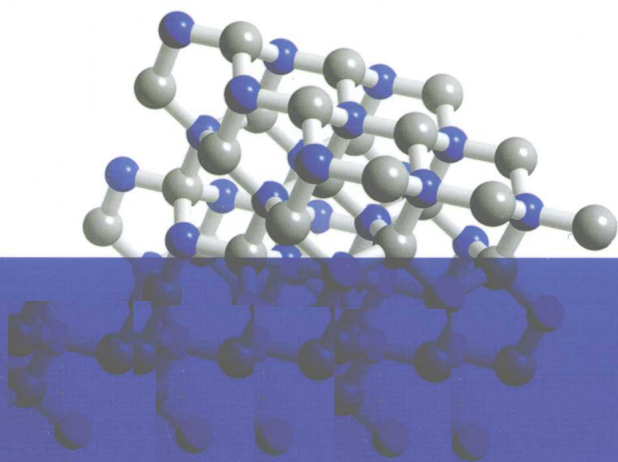


氮化铝陶瓷

李小雷 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

氮化铝陶瓷

李小雷 著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2010

内 容 提 要

本书综合介绍了氮化铝粉体的制备、氮化铝陶瓷的制造工艺及应用状况。重点阐述了氮化铝陶瓷的高压烧结,对氮化铝粉体的高压烧结特性、显微结构及导热性能、烧结助剂的选用、氮化铝高压烧结体的结构调整、氮化铝高压烧结体的残余应力及高压烧结机理进行了探讨和分析。

本书可供从事功能陶瓷研究、开发、生产的科技工作者以及相关专业的大学、研究生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

氮化铝陶瓷/李小雷著. —北京:冶金工业出版社, 2010. 8

ISBN 978-7-5024-5152-3

I. ①氮… II. ①李… III. ①氮化铝陶瓷
IV. ①TQ174. 75

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第058236号

出版人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号, 邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcb@cnmip.com.cn

责任编辑 刘小峰 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 石 静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5152-3

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010年8月第1版,2010年8月第1次印刷

850mm×1168mm 1/32;7.875印张;207千字;233页

28.00元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

本书由河南理工大学博士基金项目“透明氮化铝陶瓷的高压烧结制备及性能研究”及材料科学与工程河南省重点学科建设资金资助出版。

序 言

氮化铝陶瓷具有高热导率、低介电常数、与硅相匹配的线膨胀系数、电绝缘性好、密度低、无毒、比强度高、优良的特性，在微电子、热交换、光学、工业、防弹等领域都有广泛的应用。鉴于氮化铝陶瓷材料的优良性能及其广泛的用途，它将成为 21 世纪高导热、绝缘方面的主流材料，其技术发展及市场前景极为广阔，引起了人们的广泛关注。目前，世界各主要发达国家均投入大量的人力与资金进行陶瓷的研究，我国也在自然科学基金、国家“863”高技术及科技攻关项目中将它列为重要的研究课题。但目前国内尚未见到专门对氮化铝陶瓷从成分、结构、制备、性能及应用等方面进行系统论述的专著。从新材料研究需要来看，急需一部有关氮化铝陶瓷的著作。

在我国功能陶瓷的发展历程中，新技术的应用起到了举足轻重的作用。随着我国改革开放事业的飞速发展，在各个领域都更加注重技术创新和知识的积累。为了使从事氮化铝陶瓷材料研制开发的科技人员对氮化铝陶瓷有一个全面的了解，作者依托其博士论文撰写了《氮化铝陶瓷》一书。该书为人们了解氮化铝陶瓷材料可以提供很好的帮助。作为介绍氮化铝陶瓷的专著，本书概述了氮化铝陶瓷材料的发展历程，

对其制备工艺、性能、应用等进行了系统的阐述，特别对氮化铝陶瓷的高压烧结——这一国内外还较少涉及的研究领域进行了探讨和研究。本书的研究取得了令人满意的效果，希望本书中的研究不仅仅局限于试验，而且在不久的将来能够应用到工业实践上。

本书内容丰富，素材翔实，层次分明，具有很强的实践性。我相信，该书的出版对从事氮化铝陶瓷的科研、生产及应用研究的广大科技人员会有所帮助，对于我国 AlN 功能陶瓷材料技术的发展必将起到一定的推动作用。

吉林大学“长江学者”特聘教授

贾晓鹏

前 言

材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是所有科学技术发展和进步的核心和先导，是反映一个国家科技发展水平的重要标志。与传统陶瓷材料相比，具有优良的力学、热学、电学、磁学、光学、声学等各种特性和功能的先进陶瓷材料，被广泛应用于国民经济的各个领域，是高新技术产业发展的三大基础材料之一。世界工业发达国家都投入大量的人力和资金进行新型陶瓷材料的研究。在欧洲的“尤里卡计划”、美国的“星球大战计划”及日本的“21世纪新材料发展战略规划”中，都将新型陶瓷材料列为重要的发展项目给予重点资助。

虽然我国有关新型陶瓷材料的研究从整体上讲起步较晚，与世界发达国家相比无论是在基础研究方面还是工程应用方面都有一定的差距，但是在近20年中，我国功能陶瓷材料的研究和生产得到很大发展，随着功能陶瓷材料制备技术不断提高，各种功能的不断发现，在微电子工业、通讯产业、自动化控制和未来智能化技术等方面作为主要支撑材料的地位日益明显，特别是随着材料向微型化、集成化、多功能化方向的发展，功能陶瓷不仅在品种、质量和数量上将有更高的要求，而且期待着新的功能陶瓷不断涌现。

氮化铝陶瓷材料是陶瓷材料的一个重要组成部分，具有

优良的热学、力学、电学性能，如：高热导率，低介电常数，与硅相匹配的线膨胀系数，电绝缘性优良，密度较低，无毒，比强度高。随着现代微电子设备的快速发展，作为封装材料或基体材料的高导热 AlN 陶瓷受到了广泛的重视，并对其进行了大量的研究。另外，AlN 在坩埚、真空蒸发容器、化学反应容器、烧成器具、燃气轮机热交换器和热流部件等方面也有着广泛的应用。总之，具有优良性能及其广泛用途的 AlN 材料将成为 21 世纪在高导热、绝缘方面的主流材料，其技术及市场前景极为广阔。

从我国功能材料工业的发展历程来看，AlN 陶瓷材料的每一步发展都是与科学技术的进步分不开的，可以说技术创新和知识积累在 AlN 陶瓷材料工业的发展过程中起了举足轻重的作用。AlN 材料行业的每一个新产品、新工艺，无不以技术进步为前提。

本书是在作者的博士论文《AlN 陶瓷的高压烧结研究》的基础上加以改进完善而成的。本书的主要内容共分 9 章，内容包括氮化铝陶瓷结构、性能，粉体的制备，氮化铝陶瓷的烧结方法等。本书重点阐述了氮化铝陶瓷的高压烧结，对氮化铝粉体的高压烧结特性、显微结构及导热性能、烧结助剂的选用、氮化铝高压烧结体的结构调整、氮化铝高压烧结体的残余应力及高压烧结机理进行了探讨和分析。另外，本书收录了作者发表于国外期刊杂志的英文文章 3 篇，希望能对有兴趣搞科研的读者提供一定的帮助。

在本书的写作、出版过程中，作者得到了贾晓鹏教授、张义顺教授、管学茂教授、马红安教授等人的悉心指导和热

情帮助；在本书的完善过程中，参考了国内外许多学者的著述和成果；在本书相关的试验过程中，还得到了吉林大学超硬材料国家重点实验室的李尚升、宿太超、肖宏宇、胡强、秦杰明、刘世凯、李吉刚、尹斌华、周升国、张和民、马利秋、左桂鸿、郭玮、刘晓兵、刘万强、黄国峰、于润泽、郑友进、梁中翥、高峰、刘健、胡美华、贾宏声、罗保民、张健琼、李瑞、周林、张亚飞、韩奇钢、郭建刚等同学的全力协助，在此一并表示衷心的感谢。

本书的出版，得到了河南理工大学博士基金项目“透明氮化铝陶瓷的高压烧结制备及性能研究”及材料科学与工程河南省重点学科建设资金的资助，谨致深深的谢意！

《氮化铝陶瓷》一书是对氮化铝功能材料所做的新的探索，旨在抛砖引玉，促进我国氮化铝的制备技术更加快速、深入的发展。

由于作者学术水平所限和成书仓促，加之氮化铝陶瓷本身还处于不断发展、完善的阶段，书中不妥之处在所难免，恳请读者批评、指正。

作 者

2009年11月22日

于河南理工大学超硬材料实验中心

目 录

1 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 AlN 的结构和性能	3
1.2.1 AlN 的结构	3
1.2.2 AlN 的性能	4
1.3 AlN 的应用领域	7
1.3.1 基体材料和组件封装材料	7
1.3.2 耐热冲和热交换材料	12
1.3.3 其他方面的应用	13
1.4 AlN 的热导率	15
1.4.1 AlN 陶瓷的导热机理	15
1.4.2 影响 AlN 陶瓷热导率的主要因素	16
1.5 AlN 陶瓷的研究历程	19
2 AlN 陶瓷的制备	21
2.1 AlN 粉体的制备	21
2.1.1 铝粉直接氮化法	21
2.1.2 高温自蔓延法	24
2.1.3 碳热还原法	25
2.1.4 气相法	29
2.1.5 有机盐裂解法	30
2.2 AlN 粉体的成型	31
2.2.1 干压法成型	31
2.2.2 等静压成型	32

2.2.3	流延成型	34
2.2.4	注射成型	35
2.3	AlN 陶瓷的烧结	36
2.3.1	引言	36
2.3.2	常压烧结	38
2.3.3	反应烧结	39
2.3.4	放电等离子烧结	41
2.3.5	微波烧结	45
2.3.6	热压烧结	49
2.3.7	高压烧结	52
2.3.8	AlN 的低温烧结	53
3	原材料及实验方法	57
3.1	试验用材料	57
3.1.1	AlN 粉体	57
3.1.2	其他原料	59
3.2	高温高压技术	59
3.2.1	引言	59
3.2.2	实验用高温高压设备简介	60
3.2.3	压力和温度控制系统	66
3.2.4	压力和温度的标定	68
3.2.5	高压设备的高精度控制系统	72
3.2.6	腔体介质材料的选择	72
3.2.7	加热源石墨	77
3.3	高压烧结腔体设计	77
3.4	高压烧结 AlN 陶瓷制备工艺流程	78
3.4.1	高压烧结 AlN 陶瓷工艺流程简介	78
3.4.2	AlN 陶瓷制备工艺	80
3.5	分析与测试	82
3.5.1	AlN 粉体的表征	82

3.5.2	组织结构分析	83
3.5.3	AlN 物理性能测试与表征	84
4	纯 AlN 粉体的高压烧结研究	88
4.1	引言	88
4.2	AlN 粉体的高压烧结特性	88
4.2.1	实验方法	89
4.2.2	AlN 粉体的高压烧结性能	90
4.2.3	粉体的颗粒度对 AlN 烧结性能的影响	93
4.3	高压烧结纯 AlN 陶瓷的物相分析	95
4.4	高压烧结纯 AlN 陶瓷的微观结构	96
4.4.1	高压烧结时间对 AlN 显微结构的影响	96
4.4.2	高压烧结温度对 AlN 显微结构的影响	99
4.5	高压烧结纯 AlN 陶瓷的热导率	102
4.6	本章内容在国外期刊发表的论文	104
5	添加烧结助剂的 AlN 陶瓷的高压烧结	116
5.1	引言	116
5.2	AlN 陶瓷高压烧结助剂的选择	117
5.2.1	烧结助剂的选择原则	117
5.2.2	热力学分析	118
5.3	添加氧化镧的 AlN 陶瓷的高压烧结	122
5.3.1	La ₂ O ₃ 含量对 AlN 陶瓷烧结性能的影响	122
5.3.2	X 射线衍射分析	123
5.3.3	温度对 AlN 高压烧结的影响	124
5.3.4	微观结构分析	125
5.3.5	拉曼光谱分析	127
5.4	添加 Y ₂ O ₃ 的 AlN 陶瓷的高压烧结	129
5.4.1	Y ₂ O ₃ 含量对 AlN 陶瓷烧结性能的影响	129
5.4.2	温度对 AlN 烧结性能的影响	130

5.4.3	显微结构分析	131
5.4.4	X 射线衍射分析	133
5.4.5	添加 Y_2O_3 的 AlN 晶界相分布及其热导率	135
5.5	添加复合助剂的 AlN 的高压烧结	138
5.5.1	复合助剂的选择	138
5.5.2	实验	139
5.5.3	结果与讨论	140
5.6	本章内容在国外期刊发表的论文	146
6	高压烧结 AlN 陶瓷的结构调整与性能改善	159
6.1	引言	159
6.2	实验设计与工艺过程	159
6.2.1	高压热处理	160
6.2.2	常压热处理	160
6.2.3	测试方法	161
6.3	结果与讨论	161
6.3.1	高压热处理工艺	161
6.3.2	热处理 AlN 试样密度的变化	162
6.3.3	高压热处理的 X 射线衍射分析	163
6.3.4	热处理对 AlN 试样微观结构的调整	164
6.3.5	高压热处理 AlN 晶粒生长动力学分析	171
6.3.6	高压热处理 AlN 陶瓷的导热性能	176
7	高压烧结 AlN 陶瓷的残余应力	179
7.1	引言	179
7.2	残余应力拉曼光谱测试技术	179
7.3	AlN 高压烧结体残余应力	181
7.3.1	试样的制备	181
7.3.2	残余应力的测试	182
7.3.3	烧结时间对残余应力的影响	183

7.4 残余应力产生的原因及消除方法	184
7.4.1 残余应力产生的原因	184
7.4.2 残余应力的消除	185
7.5 本章内容在国外期刊发表的论文	187
8 AlN 陶瓷的高压烧结机理	197
8.1 引言	197
8.2 陶瓷烧结理论的研究进展	198
8.2.1 烧结过程的基本类型	198
8.2.2 烧结过程及其物质传递	199
8.2.3 烧结理论研究进展	201
8.2.4 高压烧结机理的研究概况	203
8.3 冷高压下 AlN 粉体的致密性变化及 晶粒碎化行为	204
8.3.1 实验方法	204
8.3.2 冷高压对 AlN 致密性的影响	204
8.3.3 AlN 粉体在冷高压下的晶粒碎化行为	206
8.4 AlN 粉体的高压烧结机理	210
8.4.1 高压烧结的驱动力	211
8.4.2 高压烧结初期的致密化机理	211
8.4.3 高压烧结后期的致密化机理	214
9 结论与展望	219
9.1 结论	219
9.2 展望	222
参考文献	225

1 绪 论

1.1 引言

信息、材料和能源被誉为支撑当代文明的三大支柱。其中，材料是人类赖以生存和发展的物质基础，是所有科学技术发展和进步的核心和先导，是反映一个国家科技发展水平的重要标志。目前，与传统陶瓷材料相比，具有优良的力学、热学、电学、磁学、光学、声学等各种特性和功能的先进陶瓷材料，被广泛应用于国民经济的各个领域，是高新技术产业发展的三大基础材料之一。

先进陶瓷材料主要包括结构陶瓷和功能陶瓷两大类。其中，功能陶瓷材料是先进陶瓷材料最主要的组成部分，由于各种功能的不断发现，在微电子工业、通讯产业、自动化控制和未来智能化技术等方面作为主要支撑材料的地位日益明显，特别是随着材料向微型化、集成化、多功能化方向的发展，功能陶瓷不仅在品种、质量和数量上将有更高的要求，而且期待着新的功能陶瓷不断涌现。

氮化物是氮与其他元素形成的二元化合物，包括金属氮化物、非金属氮化物和氨（习惯上将氨作为一种特殊物质，不列入氮化物中）。金属氮化物指金属元素与氮形成的化合物。其中多数不溶于水，热稳定性高，可用作高温绝缘材料，如氮化钛、氮化钽、氮化钒等。少数遇水完全水解生成金属氢氧化物并放出氨，如氮化镁、氮化铝等。

很多金属氮化物和非金属氮化物都具有高硬度、高熔点、高化学稳定性及耐磨、耐腐蚀等特点，具有广泛的用途。其中一些氮化物的硬度已接近甚至超过了金刚石，如立方氮化硼和

纤锌矿氮化硼。而金刚石因为其碳结构在高温环境下具有不稳定性，很容易与氧产生化学反应，与铁也很容易化合，所以无法广泛应用于诸多工业领域，于是人们把目光投向了默默无闻的氮化物。

同氧化物不同，多数氮化物并不存在于自然界，而是人工合成的产物。氮化铝（AlN）就是一种类似金刚石的氮化物，于1877年被首次合成。

AlN陶瓷具有优良的热学、力学、电学性能，如：高热导率（理论值为 $320\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ），低介电常数（1MHz下约为8），与硅（Si）相匹配的线膨胀系数（293~773K时， $4.8\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ），电绝缘性优良（体积电阻率大于 $10^{12}\Omega\cdot\text{m}$ ），密度较低（ $3.26\text{g}/\text{cm}^3$ ），无毒，比强度高。随着现代微电子设备的广泛发展，作为封装材料或基体材料的高导热AlN陶瓷受到了广泛的重视，并对其进行了大量的研究。AlN陶瓷材料被应用到封装体中以扩散生成的热量，降低器件的工作温度，提高封装体的使用性能和稳定性。另外，在模块电路、可控硅整流器、大功率晶体管、大功率集成电路、开关电源等电力电子产品上的应用也日益广泛。目前已经应用或正在开发的电子装置配套AlN产品主要有：散热基片（微波晶体管、半导体激光器、发光二极管等）；结构体部件（晶闸管散热片、气体激光冷却器、热交换器等）；混合集成电路基板（超高频功率放大模块、功率HIC等）；封装外壳（微波晶体管、芯片载体、DIP扁平封装等）。

此外，AlN也可以用于结构材料领域，比如做坩埚或耐火材料。另外，AlN高的热导率、高的比模量和低的热膨胀系数使其在热机中也有很多的用处；利用其耐高温和耐腐蚀的性能，可用来制作坩埚、真空蒸发容器、化学反应容器、烧成器具、燃气轮机热交换器和热流部件等。

鉴于AlN陶瓷材料具有的优良性能及其广泛的用途，它将成为21世纪在高导热、绝缘方面的主流材料，其技术及市场前景极为广阔。

1.2 AlN 的结构和性能

1.2.1 AlN 的结构

AlN 是一种具有六方纤锌矿结构的 III-V 族强共价化合物。其结构单位为 $[\text{AlN}_4]$ 四面体，即晶胞中每个 Al 原子被 4 个 N 原子包围，其晶体结构如图 1-1 和图 1-2 所示。它含有三根

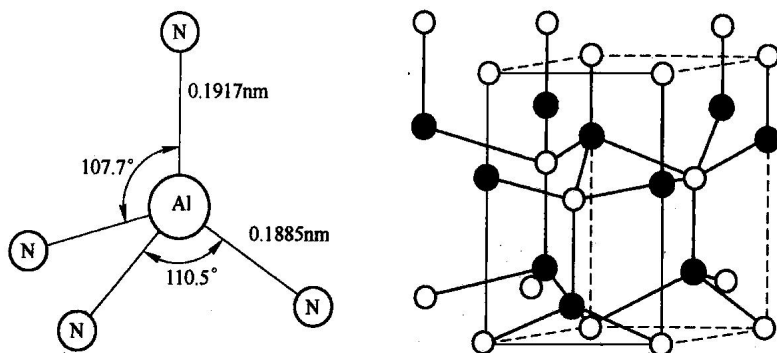


图 1-1 AlN 的晶体结构

(●—Al 原子;○—N 原子)



图 1-2 AlN 的晶体结构示意图