

文章编号:1000-2278(2013)02-0186-06

亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷的研究

李宏伟¹ 杨清华¹ 马红萍² 王焕平¹ 王世峰¹ 徐时清¹

(1.中国计量学院材料科学与工程学院,浙江 杭州 310018; 2.浙江科技学院机械与汽车工程学院,浙江 杭州 310023)

摘要

以低温燃烧工艺结合碳热还原法制备获得的粒径30~180nm氮化铝粉体作为添加剂,探讨了不同量和不同粒径亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷烧结性能和热传导性能的影响规律。结果发现,在微米氮化铝粉体中添加适量的亚微米氮化铝粉体,可在一定程度上促进氮化铝陶瓷的烧结,在1800℃即能实现致密化,并提高氮化铝陶瓷的热导率;亚微米氮化铝粉体的添加量以1.5wt%、粒径以120~150nm为最佳。但亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷的改性作用有限,1800℃烧结得到陶瓷的极限密度仅为 $3.12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,低于氮化铝陶瓷的理论密度 $3.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,且陶瓷内部存在少量的气孔,其热导率为 $64.87\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

关键词 氮化铝 陶瓷 亚微米 改性

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

0 引言

氮化铝陶瓷具有高的热导率、良好的电绝缘性、低的介电常数和介电损耗、与硅相匹配的热膨胀系数,是现今最为理想的基板材料和电子封装材料^[1-5]。但由于氮化铝陶瓷属于共价化合物,其自扩散系数小,导致难以烧结致密,纯氮化铝陶瓷的烧结温度高达1900℃^[6]。因此,如何降低氮化铝陶瓷的烧结温度成为其应用的关键。

氮化铝陶瓷在烧结过程中的传质为扩散传质,在烧结初期,其颈部增长约与粒径的 $3/5$ 次方成反比^[7];结合理论计算可知,当原料的起始粒径从 $2\mu\text{m}$ 降低至 $0.1\mu\text{m}$ 时,陶瓷的烧结速率将增加147倍。Kuramoto等^[8]通过对比研究发现,微米级的氮化铝粉体即使在1900℃也难以烧结致密,而粒径在80~100nm的氮化铝粉体,仅在1700℃烧结后就基本达到了理论密度。Hashimoto^[9]、Panchula和Ying^[10]等的研究也证明,利用纳米级的氮化铝粉体可在1700℃烧结达到98%的理论密度。从上述研究结果可知,氮化铝陶瓷的烧结性能与其粉体的原始粒径成反比,即粉体的粒

径越小,氮化铝陶瓷的烧结性能越好。

然而,粒径细小的氮化铝粉体大都采用湿化学结合碳热还原法进行制备。一般先利用溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法及低温燃烧法等获得分子级均匀混合的铝源和碳源前驱体,然后通过碳热还原法制备获得粒径细小、比表面积大的氮化铝粉体^[11-16]。其制备过程较复杂、周期较长,致使生产成本较高。此外,细小的粒径和高的比表面积会阻碍陶瓷素胚的成型,使得氮化铝陶瓷在常压下难以烧结致密;虽然可以通过热压烧结或等离子烧结^[17-19]获得致密结构的陶瓷,但同样存在工艺复杂、生产成本高的问题。

为了利用粒径细小粉体的高比表面能促进氮化铝陶瓷的烧结,同时又不使制备成本大幅增加,本文通过在微米氮化铝粉体中添加不同量,以及不同粒径的亚微米氮化铝粉体,探讨亚微米粉体对微米氮化铝陶瓷烧结性能与热传导性能的影响规律。

1 实验过程

1.1 样品制备

微米氮化铝粉体为日本株式会社生产,纯度

收稿日期:2012-12-31

基金项目:浙江省自然科学基金资助项目(编号:Y1110648),浙江省优先主题重点工业项目(编号:2011C11026)

通讯联系人:徐时清, E-mail: sxucjlu@hotmail.com

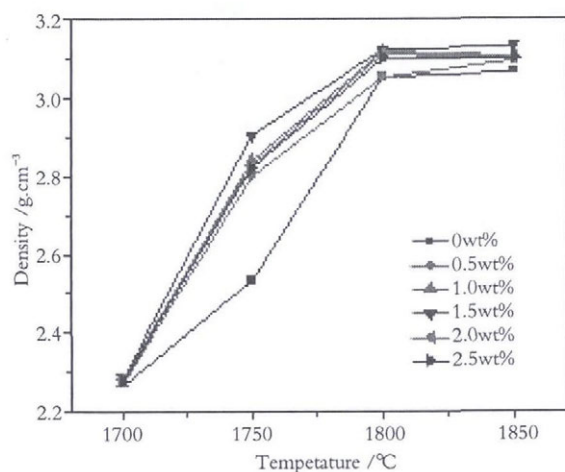


图1 不同量 120~150nm 亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在不同温度烧结后的体积密度

Fig.1 Bulk densities of AlN ceramics sintered at different temperatures with different content of submicron powders

MAN-2 级, 粒径为 0.5~1.0 μm。作为添加剂的亚微米氮化铝粉体通过低温燃烧工艺结合碳热还原法制备获得, 其制备过程见参考文献[20], 所制得粉体的粒径分别为 30~60、80~120、120~150、150~180 nm。

在微米氮化铝粉体中分别添加 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 wt% 的 120~150 nm 氮化铝粉体, 以及 1.5 wt% 的 30~60、80~120、120~150、150~180 nm 氮化铝粉体, 得到不同亚微米氮化铝粉体改性的微米氮化铝粉体, 再以无水乙醇为分散介质球磨混合 24 h, 烘干后加入 15 wt% 的 PVB 无水乙醇溶液作为粘接剂进行造粒。将造粒好的粉体在 200 MPa 下压制成直径 15 mm、高度 5 mm 的样品。将上述样品置于马弗炉中, 在空气气氛下经过 6 h 升温到 500 °C 并保温 2 h 进行排胶。排胶后的样品放入真空碳管炉中, 在流通 N₂ 气氛下, 以 10 °C/min 的升温速率在 1700~1850 °C 保温 2 h 进行烧结, 获得氮化铝陶瓷。

1.2 样品测试

氮化铝陶瓷的体积密度由阿基米德排水法测得。陶瓷的物相分析采用德国 Bruker Axs D2 型 X 射线衍射仪 Cu Kα 辐射 λ = 0.15406 nm, 管电压为 30 kV, 管电流为 10 mA, 扫描范围为 10°~80°。陶瓷的微观形貌分析采用日本 HITACHI TM300 扫描电子显微镜, 二次电子成像, 工作电压 15 kV。

利用美国 Anter 公司的 FlashLine 3000 K2 测试得到氮化铝陶瓷的热扩散系数和比热系数, 然后通过输入样品的体积密度, 由公式 $\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot C_p$ 计算获得氮化铝陶瓷的热导率 (λ 为热导率, α 为热扩散系数, ρ 为样品密度, C_p 为样品比热)。

2 结果与讨论

2.1 不同量亚微米氮化铝粉体的影响

图 1 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加不同量的 120~150 nm 亚微米粉体, 再在不同温度烧结后的体积密度曲线。从图中可以观察到, 在相同的烧结温度下, 添加了亚微米氮化铝粉体的样品密度要比未添加的高。如在 1750 °C 烧结时, 未添加亚微米氮化铝粉体的样品密度仅为 2.50 g·cm⁻³, 而添加亚微米粉体的样品密度可达 2.80 g·cm⁻³。1800 °C 与 1850 °C 烧结后的陶瓷密度亦体现了上述规律。这说明粒径在 120~150 nm 的亚微米氮化铝粉体可以利用其高的比表面能有效促进微米氮化铝陶瓷的烧结。

同时从图 1 中观察到, 当亚微米氮化铝粉体的添加量达到 1.5 wt% 时, 陶瓷的烧结性能最好, 1800 °C 烧结后达到所有样品中的最大体积密度 3.12 g·cm⁻³, 继续增加亚微米粉体的含量, 陶瓷的体积密度反而出现下降的趋势, 这说明过量亚微米粉体的添加, 不利于氮化铝陶瓷的致密化。

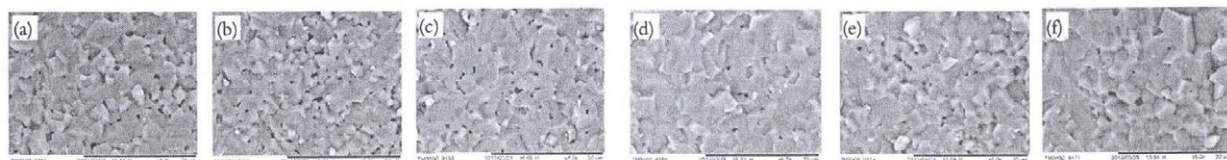


图2 不同量 120~150nm 亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在 1800 °C 烧结后的扫描电镜照片

Fig.2 SEM photographs of AlN ceramics sintered at 1800 °C doped with (a) 0wt%, (b) 0.5wt%, (c) 1.0wt%, (d) 1.5wt%, (e) 2.0wt% and (f) 2.5wt% submicron powders

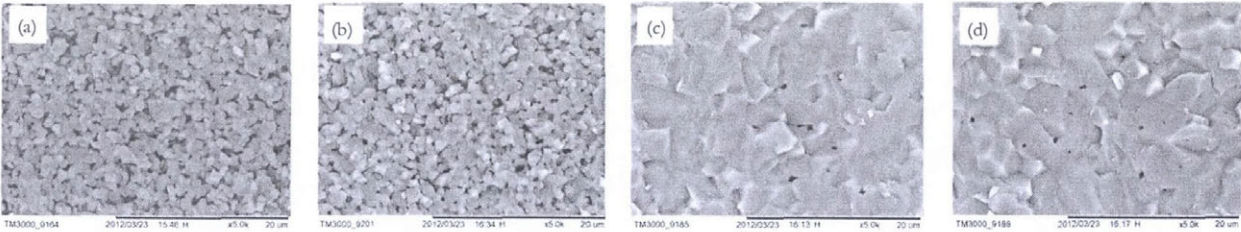


图 3 添加 1.5wt%的 120 ~ 150nm 亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在不同温度烧结后的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photographs of AlN ceramics sintered at (a) 1700℃, (b) 1750℃, (c) 1800℃ and (d) 1850℃ doped with 1.5wt% submicron powders

表 1 不同量亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在不同温度烧结后的体积密度与热导率

Tab.1 Bulk densities and thermal conductivity of AlN ceramics sintered at different temperatures doped with different content of submicron powders

添加量 /wt%	密度 /g·cm ⁻³		热导率 /W/(m·K)	
	1800℃	1850℃	1800℃	1850℃
0	3.0550	3.0676	39.39	50.76
0.5	3.0542	3.0929	47.79	55.50
1.0	3.1198	3.1070	54.96	56.74
1.5	3.1255	3.1355	64.87	66.71
2.0	3.1125	3.1029	60.56	60.26
2.5	3.1032	3.1025	59.02	59.10

图 2 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加不同量的 120~150nm 亚微米粉体 ,再在 1800℃ 烧结后的断面扫描电镜照片。从图中可以观察到 ,亚微米粉体添加量在 0~1.0wt% 的样品 ,烧结后的陶瓷体内存在大量气孔 ;当亚微米粉体的添加量上升到 1.5wt% 时 ,陶瓷体内的气孔减少 ,且陶瓷的晶粒有较大程度的长大 ;当亚微米粉体的添加量继续上升至 2~2.5wt% 时 ,陶瓷体内的气孔又开始增多。上述氮化铝陶瓷微观结构随亚微米粉体添加量的变化规律与图 1 中体积密度的变化规律基本一致 ,这说明亚微米氮化铝粉体的添加 ,能在一定程度上利用其高的比表面能促进微米氮化铝陶瓷的烧结致密 ,但当亚微米氮化铝粉体的添加量超过 2.0wt% 时 ,由于超细粉体的添加量过多 ,其高的比表面积会阻碍陶瓷素胚的成型 ,并在陶瓷胚体内引入大量气孔 ,从而恶化了氮化铝陶瓷的烧结性能。亚微米氮化铝粉体的最佳添加量在 1.5wt% ,此时可

以获得最佳的烧结性能。

图 3 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加 1.5wt% 的 120~150nm 亚微米粉体 ,再在不同温度烧结后的断面扫描电镜照片。由图可得 ,当烧结温度在 1700~1750℃ 时 ,氮化铝陶瓷的晶粒细小 ,平均尺寸仅为 1~2μ m ;当烧结温度升高至 1800℃ 时 ,陶瓷晶粒发生急剧长大 ,且晶界结合紧密 ,这说明烧结温度是决定氮化铝陶瓷致密化的最重要因素。当烧结温度继续升高至 1850℃ 时 ,陶瓷体内仍存在一定量的气孔 ,表明添加亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷烧结的促进作用有限。

表 1 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加不同量的 120~150nm 亚微米粉体 ,再在不同温度烧结后的体积密度与热导率。从表中可以观察到 ,未添加亚微米粉体的样品 ,在 1800℃ 烧结后的热导率仅为 39.39W/(m·K) ;而添加 1.5wt% 的亚微米氮化铝粉体 ,在烧结后的样品热导率增至 64.87W/(m·K)。

从表 1 中还可以观察到 ,氮化铝陶瓷的热导率与体积密度呈现良好的一致性 ;体积密度大的陶瓷样品 ,其热导率相应的也要高。从图 4 示出的不同量亚微米氮化铝粉体改性的微米氮化铝陶瓷 ,再在 1800℃ 烧结后的 XRD 图谱可得 ,所有样品均为单相氮化铝 ,不存在其它杂相 ,因此影响氮化铝陶瓷热导率的主要因素是陶瓷中的气孔和微观晶界结构。从前述分析可知 ,在 1800℃ 烧结时 ,亚微米氮化铝粉体的添加量小于 1.5wt% 的样品 ,其致密度较低 ,且存在较多的气孔。晶格在振动过程中遇到气孔 ,其振动会瞬间减弱 ,产生“湮没”效应 ,导致平均自由程减少 ,从而降低陶瓷的热传导性能。当添加了 1.5wt% 的亚微米氮化铝粉体后 ,可以促进微米氮化铝陶瓷的致密烧结

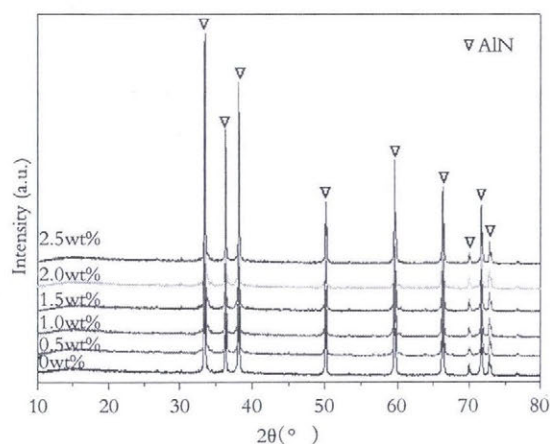


图 4 不同量 120~150nm 亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在 1800℃ 烧结后的 XRD 图谱

Fig.4 X-ray diffraction patterns of AlN ceramics sintered at 1800℃ doped with different content of submicron powders

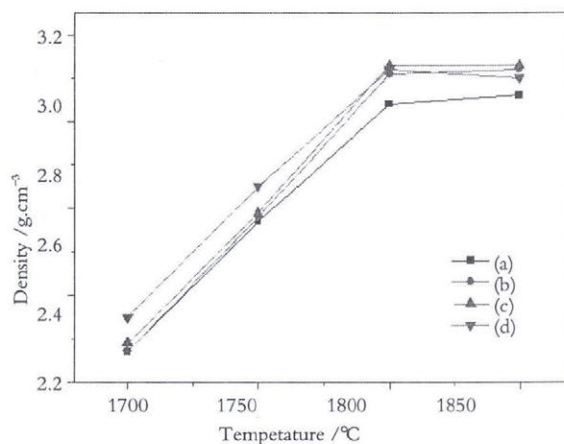


图 5 固定 1.5wt% 添加量的不同粒径亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在不同温度烧结后的体积密度

Fig.5 Bulk densities of AlN ceramics sintered at different temperatures doped with 1.5wt% powders in the size of (a) 30~60nm, (b) 80~120nm, (c) 120~150nm and (d) 150~180nm

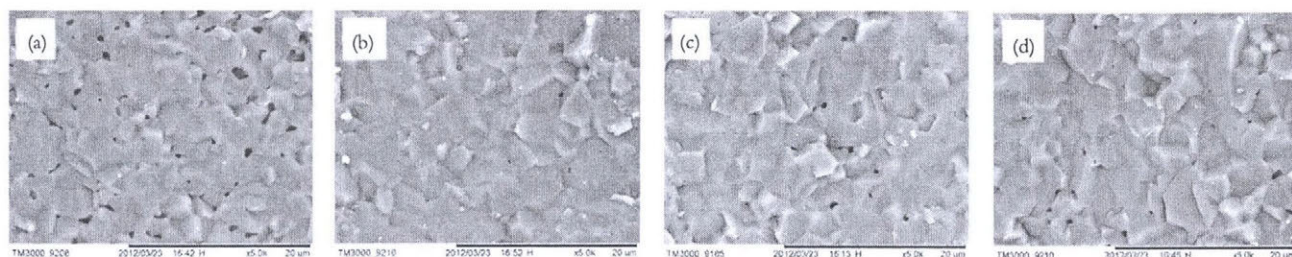


图 6 固定 1.5wt% 添加量的不同粒径亚微米氮化铝粉体改性微米氮化铝陶瓷在 1800℃ 烧结后的扫描电镜照片

Fig.6 SEM photographs of AlN ceramics sintered at 1800℃ doped with 1.5wt% powders in the size of (a) 30~60nm, (b) 80~120nm, (c) 120~150nm and (d) 150~180nm

及其晶粒生长,增加了陶瓷致密度并降低晶界面积,从而减弱对晶格振动的散射,使其具有较高的平均自由程,因此获得相应较高的热导率。但由于亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷烧结的促进作用有限,添加亚微米氮化铝粉体样品的极限密度仅为 $3.12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,离其理论密度 $3.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 有一定的差距,且样品中仍然存在一定量的气孔,因此,尽管添加适量的亚微米氮化铝粉体可以有效促进微米氮化铝陶瓷的烧结,但陶瓷的热导率仍然偏低,最高仅为 $64.87\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2.2 不同粒径亚微米氮化铝粉体的影响

从上述研究可知,亚微米氮化铝粉体的添加量并不是越多越好,当添加量为 1.5wt% 时,效果最佳。因此,本文通过固定亚微米粉体的添加量为 1.5wt%,探

讨不同粒径亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷烧结性能和热导率的影响规律。

图 5 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加 1.5wt% 的不同粒径亚微米粉体,再在不同温度烧结后的体积密度曲线。从图中可以观察到,在 1800~1850℃ 烧结时,添加 120~150nm 氮化铝粉体得到样品的体积密度在所有样品的密度中相对最高,究其原因,主要是由于 30~60nm 与 80~120nm 的亚微米氮化铝粉体粒径过小,其比表面积较大,尽管具有较高的活性,但会阻碍陶瓷素胚的成型,导致素胚密度较低,从而影响氮化铝陶瓷的烧结,而 150~180nm 氮化铝粉体粒径过大,比表面积较小,虽然在 1700~1750℃ 因素胚致密而获得较高的密度,但在 1800~1850℃ 的致密化阶段效果并不理想。

表 2 固定 1.5wt%添加量的不同粒径亚微米氮化铝粉体改性
微米氮化铝陶瓷在不同温度烧结后的体积密度与热导率

Tab.2 Bulk densities and thermal conductivity of AlN ceramics
sintered at different temperatures doped with 1.5wt% powders
in different size

粉体粒径 /nm	密度 /g·cm ⁻³		热导率 /W/(m·K)	
	1800℃	1850℃	1800℃	1850℃
30~60	3.0929	3.0676	44.10	63.65
80~120	3.1285	3.1325	64.50	66.10
120~150	3.1255	3.1325	64.87	66.71
150~180	3.1198	3.0942	60.71	62.70

图6 示出在微米氮化铝陶瓷中添加 1.5wt%的不同粒径亚微米粉体,再在 1800℃烧结后的断面扫描电镜照片。从图中可以观察到,陶瓷微观结构的变化规律与体积密度的变化趋势基本一致;添加 30~60nm 氮化铝粉体得到样品的气孔最多,添加 80~150nm 粉体得到样品的气孔相应减少,而添加 150~180nm 粉体得到样品的气孔又有增多的趋势。

表 2 示出了在微米氮化铝陶瓷中添加 1.5wt%的不同粒径亚微米粉体,再在不同温度烧结后的体积密度与热导率。由表可得,添加 30~60nm 氮化铝粉体的样品热导率明显要比其它样品低,结合前述分析可知,过细粒径粉体的添加会因过多表面积引入的气孔阻碍微米氮化铝陶瓷的致密化,使得样品体积密度较低并存在较多气孔,从而致使热导率偏低。虽然添加 80~120nm、120~150nm 和 150~180nm 氮化铝粉体的样品在 1800℃烧结后的体积密度较为接近,但后者的热导率相比前两者的要低,这主要是由于所添加的亚微米粉体粒径过大,其比表面能相应减少,烧结过程中促进陶瓷颗粒生长的能力减弱,使所得样品中的陶瓷晶粒相对较小、晶界较多,在热传导过程中,晶格振动传至晶粒间的晶界时,晶界会对晶格振动产生较大的散射,产生“减缓”效应,降低其平均自由程,从而降低其热传导性能。作为添加剂的亚微米氮化铝粉体,其最佳粒径以 120~150nm 为宜。

3 结 论

在微米氮化铝粉体中添加适量的亚微米氮化铝

粉体,可以在一定程度上促进微米氮化铝陶瓷的致密烧结,在 1800℃即能实现陶瓷的致密化。但亚微米氮化铝粉体对微米氮化铝陶瓷烧结的促进作用有限,添加 1.5wt%的粒径 120~150nm 的亚微米氮化铝粉体,在 1800℃烧结后的密度为 $3.12\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,低于氮化铝陶瓷的理论密度 $3.26\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热导率为 $64.87\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

亚微米氮化铝粉体的最佳添加量以 1.5wt%为宜。当添加量超过 2.0wt%时,其高的比表面积会阻碍陶瓷素胚的成型,并在陶瓷胚体内引入气孔,从而恶化氮化铝陶瓷的烧结性能与热导率。

亚微米氮化铝粉体的粒径以 120~150nm 为宜。过细粒径粉体的添加,会因过多表面积引入的气孔阻碍陶瓷的致密化。当添加的粉体粒径过大时,其比表面能相应减少,使得样品中的陶瓷晶粒相对较小、晶界较多,热导率下降。

参 考 文 献

- 1 孟献丰, 陆春华, 倪亚茹, 许仲梓. AlN 基板研究进展. 材料导报, 2003, 17(3): 35~37
- 2 蔡瑞琦, 李黎明, 徐政. 电子陶瓷材料在多芯片组件(MCM)中的应用. 现代技术陶瓷, 2005, 3: 26~29
- 3 殷录桥. 大功率先进封装技术及可靠性研究. 上海大学工学博士学位论文, 2011.
- 4 GOYALA R K, TIWARIB A N, NEGI Y S. High performance polymer/AlN composites for electronic substrate application. Composites: Part B, 2012
- 5 YIN S, TSENG K J, ZHAO J. Design of AlN-based micro-channel heat sink in direct bond copper for power electronics packaging. Applied Thermal Engineering, 2012
- 6 中国硅酸盐学会. 陶瓷指南 '96. 北京: 中国建材工业出版社, 1996: 58~62
- 7 胡志强. 无机材料科学基础教程. 北京: 化学工业出版社, 2004: 278~278
- 8 KURAMOTO N, TANIGUCHI H, ASO I. Sintering and properties of high-purity AlN ceramics. Advanced Ceramics, 1989, 26: 107~119
- 9 HASHIMOTO N, YODEN H, DEKI S. Sintering behavior of fine aluminum nitride powder synthesized from aluminum polynuclear complexes. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(8): 2098~2106

- 10 PANCHULA M L, YING J Y. Nanocrystalline aluminum nitride: II, Sintering and properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, 86(7): 1121~1127
- 11 马艳红, 陈 玮. 溶胶 - 凝胶法制备氮化铝粉体. *真空电子技术*, 2009, 4: 78~80
- 12 陈广乐, 范仕刚, 赵春霞等. 前驱体制备与氮化还原法合成 AlN 粉体的物相分析. *真空电子技术*, 2009, 2: 45~50
- 13 秦明礼, 杜学丽, 李 帅等. 沉淀前驱物制备 AlN 陶瓷粉末. *中国有色金属学报*, 2005, 15(12): 1975~1979
- 14 KINGSLEY J J, PATIL K C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle- aluminum and related oxide materials. *Material Letters*, 1988, 11/12(6): 427~432
- 15 QIN M L, DU X L, LI Z X, et al. Synthesis of aluminum nitride powder carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor. *Materials Research Bulletin*, 2008, 43: 2954~2960
- 16 KUANG J C, ZHANG C R, ZHOU X G, et al. Influence of processing parameters on synthesis of nano- sized AlN powders. *Journal of Crystal Growth*, 2004, 263: 12~20
- 17 HSIEH C U, LIN C N, CHUNG S L, et al. Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, 27: 343~350
- 18 KHORA K A, YU L G, MURAKOSHI Y. Spark plasma sintering of Sm₂O₃- doped aluminum nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25: 1057~1065
- 19 黄小丽, 马庆智, 李 发等. CaO- Y₂O₃ 添加剂对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响. *无机材料学报*, 2002, 17(2): 27~30
- 20 YANG Q H, WANG H P, ZHANG W J, et al. Synthesis and characterization of nano- sized AlN powders by CRN route from a sol- gel low temperature combustion precursor. *Advanced Materials Research*, 2012, 557- 559: 644~648

Influence of Micro-AlN Ceramics Modified with Submicron Powders

LI Hongwei¹ YANG Qinghua¹ Ma Hongping² WANG Huanping¹ WANG Shifeng¹ XU Shiqing¹

(1. College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou, Zhejiang 310018; 2. School of Mechanical & Automotive Engineering, Zhejiang University of Science and Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023)

Abstract

With 30~60 nm, 80~120 nm, 120~150 nm and 150~180 nm submicron AlN powders as additives, the influences of different contents and different sizes of the submicron powders on the sintering behavior and thermal conductivity of micro-AlN ceramics were investigated. The results indicated that a proper addition of submicron powders to the micro-sized AlN powders could promote the sintering process and lower the sintering temperature to 1800°C, and the optimal addition was 1.5 wt% and the optimal size of submicron powders was 120~150 nm. With 1.5 wt% submicron powders in the size of 120~150 nm, the AlN ceramics showed better sintering behavior, and the bulk density and thermal conductivity were 3.12 g·cm⁻³ and 64.87 W/(m·K), respectively.

Key words AlN; ceramics; submicron; modified