

放电等离子体烧结结合高温热处理制备高强高导热氮化硅陶瓷

李 涛, 张 博, 魏智磊, 邓 康, 史忠旗

(西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘 要: 采用放电等离子体烧结(SPS)结合高温热处理工艺, 以 α - Si_3N_4 为主要原料、 MgSiN_2 和 Y_2O_3 为复合烧结助剂制备出兼具高强度和高导热性能的 Si_3N_4 陶瓷, 研究了 SPS 温度对 Si_3N_4 陶瓷致密化过程和热导率的影响, 并分析了高温热处理温度对 Si_3N_4 陶瓷微观结构和性能的影响。结果表明, Si_3N_4 陶瓷的致密度和热导率随着 SPS 温度的升高而提高, 在 1600 °C 保温 5 min 即可制备出致密度约为 99% 的 Si_3N_4 陶瓷样品。对其进行高温热处理发现, 样品的热导率随着热处理温度的升高而提高, 抗弯强度则与之相反。经 1800 °C 热处理的样品, 热导率为 $57.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相较未经热处理的样品提升了 13.27%, 同时抗弯强度仍保持在 743 MPa 的较高水平。

关键词: 氮化硅; 放电等离子体烧结; 高温热处理; 热导率; 抗弯强度

中图分类号: TB321 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)09-2934-08

网络出版时间: 2024-08-30



随着功率器件向大功率、高集成度方向快速发展, 芯片在工作过程中产生的热量骤增, 这些热量如不能及时散除, 将严重影响芯片的工作可靠性, 甚至造成器件的失效^[1]。为保证高功率器件的稳定性和可靠性, 电子封装行业对功率器件封装用陶瓷基板的散热能力和力学性能提出了更高的要求^[2]。

Si_3N_4 陶瓷具有绝缘性好、热膨胀系数低、化学稳定性高等优异性能, 特别是其单晶的理论热导率高达 $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是商用 Al_2O_3 陶瓷基板的 10 倍以上, 同时其抗弯强度是 AlN 陶瓷基板的 2 倍以上。基于上述优异特性, Si_3N_4 陶瓷成为国内外公认的最具发展潜力的新一代陶瓷基板材料^[3]。 Si_3N_4 陶瓷基板在使用过程中需要兼具高导热和高强度的特性。使用常规方法(如无压烧结)制备的 Si_3N_4 陶瓷虽然能够保证较高强度, 但是热导率却较低, 一般不超过 $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[4], 主要原因是 Si_3N_4 的晶格缺陷(杂质原子、空穴和位错等)和低导热晶间相阻碍了声子的有效传输^[5-7]。为了获得兼具高导热和高强度的 Si_3N_4 陶瓷材料, 国内外学者采用气压烧结^[8]、反应烧结-重烧结 Si_3N_4 ^[9]等工艺予以制备, 并取得了

较大进展。例如, Zhu 等^[10]以 α - Si_3N_4 粉为原料, MgSiN_2 和 Y_2O_3 为烧结助剂, 采用气压烧结工艺在 1900 °C、1 MPa 的 N_2 压力下保温 12 h, 获得了热导率为 $117 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷, 但长时间保温使晶粒发生异常长大, 势必导致力学性能的下降。Nakashima 等^[11]以 Si 粉为原料、 MgO 和 Y_2O_3 为烧结助剂, 采用反应烧结-重烧结工艺, 首先在 1410 °C 左右、0.1 MPa 的 N_2 气氛中保温 4 h 进行氮化反应烧结, 随后在 1850 °C、1 MPa 的 N_2 压力下保温 4 h 进行重烧结, 成功制备了热导率约为 $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、弯曲强度约为 850 MPa 的高强高热导 Si_3N_4 陶瓷。虽然上述工艺成功制备了兼具高强度和高导热的 Si_3N_4 陶瓷, 但仍存在烧结温度过高、保温时间过长等问题, 导致生产成本低, 不利于其推广应用。

放电等离子体烧结(SPS)是通过特定电源脉冲电流和向压力进行粉体样品致密化的烧结新技术, 具有升温速率快、烧结温度低、保温时间短等优势, 能够在较短时间制得高致密度的陶瓷材料^[12]。然而由于保温时间短, 采用 SPS 方法制备的 Si_3N_4 陶瓷晶粒无法充分长大, 虽然有利于提升材料的力学性

收稿日期: 2023-12-08。 修订日期: 2024-01-08。

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(52302069)。

第一作者: 李 涛(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 史忠旗(1982—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-12-08. Revised date: 2024-01-08.

First author: LI Tao(1998—), male, Master candidate.

E-mail: 3272538466@qq.com

Correspondent author: SHI Zhongqi(1982—), male, Ph.D, Professor

E-mail: zhongqishi@xjtu.edu.cn

能,但不利于其导热性能的提升。研究表明,对 Si_3N_4 基块体陶瓷进行高温热处理能够促进晶粒的长大,进而可提升其热导率^[13]。因此,若将 SPS 烧结和高温热处理工艺相结合,有望在较低温度和较短时间制备出兼具高强度和高导热性能的 Si_3N_4 陶瓷。

本工作以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为主要原料、 MgSiN_2 和 Y_2O_3 为烧结助剂,首先采用 SPS 工艺制备 Si_3N_4 陶瓷,研究 SPS 烧结温度对 Si_3N_4 陶瓷致密化行为、热导率及力学性能的影响规律;随后对所得 Si_3N_4 陶瓷进行高温热处理,研究热处理温度对 Si_3N_4 陶瓷晶粒尺寸、热导率和抗弯强度的影响,力图获得快速制备兼具高强度、高导热性能 Si_3N_4 陶瓷的方法。

1 实验

1.1 样品制备

以 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉[型号 E10, 平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$, 氧含量 $<2.0\%$ (质量分数), 日本宇部兴产有限公司]、 Y_2O_3 [平均粒径 $1\ \mu\text{m}$, 纯度(质量分数) $>99\%$, 上海超威纳米科技有限公司]和 MgSiN_2 粉(平均粒径 $3\ \mu\text{m}$, 燃烧合成法自制)为原料,按照 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:MgSiN}_2=93\text{:}2\text{:}5$ 的摩尔比称取一定质量的原料粉后倒入球磨罐中,以酒精为球磨介质,加入适量的 Si_3N_4 陶瓷磨球,球磨混合 24 h 。混合浆料经 20 min 旋转蒸发、 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 h 真空干燥和 200 目筛网(筛孔尺寸: $75\ \mu\text{m}$) 过筛处理后得到混合均匀的粉料。称量一定量混合粉料装入石墨模具并放入 SPS 烧结装置(Ed-PAS-III, 日本 Elenix 公司)中,对样品施加 50 MPa 的轴向压力。随后对烧结装置进行抽真空,待装置内真空度达到 6 Pa 时开始烧结。烧结时,以 $300\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率分别升温至 $1\ 400$ 、 $1\ 500$ 、 $1\ 600$ 、 $1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结,保温时间均为 5 min ;随后随炉冷却至室温取出样品。选取上述综合性能最好的样品放入石墨坩埚中,并在样品周围包埋 $\text{BN/Si}_3\text{N}_4$ 混合粉体以抑制 Si_3N_4 在高温下的分解;将装有样品的石墨坩埚放入气压烧结炉(ZTQ-45-20, 上海晨华电炉有限公司)中,通入 1 MPa 的 N_2 作为保护气体,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($<1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$) 和 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($>1\ 600\text{ }^\circ\text{C}$) 的升温速率升至不同的热处理温度($1\ 600$ 、 $1\ 700$ 、 $1\ 800\text{ }^\circ\text{C}$) 并保温 3 h , 随炉冷却后取出样品。

1.2 样品表征

通过 Archimedes 排水法对样品进行密度与开气孔率的测试。用 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪(XRD)分析产物的物相组成,测试条件为 Cu 靶、管

电压 40 kV 、管电流 30 mA 、步进速率 $8(^\circ)/\text{min}$ 、测量步长 0.0167° 。对样品进行抛光处理后,将其在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融 NaOH 中腐蚀 20 s 。使用 Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的微观结构。通过 Nano measure 软件测量 SEM 照片中至少 200 个晶粒的直径,并进行粒径统计分析,由此确定样品的晶粒尺寸及分布。采用 SANS-CMT5104A 型万能试验机测试材料的三点弯曲强度,所用样品尺寸为 $3\text{ mm}\times 4\text{ mm}\times 20\text{ mm}$,加载速率为 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。通过 LFA-457 型激光导热分析仪测定 Si_3N_4 陶瓷的热扩散系数(样品尺寸为 $\phi 12.7\text{ mm}$),其热导率 $\lambda(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 由式(1)计算得出:

$$\lambda = \alpha \cdot c_p \cdot \rho \quad (1)$$

式中: α 为热扩散系数($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$); c_p 为等压比热容($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); ρ 为样品的体积密度($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)。

2 结果与讨论

2.1 SPS 烧结温度的影响

图 1 为不同 SPS 烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的相对密度和开气孔率。由图 1 可见,随着烧结温度从 $1\ 400\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $1\ 500\text{ }^\circ\text{C}$,样品的相对密度由 80.43% 迅速升高至 97.81% ,所对应的开气孔率则由 17.88% 快速降低至 0.56% 。当烧结温度进一步升高至 $1\ 700\text{ }^\circ\text{C}$,样品的相对密度缓慢升高至 99.09% ,而开气孔率则略微降低至 0.11% 。这是因为随着烧结温度的升高,烧结助剂反应产生的液相黏度逐渐降低,并且物质传输速率提高,使得材料的致密度逐渐升高。

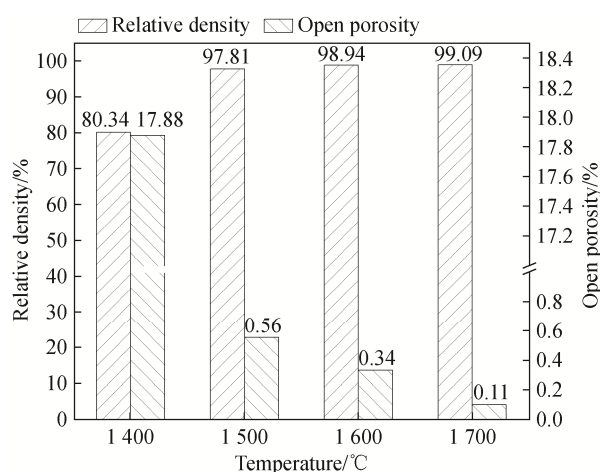


图 1 不同 SPS 烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的相对密度与开气孔率

Fig. 1 Relative density and porosity of Si_3N_4 ceramic samples at different sintering temperatures

为了研究 Si_3N_4 陶瓷样品在 SPS 烧结过程中的致密化行为, 每隔 30 s 记录温度及位移数据, 并绘制温度和位移随时间的变化曲线, 如图 2 所示。由图 2 可以看出, 在不同烧结温度下, Si_3N_4 陶瓷样品的致密化收缩开始温度大致相同, 均在 1 370 °C 左右, 但压头位移变化趋势有所不同, 可将不同烧结温度下压头位移-时间曲线分为 3 个阶段: 1) 位移膨胀阶段; 2) 位移快速收缩阶段; 3) 位移缓慢收缩阶段。在位移膨胀阶段, 随着烧结温度由室温升高至约 1 370 °C, 粉体和石墨模具压头会发生膨胀, 使得位移逐渐增加。当烧结温度达到 1 370 °C 时, Si_3N_4 陶瓷样品开始快速收缩, 这应该是 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 与 Y_2O_3 、 MgSiN_2 烧结助剂形成了共晶液相 Mg-Si-Y-O-N 所致^[14–15]。在位移快速收缩阶段, 此阶段的时间跨度

随着烧结温度的升高而逐渐缩短。这主要是因为烧结温度的升高降低了 Mg-Si-Y-O-N 液相的黏度, 进而促进了样品的快速致密化。同时, 在位移缓慢收缩阶段, 随着烧结温度的升高, 此阶段的时间跨度逐渐延长。特别是当烧结温度为 1 600 °C 和 1 700 °C 时, 位移缓慢收缩阶段的时间跨度已接近或者超过了保温时间(5 min)。较长的缓慢收缩阶段有利于 Si_3N_4 陶瓷的相转变和致密化, 进而有利于提升样品的综合性能。然而, 烧结温度为 1 700 °C 的样品在位移缓慢收缩阶段的收缩趋势更为明显, 这是因为在保温过程中模具内部的真实温度超过了 1 700 °C, 达到了 Si_3N_4 的分解温度, 导致少量 Si_3N_4 分解为 Si 和 N_2 ^[16], 这一结果可由烧结后样品与模具之间形成了少量 Si 产物证实。

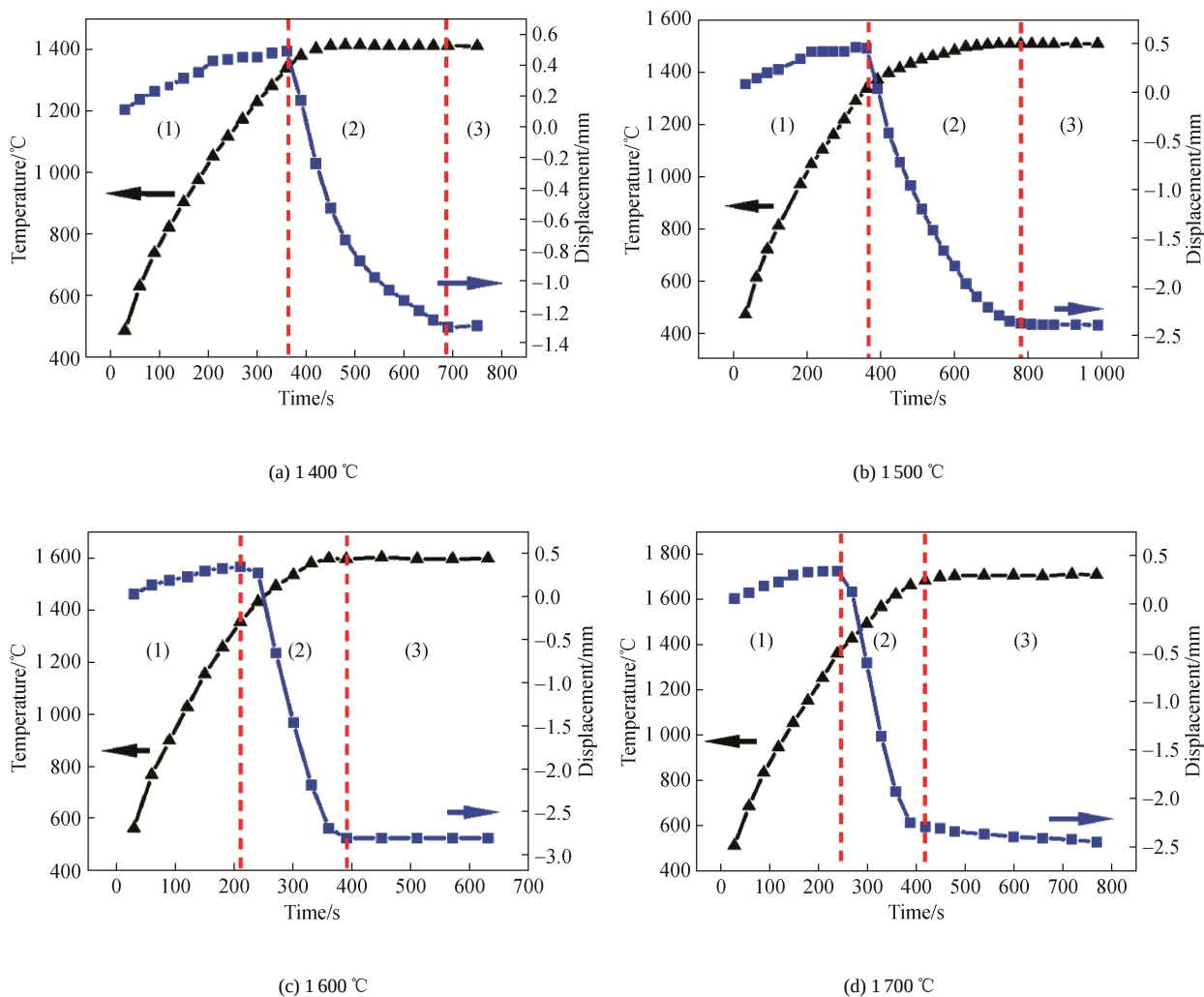


图 2 不同 SPS 烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化曲线

Fig. 2 Sintering densification curve of Si_3N_4 ceramics at different SPS sintering temperatures

图 3 为不同 SPS 烧结温度下的 Si_3N_4 陶瓷样品的 XRD 谱。由图 3 可见, 当烧结温度为 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品主要由 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组成; 当烧结温度达到 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 甚至更高时, 样品中基本由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组成。XRD 结果中未检测到 Mg-Si-Y-O-N 液相的衍射峰, 这可能是此时 SPS 烧结温度相对较低、保温时间较短, 样品中的玻璃相未能有效晶化所致。采用 X-Pert 软件对 XRD 谱进行半定量分析, 得到不同烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相对含量, 如表 1 所示。由表 1 可以看出, 烧结温度从 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 升提至 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$, 样品中 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量从 45% 提升至 100%。随着烧结温度的升高, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 在液相中的溶解度增加, 加之液相黏度在高温下降低, 传质速度提高, 使得相变驱动力升高, 从而促进了 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相转变^[17]。

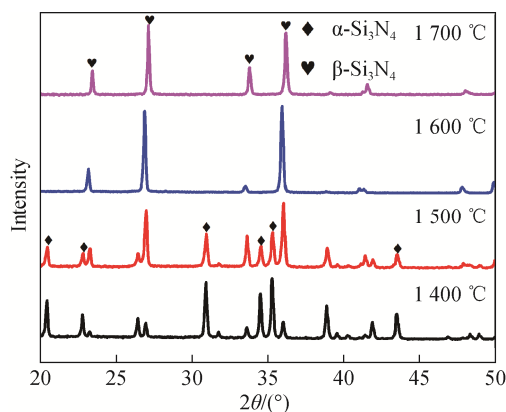


图 3 不同 SPS 烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of Si_3N_4 ceramics at different SPS sintering temperatures

表 1 SPS 烧结温度对 Si_3N_4 陶瓷物相组成的影响

Table 1 Effect of SPS sintering temperature on phase composition of Si_3N_4 ceramics

Temperature/ $^\circ\text{C}$	w($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)/%	w($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$)/%
1400	45	55
1500	78	22
1600	100	0
1700	100	0

w—Mass fraction.

图 4 为不同 SPS 烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的断口、抛光面(腐蚀后)微观形貌照片以及相应

的粒径统计结果。由图 4 可见, $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结所得样品中基本为等轴状晶, 其平均粒径约为 $0.31\text{ }\mu\text{m}$, 与原料中的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体粒径(平均粒径 $0.3\text{ }\mu\text{m}$)相比长大不明显。根据 XRD 结果可知, 在此温度下 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量为 55%; 同时 Si_3N_4 晶粒之间形成了大量烧结颈, 但仍存在较多气孔, 说明在 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 Si_3N_4 的相变及致密化过程才刚刚开始。当烧结温度提升至 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品中的残余孔隙明显减少, 形成了较多棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒, 并且其平均粒径略微长大至 $0.36\text{ }\mu\text{m}$, 说明在此温度下样品已基本致密且相变程度进一步提升。当烧结温度继续升高至 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 样品基本由棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒组成, 说明相变已完全发生, 且平均晶粒尺寸随着烧结温度的升高逐渐增大。

图 5 为不同 SPS 烧结温度下制得 Si_3N_4 陶瓷的热导率。由图 5 可以看出, 随着烧结温度从 $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$, Si_3N_4 陶瓷的热导率从 $9.88\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 迅速升高至 $61.80\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这一方面是因为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的相变是通过溶解-析出机制进行的, 烧结温度升高使得 $\alpha\beta$ 的相转变更加充分, 与此同时, 相变的过程也起到了净化晶格的作用, 进而提升了热导率; 另一方面, 随着烧结温度的升高, 样品的致密度升高, 且 Si_3N_4 晶粒变得更加粗大, 从而减少了气孔、晶界等缺陷对声子的散射, 提高了热导率。

2.2 热处理温度的影响

虽然采用 SPS 烧结工艺能够在较低温度($1\,600\text{ }^\circ\text{C}$)和较短保温时间(5 min)条件下制得致密的 Si_3N_4 陶瓷, 但由于此条件下晶粒无法充分长大, 导致难以进一步提升 Si_3N_4 陶瓷的导热性能。而在更高温度下(如 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$)烧结的 Si_3N_4 陶瓷导热性能有所提升, 但是会发生一定程度的分解, 不利于其可靠制备。因此, 进一步以 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下 SPS 烧结的 Si_3N_4 陶瓷为研究对象, 研究高温热处理温度($1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$)对样品微观结构及性能的影响。

表 2 为不同热处理温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的相对密度。由表 2 可知, 与未经热处理的样品相比, 热处理后样品的相对密度都有不同程度的降低。经 $1\,600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 样品相对密度下降了 1% 左右; 而经 $1\,800\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后, 样品的相对密度下降了 3% 左右。这是因为在热处理过程中, 晶间相发生了分解或挥发^[18]。热处理温度越高, 晶间相分解的比例越大。

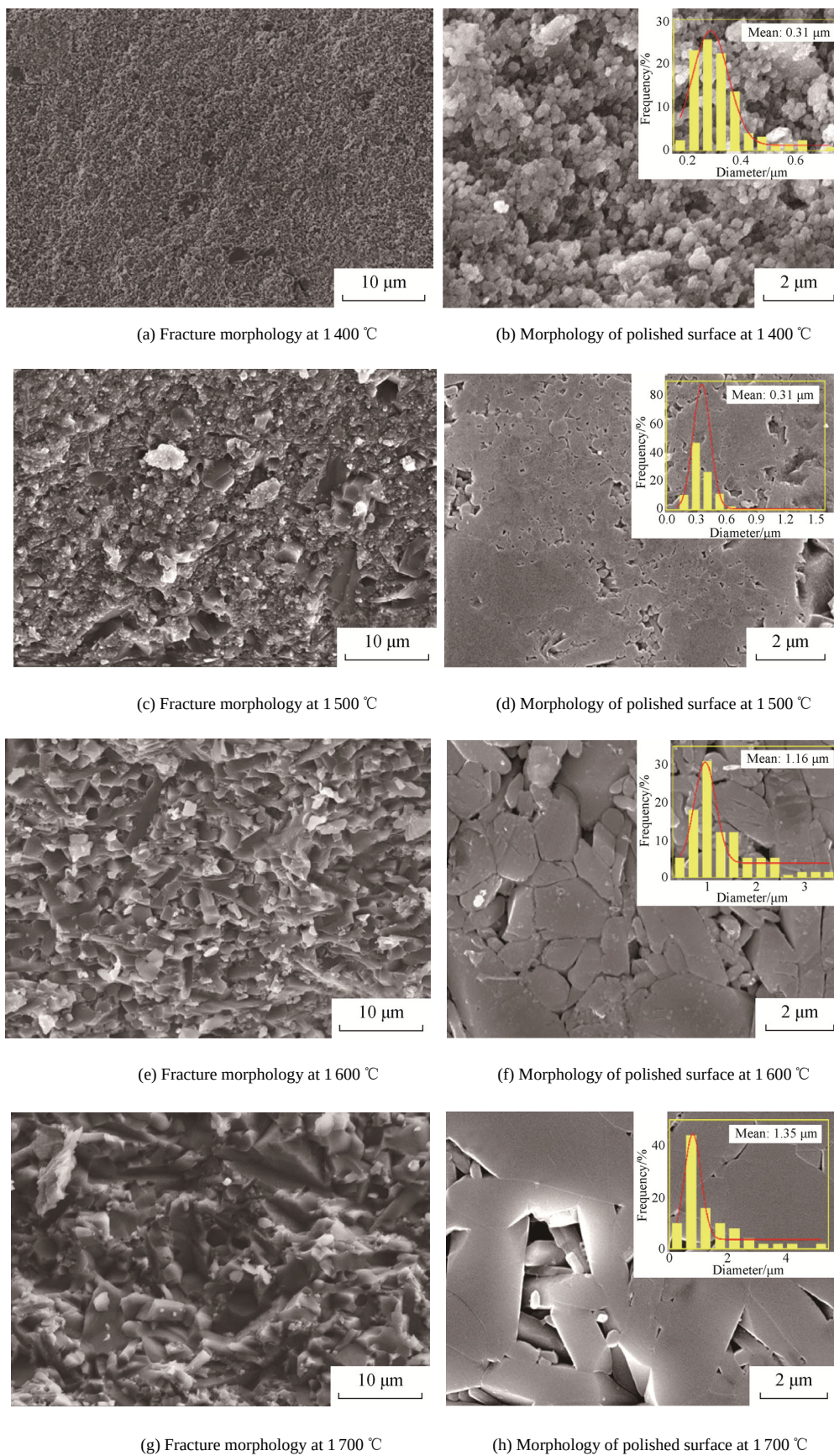
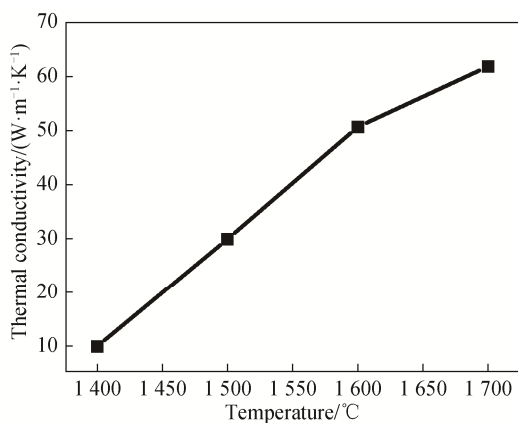


图4 不同SPS烧结温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的断口、抛光面(腐蚀后)微观形貌照片以及相应的粒径统计结果

Fig. 4 SEM images of fracture, polished surface (after etching) and corresponding particle size of Si_3N_4 ceramic samples at different SPS sintering temperatures

图 5 不同 SPS 烧结温度下制得 Si_3N_4 陶瓷的热导率Fig. 5 Thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics prepared at different SPS sintering temperatures表 2 热处理对 Si_3N_4 陶瓷相对密度的影响Table 2 Effect of heat treatment on the relative density of Si_3N_4 ceramics

Heat treatment temperature/°C	Relative density/%	
	Before heat treatment	After heat treatment
1 600	98.78	97.33
1 700	98.78	97.72
1 800	98.78	95.28

图 6 为不同热处理温度对 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌和平均粒径尺寸的影响。由图 6a 和图 6d 可见, 热处理前后 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 均为棒状晶粒, 但是热处理前的样品晶粒尺寸相对较小, 为 $1.16\ \mu\text{m}$ 。在 $1600\ ^\circ\text{C}$ 热处理后, 样品平均晶粒尺寸增加至 $1.33\ \mu\text{m}$ 。进一步提升热处理温度至 $1700\ ^\circ\text{C}$ 和 $1800\ ^\circ\text{C}$, 样品平均晶粒尺寸继续增加至 $1.35\ \mu\text{m}$ 和 $1.51\ \mu\text{m}$ 。这说明热处理温度的升高使得 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒发生了逐步长大。

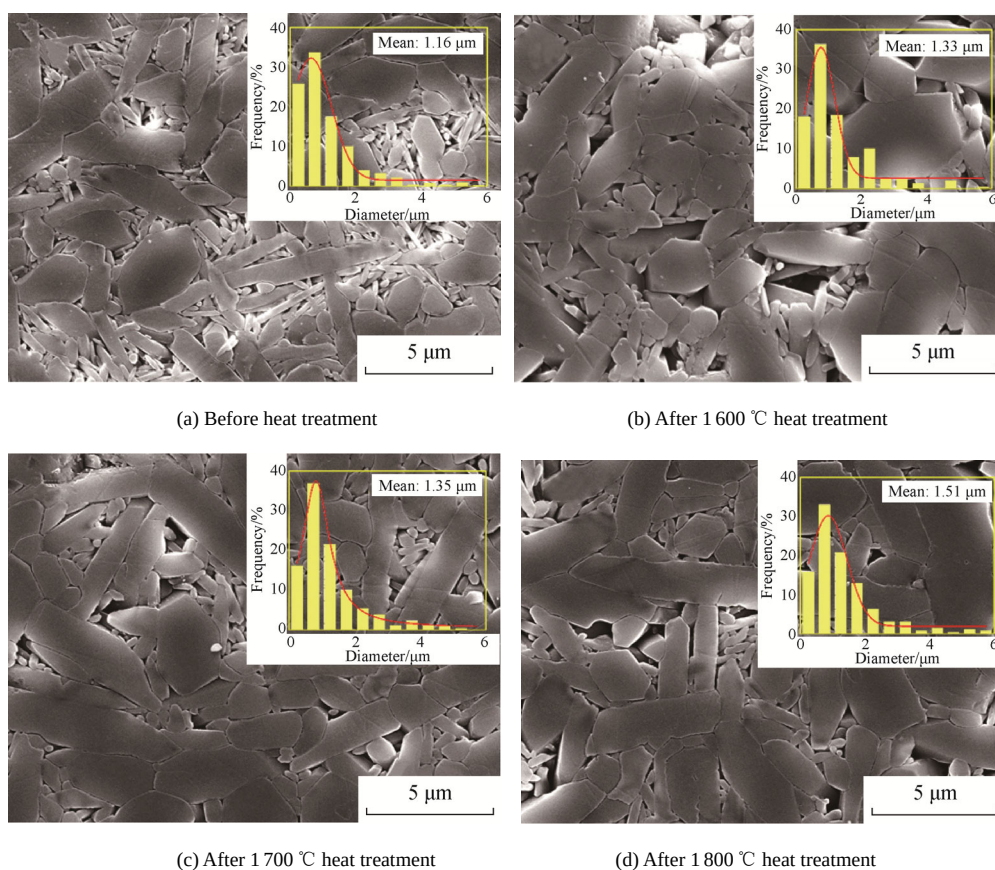
图 6 热处理温度对 Si_3N_4 陶瓷样品微观形貌和平均粒径尺寸的影响Fig. 6 Effect of heat treatment temperature on microstructure and average particle size of Si_3N_4 ceramic samples

图 7 为不同热处理温度下 Si_3N_4 陶瓷样品的热导率和抗弯强度。由图 7 可见, 随着热处理温度从 $1600\ ^\circ\text{C}$ 提升至 $1800\ ^\circ\text{C}$, 样品热导率从 $50.87\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高到 $57.36\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而样品热处理前热导率为 $50.64\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。因此, 在经过 1600 、 1700 、 $1800\ ^\circ\text{C}$ 热处理后, 虽然样品致密度略有下降,

但热导率分别提升了 0.45% 、 8.98% 和 13.27% 。由于 SPS 是在较低温度下进行快速烧结的技术, 使得烧结体内部的晶粒尺寸较小且晶界等缺陷结构较多。在高温热处理后, 样品内部的晶粒发生长大, 因此晶界数量随着晶粒的长大而减少。同时, 热处理后的晶间相会有少量挥发或分解, 使低导热的晶

间相含量减少。以上 2 方面因素共同作用, 提高了 Si_3N_4 陶瓷的热导率。由图 7 还可以看到, 样品在热处理前的抗弯强度达 1 321 MPa, 但热处理后强度有所下降, 且随热处理温度的升高逐渐降低。在 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理得到的样品抗弯强度为 1 033 MPa, 而 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下热处理得到的样品抗弯强度降低到 743 MPa。抗弯强度的降低, 一方面是因为热处理温度升高使得晶粒长大所致。根据 Hall-Petch 关系, 材料的晶粒尺寸增大其力学性能会显著降低; 另一方面, 热处理后材料的致密度降低, 而气孔率增加, 从而也会导致抗弯强度降低。尽管 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品抗弯强度降低至 743 MPa, 但仍然满足 Si_3N_4 陶瓷基板抗弯强度 > 700 MPa 的性能要求^[19]。

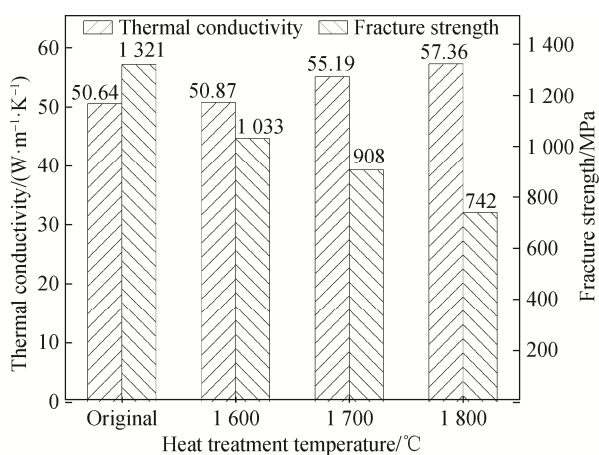


图 7 热处理温度对 Si_3N_4 陶瓷样品热导率和抗弯强度的影响
Fig. 7 Effect of heat treatment temperature on thermal conductivity and bending strength of Si_3N_4 ceramic samples

3 结论

采用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 为原料、 MgSiN_2 和 Y_2O_3 为烧结助剂, 通过 SPS 工艺制备出致密的 Si_3N_4 陶瓷, 其相对密度、热导率以及 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 含量随着烧结温度的升高而增加。当烧结温度为 1 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, 所得 Si_3N_4 陶瓷完全由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 组成, 其热导率为 $50.64 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 抗弯强度达 1 321 MPa。对该温度下制得的 Si_3N_4 陶瓷进行高温热处理, 发现样品的热导率随热处理温度的升高而增加, 而弯曲强度逐渐降低。1 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理的样品, 其热导率为 $57.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相较未经热处理的样品提升了 13.27%, 同时抗弯强度仍高于 700 MPa。因此, 采用 SPS 烧结结合高温热处理的工艺能够快速、有效地制备出兼具高强度和高导热性能的 Si_3N_4 陶瓷。

参考文献:

- [1] 曾小亮, 孙蓉, 于淑会, 等. 电子封装基板材料研究进展及发展趋势[J]. 集成技术, 2014, 3(6): 76–83.
ZENG Xiaoliang, SUN Rong, YU Shuhui, et al. J Integr Technol, 2014, 3(6): 76–83.
- [2] OKUMURA H. Present status and future prospect of widegap semiconductor high-power devices[J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45(10R): 7565.
- [3] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: The engineering material of the future[J]. J Mater Sci, 2012, 47(2): 535–552.
- [4] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si_3N_4 ceramics through improved processing[M]//Ceramic Engineering and Science Proceedings. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008: 475–487.
- [5] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, et al. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity[J]. Adv Mater, 2011, 23(39): 4563–4567.
- [6] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Oxygen content in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal lattice[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(11): 3263–3265.
- [7] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: II, effect of lattice oxygen[J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(8): 1985–1992.
- [8] HU F, ZHU T B, XIE Z P, et al. Elimination of grain boundaries and its effect on the properties of silicon nitride ceramics[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 12606–12612.
- [9] MURAYAMA N, HIRAO K, SANDO M, et al. High-temperature electro-ceramics and their application to SiC power modules[J]. Ceram Int, 2018, 44(4): 3523–3530.
- [10] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, et al. The effect of embedding conditions on the thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [J]. J Ceram Soc Japan, 2006, 114(1335): 1093–1096.
- [11] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, TANABE K, et al. Effects of nitridation temperature on properties of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(2): 1071–1080.
- [12] PENG G H, LI X G, LIANG M, et al. Spark plasma sintered high hardness $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ composites with MgSiN_2 as additives[J]. Scr Mater, 2009, 61(4): 347–350.
- [13] XU P, YANG J, QIU T, et al. Effect of annealing on microstructure and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ composite ceramics[J]. J Cent South Univ Technol, 2011, 18(4): 960–965.
- [14] 李聪, 张博, 胡加斌, 等. $\text{MgSiN}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 复合烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷力学及导热性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(12): 2556–2562.
Li Cong, Zhang Bo, Hu Jiabin, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(12): 2556–2562.
- [15] HU J B, ZHANG B, LI C, et al. Fabrication of Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity and flexural strength via novel two-step gas-pressure sintering[J]. J Eur Ceram Soc, 2022, 42(12): 4846–4854.
- [16] BATHA H D, WHITNEY E D. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition of Si_3N_4 [J]. J Am Ceram Soc, 1973, 56(7): 365–369.
- [17] 刘剑, 谢志鹏, 李志坚. 烧结温度对放电等离子烧结氮化硅陶瓷显微结构和力学性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 403–407.
LIU Jian, XIE Zhipeng, LI Zhijian. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 403–407.
- [18] ZHANG C Y, WANG H W, FANG H L, et al. Effect of thermal annealing on dielectric property and thermal conductivity of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BaTiO}_3$ composite ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(5): 7024–7030.
- [19] 中国工业和信息化部. 工业和信息化部关于发布重点新材料首批次应用示范指导目录(2024 年版)的公告: 工信部原函[2023]367 号. [A/OL]. 2023–12–22. https://wap.miit.gov.cn/zwgk/zcwj/wjfb/tg/art/2023/art_beb12a18094a4cfd8cd634417764d0cf.html

High Strength and High Thermal Conductivity Si₃N₄ Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering Combined with High Temperature Heat Treatment

LI Tao, ZHANG Bo, WEI Zhilei, DENG Kang, SHI Zhongqi

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Extended Abstract

Introduction Silicon nitride (Si₃N₄) ceramics are considered to be one of the most promising ceramic substrate materials due to their good insulation, low coefficient of thermal expansion and high mechanical properties. However, the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics prepared by conventional methods is low ($< 50 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), which greatly affects the reliability of chips and even causes the failure of electronic devices. New methods such as gas pressure sintering (GPS), and sintered reaction-bonded silicon nitride (SRBSN) have been employed to fabricate Si₃N₄ ceramics with high thermal conductivity and high bending strength. Nevertheless, the sintering temperature of both GPS and SRBSN is high and the holding time is too long, which lead to the high cost and limit its applications. Spark plasma sintering (SPS) can produce ceramics with high density in a relatively short time, while the short soaking time is not suitable to improve the thermal conductivity. High-temperature heat treatment can promote the growth of Si₃N₄ grains, and thus improves the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. Therefore, it is expected that Si₃N₄ ceramics with high bending strength and high thermal conductivity can be prepared at a lower temperature and a shorter time by the combination of SPS and high-temperature heat treatment processes.

Methods Si₃N₄ ceramics were prepared by SPS at 1 400, 1 500, 1 600 °C and 1 700 °C for 5 min using α -Si₃N₄, Y₂O₃ and MgSiN₂ as raw materials. The obtained samples with the best overall properties were then selected and put into a gas pressure furnace to be heated at different temperatures (1 600, 1 700 °C, and 1 800 °C) for 3 h. Density and open porosity of the sintered samples were tested by Archimedes method. The phase composition of samples was analyzed by X-ray diffractometer (XRD). Samples were polished and then etched in molten NaOH at 500 °C for 20 s to observe the microstructures using a field emission scanning electron microscope (FESEM). The diameters of at least 200 grains in the SEM images were measured by Nano measure software and statistically analyzed to obtain the average grain size. The bending strength was examined via three-point bending test using an electronic universal testing machine. The thermal diffusion coefficient of Si₃N₄ ceramics was determined by a laser thermal conductivity analyzer.

Results and discussion As the sintering temperature increased from 1400 °C to 1700 °C, the relative density of samples increased rapidly from 80.43% to 97.81% at first and then slowly to 99.09%. With the increase of sintering temperature, the viscosity of liquid phase produced by the reaction of sintering additives gradually reduced, and the rate of material transport improved during sintering process, which led to a higher densification. When sintering temperature reached to 1 600 °C, the content of β -Si₃N₄ in sample reached 100%, indicating that the phase transition from α -Si₃N₄ to β -Si₃N₄ has been completed. The average grain size of samples gradually grew from 0.31 μm to 1.35 μm with the increase of sintering temperature from 1 400 °C to 1 700 °C, and the thermal conductivity of the samples rapidly increased from $9.88 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to $61.80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, being attributed to the phase transition of $\alpha \rightarrow \beta$ -Si₃N₄. Besides, the process of phase transition could purify the crystal lattice, while the increase of densification and grain growth reduced the scattering of phonons by defects such as pores, grain boundaries, and so on. Therefore, the thermal conductivity of the Si₃N₄ ceramics was improved.

After the heat treatment of sample sintered by SPS at 1 600 °C, the relative density reduced in a certain degree compared with that of the untreated samples. The average grain size of β -Si₃N₄ in samples before heat treatment was 1.16 μm , and grows to 1.33 μm after heat treatment at 1 600 °C. Rising the heat treatment temperature to 1 700 °C and 1 800 °C, the average grain size of the samples grew to 1.35 μm and 1.51 μm , respectively. when heat treatment temperatures increased from 1 600 °C to 1 800 °C, the thermal conductivity of the samples rose from $50.87 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ to $57.36 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 0.45% and 13.27% higher than that of the un-treated samples. Bending strength of samples decreased with the increase of heat treatment temperature. When heat treated at 1 800 °C, the bending strength of sample reduced to 743 MPa, which still meet the requirement of bending strength $> 700 \text{ MPa}$ for Si₃N₄ ceramic substrates.

Conclusions The relative density, thermal conductivity, and β -Si₃N₄ content of the Si₃N₄ ceramics increases with the increase of SPS temperature. When SPS temperature was 1 600 °C, the bulk sample was composed of β -Si₃N₄ with a high relative density of 98.78% and a thermal conductivity of $50.64 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. After heat treated at the same temperature, the thermal conductivity of the samples was improved, while the bending strength displayed the opposite trend. The thermal conductivity of samples heat-treated at 1 800 °C achieved 13.27% higher than that of the untreated sample, while the bending strength still exceed 700 MPa. Therefore, the combination of SPS and high-temperature heat treatment is a promising process to produce Si₃N₄ ceramics with high thermal conductivity and bending strength.

Keywords silicon nitride; spark plasma sintering; high temperature heat treatment; thermal conductivity; bending strength