

文章编号: 1000-2278(2010)04-0651-07

氮化铝粉体制备的研究及展望

杨清华 王焕平 徐时清

(中国计量学院材料科学与工程学院 浙江 杭州 310018)

摘 要

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,以及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器件封装材料。氮化铝陶瓷的优良性能基于其粉体的高质量,因此,高质量氮化铝粉体的制备是获得性能优良氮化铝陶瓷的关键。本文综述了氮化铝粉体制备技术的研究进展,并对其未来发展方向进行了展望。

关键词 氮化铝 粉体制备 基板材料

中图分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 引 言

氮化铝是一种综合性能优良的陶瓷材料,对其研究可以追溯到一百多年前,但当时仅将其作为一种固氮剂用作化肥。由于氮化铝是共价化合物,自扩散系数小,熔点高,导致其难以烧结;直到 20 世纪 50 年代,人们才首次成功制得氮化铝陶瓷,并作为耐火材料应用于纯铁、铝以及铝合金的熔炼。自 20 世纪 70 年代以来,随着研究的不断深入,氮化铝的制备工艺日趋成熟,其应用范围也不断扩大。尤其是进入 21 世纪以来,随着微电子技术的飞速发展,电子整机和电子元器件正朝微型化、轻型化、集成化,以及高可靠性和大功率输出等方向发展,越来越复杂的器件对基片和封装材料的散热提出了更高要求。传统的树脂基板与氧化铝陶瓷基板,其热导率均在 30 W/(moK) 以下,远不能满足大规模集成电路以及复杂器件的发展需要。氧化铍陶瓷材料的热导率虽然可达 350 W/(moK),但其价格昂贵,而且在制备过程中具有毒性,限制了其广泛应用。氮化铝陶瓷的理论热导率为 320 W/(moK),并具有良好的电绝缘性、低的介电常数和介电损耗、与硅相匹配的热膨胀系数,以及良好

的化学稳定性和环保无毒等优点,已成为当今最为理想的基板材料和电子器件封装材料^[1-4]。

氮化铝陶瓷的优良性能与其原始粉体的纯度有着直接的关系。氮化铝粉体中杂质的存在将对陶瓷的热导率产生负面影响,氮化铝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,从而降低氮化铝陶瓷的热导率。特别是 O 原子固溶入氮化铝晶格,占据 N 原子的位置,产生 Al 空位,形成强烈的声子-缺陷散射,使氮化铝陶瓷的热导率急剧下降;当氮化铝陶瓷中氧含量为 0.12 wt% 时,其热导率降至 185 W/(moK),当氧含量上升到 0.31 wt% 时,其热导率下降到 130 W/(moK)^[5]。杂质的存在还将对陶瓷的绝缘性能产生严重影响,Kuramoto 等的研究发现,当氮化铝粉体中的 Si、Fe、Mg 等元素含量超过 2×10^{-4} 时,陶瓷的绝缘性能就出现明显下降^[6]。此外,细小的粉体颗粒和窄的粒度分布均能有效提高氮化铝陶瓷的烧结性能^[7],从而有效提高氮化铝陶瓷的热传导与电绝缘性能,并降低其介电损耗。因此,如何获得氧等杂质含量低、粉体粒径小以及粒度分布窄的高质量氮化铝粉体已成为目前广大科研工作者研究的重点。本文综合阐述了国内外有关氮化铝粉体的制备方法,并对氮化铝粉体制备的发展方向进行了展望。

收稿日期 2010-07-12

基金项目 教育部新世纪优秀人才支持计划(NCET-07-0786) 浙江省重点科技创新团队(2009R50010)

通讯联系人 徐时清 E-mail: sxucjlu@hotmail.com

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2 氮化铝粉体的制备方法

2.1 直接氮化法

直接氮化法就是在高温的氮气气氛中,铝粉直接与氮气化合生成氮化铝粉体,其化学反应式为 $2\text{Al(s)} + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlN(s)}$ 。该方法原料丰富,工艺简单,没有副反应,适合大规模工业化生产。但该方法存在产率低、粉体易团聚结块等缺点:在反应初期,铝粉表面被氮化成氮化铝层,从而阻碍 N_2 向颗粒中心的扩散,致使氮化铝的产率较低;此外,铝与氮气的反应是强放热反应,释放出的热量会导致粉体产生自烧结而形成团聚,从而使得粉体颗粒粗化。

为克服直接氮化法的缺陷,相关研究者先后采用延长氮化时间、增加氮化次数、利用机械粉碎、使铝粉悬浮以及采用氨气替代氮气等来提高氮化铝产率并细化粉体粒径。林健凉等通过延长反应时间,使 N_2 有足够的时间向粉体颗粒内部扩散,以此来提高氮化铝的产率^[8],但长时间的保温致使制备成本大幅上升,而且粉体颗粒的结块问题更为严重,因此单纯通过延长反应时间来提高氮化铝产率的实际应用价值不高。全建峰等提出利用两次氮化法来提高氮化铝的产率,首先在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 进行一次氮化,然后利用机械粉碎解决铝粉结块问题,经球磨后再在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 进行二次氮化^[9]。两次氮化法虽然在一定程度上提高了氮化铝的产率,但其增加了工序、提高了制备成本,而且对氮化铝产率的提高程度有限,因为在二次氮化中仍然会存在表面氮化铝层阻碍 N_2 向颗粒中心扩散的难题。为了使铝粉颗粒更好地与 N_2 接触发生反应, Selvadoray 等使铝粉在悬浮状态下发生氮化,在一定程度上提高了氮化铝的产率^[10]。Qiu 等在使粉体悬浮的同时利用部分氨气代替氮气,由于 N-H 键的键能低于 N-N 键的键能,因此能达到降低反应温度的目的,从而在提高氮化铝产率基础上有效减少铝粉的结块^[11]。但上述采用铝粉悬浮的工艺过程较为复杂,而且氨气相比氮气的价格要高,均在一定程度上增加了直接氮化法的制备成本。

为在较低制备成本下提高氮化铝产率、降低氮化层对 N_2 的阻碍,采用粒径细小的铝粉以及合适的添加剂是更为有效的手段。细小粒径的铝粉有着高的比表面积,能够充分和氮气接触,从而提高氮化铝产

率。Yoshikazu 等研究发现,细小粒径的铝粉除了能提高氮化产率外,还能有效降低氮化温度,当铝粉粒径从 $100\sim 150\text{ nm}$ 降低到 $3\sim 20\text{ nm}$ 时,其氮化温度从 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[12],氮化温度的降低能有效防止粉体颗粒的粗化。合适添加剂的引入不仅能降低氮化温度,还能促进氮化完全、提高氮化铝产率。Cerber 等探讨了利用 AlN 作为添加剂对直接氮化法产率的影响,发现 AlN 添加剂的引入能有效提高铝粉的转化率并获得氮化完全的产物^[13];Yeh 等在加入 AlN 作为稀释剂基础上,以 Si_3N_4 代替部分 AlN ,既能使铝粉氮化完全,又不至于使制备成本大幅增加^[14],但由于 Si_3N_4 的热导率远低于 AlN 的热导率,当产物中混合有 Si_3N_4 时,会在较大程度上降低 AlN 的热导率。

为提高氮化铝产率,又不至于引入杂质影响氮化铝的性能,一些在高温下易挥发的卤盐添加剂成为最佳选择。邱羽等采用 $\text{NH}_4\text{Cl/KCl}$ 为复合添加剂,使氮化温度降低约 $200\text{ }^\circ\text{C}$,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的氮气中氮化 5 h 后即可获得纯的、颗粒尺寸小于 100 nm 的氮化铝粉体,并且 $\text{NH}_4\text{Cl/KCl}$ 在高温时发生挥发而不会残留^[15]。其中 NH_4Cl 分解是吸热过程,可以降低燃烧温度,且其分解发生在铝粉的内部,随着气态分解物的释放,会减少铝粉颗粒的熔融和团聚;而 KCl 的蒸发可以破坏铝粉表面的氮化膜,促进铝粉完全氮化。

直接氮化法的工艺简单,适合大规模工业化生产。为克服直接氮化法过程中 N_2 扩散缓慢、铝粉结块以及反应温度偏高的缺陷,可以通过以下研究思路进行解决:(1)改进工艺条件,使铝粉能更好地与氮气接触,提高氮化铝产率;(2)以氨气、氢气等低键能气体部分代替氮气,降低氮化温度,防止铝粉结块,细化产物粒径;(3)加入合适的助剂来降低氮化温度或促进氮化反应,同时尽量使助剂在高温下挥发,从而在不影响氮化铝纯度的基础上提高产率并防止粉体结块。

2.2 碳热还原法

碳热还原法就是将混合均匀的 Al_2O_3 和 C 在 N_2 气氛中加热,首先 Al_2O_3 被 C 还原,所得产物 Al 再与 N_2 反应生成 AlN ,其化学反应式为 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{AlN}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$ 。碳热还原法具有原料丰富、工艺过程简单等特点,合成的粉体纯度高、粒径小且分布均匀;其主要劣势在于合成时间较长、氮化温度较高,而且反应后还需对过量的碳进行除碳处理,

导致生产成本较高。

为在较低制备成本下提高碳热还原法的产率、获得氮化完全的 AlN 粉体, 早期研究者主要通过探讨不同煅烧温度与不同保温时间对碳热还原产物的影响规律, 以期在尽可能低的煅烧温度与短的保温时间下获得高纯度的氮化铝粉体, 从而达到降低制备成本的目的^[16]。刘新宽等对碳热还原法制备氮化铝粉体进行了深入的机理探讨, 详细阐述了气-固和固-固反应机制的特点, 为煅烧温度与保温时间的选择提供了理论依据^[17]。除了煅烧温度与保温时间外, 原料的粉体粒径、Al₂O₃ 与 C 粉的混合均匀性、不同的铝源和碳源, 以及不同的氮化气氛和加热方式等均对碳热还原产物有着重要的影响。

Al₂O₃ 原料的粉体粒径越小, 其表面积越大、表面自由能越高, 与 C 粉接触的面积也越大, 从而能有效促进碳热还原反应的进程^[18-20]。此外, Al₂O₃ 粉体与 C 粉的混合越均匀, 越利于碳热还原反应的进行。传统获得混合均匀且粒径细小的 Al₂O₃ 与 C 粉的主要方法是通过球磨共混的方式来实现^[21-22]。随着湿化学方法的发展, 利用组元在溶液状态下实现的分子级水平混合, 可获得组元分散均匀的纳米级 Al₂O₃ 与 C 粉前驱体, 如马艳红和陈广乐等分别利用溶胶-凝胶技术和共沉淀技术实现铝源与碳源的均匀混合, 并在 1550 °C 保温 1 h 获得了单一的 AlN 相^[23-24]。秦明礼等以硝酸铝和碳黑为原料, 利用化学沉淀法制备混合均匀的 Al₂O₃ 与 C 前驱体, 在 1550 °C 煅烧也获得了氮化完全的 AlN 粉体, 其氮含量为 33.20%, 氧含量为 0.98%, 比表面积为 4.26 m²/g^[25]。通过在湿化学法中引入有机燃料, 利用湿化学法与低温燃烧法的复合, 能有效提高碳热还原前驱体的性能, 在 1450 °C 即能获得氮化完全的氮化铝粉体^[26-28]。但是利用溶胶-凝胶法或共沉淀法等湿化学方法制备氮化铝粉体, 其生产周期一般比较长、能耗比较大, 在当前的实际应用中缺乏经济性; 而低温燃烧法的原料相对比较昂贵, 且超细粉末的低温燃烧制备技术还不是很成熟, 有待进一步研究。

不同的铝源和碳源对碳热还原法合成氮化铝粉体也有着较大的影响。利用活性较高的铝源和碳源, 能有效促进碳热还原反应的进行, 在较低温度下即可获得性能优良的氮化铝粉体。如匡加才等以活性炭作

为碳源, 探讨了 γ -Al₂O₃、水铝石、Al(OH)₃ 为铝源时对碳热还原法合成氮化铝粉体的影响, 结果发现以活性较高的 Al(OH)₃ 为铝源效果最好^[29]。肖劲等则研究了不同碳源的影响, 发现有机碳源的效果比较好^[30]。赵志江等以活性高的勃母石(γ -AlOOH)为铝源、以蔗糖为碳源制得前驱体, 在 1000 °C 即有 AlN 相出现, 温度升高到 1480 °C, 保温 1 h 即获得氮化完全、平均粒径为 200 nm、氧含量为 0.6% 的氮化铝粉体^[31]。

不同的氮化气氛对碳热还原法也有着重要的影响, 选用分子键能较低的氮化气氛, 能促使反应在较低的温度下进行。Tomohiro 等以 Al(OH)₃ 为铝源, 在流通的 NH₃-0.5wt% C₃H₈ 混合气体下, 1300 °C 即能获得氮化完全的氮化铝粉体^[32]。此外, 利用一些先进的加热方式, 也会降低氮化温度。如肖劲等以 Al(OH)₃ 为铝源、乙炔黑为碳源, 在流通的 N₂ 气氛下用微波加热, 在 1300 °C 保温 1 h 即获得了单一的氮化铝晶相^[33]。

碳热还原法所合成的 AlN 粉体纯度高、粒径小且分布均匀, 具有良好的应用前景, 为进一步提高碳热还原产物的纯度、降低其制备成本, 可以通过以下研究思路进行解决 (1) 提高氧化铝粉体与碳源的质量, 减小原料粒径、提高原料纯度、采用高活性的原料是获得高质量 AlN 粉体的前提条件 (2) 改进原料的混合工艺条件, 实现铝源与碳源的均匀分散, 特别是探讨采用湿化学方法实现组元先驱体在分子级水平的均匀混合 (3) 改进碳热还原工艺条件, 包括加热方式、还原气氛、原料与气体的接触方式等, 以期在尽可能低的温度与尽可能短的时间里获得高质量的氮化铝粉体。

2.3 高能球磨法

高能球磨法是指在氮气或氦气气氛下, 利用球磨机的转动或振动, 使硬质球对氧化铝或铝粉等原料进行强烈的撞击、研磨和搅拌, 从而直接氮化生成氮化铝粉体的方法。高能球磨法具有设备简单、工艺流程短、生产效率高优点, 但在球磨过程中容易引入杂质, 导致粉体的质量较低。

江巍等在氮气气氛下将氧化铝置于高能球磨机中, 经过 18 h 的球磨后, 氧化铝开始转化成氮化铝, 当球磨时间延长到 21 h 时, 氮化已经相当完全^[34]。Calka 在 1600 Pa 的氦气或氮气环境中利用高能球磨机研磨铝粉, 在 350 °C 时开始反应, 510 °C 达到最大

反应速率,经过 200 h 研磨后氮化合成了纳米级的氮化铝粉体,氮化率达到 88.28%^[35]。高能球磨法利用直接氮化法和机械力合成法的结合,既简化了制备工艺,又不至于使反应温度过高,制备过程易于控制,但该法还处于研究的初步阶段,需要进一步探讨出合适的工艺条件。

高能球磨法虽然具有设备简单、生产效率高、生产成本低等优点,但其制备获得的粉体杂质含量相对偏高、氮化难以完全。为减少高能球磨产物的杂质含量、提高粉体质量,需要在以下方面做进一步的研究:(1)详细探讨机械力诱导氮化反应的机理,揭示高能球磨法制备氮化铝粉体的动力学过程;(2)进一步探讨不同工艺条件对高能球磨产物的影响规律,获得高氮化产率的工艺参数;(3)优化高能球磨法的设备材质,减少球磨过程中杂质的引入,提高氮化铝的纯度。

2.4 高温自蔓延合成法

高温自蔓延合成法是将 Al 粉在高压氮气中点燃后,利用 Al 和 N_2 反应产生的热量使反应自动维持,直到反应完全,其化学反应式为 $2Al(s) + N_2(g) \rightarrow 2AlN(s)$ 。高温自蔓延合成法的本质与铝粉直接氮化法相同,但该方法不需要在高温下对 Al 粉进行氮化,只需在开始时将其点燃,故能耗低、生产效率高、成本低。高温自蔓延合成法虽然在较低的能耗下就能够获得氮化铝粉体,但是要获得氮化完全的粉体,必需在较高的氮气压力下进行,直接影响了该法的工业化生产。

作为直接氮化法的衍生方法,高温自蔓延合成法同样可以借鉴铝粉直接氮化法的改进方法,以降低氮化温度和氮化压力,使其能在较温和的条件下进行。Rosenband 等的研究表明,原料的粒径大小、添加剂量的多少以及氮气压力的大小均对铝粉转化率有着重要影响^[36]。Fu 等在铝粉中加入一定量的氮化铝粉作为晶种和分散剂^[37],既降低了氮化温度,也增加了氮气在粉体中的渗透,使得反应易于进行。此外,铵盐系列活性助剂的添加,借助其分解吸热和在粉体内部释放气体,可以有效降低氮化温度和增大铝粉与氮气的接触,进而降低氮气压力。Sakurai 等以 NH_4F 为添加剂,在 N_2 中混合部分 H_2 ,其中 H_2 的加入降低了燃烧温度,而 NH_4F 的加入会促进铝的氮化,最终在 1.0 MPa 的 N_2 - H_2 混合气体中获得氧含量为 0.7%的氮化完全的粉体^[38]。崔珊等以铝粉为原料、氟化铵为添

加剂,在小于 2.5 MPa 的氮气气氛中即得到氮化铝粉体^[39]。另外,一些先进的工艺方法,也能在较低的压力下获得氮化铝粉体。杨海滨等就采用电爆炸的 SHS 方式,在 0.25~1.5 MPa 纯氮气气氛下用导线电爆炸(WEE)方法合成了六方结构的纳米氮化铝粉体^[40]。

在成功降低反应过程中的超高氮气压力之后,自蔓延合成法开始进入工业生产,但由于其反应迅速,不易控制,且所需生产设备比较复杂,目前仅处于工业应用的起步阶段,若要实现自蔓延合成法的成熟应用,其具体的操作条件还需进一步完善。

2.5 原位自反应合成法

原位自反应合成法的原理与直接氮化法的原理基本类同,以铝及其它金属形成的合金为原料,合金中其它金属 M 先在高温下熔出,与氮气发生反应生成 MN_x ,继而金属 Al 取代氮化物 MN_x 中的金属 M,生产 AlN。原位自反应合成法具有工艺简单、原料丰富、反应温度低等特点,合成粉体的氧杂质含量低,但其有一个致命的缺陷,即金属杂质难以分离,导致其绝缘性能较低。

郑新和等以 Al-Mg 和 Al-Mg-Y 合金为原料,通入高纯 N_2 ,合成了 AlN 粉体以及含有烧结助剂的复合 AlN 粉体^[41];Ye 等以 Mg-Al 合金为原料,加入 Mg_3N_2 作为添加剂,通入高纯 N_2 气在 700 °C 即得到 AlN 粉体^[42]。合金中的 Mg 由于其高的蒸汽压,在反应初期,很快从合金熔体中熔出并挥发,破坏生成的表面膜,与氮气反应生成 Mg_3N_2 ,从而使氮化反应在较低的温度下进行,而加入 Mg_3N_2 作为晶种,能促进 Mg 的氮化。金海波等以 Al(Mg、Si)合金为原料,在 1273 K 下合成了 AlN 粉体,并探讨了 Mg、Si 在反应中的作用机理,认为 Mg 主要是起到持续脱氧的作用,而 Si 实质上是在氮化过程中起着单相催化作用^[43]。

原位自反应法合成法的反应机理已经研究得比较透彻,但在分离合金杂质方面的研究并不是很多,其绝缘性能低的问题依然存在,限制了该法在工业上的广泛应用。因此,如何分离金属粉体,获得金属杂质含量低的氮化铝粉体是原位自反应合成法的主要研究方向。

2.6 等离子化学合成法

等离子化学合成法是使用直流电弧等离子发生器或高频等离子发生器,将 Al 粉输送到等离子火焰

区内,在火焰高温区内,粉末立即融化挥发,与氮离子迅速化合而成为 AlN 粉体。

等离子化学合成的氮化铝粉体团聚少、粒径小,但该方法为非定态反应,只能小批量处理,难于实现工业化生产,且其氧含量高、所需设备复杂和反应不完全。因而,如何提高其产品纯度和转化率,以及优化其制备工艺条件是当前的主要研究方向;不过受制于设备及其它技术条件的限制,这方面的研究并不多。只有少数研究者在实验室条件下作了验证性的研究。如尚书勇等在等离子体功率 12 kW,以微米级铝粉为原料,运行 N_2 流量 $2\text{ m}^3/\text{h}$,急冷 NH_3 流量 $0.6\text{ m}^3/\text{h}$,送粉 N_2 流量 $0.8\text{ m}^3/\text{h}$ 条件下,铝粉全部转化为氮化铝,粉末平均粒径为 100 nm,粒度分布为 40~140 nm^[44]。

2.7 化学气相沉积法

化学气相沉积法是指反应物质在气态条件下发生化学反应,生成固态物质沉积在加热的固态基体表面,进而制得固体材料的工艺技术。它本质上属于原子范畴的气态传质过程。按照选用原料的不同,可分为无机物(卤化铝)和有机物(烷基铝)的化学气相沉积法。

化学气相沉积法制备氮化铝粉体,最常用的是以卤化铝或铝的金属有机化合物为原料,与 NH_3 经过两个气相反应过程,最终合成 AlN。如 Masayuki 等以碘化铝和氨气为原料,在常压下利用卤化物-化学气相沉积法(AP-HCVD)获得了氮化铝薄膜^[45]。叶亚平等以叠氮二乙基铝 $(CH_3CH_2)_2AlN_3$ 为前驱物,在气溶胶反应器中热分解制备氮化铝纳米粉体^[46]。以无机铝作为原料,随着进料温度的不同,会在不同阶段产生不同的中间产物,同时会产生副产物卤化氢气体,对设备产生腐蚀。而以烷基铝作为原料,反应过程简单,不会产生腐蚀性气体,且生成的烷基会在高温下挥发。但烷基铝价格比较昂贵,限制了其大规模的工业应用。

作为化学气相法的发展,又衍生出两种新的方法:以无水卤化铝和氮化物为原料,利用溶剂放热在低温、常压下制备得到氮化铝粉体的溶剂热法^[47-48];以铝粉和有机氮化物为原料,在流动 N_2 气氛下合成氮化铝粉体的有机盐裂解法^[49]。由于在制备过程中没有加入其它金属离子,以上两种方法获得粉体纯度高,且由于在溶液或者气相状态下合成,得到的粉体

粒径小,但是它们原料相对比较昂贵,工艺条件比较苛刻,同样难于满足工业应用要求。

3 小结及展望

3.1 小结

氮化铝粉体最基本的制备方法是铝粉直接氮化法和 Al_2O_3 碳热还原法,其制备技术已经比较成熟,并广泛应用于工业化生产;目前市场上销售的大部分氮化铝粉体都是由这两种方法制备的。而像高温自蔓延合成法、高能球磨法、原位自反应合成法和等离子化学合成法等,都是在上述两种方法基础上衍生出来的具有应用潜力的制备方法。虽然研究者做了众多研究,但限于一些缺点,如高温自蔓延法和等离子化学合成法对设备的要求较高,且反应迅速不易控制,高能球磨法获得的粉体质量较低、杂质含量偏高,原位自反应合成产物的金属杂质不易排出,它们若要进入实际应用还需要更为深入的研究。而化学气相沉积法,及其衍生出来的溶剂热法和有机盐裂解法,从原料、设备到工艺工程要求都比较苛刻,实际应用意义不大。

3.2 展望

对于氮化铝粉体的制备,研究者已经做了大量的研究,在继续对各种粉体制备方法进行深入探讨的同时,我们还应考虑粉体制备与后续陶瓷烧结相结合,毕竟应用是关键。由于氮化铝粉体在空气中易水解和被氧化,导致其储存和运输困难,因此,如何提高氮化铝粉体的抗水性和抗氧化性是今后研究的方向之一。当前,已经有少数研究者做了相关的研究,如 Ganesh 等以磷酸盐处理氮化铝粉,成功使得氮化铝粉在水中 72 h 不发生水解^[50]。由于氮化铝陶瓷烧结温度高,在其烧结过程中经常要加入一些助剂,如果获得含有烧结助剂的氮化铝粉体,就可以避免后续的混料过程,既可以防止混料过程中杂质的混入,又能减少工序。因此,如何制备含有烧结助剂的氮化铝粉体也是今后研究方向之一。同时,为了拓宽氮化铝的应用范围,充分利用氮化铝的各项优良性能,氮化铝基复合材料体系也是今后的研究方向之一。

参考文献

- 1 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
- 2 Tummala R. R. Ceramic and glass- ceramic packing in the 1990. J. Am. Ceram. Soc., 1991, 74(5): 895~895
- 3 Slack G. A., Tanzilli R. A., Pohl R. O., et al. The intrinsic thermal conductivity of AlN. J. physics Chem. Solid, 1987, 48 (7): 641~642
- 4 秦明礼,曲选辉,黄栋生等.氮化铝(AlN)陶瓷的特性、制备及应用.陶瓷工程, 2008, 8: 39~42
- 5 Bachelard R. and Joubert G. Materials Science Engineering A, 1989, 109(1-2): 247~251
- 6 Kurameto N., Taniguchi H. and Aso I. J. Ceram. Soc. Jpn., 1978, 86(4): 174~174
- 7 师瑞霞,尹衍升.氮化铝陶瓷的制备及其在复合材料中的应用研究.硅酸盐通报, 2004, 1: 58~61
- 8 林健凉,曲选辉,黄栋生等.AIN 陶瓷粉末制备方法特点和进展.功能材料, 2001, 6(32): 576~579
- 9 仝建峰,周 洋,陈大明.氮化铝粉末的制备方法与机理.硅酸盐通报, 2005, 5: 12~16
- 10 Selvaduray G. and Sheet L. Aluminum nitride: review of synthesis methods. Journal of the European Ceramic Society, 1993, 9: 463~473
- 11 Qin Y. and Gao L. Nitridation reaction of aluminum powder in flowing ammonia. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23: 2015~2022
- 12 Yashikazu K., Masaki I., Atsuo Y., et al. Low temperature synthesis of AlN by addition of various Li- salts. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 3081~3086
- 13 Cerber D. K., Poste S. D., Aghajanian M. K., et al. Direct nitridation to AlN from Al/AlN compounds. Ceramic Engineering Science, 1988, 9: 975
- 14 Yeh C. L. and Lin E.W. Effects of Si₃N₄ addition on formation of aluminum nitride by self- propagating combustion synthesis. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 433: 147~153
- 15 邱 羽,高 濂.NH₄Cl/KCl 添加剂对铝粉氮化反应的影响.无机材料学报,2001,1(19): 69~74
- 16 吴华忠,黄雅丽,郑惠榕.碳热还原法合成氮化铝陶瓷粉末的研究.佛山陶瓷, 2005 8: 3~6
- 17 刘新宽,马明亮,周敬恩.碳热还原法制备氮化铝反应机制的研究进展.硅酸盐通报,1999, 1: 35~39
- 18 张 德,张 志.碳热还原法制备氮化铝粉末.非金属矿,2001,11: 32~34
- 19 刘新宽,马明亮,周敬恩.球磨促进碳热还原反应合成氮化铝研究.功能材料, 2000,1(31): 82~86
- 20 李鹏亮,周敬恩,席生岐.高能球磨制备立方 AlN 及其高温相变.无机材料学报,2000, 4(21): 821~827
- 21 Parashar S. K. S., Choudhary R. N. P. and Murty B. S. Electrical properties of Gd-doped PZT nanoceramic synthesized by high- energy ball milling. Materials Science and Engineering B, 2004, 110: 58~63
- 22 Xi S. Q., Liu X. K., Li P. L., et al. AlN ceramics synthesized by carbothermal reduction of mechanical activated Al₂O₃. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457: 452~456
- 23 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
- 24 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
- 25 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, 12(15): 1975~1979
- 26 Kingsley J. J. and Patil K. C. A novel combustion process for the synthesis of fine particle- aluminum and related oxide materials. Mater. Lett., 1988, 6(11/12): 427~432
- 27 Qin M. L., Du X. L., Li Z. X., et al. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermal reduction of a combustion synthesis precursor. Materials Research Bulletin, 2008, 43: 2954~2960
- 28 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
- 29 匡加才, 张长瑞, 周新贵等. 不同铝源对碳热还原法合成氮化铝粉末的影响. 宇航材料工艺, 2003, 5: 44~47
- 30 肖劲, 周峰, 陈燕彬. 微波碳热还原法制备氮化铝粉末的工艺研究. 无机材料学报, 2009, 4(24): 755~758
- 31 赵志江, 林生, 余寒峰等. 碳热还原氮化法制备 AlN 超细粉体新工艺. 机械工程材料, 2009, 2(33): 49~52
- 32 Tomohiro Y., Junichi T., Katsutoshi K., et al. Synthesis of AlN powder from Al(OH)₃ by reduction- nitridation in a mixture of NH₃- C₃H₈ gas. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 2413~2418
- 33 肖劲, 陈燕彬, 周峰等. 煅烧方式和添加剂对碳热还原法制备氮化铝粉末的影响. 粉末冶金技术, 2008, 5(26): 332~335
- 34 江巍, 刘亚云. 利用机械力化学合成氮化铝的初步研究. 陶瓷避雷器, 2005, 6: 16~18
- 35 Calka A. Low temperature synthesis of Al- AlN composites from a nano structure made by controlled magneto- ball milling of Al in ammonia. J. Appl. Phy., 1994, 10(75): 15~17
- 36 Rosenband V. and Gany A. Activation of combustion synthesis

- of aluminum nitride powder. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 147: 197~203
- 37 Fu R., Chen K., Agathopoulos S., et al. Factors which affect the morphology of particles made by Self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Journal of Crystal Growth, 2006, 296: 97~103
- 38 Sakurai T., Yamada O. and Miyamoto Y. Combustion synthesis of fine AlN powder and its reaction control. Materials Science and Engineering A, 2006, 415: 40~44
- 39 崔珊,王芳.SHS法制备高性能 Y_2O_3 掺杂 AlN 陶瓷粉体.中国陶瓷,2008, 2(44): 32~34
- 40 杨海滨,徐鹏,李明辉等.纳米氮化铝粉体的点爆炸合成.纳米加工工艺,2004, 1(10): 34~37
- 41 郑新和,王群,林志浪等.原位合成 AlN 及添加钼的复合 AlN 粉体.中国稀土学报, 2001, 5(19): 430~434
- 42 Ye H. Z., Lin X. Y. and Luan B. In situ synthesis of AlN in Mg-Al alloys by liquid nitridation. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 166: 79~85
- 43 金海波,陈克新,周和平等.原位自反应合成 AlN 粉体.金属学报,2000, 7(36): 775~779
- 44 尚书勇,梅丽,李兰英等.等离子体法制备超细粉体氮化铝的研究.化工新型材料,2004, 7(32): 8~10
- 45 Masayuki Y., Naoyuki T. and Takato N. Growth of the AlN nano-pillar crystal films by means of a halide chemical vapor deposition under atmospheric pressure. Materials Chemistry and Physics, 2004, 86: 74~74
- 46 叶亚平,王丽华,姜莉等.气溶胶反应器分解叠氮二乙基铝制备氮化铝粉体.北京科技大学学报, 2001, 6(23): 535~538
- 47 陆红霞,曹洁明,马贤佳等.氮化铝的溶剂热合成及形貌研究.功能材料,2005, 7(36): 1015~1016
- 48 Li L., Hao X. P., Yu N. S., et al. Low-temperature solvent thermal synthesis of cubic AlN. Journal of Crystal Growth, 2003, 258: 268~271
- 49 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.陶瓷学报, 2007, 1(28): 57~64
- 50 Ganesh I., Thiyagarajan N., Sundararajan G., et al. A non-aqueous processing route for phosphate-protection of AlN powder against hydrolysis. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 2281~2288

RESEARCH AND PROSPECT OF PREPARATION OF ALUMINUM NITRIDE POWDERS

Yang Qinghua Wang Huanping Xu Shiqing

(College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou Zhejiang 310018, China)

Abstract

Aluminum nitride (AlN) ceramics have been used as substrate and packaging materials for high-performance electronic devices due to their high thermal conductivity, good electrical insulation, low dielectric constant and dielectric loss, and thermal expansion coefficient close to that of silicon. As the excellent properties of the aluminum nitride ceramics are based on the high quality of their powders, the preparation of high quality powders becomes the key technology. The development in the preparation technology of aluminum nitride powders has been discussed, and also the developing trends of the powders are prospected.

Keywords aluminum nitride, preparation of powders, substrate materials