

热压烧结工艺对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2021.03.011

唐少炎¹ 胡文俏¹
胡木林²

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 华中科技大学
材料学院
湖北 武汉 430000

摘要: 以直接氮化法制备的 AlN 粉体为原材料, 添加质量分数为 5% 的 Y_2O_3 做烧结助剂, 采用热压烧结工艺制备 AlN 陶瓷。研究烧结温度和压力对 AlN 陶瓷显微结构、相对密度和热导率的影响。结果表明: 随着烧结温度的升高, AlN 陶瓷的晶粒长大, 第二相逐渐增多, 热导率和相对密度均为先增大后减小; 随着压力的增大, AlN 陶瓷的晶粒逐渐细小, 气孔率减少, 热导率和相对密度都显著增大。确定 AlN 陶瓷的最优烧结条件如下: 温度为 1800 °C, 压力为 50 MPa。

关键词: 氮化铝陶瓷; 烧结温度; 烧结压力; 热导率; 相对密度

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2021)03-0064-07

引文格式: 唐少炎, 胡文俏, 胡木林. 热压烧结工艺对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响 [J]. 包装学报, 2021, 13(3): 64-70.

1 研究背景

AlN 陶瓷不仅具有密度低、比强度高、无毒性的特点, 而且还拥有优良的热学性能和电学性能。如: 优异的热传导性 (热导率理论值为 320 W/(m·K)), 低介电常数 (1 MHz 下约为 8), 良好的电绝缘性 (体积电阻率大于 $10^{12} \Omega \cdot m$)^[1-2]。AlN 陶瓷因其良好的综合性能在很多领域得到了广泛应用, 以氮化铝制备的陶瓷基片和电子封装材料已经占据了半导体基片及封装领域的大部分市场。所以 AlN 陶瓷受到了学者们的广泛关注。

高热导率是 AlN 陶瓷最突出的性能之一, 而制备高热导率 AlN 陶瓷的关键在于控制 AlN 陶瓷当中氧杂质的含量和晶界相的分布^[3]。其中对晶界相分布及含量的控制主要集中在烧结过程中, 所以对 AlN 陶瓷烧结工艺的研究十分重要。当前 AlN 陶瓷烧结的工艺主要有: 常压烧结、高压烧结、微波烧结、放

电等离子烧结、热压烧结等。

A. V. Virkar 等^[4]以氧化钇作为烧结助剂, 采用常压烧结, 在 1850 °C 下烧结 1000 min 后, 获得了密度为 3.31 g/cm³、热导率高达 232 W/(m·K) 的 AlN 陶瓷。但是它的烧结温度太高且保温时间太长, 大大地增加了生产成本。

李小雷^[5]在未添加烧结助剂的前提下, 采用高压烧结工艺, 在温度为 1800 °C、压力为 5.0 GPa、保温时间为 50 min 的条件下烧结, 得到了热导率达到 107.6 W/(m·K) 的 AlN 陶瓷。但是高压烧结工艺对设备的要求极为苛刻, 生产成本很高。

卢斌等^[6]在不添加任何烧结助剂的前提下, 采用微波烧结工艺, 使用氮化铝微粉, 在烧结温度为 1700 °C、保温 2 h 的条件下, 制备了相对密度高达 99.7% 的 AlN 陶瓷。但微波烧结在操作过程中很难控制温度, 容易发生局部过热, 难以保证烧结体的密度均匀性。

收稿日期: 2021-03-26

作者简介: 唐少炎 (1962-), 男, 湖南湘潭人, 湖南工业大学教授, 主要从事印刷技术及印刷材料研究,

E-mail: hsjpp@126.com

杨东升^[7]采用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 工艺, 添加氧化钇作为烧结助剂, 在 1700 °C 下, 保温 5 min 就获得了高致密的 AlN 陶瓷, 很大程度上降低了烧结温度, 减少了保温时间。但遗憾的是只在低温下进行烧结, 导致 AlN 陶瓷的热导率较低。

匡加才等^[8]采用热压烧结工艺, 添加混合烧结助剂, 在 1750 °C、压力为 35 MPa、保温 2 h 的烧结条件下, 获得了相对密度高达 98.8%、热导率为 95 W(m·K) 的 AlN 陶瓷。相比常压烧结, 该烧结工艺在烧结温度和保温时间上都有很大程度的降低, 制备的烧结体的致密度较高, 且热导率与高压烧结工艺下制备的烧结体相差不多。

综上所述, 与其他烧结工艺相比, 热压烧结对设备的要求相对比较宽松, 且能精准控制烧结温度, 保温时间又远少于常压烧结。即在适当的烧结温度、压力和保温时间下可制备出致密度好且热导率较高的 AlN 陶瓷。因此本研究采用热压烧结工艺, 以 Y₂O₃ 为烧结助剂制备 AlN 陶瓷。并讨论烧结温度和烧结压力对 AlN 陶瓷显微结构、相对密度和热导率的影响, 以期能找到用较低生产成本, 制备出较高热导率 AlN 陶瓷的热压烧结工艺。

2 实验

2.1 主要原材料和仪器设备

1) 原材料

纯氮化铝粉体, 日本东洋铝业公司用直接氮化法工艺生产, 该粉体的显微结构如图 1 所示。从图中可以看出, AlN 粉体颗粒基本呈球状, 粒径较小、品质良好。Y₂O₃ 粉末, 国药集团化学试剂有限公司生产。

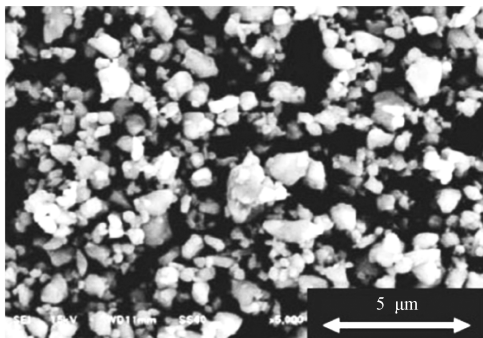


图 1 AlN 粉体的 SEM 图

Fig. 1 SEM fractographs of AlN powder

2) 仪器设备

实验所用的主要仪器和设备如表 1 所示。

表 1 主要实验仪器和设备

Table 1 Main experimental equipment

仪器与设备	型号	生产厂家
电子天平	FA2004	上海浦春计量仪器有限公司
行星式球磨机	PM2L	卓的仪器设备有限公司
马弗炉	SX-4-16	北京市永光明医疗仪器有限公司
研磨抛光机	FORCIPOL 102	METKON (美康) 公司
真空热压烧结炉	SRYL-2100H	上海钜晶精密仪器制造有限公司
扫描电子显微镜	Sigma300	卡尔蔡司光学 (中国) 有限公司
激光热导分析仪	LFA-427	德国耐驰仪器制造有限公司

2.2 实验过程

1) AlN 陶瓷样品的制备

首先, 将纯 AlN 粉末与质量分数为 5% 的烧结助剂 Y₂O₃, 以及一定含量的有机增塑剂一起放入行星式球磨机中研磨, 其中研磨介质为无水乙醇, 球磨球的材质选用氧化锆。然后将球磨完的混合物料置于 80~100 °C 的烘箱中烘干, 将烘干后的混合粉末倒入氧化锆烧杯, 并置于马弗炉中, 在空气氛围中升温至 600 °C 并保温 2 h 进行排胶, 待温度降至室温后, 将其取出装入石墨模具中。为防止陶瓷烧结后粘在石墨模具中无法取出, 先用 1 mm 的碳纸在内衬内部包裹一层, 再放入粉料。先在 40 MPa 的压力下施压 10 min, 将粉体预压成型; 然后以 10 °C /min 的升温速率加热, 升温一段时间后开始以 0.4 MPa/min 的升压速率加压, 保证温度升至设定最高温度时压力正好升至设定最大压力; 再同时保温保压 2 h, 烧结得到 AlN 陶瓷烧结体。烧结条件设定如下: 压力为 30~50 MPa, 温度为 1700~1900 °C。

2) AlN 陶瓷样品的密度测算

先将 AlN 陶瓷样品表面打磨干净, 在其表面均匀涂抹一层凡士林以防止测试过程中液体进入 AlN 陶瓷表面气孔中。然后放在电子天平上, 称取其干质量 (m_1); 将样品完全浸没于无水乙醇中, 称取其浮质量 (m_2); 再将样品从无水乙醇中取出, 称取其湿质量 (m_3)。最后, 将以上数据代入公式 (1) 中, 求取样品的实际密度。

$$\rho = m_1 \times \rho_0 / (m_3 - m_2), \quad (1)$$

式中: ρ_0 为无水乙醇的密度, 实验中取 0.79 g/cm³。

样品的相对密度可表示为

$$D = \rho / \rho_{th} \times 100\%, \quad (2)$$

式中, ρ_{th} 为 AlN 陶瓷的理论密度, 一般取值 3.26 g/cm^3 。

3) AlN 陶瓷样品的显微结构观察

将 AlN 陶瓷样品从中间断开, 用超声清洗后烘干, 用卡尔蔡司光学(中国)有限公司生产的 Sigma300 扫描电子显微镜对陶瓷断面形貌进行分析。

4) AlN 陶瓷样品的热导率测算

将 AlN 陶瓷样品的表面磨制光滑, 并加工成 $\Phi 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的小圆片。利用激光热导分析仪, 采用激光法直接测量出样品的热扩散系数 α , 再由公式(3)计算出样品的热导率 λ 。

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p, \quad (3)$$

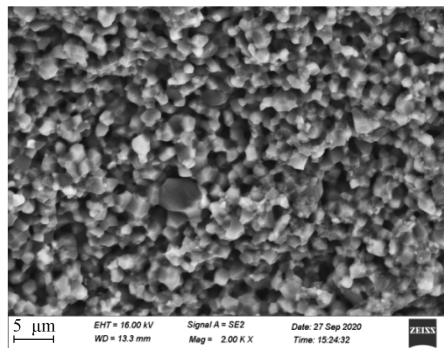
式中, C_p 为样品的比热容, 本实验中取值 $0.730 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 。

3 结果与讨论

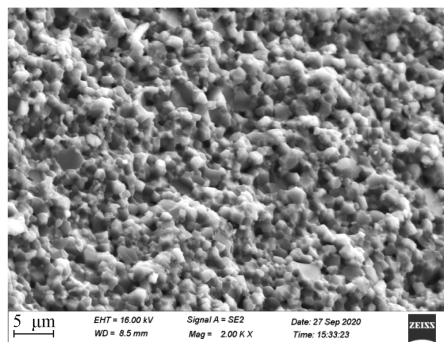
3.1 烧结条件对 AlN 陶瓷显微结构的影响

3.1.1 烧结温度对 AlN 陶瓷显微结构的影响

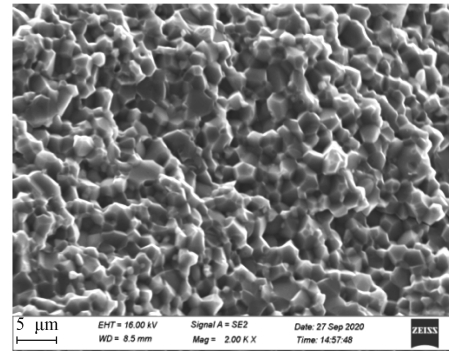
在烧结压力为 40 MPa , 烧结温度不同 ($1700 \sim 1900 \text{ }^\circ\text{C}$) 的条件下, 制备的 AlN 陶瓷断面形貌如图 2 所示。



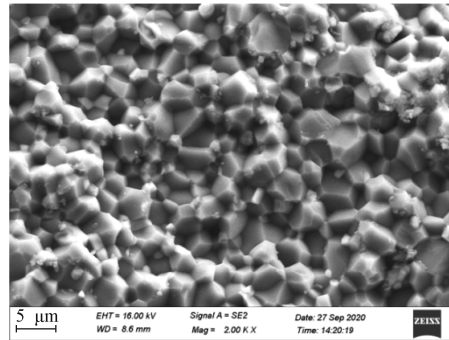
a) $1700 \text{ }^\circ\text{C}$



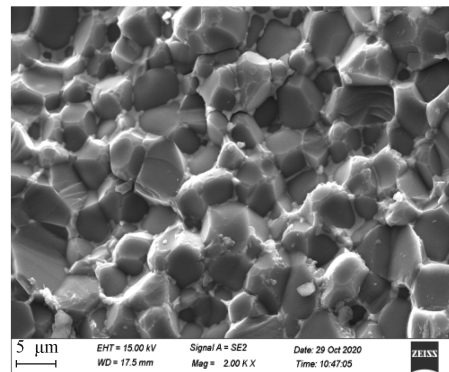
b) $1750 \text{ }^\circ\text{C}$



c) $1800 \text{ }^\circ\text{C}$



d) $1850 \text{ }^\circ\text{C}$



e) $1900 \text{ }^\circ\text{C}$

图 2 不同烧结温度下 AlN 陶瓷的断口形貌

Fig. 2 Fracture morphology of AlN ceramics at different sintering temperatures

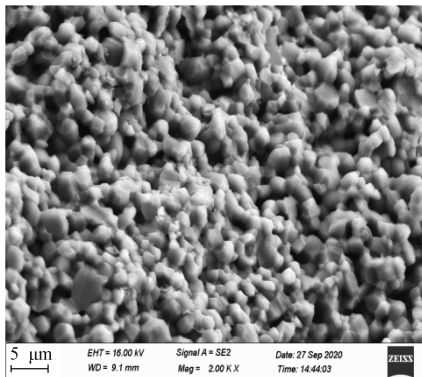
从图 2 可以看出, 随着烧结温度的升高, AlN 晶粒长大, 晶粒形状也从圆形或椭圆形逐渐变成多边形。该变化的主要原因: 一是温度升高使原子在 AlN 晶粒内部及沿晶界的扩散能力增强^[9], 即体积和晶界扩散能力增强, 致使 AlN 晶粒变大变饱满; 二是烧结助剂 Y_2O_3 与 AlN 表面附着的 Al_2O_3 反应生成的液相钇铝酸盐增加, 促进了 AlN 晶粒的生长发育。比较图 2a 与 2d 还可以看出, 随着烧结温度的升高,

AlN 陶瓷的气孔率呈减少趋势。该变化的主要原因是, 随着温度的升高, 液相逐渐增多, 促进了 AlN 颗粒之间的结合, 也填补了 AlN 颗粒间的孔隙。此外, 从图 2 中还可以发现, 随着温度的升高, AlN 晶粒周围的第二相增多且不断向晶界移动, 尤其当烧结温度为 1850 °C 时 (图 2d), 第二相多收缩于三角晶界处。其主要原因, 是温度的提升促进了 Y_2O_3 与 Al_2O_3 充分反应, 生成了较多的液相附着于 AlN 晶粒之间的晶界处^[10]。

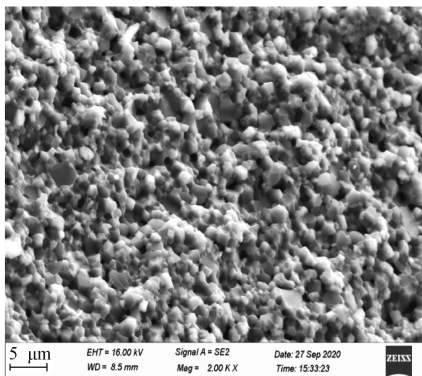
3.1.2 烧结压力对 AlN 陶瓷显微结构的影响

在烧结温度为 1800 °C, 不同烧结压力 (30~50 MPa) 的条件下制备的 AlN 陶瓷, 其断面形貌如图 3 所示。

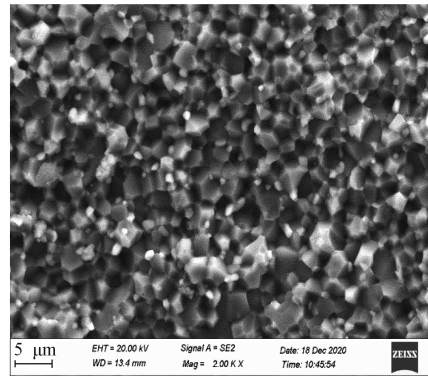
由图 3 可知, 随着烧结压力的增加, 陶瓷气孔率明显减少。其主要原因是, 压力增大使得 AlN 晶粒之间结合更加紧密^[11], 晶粒间孔隙减少。从图 3 中还可以看出, 随着压力的增加, AlN 晶粒逐渐变得更细小。其主要原因是, 在烧结温度相同的情况下, 原子在晶格内的扩散能力相同, 故晶粒不会长大, 而在压力的作用下被不断压缩, 导致晶粒变得细小和紧密^[12]。



a) 30 MPa



b) 40 MPa



c) 50 MPa

图 3 不同烧结压力下 AlN 陶瓷的断面形貌

Fig. 3 Fracture morphology of AlN ceramics under different sintering pressures

3.2 烧结条件对 AlN 陶瓷相对密度的影响

3.2.1 烧结温度对 AlN 陶瓷相对密度的影响

当烧结压力为 40 MPa, 烧结温度为 1700~1900 °C 时, 制备的 AlN 陶瓷相对密度随烧结温度的变化关系如图 4 所示。

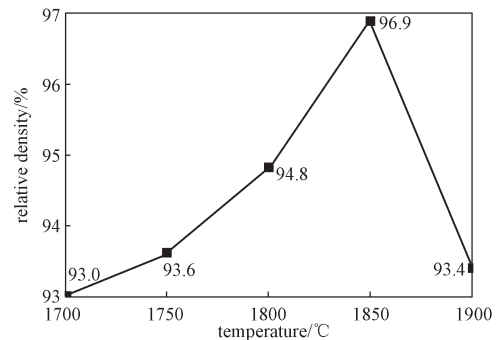


图 4 AlN 陶瓷相对密度与烧结温度的关系

Fig. 4 Relationship between relative density of AlN ceramics and sintering temperature

由图 4 可知, AlN 陶瓷的相对密度随着烧结温度的增加先增大后减小。其主要原因是: 温度偏低时, 液相含量较少, 依靠 AlN 晶粒本身很难结合, 故此时致密度不高。随着烧结温度的升高, 液相含量增加, 促进了 AlN 晶粒的结合, 使其变得致密。但当温度再度升高至 1900 °C 时, 液相含量过多, 重新浸湿了周围的 AlN 晶粒, 使得其晶界变宽, 最终导致其相对密度减小^[13]。这一结果与图 2e 中, AlN 陶瓷晶界变宽的实验现象一致。

3.2.2 烧结压力对 AlN 陶瓷相对密度的影响

当烧结温度为 1800 °C, 烧结压力为 30~50 MPa 时, 制备的 AlN 陶瓷相对密度与烧结压力的关系如

图5所示。

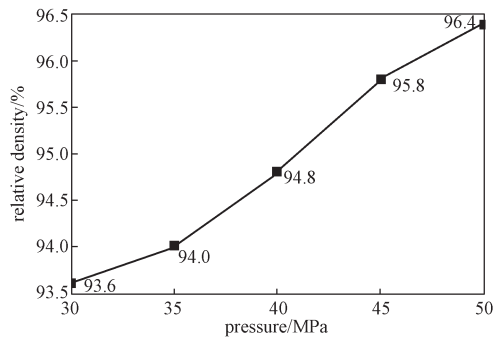


图5 AlN陶瓷相对密度与烧结压力的关系

Fig. 5 Relationship between relative density of AlN ceramics and sintering pressure

从图5可知, AlN陶瓷的相对密度随烧结压力的增大而增大, 在50 MPa时到达最大值, 为96.4%。其主要原因是, 随着烧结压力的增加 AlN陶瓷的气孔率减少, AlN晶粒间结合得更紧密。这一结果与压力对AlN陶瓷显微结构影响结果一致。

3.3 烧结条件对AlN陶瓷热导率的影响

3.3.1 烧结温度对AlN陶瓷热导率的影响

当烧结压力为40 MPa, 烧结温度为1700~1900 °C时, 制备的AlN陶瓷热导率随烧结温度的变化关系如图6所示。

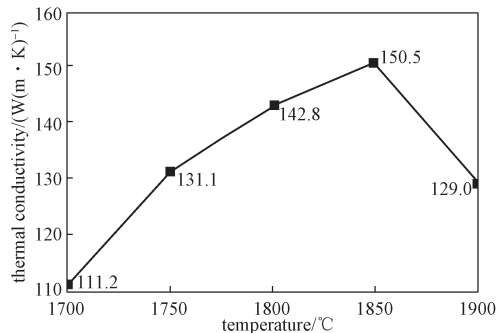


图6 AlN陶瓷热导率与烧结温度的关系

Fig. 6 Relationship between thermal conductivity of AlN ceramics and sintering temperature

由图6可知, 随着烧结温度的上升, AlN陶瓷的热导率先增大后减小。其主要原因是: AlN陶瓷的热导率与其组织结构和致密度相关^[14]。在温度为1700~1850 °C时, AlN陶瓷的相对密度增大, AlN陶瓷显微结构中的液相含量适当增多, 驱除了AlN晶格中的氧, 使晶格得到了净化^[15], 从而热导率增大。在温度为1850 °C时, AlN陶瓷的相对密度最大,

AlN晶粒发育得最为完整和饱满, 气孔率几乎为0, 且第二相多分布于三叉晶界处(见图2d), 导致此时的AlN陶瓷热导率最大, 为150.5 W/(m·K)。在1850~1900 °C时, AlN陶瓷的相对密度下降, 且形成液相过多, 阻碍了AlN晶粒之间的接触, 从而使其热导率降低。尤其是在温度为1900 °C时, AlN陶瓷的相对密度较小, AlN晶粒被周围的液相浸湿下变得最大, 且第二相多分布于晶界处(见图2e), 导致AlN陶瓷的热导率减小至129.0 W/(m·K)。

3.3.2 烧结压力对AlN陶瓷热导率的影响

当烧结温度为1800 °C, 烧结压力为30~50 MPa时, 制备的AlN陶瓷热导率与烧结压力的关系如图7所示。

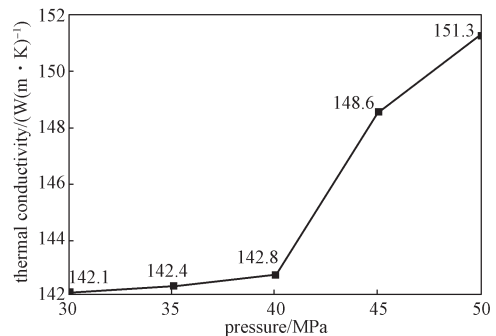


图7 AlN陶瓷热导率与烧结压力的关系

Fig. 7 Relationship between thermal conductivity of AlN ceramics and sintering pressure

由图7可以看出, 随着烧结压力的增大, 热导率逐渐上升。其主要原因是: 在压力为30~40 MPa时, AlN陶瓷的相对密度增加, 但从显微结构来看, 其变化不大, 使得AlN陶瓷的热导率增加缓慢。在压力为40~50 MPa时, AlN的相对密度显著提高, 从显微结构上看, AlN晶粒间明显结合得更紧密(见图3), 因此AlN陶瓷的热导率有显著提升。尤其是烧结压力为50 MPa时, AlN陶瓷的相对密度最大、AlN晶粒尺寸最细小、气孔最少, 且第二相多分布于三叉晶界处(见图3c), 故此时AlN的热导率最高, 为151.3 W/(m·K)。

4 结论

综上所述, 可得如下结论:

1) 在烧结温度为1700~1900 °C、压力为40 MPa时, 随着烧结温度的升高, AlN陶瓷的热导率和相对密度呈先增大后减小的变化趋势; AlN晶粒迅速生

长, 第二相增多且逐渐移至三角晶界处。在 1850 °C、40 MPa 时, AlN 的热导率高达 150.5 W/(m·K), 相对密度也达到了 96.9%。

2) 在烧结温度为 1800 °C、压力为 30~50MPa 时, 随着烧结压力的升高, AlN 晶粒缓慢变得细小, 气孔率不断减少, 致使其相对密度和热导率都有明显提升。在 1800 °C、50 MPa 时, AlN 陶瓷的热导率最大, 为 151.3 W/(m·K), 相对密度也达到了 96.4%。且此时烧结温度比 1850 °C 低, 可以在一定程度上降低生产成本。

3) 添加质量分数为 5% 的 Y_2O_3 作为烧结助剂, 制备 AlN 陶瓷的最优热压烧结工艺如下: 烧结温度为 1800 °C, 烧结压力为 50 MPa。

参考文献:

- [1] 瞿志学, 王群, 张延超. 烧结方法对 AlN 陶瓷微观形貌及热导率的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊 1): 522-524.
QU Zhixue, WANG Qun, ZHANG Yanchao. Effect of Sintering Methods on the Microstructure and Thermal Conductivity of AlN Ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S1): 522-524.
- [2] 段成军, 杨东升, 贾春雷, 等. 放电等离子烧结 AlN 陶瓷 [J]. 硅酸盐学报, 2003, 31(4): 389-392.
DUAN Chengjun, YANG Dongsheng, JIA Chunlei, et al. Sink Plasma Sintering AlN Ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(4): 389-392.
- [3] 金奇杰, 慕玮, 袁文杰, 等. 无压烧结高导热 AlN 陶瓷的研究进展 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(7): 1318-1322, 1329.
JIN Qijie, MU Wei, YUAN Wenjie, et al. Research Progress on Pressureless-Sintered High Thermal Conductivity AlN Ceramics[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2013, 32(7): 1318-1322, 1329.
- [4] VIRKAR A V, JACKSON T B, CUTLER R A. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(11): 2031-2042.
- [5] 李小雷. AlN 陶瓷的高压烧结研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2008.
LI Xiaolei. The Study on High-Pressure Sintering of AlN Ceramics[D]. Changchun: Jilin University, 2008.
- [6] 卢斌, 赵桂洁, 彭虎, 等. 微波低温烧结制备氮化铝透明陶瓷 [J]. 无机材料学报, 2006, 21(6): 1501-1505.
LU Bin, ZHAO Guijie, PENG Hu, et al. Preparation of Aluminum Nitride Transparent Ceramics by Low Temperature Microwave Sintering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(6): 1501-1505.
- [7] 杨东升. 氮化铝陶瓷的烧结技术 [D]. 北京: 北京工业大学, 2002.
YANG Dongsheng. Sintering Technology of Aluminum Nitride Ceramics. Beijing: Beijing University of Technology, 2002.
- [8] 匡加才, 李益民, 黄伯云, 等. 热压烧结 AlN 陶瓷 [J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊 1): 236-239.
KUANG Jiakai, LI Yimin, HUANG Baiyun, et al. Hot-Pressed Sintering of AlN Ceramics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(S1): 236-239.
- [9] 张迎新. 高压快速制备高导热陶瓷 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
ZHANG Yingxin. High Pressure Rapid Preparation of High Thermal Conductivity Ceramics[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.
- [10] 金灿灿, 王太保, 胡春峰, 等. 热压烧结制备 AlN/BN 复相陶瓷及其性能研究 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(6): 1591-1596.
JIN Cancan, WANG Taibao, HU Chunfeng, et al. Fabrication and Properties of AlN/BN Composite Ceramics by Hot-Pressing Sintering[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(6): 1591-1596.
- [11] 崔珊, 王芬. 氮化铝陶瓷低温真空热压烧结研究 [J]. 陶瓷, 2010(8): 7-10.
CUI Shan, WANG Fen. Low Temperature Vacuum Hot Pressing Sintering of AlN Ceramics[J]. Ceramics, 2010(8): 7-10.
- [12] 刘海华. 热压烧结氮化铝陶瓷制备工艺的研究 [D]. 福州: 福州大学, 2018.
LIU Haihua. The Study on Fabrication of AlN Ceramics by Hot-Press Sintering[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2018.
- [13] 黄小丽, 马庆智, 郑永红, 等. 晶界相和晶界对 AlN 陶瓷热导率的影响 [J]. 材料科学与工程, 2002, 20(2): 238-241.
HUANG Xiaoli, MA Qingzhi, ZHENG Yonghong, et al. Influence of Grain Edge Phase and Grain Edge on the Thermal Conductivity of AlN Ceramics[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(2): 238-241.
- [14] 吴玉彪, 詹俊, 张浩, 等. 高导热 AlN 陶瓷低温烧结助剂的研究现状 [J]. 中国陶瓷, 2013, 49(9): 1-5.
WU Yubiao, ZHAN Jun, ZHANG Hao, et al. Present Situation on Low-Temperature Sintering Additives of

High Thermal-Conductivity AlN Ceramics[J]. China Ceramics, 2013, 49(9): 1-5.

[15] HUANG D, TIAN Z B, CUI W, et al. Effects of Y_2O_3 and Yttrium Aluminates as Sintering Additives on the

Thermal Conductivity of AlN Ceramic Substrates[J]. Ceramics International, 2018, 44(16): 20556-20559.

(责任编辑: 邓光辉)

Effects of Hot Pressing Sintering Process on Microstructure and Properties of AlN Ceramics

TANG Shaoyan¹, HU Wenqiao¹, HU Mulin²

(1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Materials, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430000, China)

Abstract: AlN ceramics were prepared by hot pressing sintering process with AlN powder prepared by direct nitriding method as raw material and Y_2O_3 with mass fraction of 5% as sintering assistant. The effects of sintering temperature and pressure on the microstructure, relative density and thermal conductivity of AlN ceramics were studied. The results showed that with the increase of temperature, the grain size of AlN ceramics grew, and the second phase gradually increased. The thermal conductivity and relative density of AlN ceramics first increased and then decreased. With the increase of pressure, the grain size of AlN ceramics gradually became smaller, the porosity decreased, and the thermal conductivity and relative density increased significantly. The optimal sintering conditions of AlN ceramics were as follows: the temperature of 1800 °C, and the pressure of 50 MPa.

Keywords: AlN ceramics; sintering temperature; sintering pressure; thermal conductivity; relative density