

文章编号: 1004-0609(2004)11-1828-05

氮化铝陶瓷低温烧结过程中的液相迁移与表层晶粒生长^①

傅仁利¹, 杨克涛¹, 熊党生², 乔 梁³, 周和平³

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016;

2. 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094;

3. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 对 YF_3 - CaF_2 烧结助剂体系的氮化铝(AlN)低温烧结过程中液相向表面迁移的现象和表层晶粒生长进行了研究, 同时分析讨论了液相迁移的机制。 AlN 低温烧结过程中液相向表面的迁移, 有利于减少晶界相, 提高其热导率。然而, 液相向表面过量迁移和富集则导致了表层晶粒的异常生长, 坯体内部由于缺乏液相烧结助剂不能实现致密化, 这一现象也造成陶瓷基板的翘曲。 AlN 陶瓷坯体在烧结起始阶段的快速收缩和坯体内部 AlN 晶界两面角大于 72.5° 都有助于液相向表面迁移。低温烧结后陶瓷表面的主要物相是 AlN 和 Y_2O_3 , Y_2O_3 的出现并被碳热还原生成可挥发的 YN 可能是表面呈现蓝紫色的原因。表面 Y_2O_3 的产生与钇铝酸盐($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)液相迁移至 AlN 陶瓷表面并与炉中碳气氛发生碳热还原有关。

关键词: 低温烧结; 液相迁移; 晶粒生长; 氮化铝

中图分类号: TB 321; TQ 174.1

文献标识码: A

Migration of liquid phase and grain growth in low-temperature sintering of AlN

FU Ren-li¹, YANG Ke-tao¹, XIONG Dang-sheng², QIAO Liang³, ZHOU He-ping³

(1. College of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

3. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing,

Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The formation and the migration of the liquid phase towards the surface of AlN ceramics produced via low-temperature sintering of mixture of AlN , YF_3 and CaF_2 powders, as well as the mechanism and the effects of this phenomenon in the final products were experimentally investigated. The liquid phase migrates towards the surface and solidified at the grain boundaries during cooling. Therefore, dense surface and porous bulk microstructure are obtained, which causes warping effect. The rapid shrinkage occurs at the beginning of sintering and the poor wetting of the liquid at the grain boundaries as long as the dihedral groove angle is over 72.5° favor migration. The main phases at the surface are AlN and Y_2O_3 , causing bluish coloring of the surface. However, Y_2O_3 probably resulted from carbothermal secondary reaction of yttrium aluminates ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) migrates at the surface of AlN with carbon from the graphite-heating element under nitrogen atmosphere.

Key words: low-temperature sintering; liquid phase migration; grain growth; AlN

基金项目: 国家科技部、财政部科技创新基金资助项目(00C26214400372)

收稿日期: 2004-04-09; 修订日期: 2004-09-21

作者简介: 傅仁利(1965-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 傅仁利, 副教授; 电话: 025-84890912; E-mail: renlif@nuaa.edu.cn

氮化铝(AlN)陶瓷以其高热导率、低的介电常数、与硅相匹配的热膨胀系数等优良的性能,成为大功率集成电路基板和高密度封装用理想材料^[1-3]。然而,由于 AlN 是以共价键结合为主的化合物,自扩散系数小,往往需要加入特定的烧结助剂才能够实现致密化烧结。通常致密化烧结采用的液相烧结助剂是稀土和碱土类氧化物^[4-8]。目前,从降低成本、减少能耗以及与金属浆料低温共烧等方面考虑,人们希望借助液相烧结在 1 600~ 1 650 ℃ 的更低温度制备出高性能的 AlN 陶瓷,从而使得 AlN 低温烧结成为国内外的一大研究热点^[9-14]。

AlN 陶瓷的致密化烧结既有热力学因素的影响,同时也受到动力学过程的影响,特别是 AlN 陶瓷的低温烧结,液相的形成温度、液相的粘度和流动性、液相与 AlN 颗粒的润湿性等都直接影响着烧结后 AlN 陶瓷的微观结构和性能。乔梁等^[15]在进行 AlN 陶瓷低温烧结的实验研究过程中,发现晶间液相随着烧结致密化的进程有向陶瓷表面迁移并在陶瓷表面富集的现象。Jackson 等^[16]在对致密化烧结后的 AlN 陶瓷的后续热处理时也发现晶间相有向表面迁移的现象。本文作者在进行 AlN 陶瓷低温烧结研究过程中也同样观察到有液相向陶瓷表面迁移的现象,但与文献^[15]结论不同的是液相的迁移显然与片状 AlN 陶瓷的翘曲和致密化密切相关。液相的过量迁移不仅改变了陶瓷表面的组成,并强烈影响到 AlN 陶瓷的低温烧结的致密化过程,有可能使得 AlN 陶瓷不能实现完全致密化烧结,同时导致 AlN 陶瓷本身由于收缩不一致而产生翘曲。本文作者采用 SEM、XRF 和 XRD 研究了 AlN 陶瓷低温烧结过程中出现的液相迁移现象,以及液相迁移对 AlN 陶瓷微观结构的影响,研究了液相迁移与陶瓷基片翘曲的关系,对表面晶粒异常生长的原因进行了探讨。

1 实验

采用燃烧法合成的氮化铝粉为主要原料,其性能指标见表 1。加入 2% 的 CaF₂(99%, 北京化学试剂公司)和 3% 的 YF₃(99%, 广州珠江冶炼厂),以流延成形方法制备 AlN 陶瓷基板生坯。干燥后的坯带厚度为 1.5 mm,手工裁减成尺寸为 2 cm × 2 cm 的方坯片,以粗粒 BN 粉为隔粘粉,叠成 5 层,放入马弗炉中,经过 650 ℃,4 h 排胶后,移入 BN 坩埚,最后放入石墨发热体高温烧结炉,在流动氮气氛条件下 1 650 ℃,6 h 烧结成形。

表 1 燃烧法合成的 AlN 粉的基本性能

Table 1 Properties of starting AlN powders synthesized by SHS method

Purity w / %	Average diameter / μm	Mass fraction / %				
		N	Fe	Si	O	Others
≥99	2.13	33.500 0	0.012 6	0.118 0	0.850 0	Trace

2 结果与讨论

2.1 流延 AlN 陶瓷基板低温烧结后表面微观形貌

AlN 陶瓷基板低温烧结过程中,所加入的烧结助剂在烧结过程中形成的液相将促进陶瓷坯片的致密化收缩,液相在陶瓷颗粒之间的分布和迁移将直接影响到陶瓷坯片的致密化收缩过程^[17]。液相的不均匀分布和偏聚将导致陶瓷坯体的不均匀收缩,从而导致片状陶瓷基板的翘曲和整个坯体的不完全致密化。图 1 所示为产生翘曲的 AlN 陶瓷基板表面的 SEM 形貌。可以清楚看到有液相在烧结过程中迁移到陶瓷基板的表面,在冷却阶段凝固在 AlN 晶粒的晶界。液相向表面的迁移和在表面的富集使得 AlN 陶瓷表面的晶粒异常生长,表面层出现异常生长的柱状晶粒(如图 2 所示)。液相的存在是导

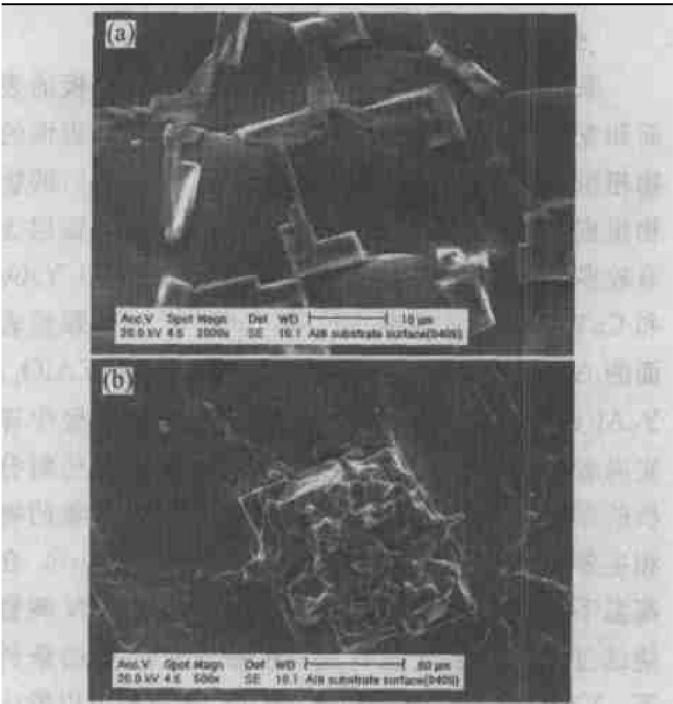


图 1 AlN 陶瓷基板表面的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of surface of AlN substrate

- (a) —Solidified liquid phase in grain fundary;
- (b) —Enriched and solidified liquid phase on surface of substrate



图 2 AlN 陶瓷基板表面层的显微组织

Fig. 2 Microstructures of AlN substrate surface
(a) —Top view; (b) —Cross section

致 AlN 晶粒异常生长的主要原因, 这与 AlN 晶须的生长是极为类似的^[18, 19]。

2.2 流延陶瓷基板低温烧结后表面元素和物相的分布

采用 XRD 对低温烧结后的 AlN 陶瓷基板的表面和亚表面进行了物相分析, 图 3(a) 所示为表面的物相组成, 图 3(b) 所示为表层去除 0.3 mm 后的物相组成。比较图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, 表面层含有较多的 Y_2O_3 , 而亚表层只含有微量的 $Al_2Y_4O_9$ 和 $CaYAl_3O_7$ 。这表明 YF_3 和 CaF_2 与 AlN 颗粒表面的 Al_2O_3 膜在高温下反应所形成的液相 ($YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ 和 $Y_4Al_2O_9$ 等^[13]) 在 AlN 烧结过程中确实向表面进行了迁移和偏聚。然而, X 射线衍射分析的结果同时也表明, 在 AlN 陶瓷表面富集的物相主要是 Y_2O_3 , 而不是 Y_2O_3 和 CaF_2 与 Al_2O_3 在高温下反应所形成的物相, 这一现象与 AlN 陶瓷烧结过程中的碳气氛有关。在碳气氛存在的条件下, $YAlO_3$, $Y_3Al_5O_{12}$ 和 $Y_4Al_2O_9$ 等液相可以发生如下的碳热还原反应:

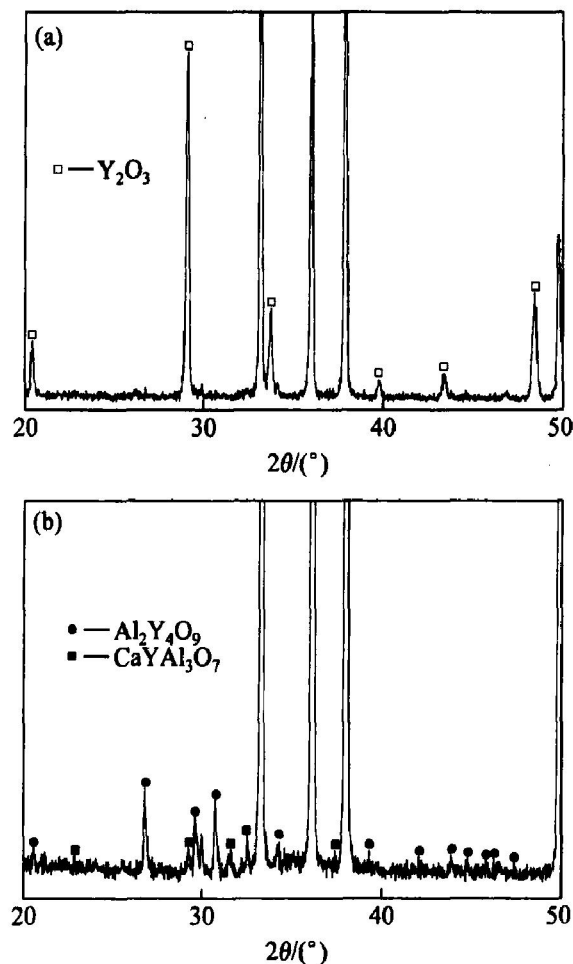
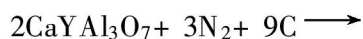
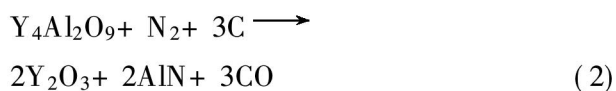
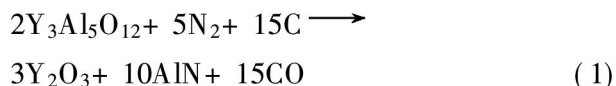
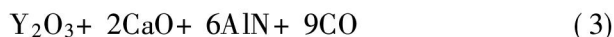


图 3 AlN 陶瓷基板表面和亚表面的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of surface (a) and subsurface (b) of AlN ceramics substrate



采用 XRF 分别检测了低温烧结后的 AlN 陶瓷基板表面和亚表面(表层去除 0.3 mm)的化学成分, 图 4 所示为表层和亚表层的主要元素含量。可以看到表层的钇元素和氧元素的含量要高于亚表层, 这从另一个侧面说明了液相向表面迁移和偏聚的情况。

2.3 液相迁移原因和防止措施

AlN 陶瓷的液相和过渡液相烧结, 稀土氧化物和碱土金属氧化物可以和 AlN 颗粒表面的 Al_2O_3 形成一系列的铝酸盐液相。在加入 Y_2O_3 的情况下, 最先形成的铝酸盐液相是 $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), 随着 Y_2O_3 含量的增加, YAG 液相会向 $YAlO_3$ (YAP) 和 $Y_4Al_2O_9$ (YAM) 转变, 并且最终转变为 Y_2O_3 相^[16]。在 AlN- Y_2O_3 -CaO 体系中经常遇到的液相是 $Y_4Al_2O_9$, $CaYAl_3O_7$ 以及 $CaYAlO_4$ ^[11-13]。在 AlN 烧结初期, AlN 颗粒呈球形孤立分布在高浓度 Y_2O_3 所形成的液相当中, 此时反应所生成的铝酸盐浓度

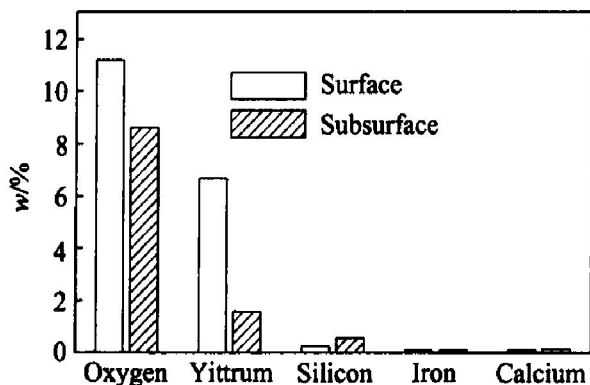
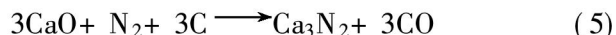


图 4 AlN 陶瓷基板表面和亚表面元素分析(XRF)

Fig. 4 XRF elemental analysis of surface and subsurface of AlN substrate

还很小。经过溶解-沉淀, AlN 颗粒逐渐变成等轴多边形, 颗粒之间开始接触烧结, 液相也逐渐转变为铝酸盐, 开始分布于 AlN 颗粒晶界并在 AlN 晶粒的三角晶界处聚集^[16]。液相在促使 AlN 颗粒重排和致密化的同时, 由于陶瓷坯体的快速收缩, 剩余液相受到坯体内部应力的挤压将有可能沿着颗粒间的通道迁移至坯体的表面^[15]。同时, 由于 AlN 通常是在石墨发热体烧结炉中进行的, 气氛当中往往存在一定的碳气氛, 表面烧结助剂与 AlN 颗粒表面反应所形成的液相会发生碳热还原反应, 部分的还原产物 Y_2O_3 和 CaO 可以继续发生碳热还原反应生成挥发性的 YN 和 Ca_3N_2 :



表面液相量的减少, 会使得内部的液相在收缩应力的作用下向表面迁移并继续发生碳热还原反应。此外, Jackson 等^[16]在研究 AlN 致密化过程的热力学和动力学因素对 AlN 陶瓷微观结构的影响时发现, AlN 颗粒开始接触并烧结所形成的两面角的大小会影响位于 AlN 晶界的第二相的稳定性。当两面角大于 72.5° 时, 第二相在 AlN 晶界是不稳定的, 有向表面迁移的趋势, 如果给予足够的时间, 该第二相将会向陶瓷表面迁移。值得注意的是, 以稀土氧化物为烧结助剂得到的 AlN 陶瓷中经常可以观察到两面角大于 72.5° 的情况存在^[16], 这可能是 AlN 烧结过程中液相向表面迁移的另一个重要原因。此外, 烧结制度、 CaF_2 - YF_3 的加入量和烧结炉内有效烧结区间的温度梯度等都会影响到液相向表面的迁移过程。从工艺角度来看, 降低或消除炉内的碳气氛, 减小炉内有效烧结区间的温度梯度, 可以获得致密化烧结的 AlN 陶瓷基板(如图 5 所

示)。

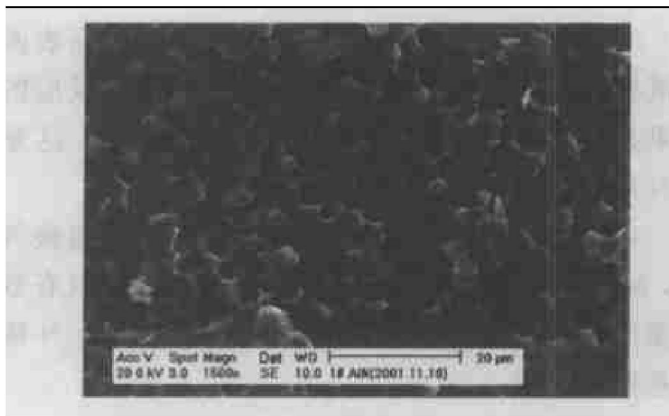


图 5 正常烧结的 AlN 陶瓷的断面形貌

Fig. 5 Morphology of fracture surface of normal sintered AlN ceramics

2.4 液相过量迁移对 AlN 陶瓷致密化烧结的影响

液相迁移是与陶瓷坯体的致密化过程密切相关的, 正常烧结之后的液相迁移不仅不会影响陶瓷坯体的致密化, 而且对净化晶界相, 提高 AlN 的热导率是有积极的影响的。然而如果液相在坯体的致密化完成之前过量迁移, 不仅会在表面聚集过量的液相, 使得表面 AlN 晶粒异常生长, 而且使得坯体内部缺乏足够的液相而无法继续致密化收缩, 从而在坯体内部留下一些孔洞, 无法实现 AlN 陶瓷的致密化烧结(见图 6)。孔洞结构的产生对 AlN 陶瓷的热导率的提高是有害的。

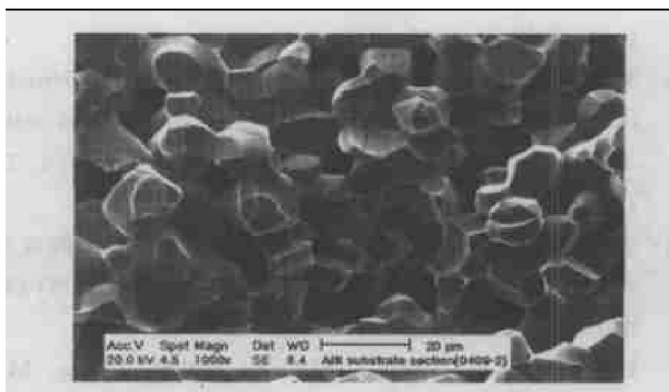


图 6 AlN 陶瓷坯体内部的孔洞结构

Fig. 6 Porous bulk structure of AlN ceramics

3 结论

1) AlN 低温液相和过渡液相烧结过程中过量液相迁移是导致 AlN 陶瓷基板翘曲和表面晶粒异常生长的主要原因, 同时也是导致坯体内部不能完全致密化的主要原因。

2) 在 AlN 烧结过程中, 坯体内部液相是在坯体致密化和晶粒生长过程中的驱动下向表面迁移

的, 炉中存在的碳气氛和温度梯度会加剧这一过程, 并导致表面偏聚过量的液相。

3) 烧结过程中存在的碳气氛使得迁移到表面的液相会持续发生碳热还原反应, 碳热还原反应的结果是生成可挥发性的物质 YN 和 Ca_3N_2 , 这是 AlN 陶瓷表面呈现蓝紫色的主要原因。

4) 从工艺角度来看, 降低或消除炉内的碳气氛, 减小炉内有效烧结区间的温度梯度, 可以有效避免液相的过量迁移, 获得致密化烧结的 AlN 陶瓷基板。

REFERENCES

- [1] Slack G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity [J]. *J Phys Chem Solids*, 1973, 34(2): 321 - 335.
- [2] Sheppard L M. Aluminum nitride: A versatile but challenging material [J]. *Am Ceram Bull*, 1990, 69(11): 1801 - 1803.
- [3] Baik Y, Drew R A L. Aluminum nitride: Processing and applications [J]. *Key Eng Mater*, 1996, 122 - 124: 553 - 570.
- [4] Komeya K, Inoue H, Tsuge A. Role of Y_2O_3 and SiO_2 additions in sintering of AlN [J]. *J Am Ceram Soc*, 1974, 54(9): 411 - 412.
- [5] Komeya K, Tsuge A, Inoue H, et al. Effect of CaCO_3 additions on the sintering of AlN [J]. *J Mater Sci Lett*, 1982, 1: 325 - 326.
- [6] 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 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(12): 3103 - 3108.
- [7] 刘耀诚, 周和平, 乔梁. $(\text{Y}, \text{Ca})\text{F}_3$ 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 $(\text{Y}, \text{Ca})\text{F}_3$ as sintering aid [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, 15(4): 619 - 624.
- [8] Zhou H P, Qiao L, Fu R L. Effect of the fluoride additives on the oxidation of AlN [J]. *Mater Res Bull*, 2002, 37(15): 2427 - 2435.
- [9] 乔梁, 周和平, 陈克新, 等. 添加 $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ 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, et al. Thermal conductivity of AlN ceramics with $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ addition [J]. *Materials Engineering*, 2003(1): 10 - 13.
- [10] Watari K, Hwang H J, Toriyama M, et al. Effective sintering aids for low-temperature sintering of AlN ceramics [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(4): 1409 - 1417.
- [11] Liu Y, Zhou H, Qiao L, et al. Low-temperature sintering of aluminium nitride with $\text{YF}_3\text{-CaF}_2$ binary additive [J]. *J Mater Sci Lett*, 1999, 18(9): 703 - 704.
- [12] Qiao Liang, Zhou He-ping, Xue Hao, et al. Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(1): 61 - 67.
- [13] Virkar A V, Jackson T B, Cutler R A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminium nitride [J]. *J Am Ceram Soc*, 1989, 72(11): 2031 - 2042.
- [14] Watari K, Hwang H J, Toriyama M, et al. Low-temperature sintering and high thermal conductivity of YLiO_2 -doped AlN ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(7): 1979 - 81.
- [15] 乔梁, 周和平, 刘耀诚, 等. AlN 陶瓷低温烧结中的液相迁移 [J]. *材料工程*, 2000(10): 7 - 10.
QIAO Liang, ZHOU He-ping, LIU Yao-cheng, et al. Migration of liquid phases in low-temperature sintering of AlN [J]. *Materials Engineering*, 2000(10): 7 - 10.
- [16] Jackson T B, Virkar A V, More K L, et al. High-thermal-conductivity aluminium nitride ceramics: The effect of thermodynamic, kinetic, and microstructural factors [J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(6): 1421 - 35.
- [17] Brook R J. 陶瓷工艺(II) [M]. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译. 北京: 科学出版社, 1999. 88 - 89.
Brook R J. *Processing of Ceramics (part II)* [M]. The State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University transl. Beijing: Science Press, 1999. 88 - 89.
- [18] 章桥新, 王玉伏, 汪惠娟. 氮化铝晶须的形态和结晶方向 [J]. *中国有色金属学报*, 1998, 8(增刊 1): 177 - 180.
ZHANG Qiao-xin, WANG Yu-fu, WANG Hui-juan. Morphology and crystallography of aluminium nitride whiskers [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1998, 8(S1): 177 - 180.
- [19] FU Ren-li, ZHOU He-ping, CHEN Lu. Morphology and growth mechanisms of aluminum nitride whiskers synthesized by carbothermal reduction [J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, A266(1-2): 44 - 51.

(编辑 陈爱华)