

高热导电绝缘氮化铝陶瓷在宇航器件中的应用：概述、挑战和展望

何端鹏¹, 黄雪吟², 任 刚³, 汪 洋¹, 于翔天¹, 李 岩¹, 邢 焰¹, 高 鸿¹(1. 中国航天宇航元器件工程中心, 北京 100094; 2. 中国电子技术标准化研究院, 北京 100007;
3. 中央军委装备发展部装备项目管理中心, 北京 100071)

摘 要: 氮化铝(AlN)陶瓷具有高热导、高电阻、低介电损耗、低膨胀以及良好的力学性能等特性, 可用作高性能导热基板和陶瓷封装材料。本工作评述了 AlN 粉体及陶瓷的制备技术、性能特性及宇航应用等方面的研究状况, 讨论了宇航应用的挑战和启发, 进一步对其在空间技术中的应用潜力进行展望。

关键词: 氮化铝; 高热导; 电绝缘; 宇航器件; 挑战; 展望

中图分类号: TB30 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1701-14
网络出版时间: 2022-05-30



Development on High Thermal Conductive and Electric Insulative AlN Ceramics in Aerospace Devices

HE Duanpeng¹, HUANG Xueyin², REN Gang³, WANG Yang¹, YU Xiangtian¹, LI Yan¹, XING Yan¹, GAO Hong¹

(1. China Aerospace Components Engineering Center, Beijing 100094, China; 2. China Electronics Standardization Institute, Beijing 100007, China; 3. Equipment Project Management Center, CMC Equipment Development Department, Beijing 100071, China)

Abstract: Aluminum nitrides are considered as high-performance thermal conductive substrate and packaging materials due to the remarkable properties, including high thermal conductivity, high electrical resistivity, low thermal expansion coefficient, low dielectric loss and excellent mechanical properties. This review represented the preparation techniques, properties and applications of AlN powders and ceramics. The challenges and implications for aerospace application were discussed. In addition, their potential applications for spacecraft electronics were also prospected.

Keywords: aluminum nitrides; high thermal conductivity; electrical insulation; aerospace devices; challenges; perspectives

中国航天事业的快速发展促使航天器用超大规模集成电路及电子器件向高密度、高频、高功率、高可靠性、微型化、多功能化方向发展。器件的热流密度随之增加, 散热问题逐渐凸显^[1]。散热材料是影响器件传热性能和可靠性的关键^[2-3]。因此, 高热导电绝缘材料成为电子系统高度集成化和小型化的突破口^[4-6], 其中, 电子陶瓷成为解决散热问题的重要方向^[7-9]。传统的电子陶瓷材料中, Al₂O₃ 陶瓷

导热率较低^[10], 被限制在低、中功率应用, 而且其线膨胀系数与 Si 不完全匹配^[11]。高纯度 BeO 陶瓷室温下的导热率表现突出^[12-13], 但具有剧毒, 制备成本高。AlN 陶瓷具有高热导、高电阻、低介电损耗、低膨胀、优异的耐热震性及良好的力学性能等特性^[14], 可用作新一代理想的“高性能”、“结构功能一体化”导热绝缘材料。直到 19 世纪中叶, AlN 粉体^[15]被首次制备合成出来后, AlN 陶瓷^[16]才首

收稿日期: 2021-11-15。 修订日期: 2021-12-12。

基金项目: 装发电子元器件质量工程项目(2006WXX015); 国防科工局专项科研项目(TDJC-XX-19-010-1)。

第一作者: 何端鹏(1990—), 男, 硕士, 工程师。

通信作者: 李 岩(1980—), 男, 博士, 高级工程师。

高 鸿(1980—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2021-11-15. Revised date: 2021-12-12.

First author: HE Duanpeng (1990—), male, Engineer.

E-mail: hedp09@163.com

Correspondent author: LI Yan (1980—), male, Ph.D., Senior Engineer.

GAO Hong (1980—), female, Ph.D., Researcher.

E-mail: liyan1123@126.com;

gaohong_cast@sina.com

次被研制成功, 而且存在致密度较低, 力学性能不佳等问题。近些年, 由于对新型多功能电子陶瓷材料的需求迫切, 氮化铝陶瓷获得深入研究和应用。

本工作介绍了 AlN 粉体及陶瓷的制备技术、性能特性及应用等方面的研究状况。总结在宇航器件中的应用情况, 探索一些宇航应用挑战和启发, 进一步对其在空间技术中的应用潜力进行展望。

1 氮化铝的制备及性能

1.1 AlN 粉末的合成方法

AlN 是一种共价键化合物六方纤锌矿的结构

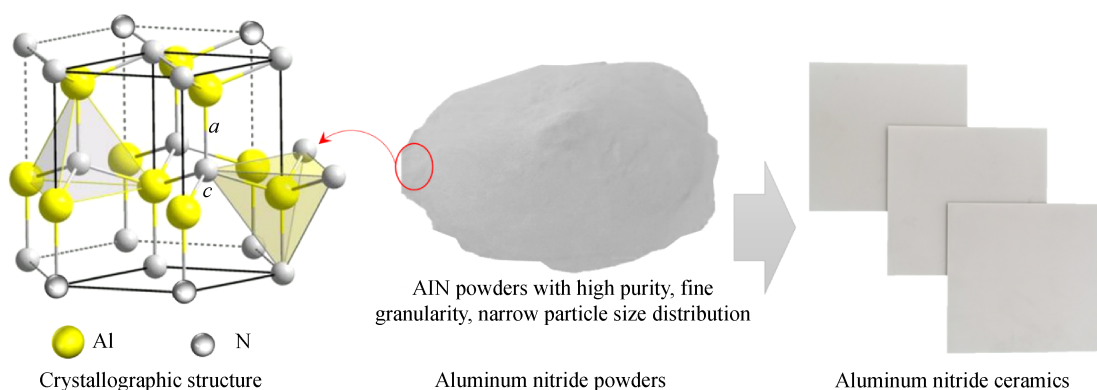


图1 AlN 晶胞结构、粉末及陶瓷基板

Fig. 1 Crystal cell structures, powders and ceramic substrates of aluminum nitrides

表1 AlN 材料的性能典型值
Table 1 Properties of AlN materials

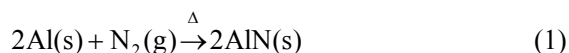
Band gap/eV	Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Coefficient of thermal expansion/ $\times 10^{-6}/(\text{K}^{-1})$	Volume resistivity/($\Omega\cdot\text{cm}$)	Electric strength/ $\times 10^6/(\text{V}\cdot\text{cm}^{-1})$	Dielectric constant
6.2	3.26	>180	4.5	$>10^{13}$	14	8.5

文献报道的 AlN 粉末合成方法主要包括: 直接氮化法、碳热还原法、化学气相沉积法、自蔓延高温合成法、等离子体法、微波合成法等^[21–23], 前 2 种方法是当前产业化生产采用的主要方法, 国内外相关生产企业包括: 日本东洋铝业、日本德山、美国 Surmet、美国 Dow 化学、德国 H.C. Starck, 中国电科 43 所等。高性能氮化铝粉体主要集中在日本德山, 日本东洋铝业, 德国 H.C. Starck 等几家。虽然也有中国企业采用了自蔓延高温合成氮化铝粉末(辽宁德盛), 以及可变电离激光离子束气相法(上海超威)或化学气相沉积法合成纳米级氮化铝粉体(秦皇岛一诺), 但目前国内使用的高性能氮化铝粉体大多依赖进口, 国产化制造技术有待开发。

1.1.1 直接氮化法 直接氮化法生产涉及的原理方程式为

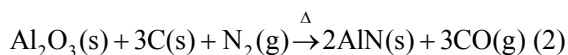
(如图 1), 属于六角晶系类金刚石氮化物, 6 mm 点群, $P63mc$ 空间群, 晶格常数 a 为 0.3114 nm, c 为 0.494 7 nm。其理论密度为 3.26 g/cm^3 , 莫氏硬度 7~8, 室温下的强度高, 且强度随温度的升高下降较慢^[17]。AlN 是优异的电绝缘体, 带隙宽 6.2 eV, 介电性能优良。

表 1 为 AlN 材料各项性能的典型值。AlN 陶瓷的性能取决于粉体的质量(粒度及其分布、纯度)。集中在晶界的杂质会大大降低氮化铝的导热特性。即使杂质微量(0.1%~0.5%), 也会大大降低氮化铝的导热性能。因此, 高纯 AlN 粉体的合成及工艺优化成为目前广大科研工作者的努力方向^[18–20]。



该方法工艺简单, 没有副反应, 但因为铝的熔点为 660°C , 直接氮化法一般要求非常高的反应温度(大于 660°C), 造成铝金属液化团聚结块。熔体表面致密的氮化铝膜显著降低了反应产率, 所以直接氮化法存在的最大问题是反应温度高、产率低。为解决反应温度高的问题, 研究者们通过不断努力, 探索出几点解决办法: 1) 以氨气等低键能气体或与氮气的混合气代替纯氮气; 2) 加入合适的助剂(如氯化铵、氧化钨、镁盐、锂盐等)^[14, 24]; 3) 以铝盐代替纯铝来降低氮化温度。研究表明, 由于 N_2 在熔融铝中的溶解度有限, 增加反应时间和 N_2 流量并不能有效提升产率, 但是使用铝粉而不是铝块则可以大大提升氮化率^[25]。

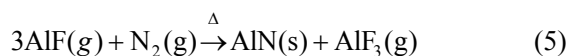
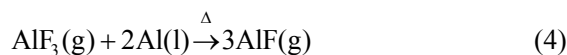
1.1.2 碳热还原法 碳热还原法需要在 1 600~1 850 °C 温度条件下将 Al_2O_3 超细粉末混匀后, 再和超纯炭黑在氮气气氛中发生还原反应, 这一步属于固-固反应; 得到的还原态 Al 再与 N_2 发生反应生成 AlN, 这一步属于气-固反应。总的反应方程式为



将得到的产物在 500~700 °C 保温数小时, 即得到尺寸均匀、几乎无团聚的 AlN 粉体。碳热还原法的主要优势是原料丰富, 并且工艺简单; 相对于同样已经产业化的直接氮化法, 它展现出更大的竞争力: 产物纯度更高、粒径小且分布更均匀、更易烧结、抗湿性能更好。其主要劣势在于: 合成温度高, 合成时间长, 产物中残留少量氧, 反应后还需进行脱碳处理, 以除去过量的碳。

1.1.3 化学气相沉积法 化学气相沉积法是基于卤化铝或烷基铝的铝化合物与氨气发生化学反应沉积 AlN 的方法。基于卤化铝的化学沉积法是将 AlX_3 (X 为 Cl、I 等卤素) 与 NH_3 气体混合, 在高温下转化成 AlN, 该反应生成的 AlN 纯度高, 但生成了大量的盐酸副产物, 不适合规模化生产。基于烷基铝的化学沉积法是将 AlR_3 (R 为三甲基等烷基基团) 与 NH_3 气体混合, 在高温下转化成高纯 AlN, 该反应避免带来盐酸副产物。化学气相沉积法通常在 600~1 100 °C 进行, 而且温度越高, 氨气供给越大, 转化率提高。其主要劣势在于: 需使用有毒的、昂

贵的氨气, 产出低。



1.1.4 自蔓延高温合成法 自蔓延高温合成法的本质与直接氮化法相同, 但该方法并不须将 Al 粉加热至 1 000 °C 以上进行长时间氮化^[26]。该方法反应迅速, 可快速并大量生产 AlN 粉末, 过程短, 减少能耗和成本; 燃烧放热有助于产物纯化。但是, 该方法存在 2 个主要问题: 1) 所需的氮气压力一般较大; 2) 和直接氮化一样, 熔融 Al 团聚导致 N_2 向内渗透困难, Al 粉氮化不完全。

由于直接氮化法和碳热还原法相对简单、设备要求相对不高、可行性好、工艺技术比较成熟而得到广泛的应用, 是目前规模化生产最重要的方法。制备 AlN 粉末的方法种类繁多, 有 4 种常见制备方法。另外, 等离子体化学法^[27-30]、溶胶凝胶法^[31-33]、微波法^[34-37]等都成为了近年来的研究热点。这些方法中或多或少地存在某方面或多方面的不足, 而且他们的共同点是合成温度高、产率低、氮化不完全, 导致生产成本高。因此, 到目前为止还没有开发出成本低廉的 AlN 粉体的工业化制备方法, 这仍是未来科研者们要不懈追求的目标。

表 2 对 AlN 粉末的合成方法及其优劣势进行了简要总结。

表 2 AlN 粉末合成方法的简要总结^[21-26]
Table 2 A brief summary of synthetic approaches of AlN powders^[21-26]

Approaches	Synthesis temperature / °C	Advantages	Shortcomings
Direct nitriding of Al powders	>660	Simple, no side reactions,	Low yield, agglomeration of metal
Carbothermal reduction	1 600-1 850	Abundant raw material, simple and economical process	High synthesis temperature, long reaction time
CVD	600-1 100	Improved conversion rate	use of toxic NH_3 , high cost
Self-propagating high temperature synthesis	800-900	React rapidly	Agglomeration of metal, incomplete nitriding

1.2 AlN 陶瓷的制备技术

AlN 是高熔点的强共价化合物, 自扩散系数小, 难以烧结致密。直到 20 世纪 50 年代, 人们才成功制得 AlN 陶瓷。目前 AlN 陶瓷的制备技术中较为普遍的方法是: 在较高的温度下、长时间的烘窑并且加入合适的添加剂进行烧结, 但是制造成本仍居高不下。在生产 AlN 陶瓷的过程中, 降低烧结温度是节省成本的前提, 而在烧结时, 选用颗粒细小、粒度分布窄的 AlN 粉体能有效提高 AlN 陶瓷的烧结性能; 同时为了提升 AlN 陶瓷的致密度, 降低烧结温

度, 一般也需要加入烧结助剂, 促进形成晶界相, 来降低烧结温度^[14,38-39]。最常用的烧结助剂是稀土金属氧化物, 在稀土金属氧化物和氧化铝之间会形成液相, 但这个过程依然需要较高的温度, 导致生产成本仍然居高不下。使用氟化物或者氟化物的混合物作为烧结助剂, 则可大大降低液相形成所需温度。因此, 氟化物被当作一种极具价值的烧结助剂^[40]。最理想的烧结助剂在烧结时间延长时, 能够挥发逸出反应体系, 达到纯化的目的。AlN 陶瓷的烧结方法主要有热压烧结、无压烧结、微波烧结、

放电等离子烧结等方法。

1.2.1 热压烧结 热压烧结是在压力和温度同时作用下,对粉料进行烧结,是目前制备陶瓷使用最多的技术。压力有利于烧结温度的降低,促进陶瓷的致密化^[41]。该方法制备的 AlN 陶瓷具有致密度高、孔隙少、性能优良等特点,但对仪器设备要求高,工艺复杂,制备形状复杂的产品挑战较大。当前,研究人员对纳米氮化铝陶瓷的热压烧结及其应用的研究兴趣日益增加,Liang 等^[42]采用分子动力学模拟,研究了纳米 AlN 陶瓷的热压烧结技术并阐明潜在的烧结致密化机制。

1.2.2 无压烧结 无压烧结是指对氮化铝坯体不进行机械加压而使其在常压(0.1 MPa)下烧结的方法,是操作最简便,应用最普遍的一种烧结制备工艺。相对于热压烧结,无压烧结虽然所需的烧结温度要高,但其所需的设备、工艺相对简单,可以生产形状复杂的产品。其中,密度、第二相、微观结构等是影响致密化机制的主要因素。烧结剂对于无压烧结工艺至关重要,Molisani 等^[43]研究发现,烧结剂 CaO 含量控制了 AlN 无压烧结致密化行为。

1.2.3 微波烧结 不论是采用热压烧结还是无压烧结,为了防止受热不均匀导致 AlN 陶瓷产生微裂纹,一般会在烧结过程中将升温速率控制得特别低,使得能源损耗和操作时间大大增加^[44]。因此,快速烧结工艺受到更多的关注。快速烧结也更加有利于生产出具有独特性能的纳米陶瓷,最近逐渐成为新兴陶瓷的重要发展方向。微波烧结是目前进入实用阶段的快速烧结方法之一,具有升温速率快、热分布均匀的优点,也可提高陶瓷的致密化速度,缩短生产周期,具有非常广阔的发展前景^[45]。Chikami 等^[46]研究发现,在氮气气氛下,采用常规烧结炉的合成方法,氮化率非常低。然而,采用 2.45 GHz 微波辐射方法,在 1300~1400 °C 条件下合成了 AlN,微波辐射增强了氧化铝的还原和氮化反应。同时,研究发现,θ-Al₂O₃ 比 γ-、δ-和 α-Al₂O₃ 更容易氮化。

1.2.4 放电等离子烧结 另一种常见的快速烧结

方法是放电等离子烧结。由于普通的烧结设备升温速率较慢,无法快速烧结使陶瓷达到致密化。在烧结炉中将材料快速移动可以达到快速烧结的效果。将 AlN 粉末放入导电模子里,通过脉冲电流为导电模子加热,并将粉末烧结成陶瓷。该过程一般还会加上轴向压力。放电等离子烧结即是利用这种瞬间高温场来实现烧结过程的。快速加热和轴向压力有利于粉末致密化的传质过程,同时抑制了异常晶粒的产生。相比使用同样烧结助剂的传统烧结法,放电等离子烧结可大大缩短烧结时间,提高生产效率^[47]。Baskut 等^[48]在研制氮化铝基复合材料时,采用无压烧结,所得材料致密化差,而使用放电等离子烧结,成功生产出高致密石墨烯片/氮化铝复合材料。

1.3 AlN 陶瓷的性能

AlN 陶瓷具有优异的综合性能,尤其是其出色的导热性能,因而被广泛用于电子电气系统。科研工作者们通过不同的方法制备出致密的 AlN 陶瓷,获得出色的热学性能、电学性能、机械性能及光学性能。

散热是研制器件时考虑的一个关键点。理论上,AlN 的导热系数高达 320 W·m⁻¹·K⁻¹,是理想的散热材料。AlN 的纯度对其导热性能影响很大,纯度每提高 1%,其导热率可以提高 30%^[49],原因是 AlN 靠声子传导进行传热,杂质和缺陷对声子的散射作用会降低 AlN 陶瓷的导热率。尤其是氧原子,它溶入 AlN 晶格,取代氮原子,形成铝空位,会造成强烈的空位缺陷散射,使热导率衰减^[50]。因此,为了获得导热性能优异的 AlN 陶瓷,应尽可能减少氧、杂质和缺陷的含量。

表 3 为文献中采用不同烧结助剂、不同烧结方法来降低烧结温度和减少杂质而制得的 AlN 陶瓷及其密度和导热率等性能参数。此外,研究人员开发的 AlN 薄膜室温下的面内导热系数约为 (260±40)W·m⁻¹·K⁻¹,是迄今报道的最高导热系数的等效厚度薄膜材料之一^[51]。

表 3 AlN 陶瓷的导热性能^[38–41, 47, 52]

Table 3 Thermal conductivities of AlN ceramics^[38–41, 47, 52]

Materials (sintering additives)	Methods	Sintering temperature/°C	Density/%*	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
AlN+CeO ₂ ^[38]	Hot pressing	1900	99.9	156
AlN+CaF ₂ ^[39]	Hot pressing	1850	99.8	181
AlN+YF ₃ /Silicides ^[40]	Pressureless sintering	1850	97.2–100.0	233–196
AlN+CeO ₂ ^[41]	Hot pressing	1700	99.6	168
AlN+Y ₂ O ₃ /CaO/B ^[47]	Spark plasma sintering	1650	99.3	80–90
AlN+Y ₂ O ₃ ^[52]	Microwave sintering	1900	99.5	186

* is expressed as a percentage relative to the theoretical density of 3.26 g/cm³.

对于 AlN 陶瓷, 更多的关注与研究集中于它的导热性能, 作为结构功能一体化的陶瓷材料, 其介电性能也应获得足够的重视。高功率微波管的输能窗应具有介电常数低、介电损耗小、导热率高等特性, 高导热、低损耗的 AlN 陶瓷正好吻合这种需求^[53]。González 等^[54]研究了 AlN 材料的介电性能与频率及热处理温度的关系, 发现烧结剂并不影响介电常数、损耗正切与频率及热处理温度的关系, 更高的热处理温度使氧溶解到 AlN 晶格中, 改变了其低频下的介电性能。He 等^[55]发现合适的烧结剂不仅对 AlN 具有净化效应, 而且通过调整助剂的相对含量有利于制取介电损耗最小的 AlN 材料; 同时发现, 氧杂质、位错及非晶层都会导致介电损耗的增大。

AlN 陶瓷常温电阻率达 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$, 具有良好的电绝缘性能, 可以用作半导体表面钝化、半导体基板材料和电子元器件的陶瓷封装材料。然而, 必须根据 AlN 陶瓷在电子器件中的应用场景调控其阻值。通常, 电子基板和封装材料选用电阻率相对高的 AlN 陶瓷, 半导体器件选用电阻率相对低的 AlN 陶瓷。

AlN 陶瓷具有良好的力学性能(高的弯曲强度、模量和硬度), AlN 陶瓷的力学特性主要取决于微观结构^[56]、相组成^[57]以及致密度^[58]等因素。微观结构, 尤其是晶粒大小和晶界类型及数目会对陶瓷力学性能产生影响。致密度低会降低陶瓷受力面积使其力学性能降低^[58], 但需注意晶粒和致密度的协同影响。晶粒长大一般被认为不利于力学强度, 但有时却可以降低孔隙率(见图 2), 反而通过改善致密度起到提升强度的作用, 也可以通过减小 AlN 陶瓷的气孔率和晶粒大小来提升其力学性能指标。此外, AlN 陶瓷也可用于光学陶瓷材料。

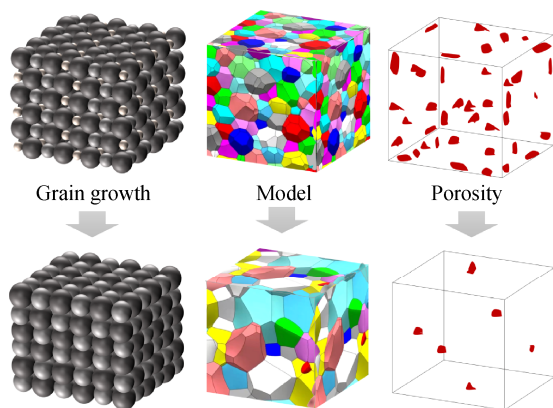


图 2 晶粒大小对孔隙率的影响

Fig. 2 Effect of the grain size on the porosity

2 在宇航器件中的应用

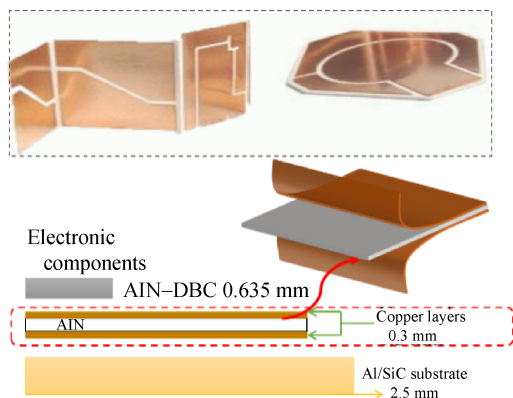
由于 AlN 陶瓷具有优异的综合性能而被广泛应用于航天电子的各个领域。基于其材料功能特性, AlN 陶瓷材料可用作覆铜基板材料、电子封装材料、超高温器件封装材料、高功率器件平台材料、高频器件材料、传感器薄膜材料、光学电子器件材料、涂层及功能增强材料等。

2.1 覆铜基板材料

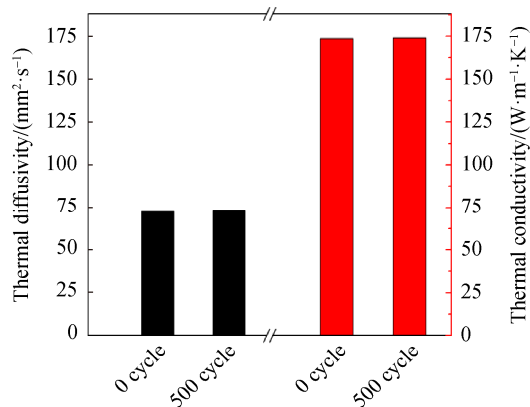
在航天器的电源控制器设计中, 采用了大量表面贴装方式组装, 常用的基板材料为 FR-4 材料。然而, FR-4 的线膨胀系数较高(一般大于 $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), 焊装器件时, 具有热失配风险, 造成开裂失效, 可靠性下降。目前, 先进的封装工艺中采用了高性能氮化铝陶瓷板作为导热基板, 在氮化铝上面直接键合铜, 进一步设计电路, 表面贴装晶体管、功率二极管^[1]。由于 AlN 具有良好的热学和电学性能, 逐步成为该类基板设计的首选材料, 并可用于大功率器件的绝缘基板、超大规模集成电路的散热基板和封装基板等。

何端鹏等^[1]针对氮化铝在空间中的应用, 进行了覆铜基板产品设计及选用, 如图 3a 和图 3b, 并在可靠性验证试验中, 开展了 500 次温度循环试验(模拟空间冷热交替环境)。由图 3c 可见, AlN 晶界种类和状态影响其热传导性能。温度循环试验前后的 AlN 陶瓷材料的微观组织图片呈现出完善的多面体颗粒状晶粒, 致密程度较高, 晶界棱边清晰, 并且晶粒大小接近, 晶界状态基本一致, 说明温度循环试验前后 AlN 陶瓷材料的微观组织无明显变化^[1]。微观组织结构的稳定性证实了 AlN 材料在温度循环环境下热扩散系数及导热系数的稳定性(见图 3d)。

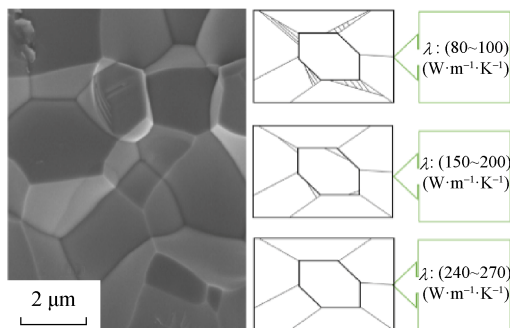
氮化铝覆铜板具有氮化铝的导热性能和机械强度, 同时兼具铜的导热性能和导电性能, 因而在宇航领域应用潜力很大。此外, “铜-氮化铝-铜”夹层结构在电子系统的模块化和集成化中可起到关键作用, 它作为电源模块的机械支撑、电气隔离和散热路径。美国陆军研究实验室^[59]提出在氮化铝基板上蚀刻或使用金刚石钻头切割微通道, 制作了铜-氮化铝-铜的微通道热沉, 可以显著改善热阻层对散热的阻碍。值得注意的是, 氮化铝覆铜板在应用当中, AlN 与 Cu 之间的界面结合至关重要, 界面物相决定了陶瓷与金属铜层间的结合力。氮化铝覆铜板的常规制备工艺包括热压法和直接覆铜法(DBC)。



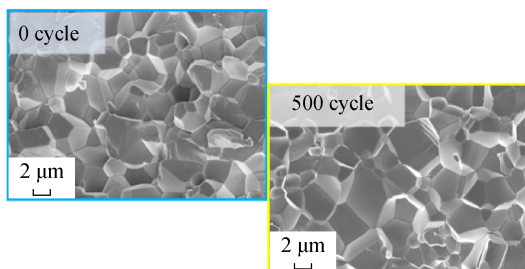
(a) Physical graphs and schematic presentations of AlN bonded copper



(b) Thermal diffusivities and conductivities of aluminum nitrides before and after temperature cycling tests



(c) Schematic diagram of the mechanism of the effect of grain boundary on thermal conductivity



(d) Scanning electron microscope photographs of AlN ceramics before and after temperature cycling tests

图3 氮化铝覆铜基板的应用特性^[1]Fig. 3 Characteristics of copper metallized aluminum nitride substrates^[1]

图4为2种方法制备过程示意图。热压法需要通过磁控溅射法在AlN表面溅射金属层,再引入铜片进行热压。而直接覆铜法需先对AlN陶瓷和Cu片进行预氧化,进而经过热处理键合。翟甜蕾等^[60]在对热压法和直接覆铜法制备的氮化铝覆铜板的结合力的研究中发现,DBC法制备的基板的剥离强度约为热压法的4倍。采用DBC法,Cu与AlN能形成更强的结合力,在严苛服役环境的宇航领域具有更好的应用前景。

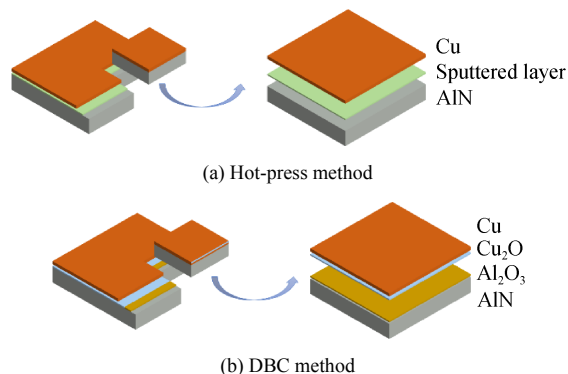


图4 热压法和直接覆铜法制备过程示意图

Fig. 4 Schematic diagrams of preparation procedures using hot-press and DBC method

2.2 封装材料

电子元器件的集成度越来越高,热源增多导致热密度越来越大,因而选用封装体要求具有优异导热性能。高导热AlN作为封装体材料,需要考虑其力学性能和加工工艺;对于共烧基片,需要考虑导体浆料与陶瓷流延片之间热配性。如生产多层氮化铝封装基片时,首先制备AlN生瓷片,进一步在AlN生瓷上丝网印刷金属浆料,多层间经通孔填充浆料进行电信号传输,最后在高温下共烧获得AlN多层共烧基片封装体^[61]。锂离子电池管理系统中,采用氮化铝导热基片来承载金属-氧化物半导体场效应晶体管(MOS管)、二极管、变压器等功率器件,取代导热硅胶片,如图5所示,导热基片的热导率提升了2个数量级,大大提升了系统的散热能力。

另外,也可采用AlN作为金属或者聚合物的增强体制备出封装材料。对于AlN纳米颗粒,用作结构材料的弥散增强相,能有效改善基体材料的热学性能和机械性能。如金属基AlN材料在复合温度下,由于氮化铝的惰性允许复合反应时间延长,从而实现界面的有效调控。AlN填料还可用来调控聚合物的导热率和刚度,降低其热膨胀系数,被看作是取代Al₂O₃和SiO₂用作塑封材料最有前景的填料^[63]。

聚合物基体的导热率只有 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, AlN 作为填料被加入到聚合物基体中可有效提升其导热性能。Bae 等^[64]研究了不同粒径的 AlN 填料对环氧树脂导热性的影响, 结果表明: 导热率随 AlN 颗粒尺寸的增加而增大, 当大尺寸的 AlN 颗粒达到总填充量的 68% 时, 复合材料导热率达到 $7.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。因此为了提升聚合物体系的导热性能, 应该尽可能提升 AlN 弥散相的填充量。Ohashi 等^[65]使用球形 AlN 颗粒作为环氧树脂的填料, 大大提升了环氧树脂的导热性能, 其导热率大于 $8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 应用于电子器件中, 更加适合作为封装树脂, 结构刚度增强, 散热能力大大提升。

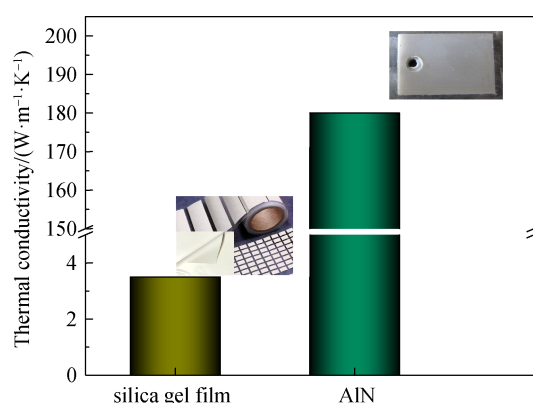


图 5 硅胶片及氮化铝的导热系数^[62]

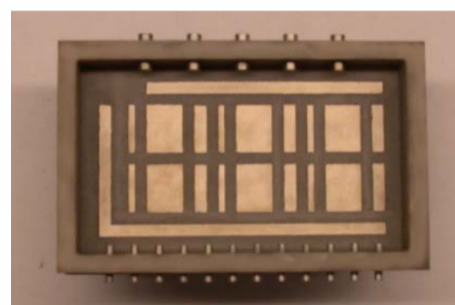
Fig. 5 Thermal conductivities of silica gel films and aluminum nitrides^[62]

2.3 超高温封装材料

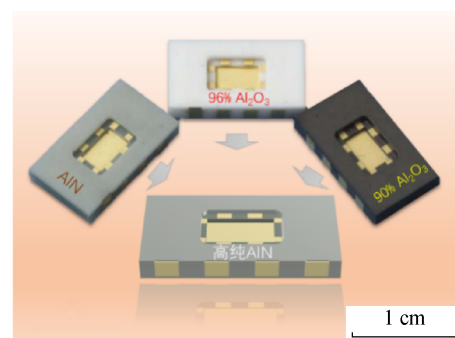
目前市场上的封装技术大多是为硅基微电子器件开发的。然而, 硅基器件仅适用于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下工作, 功率密度限制在 $200 \text{ W}/\text{cm}^2$ 以下。一旦面临高温环境, 传统的封装材料会失效或降解: 塑料在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时熔化、解聚和燃烧; 合金(焊料)在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时迅速熔化或氧化; 此外, 热膨胀不匹配导致的高热应力会导致永久的结构层面的机械故障。AlN 的熔点高达 $2\,500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可用作高温耐热材料。同时, 氮化铝的热膨胀系数(CTE, $4.5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)相对较低, 接近于 Si 及 SiC 的热膨胀系数($4.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), 能够提供更好的热可靠性(与 CTE 为 $7.4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 的氧化铝相比)。因此, 基于氮化铝陶瓷芯片级封装的超高温($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上)微电子器件成为有效方案。Lin 等^[66]采用钎焊、陶瓷金属化等工艺, 成功地制作了 AlN 基高温封装模块(图 6a)。该类型封装器件可以满足高达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度和 $1\,000 \text{ W}/\text{cm}^2$ 功率密度的使用要求。

图 6b 为超高温氮化铝封装微电子器件照片。未

来这些器件能有效解决航空航天发动机控制器和长期金星探测器(超高温星表环境)的应用需求。一些商用氮化铝材料在高温下表现出高介电常数和高介电损耗, 从而导致氮化铝封装的高寄生参数(电阻寄生、电容寄生、电感寄生), 降低电路速度, 改变频率响应。可在氮化铝表面设计涂上玻璃涂层, 然后再进行厚膜金属化的方法, 可在高达 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下显著降低氮化铝封装的寄生效应^[67]。



(a) An AlN packaged module^[67]



(b) Aluminum nitrides for high-temperature electronics

图 6 基于氮化铝陶瓷封装的超高温微电子器件

Fig. 6 Ultra-high-temperature microelectronic devices based on aluminum nitride ceramic packages

2.4 高功率器件平台材料

航天器太阳能电池翼会产生几十千瓦以上的电功率传输至舱体内部, 根据机构选用材料的要求, 功率传输的绝缘材料需具备一定的电绝缘性能及较高的热传导性能, 还需要具有优异的机械承载能力, 因而材料设计方向必须是结构功能一体化材料。选用的材料若体积电阻率小, 则可能会引起电气装置间的绝缘失效, 影响太阳能电池阵的功率传输; 若导热率偏小, 则可能造成装置内部热量逐渐累积而无法传导至散热器, 造成机构内部温度过高, 影响整个机构和电源系统的电传输性能。氮化铝具有大于 $1\times 10^{13} \Omega\cdot\text{cm}$ 的电阻率以及 $190 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上的热导率; 同时, 弯曲强度高达 400 MPa , 模量达到 320 GPa , 硬度达到 15 GPa 以上。图 7a~图 7b 为已选用的氮化铝陶瓷材料的热学、电学及力学性能

图, 非常吻合太阳翼电源系统对高导热、电绝缘和机械承载的需求。图 7c 为氮化铝陶瓷产品选用设计示例。

无线收发系统中, 收发组件(T/R 组件)的固态放大电路已经采用输出功率更高的宽禁带半导体功率器件, 发热密度向上千 W/cm^2 迈进^[68], 因而需要选用高导热材料将内部逐渐累积的热量传导至散热器, 避免组件内部温度过高。在一个真实的高功率射频晶体管中, 只有一部分直流功率用于放大输出, 剩余的功率以热量的形式转移到周围环境和半导体材料本身。这导致晶体管通道漏极侧局部温度的升高, 从而恶化迁移率、饱和速度等电子特性, 限制

了晶体管的最大输出功率。因此, 对于高功率射频平台来说, 有效地将热量从有源区域的通道中传导出去意义重大。在高导热宽禁带的氮化物半导体材料中, AlN 的导热系数为 $320 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高于单晶 GaN 的 $230 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。采用 Debye 近似的密度错配模型计算理论热边界电阻(TBR)如图 8a 所示, 可以看出, 在热传导方面, 氮化铝比氮化镓的 TBR 更低, 更具有传热优势。模型设计中, 选用 SiC 作为衬底材料, SiC 具有约 $420 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的高导热率, 是目前热管理的首选衬底。单晶金刚石和立方氮化硼(c-BN)具有最高的热传导率, 研究人员正在努力将它们整合为热扩散层^[69]。

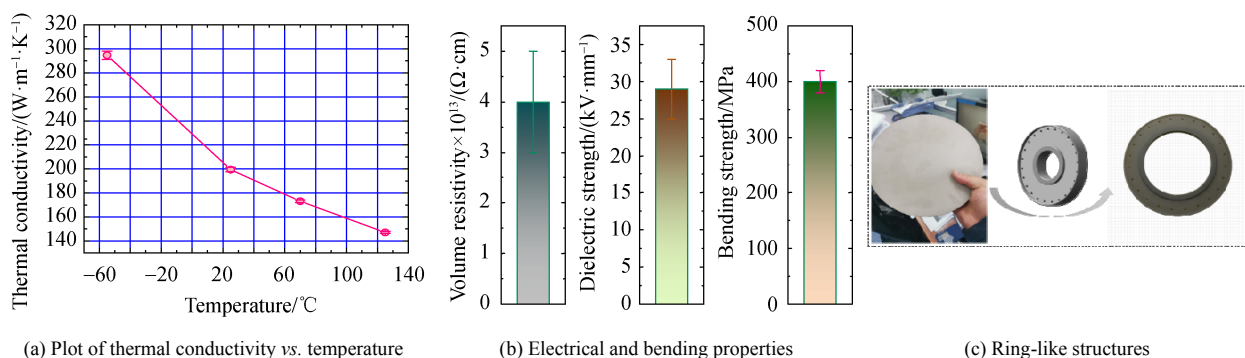


图 7 氮化铝陶瓷的性能及产品选用结构设计示例

Fig. 7 Performances of aluminum nitride ceramics and an example of construct design for products

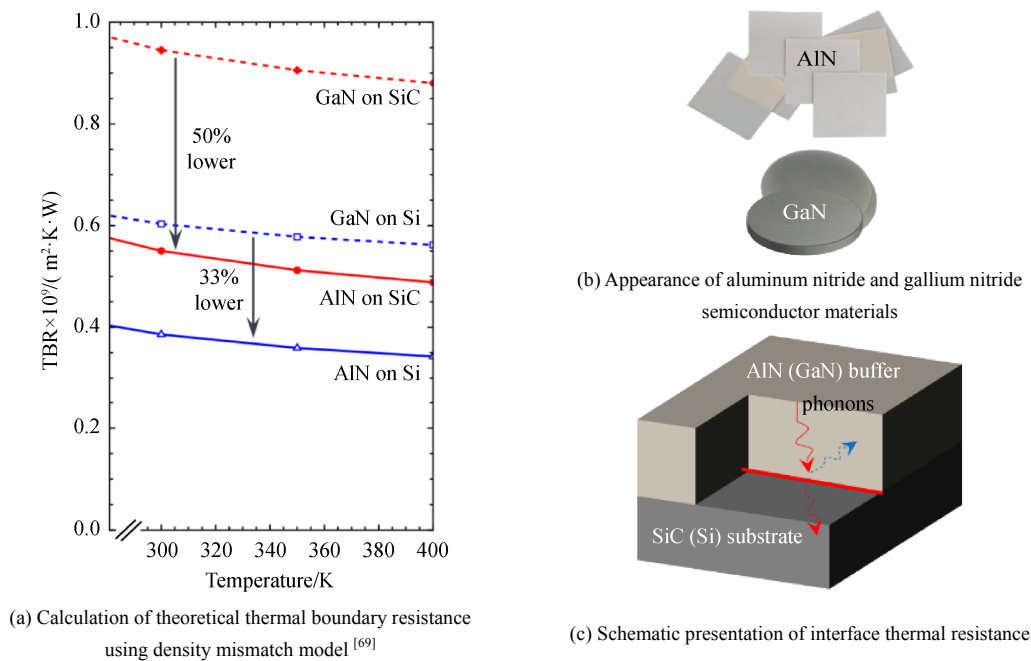


图 8 高功率器件中半导体材料的选用及热阻分析^[69]

Fig. 8 Selection of semiconductor materials and thermal boundary resistance analysis for high power devices^[69]

2.5 高频器件材料

氮化铝成为替代微波管中传统高纯氧化铝陶瓷和有毒氧化铍陶瓷的有力材料, 可以用作微波管的

集电极、夹极和能量传输窗口^[70]。微波窗口用来传输高频能量, 因此其介电损耗必须尽可能小, 而氮化铝的介电损耗可低至 1×10^{-4} , 当窗口热量过高时,

氮化铝窗口首先将器件内部振荡的电磁能量输出到波导系统, 有效保证器件的安全性。

星载加速度计、陀螺仪、振荡器、滤波器可设计使用氮化铝谐振器。氮化铝作为器件的结构层可耐高温, 具有高电阻率、高击穿电压强度和低介电损耗, 并且可以得到高品质因数、高频机电耦合系数。目前, 已开发出多种类氮化铝谐振器: 轮廓模微机电系统(MEMS)谐振器^[71]、二维模谐振器^[72]、光机谐振器^[73]、体声谐振器^[74]等。

2.6 薄膜材料

AlN 薄膜材料是一种性能良好的压电材料, 具有 C 轴结晶取向, 在高温下有良好的热稳定性和压电性, 能在接近 1 200 °C 的高温环境下工作, 以满足在高温恶劣环境下工作的要求。AlN 薄膜可在微模块、传感器、集成电路和有源元件、MEMS 中获得应用。基于氮化铝薄膜高温压力传感器应用在航天器的飞行控制中。氮化铝薄膜生产工艺不同于体相材料, 可采用很多方法, 例如金属有机物化学气相沉积 (MOCVD)^[75]、分子束外延(MBE)^[76]、激光脉冲沉积(PLD)^[77]以及磁控溅射(RMS)^[78]等。氮化铝基 MEMS 谐振器由于具有体积小、高质量因数和高频率、低电阻、与集成电路(IC)技术兼容、能够将多频率器件集成在一个芯片上等优点而成为一种具

有发展前景的器件。氮化铝 MEMS 谐振器被成功应用于航天导航系统及控制系统。

在电路设计中, 二极管出现高热阻值, 一个有效的解决方案是在设计中加入散热片。研究人员使用氮化铝多晶薄膜作为散热片, 且它与硅技术完全兼容^[79]。散热片靠近设备, 具有良好的导热性和电气绝缘性。

2.7 光电器件材料

以往, 硅基集成光子学能够为功能器件提供有效解决方案, 并且其制造工艺与成熟的互补式金属氧化物半导体(CMOS)制造技术兼容。然而, 硅基材料存在诸多限制: 仅 1.1 eV 的间接带隙^[80]、大于 1.1 μm 的透明波长, 以及不显著的二阶非线性光学特性。氮化铝作为 CMOS 兼容材料, 可以克服这些限制。它具有 6.2 eV 的宽带隙、从紫外到中红外宽的透明波长, 以及显著的二阶非线性光学效应^[81]。此外, 它还表现出压电和热电效应^[82-84], 这使得它在光学机械设备和热电光电探测器中具有广阔的应用潜力。

图 9 为氮化铝的优势特性及其在光学、光电、热光电等光子学集成功能器件中的应用。Li 等^[85]也总结了 AlN 在耦合器、波导、谐振器等线性光学器件, 光机设备, 发射器, 光电探测器, 超构表面和非线性光学设备中的应用情况。

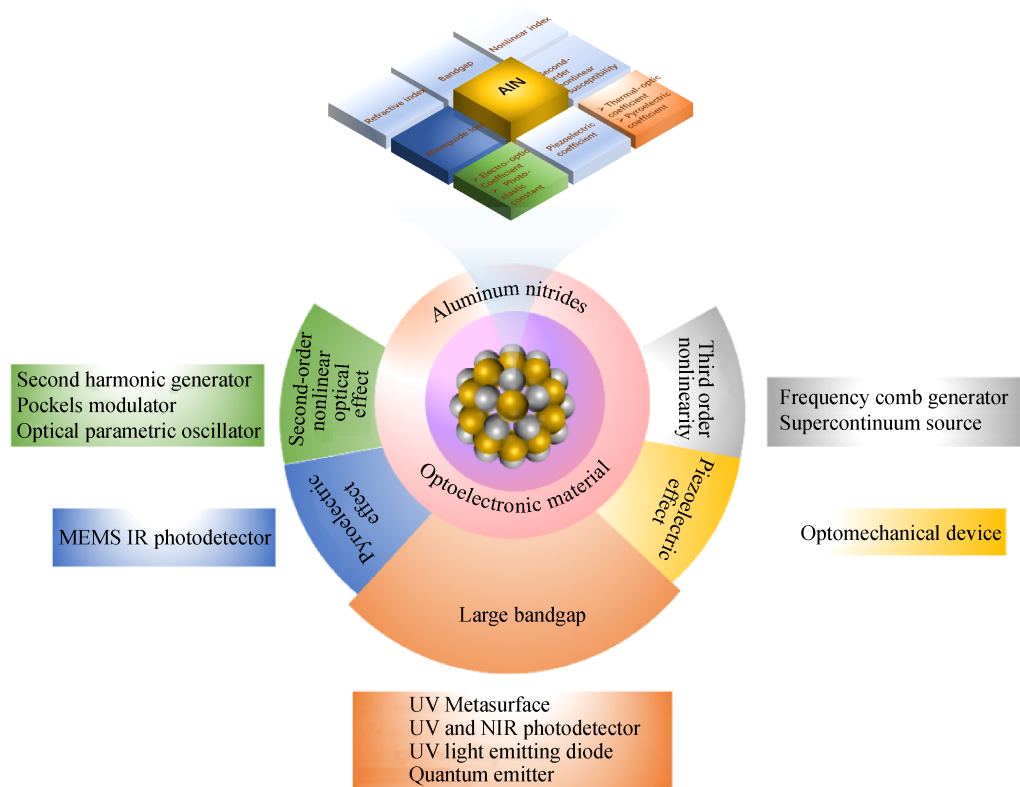


图 9 氮化铝基集成光子学概述: 材料、特性和功能设备^[85]

Fig. 9 Overview of AlN-based integrated photonics: the material, properties, and functional devices^[85]

3 应用挑战

宇航器件对电子功能陶瓷选用的高要求,促使研究人员持续关注材料结构成分的调控,不断开展结构细晶化、功能一体化、高频低损耗化的氮化铝陶瓷攻关。尤其是,随着宇航器件对承载、导热、电绝缘等结构功能一体化需求的提升,兼具力、热、电性能的 AlN 陶瓷将成为新型应用材料,有望成为新一代空间大功率器件基板、高温封装体、高密度半导体平台 and 高温高频高功率电子器件的潜力材料。但是宇航器件所选用的材料及其所面临的飞行环境都是独特的,所用材料除必须满足任务的基本性能要求外,还必须具备耐受空间环境考验的性能稳定性。空间环境的各个要素或多个要素协同地对材料产生影响,导致材料性能退化直至失效。因此,宇航器件材料的设计师不仅仅要考虑材料预期中的基本性能和特殊使用性能,还必须周全考虑空间环境效应带来的材料性能变化影响。基于氮化铝目前在宇航器件中的应用情况,讨论了以下应用挑战及启发。

3.1 发挥氮化铝性能优势,开展先进陶瓷的选用设计和攻关

1) 基本属性。选用轻质材料是器件结构设计选用材料的一个基本原则。AlN 陶瓷材料的理论密度为 3.26 g/cm^3 ,其性能与密度有直接关系,应在性能可接受的范围内,合理调控 AlN 的密度,尽量提升其纯度。从航天器的轻量化要求考虑,AlN 陶瓷材料的比重处于塑料与金属之间,与铝合金接近。对于 AlN 陶瓷材料的选用,必须综合考虑质量与性能,权衡利弊,合理选择。

2) 功能特性。AlN 具有高的抗弯强度和弹性模量,基本能满足空间应用中选用高模高强材料的力学承载要求。优异的导热性能是 AlN 陶瓷材料的优势,也是其最为突出的一项性能。从航天器热控要求出发,选用导热性能优异的 AlN 陶瓷可很好地满足电子产品的散热要求。作为基板、封装材料时,由于 AlN 陶瓷的线膨胀系数较小且具有与 Si、GaAs 材料相近的线膨胀系数,能满足宇航器件尺寸稳定性和匹配性的要求。从承载电压要求,实现大功率功能出发,AlN 陶瓷材料具有高的电阻率及击穿电压,能很好地满足航天电子产品对材料电绝缘性能的要求。AlN 陶瓷介电损耗低,能有效地满足高频器件的应用需求。另外,在载人航天工程中,从安全要求出发,要求使用无毒的材料,相对于 BeO 材

料,AlN 材料完全无毒。

未来,进一步开展氮化铝先进陶瓷的研制攻关和工程化攻关,合理选用设计,发挥氮化铝性能优势,可为高技术、高可靠性宇航器件提供优选电子陶瓷材料。

3.2 关注氮化铝的亲氧活性及晶格散射效应,全面掌握氮化铝的应用特性

1) 氧环境氧化。一般认为 AlN 是很稳定的,但与氧具有很强的化学亲和性。在轨应用时,尤其处于低轨原子氧环境,很容易被氧化^[86],甚至在常温时,AlN 会与氧反应形成非晶型的 Al_2O_3 表面层。空间高温会加速氧化过程。虽然 Al_2O_3 具有保护作用,能阻止 AlN 与氧接触,防止其进一步被氧化,但是氧化层的存在导致本体材料性能的退化,降低 AlN 陶瓷使用的可靠性。

2) 水解氧化。当环境含水量大时,AlN 可与水羟基反应形成氢氧化铝,表面形成 Al_2O_3 层,晶格溶入氧,导致导热性能退化,也使物理、化学性能等综合性能受损,给其应用造成影响^[87]。

3) 晶格散射效应。阳离子杂质对氮化铝陶瓷导热系数有很大的影响,阳离子元素溶解在 AlN 晶格中会导致热导率的下降。

烧结氮化铝的热导率取决于晶粒中残余氧含量,努力实现高导热性的关键在于从 AlN 晶格中还原氧杂质;同时,建议用低杂质的氮化铝粉末烧结制备氮化铝陶瓷。在应用当中,需要关注残余氧含量和杂质的控制。

3.3 积累氮化铝的宇航环境耐受性评估数据,推动高性能陶瓷的广泛应用

航天器经受的环境包括地面环境和空间环境,因此 AlN 材料应用于宇航器件时,不仅需要承受与地面使用 AlN 相同的制备工艺、测试、存储环境,还必须能够承受发射和在轨服役的特殊环境的考验。

1) 地面环境耐受性。地面严苛的环境主要包括湿热环境、盐雾环境。AlN 陶瓷材料具有优异的耐热性能及抗热震性能,能保持冷热环境下的性能稳定性,同时能适应组装器件过程中的装配工艺温度环境。地面环境中一般含有一定量的水分,生产和使用 AlN 陶瓷材料必须考虑环境中的水分控制。在湿热条件下,非致密氮化铝会吸入一定的水分,加上高温作用,可能会发生 AlN 材料的水解,因此在使用时需做好防护。另外由于航天器在发射场可能面临独特的盐雾环境,选用 AlN 陶瓷材料应周全考

核其盐雾环境适应性, 避免盐雾环境下发生卤素离子的直接腐蚀或者电化学腐蚀。

2) 空间环境耐受性。尽管 AlN 材料可能遭受的空间环境因航天任务的不同而不同, 但总结起来, 空间环境因素主要包括: 辐射、振动、极限温度、热循环、原子氧、真空、微流星体及空间碎片等。这些因素会单独或协同地对 AlN 造成影响。

(1) 辐射因素影响。已有研究者开展了辐射对 AlN 材料的作用和机制。比如, Asmat Ullah 等^[88]使用四探针法、Fourier 变换红外光谱和 X 射线衍射对氮化铝薄膜离子辐照前后的结构、电学和光学特性进行表征, 来研究辐照引起的缺陷。基于研究结果发现辐照影响了薄膜的结晶度、电阻率和光学性能。此外, 辐射一般能使聚合物材料的分子结构发生变化^[89], 因此, 在选用聚合物基 AlN 复合材料时, 需考虑粒子辐射后其性能的恶化程度。

(2) 力学振动因素影响。对于宇航器件中的 AlN 陶瓷材料, 虽然振动不是一个严重影响其使用寿命的因素, 但如果是长期的振动, 则应考虑 AlN 陶瓷材料的脆性导致的疲劳开裂。

(3) 极温影响。AlN 陶瓷应用于航天器产品时, 特别是应用于航天器表面或者舱外器件时, 因直接暴露在极温条件下, 可能会出现微裂纹导致破裂, 则必须考虑其抗热震性及高低温耐受性; 在高低温交替的环境, 热膨胀系数若与本体器件不匹配, 则会产生弯曲、开裂、脱离本体等, 热匹配是其使用时应特别考虑的考核项目。

(4) 原子氧影响。在低轨运行时, 环境中存在大量的原子氧^[90], AlN 材料对氧敏感, 与氧反应生成界面氧化物, 使其性能退化, 如果是直接暴露表面的 AlN 材料, 必须考虑原子氧的影响, 低轨暴露使用时应注意防护或者严格限制选用。

(5) 真空影响。真空环境中, 聚合物基体往往会由于溶剂脱气, 影响与 AlN 的相界面^[91]。

(6) 微流星体及空间碎片影响。随着世界各国航天事业的迅速发展, 各国航天器不断增多, 产生了越来越多的太空垃圾, 加上自然形成的微流星体, 构成微流星体及空间碎片。受到极高速或者超高速的空间碎片的冲击, AlN 材料表面可能会形成物理损伤, 也可能造成表面的侵蚀^[92]。

通常情况下, 以上空间环境因素并不是单独存在的, 而是同时对航天器(材料)产生影响, 当多个空间环境因素对材料产生协同作用时, 会加速材料性能的退化。在选用 AlN 陶瓷材料时, 还必须综合

考虑各个环境因素对其产生的影响。

4 展望

经过不断的尝试和深入研究, 目前我国在 AlN 的粉体合成方法、AlN 陶瓷低温烧结制备技术等方面都有了长足的进步, AlN 陶瓷的宇航应用也取得了全面的发展; 但与世界先进国家相比, 中国在高性能氮化铝粉末及烧结陶瓷的生产制备等基础技术研究和工程化攻关方面仍有较大的差距。在 AlN 新产品开发过程中, 研究 AlN 粉体的低温合成工艺仍是未来努力的方向, 烧结氮化铝的高纯化和致密化依然是重点。考虑到材料优异的功能特性, AlN 陶瓷在宇航器件的应用中取得了全面的发展, 可用作覆铜基板材料、电子封装材料、超高温器件封装材料、高功率器件平台材料、高频器件材料、传感器薄膜材料、光学电子器件材料、涂层及功能增强材料。

本工作总结了氮化铝的基础研究和宇航工程化攻关相结合的进展情况, 为航天器设计师对高性能电子陶瓷的选用提供参考和建议。当然, 探索 AlN 陶瓷在宇航器件中的应用潜力, 还需要全面考核 AlN 的空间环境适应性, 更待进一步加强对氮化铝材料和工艺与宇航器件的贯通性、结合性、兼容性的系统研究。随着对 AlN 陶瓷更加深入的探讨, 有助于实现高性能 AlN 材料在航天领域的广泛应用。

参考文献:

- [1] 何端鹏, 高鸿, 张静静, 等. 氮化铝覆铜板在空间热场下热学性能的模拟仿真及实验验证[J]. 无机材料学报, 2019, 34(9): 947-952.
HE Duanpeng, GAO Hong, ZHANG Jingjing, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2019, 34(9): 947-952.
- [2] CHEN H, GINZBURG V V, YANG J, et al. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. Prog Polym Sci, 2016, 59: 41-85.
- [3] SHAHIL K M F, BALANDIN A A. Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials[J]. Nano Lett, 2012, 12(2): 861-867.
- [4] ZHAO L, YAN L, WEI C, et al. Synergistic enhanced thermal conductivity of epoxy composites with boron nitride nanosheets and microspheres[J]. J Phys Chem C, 2020, 124(23): 12723-12733.
- [5] HONG J P, YOON S W, HWANG T, et al. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers[J]. Thermochim Acta, 2012, 537: 70-75.
- [6] MOORE A L, SHI L. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. Mater Today, 2014, 17(4): 163-174.
- [7] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, et al. A strategy for fabricating textured silicon nitride with enhanced thermal conductivity[J]. J Eur

- Ceram Soc, 2014, 34(10): 2585–2589.
- [8] FATTAHI M, VAFERI K, VAJDI M, et al. Aluminum nitride as an alternative ceramic for fabrication of microchannel heat exchangers: a numerical study[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 11647–11657.
- [9] INYUSHKIN A V, TALDENKOV A N, CHERNODUBOV D A, et al. On the thermal conductivity of single crystal AlN[J]. *J Appl Phys*, 2020, 127(20): 205109.
- [10] 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[J]. *材料导报*, 2008, 22(11): 16–20.
ZHANG Zaosheng, LU Zhenya, CHEN Zhiwu. *Mater Rev(in Chinese)*, 2008, 22(11): 16–20.
- [11] VAED K, FLORKEY J, AKBAR S A, et al. An additive micromolding approach for the development of micromachined ceramic substrates for RF applications[J]. *J Microelectromech S*, 2004, 13(3): 514–525.
- [12] GORBUNOVA M A, SHEIN I R, MAKURIN Y N, et al. Electronic and magnetic properties of beryllium oxide with 3d impurities from first-principles calculations[J]. *Phys B-Condensed Matter*, 2007, 400(1-2): 47–52.
- [13] GASKINS J T, HOPKINS P E, MERRILL D R, et al. Investigation and review of the thermal, mechanical, electrical, optical, and structural properties of atomic layer deposited high-k dielectrics: beryllium oxide, aluminum oxide, hafnium oxide, and aluminum nitride[J]. *ECS J Solid State Sc*, 2017, 6(10): N189.
- [14] JUNG W S, AHN S K. Synthesis of aluminium nitride by the reaction of aluminium sulfide with ammonia[J]. *Mater Lett*, 2000, 43: 53–56.
- [15] LONG G, FOSTER L M. Aluminum nitride, a refractory for aluminum to 2000° C[J]. *J Am Ceram Soc*, 1959, 42(2): 53–59.
- [16] MOLIAN R, SHROTRIYA P, MOLIAN P. Thermal stress fracture mode of CO₂ laser cutting of aluminum nitride[J]. *Int J Adv Manuf Tech*, 2008, 39(7/8): 725–733.
- [17] ZEMAN O E O, MOUDRAKOVSKI I L, HARTMANN C, et al. Local electronic structure in AlN studied by single-crystal ²⁷Al and ¹⁴N NMR and DFT calculations[J]. *Molecules*, 2020, 25(3): 469.
- [18] KIM K I, CHOI S C, KIM J H, et al. Synthesis and characterization of high-purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma[J]. *Ceram int*, 2014, 40(6): 8117–8123.
- [19] KIM K I, CHOI S C, HAN K S, et al. Synthesis of high purity aluminum nitride nanopowder by RF induction thermal plasma[J]. *J Kor Cryst Growth C*, 2014, 24(1): 1–7.
- [20] OGNJANOVIĆ S M, WINTERER M. Optimizing particle characteristics of nanocrystalline aluminum nitride[J]. *Powder Technol*, 2018, 326: 488–497.
- [21] ELAGIN A A, BEKETOV A R, BARANOV M V, et al. Aluminum nitride. preparation methods[J]. *Refract Ind Ceram*, 2013, 53(6): 395–403.
- [22] FU L, QIAO L, ZHENG J W, et al. Phase, microstructure and sintering of aluminum nitride powder by the carbothermal reduction-nitridation process with Y₂O₃ addition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1170–1178.
- [23] A SHISHKIN R, A ELAGIN A, S MAYOROVA E, et al. The advanced aluminum nitride synthesis methods and its applications: patent review[J]. *Recent Pat Nanotech*, 2016, 10(2): 146–156.
- [24] KAMESHIMA Y, IRIE M, YASUMORI A, et al. Low temperature synthesis of AlN by addition of various Li-salts[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(15–16): 3801–6.
- [25] RADWAN M, BAHGAT M. A modified direct nitridation method for formation of nano-AlN whiskers[J]. *J Mater Process Tech*, 2007, 181(1-3): 99–105.
- [26] ZAKORZHEVSKII V V, BOROVINSKAYA I P. Combustion synthesis of submicron AlN particles[J]. *Inorg Mater*, 2015, 51(6): 566–571.
- [27] SHAHIEN M, YAMADA M, YASUI T, et al. Cubic aluminum nitride coating through atmospheric reactive plasma nitriding[J]. *J Therm Spray Technol*, 2010, 19(3): 635–641.
- [28] LIU Z J, YANG D Z, WANG W C, et al. Effect of different precursors on synthesized AlN by plasma-assisted ball milling[J]. *Mater Manuf Process*, 2016, 31(12): 1583–1588.
- [29] KIM K. Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge[J]. *J Cryst Growth*, 2005, 283(3/4): 540–546.
- [30] ERWIN S C, LYONS J L. Atomic layer epitaxy of aluminum nitride: Unraveling the connection between hydrogen plasma and carbon contamination[J]. *ACS Appl Mater Interf*, 2018, 10(23): 20142–20149.
- [31] HE Q, QIN M, HUANG M, et al. Synthesis of highly sinterable AlN nanopowders through sol-gel route by reduction-nitridation in ammonia[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(12): 14568–14575.
- [32] GHOSH CHAUDHURI M, BASU J, DAS G C, et al. A novel method of synthesis of nanostructured aluminum nitride through sol-gel route by in situ generation of nitrogen[J]. *J Am Ceram Soc*, 2013, 96(2): 385–390.
- [33] SHANG Q, WANG Z, LI J, et al. Gel-tape-casting of aluminum nitride ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2017, 6(1): 67–72.
- [34] CHIKAMI H, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, et al. Kinetics of microwave synthesis of AlN by carbothermal-reduction-nitridation at low temperature[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(11): 4905–4910.
- [35] LI C H, KAO L H, CHEN M J, et al. Rapid preparation of aluminum nitride powders by using microwave plasma[J]. *J Alloy Compd*, 2012, 542: 78–84.
- [36] ZENG X, QIAN D, LI W, et al. Effects of additive on the microwave synthesis of AlN powder[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(10): 3289–3292.
- [37] XU G. Unique high temperature microwave sintering of aluminum nitride based ceramics with high thermal conductivity[M]. University of Maryland, College Park, 2002.
- [38] CHOI H S, IM H N, KIM Y M, et al. Structural, thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics with CeO₂ as a sintering aid[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(10): 11519–11524.
- [39] XIONG Y, WANG H, FU Z. Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF₂ additive[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(11): 2199–2205.
- [40] FU C L, WU S H, CHENG Y L, et al. Effect of silicon compounds on the properties of pressureless sintered aluminum nitride[J]. *Key Eng*

- Mater, 2014, 602-603: 565-569.
- [41] LI Q, WANG Z, WU C, et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum nitride co-doped with cerium oxide *via* hot-pressing sintering[J]. J Alloy Compd, 2015, 640: 275-279.
- [42] LIANG A, LIU C, BRANICIO P S. Hot-press sintering of aluminum nitride nanoceramics[J]. Phys Rev Mater, 2021, 5(9): 096001.
- [43] MOLISANI A L, GOLDENSTEIN H, YOSHIMURA H N. The role of CaO additive on sintering of aluminum nitride ceramics[J]. Ceram Int, 2017, 43(18): 16972-16979.
- [44] CHENG J, AGRAWAL D, ZHANG Y, et al. Development of translucent aluminum nitride (AlN) using microwave sintering process[J]. J electroceram, 2002, 9(1): 67-71.
- [45] OGHBAEI M, MIRZAEI O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications[J]. J Alloy Compd, 2010, 494(1-2): 175-189.
- [46] CHIKAMI H, FUKUSHIMA J, HAYASHI Y, et al. Low-temperature synthesis of aluminum nitride from transition alumina by microwave processing[J]. J Am Ceram Soc, 2016, 99(11): 3540-3545.
- [47] KOBAYASHI R, OH-ISHI K, TU R, et al. Sintering behavior, microstructure, and thermal conductivity of dense AlN ceramics processed by spark plasma sintering with Y_2O_3 -CaO-B additives[J]. Ceram Int, 2015, 41(1): 1897-1901.
- [48] BASKUT S, CINAR A, TURAN S. Directional properties and microstructures of spark plasma sintered aluminum nitride containing graphene platelets[J]. J Eur Ceram Soc, 2017, 37(12): 3759-3772.
- [49] HAUSSENE F J M. Review of the Synthesis Methods for AlN[J]. Mater Manuf Process, 1995, 10(4): 717-755.
- [50] JARRIGE J, LECOMPTE J P, MULLOT J, et al. Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminum nitride ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 1997, 17: 1891-1895.
- [51] HOQUE M S B, KOH Y R, BRAUN J L, et al. High in-plane thermal conductivity of aluminum nitride thin films[J]. ACS Nano, 2021. DOI: 10.1021/acsnano.0c09915
- [52] HSIEH C Y, LIN C N, CHUNG S L, et al. Microwave sintering of AlN powder synthesized by a SHS method[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(1): 343-350.
- [53] KUME S, YASUOKA M, LEE S K, et al. Dielectric and thermal properties of AlN ceramics[J]. J Eur Ceram Soc, 2007, 27(8/9): 2967-2971.
- [54] GONZALEZ M, IBARRA A. The dielectric behaviour of commercial polycrystalline aluminium nitride[J]. Diam Relat Mater, 2000, 9: 467-471.
- [55] HE X, SHI L, GUO Y, et al. Study on microstructure and dielectric properties of aluminum nitride ceramics[J]. Mater Charact, 2015, 106: 404-410.
- [56] NIE G, SHENG P, LI Y, et al. Enhanced mechanical and thermal properties of AlN ceramics *via* a chemical precipitation process[J]. Int J Appl Ceram Tec, 2021, 18(4): 1255-1268.
- [57] CHEN F, JIA M, SHE Y, et al. Mechanical behavior of AlN/Mo functionally graded materials with various compositional structures[J]. J Alloy Compd, 2020, 816: 152512.
- [58] XU F M, ZHANG Z J, SHI X L, et al. Effects of adding yttrium nitrate on the mechanical properties of hot-pressed AlN ceramics[J]. J Alloy Compd, 2011, 509(35): 8688-8691.
- [59] SHARAR D J, JANKOWSKI N R, MORGAN B. Thermal performance of a Direct-Bond-Copper Aluminum Nitride manifold-microchannel cooler[C]//26th Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium (SEMI-THERM). Santa Clara, CA USA, 2010: 68-73.
- [60] 翟甜蕾, 林国安, 姚波, 等. AlN/Cu复合导热基板的界面结合特性及显微结构[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(7): 1037-1042.
- ZHAI Tianlei, LIN Guoan, YAO Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(7): 1037-1042.
- [61] 郑远, 吴健, 钱峰, 等. 基于氮化铝技术的表贴型微波封装[J]. 固体电子学与进展, 2012, 32(6): 584-589.
- ZHEN Yuan, WU Jian, QIAN Feng, et al. Res Prog SSE(in Chinese), 2012, 32(6): 584-589.
- [62] WANG Q, GAO W, XIE Z. Highly thermally conductive room-temperature-vulcanized silicone rubber and silicone grease[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(9): 2397-2399.
- [63] SHI Z, RADWAN M, KIRIHARA S, et al. Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with three-dimensional brushlike AlN nanowhiskers[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(22): 224104.
- [64] BAE J W, KIM W, CHO S H. The properties of AlN-filled epoxy molding compounds by the effects of filler size distribution[J]. J Mater Sci, 2000, 35: 5907-5913.
- [65] OHASHI M, KAWAKAMI S, YOKOGAWA Y, et al. Spherical aluminum nitride fillers for heat-conducting plastic packages[J]. J Am Ceram Soc, 2005, 88(9): 2615-2618.
- [66] LIN Z, YOON R J. An AlN-based high temperature package for SiC devices: Materials and processing[C]//Proceedings. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces. Irvine, CA, USA, 2005: 156-159.
- [67] CHEN L Y, HUNTER G W, NEUDECK P G, et al. Packaging technologies for high temperature electronics and sensors[C]//Joint Conference on 67th Machinery Failure Prevention Technology, MFPT 2013 and 59th International Society of Automation. Cleveland, Ohio, USA, 2013:3.
- [68] 严光能, 邓先友, 林金堵. 高导热氮化铝基板在航空工业的应用研究[J]. 印制电路信息, 2017, 25(10): 32-37.
- YAN Guangneng, DENG Xianyou, LIN Jindu. Printed Circuit Inform (in Chinese), 2017, 25(10): 32-37.
- [69] SWARTZ E T, POHL R O. Thermal boundary resistance[J]. Rev Mod Phys, 1989, 61(3): 605.
- [70] YAN-LING Y, IN-PING L. Research on high thermal conductivity and low loss tangent aluminum nitride ceramics[C]//2019 International Vacuum Electronics Conference (IVEC). Busan, Korea (South), 2019: 1-2.
- [71] TAZZOLI A, RINALDI M, PIAZZA G. Ovenized high frequency oscillators based on aluminum nitride contour-mode MEMS resonators[C]//2011 International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA, 2011: 20.2. 1-20.2. 4.

- [72] CASSELLA C, OLIVA N, SOON J, et al. Super High frequency aluminum nitride two-dimensional-mode resonators with k_t^2 exceeding 4.9%[J]. IEEE Microw Wirel Co, 2017, 27(2): 105–107.
- [73] XIONG C, SUN X, FONG K Y, et al. Integrated high frequency aluminum nitride optomechanical resonators[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(17): 171111.
- [74] LIU Y, CAI Y, ZHANG Y, et al. Materials, design, and characteristics of bulk acoustic wave resonator: a review[J]. Micromachines, 2020, 11(7): 630.
- [75] JONES A C, RUSHWORTH S A, HOULTON D J, et al. Deposition of aluminum nitride thin films by MOCVD from the trimethylaluminum–ammonia adduct[J]. Chem Vapor Depos, 1996, 2(1): 5–8.
- [76] OHTA J, FUJIOKA H, SUMIYA M, et al. Epitaxial growth of AlN on (La, Sr) (Al, Ta) O₃ substrate by laser MBE[J]. J Cryst Growth, 2001, 225(1): 73–78.
- [77] VISPUTE R D, WU H, NARAYAN J. High quality epitaxial aluminum nitride layers on sapphire by pulsed laser deposition[J]. Appl Phys Lett, 1995, 67(11): 1549–1551.
- [78] BARSHILIA H C, DEEPTHI B, RAJAM K S. Growth and characterization of aluminum nitride coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(12): 4168–4174.
- [79] LA SPINA L, IBORRA E, SCHELLEVIS H, et al. Aluminum nitride for heatspreading in RF IC's[J]. Solid-State Electron, 2008, 52(9): 1359–1363.
- [80] KITTEL C, Introduction to Solid State Physics, 8th ed[M]. New York, John Wiley & Sons, 2004.
- [81] PERNICE W H P, XIONG C, SCHUCK C, et al. Second harmonic generation in phase matched aluminum nitride waveguides and micro-ring resonators[J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(22): 223501.
- [82] SUN C, SOON B W, ZHU Y, et al. Methods for improving electromechanical coupling coefficient in two dimensional electric field excited AlN Lamb wave resonators[J]. Appl Phys Lett, 2015, 106(25): 253502.
- [83] SOHN D B, KIM S, BAHL G. Time-reversal symmetry breaking with acoustic pumping of nanophotonic circuits[J]. Nat Photonics, 2018, 12(2): 91–97.
- [84] NG D K T, ZHANG T, SIOW L Y, et al. A functional CMOS compatible MEMS pyroelectric detector using 12%-doped scandium aluminum nitride[J]. Appl Phys Lett, 2020, 117(18): 183506.
- [85] LI N, HO C P, ZHU S, et al. Aluminum nitride integrated photonics: a review[J]. Nanophotonics, 2021, 10(9): 2347–2387.
- [86] HUANG M R S, ERNI R, LIU C P. Influence of surface oxidation on the valence electron energy-loss spectrum of wurtzite aluminum nitride[J]. Appl Phys Lett, 2013, 102(6): 061902.
- [87] WANG Q, OLHERO S M, FERREIRA J M F, et al. Hydrolysis control of AlN powders for the aqueous processing of spherical AlN granules[J]. J Am Ceram Soc, 2013, 96(5): 1383–1389.
- [88] ULLAH A, USMAN M, QINGYU W, et al. Structural, electrical and optical characterizations of yttrium doped aluminum nitride thin films before and after ions irradiation[J]. Opt Mater, 2021, 116: 111097.
- [89] NOVIKOV L S, MILEEV V N, VORONINA E N, et al. Radiation effects on spacecraft materials[J]. J Surf Invest-X-Ray, 2009, 3(2): 199–214.
- [90] SAMWEL S W. Low earth orbital atomic oxygen erosion effect on spacecraft materials[J]. Space Res J, 2014, 7(1): 1–13.
- [91] FAYAZBAKHS K, ABEDIAN A. Materials selection for applications in space environment considering outgassing phenomenon[J]. Adv Space Res, 2010, 45(6): 741–749.
- [92] GROSSMAN E, GOUZMAN I, VERKER R. Debris/micrometeoroid impacts and synergistic effects on spacecraft materials[J]. MRS Bull, 2010: 3541–3547.