

以非氧化物为烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的研究进展

王伟明¹, 王为得^{1,2}, 栗毅¹, 马青松¹, 姚冬旭³, 曾宇平³

(1. 国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 长沙 410073; 2. 国防科技大学 前沿交叉学科学院, 长沙 410073; 3. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 功率半导体器件高电压、大电流、高功率密度的发展趋势, 对器件中陶瓷基板的散热能力和可靠性提出了更高的要求, 兼具高热导率和优异力学性能的氮化硅陶瓷作为功率半导体器件的首选散热基板材料受到了广泛关注。目前氮化硅陶瓷热导率的实验值与理论值存在较大差距, 高温、长时间保温的制备条件不仅会使晶粒过分长大, 削弱其力学性能, 而且会造成成本高企, 限制了其规模化应用。晶格氧缺陷是影响氮化硅陶瓷热导率的主要因素, 通过筛选非氧化物烧结助剂降低体系中的氧含量, 调节液相的组成和性质并构建“富氮-缺氧”的液相, 调控液相中的溶解析出过程, 促进氮化硅陶瓷晶格氧的移除及双峰形貌的充分发育, 从而实现氮化硅陶瓷热导率-力学性能的协同优化是目前研究的热点。本文基于元素分类综述了当前国内外开发的非氧化物烧结助剂体系, 着重从液相调节和微观形貌调控的角度介绍了非氧化物烧结助剂改善氮化硅陶瓷热导率的作用机理, 分析了晶粒发育、形貌演变规律和晶格氧移除机制, 并展望了高导热氮化硅陶瓷的未来发展前景。

关 键 词: 氮化硅; 热导率; 力学性能; 液相烧结; 非氧化物烧结助剂; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)06-0634-13

Research Progress of High Thermal Conductivity Silicon Nitride Ceramics Prepared by Non-oxide Sintering Additives

WANG Weiming¹, WANG Weide^{1,2}, SU Yi¹, MA Qingsong¹, YAO Dongxu³, ZENG Yuping³

(1. Science and Technology on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 2. College of Advanced Interdisciplinary Studies, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China; 3. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The development trend of high voltage, high current and high-power density of power semiconductor devices has raised the requirement for the heat dissipation capability and reliability of ceramic substrates in devices. Silicon nitride (Si_3N_4) ceramics, known for their high thermal conductivity and excellent mechanical properties, have emerged as a preferred thermal dissipation substrate material for high-power electronic devices. However, there is a significant gap between experimental and theoretical values of thermal conductivity in Si_3N_4 ceramics. The long period of heat preservation during preparation leads to excessive grain growth, compromising mechanical properties and

收稿日期: 2023-11-14; 收到修改稿日期: 2024-01-15; 网络出版日期: 2024-01-22

基金项目: 国家自然科学基金(52202077); 国防科技重点实验室基金(6142907220303); 国防科技基础加强计划资助(2022-JCJQ-LB-073)

National Natural Science Foundation of China (52202277); National Defense Science and Technology Key Laboratory Fund (6142907220303); National Defense Science and Technology Basic Enhancement Program Grant (2022-JCJQ-LB-073)

作者简介: 王伟明(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: wangweiming1207@163.com

WANG Weiming (1995-), male, PhD candidate. E-mail: wangweiming1207@163.com

通信作者: 王为得, 助理研究员. E-mail: nudtwwd@163.com; 曾宇平, 研究员. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

WANG Weide, associate professor. E-mail: nudtwwd@163.com;

ZENG Yuping, professor. E-mail: yuping-zeng@mail.sic.ac.cn

increasing costs, which hinders large-scale application. Lattice oxygen defects act as main factor limiting thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics. Now, researchers are exploring ways to promote removal of lattice oxygen and full development of bimodal morphology formation of Si_3N_4 , by selecting non-oxide sintering additives to reduce the oxygen content in the system, adjusting the composition and properties of the liquid phase, constructing a “nitrogen-rich-oxygen-deficient” liquid phase, and regulating the dissolution and precipitation process in the liquid phase. These efforts aim to the synergistic optimization of thermal conductivity-mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. Based on the elemental classification, we review the non-oxide sintering additives developed at domestic and abroad, explain how they improve the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics from liquid-phase modulation and microscopic morphology control, analyze the grain development and morphology evolution laws, and discusse the mechanism of lattice oxygen removal. The out look on future development of high thermal conductivity Si_3N_4 ceramics is also prospected.

Key words: Si_3N_4 ; thermal conductivity; mechanical property; liquid phase sintering; non-oxide sintering additive; review

功率半导体器件作为电子电力设备中电能转换和电力控制的核心, 在光伏、风电、新能源汽车、轨道交通等领域应用广泛。以 SiC、GaN 为代表的第三代半导体的面世, 促使功率模块朝小型化、高电压、大电流、高功率密度方向发展。功率模块在稳定导通状态和开关瞬态过程中会产生通态损耗和开关损耗, 导致芯片升温的同时向外散发热量, 这对器件的散热封装提出了苛刻要求。图 1 为一个 1200 V 功率模块的封装结构, 陶瓷基板主要起到芯片支撑、电气绝缘和导热通道的作用^[1]。在导热路径上, 基板所占热阻最高, 是器件散热的瓶颈, 这就要求基板具有高的热导率。陶瓷基板除了必须及时将热量传递至封装外壳, 还需要承受由冷热循环和温度梯度引发的热应力, 因此优异的力学性能也是不可或缺的。

如表 1 所示, 常用的陶瓷基板材料主要有氧化

铝(Al_2O_3)、氮化铝(AlN)、氧化锆增韧氧化铝(ZTA)和氮化硅(Si_3N_4)^[2]。其中, Al_2O_3 陶瓷热导率较低且抗弯强度和断裂韧性不够理想, 主要应用于对可靠性、散热要求不高的领域^[3]; AlN 陶瓷热导率较高, 但力学性能较差, 多次冷热循环后易出现裂纹, 限制了其在高可靠性功率模块中的应用^[4]; 而 Si_3N_4 陶瓷力学性能是 AlN 陶瓷的 2~3 倍, 且其本征热导率高达 $200\sim320\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[5], 是一种极具应用潜力的散热基板材料。

长期以来氮化硅被认为是一种低热导率陶瓷, 被广泛用作结构材料。1995 年, Haggerty 等^[5]从理论上证明了氮化硅是一种高热导率材料。2002 年, Hirosaki 等^[6]进一步从分子动力学角度预测了氮化硅不同轴向的热导率, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶体沿 c 轴方向的理论热导率可达 $450\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。在已往的研究中, 研究人员以此理论热导率作为目标, 不断尝试提

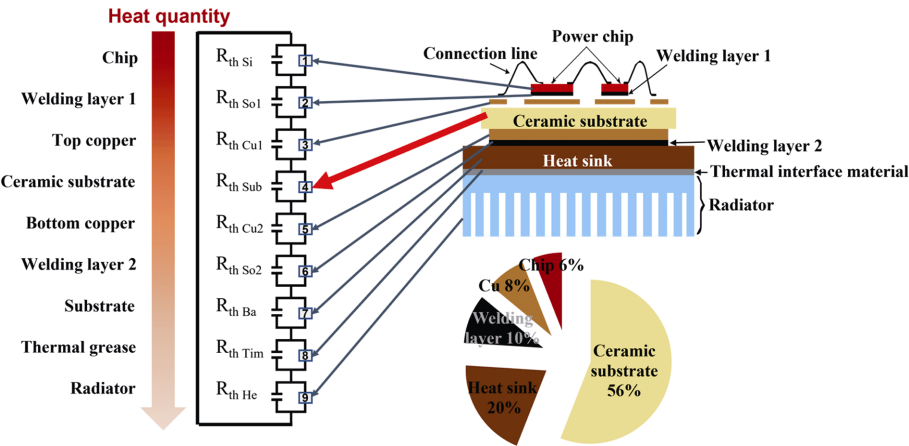


图 1 功率半导体器件封装示意图^[1]

Fig. 1 Schematic of typical packaging of power semiconductor device^[1]
(1200 V, chip area 9 mm×9 mm, encapsulated with Al_2O_3 DCB substrate)

表 1 常用陶瓷基板材料特性^[2]

Table 1 Properties of ceramic substrate materials^[2]

Material	Thermal conductivity/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Fracture toughness/ (MPa·m ^{1/2})	Bending strength/ MPa
Al ₂ O ₃	18–24	3.5–4.0	300–400
AlN	150–270	3.0–3.5	220–310
ZTA	28	4.5	650
Si ₃ N ₄	80–177	6.5–7.5	600–800

高氮化硅的热导率。2023 年, Feng 等^[7]通过第一性原理揭示了室温下 β -Si₃N₄ 沿 c 轴的理论热导率上限只有 169 W·m⁻¹·K⁻¹, 并不是之前普遍认为的 450 W·m⁻¹·K⁻¹, 这为氮化硅作为高导热材料提供了理论支撑。1999 年, Watari 等^[8]通过热等静压法制备了热导率为 155 W·m⁻¹·K⁻¹ 的氮化硅陶瓷。2011 年, Zhou 等^[9]通过反应烧结重烧结制备的氮化硅陶瓷具备 177 W·m⁻¹·K⁻¹ 的热导率, 为目前报道的最高值, 从实验上证实氮化硅陶瓷是一种极具应用潜力的高导热材料。

由于氮化硅中 Si、N 原子扩散系数低, 需要通过液相烧结才能实现相转变、晶粒发育和致密化。如图 2 所示, 氮化硅液相烧结过程可分为三个阶段^[10]: (I)颗粒重排: 随着温度升高, 烧结助剂生成的液相填充颗粒孔隙, 颗粒在毛细力作用下通过偏转、滑动等机制重新排列, 坯体堆积密度略微提高, 液-气表面积缩小(即总表面能的降低)是此阶段烧结致密化的驱动力。(II)溶解析出: 低黏度液相中, α -Si₃N₄ 发生溶解, Si、N 在液相中快速迁移, β -Si₃N₄ 晶核析出, 致密化驱动力逐渐由总表面能降低变为

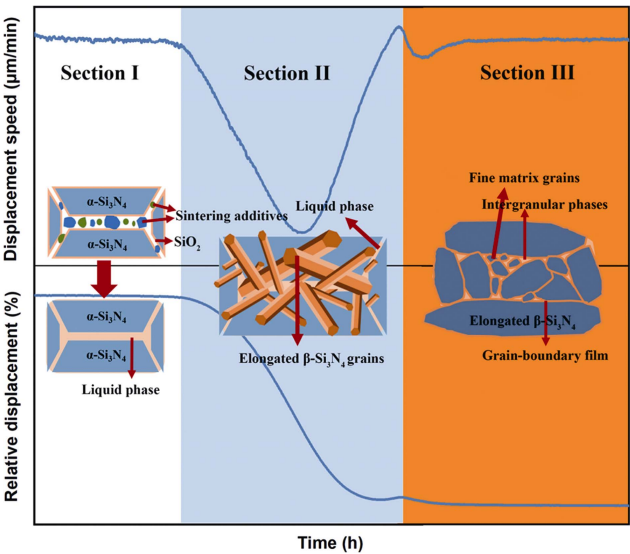


图 2 氮化硅陶瓷液相烧结示意图^[10]

Fig. 2 Schematic of the liquid phase sintering mechanism for Si₃N₄ ceramics^[10]

$\alpha \rightarrow \beta$ 相转变。同时发生 Ostwald 熟化, 小颗粒 β -Si₃N₄ 溶解并析出在大颗粒 β -Si₃N₄ 上, 实现晶粒发育。(III)固相扩散: β -Si₃N₄ 晶粒相互搭接形成固相骨架, 致密化速率明显下降, 但溶解析出过程仍在进行, 促使晶粒进一步生长以及气孔移除。溶解析出过程中样品收缩是相转变、晶粒生长及致密化的主要阶段。

本文从液相氧含量对氮化硅热导率的影响机制入手, 系统总结了常见非氧化物烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的研究进展, 重点从液相调节和微观形貌调控的角度, 阐述了不同烧结助剂改善氮化硅陶瓷力学和热学性能的机制, 展望了高导热氮化硅陶瓷用非氧化物烧结助剂的发展趋势, 为今后氮化硅陶瓷性能的进一步优化和推广应用提供参考。

1 氮化硅陶瓷热导率的影响因素

氮化硅陶瓷为强共价键化合物, 只能通过晶格振动来完成热量传递。受致密度、相组成、微观形貌和晶格氧含量等因素影响, 实际制备得到的氮化硅陶瓷热导率远低于理论数值, 这是目前限制氮化硅陶瓷基板应用的最大瓶颈。

1.1 密度和相组成的影响

陶瓷致密度对热导率的影响很大, 若将陶瓷块体中闭气孔热导率视为 0 W·m⁻¹·K⁻¹, 则陶瓷的实际热导率和气孔率之间的关系如式(1)^[11]:

$$\kappa_c = \kappa_{c0} \frac{2(1 - V_p)}{2 + V_p} \quad (1)$$

式中, κ_c 为陶瓷实际热导率, κ_{c0} 为陶瓷理论热导率, V_p 为气孔率。由公式可得, 随着陶瓷气孔率的减小, 其热导率会增大。这是由于陶瓷内部孔隙减少可以使微观结构更加紧密, 声子在材料中的传导路径更加连续, 从而减少了声子的散射。因此, 尽可能提高氮化硅陶瓷的致密度是获得高导热氮化硅陶瓷的前提条件。

氮化硅有 α 和 β 两种晶相, 其中 α -Si₃N₄ 的结构对称性低, 其晶胞内有两个大的空腔, 可容纳更多杂质离子, 对声子的散射作用更强。此外, α -Si₃N₄ 的氧含量远高于 β -Si₃N₄, 晶格畸变更大, 在液相烧结过程中, 溶解析出阶段伴随着 α -Si₃N₄ \rightarrow β -Si₃N₄ 的相转变, 随着相转变过程中 β/α 的值增大, 氮化硅陶瓷的热导率逐步提升^[12]。

1.2 微观形貌的影响

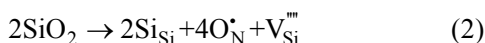
氮化硅晶粒尺寸、晶界膜厚度、玻璃相含量对

其热导率有重要影响。氮化硅陶瓷液相烧结时, 加入的烧结助剂与其表面的 SiO_2 在高温下反应形成的液相氮氧化合物有利于陶瓷致密化。冷却后, 该液相以非晶或者部分结晶的形式残留在氮化硅陶瓷中, 导致陶瓷热导率极低。液相冷却后形成的玻璃相一部分均分布在晶粒间, 以晶界膜的形式存在, 厚度约为 1~2 nm; 另一部分玻璃相在 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的长棒状晶粒交界处形成玻璃包。低热导率的晶界相含量越多, 氮化硅陶瓷热导率越低。如图 3 所示, 晶界膜厚度增加也会导致氮化硅热导率下降; 而集中分布的玻璃包对热导率的影响弱于晶界膜, 所以通过牺牲烧结活性来降低玻璃相含量, 进而提高氮化硅热导率的效果甚微^[13]。

此外, 氮化硅晶粒尺寸增加有利于提升热导率, 但当晶粒尺寸达到临界值后, 晶粒继续长大对提高氮化硅热导率效果趋于平缓^[13]。因此, 仅通过高温烧结和长时保温的方式促使氮化硅晶粒异常长大已不能持续提升热导率, 需探索其他更有效的途径。

1.3 晶格氧含量的影响

在氮化硅液相烧结溶解析出过程中, 氧固溶进氮化硅晶格, 取代氮原子的位置, 生成硅空位(反应式(2)), 导致晶格畸变, 造成声子散射, 从而显著降低氮化硅陶瓷的热导率, 这是影响氮化硅陶瓷热导率的最主要因素^[14-16]。



在不同的烧结体系中, 氮化硅的热导率与其晶格氧含量均表现出负相关(图 4)^[17]。长期以来研究人员致力于降低氮化硅中固溶的晶格氧含量来提高氮化硅热导率。通过提高烧结温度和延长高温保温时间等方式可以使氮化硅在黏度更低的液相中充分地

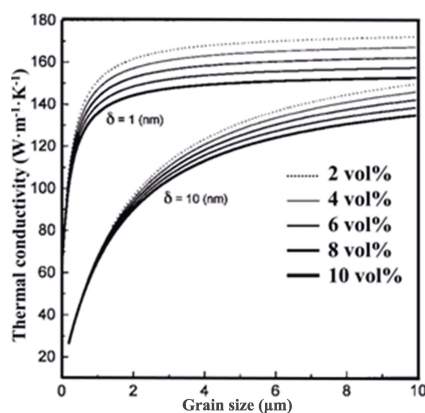


图 3 玻璃相体积分数、晶界膜厚度(δ)、晶粒尺寸对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 热导率的影响^[13]

Fig. 3 Effects of volume fraction of glassy phase, grain-boundary film thickness(δ), and grain size on the thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[13]

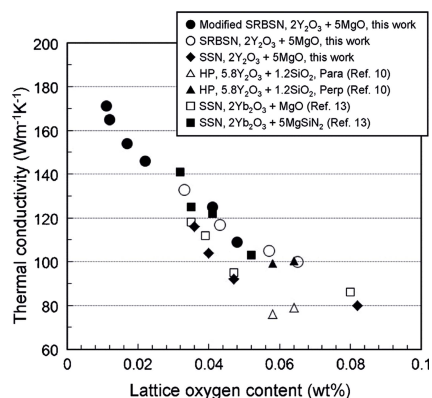


图 4 晶格氧含量对氮化硅陶瓷热导率的影响^[17]

Fig. 4 Effect of lattice oxygen content on the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics^[17]

溶解析出, 从而减少晶格缺陷和增大晶粒尺寸, 这对提高氮化硅热导率具有重要作用, 但由此带来的高成本不利于高导热氮化硅陶瓷基板的推广应用。

因此, 可通过选用高纯度、低氧含量的粉体, 并引入非氧化物烧结助剂等方法来调节液相组成, 从动力学角度调控氮化硅溶解析出时晶格缺陷的发育, 利用低氧含量液相阻碍 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中晶格氧的形成, 从而显著改善热导率。目前在低晶格氧含量氮化硅粉体尚未取得明显突破的背景下, 使用非氧化物替代相应的氧化物烧结助剂, 并通过调节液相组成来调控晶格氧含量以提升氮化硅陶瓷热导率是一种经济有效的途径。

2 非氧化物烧结助剂

2.1 氟化物

在硅酸盐溶液中, 氟原子能够破坏硅酸盐网络结构, 将其分解为简单的二聚体或者单体, 这将降低液相形成的温度和黏度, 促进烧结致密化^[18]。

在高导热氮化硅陶瓷的制备中, Hu 等^[19]探究了烧结助剂 MgF_2 添加量对氮化硅陶瓷致密度、热导率的影响。如图 5 所示, 添加 MgF_2 能在较低温度下形成液相, 收缩起始温度降低至 1200°C , 加速了陶瓷致密化。随着 MgF_2 添加量增加, 晶粒尺寸增大。添加质量分数 4% MgF_2 和 5% Y_2O_3 , 在 1800°C 烧结后得到的氮化硅陶瓷的热导率最优($82.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 比添加 MgO 烧结助剂的陶瓷的热导率提升了 19%。Luo 等^[20]以 LiF 作为烧结助剂, 在 1620°C 下无压烧结(PLS)3 h 制备氮化硅陶瓷。如图 6 所示, 随着 LiF 添加量增加, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的衍射峰逐渐减弱, 表明添加 LiF 可以促进 $\alpha\rightarrow\beta$ 相转变。这是因为氟原子能破坏玻璃网络, 显著降低液相黏度并加快传质过程,

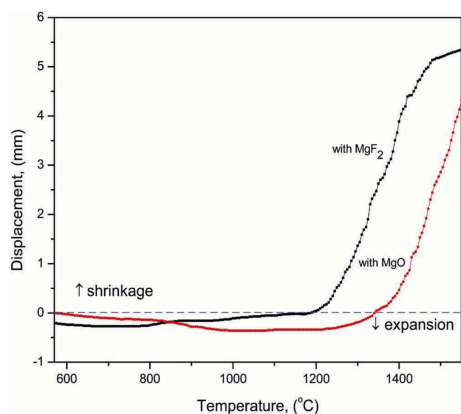


图 5 以 MgF_2 或 MgO 为烧结助剂制备 Si_3N_4 陶瓷的位移-温度变化曲线^[19]

Fig. 5 Displacement-temperature curves of Si_3N_4 ceramics with MgF_2 or MgO as sintering additives^[19]

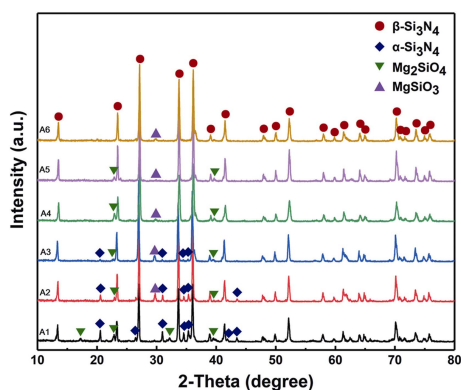


图 6 添加不同 LiF 含量制备 Si_3N_4 样品的 XRD 谱图^[20]

Fig. 6 XRD patterns of Si_3N_4 samples prepared with different LiF contents^[20]

从而促使烧结在较低温度下完成。添加质量分数 7% MgO 和 3% LiF , 陶瓷热导率从 $42.65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大到 $47.59 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 提升了 12%。Bai 等^[21]以 CeF_3 、 LaF_3 为烧结助剂致密化氮化硅陶瓷, 添加质量分数 2% LaF_3 时制得的氮化硅陶瓷热导率为 $91 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 并且研究表明增加稀土氟化物含量会降低样品密度, 这是由于致密化过程中通过反应式(3)生成了大量 SiF_4 气体, 同时样品热导率随着烧结助剂阳离子半径减小而逐渐增大。



Liao 等^[22]以二元氟化物 YF_3 - MgF_2 为烧结助剂致密化氮化硅陶瓷(图 7)。相较于氧化物烧结助剂, 以二元氟化物为烧结助剂制得的陶瓷二次相中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的比例更高, 平均晶粒尺寸更大, 在 1750°C 烧结 2 h 后热导率从 $48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高到 $69 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 提升了 44%。如图 7(a)所示, 氟原子能取代桥接氧原子破坏网络结构并降低液相黏度, 促进低温下的液相形成。同时氟原子能降低溶质原子的扩散能垒(G_d-G_c) \rightarrow (G_b-G_a), 减弱阴离子基的黏

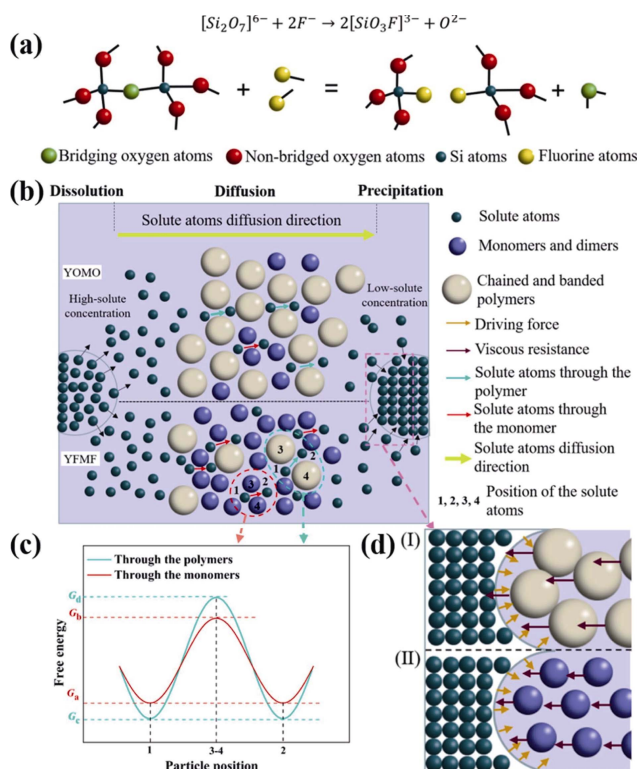


图 7 硅酸盐液相中氟原子的解聚机理^[22]

Fig. 7 Depolymerization mechanism of F atom in silicate melts^[22]

(a) F atom breaks the network structure by replacing the bridging oxygen atoms; (b) Solute atom solution-diffusion-precipitation mechanism during liquid-phase sintering in samples YOMO and YFMF; (c) Free energy barriers overcome by solute atoms in melts Y-Si-O-N and Y-Si-O-N-F; (d) Mechanism of solute drag effect on grain boundary migration

滞阻力, 促进溶质原子迁移至 β - Si_3N_4 (如图 7(c))。

氟化物烧结助剂避免了在体系中引入额外的氧原子, 降低了液相中 SiO_2 的活性, 阻碍了溶解析出过程中晶格氧的形成。同时, 氟原子能降低液相黏度, 有助于在低温形成液相, 促进大尺寸 β - Si_3N_4 晶粒的发育。制备的氮化硅陶瓷双峰形貌突出, 晶格氧和低热导晶间相含量低, 热导率高。但过量的 SiF_4 挥发会增大陶瓷孔隙率, 降低其力学性能和热导率^[22]。

2.2 氮化物及含氮化合物

金属氮化物与氮化硅陶瓷具有良好兼容性, 常被用来作为烧结助剂制备氮化硅陶瓷材料, 在提升氮化硅陶瓷热导率的同时强化其力学性能^[23]。 MgSiN_2 作为一种潜在的高导热陶瓷得到了广泛研究, 但受限于粉体纯度及制备工艺, 其热导率并未取得较大突破。Hayashi 等^[24]首次将 MgSiN_2 用作氮化硅陶瓷烧结助剂, 从图 8 中可以看出, 在相同保温时间下, 添加 MgSiN_2 烧结助剂的样品的晶粒尺寸更大且异常长大的晶粒数量更多, 在 1900°C 烧

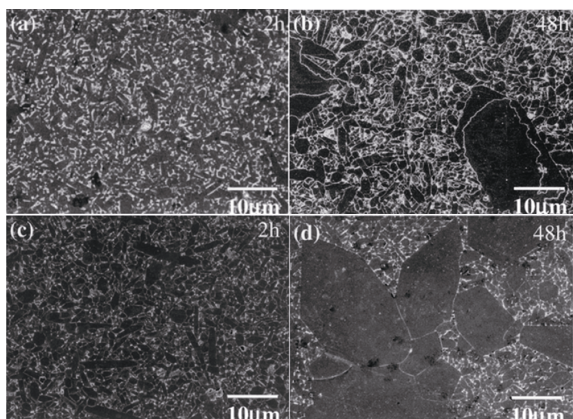


图 8 添加不同助剂的氮化硅陶瓷气压烧结(GPS)后的 SEM 形貌^[24]

Fig. 8 SEM morphologies of the polished surfaces of Si_3N_4 ceramics after gas pressure sintering (GPS) with different additives added^[24]

(a) MgO-doped for 2 h; (b) MgO-doped for 48 h; (c) MgSiN_2 -doped for 2 h; (d) MgSiN_2 -doped for 48 h

结 48 h 后陶瓷热导率可达 $140 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比使用 MgO 烧结助剂的陶瓷热导率提升了 20%, 证明了 MgSiN_2 是制备高导热氮化硅陶瓷的高效烧结助剂。Peng 等^[25]通过自蔓延烧结合成了高纯度 MgSiN_2 , 并通过放电等离子烧结 (SPS) 和热压烧结 (HPS) 研究了 MgSiN_2 的作用机理。研究表明, 高温下 MgSiN_2 与 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 会形成 Mg-Si-O-N 液相, 促进致密化; 此外, 还会有一部分的 Si 原子和 N 原子以 Si_3N_4 的形式析出来优化晶界。近年来, 研究人员通过使用 MgSiN_2 替代 MgO 在较低烧结温度和较短保温时间下制备出兼具较高热导率和优异力学性能的氮化硅陶瓷^[26-29]。中国科学院理化技术研究所李江涛团队^[30]通过自蔓延烧结批量制备了 MgSiN_2 , 为 MgSiN_2 的大规模应用奠定了物质基础, MgSiN_2 有望作为高导热氮化硅陶瓷的高效烧结助剂大放异彩。

Li 等^[31]通过固相反应合成了一种新型非氧化物烧结助剂 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$, 并与 Y_2O_3 对比研究了其烧结作用机理。如反应式(4~5)所示, 烧结过程中 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 生成的液相 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 不但能够移除 SiO_2 杂质, 而且可以为液相提供更多的 N。高 N/O 比的液相在溶解析出过程中不仅有利于晶格净化, 还可以促进晶粒生长。在冷却过程中, 高 N/O 比的液相有助于提高晶间相热导率并降低晶界膜厚度。如图 9(a, b)所示, HRTEM 照片显示添加 Y_2O_3 的样品中晶界膜厚度为 1.2 nm, 而添加 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 的样品中晶界膜厚度仅为 0.8 nm。以 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 为烧结助剂制备的氮化硅陶瓷不仅晶格氧含量低, 而且晶间相和晶界膜对声子的散射被削弱, 在 1900°C 烧结 12 h 后热导率从 $92 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 增大至 $120 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

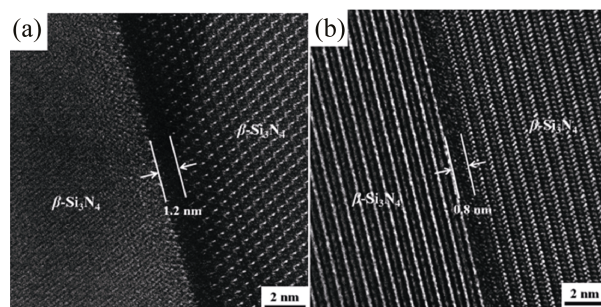
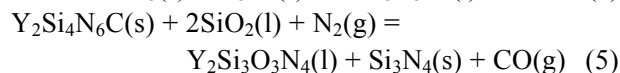


图 9 添加 Y_2O_3 (a) 和 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ (b) 烧结助剂的氮化硅陶瓷样品的 HRTEM 照片^[31]

Fig. 9 Typical HRTEM images of Si_3N_4 ceramics added with Y_2O_3 (a) and $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ (b) as additives^[31]

提升了 30%。然而 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 制备工艺复杂, 暂时还无法大批量合成, 限制了其应用。



2.3 硼化物

Liang 等^[32]首次以 LaB_6 为烧结助剂热压烧结制备了氮化硅陶瓷, 探究了其致密化行为及对力学性能的影响。在 1750°C 热压烧结 2 h 后, 氮化硅陶瓷致密度大于 98.5% 且相转变完全, 证明 LaB_6 可以作为氮化硅陶瓷的烧结助剂。图 10 的收缩曲线表明相较于使用 La_2O_3 烧结助剂的样品, 添加 LaB_6 样品的收缩起始温度更高, 但收缩结束温度更低, 这意味着添加 LaB_6 提高了致密化速率, 推测是由于 LaB_6 -MgO 形成的液相黏度更低, 在烧结过程中, B 原子进入玻璃网络, 形成了三角形结构的 $[\text{BO}_3]^-$ 和四面体结构的 $[\text{BO}_4]^-$, 其中 $[\text{BO}_3]^-$ 结构单元会取代原本网络中的 $[\text{SiO}_4]^-$ 结构单元, 破坏玻璃网络的完整性, 降低液相黏度, 从而促进低温烧结。

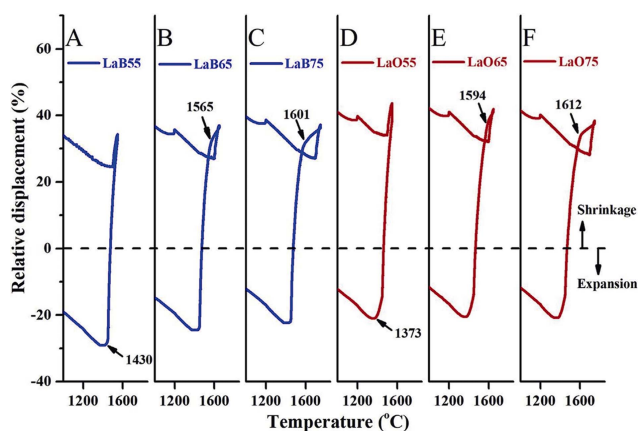


图 10 热压试样相对位移随温度变化的曲线^[32]

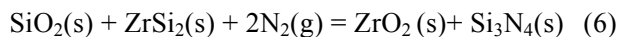
Fig. 10 Curves of relative displacement of the as-pressed specimens with temperature variation^[32]

以 LaB_6 为烧结助剂致密化氮化硅陶瓷不会在体系中引入额外的氧,并能通过溶解析出过程移除晶格氧,提高 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的热导率,同时低热导晶间相的含量更少,晶粒尺寸更大,弱化了晶粒间的声子散射。以 LaB_6 为烧结助剂,在 $1750\text{ }^\circ\text{C}$ 热压烧结 2 h,再经 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 气压热处理 2 h 后得到的氮化硅陶瓷热导率、抗弯强度、断裂韧性分别为 $75.63\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 726 MPa 、 $8.72\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,体现出以 LaB_6 为烧结助剂,通过热压烧结致密化结合气压热处理制备高强度、高韧性、高导热氮化硅陶瓷的突出优势。

2.4 硅化物

铁的硅化物(FeSi_x)对氮化硅陶瓷的相转变和晶粒生长有一定的调节作用,Boyer 等^[33]发现 FeSi_x 与 N_2 反应可生成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒。Mukerji 等^[34]证明了 FeSi_x 对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在低温阶段的发育具有促进作用。Wang 等^[35]观察到 FeSi_2 能够在 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相转变之前生成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相,为后期 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相转变提供了成核和生长点,制备得到的氮化硅陶瓷的晶粒尺寸呈现双峰分布,抗弯强度和断裂韧性分别达到 1086 MPa 、 $9.8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,为氮化硅陶瓷的形貌调控提供了新思路。Wang 等^[36]首次研究了 ZrSi_2 作为烧结助剂对氮化硅陶瓷的致密化和热导率的影响规律。其作用机理如图 11 所示: ZrSi_2 能与氮化硅粉末表面的 SiO_2 发生反应(反应式(6)),生成 ZrO_2 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种;原位生成的 ZrO_2 与 MgO 助剂形成低温共熔液相,通过溶解析出机制促进陶瓷致密化和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发育。 ZrSi_2 对 SiO_2 的消耗减少了液相中的氧含量,从而在动力学上阻碍了晶格氧的产生,减少了晶格缺陷。烧结体中 Zr 元素以 ZrN (或 ZrO_2) 相的形式析出, Si_3N_4 晶粒间无明显非晶晶界膜,降低了声子在晶界处的散射。此外,以 ZrSi_2 替代 ZrO_2 作为烧结助剂,体系中总氧含量下降,烧结后样品中低热导玻璃相含量减少。得益于以上三个因素,氮化硅陶瓷热导率大幅改善。 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h,以 ZrSi_2 为烧结助剂制备的氮化硅陶瓷热导率为 $113.91\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,比以 ZrO_2 为烧结助剂的样品提

升了 28%^[36]。以 ZrSi_2 为烧结助剂制备的样品中存在长度为数十微米的棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒,但这种大晶粒交叉互锁的微观形貌并不是实现“自增韧”的充分条件^[37-38]。通过裂纹桥接、偏转机理实现增韧的必要条件是晶粒间的弱界面,使裂纹沿着 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的棱面曲折扩展。然而,液相中 ZrN (或 ZrO_2) 相析出使得晶界膜变薄,晶粒界面结合强度高,裂纹扩展时界面剥离不易发生,晶粒拔出、裂纹桥接、偏转等“自增韧”模式失效,主要呈现出穿晶断裂,导致断裂韧性较低^[39]。热导率和力学性能难以兼顾的局限限制了 ZrSi_2 作为高导热氮化硅陶瓷烧结助剂的应用。



2.5 金属氢化物及金属颗粒

金属氢化物是粉末冶金行业中常用的耗氧剂,其在高温下分解为金属单质和 H_2 , H_2 可清除金属颗粒表面的氧化层,高活性金属单质则起到吸附金属基体中杂质氧的作用,可有效提高金属制品性能^[40]。研究人员发现 Re-Si(Al)-O-N 玻璃化温度、黏度、硬度等性能会随着 N/O 比例的增大而升高^[41-42]。Hakeem 等^[43]以稀土金属单质代替稀土金属氧化物,成功将硅酸盐玻璃中的 N 含量从 30%提升至 70%,获得了硬度高达 13.3 GPa 的玻璃。在液相烧结过程中,高 N/O 比的硅酸盐液相对氮化硅陶瓷的晶粒成核和发育是有利的,也是高热导率氮化硅陶瓷所需要的。Wang 等^[44]以 YH_2 为烧结助剂,采用两步法气压烧结制备了高导热氮化硅陶瓷。在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧结时, YH_2 首先分解为 H_2 和 Y,高活性 Y 可与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 膜发生反应,在移除氧化膜的同时原位生成 Y_2O_3 (反应式(7~8))。随着 YH_2 用量增加,由于 SiO_2 的消耗和 Y_2O_3 的生成,体系中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比逐渐增大。图 12 展示了氮化硅陶瓷的原位收缩曲线^[10],相较于 Y_2O_3 助剂体系, YH_2 体系的收缩起始温度更高且在相同温度下收缩速率更低,这是因为添加 YH_2 助剂的体系中形成的液相 N/O 原子比例更高,两配位的 O 被三配位的 N 所取代,液相网络交联程度升高,致密化过程因此受到抑制,这与上述硅酸盐玻璃中性能变化规律相符。如图 13 所示,随

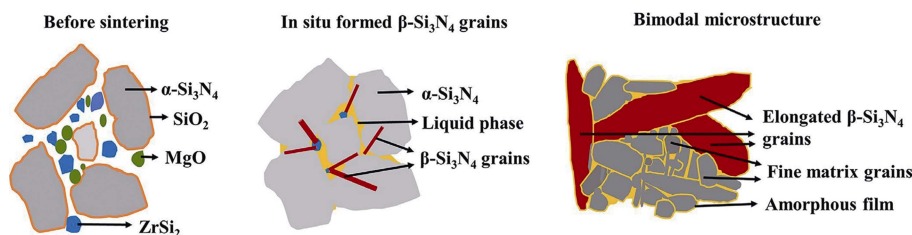
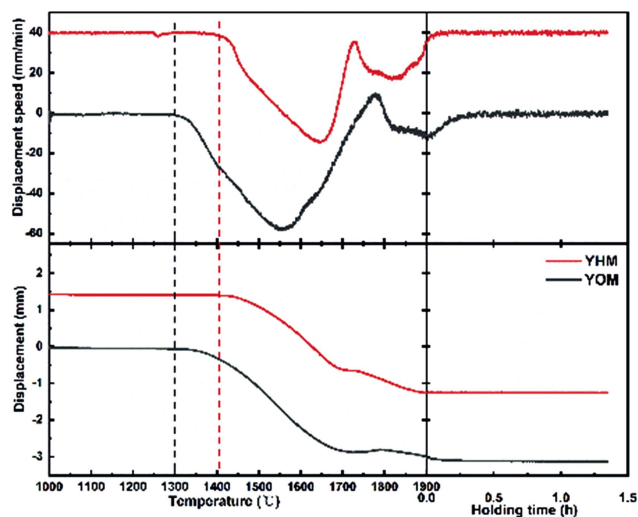
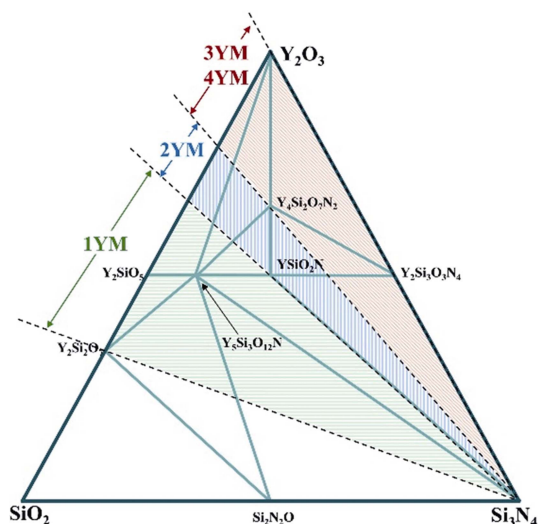


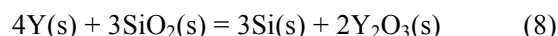
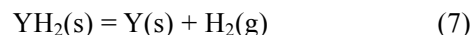
图 11 含 $\text{ZrSi}_2\text{-MgO}$ 助剂的氮化硅陶瓷致密化机理示意图^[36]

Fig. 11 Densification mechanism of Si_3N_4 ceramics with $\text{ZrSi}_2\text{-MgO}$ additive^[36]

图 12 Si_3N_4 陶瓷的原位收缩曲线^[10]Fig. 12 Shrinkage curves of the Si_3N_4 ceramics^[10]图 13 1900 °C 时 Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 体系的相图示意图^[10]Fig. 13 Schematic illustration of Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 phase at 1900 °C^[10]

着 YH_2 用量增加, 样品中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值不断增大, 烧结后陶瓷的晶间相组成逐渐从 $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/2$ 转变为 $\text{YSiO}_2\text{N}(2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4)$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2/1$, 最后变成 $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2(4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4)$, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 4/1$ 和 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4, \text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 1/0)$, 晶间相中 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比值也逐渐增大, 这表明引入 YH_2 降低了液相中 SiO_2 的活性, 有利于溶解析出过程中移除晶格氧^[10]。此外, 添加 YH_2 助剂所形成的“富氮”液相亦有利于 β - Si_3N_4 成核和发育, 晶粒尺寸明显大于 Y_2O_3 助剂体系。最终 1900 °C 保温 12 h, 以 YH_2 为助剂制备的氮化硅陶瓷热导率高达 $123 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比以 Y_2O_3 为助剂的样品提升了 29%。进一步研究了不同离子半径的稀土氢化物 (YbH_2 ^[45]、 GdH_2 ^[46] 和 YH_2 ^[44]) 对热导率影响的差异,

但在不同烧结条件下未寻找到一致性规律。对此, 分析认为氢化物替代氧化物作为助剂时大幅度改变了液相组成和性质, 但 N/O 原子比例增大带来的液相黏度提升远高于液相中阳离子场强对于黏度的影响, 使得在氢化物体系中稀土离子半径对热导率的调控效应被掩盖。值得注意的是, 过量的氢化物使得液相黏度过高, 抑制了致密化过程, 充分发育的 β - Si_3N_4 晶粒交叉形成多孔骨架, 无法制备得到高致密度氮化硅陶瓷。因此, 仍需根据 α - Si_3N_4 原料粉体中氧含量确定稀土氢化物的最佳用量。



除了稀土氢化物, 王为得等^[47]还研究了过渡金属氢化物 ZrH_2 对氮化硅陶瓷性能的影响。与稀土氢化物类似, ZrH_2 可通过除氧作用, 调控得到“富氮-缺氧”液相, 液相“富氮”促进了晶粒的充分发育, 形成了突出的双峰形貌; “缺氧”阻碍了晶格氧的形成, 有效改善了氮化硅陶瓷的热导率。但与含稀土离子液相 (Y-Si-Mg-O-N) 在冷却后形成连续的晶界膜不同, 含 Zr 的液相 (Zr-Si-Mg-O-N) 在冷却后 Zr 会以 ZrN 或 ZrO_2 的形式析出, 如图 14 所示。STEM-EDS 结果显示晶界膜上几乎无 Zr 元素, 且其厚度为 0.5~0.7 nm, 小于稀土助剂体系所报道的 0.8~1.3 nm^[48]。因此, ZrN (或 ZrO_2) 的析出减小了非晶膜的厚度, 缓解了声子散射, 是氮化硅陶瓷热导率提升的另一因素。

利用金属元素可增强氮化硅素坯导电性的特点, 李勇霞^[49]通过添加 Cu 、 Mo 颗粒为第二相和 SPS 制备了氮化硅陶瓷。研究表明, Cu 颗粒熔融后能形成导电路径, 通过焦耳加热机制促进颗粒重排和溶解析出; Mo 颗粒与 α - Si_3N_4 原位反应形成的 MoSi_2 可以通过促进 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变, 为 β - Si_3N_4 晶粒生长提供驱动力。添加质量分数 6% Mo 颗粒制备的氮化硅陶瓷抗弯强度、断裂韧性、热导率分别为 683 MPa、 $7.94 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $92.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 其热导率高于用 8 倍时间热压制备的氮化硅陶瓷试样。

2.6 三元层状化合物

在氮化硅陶瓷基体中引入层状化合物可通过裂纹偏转、桥接等机制来改善其断裂韧性^[50-51]。近年来, 研究人员探究了层状化合物对氮化硅陶瓷热导率的影响, 并发现层状化合物能有效改善陶瓷热性能。Liang 等^[52]以层状 YB_2C_2 为烧结助剂, 通过热压烧结制备氮化硅陶瓷。研究表明 YB_2C_2 能与氮化硅粉体表面的 SiO_2 反应, 降低液相氧含量并促进致密化, 剩余的层状 YB_2C_2 通过裂纹偏转机制提高了

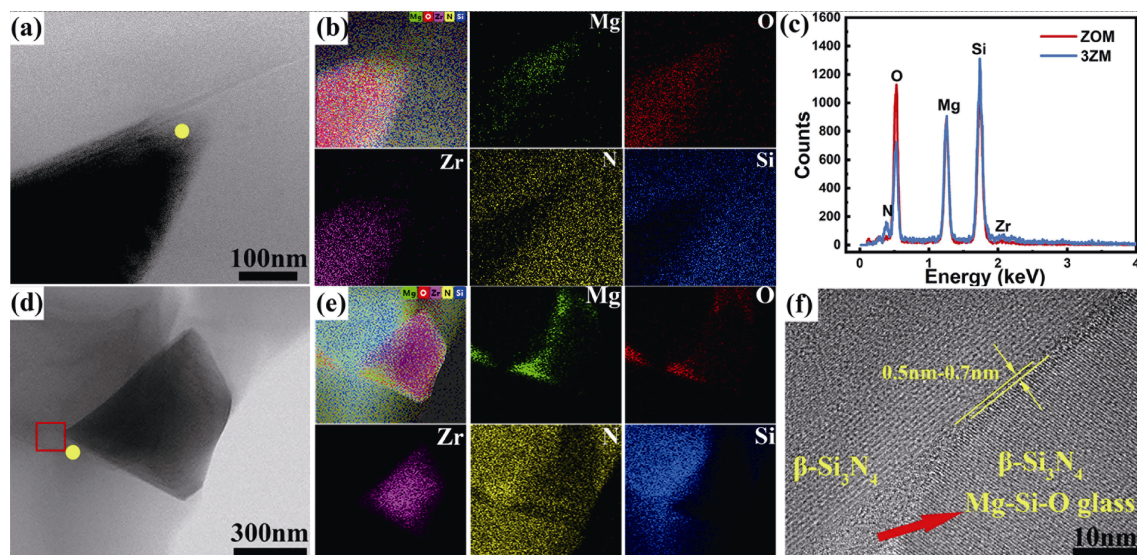


图 14 添加 ZrO_2 、 ZrH_2 的氮化硅陶瓷 STEM-EDS 表征^[47]

Fig. 14 STEM-EDS characterizations of Si_3N_4 ceramics with the addition of ZrO_2 and ZrH_2 ^[47]

(a, d) Bright-field TEM images for Si_3N_4 ceramics with the addition of (a) ZrO_2 and (d) ZrH_2 ; (b, e) Elements distribution for Si_3N_4 ceramics with the addition of (b) ZrO_2 and (e) ZrH_2 ; (c) EDS analysis of the marked points in (a, d) images; (f) HRTEM image presenting the grain boundary film marked by the red rectangle in (d) image

陶瓷弯曲强度和断裂韧性。在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 60 MPa 条件下保温 2 h 制备的氮化硅陶瓷热导率、抗弯强度、断裂韧性分别为 $77\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 1190 MPa 和 $9.46\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，显示出以 YB_2C_2 为助剂通过热压烧结制备高强度、高韧性、高热导率氮化硅陶瓷的巨大优势。Huang 等^[53]以 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2\text{-MgO}$ 为烧结助剂，在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 、 1 MPa N_2 条件下采用气压烧结制备氮化硅陶瓷，发现 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 可移除粉体表面 SiO_2 层，提高液相 N/O 比，样品热导率从 $85\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大至 $118\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，提升了 39%，但未观察到层状化合物改善样品力学性能的效果。

2.7 碳、硅烧结添加剂

碳以其较强的还原性被广泛应用于去除矿石中的氧杂质。在氮化硅研究中，Watari 等^[54]观察到少量的碳能促进氮化硅烧结中 $\alpha\rightarrow\beta$ 相变。随后，Hnatko 等^[55]通过添加碳移除了包裹在 Si_3N_4 表面的氧化膜，证明了碳可降低氮化硅烧结体系中的氧含量。Kim 等^[56]在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中引入微量碳，在烧结过程中通过碳热还原反应降低了 Y-Si-Al-O-N 玻璃相中的氧含量，促进了 $\text{Y}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{N}_2$ 的析晶。当烧结温度低于其熔点($1700\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$)时，体系中液相含量减少，致密化受到抑制而相转变不受影响；当烧结温度提升至其熔点以上时，形成了大量液相，迅速促进致密化和晶粒生长。这表明碳热还原除氧可调节液相组成和性质，进而调控相转变和致密化相对速率，在不添加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种的条件下获得具有突出双峰形貌的氮化硅陶瓷。

Li 等^[57]通过反应烧结重烧结制备氮化硅陶瓷

时，创新性地在 BN 埋粉中引入了质量分数 10% 的石墨粉(C)，形成还原性烧结环境。如图 15(a, b)所示，氮化阶段中埋粉通过碳热还原反应移除了 SiO_2 ，改变了液相组成，生成了长径比更大、晶格氧含量更低的 Si_3N_4 晶粒。重烧结过程中，浓度梯度驱动了 SiO_2 从样品内部向外部扩散，使得内部液相 YSiO_2N 向 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ 转变，液相中高 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比促进了溶解析出过程中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的成核和发育。如图 15(c, d)所示，含 C 埋粉条件下制备得到的氮化硅陶瓷晶粒尺寸明显更大，晶间相含量更低。同时，高 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比的液相促进了晶格氧的移除，晶格氧质量分数从 0.056%降低至 0.021%，相应地，经 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h 后样品热导率从 $86\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $121\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，提升了 40.7%。但埋粉中过量

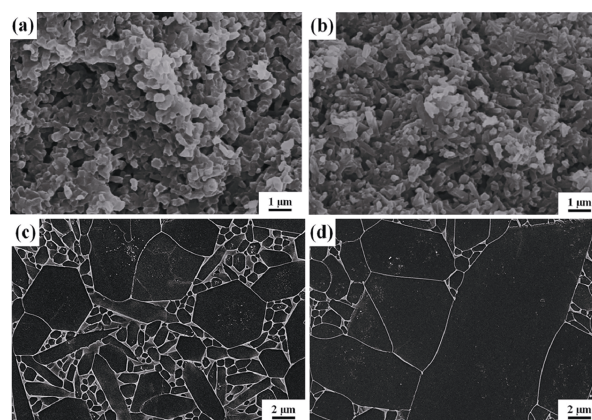
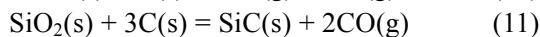
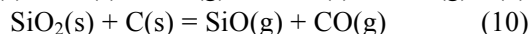
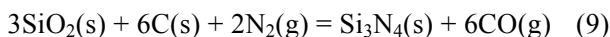


图 15 未添加(a, c)和添加(b, d)含 C 埋粉的氮化后样品微观形貌(a, b)和气压烧结后氮化硅微观形貌(c, d)^[57]

Fig. 15 SEM images on the fracture surfaces of nitrified samples (a, b) and post-sintered samples (c, d) without (a, c) and with (b, d) graphite powder bed addition^[57]

的 C 与 Si_3N_4 反应, 在表面生成 SiC 层, 使得失重高达 26%。

为进一步克服含 C 埋粉造成的高失重, Li 等^[58]直接在烧结体系中添加微量碳粉, 通过两步法气压烧结制备高导热氮化硅陶瓷。结果表明, 1500 °C 预烧结 8 h 后, 样品中元素组成发生明显变化, 通过碳热还原反应(反应式(9~11))将体系中的氧质量分数从 2.2% 降低至 1.6%。同上述反应烧结重烧结的氮化过程中的演变规律类似, 液相的高 N/O 比促进了液相析晶以及 Si_3N_4 的相转变和发育。1900 °C 热处理 12 h 后, Si_3N_4 晶粒在高 N/O 比液相中充分溶解析出, 获得了尺寸更大、晶格氧含量更低的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒; 同时高 N/O 比液相易于析晶, 提高了晶间相的热导率, 氮化硅陶瓷热导率从 $102 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大至 $128 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 提升了 25%。此外, 样品失重为 8.6%, 低于未添加碳粉的样品, 有利于降低高导热氮化硅陶瓷的生产成本。



为克服直接添加碳粉导致分散不均匀的弊端, Lu 等^[59-60]以聚多巴胺为碳源包覆 Si_3N_4 颗粒, 真空裂解碳化形成核壳结构的 $\text{Si}_3\text{N}_4@\text{C}$ 粉末(图 16)。裂解形成的碳涂层可有效还原氮化硅粉体表面的 SiO_2 , 降低粉体氧含量。1900 °C 保温 12 h, 样品热导率最高为 $98.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比未处理样品提升了 10%~12%。

需要特别说明的是, 在氮化硅陶瓷烧结体系中需精确控制 C 的引入量, 添加量过少, 液相调控效果不佳; 添加量过多, 会导致样品中残余 SiC, 对氮化硅陶瓷的致密度及电学性能产生不利影响。研究表明 Si 同样能与 SiO_2 发生硅热还原反应(反应

式(12))去除粉体表面氧化层^[61]。与碳粉需要精确控制添加量不同, 过量 Si 在氮气氛围下会被氮化为 Si_3N_4 , 不会生成有害副产物。



Wang 等^[62]通过添加 Si 粉并在 1300 °C 真空条件下硅热还原预处理, 将粉体中的氧以 SiO 气体的形式移除, 有效降低了粉体氧含量。如图 17 所示, 与未添加硅粉(0-Si)的相比, 添加硅粉(0.5-Si)的起始收缩温度更高, 且收缩速率峰值温度右移。这表明经过硅热还原处理的 0.5-Si 样品致密化过程受到了限制。添加 Si 粉有利于形成“富氮-缺氧”液相, 实现了相转变优先于致密化的效果(图 18)。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒优先在致密度低的坯体中生长, 晶粒受到的空间位阻较低, 最终形成粗大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒分布于小晶粒 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 基体中的双峰形貌(图 18(d, e))。如图 18(c, f))所示, 添加 Si 粉样品中长棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒(直径 $>6 \mu\text{m}$)的含量为 18.17%, 远高于未添加 Si 粉的样品(7.16%), 而小晶粒(直径 $<1 \mu\text{m}$)含量占比也高于未添加 Si 粉的样品(9.52% vs 3.86%)。由此可见, 添加 Si 粉能使氮化硅样品呈现出更加突出的双峰形貌, 并且其长棒状的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒有助于通过“自增韧”效应提升氮化硅陶瓷的断裂韧性。在 1900 °C 烧结 4 h, 添加少量 Si 粉的氮化硅陶瓷热导率从 $90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大至 $104 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 提升了 16%, 同时其断裂韧性从 $8.56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升至 $9.91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗弯强度从 822 MPa 提高至 856 MPa。因此, 添加 Si 粉所形成的“富氮-缺氧”液相实现了热导率和力学性能的同时提升^[10]。通过碳热还原、硅热还原处理优化氮化硅原料粉体, 借助液相调节来改善氮化硅陶瓷性能为使用低成本、高氧含量氮化硅粉体制备高导热氮化硅陶瓷提供了解决方案。

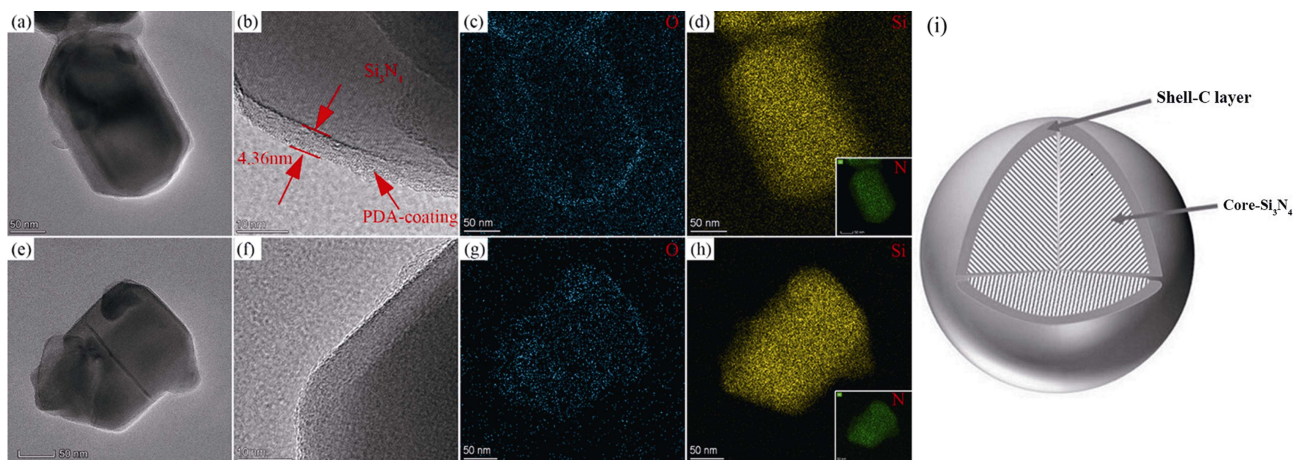


图 16 PDA 涂层的 TEM 照片及碳-氮化硅核壳结构示意图^[59-60]

Fig. 16 TEM images of PDA-coated powder and schematic of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ core-shell structure^[59-60]

(a, e) Overall morphologies of PDA-coated (a) and PDA-free (e) powder; (b, f) Partial magnified images of (a, e), respectively; (c, g) O distributions of PDA-coated (c) and PDA-free (g) powder; (d, h) Si and N distributions of PDA-coated (d) and PDA-free (h) powder; (i) Schematic of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ core-shell structure

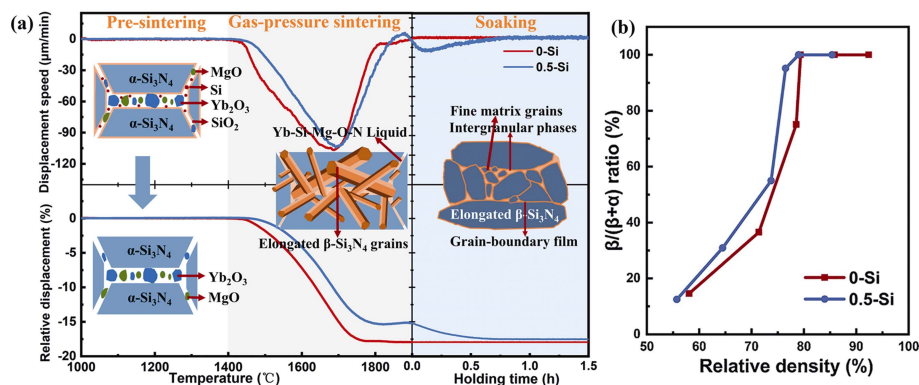


图 17 氮化硅陶瓷烧结过程的(a)收缩行为和致密化机理, 以及(b) β 相比比例与相对密度的关系^[62]
Fig. 17 (a) Shrinkage behaviors and densification mechanism of Si_3N_4 ceramics during sintering, and (b) relationship between β phase ratio and relative density^[62]

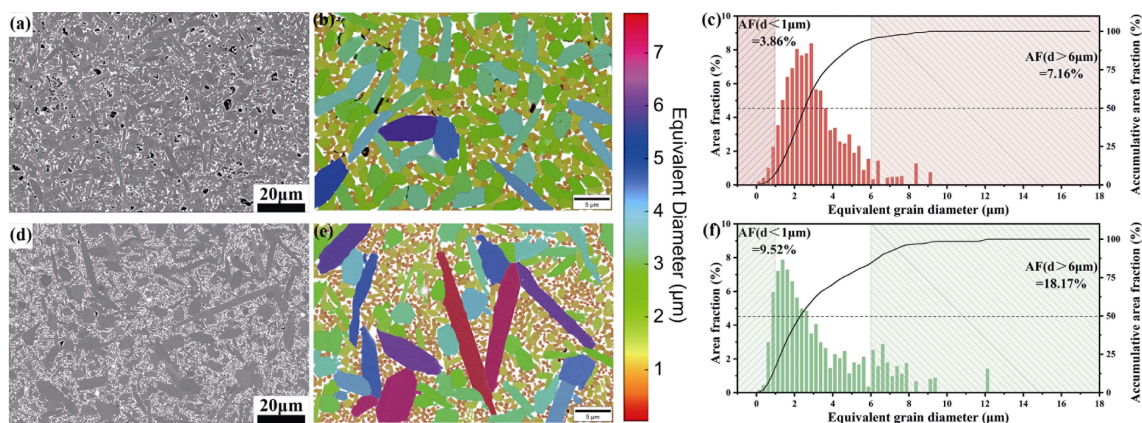


图 18 氮化硅样品的微观形貌及尺寸变化^[10]
Fig. 18 Evolution of microstructure and diameter of Si_3N_4 ceramics^[10]
(a-c) Without Si addition; (d-f) With Si addition

3 总结与展望

氮化硅陶瓷兼具高热导率和优异的力学性能, 是功率半导体器件散热基板的理想材料。在目前低晶格氧含量氮化硅粉体尚未取得突破的背景下, 使用非氧化物替代相应的氧化物作为烧结助剂, 调控液相组成以提高氮化硅陶瓷热导率是一种经济有效的途径。与使用传统氧化物烧结助剂相比, 使用非氧化物烧结助剂制备的氮化硅陶瓷在保持强度的基础上其热导率提升了 15%~30%, 证明了以非氧化物为烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的巨大优势。

非氧化物烧结助剂在体系中不引入额外的氧, 降低了烧结体系的总氧含量, 并通过烧结初期在高温下移除氮化硅粉体表面的 SiO_2 氧化膜, 这有利于形成“富氮-缺氧”液相以调控溶解析出过程。其中, 液相“富氮”能促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 成核和晶粒发育, 有助于形成突出的双峰形貌, 改善陶瓷的抗弯强度和断裂韧性。液相“缺氧”则阻碍了晶格氧的形成, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒

热导率得以改善。在烧结后期, 高 N/O 比的液相能促进无定形态的玻璃相结晶, 减小晶界膜厚度, 提高晶间相热导率。得益于以上三个方面, 非氧化物助剂可协同优化氮化硅陶瓷的热导率和力学性能。不同元素种类的非氧化物烧结助剂对氮化硅陶瓷烧结过程中的液相调控机理亦存在差异。氟化物与硼化物中的 F 原子、B 原子能破坏硅酸盐液相玻璃网络, 降低液相黏度, 适用于低温烧结。氮化物能为液相提供额外 N 原子, 引入氢化物允许更多的 N 融入液相, 可在更大范围内调节液相的 N/O 比, 有利于获得更大、更纯净的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒。硅化物调控液相的同时, 能在原位生成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种促进晶粒生长, 提升氮化硅晶粒尺寸。三元层状化合物通过裂纹偏转、桥接等机制提升氮化硅陶瓷的力学性能, 可实现热导率和力学性能的协同优化。通过直接在烧结体中引入还原性碳、硅, 并通过碳热/硅热还原反应优化氮化硅原料粉体, 或者在烧结过程中创造还原性气氛间接移除体系中的氧, 可有效降低氮化硅陶瓷中的晶格氧含量, 是一种简单高效地提升热导率的方法。

以非氧化物为烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的未来发展方向包括:

(1)开发新型多功能非氧化物烧结助剂,或多种助剂的配合使用,通过高效调控液相,实现氮化硅陶瓷热导率-力学性能-电学性能的协同优化。

(2)开发适用于低温烧结的新型非氧化物烧结助剂,进一步降低氮化硅陶瓷的烧结温度,在低温下移除晶格氧来提高热导率,有利于降低生产成本,推动高导热氮化硅陶瓷的规模化生产。

(3)根据原料粉体特性,针对性地在烧结体中直接引入碳、硅等还原性添加剂,或者在氮化或后烧结过程中创造还原性氛围来降低体系氧含量和净化晶格。还可以配合非氧化物烧结助剂更高效地调控溶解析出过程,进一步提高热导率,这也为使用低成本、高氧含量粉体制备高导热氮化硅陶瓷提供了解决方案。

随着氮化硅原料粉体的不断优化,新型多功能烧结助剂的持续开发,成型和烧结工艺的继续改进,高强度、高导热氮化硅陶瓷基板的规模化生产将会对功率半导体器件的发展起到强有力的支撑。

参考文献:

- [1] Tobiasreimann U N, 李毅, 魏宇浩. 现代功率模块及器件应用技术(3). 电源技术应用, 2005, **8(3)**: 59.
- [2] UTSCHIG T, DESCHER P, RAUER M, *et al.* Metal ceramic substrates for highly reliable power modules-not only in electric vehicles. *Interceram-International Ceramic Review*, 2020, **69(2)**: 20.
- [3] 张兆生, 卢振亚, 陈志武. 电子封装用陶瓷基片材料的研究进展. 材料导报, 2008, **22(11)**: 16.
- [4] YAMAGIWA M. Packaging technologies of power modules for hybrid electric vehicles and electric vehicles. *Bulletin of the Ceramic Society of Japan*, 2010, **45(6)**: 432.
- [5] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si₃N₄ ceramics through improved processing. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 1995, **16**: 475.
- [6] HIROSAKI N, OGATA S, KOCER C, *et al.* Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal α - and β -Si₃N₄. *Physical Review B*, 2002, **65(13)**: 134110.
- [7] ZHOU H, FENG T. Theoretical upper limits of the thermal conductivity of Si₃N₄. *Applied Physics Letters*, 2023, **122(18)**: 182203.
- [8] WATARI K, HIRAO K, BRITO M E, *et al.* Hot isostatic pressing to increase thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. *Journal of Materials Research*, 1999, **14(4)**: 1538.
- [9] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2011, **23(39)**: 4563.
- [10] 王为得. 基于液相组成和显微结构调控的高热导率氮化硅陶瓷的研究. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所博士论文, 2021.
- [11] ZHU X, ZHOU Y, HIRAO K, *et al.* Potential use of only Yb₂O₃ in producing dense Si₃N₄ ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010, **11(6)**: 065001.
- [12] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: III, effect of rare earth (RE = La, Nd, Cd, Y, Yb, and Sc) oxide additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(2)**: 353.
- [13] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: I, effects of various microstructural factors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3105.
- [14] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: II, effect of lattice oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000, **83(8)**: 1985.
- [15] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, *et al.* Oxygen content in β -Si₃N₄ crystal lattice. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999, **82(11)**: 3263.
- [16] FU S, YANG Z C, LI J T. Progress of high strength and high thermal conductivity Si₃N₄ ceramics for power module packaging. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38(10)**: 1117.
- [17] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, **3(3)**: 221.
- [18] ÇALIŞKAN F, TATLI Z, GENSON A, *et al.* Pressureless sintering of β -SiAlON ceramic compositions using fluorine and oxide additive system. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32(7)**: 1337.
- [19] HU F, ZHAO L, XIE Z. Silicon nitride ceramics with high thermal conductivity and excellent mechanical properties fabricated with MgF₂ sintering aid and post-sintering heat treatment. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 2016, **7(4)**: 423.
- [20] LUO C, ZHANG Y, DENG T. Pressureless sintering of high performance silicon nitride ceramics at 1620 °C. *Ceramics International*, 2021, **47(20)**: 29371.
- [21] BAI B, FU T, NING X. Thermal conductivity and mechanical property of Si₃N₄ ceramics sintered with CeF₃/LaF₃ additives. *Advanced Materials Research*, 2010, **105–106**: 171.
- [22] LIAO S J, ZHOU L, JIANG C, *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics with binary fluoride sintering additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(14)**: 6971.
- [23] HILLINGER G, HLAVACEK V. Direct synthesis and sintering of silicon nitridenitium nitride composite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78(2)**: 495.
- [24] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* MgSiN₂ addition as a means of increasing the thermal conductivity of β -silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(12)**: 3060.
- [25] PENG G, LIANG M, LIANG Z, *et al.* Spark plasma sintered silicon nitride ceramics with high thermal conductivity using MgSiN₂ as additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92(9)**: 2122.
- [26] FU S, YANG Z C, LI H H, *et al.* Mechanical properties and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics with composite sintering additives. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(9)**: 947.
- [27] HU F, ZHU T, XIE Z, *et al.* Effect of composite sintering additives containing non-oxide on mechanical, thermal and dielectric properties of silicon nitride ceramics substrate. *Ceramics International*, 2021, **47(10)**: 13635.
- [28] ZHANG J, CUI W, LI F, *et al.* Effects of MgSiN₂ addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(10)**: 15719.
- [29] 李聪, 张博, 胡加斌, 等. MgSiN₂-Y₂O₃ 复合烧结助剂对 Si₃N₄ 陶瓷力学及导热性能的影响. 硅酸盐学报, 2021, **49(12)**: 2556.
- [30] 杨建辉, 陈义祥, 刘光华, 等. 自蔓延高温合成制备单相氮化硅镁粉体. 硅酸盐学报, 2011, **39(2)**: 177.
- [31] LI Y, KIM H, WU H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic with the addition of Y₂Si₄N₆C. *Journal of the American*

- Ceramic Society*, 2018, **101(9)**: 4128.
- [32] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* Effect of LaB₆ addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 17776.
- [33] BOYER S M, MOULSON A J. A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *Journal of Materials Science*, 1978, **13(8)**: 1637.
- [34] MUKERJI J, BISWAS S K. Effect of iron, titanium, and hafnium on second-stage nitriding of silicon. *Journal of the American Ceramic Society*, 1981, **64(9)**: 549.
- [35] WANG L, QI Q, CAI P, *et al.* New route to improve the fracture toughness and flexural strength of Si₃N₄ ceramics by adding FeSi₂. *Scripta Materialia*, 2017, **126**: 11.
- [36] WANG W D, YAO D, CHEN H, *et al.* ZrSi₂-MgO as novel additives for high thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(3)**: 2090.
- [37] SAJGALIK P, DUSZA J, HOFFMANN M J. Relationship between microstructure, toughening mechanisms, and fracture-toughness of reinforced silicon-nitride ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 1995, **78(10)**: 2619.
- [38] PARK H, KIM H E, NIIHARA K. Microstructural evolution and mechanical properties of Si₃N₄ with Yb₂O₃ as a sintering additive. *Journal of the American Ceramic Society*, 1997, **80(3)**: 750.
- [39] WANG W D, YAO D, LIANG H Q, *et al.* Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(10)**: 5891.
- [40] YAN M, LIU Y, LIU Y, *et al.* Simultaneous gettering of oxygen and chlorine and homogenization of the β phase by rare earth hydride additions to a powder metallurgy Ti-2.25Mo-1.5Fe alloy. *Scripta Materialia*, 2012, **67(5)**: 491.
- [41] HAMPSHIRE S. Oxynitride glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28(7)**: 1475.
- [42] LEMERCIER H, ROUXEL T, FARGEOT D, *et al.* Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties-elasticity and viscosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **201(1/2)**: 128.
- [43] HAKEEM A S, DAUC R, LEONOVA E, *et al.* Silicate glasses with unprecedented high nitrogen and electropositive metal contents obtained by using metals as precursors. *Advanced Materials*, 2005, **17(18)**: 2214.
- [44] WANG W D, YAO D, LIANG H Q, *et al.* Effect of *in-situ* formed Y₂O₃ by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(15)**: 5316.
- [45] WANG W D, CHEN H B, LI S H, *et al.* Preparation of silicon nitride with high thermal conductivity and high flexural strength using YbH₂-MgO as sintering additive. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(9)**: 959.
- [46] WANG W D, YAO D, LIANG H, *et al.* Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH₂ as a sintering additive. *Ceramics International*, 2021, **47(4)**: 5631.
- [47] WANG W D, YAO D, LIANG H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramics prepared by using ZrH₂ as an oxygen getter. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **855**: 157451.
- [48] DUAN Y, ZHANG J, LI X, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with ternary sintering additives. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, **16(4)**: 1399.
- [49] 李勇霞. 高热导 Si₃N₄ 基复合材料的制备与性能研究. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2018.
- [50] LUO H, LI C, DENG L, *et al.* C_{0.3}N_{0.7}Ti-SiC toughened silicon nitride hybrids with non-oxide additives Ti₃SiC₂. *Materials*, 2020, **13(6)**: 1428.
- [51] LEE B, LEE D, LEE J H. Enhancement of toughness and wear resistance in boron nitride nanoplatelet (BNNP) reinforced Si₃N₄ nanocomposites. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 27609.
- [52] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* YB₂C₂: a new additive for fabricating Si₃N₄ ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity. *Ceramics International*, 2020, **46(4)**: 5239.
- [53] HUANG M, HUANG Y, OU J, *et al.* Effect of a new nonoxide additive, Y₃Si₂C₂, on the thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19(6)**: 3403.
- [54] WATARI K, KAWAMOTO M, ISHIZAKI K. Carbon behavior in sintered silicon nitride grain boundaries. *Materials Science and Engineering A*, 1989, **109**: 89.
- [55] HNATKO M, SAJGALIK P, LENČEŠ Z, *et al.* Carbon reduction reaction in the Y₂O₃-SiO₂ glass system at high temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2001, **21(16)**: 2797.
- [56] KIM H D, HAN B D, PARK D S, *et al.* Novel two-step sintering process to obtain a bimodal microstructure in silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(1)**: 245.
- [57] LI Y, KIM H, WU H, *et al.* Improved thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride using a BN/graphite powder bed. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(15)**: 4483.
- [58] LI Y, KIM H, WU H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic by addition of a small amount of carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39(2/3)**: 157.
- [59] LU D, YANG P, HUANG Y, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramics by carbonizing polydopamine coatings. *Ceramics International*, 2022, **48(13)**: 18615.
- [60] 伍尚华, 杨平, 李建斌. 一种用碳包覆制备低氧含量、高热导的氮化硅陶瓷的方法及其应用: CN202010588120.3. 2020-11-03.
- [61] LINDLEY M, PITMAN K, JONES B, *et al.* The influence of hydrogen in the nitriding gas on the strength, structure and composition of reaction-sintered silicon nitride. *Journal of Materials Science*, 1979, **14(1)**: 70.
- [62] WANG W D, YAO D, LIANG H, *et al.* Novel silicothermic reduction method to obtain Si₃N₄ ceramics with enhanced thermal conductivity and fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(2)**: 1735.