

氮化铝功能陶瓷

韩 文, 常国海, 高 伟, 杨宗炼

(贵州省轻工业科学研究所, 贵阳 550002)

摘要 高性能氮化铝材料具有优良的导热性能和电绝缘性能, 接近于硅的热膨胀系数, 低介电常数, 耐腐蚀性和高温下的化学稳定性, 被广泛应用于大规模集成电路基板及封装材料等。

关键词 氮化铝 制备 应用

Aluminum Nitride Advanced Ceramics Review

HAN Wen, CHANG Guohai, GAO Wei, YANG Zhongnian

(Guizhou Light Industry Science Research Institute, Guiyang 550002)

Abstract AlN ceramics are widely applied on to large scale integrated circuit substrates and packing materials, as due to its high thermal conductivity, outstanding insulation, TEC matching that of silicon, low-k, excellent chemical durability and high temperature chemical stabilization.

Key words aluminum nitride, preparation, application

氮化铝(AlN)是一种具有六方纤锌矿结构的共价晶体, 晶格常数 $a=3.110\text{\AA}$, $c=4.978\text{\AA}$ 。Al 原子与相邻的 N 原子形成畸变的 $[\text{AlN}_4]$ 四面体, 沿 c 轴方向 Al-N 键长为 1.917\AA , 另外 3 个方向的 Al-N 键长为 1.885\AA 。AlN 的理论密度为 3.26g/cm^3 。

氮化铝(AlN)是一种高热导率的新型陶瓷材料(理论热导率为 $319\text{W/(m}\cdot\text{K)}$), 是 Al_2O_3 陶瓷的 8~10 倍, 低介电常数(约为 8.8), 与硅相匹配的热膨胀系数($\alpha_{20\sim 200^\circ\text{C}}/42\times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$), 绝缘性优(体电阻率 $>10^{14}$), 无毒等特点, 随着集成电路, 微型组件与大功率半导体器件的迅速发展, 对高热导率的陶瓷基片的需求量日益增长, 氮化铝(AlN)被广泛应用于大规模集成电路基板及封装材料等。此外, 它还具有高强度, 高硬度(12GPa)^[1], 高抗弯强度($300\sim 400\text{MPa}$)等良好的物理性及优异的化学稳定性耐腐蚀性能, 即使在高温, 仍具有较好的高温和化学稳定性, 在空气中温度为 1000°C 以及真空中温度达 1400°C 时仍可保持稳定, 因而成为一种具有广泛应用前景的无机材料而发展迅速^[2]。目前日本京陶、东芝、德国 Hochtst(Starck)、加拿大 Sherritt、Alcan Alumunum、美国 Carborundum、Keramont Corporation、ART、Dow Chemical Company、法国的 ESK Engeering Ceramics 等公司都有商品化氮化铝粉、基板和封装材料出售。我国现今生产氮化铝粉的厂家有: 安泰科技股份有限公司难熔材料分公司、南通金锐高技术陶瓷有限公司、长沙亚光金属化工有限公司、福建施诺瑞新材料有限公司等。由于氮化铝良好的综合性能, 其平均市场增长率高达 75%, 成为目前市场增长率最快的陶瓷材料之一。

要获得高性能的 AlN 陶瓷, 必须有纯度高, 烧结活性好的粉体作为原料, AlN 粉体中的氧杂质会严重降低热导率, 而粉体粒度颗粒形态则对成型和烧结有重要影响, 因此, AlN 粉体合成是一个关键环节。目前主要有 4 种方法: 铝粉直接氮化法、 Al_2O_3 碳热还原法, 气溶胶法和自蔓延法(SHS), 前面 3 种已用于大规模工业生产, 自蔓延高温合成技术

(self-propagating high temperature synthesis, 简称 SHS)起步较晚, 它是由前苏联学者 Merzhanov 在 20 世纪 60 年代末期发明的^[3]。由于具有能耗少, 效率高, 产物纯和工艺相对简单等优点, 受到国外高度关注。目前利用 SHS 技术已合成碳化物、硅化物及金属间化合物并成为制备陶瓷/金属基复合材料的重要方法之一^[4]。

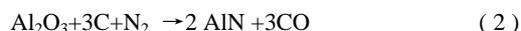
1 AlN 粉体合成

(1)自蔓延法本质上与铝粉直接氮化法相同, 利用放热反应使混合体系的反应自发地持续进行而生成材料, 基本上(或部分)不需要外部热源。



与铝粉直接氮化法相比较, 最大的优点是节能、省时, 而且设备投资少, 生产效率高。

(2)碳热还原法。此种方法合成的 AlN 粉体纯度较高, 具有良好的成型和烧结性能, 但合成温度高($1400\sim 1800\text{K}$), 反应时间长, 工艺复杂, 成本较高且粉体粒度也较大。



(3)气溶胶(气相反应)法。此法适应连续生产, 采用无机物(氯化铝)或有机物(烷基铝)为原料



反应(3)温度一般为 $1000\sim 1800\text{K}$, 但随着温度升高, AlN 粉的结晶程度较高, 反应生成的 HCl 往往带来不利影响, 用 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 可避免这一问题。反应(4)温度一般在 673K 即可迅速完成, 可生产出高纯、粒度和生长速度可控的 AlN 粉末, 但有机烷基铝价格较高, 生产效率不高, 目前还未广泛应用^[5]。

2 AlN 陶瓷的成型及烧结

AlN 陶瓷的导热机理属声子导热, 在烧结过程中, 氧进入 AlN 晶格形成固溶体, 伴着形成铝空位、位错等结构缺陷, 显著降低了声子的平均自由程, 导致热导率降低, 同时晶界相的组成、含量与分布, 气孔的含量与分布以及晶粒分

布的均匀程度等显微结构因素对 AlN 陶瓷的热导率也有较大影响。

传统的成型工艺有模压、热压、静压,目前人们已研究采用流延法成型氮化铝陶瓷基片,该法具有可连续操作,生产效率,适宜工业生产,但只适宜成型片状材料。目前国内外已开始研究 AlN 陶瓷的注射成型工艺,它将为 AlN 陶瓷的应用开创一个新的局面。

AlN 由于自扩散系数小,烧结非常困难,通过以下 3 种途径可获得致密的高性能 AlN 陶瓷:(1)使用超细粉,因超细粉制备困难,成本高,通常商业 AlN 粉无法满足要求;(2)热压或热等静压烧结,适用于制备高性能的 AlN 块体陶瓷,但对 AlN 流延基片与金属浆料的多层共烧有很大局限性,不适用于电子封装基本的生产;(3)引入烧结助剂,工艺上易于实现,成本低,适用于流延成型和无压烧结,有可能获得低成本,高性能的 AlN 陶瓷,为众多国内外研究人员所采用,AlN 常用烧结助剂是一些稀土氧化物和碱土金属氧化物, Y_2O_3 、CaO、CaF 等。助烧结剂主要起两方面作用,一是形成低熔物相,实现液相烧结,促进坯体致密化,另一方面,高热导是 AlN 陶瓷的重要性能,而实际 AlN 陶瓷中由于存在各种缺陷,热导率远低于其理论值 $319W/(m \cdot K)$,氧杂质是形成缺陷的主要原因,助烧结剂的另一个作用就是与 AlN 中的氧杂质反应,使晶体完整化,进而提高热导率。

3 应用前景

氮化铝(AlN)陶瓷具有优异的综合性能,是近年来受到广泛关注的新一代先进陶瓷,在多方面都有广泛的应用前景。如 AlN 陶瓷基板在功率混合电路及微组装机件,微波器件、电力电子器件、半导体致冷堆等。氮化铝是制作 BN-ALN-TiB₂ 导电浮舟(简称 BAT 陶瓷)的原料, BAT 陶瓷被广泛用在真空镀膜行业。现在 BAT 陶瓷蒸发舟在国内应用量越来越大,已形成一个不小的产业。此外, AlN 陶瓷还可以广泛地应用于复合材料中的研制,美国纽约布法罗的高级难熔技术公司,将聚合物渗入多孔 AlN 预成型件中开发了一种 AlN/聚合物复合陶瓷(ANC),该复合陶瓷将有可能应用于电子基板和外壳,电源开关上的绝缘板及雷达窗口等^[6]。

4 结束语

虽然 AlN 陶瓷在电学、光学、声学等方面具有优异的性质,但由于氮化铝粉末合成耗能高(烧结温度一般 1800K),生产周期长,生产成本低。为了扩大 AlN 陶瓷的应用,下列几个问题值得注意:

(1)要获得高性能的 AlN 陶瓷, AlN 粉体中的氧杂质必须低,因此要采用纯度高的原料;(2)AlN 属于共价化合物,熔点高,原子自扩散系数小,在配方上,要优选烧结性好,致密度高的添加物;(3)在烧结工艺上要注意气氛和降温速度;(4)在 IC 应用上,要研究相适应的,可靠性高的浆料系统。由于传统浆料基于 Al₂O₃ 基板开发,存在其中成份容易与 AlN 基板反应,热膨胀性不匹配等问题,因此应开发包括导电、电阻和介质浆料等浆料系统^[7]。国内目前还没有推出商业化产品。(5)在真空电子器件应用上要研究高强度、高气密的封接技术。(6)把 AlN 陶瓷的成本降下来。主要是降低优质粉体的合成成本,实现低温下的致密化烧结^[8]。

随着氮化铝粉末性能的提高及采用高科技技术,降低成本,增加产量,氮化铝可望开辟越来越大的市场。

参考文献

- 1 卢安贤. 新型功能玻璃材料. 长沙: 中南大学出版社, 2005. 299
- 2 秦明礼, 等. 氮化铝陶瓷研究和进展. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(1):8
- 3 肖代红, 等. 原位合成钛基复合材料的研究现状与展望. 材料导报, 2007, 21(4): 65
- 4 张华宇, 等. TiC-Al₂O₃-Fe 金属陶瓷的自蔓延高温合成研究. 材料工程, 1999, (5): 23
- 5 周和平, 等. 氮化铝陶瓷研究与应用. 硅酸盐学报, 1998, 17(4): 517
- 6 Do shuuai. A new type aluminum nitride based composit. Am Ceram Soc Bull, 1997, 76(2):24
- 7 罗庭碧, 张晓民. AlN 基板用厚膜浆料发展评述. 电子元件与材料, 007, 26(3): 5
- 8 高陇桥, 等. 高热导率陶瓷材料的进展. 中国工业陶瓷网, 2005, 7: 13