第 17 卷第 11 期 中国有色金属学报 2007 年 11 月
Vol.17 No.11 The Chinese Journal of Nonferrous Metals Nov. 2007
文章编号：1004-0609(2007)11-1729-10

AlN 陶瓷基板材料的典型性能及其制备技术

王 超，彭超群，王日初，余 琨，李 超

(中南大学 材料科学与工程学院，长沙 410083)

摘 要：AlN 陶瓷是一种新型的基板材料，具有优异的电性能和热性能，被誉为新一代高密度封装的理想基板材料。介绍 AlN 陶瓷的典型性能和导热机理；讨论 AlN 粉末的 5 种合成方法：铝粉直接氮化法、Al_2O_3 碳热还原法、化学气相沉积法、溶胶−凝胶法、自蔓延高温合成法和等离子化学合成法；分析 AlN 烧结助剂的选择和 5 种烧结工艺：热压烧结、无压烧结、放电等离子烧结、微波烧结及自蔓延烧结；阐述 AlN 基板的制备工艺及其影响因素。

关键词：AlN；导热机理；合成；烧结；烧结助剂；基板

中图分类号：TQ 174 **文献标识码**：A

Typical properties and preparation technologies of AlN packaging material

WANG Chao, PENG Chao-qun, WANG Ri-chu, YU Kun, LI Chao

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract：AlN is a new packaging material with excellent electrical and thermal mechanical. The typical properties and the heat conduction mechanisms of AlN ceramics were introduced. Five synthesis methods of AlN powder were discussed, namely direct nitrogenation of Al powder, carbothermal reduction of Al_2O_3, chemical vapor deposition, sol-gel method, self-propagating high-temperature synthesis and plasma chemical synthesis. The choice of AlN sintering additives and five sintering technologies were analysed, namely hot pressing sintering, pressureless sintering, spark plasma sintering, microwave sintering and self-propagating sintering. The preparation processes of AlN substrate and its influencing factors were expounded.

Key words: AlN ceramics; heat conduction mechanisms; synthesis; sintering; sintering additives; AlN substrate

高电阻率、高热导率和低介电常数是集成电路对封装用基片的最基本要求。封装用基片还应与硅片具有良好的热匹配、易成型、高表面平整度、易金属化、易加工、低成本等特点和一定的力学性能[1]。大多数陶瓷是离子键或共价键极强的材料，具有优异的综合性能[2]，是电子封装中常用的基片材料，具有较高的绝缘性能和优异的高频特性，同时线膨胀系数与电子元器件非常相近，化学性能非常稳定且热导率高[3−4]。由 Park[5]于 1961 年发明的流延工艺专利广泛应用于混合集成电路(HIC)和多芯片模件(MCM)陶瓷封装。随着美国、日本等发达国家相继研究并推出叠片多层陶瓷基片，陶瓷基片已成为广泛应用的几种高技术陶瓷之一。目前已投入使用的高导热陶瓷基片材料有 Al_2O_3、AlN、SiC 和 BeO 等，表 1 对几种常用的封装材料的特性进行了比较。

长期以来，绝大多数大功率混合集成电路的基板材料一直沿用 Al_2O_3 和 BeO 陶瓷，但 Al_2O_3 基板的热导率低，热膨胀系数和 Si 不太匹配；BeO 虽然具有优良的综合性能，但其较高的生产成本和剧毒的缺点限制了它的应用推广。因此从性能、成本和环保等因素考虑，二者已不能完全满足现代电子功率器件发展的需要。

收稿日期：2007-06-06；修订日期：2007-10-08

通讯作者：彭超群，教授，博士；电话：0731-8877197；E-mail: pcq2005@163.com

表 1 4 种陶瓷封装材料的性能对比[6]

Table 1 Comparison of characteristics of four ceramic packaging materials

Performance	BeO	AlN	Al_2O_3 (96%)	Al_2O_3 (99.5%)
Density/(g·cm^{-3})	2.85	3.28	3.75	3.8
Coefficient of thermal expansion/10^{-6} ℃$^{-1}$	6.3	4.3	7.1	7.1
Heat conductivity/(W·m^{-1}·K^{-1})	285	180	21	25.1
Specific heat capacity/(J·g^{-1}·K^{-1})	1.046	0.75	−	−
Flexible strength/(N·mm^{-2})	232.2	186.0	275.6	323.8
Modulus/GPa	345	350	380	390
Dielectric constant (Tested under 1 MHz)	6.7	10	9.4	10.2
Dielectric strength/(kV·mm^{-1})	10.6	15	15	15
Loss tangent (Tested under 1 MHz)	0.000 1	0.000 5	0.000 1	0.000 1
Volume resistivity/(Ω·cm)	$>10^{15}$	$>10^{13}$	$>10^{14}$	$>10^{14}$
Surface finish quality/10^{-6} cm	2.54−60.96	12.70−81.28	1.27−76.20	1.27−76.20
Size capacity/cm	10.16×10.16	10.16×10.16	12.70×17.78	12.70×17.78
Minimum thickness/cm	0.025 4	0.025 4	0.025 4	0.025 4

随着航空、航天及其他智能功率系统对大功率耗散要求的提高，近年来迅速崛起的 AlN 已成为高温大功率射频封装应用的一种重要的新型无毒封装材料。因 AlN 陶瓷具有极好的高温稳定性，很好的导热性能以及与 Si、SiC 和 GaAs 等半导体材料相匹配的热膨胀系数，受到世界各国的青睐，其研究与开发已经取得令人瞩目的进展[6]。

虽然早在 1862 年 AlN 粉末便由 Geuther 合成制得，但由于它固有的难于烧结的缺点，在随后的几十年中，有关 AlN 的研究并不多，直至 20 世纪 50 年代，AlN 陶瓷才被第一次制得，但当时强度很低，限制了其工业应用。随着粉末冶金技术的发展及人们对 AlN 研究的深入，至 20 世纪 70 年代，致密的氮化铝陶瓷得以制备，引起了国内外研究者的广泛兴趣。尤其是近些年来，随着微电子技术的迅速发展，电子器件日趋多功能、小型化、高集成度，大功率的电子器件工作时产生大量热量，需要采用具有高热导率的基片将热量带走。AlN 具有优良的综合性能，是新一代基片的理想材料，在电子工业中的应用前景十分广阔，其优良的高温耐蚀性、高温稳定性、较高的强度和硬度，使其在高温结构材料方面的应用也很有潜力。日本和欧洲等发达国家都相继投入大量的人力、物力、财力，开展对 AlN 基板材料的研究与开发，并取得显著成果。我国也对 AlN 基板材料进行了初步研究，但由于起步较晚，与国外相比还有很大差距[7]。

本文系统综述 AlN 基板材料的典型性能及其制备技术。

1 AlN 的典型性能及其导热机理

1.1 AlN 的典型性能

AlN 晶体的晶格常数为 a=0.31 nm，c=0.498 nm，属六方晶系，是以[AlN_4]四方体为结构单元的纤维矿型共价键化合物[8]，其结构如图 1 所示。AlN 晶体呈白色或灰色，常压下分解温度为 2 200~2 450 ℃，理论密度为 3.26 g/cm^3。

AlN 具有优良的综合性能，主要性能参数见表 2[9]。

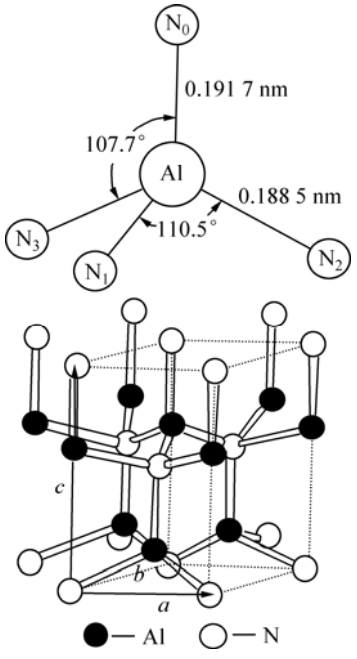

图 1 氮化铝的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of aluminum nitride

表 2　氮化铝的主要性能[9]

Table 2　Main performances of AlN

Performance	Item	Indicators	Remarks
Thermal Property	Heat conductivity	Theoretical value 320 W/(m·K) Actual value 200 W/(m·K)	2−3 times of Al_2O_3
	Coefficient of thermal expansion	3. 5×10^{-6} K^{-1} (room-temperature to 200 ℃)	Similar to Si (3.4×10^{-6} K^{-1})
Electrical Property	Insulating property	Energy gap width: 6.2 eV; Resistivity at room temperature: ⩾10^{16} Ω·m	A good insulator
	Dielectric constant	8.0	Similar to Al_2O_3
Mechanical Property	Mechanical properties at room temperature	HV=12 GPa, E=314 GPa, σ=400−500 MPa	
	Mechanical properties at high temperature	At 1 300 ℃, mechanical properties being decreased by 20% compared with those at room-temperature	When Si_3N_4 and Al_2O_3 being hot pressed, the mechanical properties being dropped by about 50%
Others	Nontoxic; outstanding corrosion resistance; AlN films being able to significantly improve the magneto-optical Kerr effect and membrane oxidation resistance		

1.2　AlN 的导热机理

在氮化铝一系列重要的性质中，最为显著的是高的热导率。关于氮化铝的导热机理，国内外已做了大量研究，并已形成了较为完善的理论体系。主要机理为：通过点阵或晶格振动，即借助晶格波或热波进行热传递。量子力学的研究结果表明，晶格波可以作为一种粒子−声子的运动来处理。热波同样具有波粒二象性。载热声子通过结构基元(原子、离子或分子)间进行相互制约、相互协调的振动来实现热的传递。如果晶体为具有完全理想结构的非弹性体，则热可以自由地由晶体的热端不受任何干扰和散射向冷端传递，热导率可以达到很高的数值。其热导率主要由晶体缺陷和声子自身对声子散射控制[10]。

AlN 的热导率理论上可达 320 W/(m·K)，但是由 AlN 缺陷，导致产生铝空位而散射声子，使得实际产品的热导率不到 200 W/(m·K)。AlN 主要靠声子传热，在热传输过程中，晶体中的缺陷、晶界、气孔、电子以及声子本身都会产生声子散射，从而影响 AlN 基板的热导率。由晶格固体振动理论可知，声子散射对热导率 K 的影响关系式为[11]

$$K = 13cv\lambda \tag{1}$$

式中　c 为比热容，v 为声子的运动速度，λ 为声子的平均自由程。

从(1)式可以看出，AlN 的热导率 K 与声子的平均自由程 λ 成正比，平均自由程 λ 越大，热导率越高。同时，AlN 为共价键化合物，晶体中没有自由电子，即不存在电子散射。因此，AlN 的导热机制主要受晶体缺陷和声子自身对声子散射的控制。Watari 等[12]的研究结果表明，声子—声子之间的散射随温度的升高而升高，而声子—缺陷的散射随温度的升高而降低。因此，在高温区域主要受声子—声子之间的散射控制，而在低温区域主要受声子—缺陷的散射控制。这样使得热导率与温度之间的关系如图 2 所示。

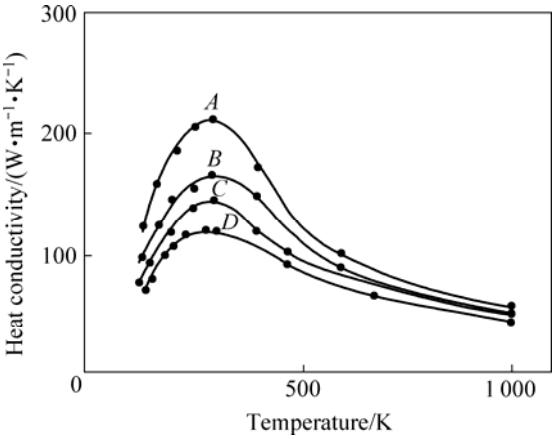

图 2　AlN 的热导率与温度之间的关系[12]

Fig.2　Thermal conductivity versus temperature

由图 2 可知，Watari 研究的 A、B、C、D 4 种不同试样在低温时热导率随温度增加而迅速增加，在 300 K 左右达到最大值，随后热导率随温度增加而逐渐降低。

在声子—缺陷的散射中，起主要作用的是杂质氧和 Al_2O_3。由于 AlN 易于水解和氧化，表面形成一层 Al_2O_3 膜，Al_2O_3 溶入 AlN 晶格中产生铝空位[13]：

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al_{Al}+3O_N+V_{Al}$

形成的铝空位散射声子而使 AlN 的热导率降低。此外，AlN 与氧的亲和力很强，氧很容易进入 AlN 晶格中，晶格中的氧具有高置换可溶性，容易形成氧缺陷。Harris 等[14]研究发现，AlN 晶格中的缺陷与氧的浓度有关，当[O]＜0.75%时，O 均匀分布于 AlN 晶格中，占据着 AlN 中 N 的位置，并伴有 Al 空位的产生；当[O]≥0.75%时，Al 原子位置发生改变，同时消灭了 Al 空位，并形成一个八面体缺陷，在更高浓度下，将形成延展缺陷，如含氧层错、反演畴、多型体等。因此，氧杂质的存在严重影响 AlN 的热导率，是热导率降低的主要因素，同时氧缺陷的存在使声子的散射截面增大，显著降低 AlN 陶瓷的热导率。根据 Abeles 理论，缺陷对声子的散射截面 Γ 可表示为[15]

$$\Gamma = \chi_s(1-\chi_s)[(\Delta m/m)+\varepsilon(\Delta\delta/\delta)] \quad (2)$$

式中 χ_s 为杂质的浓度，ε 为无量纲的常数，$\Delta m/m$ 和 $\Delta\delta/\delta$ 分别为质量和应变的失配度。由于 AlN 粉末容易水解和氧化，粉末表面总有一层 Al_2O_3 膜。Al_2O_3 溶入 AlN 晶格中，产生 Al 的空位。由于 Al 的原子量是 27，而 Al 的空位为零，$\Delta m/m$=0；O 的原子量为 16，N 的原子量是 14，O 占据 AlN 中 N 的位置时 $\Delta m/m$=0.14。以上分析表明：O 溶入晶格产生 Al 的空位，造成强烈的声子—缺陷散射。杂质氧的存在严重降低 AlN 的热导率。AlN 陶瓷烧结时，往往要加入烧结助剂。烧结助剂与粉末表面的 Al_2O_3 反应在晶界生成第二相。热导率相对较低的第二相的分布和形态对 AlN 热导率影响很大。如果第二相将晶粒隔开(AlN 晶粒不连续)，AlN 陶瓷的热导率就会大大下降。如果第二相存在于 AlN 的三叉晶界处(AlN 晶粒保持连续)，AlN 陶瓷就会有很高的热导率[16]。

2 AlN 陶瓷基板材料的制备技术

2.1 基板制备工艺过程

陶瓷基板的成型主要有压膜、干压和流延成型 3 种方法。其中以流延法成型生产效率最高，且易于实现生产的连续化和自动化，可改善产品质量，降低成本，实现大批量生产，生产的基片厚度可以薄至 10 μm 以下，厚至 1 mm 以上。流延成型法是 AlN 陶瓷基片向实用化转化的重要一步，有着重要的应用前景[17−19]。吴音等[20]研究的流延法制备 AlN 陶瓷基片的工艺过程如图 3 所示。

2.2 AlN 粉末的合成

AlN 粉体的合成方法很多，目前研究较多的有 5 种方法：铝粉直接氮化法、Al_2O_3 碳热还原法、化学气相沉积法、溶胶−凝胶法、自蔓延高温合成法，其反应机理和工艺特点见表 3[21−24]。

2.3 烧结

由于 AlN 对氧的亲合力很强，部分氧会固溶入 AlN 点阵中，从而形成铝空位[24]：

$Al_2O_3 \rightarrow 2Al+3O_N+V_{Al}$

产生的铝空位散射声子，会降低声子的平均自由程，从而导致导热率下降。因此，制约 AlN 陶瓷导热率的主要因素是氧杂质及晶界相的含量。既要达到致密烧结、降低杂质含量、减少晶界相的含量，又要简化工艺、降低成本，在 AlN 陶瓷的烧结过程中关键要

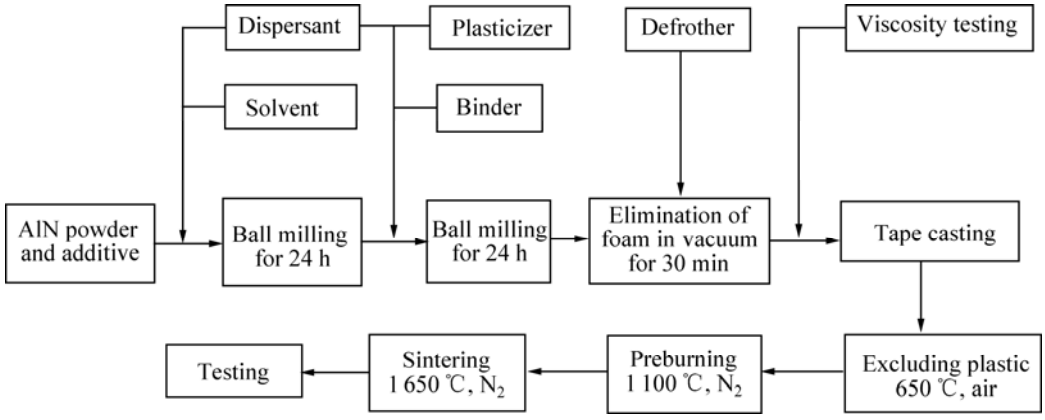

图 3 AlN 陶瓷基板流延制备工艺流程图

Fig.3 Flow chart of AlN substrate preparation

表 3　氮化铝粉体的主要制备方法及其特点

Table 3　Main preparation methods of AlN powder and their characteristics

Preparation method	Reaction mechanisms	Advantages and disadvantages	Remarks
Direct nitrogenation of Al powder	At high temperature, Al and N_2 directly react to form AlN [21]: $2Al+N_2 \rightarrow 2AlN$ (3)	A long time at high temperature in the proliferation of gas-solid needs; Strong exothermic reaction; easy self-sintering; poor stability of quality	The generated nitride membrane gradually slows the reaction. In order to prepare uniform AlN, secondary nitriding is needed.
Carbothermal reduction of Al_2O_3	Use superfine Al powder and high-purity carbon as raw materials, mix through ball milling, and then react at the flow of N_2 atmosphere at 1 400 to 1 800 ℃: $Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$ (4)	Wide source of raw material; low cost, and simple process; uniform product being high purity, difficult to conglobate, easy to sinter; the methods being able to be used in mass production, which is an ideal industrial method to produce AlN	Appropriate excessive carbon can accelerate the reaction rate, and increase the conversion rate of the Al powder. It often needs CaO, CaF_2, and Y_2O_3 as a catalyst.
Chemical vapor deposition	Use $AlCl_3$ or aluminum alkyl as raw materials, react with NH_3 through following two reactions: $AlCl_3+NH_3 \rightarrow AlN+3HCl$ (5) $Al(C_2H_5)+NH_3 \rightarrow AlN+3C_2H_6$ (6)	High-purity and superfine powders being able to produced; price of aluminum alkyl being expensive; being not suitable to industrial mass production	Using aluminum alkyl, it is simple and no HCl is produced, the formation of alkylation will be lost gradually and the reaction can be completed at 673 K.
Sol-gel method	After reaction between liquid R_3Al and NH_3, separate the solid, then heat it at 400 ℃: $R_3Al+NH_3 \rightarrow R_3Al{:}NH_3 \rightarrow AlN+3RH$ (7) R: CH_3, C_2H_5 or C_4H_9.	Continuous production, preparation of high-purity and superfine powders, high cost of material	/
Self-propagating high-temperature synthesis	Al powder is ignited by external heat source under high pressure, the reaction of Al and N_2 releases large heat to sustain the reaction, until Al powder transforms into AlN[23]: $2Al+N_2 \rightarrow 2AlN$ (8)	Preparation process with simple equipment, rapid reaction, low cost and suitable for industrial production; size of powder being less than 10 μm	This method does not require high temperature, only requires the ignition without external heat source.

做到：一是选择适当的烧结助剂；二是选择适当的烧结工艺。

2.3.1　烧结助剂的选择

AlN 的烧结助剂一般是稀土金属氧化物和碱土金属氧化物，烧结助剂主要有两方面的作用：一方面形成低熔点物相，实现液相烧结，降低烧结温度，促进坯体致密化；另一方面，高热导率是 AlN 基板的重要性能，而实际 AlN 基板中由于存在氧杂质等各种缺陷，热导率低于其理论值，加入烧结助剂可以与氧反应，使晶格完整化，进而提高热导率，在这方面人们进行了大量的研究。

Watari 等从烧结反应的热力学和动力学角度解释了烧结助剂的选取。AlN 陶瓷烧结助剂的确定是通过估计各种氧化物存在时 AlN 的热稳定性而得到的。在烧结过程中，AlN 粉体与氧化添加物发生的氧化反应如下：

$$4/3AlN(s)+bM_xO_y(s, l) \rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+2/3N_2(g)+aM(s, l) \quad (9)$$

$$4/3AlN(s)+dM'_xO'_y(s,l) \rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+cM'_xN'_y(s,l)+fN_2(g) \quad (10)$$

$$4/3AlN(s)+O_2(g) \rightarrow 2/3Al_2O_3(s)+2/3N_2(g) \quad (11)$$

$$aM(s, l)+O_2(g) \rightarrow bM'_xO'_y(s, l) \quad (12)$$

$$cM'_xN'_y(s, l)+O_2(g) \rightarrow dM'_xO'_y(s, l)+N_2(g) \quad (13)$$

式中　M_xO_y 和 M_xO_y 为相应的金属氧化物，$M'_xN'_y$ 为金属氮化物。反应(9)和(10)可以由(11)式分别减去(12)和(13)式得到，所以，AlN 和金属氧化物的反应就可

以通过反应(11)、(12)和(13)的标准吉布斯自由能 ΔG_{11}^{Θ}、ΔG_{12}^{Θ} 和 ΔG_{13}^{Θ} 来衡量。当 ΔG_{11}^{Θ} 大于 ΔG_{12}^{Θ}，且 ΔG_{11}^{Θ} 大于 ΔG_{13}^{Θ} 时，在烧结过程中可阻止 AlN 的氧化。反之，当 ΔG_{11}^{Θ} 小于 ΔG_{12}^{Θ} 且 ΔG_{11}^{Θ} 小于 ΔG_{13}^{Θ} 时，会增强 AlN 的氧化程度[25]。

目前烧结 AlN 陶瓷使用的烧结助剂主要有 Y_2O_3、CaO、Er_2O_3、Yb_2O_3、Sm_2O_3、Li_2O_3、B_2O_3、CaF_2、YF_3、CaC_2 等或它们的混合物[27−29]。研究者们对他们进行了大量的实验研究(如图 4 所示)，发现在 AlN 粉末中加入某些稀土金属氧化物和氟化物、碱土金属氧化物和氟化物，如 Y_2O_3、YF_3、CaO、CaF_2 等，可以有效促进 AlN 烧结致密化。

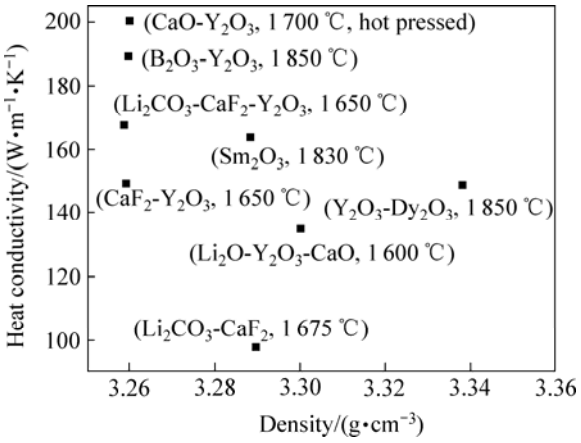

图 4 助烧结剂对 AlN 陶瓷烧结的影响[26−28]

Fig.4 Effect of sintering aid on sintering AlN

近年来又发现，选择多元复合烧结助剂，往往能获得比单一的烧结助剂更好的烧结效果。某些复合烧结助剂还能在相对低温下(通常为 1 600~1 700 ℃)发挥助烧结作用。找到合适的低温烧结助剂，实现 AlN 低温烧结，就可以减少能耗、降低成本，便于进行连续生产。研究者在这方面也取得了一些成果(见表 4)。但如何选择烧结助剂、如何进行复合、如何确定最合适的添加量，均有待于进一步的研究。

表 4 低温烧结 AlN 陶瓷的热导率[29−32]

Table 4 Thermal conductivity of AlN ceramics sintered at low temperatures

Sintering additives	Sintering schedule	Heat conductivity/ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
$(YCa)F_3$	1 650 ℃, 6 h	208
$YLiO_2$-CaO	1 600 ℃, 6 h	170
Li_2CO_3-CaF_2-Y_2O_3	1 650 ℃, 8 h	167
CaF_2-Y_2O_3	1 650 ℃, 8 h	148
$YLiO_2$-CaF_2	1 675 ℃, 6 h	97

2.3.2 烧结工艺

目前 AlN 较常用的烧结工艺一般有 5 种，即热压烧结、无压烧结、放电等离子烧结(SPS)、微波烧结和自蔓延烧结。前 4 种工艺之间的比较见表 5。

1) 热压烧结

热压烧结是在加热粉体的同时进行加压，利用通电产生的焦耳热和加压造成的塑性变形来促进烧结过程的进行。相对于无压烧结来说，热压烧结的烧结温度要低得多，而且烧结体致密，气孔率低，但其加热、冷却所需时间较长，且只能制备形状不太复杂的样品。热压烧结是目前制备高热导率致密化 AlN 陶瓷的主要工艺。黄小丽等[33]研究了掺杂 CaO-Y_2O_3 热压烧结和常压烧结 AlN 陶瓷的性能和显微结构。在 1 800 ℃的烧结温度下保温 8 h 后得到密度为 3.1 g/cm^3、热导率为 170 W/(m·K)的常压烧结瓷体；在 25 MPa、1 700 ℃烧结 4 h 得到密度为 3.26 g/cm^3、热导率为 200 W/(m·K)的热压烧结瓷体。从微观结构上看，常压烧结体的晶粒大小不均匀，第二相较多，呈块状分布在晶界上；热压烧结体的晶界薄且干净，晶粒之间呈大面积的界

表 5 不同烧结工艺的比较[33−36]

Table 5 Comparison of different sintering technologies

Sintering technology	Sintering additives	Sintering schedule	Density/ ($g \cdot cm^{-3}$)	Relative density/%	Heat conductivity/ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)
Hot pressing sintering	CaO-Y_2O_3	1 700 ℃, 4 h	3.26		200
Pressureless sintering	B_2O_3-Y_2O_3	1 850 ℃, 4 h	3.26		189
	CaO-Y_2O_3	1 800 ℃, 8 h	3.10		170
Spark plasma sintering	−	1 600 ℃, 5 min		99.5%	56
	CaF_2	1 800 ℃, 5 min		−	129
Microwave sintering	Y_2O_3	1 600 ℃, 4 min		98.7%	−

面联接。而热压和常压烧结 AlN 晶格的氧含量经测定分别为 0.49%和 1.25%(质量分数)。可见，热压烧结在低烧结温度下可以获得密度高、显微结构良好、氧含量低的 AlN 陶瓷，因而可以提高热导率。

2) 无压烧结

在 AlN 粉末的烧结中，最常见的烧结方法是无压烧结。周和平等[28]以 B_2O_3-Y_2O_3 为烧结助剂进行无压烧结，在 1 850 ℃的烧结温度下获得密度为 3.26 g/cm^3，热导率达 189 W/(m·K)的 AlN 陶瓷。一般来说无压烧结所需设备相对简单，生产成本低，但烧结温度高，不易致密化。

3) 放电等离子烧结(SPS)

放电等离子烧结是 20 世纪 90 年代发展并成熟的一种烧结技术，它利用脉冲大电流直接施加于模具和样品上，产生体加热使被烧结样品快速升温；同时，脉冲电流引起颗粒间的放电效应，可净化颗粒表面，实现快速烧结，有效地抑制颗粒长大。使用 SPS 技术能够在较低温度下进行烧结，且升温速度快，烧结时间短。Qiao 等[34]利用 SPS 技术，不加烧结助剂，在 1 600 ℃下烧结 5 min，得到致密度达 99.5% 的烧结体，但烧结体的热导率经测定只有 56 W/(m·K)，大大低于使用传统方法制备的 AlN 陶瓷。他认为这是由于 SPS 烧结造成晶粒十分细小而限制了烧结体的热导率。Khor 等[35]利用 SPS 烧结纯 AlN 粉末及添加了 CaF_2 的 AlN 粉末。结果表明，对于纯的 AlN 陶瓷，其热导率受密度影响很大，热导率值随着相对密度值的上升而上升，在 1 700~1 800 ℃烧结 5 min 得到的 AlN 烧结体的热导率达到极值，约为 60 W/(m·K)。对于添加 CaF_2 的 AlN 粉末，其烧结体的热导率与密度也有类似的关系，但在 1 700 ℃以上的烧结温度热导率有显著提高。添加 3%(质量分数)CaF_2 的 AlN 粉末在 1 800 ℃下烧结 5 min 得到的烧结体热导率为 129 W/(m·K)。

4) 微波烧结

微波烧结是利用在微波电磁场中材料的介电损耗使材料整体加热至烧结温度而实现烧结的技术，自 20 世纪 70 年代被引入陶瓷领域以来，受到研究者的广泛关注。微波烧结升温快、时间短，可提高致密化速度，并有效抑制晶粒生长，但需要注意的是保证试样的温度均匀性及防止局部区域发生热断裂。徐耕夫等[36]利用微波烧结工艺对添加 3%(质量分数)的 Y_2O_3 的氮化铝粉末进行烧结，在 1 600 ℃保温 4 min 得到致密度达 98.7%的烧结体，且内部晶粒细小，结构均匀。

5) 自蔓延烧结

自蔓延烧结是近年来出现的一种新制备方法，即在超高压氮气下利用自蔓延高温合成反应直接制备 AlN 陶瓷致密材料。这种工艺不需要外加能源，合成迅速，而且可以制造形状复杂的 AlN 陶瓷部件，缺点是高温燃烧反应下原料中的 Al 易熔融而阻碍氮气向毛坯内部渗透，影响了反应转化率，难以得到致密度高的 AlN 陶瓷。郑永挺等[37]采用自蔓延高温合成工艺，以 Al 和 AlN 粉为主要原料，在 20~100 MPa 高压氮气下，获得了氮化完全、致密度接近 80%的 AlN 陶瓷。

2.4 基板制备的影响因素

流延法制备陶瓷基板对工艺要求非常严格，要制得性能良好的 AlN 基板，必须对流程中的每一个工序做到最优化。影响基板性能的因素很多，这里主要讨论浆料粘度、排胶和预烧结对基板性能的影响。

2.4.1 浆料粘度的影响

浆料的粘度是影响坯片质量的重要参数之一，合理控制浆料粘度是制取高性能浆料的关键。在浆料制备过程中，由于 AlN 易水解，而苯系溶剂又有毒，因此需采用非水非苯系溶剂。有机粘结剂的选择和配比、粉料的粒度、颗粒的形状及分布都是影响浆料粘度的重要因素。研究发现，通过改变增塑剂和粘结剂的比值 R 可以调节浆料的粘度，浆料粘度随 R 的增大而降低，但随 R 值的增大，素坯的粘度将减小，基板密度降低。吴音等[38]的研究结果表明，为了得到平整、光滑且厚度均匀的坯片，要求粉料粒度尽可能细，粒度范围在 1.52~2.5 μm 之间，粒度大小分布合理，粉料颗粒接近球形，而且 R 值控制在 0.6~0.8 之间有利于流延成型，提高基片生坯流延成品率。

2.4.2 排胶技术的影响

由于在基板生坯的流延制备过程中加入了大量的有机溶剂、粘结剂(PVB)和润滑剂等有机物，不同有机物挥发的起始温度和挥发速率各不相同，而且有机物在还原气氛下排胶和预烧结过程中会在 AlN 颗粒表面产生大量的残余碳，使得素坯呈黑色，从而影响基板的烧结行为，使基板不能致密烧结，同时影响基板的外观，降低基板的热导率。因此，选择和研究一种理想的排胶工艺技术和探索合理的排胶曲线是使基板具有综合性能的关键。吴音等[39]在 1997 年研究出一种新的排胶方法——两步排胶法：使素坯在 500~600 ℃还原气氛下排胶，使基板中的有机物完全排除，再对素坯在空气气氛(300 ℃)下排碳，素坯表面的残余碳与空气中的氧反应($C+O_2 \xlongequal{} CO_2\uparrow$)，生成气相化合物而挥发，使素坯呈浅灰色(与 AlN 粉颜色一致)，促进基板的致密化。

2.4.3 预烧结的影响

经流延法制得的基片素坯，由于内含大量的有机物，其内部的孔隙率较大，强度较低，若直接进行烧结，会导致基板产生较强的收缩，基板翘曲，而且在烧结时还会导致坯片的相互粘结，影响基板的成品率和热导率。为了防止以上缺陷的产生，在 1 100 ℃的氮气氛炉中预烧后再进行烧结，可以提高素坯强度，减少孔隙率，得到平整度高、性能良好的 AlN 基板材料。

2.5 基板金属化[40]

要实现 AlN 基片的实用化就必须对基片进行金属化处理。这也是 AlN 实用化的关键工艺。AlN 陶瓷基片金属化的方法有很多，可概括为:薄膜金属化、厚膜金属化、低温金属化(如 Ag-Pd 导体、Cu 导体、Au 导体金属化)、高温金属化(如 Mo-Mn 金属化和 W 金属化)、直接键合铜(DBC)金属化、AlN-W 共烧金属化和活化金属化等。国外 AlN 基片金属化研究进展较快。采用传统的蒸发和溅射方法已成功地实现了薄膜金属化，并获得了良好的粘附性能；已研制成功适合 AlN 应用的 Ag-Pd 浆料和 Cu 浆料，并已有市售产品，实现了 Mo-Mn 和 W 高温厚膜金属化。东芝公司使 AlN 基片表面氧化生成 Al_2O_3，然后在表面加铜箔，并在氮气中烧成，成功地制作了直接敷铜的 AlN 基片(AlN-DBC)，并已实现商品化生产。通过在 AlN 生陶瓷片上丝网印刷 W 导体膏，在高温下共烧已成功地获得了 AlN 共烧基片和 AlN 多层共烧基片，解决了多层封装的基本工艺，使 AlN 封装逐步从研制走向实用化。AlN 金属化通常采用 Ti/Pd/Au、NiCr/Pd/Au 和 Ta_2N/NiCr/Pd/Au 等金属化薄层。理想的金属化系统应具有高的电导率与粘附强度、好的密封性能和化学持久性。这些性能的重要程度取决于金属化层的功能、位置与结构。可通过改进金属化系统、工艺条件，甚至封装设计以达到折衷的目的。因此隐埋图形、通孔与表面金属化需要采用不同的组分，表面金属化还要进行单独烧结。

3 结语

随着电子工业尤其是微电子技术的发展，AlN 陶瓷材料由于其在导热、绝缘、介电特性、与硅热膨胀系数匹配以及强度等方面的优异性能，非常适合于作半导体基板，也是替代 A_2O_3、BeO 基板材料的最好材料。尤其是在超大规模集成电路制作中，越来越密集的芯片集成度成百倍增加，传统的 Al_2O_3 陶瓷基板越来越难以满足使用要求，而氮化铝将担起重任。此外，氮化铝陶瓷材料还可以用作交换材料，如熔炼各种金属、稀有金属的坩埚，也可以用作红外线及雷达透过材料，在国防军工方面也具有发展前景。氮化铝陶瓷还可以制成纳米级的陶瓷管，可用于发热板作携热零件，在微电子工业中用途很广。

虽然 AlN 陶瓷的应用前景十分广阔，但作为集成电路理想的基板材料，还存在着成本高，高温下难致密烧结，生产中的重复性等问题。因此，如果能大幅度降低优质粉体的合成成本，引入合适的烧结助剂，实现在较低温度下致密烧结，稳定地获得高质量的流延基片，并解决其金属化的问题，它将在高技术领域和微电子行业获得越来越广泛的应用，大大促进大规模集成电路的发展。

REFERENCES

[1] 张海坡, 阮建明. 电子封装材料及其技术发展状况[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2003, 8(3): 216−233.
ZHANG Hai-po, RUAN Jian-ming. The development of materials and technology of electronic packaging[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2003, 8(3): 216−233.

[2] 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005.
WANG Ling-sen. Special ceramics[M]. Changsha: Central South University Press, 2005.

[3] Markstein H W. A wide choice of materials for MCMs[J]. Electronic Packaging and Production, 1997, 37(3): 34−38.

[4] 石功奇, 王 健, 丁培道. 陶瓷基片材料的研究现状[J]. 功能材料, 1994, 24(2): 176−180.
SHI Gong-qi, WANG Jian, DING Pei-dao. Present research situation of ceramic substrate materia[J]. Journal Functional Materials, 1994, 24(2): 176−180.

[5] 曾汉民. 高技术新材料要览[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1993.
ZENG Han-ming. The general of new advanced materials[M]. Beijing: China Science and Technology Press, 1993.

[6] 李秀清. AlN陶瓷封装的研究现状[J]. 半导体情报, 1999, 36(2): 13−20.
LI Xiu-qing. Present status of AlN ceramic package[J]. Semiconductor Information, 1999, 36(2): 13−20.

[7] 孟献丰, 朱 宏. AlN 基板材料研究进展[J]. 陶瓷研究与职业教育, 2003, 1(1): 41−45.
MENG Xian-feng, ZHU Hong. The advance of study on aluminum nitride packaging materials[J]. Ceramic Research and Vocational Education, 2003, 1(1): 41−45.

[8] 王忠良, 刘 桥. 衬底温度对反应磁控溅射制备 AlN 压电薄

膜的影响[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(7): 47−49.
WANG Zhong-liang, LIU Qiao. AlN piezoelectric thin film prepared by reactive magnetron reactive sputtering[J]. Electronic Components Materials, 2005, 24(7): 47−49.

[9] 王岱峰, 李文兰, 庄汉锐, 郭景坤. 高导热 AlN 陶瓷研究进展[J]. 材料导报, 1998, 12(1): 29−31.
WANG Dai-feng, LI Wen-lan, ZHUANG Han-rui, GUO Jing-shen. The advance of study on AlN[J]. Materials Review, 1998, 12(1): 29−31.

[10] 邹　清, 马鸿雁. 氮化铝的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2004, 16(1): 11−14.
ZOU Qing, MA Hong-yan. The research progress of aluminum nitride[J]. Chemical Research and Application, 2004, 16(1): 11−14.

[11] Kettel C. Introduction to solid state physics[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1967.

[12] Watari K, Ishizaki K, Tsuchiya F. Phonon scattering and thermal conduction mechanisms of sintered aluminum nitride ceramics[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28: 3709−3714.

[13] Slack G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1973, 34(2): 321−335.

[14] Harris J H, Youngman R A, Teller R G. On the nature of the oxygen-related defect in aluminum nitride[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(8):1763−1773.

[15] Abeles B. Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures[J]. Physical Review, 1963, 131(5): 1906−1911.

[16] Virkar A V, Jackson T B, Culter R A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(11): 2031−2042.

[17] Streicher E, Chartier T. Influence of organic components on properties of tape-cast aluminum nitride substrates[J]. Ceramics International, 1990, 16(4): 247−252.

[18] Chartier T, Streicher E. Preparation and characterization of tape cast aluminum nitride substrates[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1992, 9(3): 231−242.

[19] Descamps M, Moreau G, Mascart M, Thierry B. Processing of aluminum nitride powder by the tape-casting process[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1994, 13(3): 221−228.

[20] 吴　音, 周和平, 缪卫国. 流延法制 AlN 陶瓷基片工艺[J]. 电子元件与材料, 1996, 15(1): 20−23.
WU Yin, ZHOU He-ping, MIAO Wei-guo. A manufacture process for substrate using tape-casting formation[J]. Electoronic Components Materials, 1996, 15(1): 20−23.

[21] Kimura I. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermic reduction[J]. Journal of Materials Science Letter, 1989(8): 303−306.

[22] 钦征骑. 新型陶瓷材料手册[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1996.
QIN Zheng-qi. The handbook of new ceramic materials[M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1996.

[23] Chung S L, Yu W L, Liu C N. A self-propagating high temperature synthesis method for synthesis of AlN powder[J]. Journal of Materials Research, 1999, 14(5): 1928−1933.

[24] Slack G A, Tanzilli R A, Pohi R O. The intrinsic thermal conductivity of AlN[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1987, 48(7): 641−647.

[25] Watari K, Hwang H J, Yoriyama M. Low-temperature sintering and high thermal conductivity of $YLiO_2$-doped AlN ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(7): 1979−1981.

[26] 陈广乐, 范仕刚, 夏淑琴. 高导热 AlN 陶瓷烧结助剂的研究现状[J]. 现代陶瓷技术, 2004, 25(1): 26−30.
CHEN Guang-le, FAN Shi-gang, XIA Shu-qin. Development of sintering aids for AlN ceramics with high thermal conductivity[J]. Advanced Ceramics, 2004, 25(1): 26−30.

[27] 周和平, 缪卫国, 吴　音. B_2O_3-Y_2O_3 添加剂对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 1996, 24(2): 146−151.
ZHOU He-ping, MIAO Wei-guo, WU Yin. The influence of B_2O_3-Y_2O_3 as sintering aid on microstructure and properties of AlN ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1996, 24(2): 146−151.

[28] 乔　梁, 周和平, 陈可新, 傅仁利. 添加 CaF_2-YF_3 的 AlN 陶瓷的热导率[J]. 材料工程, 2003(1): 10−13.
QIAO Liang, ZHOU He-ping, CHEN Ke-xin, FU Ren-li. Thermal conductivity of AlN ceramics with CaF_2-YF_3 addition[J]. Journal of Materials Engineering, 2003(1): 10−13.

[29] 刘耀诚, 周和平, 乔　梁. $(YCa)F_3$ 助烧 AlN 陶瓷的显微结构和热导率[J]. 无机材料学报, 2000, 15(4): 619−624.
LIU Yao-cheng, ZHOU He-ping, QIAO Liang. Microstructure and thermal conductivity of aluminium nitride with $(YCa)F_3$ as sintering aid[J]. Journal of Inorganic Materials, 2000, 15(4): 619−624.

[30] Qiao L, Zhou H P, Chen K X, Fu R L. Effects of Li_2O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(9): 1517−1524.

[31] Qiao L, Zhou H P, Xue H, Wang S H. Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2003, 23(1): 61−67.

[32] 徐笑雷, 李文兰, 庄汉锐, 徐素英, 李敏中. 添加 Y-Li-Ca 系统的 AlN 陶瓷的低温烧结[J]. 无机材料学报, 1999, 14(1): 175−179.
XU Xiao-lei, LI Wen-lan, ZHUANG Han-rui, XU Su-ying, LI Min-zhong. Low temperature sintering of Y-Li-Ca doped AlN ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 14(1): 175−179.

[33] 黄小丽, 马庆智, 李 发, 刘慧卿. CaO-Y_2O_3添加剂对 AlN 陶瓷显微结构及性能的影响[J]. 无机材料学报, 2002, 17(2): 277−281.
HUANG Xiao-li, MA Qing-zhi, LI Fa, LIU Hui-qing. Influence of CaO-Y_2O_3 as sintering aid on the microstructure and properties of AlN ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2002, 17(2): 277−281.

[34] Qiao L, Zhou H P, Li C W. Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics[J]. Mater Sci Eng B, 2003, 99(1/3): 102−105.

[35] Khor K A, Cheng K H, Yu L G, Boey F. Thermal conductivity and dielectric constant of spark plasma sintered aluminum nitride[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 347(1/2): 300−305.

[36] 徐耕夫, 李文兰, 庄汉锐, 徐素英, 罗新宇. 氮化铝陶瓷的微波烧结研究[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(1): 89−95.
XU Geng-fu, LI Wen-lan, ZHUANG Han-rui, XU Su-ying, LUO Xin-yu. Microwave sintering of AlN ceramics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 1997, 25(1): 89−95.

[37] 郑永挺, 王华彬, 韩杰才, 杜善义, 赫晓东. AlN 陶瓷自蔓延高温合成[J]. 中国有色金属学报, 1999, 9(3): 769−773.
ZHENG Yong-ting, WANG Hua-bin, HAN Jie-cai, DU Shan-yi, HE Xiao-dong. Self propagating high temperature synthesis of AlN ceramic[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 769−773.

[38] 吴 音, 缪卫国, 周和平. AlN 基片流延浆料粘度的研究[J]. 电子元件与材料, 1996, 15(6): 21−24.
WU Yin, MIAO Wei-guo, ZHOU He-ping. Study on viscosity of slurry for tape casting AlN substrate[J]. Electronic Components Materials, 1996, 15(6): 21−24.

[39] 吴 音, 周和平, 刘耀诚, 缪卫国. 一种低温共烧 AlN 陶瓷基片的排胶技术[J]. 无机材料学报, 1998, 13(3): 396−400.
WU Yin, ZHOU He-ping, LIU Yan-cheng, MIAO Wei-guo. A technique of burn-out for low temperature cofired AlN multilayer substrates[J]. Journal of Inorganic Materials, 1998, 13(3): 396−400.

[40] 田民波, 梁彤翔. VLSIC 用 AlN 封装的金属化及元件设计[J]. 半导体情报, 1997, 34(3): 18−23.
TIAN Min-bo, LIANG Tong-xiang. Design of metallizations and components for aluminium nitride packages for VLSIC[J]. Semiconductor Information, 1997, 34(3): 18−23.

(编辑 袁赛前)