

低温烧结 AlN 陶瓷的微结构和热导率

Microstructure and Thermal Conductivity of AlN
Ceramics Sintered at a Low Temperature

乔 梁, 周和平, 王少洪

(清华大学材料系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

QIAO Liang, ZHOU He-ping, WANG Shao-hong

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

摘要: 采用 CaF_2 , Y_2O_3 和 Li_2CO_3 做添加剂, 在低温下制备了高热导率的 AlN 陶瓷, 通过 SEM, TEM 和 XRD 研究了 AlN 陶瓷在烧结过程中微结构及晶格常数的变化及其对热导率的影响。研究发现, 当使用 CaF_2 和 $\text{CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 做添加剂时, 液相对晶粒浸润性较差, 不利于 AlN 晶格的纯化。而添加 $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的 AlN 陶瓷在烧结温度之前已经完成了液相的重新分布, 液相与 AlN 晶粒之间有良好的浸润性, 这促进了 AlN 陶瓷的致密化和 AlN 晶格的纯化, 有利于获得较高的热导率。

关键词: 氮化铝; 微结构; 热导率

中图分类号: TQ 174 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 02-0023-04

Abstract: Using Li_2CO_3 , CaF_2 and Y_2O_3 as additives, AlN ceramics with high thermal conductivity were achieved at a low sintering temperature. The changes occurring on the microstructure and lattice parameters of the sintered AlN ceramics were studied using SEM, TEM and XRD. Furthermore, their effects on the thermal conductivity were discussed. The results show that the liquid formed in the sintering has a less wetting to the AlN grains, which has no significant benefit to purify the AlN lattice using CaF_2 and Y_2O_3 as additives. In AlN ceramics adding $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, the liquid phase redistributed before the sintering temperature has a good wettability to the AlN grains. This promotes the densification of AlN ceramics and the purification of AlN lattice, thus ensuring the high thermal conductivity.

Key words: aluminum nitride; microstructure; thermal conductivity

AlN 陶瓷因为有高的热导率、低的介电常数、热膨胀系数与硅相匹配等优点, 在电力电子领域的应用日益广泛^[1,2]。由于 AlN 自扩散系数很小, 烧结非常困难。通常使用稀土金属氧化物和碱土金属氧化物添加剂形成液相来促进烧结^[3,4]。 Y_2O_3 和 CaO 是常用的添加剂, 这些添加剂在较高的温度下和 AlN 颗粒表面的氧反应形成液相, 来促进 AlN 陶瓷的致密化, 同时, 通过在晶界形成 Y-Al-O 化合物和 Ca-Al-O 化合物来降低 AlN 晶格中的氧缺陷, 从而提高热导率^[5-7]。高温烧结虽然有利于获得高的热导率, 却增加了生产成本, 并且高的烧结温度导致晶粒过分长大, 也降低了机械强度。因此, AlN 陶瓷的低温烧结成为人们关注的一个方向。Troceynski 和 Nicholson^[8] 使用 Y_2O_3 , CaO , SiO_2 , La_2O_3 , 和 CeO_2 复合添加剂在 1600 的烧结温度下成功制备了热导率高达 $92 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 的致密 AlN 陶瓷, Jarrige 等人^[9] 在 1600 获得的 AlN 陶瓷致密度为理论密度的 97%^[9], 而 Watari 等人^[10] 使用

LiYO_2 添加剂, 在 1600 获得了热导率大于 $170 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 的 AlN 陶瓷。由于致密化是 AlN 陶瓷低温烧结的一个重点, 因此有关这方面的研究较多, 但在致密化的情况下, 低温烧结 AlN 陶瓷微结构的差异对其热导率的影响却研究甚少。本工作使用 CaF_2 , Y_2O_3 和 Li_2O 做添加剂, 来研究 AlN 陶瓷低温烧结过程中微结构差异对热导率的影响。

1 实验过程

采用商业 AlN 粉 (东洋铝业, US 级, 氧质量分数为 1.16%, 平均粒径 $1.42 \mu\text{m}$), 加入 CaF_2 , Y_2O_3 , Li_2CO_3 (主要用来产生 Li_2O) 等助烧结剂, 以无水乙醇为介质, 在行星磨上球磨 2h (试样配方如表 1 所示)。干燥后, 加入 PVB 作粘结剂, 干压成 $\phi 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的柱状坯体。然后, 将排胶后的坯体放入石墨炉中, 在流动氮气氛围下, 升温至 1650 并保温 0h, 4h,

6h, 8h 和 12h。用扫描电镜 (SEM, OPTON, CSM950) 和透射电镜 (JEM, 200CX) 观察烧结试样的微结构。用激光闪光法测定其热导率。为了确定试样的晶格参数, 用 X 射线衍射仪对试样的高角峰位 ($90 \sim 140^\circ$) 进行精确扫描, 扫描速率为 $0.1^\circ/\text{min}$ 。

表 1 实验中试样的组成 (质量分数/%)

Table 1 Compositions of different samples in the experiments (mass fraction/%)

试样	CaF ₂	Y ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃	AlN
CA	2	0	0	98
CYA	2	2	0	96
CYAL	2	2	2	94.5

2 实验结果与讨论

图 1 显示了试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 烧结不同时间后的致密度。可以看出, 在烧结开始时, 试样 CYAL 的致密度最大, 而试样 CA 的致密度最小。这说明 Y₂O₃ 和 Li₂O 的加入均有利于 AlN 陶瓷致密度的提高。随着烧结时间的增加, 三种试样的致密度均增加。保温 4h 后, 试样 CYA 和 CYAL 几乎完全致密化, 保温 8h 后, 两者致密度分别为 99.5% 和 99.4%。对试样 CA 来说, 由于钙铝酸盐液相在烧结过程中挥发散失, 因此, 保温 4h 后, 致密度几乎没有变化, 保温 8h 的试样的致密度为 97%。

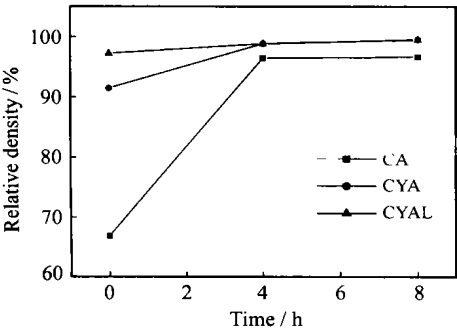


图 1 试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 保温不同时间的致密度

Fig.1 Relative density of samples CA, CYA and CYAL sintered at 1650 for different times

图 2 和图 3 显示了试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 保温不同时间的显微结构。由图 2a, b 可以看出, 当烧结开始时, 试样 CA 和 CYA 中液相分布不均匀, 部分区域出现了液相的富积, 而保温 12h 后, 液相则均匀分布在晶粒之间 (图 2c, d), 说明在此过程中, 液相经历了从产生到重新分布的过程。在保温 12h 的试样 CA 中 (如图 2c), 部分晶粒尺寸较大, 而试样

CYA 的晶粒生长则比较均匀, 说明 Y₂O₃ 的加入改善了晶粒的生长。同时, 试样 CA 的断口为沿晶断裂, 而在试样 CYA 的断面上, 出现有穿晶断裂的晶粒 (如图 2f), 这说明 Y₂O₃ 的加入增强了晶粒之间的结合。由于晶粒之间液相较少, 液相烧结中晶粒的形状自适应过程比较显著, 因此晶粒呈多面体。而在添加 Li₂O 的试样中, 液相的产生和重新分布发生在 1650 之前, 在 1650 , 液相便均匀分布于晶粒之间 (如图 3)。

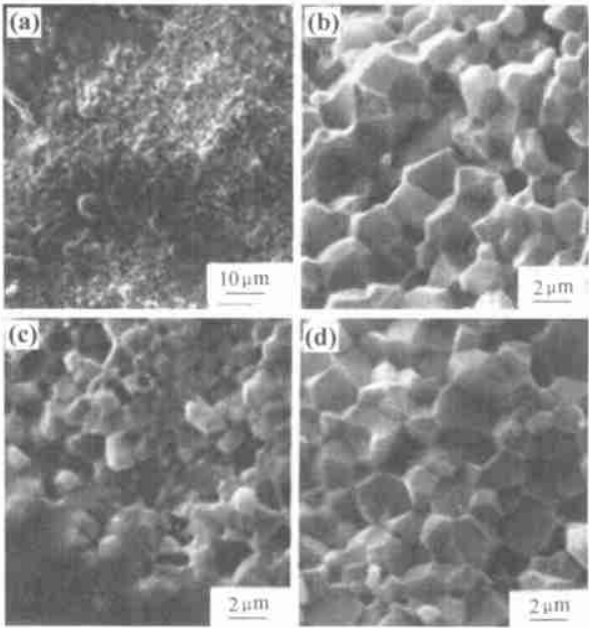


图 2 试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 保温不同时间的断口形貌

Fig.2 Morphology of fracture surfaces of samples CA and CYA sintered at 1650 for (a) 0h, (b) 12h [CA]; (c) 0h, (d) 12h [CYA]

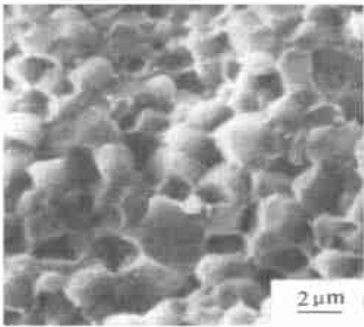


图 3 试样 CYAL 在 1650 保温 0h 的断口形貌

Fig.3 Morphology of fracture surface of sample CYAL sintered at 1650 for 0h

图 4 为试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 保温 4h 的 TEM 照片。从图中可以看出, 在样品 CA 和 CYA 中, 晶粒之间接触紧密, 二面角接近 120° ; 这说明晶界相对晶粒的浸润较弱。而在试样 CYAL 中, 晶

粒之间的二面角小于 60° ；液相对晶粒的浸润性好，在晶粒之间分布有较多的液相。对该液相做选区在斑点

外，还出现了衍射环与弥散环(月晕)，这说明在该液

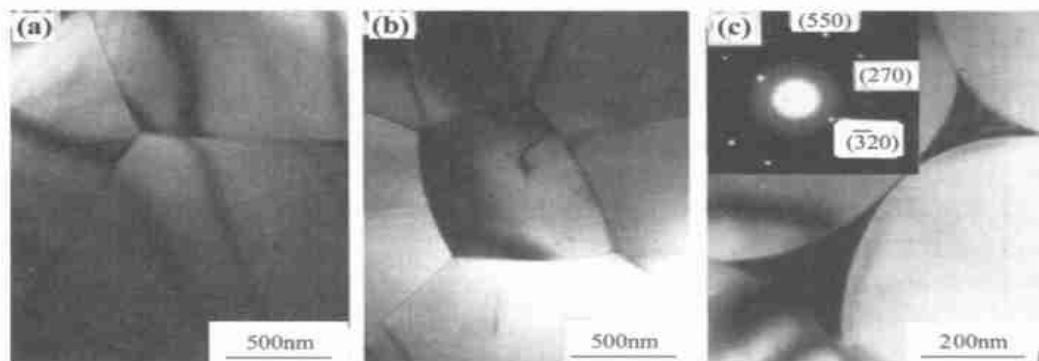


图4 试样 (a) CA, (b) CYA and (c) CYAL 在 1650 °C 保温 4h 的 TEM

Fig. 4 TEM of samples (a) CA, (b) CYA and (c) CYAL sintered at 1650 °C for 4h

相中，除了结晶的 YAM 相，还含有多晶相和玻璃相。

图 5 显示了试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 °C 保温不同时间的 c 轴及热导率。从图中可以看出，在试样 CA 中，当保温时间从 0h 延长到 4h 时， c 轴从 4.9794 降低到 4.9791，说明在此过程中，试样 CA 热导率的增加主要来自于密度的提高。当保温时间从 4h 增加到 8h， c 轴下降到 4.9787，而热导率几乎没有变化，说明了氧杂质对热导率的损害抵消了试样致密度提高对热导率的贡献。在样品 CYA 中，随保温时间延

长， c 轴缓慢下降，说明在此试样中， Y_2O_3 的加入对 AlN 陶瓷晶格的纯化没有显著的作用。在保温 12h 的试样 CA 和 CYA 中， c 轴长度差别不大，这说明，虽然 Y_2O_3 的加入改变了第二相的组成，但第二相没有明显促进 AlN 晶格中的氧缺陷向外迁移。这样，烧结过程中试样 CYA 热导率的增加主要来自于其致密度的提高，而 CYA 样品的热导率比 CA 高，也是其有着较高致密度的缘故(如图 1 所示)。与样品 CA 和 CYA 不同，当 Li_2O 加入后，试样 CYAL 的 c 轴从保温 0h 的 4.9790 增加到保温 4h 的 4.9793，说明 Li_2O 的加入纯化了 AlN 晶格。与此同时，热导率也从 $122W/m \cdot K$ 增加到 $147W/m \cdot K$ 。当保温 8h 后， c 轴略有下降，此时，增加的热导率主要来自于试样致密度的提高以及晶界的纯化。

通常，AlN 颗粒的表面均匀覆盖了一层氧。在 1600 °C 以上，氧扩散入 AlN 晶格产生 Al 空位、含氧堆垛层错和多形体等与氧有关的缺陷，这些缺陷能够散射声子，降低 AlN 陶瓷的热导率^[11]。助烧结剂与 AlN 表面的氧结合不但产生液相促进烧结，而且抑制了烧结过程中 AlN 颗粒表面的氧向 AlN 晶格的扩散。同时，如果氧在第二相中的活性较低，那么，烧结过程中晶界处第二相的存在也可以驱动 AlN 晶格中的氧向表面迁移，从而有利于氧缺陷的消除。因此，在烧结过程中，助烧结剂和 AlN 颗粒的充分接触以及第二相对 AlN 晶粒的充分润湿对消除 AlN 晶格中的氧缺陷是非常重要的。如图 2 所示，试样 CA 和 CYA 在烧结早期和中期，液相经历了一个产生和重新分布的过程，这样，没有被液相浸润的 AlN 颗粒表面的氧有充分的机会扩散入 AlN 晶格产生氧缺陷，并且，在烧结后期第二相多集中在三角晶界处，对 AlN 晶粒的浸润性较弱，从而导致 c 轴下降，烧结过程中增加的热导率主要来自致密度的提高。另外， Y_2O_3 和 Al_2O_3

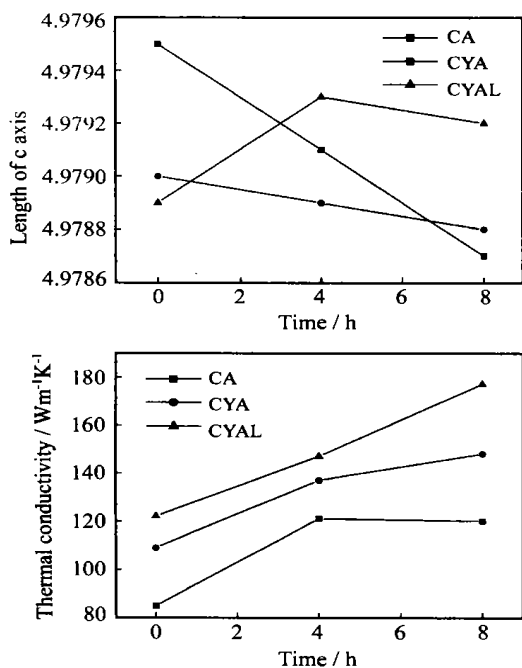


图5 试样 CA, CYA 和 CYAL 在 1650 °C 保温不同时间的 c 轴和热导率

Fig. 5 C-axis parameters and the thermal conductivity of samples CA, CYA and CYAL sintered at 1650 °C for different times

反应在 1760 以下为固相反应^[12], 并且 Al_2O_3 的消耗又使得钙铝酸盐液相的生成减少, 这样, 与样品 CA 相比, 在 1650 之前, 助烧剂与 AlN 颗粒的接触较少, 使得 1650 烧结开始时, 样品 CYA 有更小的 c 轴。与试样 CA 和 CYA 不同, 试样 CYAL 在 1650 烧结开始便具有均匀的液相分布, 同时, 液相对晶粒的浸润性较好, 这些有利于 AlN 晶格的纯化。因此, 在烧结的早期阶段, 样品 CYAL 热导率的提高主要来自于致密度的提高和晶格的纯化。当保温时间延长, 含 Li 玻璃相分解产生 Li_2O 和 Al_2O_3 , Li_2O 由于具有较高的蒸汽压 (在 1600 大于 $10\text{Pa}^{[10]}$) 而挥发散失, 从而纯化了 AlN 陶瓷的晶界。 Al_2O_3 使 AlN 晶格的纯化受到影响, 导致了保温 8h 的样品的 c 轴长度没有明显增加。此时, 试样较高的热导率主要是晶界纯化和致密度进一步提高的结果。

3 结论

在添加 CaF_2 或 $\text{CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的 AlN 陶瓷的烧结过程中, 液相经历了一个从产生到重新分布的过程, 烧结后晶粒为多面体面接触, 第二相位于三角晶界处, 这不利于 AlN 晶格的纯化。而添加 $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 的 AlN 陶瓷在烧结温度之前已经完成了液相的重新分布, 液相与 AlN 晶粒之间有较好的浸润性, 有利于 AlN 陶瓷的致密化和 AlN 晶格的纯化。在 1650 保温 8h, 获得了高于 $170\text{W/m}\cdot\text{K}$ 的热导率, 高的热导率主要来自试样致密度的提高、 AlN 晶格以及晶界的纯化。

参考文献

- [1] G A Slack. J Phys Chem Solids, 1973, 34: 321– 335.
- [2] L M Sheppard. Am Ceram Bull, 1990, 69 (11): 1801– 1803.
- [3] K Komeya, H Inoue and A Tsuge. J Am Ceram Soc, 1974, 54: 411– 412.
- [4] K Komeya, A Tsuge and H Inoue. J Mater Sci Lett, 1986, 1: 325– 326.
- [5] P S Baranda, A K Knudsen and E Ruh. J Am Ceram Soc, 1993, 76 (7): 1751– 1760.
- [6] P S Baranda, A K Knudsen and E Ruh. J Am Ceram Soc, 1994, 77 (7): 1846– 1850.
- [7] T B Jackson, A V Virkar and K L More, R B Dinwiddie and R A Cutler. J Am Ceram Soc, 1997, 80 (6): 1421– 1435.
- [8] T B Troczynski and P S Nicholson. J Am Ceram Soc, 1989, 72: 1488– 1491.
- [9] J Jarrige, K Bouzouita, C Doradoux and M Billy. J Europ Ceram Soc, 1993, 12: 279– 285.
- [10] K Watari, H J Hwang, M Toriyama and S Kanzaki. J Mater Res, 1999, 14 (4): 1409– 1417.
- [11] J H Harris, R A Youngman and R G Teller. J Mater Res, 1990, 5 (8): 1763– 1773.

- [12] N Hashimoto, H Yoden and S Deki. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (8): 2098– 2106.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (59995523)

收稿日期: 2001-11-12

作者简介: 乔梁 (1976-), 男, 清华大学材料系博士研究生, 陶瓷材料专业, 联系地址: 北京清华大学材料系 (100084)。

* * * * *

(上接第 22 页)

现了不同的失效方式。前者相继以陶瓷层表面剥落及陶瓷层与连接层界面整体剥落形式失效。后者以陶瓷层表面单元剥落扩展及剥落加深的形式失效, 说明了重熔层微裂纹释放热震应力及致密柱状晶结构抗氧化性能改善的有益作用。采用矩形积分透镜激光重熔等离子喷涂试样可以获得较等离子喷涂试样优良的热震阻力和抗氧化性能, 提高热震寿命。

致谢: 本实验得到高能束流国防科技重点实验室基金资助。对高能束流加工技术重点实验室的巴瑞章高工、段爱琴高工、卢观威研究员等给予的帮助深表谢意。

参考文献

- [1] H L Tsai, P C Tsai. Mater Sci Eng, 1994, A177: 227– 232.
- [2] H L Tsai, P C Tsai. Surf Coat Technol, 1995, 71: 53– 59.
- [3] H L Tsai, P C Tsai. J Mater Eng Perform, 1995, 4: 689– 696.
- [4] R Sivacumar, B L Mordike. Surface Engineering, 1988, 4 (2): 127– 140.
- [5] I Zaplatynsy. Thin Solid Films, 1982, 95: 273– 284.
- [6] K C Chang, W J Wei, C Chen. Surf Coat Technol, 1998, 102: 197– 204.
- [7] L Lelait, S Alperine and R M evrel. J Mater Sci, 1992, 27: 5– 12.
- [8] K M Jasim, R D Dawtings, D R F West. Mater Sci Technol, 1992, 8: 83– 91.
- [9] M Leoni, R L Jones and P Scardi. Surf Coat Technol, 1998, 108– 109: 107– 113.
- [10] S V Joshi and M P Srivastava. Surface Engineering, 1995, 11 (3): 233– 239.
- [11] B C Wu and E Chang, et al. J Am Ceram Soc, 1989, 72 (2): 212– 218.
- [12] R A Miller. J Am Ceram Soc, 1984, 67 (8): 517– 521.

基金项目: 国防科技重点实验室基金资助 (99JS50.4.1.ZK0601)

收稿日期: 2001-06-28

作者简介: 张罡 (1963-), 男, 博士研究生, 主要从事激光加工及材料焊接领域的研究, 通讯地址: 中科院沈阳金属研究所 11 室 激光加工 (110015)。