷的深入研究, 到 20 世纪 70 年代, 氮化铝的制备工艺才日趋成熟^[7]。20 世纪 90 年代以后, 科研工作者对 AlN 进行研究, 通过添加

收稿日期: 2015-12-21

收到修改稿日期: 2016-02-02

基金项目: 国家自然科学基金 (61201051); 国家科技重大专项 02 专项 (2013ZX02104-001-002)。

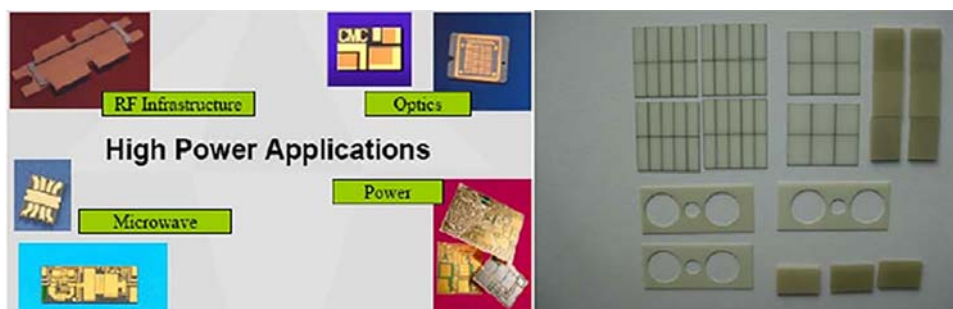
第一作者: 丁利文 (1992-), 女, 湖北武汉人, 硕士研究生。E-mail: 505361868@qq.com。

通讯作者: 吕文中 (1968-), 男, 湖北武汉人, 教授。E-mail: lwz@mail.hust.edu.cn。

表 1 AlN 陶瓷的基本性能参数

Table 1 Basic performance parameters of AlN ceramics

Property	Quantitative value	Reference
Theoretical density	3.26 g·cm ⁻³	[9]
Crystal structure	Hexagonal system	[9]
Thermal conductivity		[5]
Theoretical value	320 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	
Actual value	100 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ ~ 260 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	
Coefficient of thermal expansion (25°C)	4.0 × 10 ⁻⁶ k ⁻¹	[10]
Dielectric constant (1MHZ)	8.6 ~ 9.0	[9]
Dielectric loss (1MHZ)	1 × 10 ⁻⁴	[10]
Breakdown voltage	15 KV·mm ⁻¹	[10]
Energy gap width	6.2 eV	[9]
Bending strength	300 MPa ~ 400/MPa	[10]
Elastic modulus	310 GPa	[10]
Hardness	12 GPa	[10]
Melting point (thermal decomposition)	2790 K	[10]
Specific heat (25°C)	730 J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	[9]

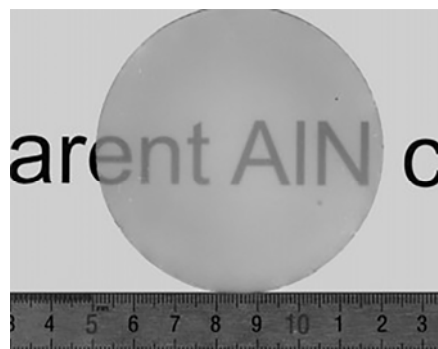
图 1 高功率应用的氮化铝陶瓷基板和封装^[9,10]Figure 1 High power applications of aluminum nitride ceramic substrates and packages^[9,10]

一些烧结助剂可以降低 AlN 陶瓷的烧结温度, 进而便出现了高质量的 AlN 基片和封装材料, 而且产品稳定性逐步提高^[8] (图 1 为高功率应用的氮化铝陶瓷基板和封装^[9,10])。此外, AlN 陶瓷在耐火材料制备、坩埚的表面防护、结构材料的性能增强等方面也得到应用。高纯的 AlN 陶瓷呈透明状, 还可以作为光学器件之用 (图 2)^[11]。

本文对 AlN 陶瓷的制备技术、应用以及性能研究进行了综述, 并对目前 AlN 陶瓷在制备技术方面存在的困难作了简单的总结和展望, 以期对 AlN 陶瓷的研究及应用起到促进作用。

1 AlN 陶瓷的制备技术

制备 AlN 陶瓷的过程中, 不同工艺对陶瓷的性能也有不同影响。其中原料、成型工艺、助烧剂、烧结气氛及烧结方式等影响较为显著。

图 2 透明 AlN 陶瓷^[11]Figure 2 Transparent AlN ceramic^[11]

1.1 AlN 原料的影响

AlN 陶瓷的性能与原始粉料的纯度有着直接关系。AlN 陶瓷的导热机制是声子传导, 晶格的缺陷、气孔和杂质都会对声子产生散射, 从而降低 AlN 陶瓷的热导率^[12]。细小的粉末粒度和狭窄的粒度分布是提高 AlN 烧结性能的关键^[13]。

梁秀红等人的研究^[14]发现, 初始氧含量低的 AlN 粉体, 烧结后得到的最大热导率相对较高; 随着氧含量的增加, 可达到的最大热导率逐渐降低。因而, 选择纯度高、杂质含量少、粉末粒度细且活性高的 AlN 粉末是制备出性能良好的 AlN 陶瓷的前提。

1.2 烧结助剂的影响

氮化铝是 Al-N 二元系中唯一稳定的化合物, 属六方晶系中的纤锌矿结构, 其原子间是以四面体配置的强共价键结合, 自扩散系数小, 很难烧结致密, 通常需要添加稀土金属氧化物和碱土金属氧化物作为助烧剂来促进烧结。

引入烧结助剂主要有两个方面作用: (1) 促进 AlN 陶瓷致密化。使用烧结助剂可以在较低温度产生液相, 润湿晶粒, 从而达到致密化。(2) 净化晶格。AlN 对氧有很强的亲和力, 氧进入晶格产生铝空位, 降低了声子的平均自由程, 热导率因而降低。适合的添加剂可以有效与晶格中氧反应生成第二相, 净化晶格, 提高热导率^[15]。图 3 为烧结助剂对 AlN 陶瓷热导率影响机制的示意图^[9]。

AlN 陶瓷烧结常用的烧结助剂是某些稀土金属和碱土金属氧化物, 如 Y_2O_3 、CaO、 Dy_2O_3 、 CaF_2 、 YF_3 、 Sm_2O_3 、 Li_2O 等。表 2 列出了一些研究中所报道的无压烧结 AlN 陶瓷常用的烧结助剂种类、烧结温度以及相应得到的材料热导率数据。可以看出, 选择不同的烧结助剂、不同的烧结温度, 得到的 AlN 的热导率差异很明显。因而, 烧结助剂的选择对制备高热导率 AlN 陶瓷尤为重要。

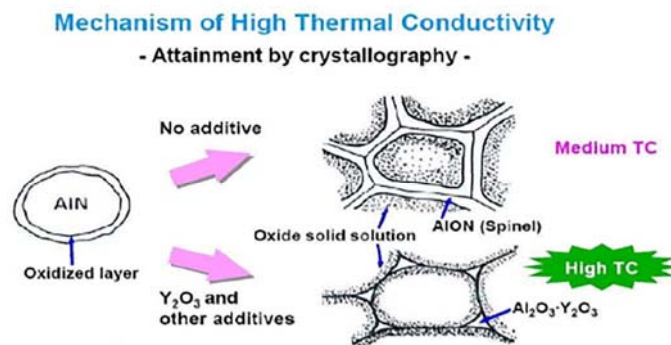


图 3 烧结助剂对 AlN 陶瓷热导率的影响机制^[9]

Figure 3 Illustration showing the effect of sintering additives on the thermal conductivity of AlN ceramics^[9]

表 2 无压烧结 AlN 陶瓷常用的烧结助剂种类、烧结温度及热导率

Table 2 Sintering aids, sintering temperature and thermal conductivity of pressureless sintered AlN ceramics

Sintering aids	Sintering temperature / °C	Thermal conductivity / $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	Reference
YF_3	1850	$210 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	[16]
$Dy_2O_3 + Li_2O + CaO$	1600	$163 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	[17]
$DY_2O_3 + CaF_2$	1650	$142 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	[18]
Y_2O_3	1850	$231 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	[19]
$Y_2O_3 + CaO + Li_2O$	1600	$135 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	[20]

表 3 制备 AlN 陶瓷常用的成型工艺^[21,23]Table 3 Common molding process for the preparation of AlN ceramics^[21,23]

Molding process	Advantage	Disadvantage
Dry pressing	Simple process; short cycle	Uneven force
Static pressure molding	Produce complex shape of products	High cost and low efficiency
Tape casting	High production efficiency; suitable for industrial production	Difficult to prepare products of complex shape
Powder injection molding	Suitable for the production of complex shapes; small precision parts	Complex process

1.3 AlN 陶瓷的成型工艺

AlN 陶瓷的成型方法有很多, 包括干压、等静压、流延成型及粉末注射成型等。根据不同的制备要求以及工艺流程难易程度, 需选择合适的成型方法。表 3 对 AlN 陶瓷几种常用成型技术的优缺点进行了简单的对比。

1.3.1 干压成型: 干压成型是在粉料加入少量的结合剂进行造粒, 然后将造粒后的粉料置于钢模中, 在压片机上加压形成一定形状的坯体。干压成型具有工艺简单、周期短、效率高等特点, 但是干压成型制备的坯体密度不均匀, 会产生开裂、分层等现象^[21]。

1.3.2 等静压成型: 等静压成型是将坯料装入弹性模具, 置于高压容器内利用高压液体介质传递压力对坯体加压^[21]。等静压成型可以生产形状复杂的 AlN 陶瓷, 成型压力高, 坯体密度高且均匀。但由于成本高、生产效率低, 等静压成型无法满足工业批量生产的要求。

Wadari 等^[22]以 YLiO₂ 和 CaO 为助烧剂, 采用等静压成型法制得坯体, 在 1600°C 烧结 6 h, 获得的 AlN 陶瓷密度高达 3.26 g/cm³, 热导率达 170 W·m⁻¹·K⁻¹。

1.3.3 流延成型: 流延成型是将 AlN 粉料、烧结助剂、粘结剂、溶剂混合均匀制成浆料, 成型时浆料从料斗下面流至载带上, 通过载带和刮刀的相对移动形成素坯膜^[21,23]。流延法只适宜制作片状材料, 无法实现 AlN 陶瓷复杂形状的成型。

吴音等^[24]以 Dy₂O₃ 和 B₂O₃ 为助烧剂, 采用流延成型工艺制成素坯, 并在 1650°C 下烧结 4 h 获得 AlN 基片, 其热导率高达 130 W·m⁻¹·K⁻¹。B₂O₃ 能以过渡液相的形式促进烧结, 而 Dy₂O₃ 在低温下具有较好的去除 AlN 晶格氧的能力。此外, Dy₂O₃ 与 B₂O₃ 能形成低共熔点 (1328°C), 并能溶解 AlN 表面的 Al₂O₃, 从而促进烧结过程进行

1.3.4 粉末注射成型: 粉末注射成型是一种新的成型工艺, 适合制作形状复杂、精度要求高的陶瓷材料。其基本过程为: 将 AlN 粉体与粘接剂按一定比例混合均匀, 经过造粒后在注射成型机上成型素坯, 再经过脱脂、烧结, 最终获得所需产品^[22]。

秦明礼等^[25]在注射压力为 60 MPa ~ 70 MPa、注射温度为 160°C ~ 170°C 条件下, 采用热脱脂方式脱胶, 制得了热导率达 232.4 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 AlN 陶瓷。

1.4 AlN 陶瓷的烧结技术

烧结过程是陶瓷制备的一个重要阶段, 直接影响陶瓷的显微结构如晶粒尺寸与分布、气孔率和晶界体积分数等。因此陶瓷的烧结技术成为制备高质量陶瓷的关键技术。

AlN 陶瓷常用的烧结技术有无压烧结、热压烧结、放电等离子烧结、微波烧结等。表 4 对 AlN 陶瓷几种常用烧结技术的优缺点进行了简单的对比。

表 4 制备 AlN 陶瓷常用烧结技术^[3,26-28,35]Table 4 Common sintering technology for the preparation of AlN ceramics^[3,26-28,35]

Sintering process	Advantage	Disadvantage
Pressureless sintering	Simple equipment; low cost	High Sintering temperature; low density of sintered body
Hot press sintering	Materials with high density and good performance	Not suitable for complex shape of the products
SPS sintering	Short sintering time; low sintering temperature	Not suitable for large size; high cost
Microwave sintering	High efficiency; energy saving	—

1.4.1 无压烧结: 无压烧结是 AlN 陶瓷烧结中最简单也是最常用的一种方法, 一般烧结温度在 1600°C ~ 2000°C 之间^[21]。

Liu 等^[26]以 YF₃-CaF₃ 为烧结助剂, 在氮气保护下 1650°C 烧结制得了热导率为 187 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 AlN 陶瓷。YF₃-CaF₃ 在烧结过程中与 Al₂O₃ 反应并形成第二相, 最终移动到晶界位置, 净化 AlN 晶格的同时促进了烧结体致密化, 从而提高 AlN 陶瓷的热导率。Watarai 等^[20]使用复合助剂 Y₂O₃、CaO 和 Li₂O, 在 1600°C 保温 2 h, AlN 烧结体体密度即达到 3.3 g/cm³; 保温 6 h 后, AlN 试样的热导率达到 135 W·m⁻¹·K⁻¹。在最终的 AlN 烧结体中并没有发现 Li₂O。这是因为: Li₂O 在低温下先与 AlN 粉体表面的 Al₂O₃ 形成过渡液相, 浸润晶粒, 从而有效地降低烧结温度; 而后, Li₂O 在 1300°C ~ 1600°C 挥发, 最终在陶瓷中不会引入更多的第二相, 是理想的低温无压烧结助剂。

1.4.2 热压烧结: 热压烧结是对装入模具的粉体同时加热加压, 使粉料处于热塑性状态, 从而产生两种特殊的传质过程, 即晶界滑移和挤压蠕变传质^[27]。这两种传质过程在普通烧结过程中基本是不存在的, 有助于颗粒的接触扩散和流动传质过程的进行, 从而降低烧结温度和气孔率。

黄小丽等^[28]以 Y₂O₃-CaF₂ 和 Y₂O₃-Li₂O 为助烧剂, 在流动氮气保护下, 在 25 MPa 压力、1650°C 保温 6 h 后炉冷, 分别制备出了密度和热导率分别为 3.276 g/cm³、196 W·m⁻¹·K⁻¹ 及 3.270 g/cm³、178 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 AlN 陶瓷。Jackson^[29]等以镧系氧化物为烧结助剂, 研究了热压烧结 AlN 陶瓷过程的动力学、热力学以及微观结构对陶瓷热导率的影响, 结果显示: 在 1850°C 保温 100 min 烧出的陶瓷热导率为 150 W·m⁻¹·K⁻¹ ~ 184 W·m⁻¹·K⁻¹; 而将保温时间延长到 1000 min 时, 得到的 AlN 陶瓷热导率超过了 200 W·m⁻¹·K⁻¹。

高压烧结可以称之为热压烧结的一种特殊形式, 它不同于常规热压烧结之处在于陶瓷坯体高温烧结时施加的外来压力更高, 一般要大于 1.0 GPa。在这样的高压下进行烧结, 不仅能够使材料迅速达到高致密度, 而且有可能使得晶体结构甚至原子、电子状态发生变化, 从而赋予材料在无压烧结或热压烧结工艺下所达不到的性能。

李小雷等^[30]在不添加烧结助剂的情况下, 用国产六面顶压机, 在 5.0 GPa、1300°C ~ 1800°C 下高压烧结制备了 AlN 陶瓷。结果表明, 1300°C 烧结 50 min 制备的 AlN 陶瓷相对密度达 94.8%, 1400°C 烧结 50 min 制备的 AlN 陶瓷相对密度达 97.9%。与传统工艺相比, 烧结温度降低了 300°C。

最近, Feng 等^[31]研究出一种新的烧结方式——振动热压烧结。它是在常规热压基础上加上一个振动部件, 使得烧结过程压力的施加具有一个振幅和频率。在振动压力作用下, 粉料颗粒更容易克服相互之间的摩擦力。他们在 1750°C 条件下制得了致密且热导率达 171 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 AlN 陶瓷。

1.4.3 放电等离子烧结: 放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 是一种利用脉冲电流产生的脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结的方法^[27]。它的优点在于快速升温

可以有控制晶粒的异常长大,但缺点是得到的产品尺寸小、形状简单,而且保温时间短。

Kobayashi 等^[32]使用复合助剂以及 SPS 烧结方式,在 1550°C 得到致密的 AlN 陶瓷。Nishimura 等^[33]采用 SPS 烧结方式,得到了热导率接近 $150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的陶瓷试样。黄林芸等^[34]使用 SPS 烧结,在 1700°C,以 Sm_2O_3 为助烧剂烧结试样相对密度为 99.33%,同时以 Y_2O_3 为助烧剂,相对密度达到 99.08%。这些研究表明,SPS 烧结可以快速烧结 AlN 陶瓷,而且可以在一定程度上降低烧结温度。

1.4.4 微波烧结:微波烧结是通过物质吸收微波的能量而进行自身加热,其加热过程在坯体整个体积内同时进行,升温迅速、温场均匀^[3]。此外,微波烧结本身也是一种活化烧结的过程,因此整个加热烧结的时间特别是高温反应期大大缩短^[35]。这些特点有利于提高致密化速度并可有效抑制晶粒生长,从而获得常规烧结方法无法实现的独特的性能和结构,因此具有良好的发展前景。

曾小锋等^[35]采用微波烧结,以 Y_2O_3 为助烧剂,在 1720°C 保温 120 min 快速烧结获得了致密的 AlN 陶瓷。与传统烧结相比,AlN 陶瓷的微波烧结效率高,节能优势明显。

1.5 AlN 陶瓷制备技术中存在的主要困难

目前,AlN 陶瓷的研究虽然已经取得了可喜的成绩,但要实现工业化、经济环保的生产目标,还有许多技术难题需要去解决。总的说来,AlN 陶瓷制备技术的发展主要面临以下几个难点:(1) AlN 陶瓷的烧结助剂种类有限,而且使用单一的助剂很难得到致密陶瓷,多元助剂影响复杂,目前通常使用的助剂还不能制备出综合性能良好的 AlN 陶瓷,新的助剂尚未有大的突破;(2) AlN 的烧结温度高,常规烧结炉难以达到烧结温度要求;(3) 各种复杂形状以及大尺寸的 AlN 陶瓷制备技术尚不完善;(4) AlN 陶瓷常采用热压或等离子体放电烧结方式,造成生产成本低,实现大规模工业化难度较大。因此,关于 AlN 陶瓷制备技术的研究仍然是任重道远。

2 AlN 陶瓷的特性及应用

AlN 具有优良的综合性能(以其高热导率最为显著),被广泛用于电子、机械等各个方面。由于 AlN 很难烧结,各国科研工作者通过添加助烧剂的方法等制备出致密化的 AlN 陶瓷,并对其热导率、电阻率、介电性能、光学性能等性能进行了深入研究。

2.1 热导率

AlN 的理论热导率高达 $320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,是 Al_2O_3 的 5~10 倍。其热膨胀系数与 Si 的热膨胀系数相匹配,是高功率电子陶瓷基板的理想材料^[36,37]。在电子行业中,传统的 Al_2O_3 越来越难满足大规模集成电路的要求,高热导率 AlN 陶瓷有望代替 Al_2O_3 担此重任。

Qiao 等^[38]以 CaF_2 和 Y_2O_3 为助烧剂,在 1650°C 无压烧结得到体密度为 $3.26 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、热导率为 $148 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 AlN 陶瓷。烧结过程中, CaF_2 、 Y_2O_3 和 Al_2O_3 反应生成 Ca-Al-O、Y-Al-O、Ca-Y-Al-O 等第二相,同时低熔点的 CaF_2 浸润晶粒促进致密化。图 4 示出了他们在 1650°C 无压烧结 1 min 后所制得的 AlN 陶瓷的显微结构形貌,其中图 4(a) 所示样品的助烧剂为 CaF_2 ,图 4(b) 所示样品的助烧剂为 CaF_2 和 Y_2O_3 。可以看出,只有一种烧结助剂的样品在 1650°C 时晶粒处于润湿状态,气孔明显;而添加复合助剂的样品在同样的条件下晶粒生长完整,气孔明显减少。

表 5 列出了一些研究中所报道的采用不同助烧剂、不同烧结方法在不同温度下制得的 AlN 陶瓷的相对密度和电导率数据。可以看出,添加适当的烧结助剂有助于在低温下烧结出致密的 AlN 陶瓷(如采用 SPS 烧结,在 1650°C 保温 10 min 即可获得致密的 AlN 陶瓷);而提高烧结温度,热导率也随之提高。

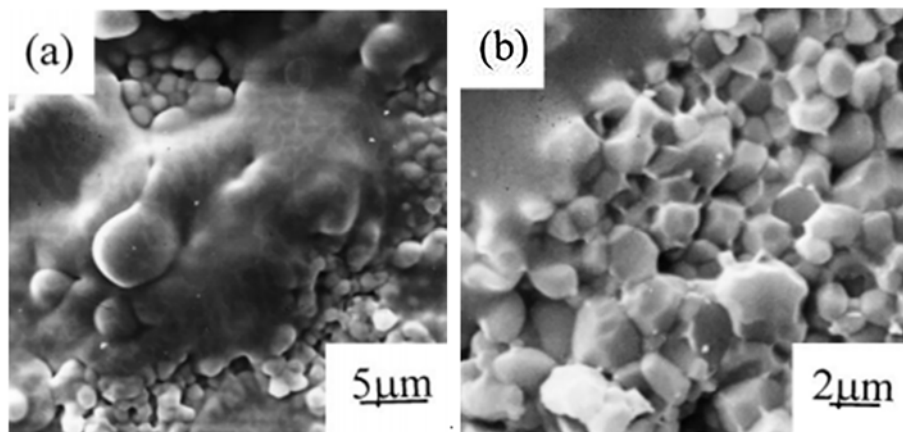


图 4 1650°C 无压烧结 1min 后获得的 AlN 陶瓷的显微结构形貌^[38]:
(a) 助烧剂为 CaF₂; (b) 助烧剂为 CaF₂ 和 Y₂O₃

Figure 3 Microstructures of AlN ceramics pressureless sintered at 1650°C for 1min:
(a) CaF₂ as additive; (b) CaF₂ + Y₂O₃ as additives^[38]

表 5 以不同的烧结助剂和烧结方式制备的 AlN 陶瓷的相对密度及热导率

Table 5 Relative density and thermal conductivity of AlN ceramics prepared with different sintering aids and sintering methods

Sintering aids	Sintering method	Relative density / %	Thermal conductivity / W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	Reference
CaF ₂ + Y ₂ O ₃	1650°C Pressureless sintering	99	148	[38]
Sm ₂ O ₃	1950°C Hot press sintering	100	246	[33]
CaF ₂	1800°C SPS sintering	95	129	[39]
Y ₂ O ₃ +CaO+B	1650°C SPS sintering 10min	99	90	[32]

2.2 电阻率

AlN 陶瓷在室温下具有良好的电绝缘性 (室温电阻率为 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$), 可以用作半导体基板材料和电子元器件的封装材料^[3-4,37]。但是, 为了使 AlN 陶瓷在电子行业有更广泛的应用, 必须控制它的电阻率, 高电阻率 AlN 陶瓷适用于电子基板和封装材料, 低电阻率 AlN 陶瓷用于半导体器件^[40]。

Yoshikawa 等^[41]以 Sm₂O₃ 助烧剂, 在 1700°C ~ 1900°C 温度范围内烧结 AlN 陶瓷, 得到的 AlN 陶瓷室温下电阻率为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。他们认为, 在烧结温度高于 1800°C 时, 在原料中加入 1.0 wt% ~ 2.9 wt% 的 Sm₂O₃ 会形成 Sm-β-氧化铝液相, 这一液相的电阻率比材料的体电阻率低, 从而导致材料总电阻率降低。Sakai 等^[42]以 0.1 wt% ~ 0.5 wt% Y₂O₃ 为助烧剂, 制得的 AlN 陶瓷在室温下的电阻率为 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 。他们发现, 在添加含量范围内, Y₂O₃ 含量越高, AlN 陶瓷的电阻率越高, 而烧结温度越低, 体电阻率越低。Lee 等^[43]在 1900°C 无压烧结 AlN 陶瓷, 以 3 wt% CaF₂ 为烧结助剂, 通过添加 Al₂O₃ 来控制电阻率的大小。他们发现添加的 Al₂O₃ 在晶界处形成无定形相, 可以增加晶界的电阻率。添加少量的 Al₂O₃ 可以有效地和烧结助剂反应而促进液相烧结, 同时提高 AlN 陶瓷的热导率。如果 Al₂O₃ 含量过高且固溶到 AlN 晶粒内, 导致氧缺陷含量增加, 则会降低 AlN 陶瓷的热导率。

2.3 光学特性

透明 AlN 陶瓷可用于光学器件, 如用来制造光和电磁波的高温窗口及耐热涂层^[23]。

Nishimura 等^[33]以 CaF_2 为助烧剂, 在 1600°C 以 SPS 方式烧结制得了光透过率为 54.7% 的 AlN 透明陶瓷。Xiong 等^[11]以 CaF_2 为助烧剂, 在 1850°C 热压烧结得到了透明 AlN 陶瓷。Kuramoto 等^[37]则以 CaO 为烧结助剂, 在 $1600^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 制得了 AlN 透明陶瓷, 在可见光下光透过率达到 70% ~ 80%。目前国内对于 AlN 透明陶瓷的研究并不多。

2.4 介电性能

在高功率微波管中, 高热导率 AlN 陶瓷可作螺旋线行波管的输能窗和夹持杆、耦合腔行波管的损耗纽扣^[8]。输能窗的作用是把行波管内部产生的能量送到外波导或者外部谐振腔, 而夹持杆的主要作用是方便行波管内部螺旋管的装卸, 并作为桥梁把螺旋管内部产生的热量传递到外部金属壳散发出去。因此理想的输能窗和夹持杆应具有介电常数低、介电损耗小、热导率高、机械性能好等特性。通过调整损耗纽扣的谐振频率, 可以对耦合腔行波管中某些容易产生自激振荡的频率点上的微波功率进行选择性的衰减。

Zulfeqar 等^[44]研究了以 CaO 为助烧剂制备的 AlN 陶瓷的介电性能, 发现在高于 450 K 时, 介电常数和损耗随温度和频率急剧增大, 频率越低, 介电常数和损耗的变化越明显。Kume 等^[45]研究了 MgO 作为助烧剂对 AlN 陶瓷介电损耗的影响, 他们发现在掺杂范围内, 随着 MgO 含量的增加, 样品损耗减小。Kume^[46]同时还研究了 Y_2O_3 作为助烧剂对 AlN 损耗的影响, 发现借助于退火工艺可以有效降低损耗。进而, Kume^[47]发现添加剂 ZrO_2 含量对 AlN 的损耗影响较大, 当其含量超过 0.1 mol% 时会导致损耗变大。Zhao 等^[48]以 CaF_2 为助烧剂, 在 $1750^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 热压烧结 AlN , 他们发现随烧结温度的升高, 样品的介电常数和损耗减小, 而随 CaF_2 含量增加, 介电常数增大, 损耗减小。

AlN 陶瓷还可作为微波衰减材料用于大功率微波电真空器件中。为实现衰减材料的高衰减量, 要求衰减材料的介电常数高且虚部可控。为实现这一目的, 研究人员通常在绝缘且热导率高的基体材料中均匀掺入起微波衰减作用的导电金属颗粒, 以有效提高金属-介质复合材料的介电性能。 AlN 陶瓷在高频下具有较高的介电常数 (在 $f=2.4\text{GHz}$ 时, $\epsilon_r=8.1$) 和热导率, 适合用作微波衰减材料^[49-51]。

张艳等^[49]以 AlN 和 Mo 为原料, 采用 SPS 烧结技术制备了 AlN-Mo 复合衰减材料, 研究了提高渗流阈值的方法和影响复合陶瓷介电性能的因素, 发现复合陶瓷的介电常数、损耗随 Mo 含量的增加而增大。于红等^[51]以氮化铝和钼为原料、 CaF_2 为烧结助剂, 在氮气气氛下无压烧结 AlN-Mo 复合陶瓷, 发现渗流阈值在 Mo 含量为 23% 附近。王江源等^[52]以 AlN 和 W 为原料, 采用 SPS 烧结技术, 在 $1400^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 条件下制备 AlN-W 复合陶瓷, 研究表明, 选择粒径较小的 AlN 粉末并增加烧结保温时间, 有利于提高复合陶瓷对微波的衰减性能。

2.5 其他特性

AlN 陶瓷材料具有优异的耐腐蚀性能, 可被熔融铝浸润, 但不会与后者发生化学反应。此外, 它还能与其他许多金属在高温下共存, 因此是优良的坩埚材料, 也可用作腐蚀性物质的容器和处理器。

为了充分发挥高导热 AlN 陶瓷材料的优势, 可以通过制备 AlN 复相陶瓷, 拓展它在其他方面的应用^[7,8]。

Jin 等^[53]以 Y_2O_3 为烧结助剂, 以热压的烧结方式, 在 1850°C 制得 AlN/BN 复相陶瓷, 发现随着 BN 含量的增加, 材料机械性能显著加强。Kim 等^[54]在 1950°C 热压烧结制备的 SiC-AlN 复相陶瓷, 密度达到 99.9%, 同时在复相材料中, SiC 相的电导率可以被有效控制。他们认为, 由于 SiC 陶瓷具有良好的机械性能而电绝缘性能较差, 因此结合 SiC 和 AlN 可制得性能优良的复合陶瓷材料。

尽管 AlN 陶瓷的机械性能相对较差, 但是目前也有一些关于机械性能文献报道。Lee 等^[55]以 CaZrO_3 和 Y_2O_3 为助烧剂, 在 $1500^\circ\text{C} \sim 1700^\circ\text{C}$ 两步无压烧结 AlN 陶瓷, 在 1500°C 实现了烧结致密。

他们发现, 两步烧结的方式可以抑制晶粒生长, 增加热导率, 且因晶粒小而抗弯强度好。在 1550°C 烧结, AlN 陶瓷的抗弯强度达到 630 MPa。Li 等^[56]以 CeO₂ 和 Y₂O₃ 为助烧剂, 在 1700°C 真空热压烧结 AlN 陶瓷, 得到的陶瓷抗弯强度、断裂韧性、维氏硬度、热导率、致密度分别为 387.9 MPa、12.68 GPa、3.34 MPa^{m^{1/2}}、168.3 W·m⁻¹·K⁻¹、99.59%。此外, Zhan 等^[57]以 CaO 和 Y₂O₃ 为助烧剂在 1700°C 致密烧结 AlN 陶瓷, 得到的抗弯强度为 373.7 MPa。

3 目前面临的科学问题

目前, 在高性能 AlN 陶瓷研究中有以下问题需要重点解决:

(1) 氮化物的微观结构与其性能间的制约规律 (比如真空环境下氮气分压与材料结构间的影响规律、AlN 陶瓷电阻率及介电性能的调控机理及其实现方法等) 需要一个理论指导体系;

(2) 在相对较低的温度下实现 AlN 陶瓷的致密化烧结需要提出新的陶瓷制备技术、寻找新的烧结助剂、改进烧结工艺等;

(3) 以 AlN 陶瓷做为基体制备复相材料时, 如何消除其与传统半导体硅、氮化镓材料之间的晶格失配、如何减小不同种类材料间的应力?

(4) AlN 基复合陶瓷的开发与应用拓展包括晶须增强型 AlN 复合陶瓷、AlN-金属陶瓷、AlN 梯度复合陶瓷的研究仍需进一步深入。

从性能、制备工艺以及成本方面考虑, 为了改善 AlN 陶瓷的性能, 不同的烧结工艺得到了应用。虽然制备出的 AlN 陶瓷性能有所提高, 但是先进的设备也增加了生产的成本, 限制了其工业化。相比烧结工艺, 以往的研究对烧结前的工艺过程关注相对较少。如前文所述, AlN 粉料性能的好坏直接影响这 AlN 陶瓷的性能, 目前高质量的 AlN 粉料制备工艺已经很成熟, 但是 AlN 在储存的过程中易水解而导致粉料活性降低。如果在成型烧结前对 AlN 粉料进行特殊处理, 减少杂质 (尤其是杂质氧), 恢复活性, 则显然有利于后续的烧结。因而找到一种高效且低成本的原料处理方法也应该是未来研究的方向之一。此外, 目前研究成型过程对 AlN 陶瓷性能一些的工作也不够深入。

在性能研究方面, 对 AlN 陶瓷的热导率、低频介电性能、机械性能研究很多, 但是对其电阻率、光学性能以及高频介电性能的研究还很少。如果能够调控 AlN 陶瓷的电阻率, 具有低电阻率的 AlN 陶瓷作为陶瓷基底代替单晶 Si 用于制作半导体器件将大大降低制作成本。高频介电性能的研究有利于 AlN 陶瓷在高频高温器件方面的应用。

综上所述, AlN 陶瓷将朝着烧结温度低、热导率高、力学性能好、生产成本低的方向发展。AlN 陶瓷正面临着前所未有的良好发展机遇, 必将成为 21 世纪高端陶瓷材料研发的重点。

参考文献

- [1] 朱志斌, 郭志军, 刘英, 等. 氧化铝陶瓷的发展与应用[J]. 陶瓷, 2003, (1): 5-8.
- [2] 李文芳, 黄小忠, 杨兵初, 等. 氧化铍陶瓷的应用综述[J]. 轻金属, 2010, (2): 20-23.
- [3] 李友芬, 刘伟伟, 张麟宁. AlN 陶瓷烧结技术研究进展[J]. 现代陶瓷技术, 2006, (1): 28-31.
- [4] 秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 氮化铝陶瓷研究和发展[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31 (1): 8-12.
- [5] SLACK GA, McNELLY TF. Growth of high purity AlN crystal growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1976, 34: 263-267.
- [6] 周和平, 刘耀诚, 吴音. 氮化铝陶瓷的应用与研究[J]. 硅酸盐学报, 1998, 26 (4): 517-522.
- [7] 秦明礼, 曲选辉, 黄栋生, 等. 氮化铝 (AlN) 陶瓷的特性、制备及应用[J]. 陶瓷工程, 2000, (4): 39-42.

- [8] 李清涛, 吴清仁, 孙创奇, 等. 高热导率 AlN 陶瓷材料制备与应用进展[J]. 陶瓷学报, 2007, 28 (1): 57-63.
- [9] 刘志平. 氮化铝陶瓷及其表面金属化研究[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2008.
- [10] 杨清华. 低温烧结高热导氮化铝陶瓷及其热传导性能研究[D]. 浙江: 中国计量学院硕士学位论文, 2012.
- [11] XIONG Y, WANG H, FU ZY. Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF₂ additive [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33: 2199-2205.
- [12] 杨清华, 王焕平, 徐时清. 氮化铝粉体制备的研究及展望[J]. 陶瓷学报, 2010, 31 (4): 651-657.
- [13] 林健凉, 曲选辉, 黄栋生, 等. AlN 陶瓷粉末制备方法特点和进展[J]. 功能材料, 2001, 32 (6): 576-579.
- [14] 梁秀红, 梁广川, 梁金生. 氮化铝陶瓷基片热导率的理论分析[J]. 河北工业大学学报, 1999, 28(2): 20-24.
- [15] 袁文杰, 李晓云, 丘泰. 高热导率氮化铝陶瓷的研究进展[J]. 材料导报 A, 2013, 27 (4): 43-45.
- [16] JARRIGE J, LECOMPTE JP, MULLOT J, et al. Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 1891-1895.
- [17] LIU YC, ZHOU HP, WU Y, et al. Improving thermal conductivity of aluminum nitride ceramics by refining microstructure [J]. Materials Letters, 2003, 43: 114-117.
- [18] DU XL, QIN ML, FARID A, et al. Study of rare-earth oxide sintering aid systems for AlN ceramics [J]. Material Science and Engineering A, 2007, 460-461: 471-474.
- [19] DU XL, QIN ML, SUN Y, et al. Structure and thermal conductivity of powder injection molded AlN ceramic [J]. Advanced Powder Technology, 2010, 21: 431-434.
- [20] WATARI K, VALECILLOS MC, BRITO ME, et al. Densification and thermal conductivity of AlN doped with Y₂O₃, CaO, and Li₂O [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79 (12): 3103-108.
- [21] 李保平. AlN 陶瓷低温烧结制备与性能研究[D]. 山东: 济南大学硕士学位论文, 2009
- [22] WATARI K, HWANG HJ, TORIYAMA M, et al. Low-temperature sintering and high thermal conductivity of YLiO₂-doped AlN ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79 (7) 1979-1981.
- [23] 燕东明, 高晓菊, 刘国玺, 等. 高热导率氮化铝陶瓷研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30 (3): 602-607.
- [24] 吴音, 缪卫国, 周和平. 流延法制备低温烧结的高热导率 AlN 基片[J]. 无极材料学报, 1996, 11 (4): 606-610.
- [25] 秦明礼, 曲选辉, 黄化, 等. 高热导率氮化铝陶瓷的粉末注射成型技术[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14 (5): 343-346.
- [26] LIU YC, ZHOU HP, QIAO L. Low temperature sintering of aluminum nitride ceramic with YF₃-CaF₂ binary additive [J]. Journal of Materials Science Letters, 1999, 18(9) 703-704.
- [27] 张晓荣, 范桂芬, 汤艳琴, 等. 钇铝石榴石 (YAG) 透明激光陶瓷的研究进展[J]. 材料导报. 2014, 28 (11): 123-128.
- [28] 黄小丽, 胡晓青. 氮化铝陶瓷的低温烧结研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29 (4): 15-17.
- [29] JACKSON TB, VIRKAR AV. High-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics: the effect of thermodynamic, kinetic, and microstructural factors [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80 (61): 421-435.
- [30] 李小雷, 马红安, 郑友进, 等. 无助剂 AlN 陶瓷的高压烧结制备及热导率[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36 (2): 215-219.
- [31] FENG B, ZHOU Y, PENG C, et al. Vibration assisted hot-press sintering of AlN ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2015, 98 (6): 1711-1713.
- [32] KOBAYASHI R, OHISHI K, TU R, et al. Sintering behavior, microstructure, and thermal conductivity of dense AlN ceramics processed by spark plasma sintering with Y₂O₃-CaO-B additives [J]. Ceramics

- International, 2015, 41: 1897–1901.
- [33] NISHIMURA T, HIROSAKI N. Electric current assisted sintering of AlN ceramics: thermal conductivity and transparency [J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2014, 113 (2): 89–93.
- [34] 黄林芸, 李晨辉, 柯文明, 等. 稀土氧化物对 SPS 烧结 AlN 陶瓷电性能的影响[J]. *无机材料学报*, 2015, 30 (3): 267–271.
- [35] 曾小锋, 彭虎, 钱端芬, 等. 微波烧结 AlN 陶瓷的初步研究[J]. *硅酸盐通报*, 2005, (3): 29–32.
- [36] WERDECKER W, ALDINGER F. Aluminum nitride: an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits [J]. *IEEE Transactions on Components Hybrids & Manufacturing Technology*, 1984, 7 (4): 399–404.
- [37] KURAMOTO N, TANIGUCHI H, ASO I. Translucent AlN ceramic substrate [J]. *IEEE Transactions on Components Hybrids & Manufacturing Technology*, 1986, 9 (4): 386–390.
- [38] QIAO L, ZHOU HP, XUE H, et al. Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23: 61–67.
- [39] KHOR KS, CHENG KH, YU LG, et al. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride [J]. *Material Science and Engineering A*, 2003, 347: 300–305.
- [40] HE XL, YE F, ZHANG HJ, et al. Study of rare-earth oxide sintering additive systems for spark plasma sintering AlN ceramics [J]. *Material Science and Engineering A*, 2010, 527: 5268–5272.
- [41] YOSHIKAWA J, KATSUDA Y, YAMADA N, et al. Effects of samarium oxide addition on the phase composition, microstructure, and electrical resistivity of aluminum nitride ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (12): 3501–3506.
- [42] SAKSI H, KATSUDA Y, MASUDA M, et al. Effect of adding Y_2O_3 on the electrical resistivity of aluminum nitride ceramic [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 1164 [4]: 556–517.
- [43] LEE HK, LEE HM, KIM HK. AC impedance spectroscopy of CaF_2 -doped AlN ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(3): 805–810.
- [44] ZULFEQUAR M, KUMAR A. Dielectric behavior of hot-pressed AlN ceramic: effect of CaO additive [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1989, 136 (4): 1099–1102.
- [45] KUME S, YASUOKA M, OMURA N, et al. Effects of MgO addition on the density and dielectric loss of AlN ceramics sintered in presence of Y_2O_3 [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 2791–2794.
- [46] KUME S, YASUOKA M, OMURA N, et al. Effects of annealing on dielectric loss and microstructure of aluminum nitride ceramics [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (11): 3229–3231.
- [47] KUME S, YASUOKA M, OMURA N, et al. Effect of zirconia addition on dielectric loss and microstructure of aluminum nitride ceramics [J]. *Ceramics International*, 2007, 33: 269–272.
- [48] ZHAO HY, WANG WM, FU ZY, et al. Thermal conductivity and dielectric property of hot-pressing sintered AlN–BN ceramic composites [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 105–109.
- [49] 张艳, 马会娜, 杨志民, 等. AlN–Mo 复合陶瓷的介电性能研究[J]. *材料导报*, 2008, 22(12): 129–131.
- [50] 马会娜, 杨志民, 杜军. 氮化铝/导电颗粒复合微波衰减陶瓷的研究现状[J]. *材料导报*, 2008, 22 (4): 5–9.
- [51] 于红, 杨志民. 导电颗粒 Mo 对 AlN/Mo 复合陶瓷性能的影响[J]. *稀有金属*, 2010, 34 (3): 378–382.
- [52] 王江源, 贾贤, 贾成厂, 等. AlN–W 复合陶瓷的微波损耗研究[J]. *粉末冶金工业*, 2012, 22 (1): 43–47.
- [53] JIN HY, WANG W, GAO JQ, et al. Study of machinable AlN/BN ceramic composites [J]. *Materials Letters*, 2006, 60: 190–193.
- [54] KIM KJ, KIM YW, LIM KY, et al. Electrical and thermal properties of SiC–AlN ceramics without sintering additives [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 2715–2721.
- [55] LEE HM, KIM DK. High-strength AlN ceramics by low-temperature sintering with $CaZrO_3$ – Y_2O_3

