

冲击波处理的 AlN 粉体的低温烧结特性*

吴 音 周和平 缪卫国

(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)

韩 巍 薛鸿陆

(国防科技大学二系 长沙 410073)

摘 要

利用 X 射线衍射仪, 对冲击波 (压力为 9.8GPa) 处理的 AlN 粉体的衍射峰展宽现象进行分析, 得到粉体内平均微应变为 2.85×10^{-3} ; 相应的位错密度为 $10^{11}/\text{cm}^2$; 体内储存的缺陷能为 0.36Cal/g. 研究了以冲击波处理的 AlN 粉体为原料, 在添加 6wt% 以 Dy_2O_3 为主的助烧结剂的低温无压烧结过程中, 缺陷对低温烧结和热导率的影响. 结果表明: 冲击波处理 AlN 粉体所致缺陷能, 除了可以促进烧结, 同时还起到了去除 AlN 晶格中的 Al_2O_3 , 及提高热导率的作用. 粉体中储存的能量在烧结过程中释放, 使冲击粉试样比未冲击粉试样达到最大线收缩速率时的温度降低 25°C , 试样在 1610°C , 无压烧结 4h, 冲击粉试样密度为理论值的 98%, 而未冲击试样仅为 80%. 位错在烧结过程中为氧扩散提供渠道, 使氧的扩散除了通过溶解-析出过程, 还有固态扩散的作用, 而这些位错在烧结后期得到回复.

关 键 词 AlN 陶瓷, 低温烧结, 冲击处理, 位错, 晶粒畸变

分 类 号 TF 124

1 引言

AlN 具有高热导率、低介电常数、高电阻率及与硅相匹配的热膨胀系数, 因而被认为是新一代的电子封装材料^[1]. 但是 AlN 属共价键晶体, 因此难以烧结. 为了实现 AlN 的烧结, 人们通常采用了多种措施. Bergmann 等人^[2]提出了利用冲击波对粉体进行处理, 可使粉体细化和产生晶格畸变, 从而提高粉体烧结活性, 促进烧结. 关于这方面的研究, 以前多为研究其无添加剂的热压烧结特性. 而以冲击波处理的 AlN 粉体为原料, 添加助烧结剂的无压烧结行为还未见报道.

本实验以经冲击波活化处理的 AlN 粉体为原料, 添加 6wt% Dy_2O_3 等助烧结剂, 进行无压烧结. 利用 XRD、HTEM 和综合热分析仪等, 对冲击波处理后的 AlN 粉体的特性及低温烧结特性进行了研究.

2 实验过程

2.1 冲击波处理 AlN 粉体的制备

实验使用的原始 AlN 粉的平均粒径为 $2.99\mu\text{m}$, 含氮量为 32%, 含氧量为 0.93%. 采用 $\phi 100\text{mm}$ 的轻气炮产生的巨大冲击波压力对 AlN 粉体进行活化处理, 本实验采用经 9.8GPa

* 1997-04-07 收到初稿, 1997-05-05 收到修改稿
自然科学基金资助项目 (69391201-2)

活化处理的 AlN 粉体, 具体实验步骤见参考文献 [3].

2.2 AlN 陶瓷试样的制备

分别以冲击处理的 AlN 粉及未冲击处理的 AlN 粉为主要原料, 添加 6wt% 以 Dy_2O_3 为主的助烧剂. 经湿磨、干燥、造粒、干压成直径为 10mm, 厚度为 1mm 和 4mm 的圆片, 排胶后, 制得素坯. 将 $\phi 10 \times 4\text{mm}$ 的素坯进行等静压成型, 待测线收缩速率. 将 $\phi 10 \times 1\text{mm}$ 素坯放入密闭的 AlN 坩埚, 以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度、流动 N_2 保护, 在石墨炉中进行无压烧结, 烧结温度分别为 1500、1550、1600、1610、1650 $^\circ\text{C}$, 每个温度点对应有 5 个保温时间, 分别是 0、0.5、1、2 和 4h.

2.3 测试

试样烧结过程的线收缩速率的测量, 是在综合热分析仪上 (SETARAM 公司 9218/14 型) 进行, 其原理是利用接触式电磁传感器测量试样烧结过程的伸缩. 当温度 $< 1100^\circ\text{C}$, 升温速度为 $30^\circ\text{C}/\text{min}$, 当温度 $> 1100^\circ\text{C}$, $< 1650^\circ\text{C}$ 时, 升温速度为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$; 利用衍射仪 (Rigaku/MAX-RD) 对冲击处理的 AlN 粉、未冲击处理的 AlN 粉及烧结试样进行 XRD 分析; 利用 H9000 型高分辨透射电镜 (HREM) 观察粉体晶格畸变; 阿基米德排水法测量瓷体密度.

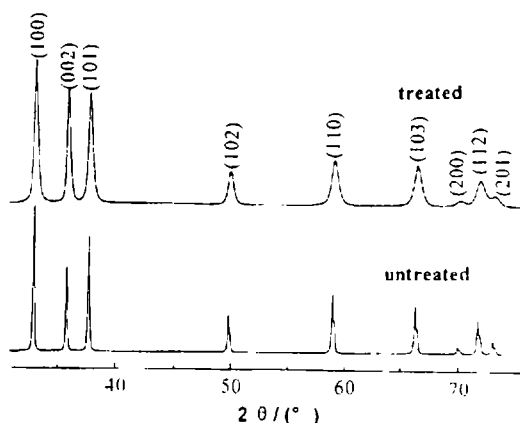


图 1 冲击处理与未冲击处理的 AlN 粉体的 X 射线衍射

Fig.1 X-ray diffraction patterns of shocked and unshocked AlN powders

为 2.8×10^{-3} . 由于 AlN 具有较高的塑性, 受冲击波作用时, 在粉晶中会产生高的位错密度. 图 2 为经冲击波作用后的 AlN 粉体的高分辨象, 可清晰地看到粉晶中产生的刃型位错. 位错密度与晶格微观畸变有如下关系 [5]:

$$\rho = A\varepsilon^2/b^2 \quad (2)$$

式中 b 为 Burgers 矢量, 对 AlN, $b = a/3(1120)$, ε 为微观应变, A 是位错相互作用和应变分布形状因子, 约为 15. 计算结果表明, 经冲击波处理后的 AlN 粉体, 当微观畸变为 2.8×10^{-3} 时, 位错密度约达 $1 \times 10^{11}/\text{cm}^2$.

3 结果与讨论

图 1 为 AlN 粉体经冲击波处理前后的 X 射线衍射图. 由图可以明显看到, 经冲击波处理的 AlN 粉体衍射峰发生展宽现象. 众所周知, X 射线衍射峰的展宽通常是由粉体的细化、微观畸变或其双重效应而产生的结果. 在我们的研究中已得出, 冲击波处理的 AlN 粉体 X 射线衍射峰的展宽, 主要是晶格畸变所致 [4]. 衍射峰的展宽与晶格畸变的关系如下式:

$$\beta = 4\varepsilon \tan \theta \quad (1)$$

其中 β 为晶格畸变引起的半高宽度, θ 为布拉格角, ε 为微观应变. 由此所求得的微观应变结果见表 1. 由最小二乘法, 获得冲击波处理 AlN 粉体内的平均微观应变

表 1 冲击波处理 AlN 粉体的微观应变
Table 1 Microstrain stored in shocked AlN powder

Plane	Untreated powder		Treated powder		$\Delta\beta/(\circ)$	Strain $\epsilon/10^{-3}$
	$2\theta_1/(\circ)$	FWHM $\beta/(\circ)$	$2\theta_2/(\circ)$	FWHM $\beta/(\circ)$		
100	33.194	0.174	33.294	0.374	0.200	2.92
002	36.018	0.164	36.116	0.329	0.165	2.21
101	37.914	0.180	37.994	0.408	0.228	2.89
102	49.809	0.210	49.903	0.534	0.324	3.04
110	58.866	0.268	58.927	0.657	0.389	3.01
103	66.065	0.249	66.165	0.669	0.420	2.82
200*	69.777	0.358	69.847	0.716	0.358	2.24
112*	71.482	0.312	71.552	0.762	0.450	2.72
201*	72.696	0.312	72.696	0.716	0.404	2.40

* Envelopes overlapped

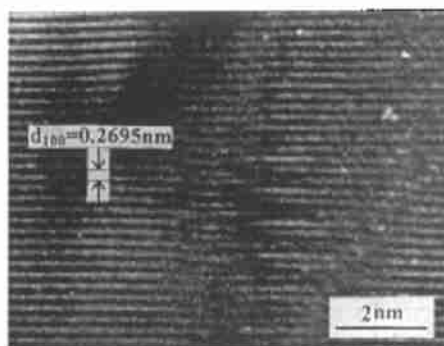


图 2 冲击波处理 AlN 粉体的高分辨象
Fig.2 HREM photographs of shocked AlN powder

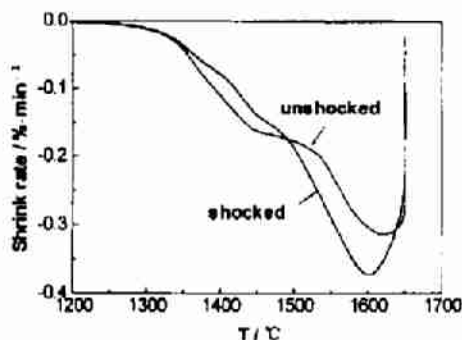


图 3 冲击和未冲击试样线收缩速率与烧结温度的关系
Fig.3 Linear shrink rate vs sintering temperature

由于在粉晶内产生大量的晶格畸变、位错等缺陷, 故在粉体中储存了额外的缺陷能^[6].

$$V = 2.81E\epsilon^2 \quad (3)$$

式中 V 为储存能量, E 为杨氏模量, 对于 AlN, 约 310 GPa. 当粉体内平均微观畸变 $\epsilon_{ave} = 2.8 \times 10^{-3}$ 时, 其中储存的能量达 0.36 Cal/g. 由这部分缺陷而产生的额外的能量, 使 AlN 粉体活性增强, 从而可促进烧结. 图 3 为经冲击波处理与未经冲击波处理的粉的两种试样的烧结线收缩测试曲线, 可见两种试样的线收缩速率是不同的. 当烧结温度 $> 1500^\circ\text{C}$ 时, 冲击粉试样收缩速率超过冲击粉试样, 在 1605°C 冲击粉试样线收缩速率达到最大, 而未冲击粉试样要到 1630°C , 线收缩速率才达到最大值. 同时, 在这期间, 冲击粉试样收缩速率明显大于未冲击粉试样, 所以, 尽管在烧结初期 ($1350^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$), 观察到未冲击粉体试样收缩速率比冲击粉试样的线收缩速率略大的现象, 但是就总的效果而言, 冲击粉起到了促进烧结的作用. 参照线收缩速率曲线, 选定烧结温度为 1610°C , 将试样在流动 N_2 中无压烧结 4h. 冲击粉试样相对密度为 98%, 而未冲击粉试样仅为 80%. 实验表明, 以冲击处理的 AlN 粉体为主要原料的试样, 在 1610°C 下, 能达到致密烧结.

在我们的研究中,更关心的是冲击波作用的 AlN 粉所致的缺陷,在烧结过程中是否消除. 因为,在 AlN 陶瓷中,如果存在这些缺陷,将会造成对声子的散射,使热导率降低. 对在不同的烧结温度、保温时间烧结后的冲击粉试样进行 X 射线衍射分析,如图 4 所示,可观察到,晶格畸变所致展宽的衍射峰发生不同程度的回复. 并且,在同一烧结温度,随着保温时间的延长,回复明显. 总的趋势是,烧结温度的提高、保温时间的延长,回复不断完善. 由图 3 的烧结线收缩测试曲线可见,冲击粉试样发生线收缩的温度范围和能量释放的温度范围一样. 这说明能量释放有助于烧结过程的进行.

影响 AlN 陶瓷热导率的因素有很多. 其中,晶格氧的含量是决定热导率的关键. 对于 AlN 陶瓷的液相烧结, AlN 晶格中的氧由晶粒内扩散至晶粒界面的速度是排除氧的关键. Virkar 等人^[7]的研究表明,在 AlN 中,氧(或 Al_2O_3)的扩散系数为 $10^{-11}\text{cm}^2/\text{s}$ (1850°C). 而 Sternitzke 等人^[8]通过测量 O/N 界面的氧浓度,得到氧通过固态的扩散系数为 $0.8 \times 10^{-15} \sim 1.9 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ (1500~1900°C). 因此,认为在 AlN 的烧结过程中,氧的去除主要是溶解-析出过程占主导,而不是固态扩散过程.

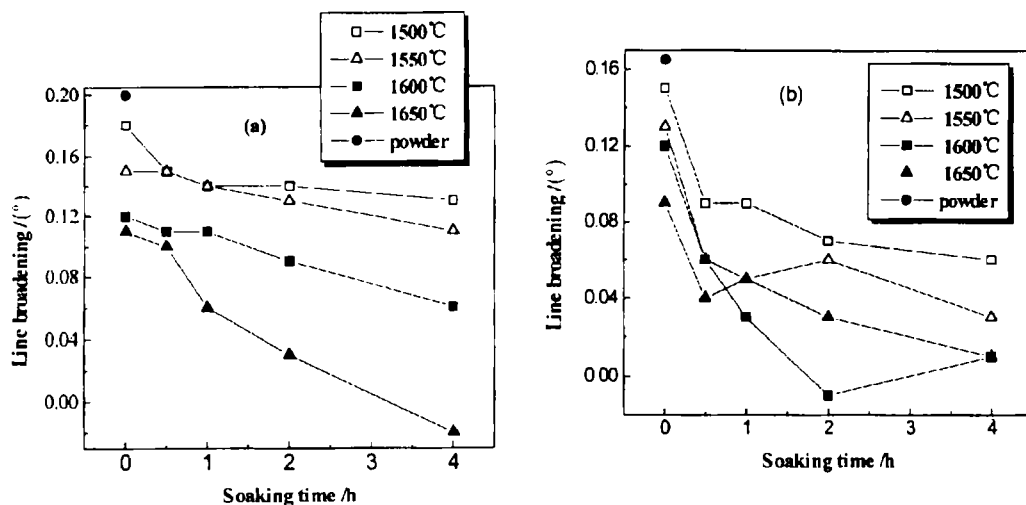


图 4 冲击试样在烧结过程衍射峰的变化 (a)(100) 峰, (b)(002) 峰

Fig.4 Changes of X-ray broadening during sintering process (a) (100) peak, (b)(002)peak

但是对于冲击处理的 AlN 粉体, 固态扩散是较显著的. 由于其具有高的位错密度, 能够通过颗粒应变裂隙提供扩散渠道, 或在颗粒内提供空位源加快扩散过程. Kingery 等人^[9]指出, 通过位错或颗粒边界扩散, 比通过体内扩散更容易, 扩散系数要高出 3~6 个数量级. 这样, 对于冲击处理的 AlN 粉体, O/N 间的扩散系数是 $10^{-9} \sim 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ (1600°C). 可见, 对于冲击处理的 AlN 粉体, 氧的扩散又增加了一条途径, 除了溶解-析出之外, 位错引起的固态扩散也作了贡献, 从而加速了氧的扩散. 这对致密化烧结和获得高的热导率是有益的.

4 结论

1. 经压力为 9.8GPa 的冲击波处理的 AlN 粉体, 在粉体中产生微观应变约为 2.85×10^{-3} ; 相应的位错密度为 $10^{11}/\text{cm}^2$; 体内储存的缺陷能为 0.36Cal/g.
2. 冲击波处理的 AlN 粉, 可活化烧结, 能量在烧结过程中释放, 使冲击粉试样比未冲

击粉试样达到最大线收缩速率时的温度降低 25°C, 试样在 1610°C, 无压烧结 4h, 冲击粉试样密度为理论密度的 98%, 而未冲击粉试样仅为 80%.

3. 位错在烧结过程中为氧的扩散提供了一条新的、有效的固态扩散途径, 而在烧结后期位错得到回复, 这对烧结和得到高的热导率是有益的.

参 考 文 献

- 1 Harris J H, Youngman R A, Teller R G. *J. Mater. Res.*, 1990, 5 (8): 1763-1773
- 2 洪延姬. AlN 陶瓷粉末的冲击波活化研究 (硕士论文). 长沙: 国防科大, 1994
- 3 吴 音, 缪卫国, 周和平. 硅酸盐学报, 1997, 25 (3): 281-286
- 4 Williamson G K, Smallman R E. *Phil. Mag.*, 1956, 1: 34-36
- 5 Virkar A V, Jackson T B, Cutler R A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, 72 (11): 2031-2042
- 6 Faulkner E A. *Phil. Mag.*, 1960, 5: 519-521
- 7 Sternitzke M, Muller G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (3): 737-742
- 8 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, Inc. Toronto, Canada, 1976, pp. 250-256

Characteristics of Low-Temperature Sintering of Shocked Aluminium Nitride Powder

WU Yin ZHOU Her-Ping MIAO Wei-Guo

(Departemnt of Materials Science and Engineering, Tsinghua University Beijing 100084 China)

HAN Wei XUE Hong-Lu

(Department of Applied Physics, National University of Defense Technology Changsha 410073 China)

Abstract

AlN powder was treated by shock waves with pressure of 9.8GPa. X-ray line broadening effect was found as the result of strain stored in shocked AlN lattice. Estimated value of the strain is 2.85×10^{-3} , related dislocation density in shocked AlN powder is in the order of $10^{11}/\text{cm}^2$, the energy stored in shocked powder is 0.36Cal/g. The low temperature pressureless sintering process and thermal conductivity of shocked AlN powder with 6wt% additives were investigated. The results showed that, the dislocation in shocked AlN powder can promote low temperature sinetring. In addition, it can remove Al_2O_3 from AlN lattices and achieve high thermal conductivity. The energy stored in the shocked powder was released during the sintering process. The temperature of maximum shrink rate of shocked sample was about 25°C lower than that of unshocked one. The density of the shocked sample sintered at 1610°C for 4h was 98% of its theoretical value, compared with 80% of the unshocked one. The dislocation in shocked AlN powder can provide paths for the diffusion of oxygen through the grain in sintering process. So besides dissolution-reprecipitation, dislocation- enhanced diffusion contributes its efforts to sintering, and it is beneficial for both sintering and achieving high thermal conductivity. The dislocation then can recover in the later stage of the sintering process.

Key words AlN, low-temperature sintering, shock waves treatment, dislocation, microstrain