

Li_2O 对 SPS 烧结 AlN 陶瓷致密化、显微结构和导热性的影响

李美娟^{1,2}, 沈 强², 罗国强², 张联盟²

(武汉理工大学 1. 理学院, 2. 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 研究了低温烧结助剂 Li_2O 对 SPS 烧结 AlN 陶瓷烧结致密化过程、烧结体显微结构和导热性的影响. 研究表明: 在 SPS 烧结过程中, 烧结助剂 Li_2O 和 Sm_2O_3 (或 Y_2O_3) 的加入使 AlN 试样开始收缩并进入烧结初期阶段的温度从 1550°C 左右下降到 1200°C 以下; 同时 Li_2O 使 AlN 试样的烧结温度显著降低, 完全致密化温度降低到 1650°C 左右. 烧结体的显微结构表明: Li_2O 的加入有助于形成润湿性良好的液相, 促进 AlN 陶瓷的液相烧结; 但不利于快速烧结坯体中气体的扩散与逸出, 使试样的致密度受到影响. 同时, Li_2O 影响 AlN 晶粒的发育, 使液相润湿性提高, 晶界相均匀分布, 增加了晶粒界面上的声子散射, 对 AlN 材料的热导率产生不利影响. 同时, 添加 1.0wt% Li_2O 和 1.5wt% Sm_2O_3 的 AlN 试样的热导率低于仅添加 1.5wt% Sm_2O_3 的试样.

关 键 词: 烧结助剂; AlN 陶瓷; SPS 烧结; 显微结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Effects of Li_2O on Densification, Microstructure and Thermal Property of Spark Plasma Sintered AlN Ceramics

LI Mei-Juan^{1,2}, SHEN Qiang², LUO Guo-Qiang², ZHANG Lian-Meng²

(1. School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A newly developed rapid densify technique, spark plasma sintering (SPS), is used to prepare full-densified aluminum nitride (AlN) ceramics which are poorly sinterable. Some sintering aids are also used to promote the AlN ceramics' densification and improve its thermal conductivity. In this work, effects of sintering aid Li_2O on densification, microstructure and thermal property of SPS sintered AlN ceramics were investigated. Results suggest that the initial sintering temperature of AlN samples reduce from 1550°C to lower than 1200°C with 1.0wt% Li_2O and 1.5wt% Sm_2O_3 (or Y_2O_3) adding as sintering aids. With Li_2O addition, AlN compacts can be fully densified at 1650°C . The microstructure of AlN compacts indicates that Li_2O is beneficial to generate aluminate liquid phase with better wettability and promote the densification of AlN ceramics, but it is unable to obtain higher relative density of AlN compacts because the escapement of gas phase though out liquid phase is very difficult in a rapid sintering process. Meanwhile, Li_2O addition affects the growth of AlN grains, and the better wettability of aluminate with AlN grain induces the homogeneous distribution of grain boundary phase. The deterioration of thermal conductivity of AlN ceramics is caused by the fact that the scattering of phonon is enhanced by small grain size and the secondary phase spreading adequately along the AlN grain boundaries. The thermal conductivity of AlN samples with 1.0wt% Li_2O and 1.5wt% Sm_2O_3 as sintering aids is lower than that of sample only with Sm_2O_3 as sintering aids.

Key words: sintering aids; aluminum nitride ceramic; spark plasma sintering; microstructure

随着电子元件向高密度、多功能、高速化和大功率方向的发展, 集高热导率、低介电常数和损耗、

收稿日期: 2010-08-18; 收到修改稿日期: 2010-09-30

基金项目: 国家自然科学基金(50972111); 武汉理工大学博士科研启动基金(471-38650199)

National Natural Science Foundation of China (50972111); Doctoral Research Fund of Wuhan University of Technology (471-38650199)

作者简介: 李美娟(1969-), 女, 博士, 副教授. E-mail: meijuanli@whut.edu.cn

通讯作者: 沈 强, 教授. E-mail: sqqf@263.net

与 Si 相匹配的线膨胀系数、绝缘以及机械性能良好、无毒等优点于一身的高性能 AlN 陶瓷逐渐成为新一代集成电路封装材料的首选。但 AlN 作为共价化合物, 熔点高、自扩散系数小, 难以烧结成致密体, 其批量生产和广泛应用受到很大限制。采用新型烧结技术^[1-3]以及在添加烧结助剂基础上的液相活化烧结^[4-8]是目前制备高致密 AlN 陶瓷的有效方法, 并且烧结助剂也可以使 AlN 中的氧杂质以铝酸盐形式在晶界相析出, 降低 AlN 晶格中的氧缺陷, 提高其热导率。锂铝酸盐熔点低、液相与 AlN 晶粒的润湿性好、可以在相对较低的 1300~1600℃ 下气化逸出以减少晶界相和提高材料热导率, Li₂O 成为 AlN 陶瓷烧结中最常添加的低温烧结助剂^[9-11], 有利于 AlN 陶瓷的常压低温烧结及其热导率的提高。微波烧结、放电等离子或等离子活化烧结等技术具有独特的致密化机理, 采用这些烧结技术通常可以在较低的烧结温度和加入少量添加剂的基础上快速实现 AlN 材料的完全致密化, 这为高性能 AlN 陶瓷的制备提供了新途径。实际上, 在这些烧结新技术中, 少量的烧结助剂对 AlN 陶瓷的致密化作用依然显著, 对 AlN 材料的显微结构和性能都有较大的影响, 但目前在这方面的研究还较少。本工作主要研究在放电等离子烧结条件下, 少量的低温烧结助剂 Li₂O 对 AlN 的烧结致密化、显微结构以及导热性产生的影响及其机制。

1 实验方法

采用福建施诺瑞先进材料有限公司生产的 AlN 粉末($D_{50}=2.0\mu\text{m}$), 烧结助剂 Sm₂O₃ 和 Y₂O₃ 为纯度 99.99% 的化学试剂, Li₂O 烧结助剂通过 Li₂CO₃ 形式引入、在烧结过程中分解生成 Li₂O。在本实验中 Sm₂O₃(或 Y₂O₃)和 Li₂O 的添加量分别为 1.5wt% 和 1.0wt%。

首先将 AlN 粉末和烧结助剂通过球磨混合均匀, 用乙醇作为介质; 球磨料浆在真空烘箱中干燥后, 用研钵研磨成粉末, 然后装在石墨模具中; 采用轴向加压方式在放电等离子烧结炉中烧结, 烧结压力为 25MPa, 烧结温度为 1600~1850℃, 升温速率为 200℃/min, 保温时间 5min, 烧结过程采用 N₂ 保护气氛。

样品密度采用阿基米德排水法测量, 并通过原料的理论密度计算得到样品的相对密度; 样品的显微结构通过扫描电子显微镜观察(SEM, SX-40, Akashi Seisakushu, Japan), 并结合能谱分析晶粒和晶界相元素; 样品的热导率采用激光闪烁法测试

(TC-7000 Laser Flash Thermal Constant Analyzer, Japan)。

2 结果与讨论

2.1 烧结行为和致密度

文献[12]研究表明: 两种或两种以上试剂复合添加对 AlN 陶瓷具有更好的助烧效果, 本实验中另采用了两种助烧剂 Sm₂O₃ 和 Y₂O₃, 并分别与 Li₂O 复合添加, 以研究 Li₂O 对 AlN 陶瓷 SPS 烧结行为的影响。在 SPS 烧结过程中, 轴向压力通过模具的压头传递给粉末, 样品收缩以下端压头的位移(Z 轴位移)形式表现出来, Z 轴位移虽然不是样品的实际收缩量, 但可以反映样品的初始致密化温度以及致密化过程等烧结信息, $\Delta Z < 0$ 时是膨胀过程, $\Delta Z > 0$ 时为收缩过程。图 1 和图 2 分别显示了烧结温度设置为 1800℃ 时两种烧结助剂体系在 SPS 烧结过程中的 Z 轴位移以及 ΔZ 变化率(dZ/dt), 其中 dZ/dt 可以更加显著地看出在不同温度下 AlN 样品的收缩率。由

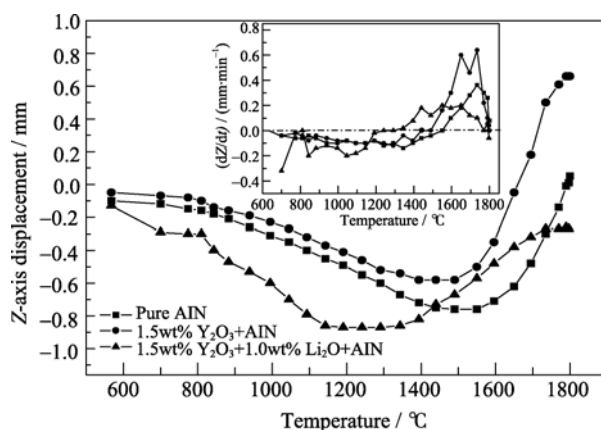


图 1 添加 Y₂O₃ 的 AlN 粉末在烧结过程中的收缩
Fig. 1 Shrinkage of AlN samples added with Y₂O₃
(Heating rate of 100℃/min)

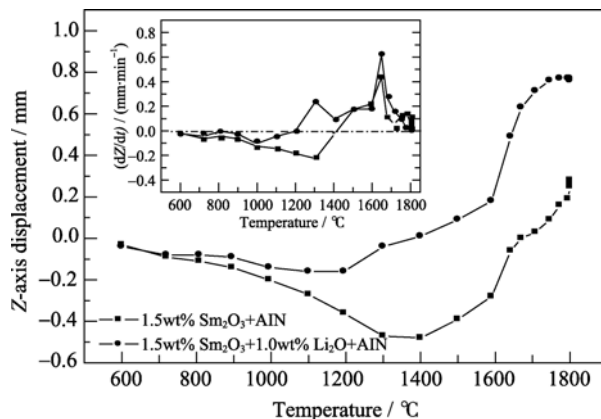


图 2 添加 Sm₂O₃ 的 AlN 粉末在烧结过程中的收缩
Fig. 2 Shrinkage of AlN samples added with Sm₂O₃
(Heating rate of 200℃/min)

于 SPS 是快速烧结过程, 为便于观察和数据采集, 纯 AlN 和添加 Y_2O_3 体系采用了较低的升温速率, 为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$. 实验表明: 在升温速率为 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 时, 纯 AlN 在 1550°C 左右开始收缩(此时 $\text{dZ}/\text{dt}=0$); 添加 $1.5\text{wt}\%$ Y_2O_3 后, 该温度下降为 1450°C 左右; 若再加入 $1.0\text{wt}\%$ 的 Li_2O , 则收缩开始的温度可以下降到 1150°C 左右(见图 1). 同样对于添加 Sm_2O_3 体系, 虽然升温速率提升到 $200^\circ\text{C}/\text{min}$, Li_2O 的引入也可以使样品初始收缩温度从 1400°C 降低到 1200°C 左右(见图 2), 其助烧作用非常显著.

同时, Li_2O 的加入使 SPS 烧结 AlN 陶瓷的完全致密化(相对密度达到 98%)温度也显著降低. 如图 3 所示, 添加了 $1.5\text{wt}\%$ Sm_2O_3 的 AlN 陶瓷在 1800°C 左右才完全致密化, 而 Li_2O 的加入可以使该烧结温度降低到 $1650\sim 1700^\circ\text{C}$, 并在 $1650\sim 1850^\circ\text{C}$ 很宽的温度范围内使样品的相对密度在 98% 以上. 然而, 加入了 Li_2O 的 AlN 样品, 其相对密度所能达到的最高值却较小, 当烧结温度高于 1800°C 时致密度还有所下降; 相比之下, 仅添加 $1.5\text{wt}\%$ Sm_2O_3 的 AlN 样品的相对密度可以达到 99.4% , 显著高于两种助剂复合添加.

2.2 显微结构

图 4 为添加 Sm_2O_3 及 Li_2O 的 SPS 烧结 AlN 陶瓷的 SEM 照片, 为便于比较, 分别选取致密度最高的样品. 从图 4 可以看出: 仅添加 $1.5\text{wt}\%$ Sm_2O_3 样品的致密度非常高, 样品中鲜有气孔; 而添加了

Li_2O 的样品中气孔存在比较明显. 这与图 3 显示的结果一致. 另外, 从图 4 中还可以看出: Li_2O 的添加与否显著影响了 AlN 陶瓷的显微结构, 主要表现在 AlN 晶粒的大小、形状以及晶界相分布. 在添加了 Li_2O 的样品中, AlN 晶粒比较细小, 晶粒形状比较圆润, 晶界相在晶粒界面、边棱及三角晶界处均有分布; 而仅添加 Sm_2O_3 的样品中 AlN 晶粒呈现为多面体形, 晶界相比较集中且主要在三角晶界处. 这种显微结构特征充分表明: Li_2O 的加入使烧结过程中产生的液相具有较好的润湿性, 而润湿性的提高有助于液相迁移以及促进通过液相发生的传质作用, 使 AlN 陶瓷的烧结容易进行. 然而在 SPS 快速烧结过程中, 由于锂铝酸盐液相出现的温度低, 液相分布均匀, AlN 坯体在较低的烧结温度下即开始致密化过程, 其中的气体通过扩散作用很难逸出, 从而在试样中留下气孔, 降低了材料的致密度. 这种作用使得添加了 Li_2O 的 AlN 粉末在较低的温度下就可以烧结, 但其最高相对密度却不及仅仅添加 Sm_2O_3 的 AlN 试样, 且在一定范围内提高烧结温度 ($1650\sim 1850^\circ\text{C}$) 对致密度也没有显著影响.

2.3 导热性

表 1 列出了几个 SPS 烧结 AlN 陶瓷样品的热扩散系数和热导率. 结果表明, 添加了 Li_2O 的 AlN 样

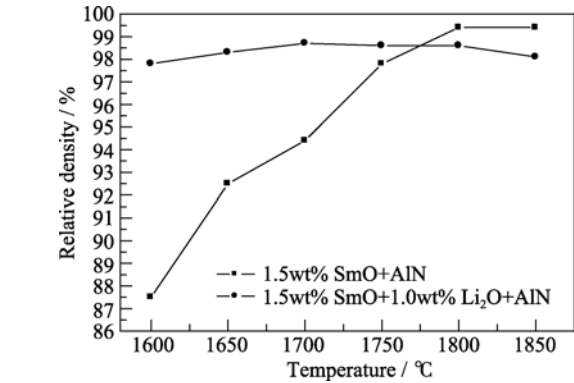


图 3 不同温度烧结 AlN 陶瓷的相对密度
Fig. 3 Relative density of AlN ceramics sintered at various temperatures

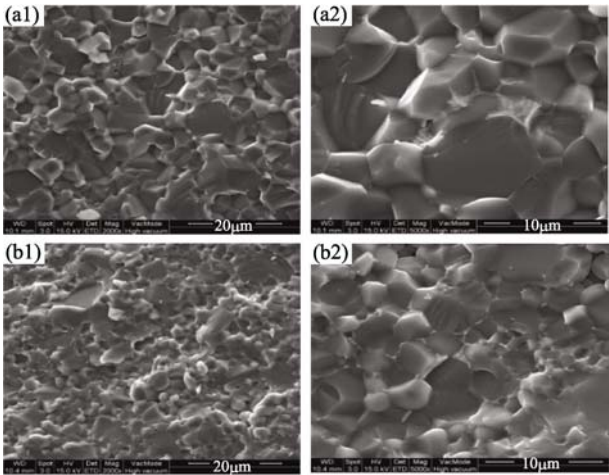


图 4 添加 Sm_2O_3 、 Li_2O 的 AlN 陶瓷的 SEM 照片
(a1, a2: $1.5\text{wt}\%\text{Sm}_2\text{O}_3$, 1800°C ; b1, b2: $1.5\text{wt}\%\text{Sm}_2\text{O}_3+1.0\text{wt}\%\text{Li}_2\text{O}$, 1700°C)
Fig. 4 SEM images of AlN specimens added with Sm_2O_3 and Li_2O

表 1 AlN 陶瓷的导热性能
Table 1 Thermal properties of different AlN specimens

Sample	Sintering condition	Relative density /%	Thermal diffusivity / $(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	Thermal conductivity / $(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Pure AlN	1850°C , $100^\circ\text{C}/\text{min}$, 5min	95.0	0.270	63
$\text{AlN}+1.5\text{wt}\% \text{Sm}_2\text{O}_3$	1800°C , $200^\circ\text{C}/\text{min}$, 5min	99.4	0.404	130
$\text{AlN}+1.5\text{wt}\% \text{Sm}_2\text{O}_3+1.0\text{wt}\% \text{Li}_2\text{O}$	1700°C , $200^\circ\text{C}/\text{min}$, 5min	98.6	0.336	79
$\text{AlN}+1.5\text{wt}\% \text{Sm}_2\text{O}_3+1.0\text{wt}\% \text{Li}_2\text{O}$	1750°C , $200^\circ\text{C}/\text{min}$, 5min	98.5	0.363	93

品具有较低的热导率。

对于 AlN 陶瓷来说, 其热传导遵循声子导热机制, 影响热导率的关键因素是声子平均自由程, 声子平均自由程越长, 热导率越高。在声子的传播中, 晶体内部的各种缺陷会产生声子散射, 降低声子的平均自由程, 影响热导率; 此外晶粒大小、晶界厚度、晶界相含量及分布、气孔率等微观结构因素对热导率也有显著影响。烧结助剂对于烧结的促进作用以及对材料导热性能提高的贡献主要在于: 烧结助剂与 AlN 粉体表面的氧化膜反应形成低共熔体, 以液相形式促进试样的致密化, 提高烧结体的密度。另外, 低共熔体的形成降低了 AlN 颗粒表面的氧浓度。由于烧结助剂与 Al_2O_3 形成的化合物在 AlN 晶粒的边界上析出, 烧结助剂元素未进入 AlN 的晶格, 使得晶格中的氧含量降低, AlN 晶格中的缺陷数减少, 晶格的完整性得以保留。这是引入烧结助剂使

SPS 烧结 AlN 陶瓷烧结体热导率提高的主要原因。图 5 和图 6 分别为图 4 中选用的两个样品的能谱分析结果。显示 O 元素主要分布在晶界上, 晶界相由 Al、O 元素以及烧结助剂引入的稀土元素 Sm 等组成, 烧结助剂未进入 AlN 晶格。由于 Li 元素原子序数小, 在能谱分析中未能检测。能谱分析表明, 不管 Li_2O 是否添加, 试样中晶粒的元素组成基本相同。

因此, Li_2O 加入对 SPS 烧结 AlN 陶瓷热导率的影响主要在于其对材料显微结构, 即晶粒尺寸与形状、晶界相含量、晶界相分布等因素的影响。显然, 完整的晶体结构、发育良好尺寸较大的 AlN 晶粒以及尽量少且分布合理的晶界相有利于热传导的进行。一般情况下, 晶界相主要处于晶粒之间的接触晶面、晶粒边棱和三角晶界三种情况。由于晶界相的热导率远低于 AlN 晶体, 因此当晶界相处于三角晶

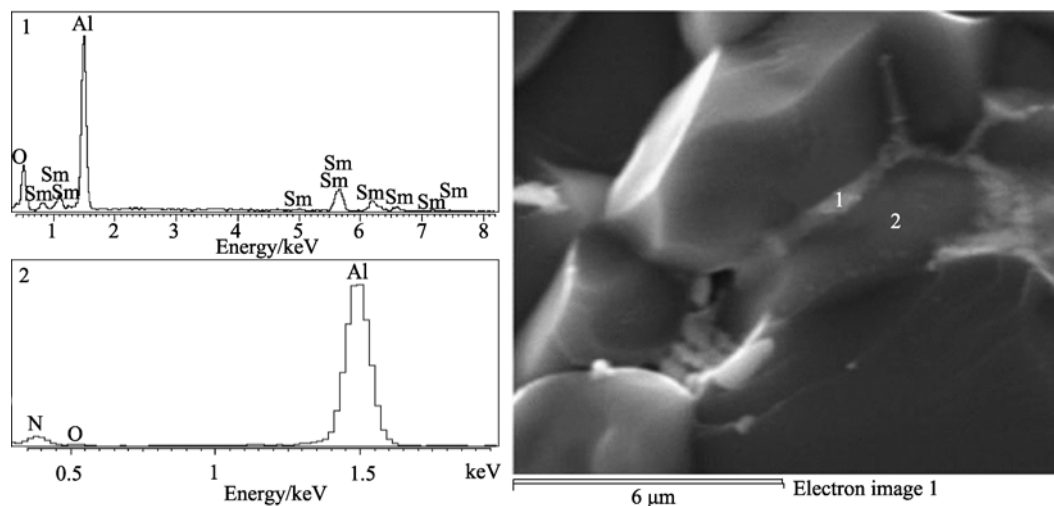


图 5 含 Sm_2O_3 的 AlN 陶瓷微观结构中晶粒及晶界相组成
Fig. 5 Element analysis of AlN sample with Sm_2O_3 as sintering additive

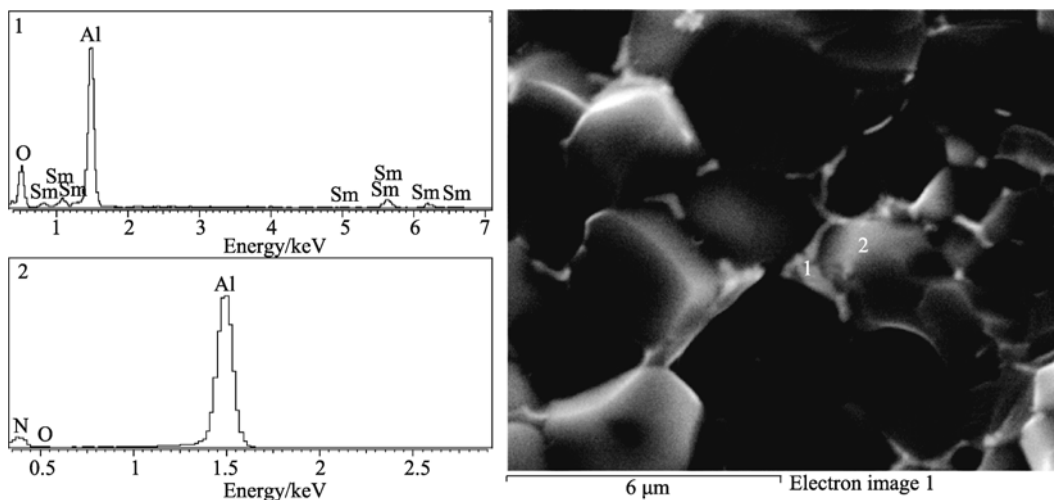


图 6 含 Sm_2O_3 和 Li_2O 的 AlN 陶瓷微观结构中晶粒及晶界相组成
Fig. 6 Element analysis of AlN sample with Sm_2O_3 and Li_2O as sintering additive

界处时对试样热传导的影响最小, 处于晶面间的晶界相则影响最大. 图 7 为试样中实际存在的三种晶界相分布状态及其对热传导产生影响的示意图.

试样的显微结构表明(如图 4 所示): 仅添加 Sm_2O_3 的试样晶粒发育比较完整, 晶粒呈规则多面体, 晶粒尺寸较大; 而 Li_2O 的加入影响了 AlN 晶粒的发育. 实际上, 对于 SPS 烧结 AlN 陶瓷来说, 烧结温度也会影响材料的显微结构, 如表 1 中所列的后两个试样, 虽然其组分相同, 致密度一致, 但在较高温度下烧结, AlN 晶粒发育相对较好, 试样也具有较高的热导率. 然而, 总体来看, Li_2O 的加入使烧结体中的液相润湿性提高, 晶界相均匀分布, 而在晶粒界面以及三角晶界处的晶界相增加了声子散射, 使材料的热导率下降.

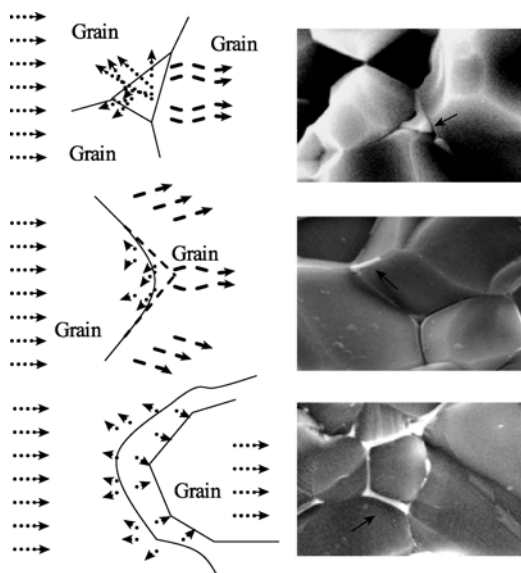


图 7 晶界相不同分布状态及其对热传导影响示意图

Fig. 7 Diagram of grain boundary phase distribution and its effects on thermal conductivity

3 结论

在 SPS 快速烧结 AlN 陶瓷时, 低温烧结助剂 Li_2O 可以显著降低 AlN 陶瓷的烧结温度, $1.0\text{wt}\%$ Li_2O 的添加就可以使含有 $1.5\text{wt}\%$ Sm_2O_3 (或 Y_2O_3) 的 AlN 粉末的初始收缩温度下降到 1200°C 以下, 完全致密化温度降低到 1650°C . 但是, Li_2O 的加入影响了 AlN 晶粒的发育, 使 AlN 晶粒细小, 晶粒形状圆润. 同时, 由于锂铝酸盐液相化温度低、液相润湿性较好, 使得 AlN 烧结体中的气体在快速烧结过程中很难通过扩散方式逸出, 试样的最高致密度受到影响; 液相润湿性的提高也使晶界相的分布更加均匀, 而分布在晶粒界面、边棱及三角晶界处的晶界

相增加了晶粒界面上的声子散射, 导致 AlN 材料的热导率下降, 使添加了 $1.0\text{wt}\%$ Li_2O 试样的热导率低于仅添加 $1.5\text{wt}\%$ Sm_2O_3 的试样.

参考文献:

- [1] Cheng J P, Agrawal D, Zhang Y J, *et al.* Development of translucent aluminum nitride (AlN) using microwave sintering process. *Journal of Electroceramics*, 2002, **9**(1): 67–71.
- [2] Khor K A, Yu L G, Murakoshi Y. Spark plasma sintering of Sm_2O_3 -doped aluminum nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, **25**(7): 1057–1065.
- [3] Xiong Y, Fu Z Y, Wang H, *et al.* Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF_2 additive. *Materials Science and Engineering B*, 2005, **123**(1): 57–62.
- [4] 李小雷, 马红安, 左桂鸿, 等(LI Xiao-Lei, *et al.*). AlN 陶瓷的高压烧结研究. *无机材料学报*(*Journal of Inorganic Materials*), 2008, **23**(1): 104–109.
- [5] Hundere A M, Einarsrud M A. Effects of reduction of the Al-Y-O containing secondary phase during sintering of AlN with YF_3 addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 1996, **16**(8): 899–906.
- [6] Liu Y, Zhou H, Qiao L, *et al.* Low-temperature sintering of aluminum nitride with YF_3 - CaF_2 binary additive. *Journal of Materials Science Letter*, 1999, **18**(9): 703–704.
- [7] Terao R, Tatami J, Meguro T, *et al.* Fracture behavior of AlN ceramics with rare earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, **22**(7): 1051–1059.
- [8] Junior A F, Shanafield D J. The use of yttrium (III) isopropoxide to improve thermal conductivity of polycrystalline aluminum nitride (AlN) ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronic*, 2005, **16**(3): 139–144.
- [9] Watari K, Hwang H J, Toriyama M, *et al.* Low-temperature sintering and high thermal conductivity of YLiO_2 -doped AlN ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**(7): 1979–1981.
- [10] Watari K, Valecillos M C, Brito M E, *et al.* Densification and thermal conductivity of AlN doped with Y_2O_3 , CaO , and Li_2O . *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79**(12): 3103–3108.
- [11] Qiao L, Zhou H P, Chen K X, *et al.* Effects of Li_2O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(9): 1517–1524.
- [12] Li M J, Zhang L M, Shen Q, *et al.* Microstructure and properties of spark plasma sintered AlN ceramics. *Journal of Materials Science*, 2006, **41**(23): 7934–7938.