

文章编号: 1000-324X(2003)05-1081-05

## 反应烧结 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷微型转子的制备

李敬锋<sup>1</sup>, 杉木真也<sup>2</sup>, 田中秀治<sup>2</sup>, 江刺正喜<sup>2</sup>

- (1. 清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家实验室, 北京 100084;  
2. 东北大学大学院工学研究科机械电子工学专攻, 日本, 仙台 980-8579)

**摘要:** 介绍了一种适合于制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细部件的微细制备技术. 该技术主要包括 Si 粉的预烧结合成形和微型加工以及反应烧结等三部分, 结合了 Si 粉预烧结合体的可加工性和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结所具有的近净尺寸成形特点, 具有制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷三维微细部件的优势. 本研究利用该技术成功地制备了直径 5mm、厚度 1.2mm、叶片厚度大约 70 $\mu\text{m}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微型转子.

**关键词:** 陶瓷 MEMS; 微型器件; 微制造; 氮化硅; 陶瓷转子

**中图分类号:** TQ174 **文献标识码:** A

### 1 引言

氮化硅 ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 陶瓷具有强度高、耐高温、抗氧化性好、重量轻等优点, 近年来在微机电系统 (MEMS: microelectromechanical system) 技术方面的应用受到重视<sup>[1~3]</sup>. 因为 MEMS 技术是在微电子技术的基础上发展起来的, 所以至今为止硅晶片是一种重要的 MEMS 材料. 硅晶片的微加工技术已经相当成熟, 利用掩模和光刻技术可以将单晶硅片加工出具有复杂形状的 2 维或 3 维立体微细结构. 但是, 随着 MEMS 技术的快速发展单晶硅无法满足一些特殊要求. 比如, 在高温条件下使用的微/纳型透平机、微型燃烧器/反应器、高温压力传感器等等, 都需要  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等高温陶瓷作为 MEMS 材料<sup>[1,4]</sup>. 尽管关于陶瓷 MEMS 的研究开始有所增加, 但与日趋成熟的硅微加工技术相比, 陶瓷微细制备技术还相差很大距离. 陶瓷材料一般硬度高、耐化学腐蚀, 因此适合于硅的光刻技术很难在陶瓷上得到应用.

目前正在研究的陶瓷微细制备技术主要有光造型快速成型工艺、喷射打印工艺、激光原位烧结快速成型工艺、硅模工艺等<sup>[3]</sup>. 一般来说, 这些工艺都比较复杂. 最近, 我们研究发明了一种工艺比较简单的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细制备技术, 它结合了 Si 粉预烧结合体的可加工性和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结所具有的近净尺寸成型特点, 适合于制备具有复杂形状的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细部件. 其具体工艺流程包括以下三个部分: (1) 利用等离子体放电烧结 (SPS) 技术将 Si 粉预烧成形, 并将致密度控制在 80% 左右; (2) 利用精密研磨对 Si 粉预烧体进行微细加工; (3) 将微加工好的 Si 粉预烧体部件在氮气中加热, 使其发生  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结得到  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细部件. 因为 Si 粉预烧体具有足够的强度, 而且硬度低, 可以利用硬质合金的刀具对其进行快速加工. 另外, 由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结具有烧结前后尺寸几乎无变化, Si 粉预烧体上

收稿日期: 2002-07-29, 收到修改稿日期: 2002-09-17

基金项目: 清华大学骨干人才计划; 教育部留学回国人员科研启动基金

作者简介: 李敬锋 (1963-), 男, 博士, 教授. E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn

的微加工尺寸精度能保留到反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷部件上, 同时, 理论上通过反应烧结可以将致密度提高 22%<sup>[5]</sup>.

本文将详细报道上述  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细制备技术的实验条件, 并对所制备的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的显微结构和一些相关物理性能进行表征.

## 2 实验方法

使用市售的 Si(200 目以下, 纯度 99.99%) 粉末作为原料, 利用湿式球磨对 Si 粉进行粉碎处理. 球磨使用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球和有  $\text{Si}_3\text{N}_4$  内衬的罐, 在纯乙醇中持续了 48h(球磨后的 Si 的平均直径大约  $5\mu\text{m}$ ). 球磨后的 Si 粉经真空干燥后, 填入石墨模具里, 利用 SPS 在 1273~1573K 温度范围内进行预烧结. SPS 的升温速度大约在 100~200K/min 左右, 在最高温度保持 5min 后降温. SPS 烧结的压力保持在 20MPa 左右不变. SPS 样品的直径为 30mm, 厚度大约为 5mm. 应用 Archimedes 原理测定 SPS 预烧样品和反应烧结后的密度.

利用一种高速微型研磨 (micromilling) 机械对 SPS 预烧结体进行精密加工成微型转子. 这里所使用的微型研磨机械由日本 Toshiba 机械公司研制, 可以用来加工金属等多种材料, 可以实现 5 轴控制, 主轴转速高达 60000r/min, 转动偏差 <70nm. 使用有 TiCN 涂层的硬质合金刀具对 Si 粉预烧结体进行研磨加工.

将微加工后的 Si 微型转子放置在 BN 坩埚内, 在用石墨作发热体的气氛烧结炉中通高纯度 (99.9998%,  $\text{O}_2 < 0.3\text{ppm}$ ) 氮气进行反应烧结. 根据以前的研究结果<sup>[6]</sup>, 以 10K/min 的升温速度将炉温升至 1603K, 再用足够长的时间 (在本研究中为 30h) 升温至 1723K 以便反应烧结能比较“温和”地完成彻底. 然后, 以 10K/min 的速度降温.

为了分析和测试本研究所获得的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的显微结构与力学性能, 在制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微型转子的同时还制作了一些供性能测试的长条形样品 ( $25\text{mm} \times 4\text{mm} \times 3\text{mm}$ ). 利用 X 射线衍射 (XRD) 对反应烧结前后的相变化进行了分析, 利用扫描电镜 (SEM) 对反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的显微结构进行了观察, 并利用 4 点抗弯实验和维氏硬度计测试了反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的强度和维氏硬度以及 (压痕法) 断裂韧性值<sup>[7]</sup>.

## 3 实验结果和讨论

利用 SPS 对 Si 粉进行预烧结时, 需要对烧结温度进行控制, 以求得到适合于反应烧结的致密度<sup>[6]</sup>.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结的特点是, 氮气进入 Si 粉坯体内发生化学反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 因为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的摩尔体积是 Si 的 1.22 倍, 所以理论上反应烧结后的致密度会增加 22%. 例如, 如果能将 Si 粉预烧结体的致密度能控制在 75% 左右, 完全氮化反应后得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的致密度可以达到 91.5%. 但是, 如果 Si 粉预烧结体的致密度过高, 氮气进入试样内部的通道就会被堵塞, 氮化反应就难以完成<sup>[6]</sup>. 图 1 显示 SPS 预烧结和反应烧结后的样品的相对密度随 SPS 预烧温度变化的关系. Si 粉预烧结体的致密度随着 SPS 温度明显增加, 对应的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的致密度也相应升高. 从图中可以看出, 当 SPS 温度低于 1563K 时, 与反应烧结前 (即 SPS 预烧结体) 的致密度相比, 反应烧结后的致密度几乎在所有的温度范围内以同样的幅度提高了. 比如, 当 SPS 温度为 1473K 时, SPS 预烧结体的致密度大约是 66%, 反应烧结后致密度提高到 78%, 增加了 18.2%, 接近理论增幅的 22%. 因为在反应烧结过

程中, Si 粉被加热后会发生少量的质量损失, 所以实测的密度增加量比理论值低了一些. 但是, 当 SPS 温度超过 1573K 后, Si 粉预烧结体的致密度达到 80% 以上, 如上所述, 氮化反应不能向内部进行, 导致试样内部有大量的残余 Si, 所以反应烧结后的致密度不能相应地增加. 根据图 1 所示的结果, 以下实验的 SPS 温度选择为 1563K.

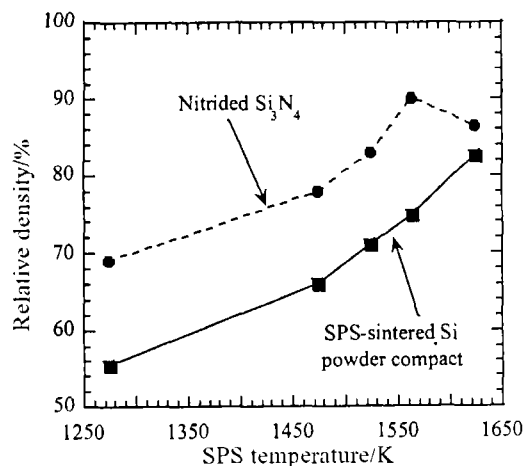


图 1 Si 预烧结体以及相对应的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的相对密度与 SPS 烧结温度的关系

Fig. 1 Relative density of SPS sintered Si powder compacts and corresponding reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics as a function of SPS temperature

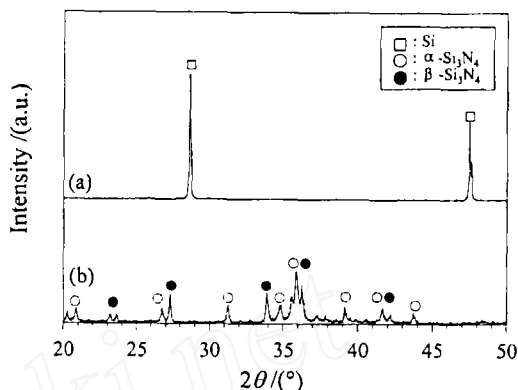


图 2 SPS 预烧结体 (a) 和经反应烧结的样品 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of (a) a SPS sintered sample and (b) reaction-sintered one

图 2 显示反应烧结前后的 XRD 图谱. 理所当然, SPS 预烧结体中只出现 Si 的衍射峰, 而经反应烧结后, Si 的衍射峰全部消失, 取而代之的是  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的衍射峰. 反应烧结后的试样表面经过了研磨, 所以图 2 是试样内部的 XRD 结果. 这一结果表明, 经 SPS 预烧结制备的 Si 粉预烧结体全部转变成了  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 至于反应烧结工艺中的  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  和  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的生成比率及其机理在相关文献中已有所论述 [8].

图 3 显示本研究所制备的一个具有代表性的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微型转子的 SEM 照片. 该样品的直径为 5mm, 厚度为 1.2mm, 叶片的最薄处只有 70 $\mu\text{m}$ . 反应烧结前后的尺寸测量结果表明, 径向和厚度方向的收缩率 <1%. 也就是, 反应烧结前后的尺寸精度没有变化, 只是物质从 Si 变成了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (参照图 2 所示的 XRD 图谱). 根据图 1 所示的结果 (对应的 SPS 温度为 1563K), 所得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微型转子的致密度大约在 90% 左右.

图 4 显示反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的断面 SEM 照片. 组织比较细微且均匀, 气孔分布也比较均匀. 该样品的相对密度为 90%, 从照片中看到的气孔率与此相对密度值相符, 大约在 10% 左右. 表 1 总结了研究所制备的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的一些物理性能. 与市售反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷相比, 尽管弹性系数和抗弯强度偏低, 但是各项指标相差不是很大. 市售反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷是在经多次优化后的工艺条件下制备出来的, 因此其性能比较优良. 预计只要对本研究所涉及到的 SPS 预烧结工艺和其后的反应烧结工艺进行优化, 所制备的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的性能会得到进一步的提高.

一般来说,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结工艺受工件的厚度限制, 不适合于制备壁厚的部件, 但是,

不难想象, 利用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结工艺制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微细部件具有很强的优势. 另外, Si 粉预烧结体不仅可以像本研究一样通过机械加工的方式进行精密加工, 还有可能利用掩膜和光刻等常规 MEMS 技术进行更微细的加工.

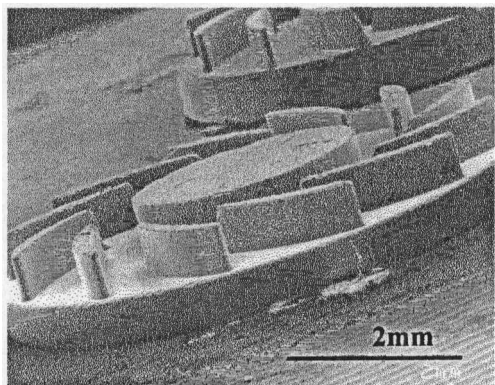


图 3 反应烧结后得到的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  微型转子的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrograph of a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  microrotor fabricated by reaction-sintering

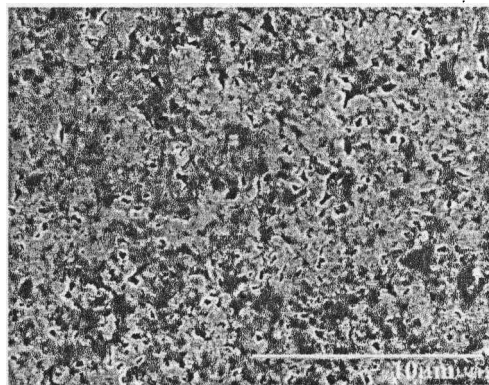


图 4 反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的断面形貌的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrograph of fracture surface of reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics

表 1 研究制备的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和市售品的一些力学性能

Table 1 Some relevant mechanical properties of the present and commercially available reaction sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (RSSN) ceramics

Properties	Present RSSN	Commercial RSSN
Young's modulus/GPa	138	170
Bending strength/MPa	at 300K	192
	at 1573K	175
Vickers hardness/GPa	7.3	7.0
Fracture toughness/ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	1.8	~1.9

## 4 结论

将 Si 预烧结体精细加工后, 通过在氮气中进行反应烧结的工艺是制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微细部件的一种新方法. 该方法结合了 Si 粉预烧结体的可加工性和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应烧结所具有的近净尺寸成形特点. 利用 SPS 将 Si 粉进行预烧结后, 不仅可以提高 Si 粉坯体的强度以便加工出具有复杂形状的微结构, 还有利于提高反应烧结后的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的致密度. 研究利用该技术首次成功地制备了直径 5mm、厚度 1.2mm、叶片厚度大约  $70\mu\text{m}$  的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷微型转子. 尽管采用的工艺条件还有待进一步优化, 研究所制备出的反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷基本上显示了反应烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  所应具有力学性能.

## 参考文献

- [1] Liew L A, Zhang W, An L, *et al.* *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 2001, **80** (5): 25-30.
- [2] Li J F, Sugimoto S, Tanaka S, *et al.* *Key Engineering Materials*, 2002, **224-226**: 703-708.
- [3] 李敬锋 (LI Jing-Feng) . 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2002, **17**: 657-664.
- [4] Tanaka S. *Ceramics Japan*, 2001, **36**: 144-147.
- [5] Mangels J A. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1981, **60**: 613-617.
- [6] Li J F, Satomi S, Watanabe R, *et al.* *J. Ruro. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 1795-1802.
- [7] Niihara K, Morena R, Hasselman D P H. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1982, **1** (1): 13-16.
- [8] Ziegler G, Heinrich J, Wötting G. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**: 3041-3086.

Fabrication of Reaction-Sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Ceramic Microrotors

LI Jing-Feng<sup>1</sup>, Sugimoto Shinya<sup>2</sup>, Tanaka Shuji<sup>2</sup>, Esashi Masayoshi<sup>2</sup>

(1. Key State Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Mechatronics and Precision Engineering, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan)

**Abstract:** This paper introduces a novel process for the microfabrication of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic microcomponents, which mainly consists of pre-sintering of Si powder compacts, micromachining of pre-sintered Si performs and reaction sintering of the micromachined Si performs. The present process has its high potential for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  3-dimensional microfabrication because it combines the machinability of pre-sintered Si powder compacts and near-net shaping characteristic of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reaction sintering. Using this process, we fabricated a reaction-sintered  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic micro-turbine rotor that has a 5mm diameter, 1.2mm thickness, and whose blades are as thin as  $70\mu\text{m}$ .

**Key words** ceramic MEMS; microdevices; microfabrication; silicon nitride; ceramic turbine rotor