

热管理用氮化硅陶瓷热导率影响因素及改善途径

王 峰¹, 贺智勇¹, 王晓波¹, 王不赖², 孟 晴³, 李江涛³

(1. 中国钢研科技集团有限公司, 北京 100081;

2. 中国地质大学材料科学与工程学院, 北京 100083;

3. 中国科学院理化技术研究所, 低温工程重点实验室, 北京 100190)

摘 要: 随着电子功率器件向高电压、大电流、高功率密度发展, 其在运行过程中会产生更多的热量, 承受更大的热应力, 这就对器件用陶瓷基板的散热性能及可靠性提出了更高的要求。传统陶瓷基板如氧化铝(热导率低)、氮化铝(力学性能差)已难以满足大功率器件要求。氮化硅陶瓷由于兼具较高的理论热导率与优异的力学性能而成为大功率器件用陶瓷基板的首选材料。但是氮化硅陶瓷的实际热导率与理论值尚存在较大差距, 晶格氧含量是主要影响因素。另外, 氮化硅陶瓷在制备过程中需要引入适宜的烧结助剂, 由烧结助剂引入而引起氮化硅陶瓷显微结构(致密度、晶粒形貌、晶界相含量与分布及平均晶界薄膜厚度等)的变化也会影响其热导率。氮化硅陶瓷显微结构的演变又与其成型技术、烧结工艺密切相关。降低晶格氧含量, 减少晶界相, 获得具有由细小晶粒与大长柱状晶粒组成的双峰结构是获得高导热氮化硅陶瓷的关键。本文从氮化硅结构与热学性质入手, 对晶格氧与显微结构对氮化硅陶瓷热导率的影响作用机制进行了讨论, 从原料粉体、烧结助剂、烧结工艺、结构组织化 4 个方面对氮化硅陶瓷中晶格氧的调控作用、显微结构的演变过程及热导率的强化机理进行了阐述, 对高导热氮化硅陶瓷发展现状及面临的挑战进行了探讨, 最后对高导热氮化硅陶瓷未来发展前景进行了展望。

关键词: 氮化硅陶瓷; 氧杂质; 显微结构; 热导率; 改善途径

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3868-16

网络出版时间: 2024-11-14



能源与环境问题的需求推动了石化燃料向绿色电力(风力、光伏等)的发展及新能源汽车的诞生, 这使得电力的高效控制与转换变得越来越重要^[1-3], 迫使电子功率器件向高电压、大电流、高功率、小型化方向发展。电子功率器件在高功耗与高热流密度的条件下运行时, 会产生更多的热量, 同时承受更大的热应力^[4-6]。为保证电子功率器件在服役过程中性能的稳定, 散热性能是关键, 这也就对其热管理提出了更高的要求。那么作为功率器件模块的载体, 具有支撑、绝缘与散热作用的陶瓷基板则面临着新的挑战。传统陶瓷基板材料在部分性能上均存在短板, 如氧化铝陶瓷热导率较低($18\sim 24\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)、氮化铝陶瓷力学性能较差(弯曲强度 300 MPa , 断裂韧性 $3\sim 3.5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), 已难以满足实际应用需求^[7], 因此, 寻找可替代的,

兼具热学与力学性能较好的陶瓷材料是当前亟待解决的问题。

氮化硅陶瓷作为传统的结构陶瓷, 主要用作耐磨材料(如生物陶瓷、切割刀具、轴承等)与高温材料(如坩埚、热电偶套管等)^[8]。近年来, 人们在研究大功率器件散热基板材料过程中发现, 氮化硅符合 Slack 理论模型 4 大特点^[9]: 原子质量小, 原子键合强度高, 晶体结构简单, 晶体非谐性振动小, 因此其具备高导热性能理论基础。Haggerty 等^[10]预测氮化硅单晶室温下的本征热导率在 $200\sim 320\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 随后, Watari 等^[11]采用非金属固体本质热导率公式计算得到 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶的固有热导率大于 $400\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这些研究表明, 氮化硅陶瓷具有较高的理论热导率, 另外, 氮化硅陶瓷还具有优异的力学性能, 良好的电绝缘性能, 热膨胀系数与单晶 Si 相

收稿日期: 2024-05-11。 修订日期: 2024-06-18。

基金项目: 国家自然科学基金(92263205)

第一作者: 王 峰(1983—), 男, 博士, 高级工程师。

通信作者: 贺智勇(1970—), 男, 正高级工程师。

孟 晴(1994—), 女, 工程师。

Received date: 2024-05-11. Revised date: 2024-06-18.

First author: WANG Feng (1983—), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: hawk16181618@163.com

Correspondent author: HE Zhiyong (1970—), male, Professorate Senior Engineer.

MENG Qing (1994—), female, Engineer.

E-mail: hezhuyong@cisri.com.cn; mengqing@mail.ipc.ac.cn

近, 无毒等优异特性, 表明氮化硅陶瓷是一种理想的兼具高导热、高强度以及高可靠性的陶瓷基板材料。实际上, 氮化硅陶瓷的热导率($<70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[2]与理论值尚存在较大的差距, 这主要是由于氮化硅陶瓷的显微结构与氮化硅单晶不同所致。氮化硅陶瓷中晶粒内在缺陷(晶格氧), 晶粒尺寸及排列方式, 晶界相含量及其分布状态均会对氮化硅陶瓷热导率产生影响。

本工作以已有研究为依据, 对氮化硅陶瓷的结构性质进行了分析, 对氮化硅陶瓷热导率影响因素进行了讨论, 同时就改善氮化硅陶瓷热导率的途径及导热性能强化机制进行了阐述, 并对国内高导热氮化硅陶瓷的发展现状及存在问题进行了探讨, 以期热管理用高导热氮化硅陶瓷的工业化生产提供理论参考。

1 氮化硅晶体结构与热学性质

氮化硅有 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 3 种晶体结构, 其中 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属于六方晶系, $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 属于立方晶系。相对于 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 是比较常见的晶型, 这两者均是以 $[\text{SiN}_4]^{+}$ 四面体为基本结构单元^[12], 每个四面体中心的 Si 原子连接着 4 个 N 原子, 每个 N 原子又被 3 个四面体共用相互连接组成了三维宏观结构, 氮化硅晶体结构见图 1。

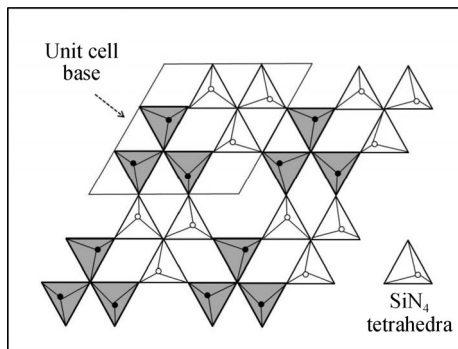


图 1 氮化硅晶体结构轮廓^[13]

Fig. 1 Outline of Si_3N_4 crystal structure^[13]

虽然 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶系相同, 但 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 沿 c 轴方向堆叠顺序为 ABCDABCD, 晶胞单元为 $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ (属于空间群 $P3_1C$), 单位晶胞常数分别为 0.7748 nm 和 0.5617 nm ; 而 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 沿 c 轴方向的堆积顺序为 ABAB, 晶胞单位组成为 Si_6N_8 (属于 $P6_3$ (或 $P6_3m$) 空间群), 其 c 轴方向长度约为 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的一半, 单位晶胞常数分别为 0.7608 nm 和 0.2910 nm ^[14-18]。 α 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶体结构投影见图 2。

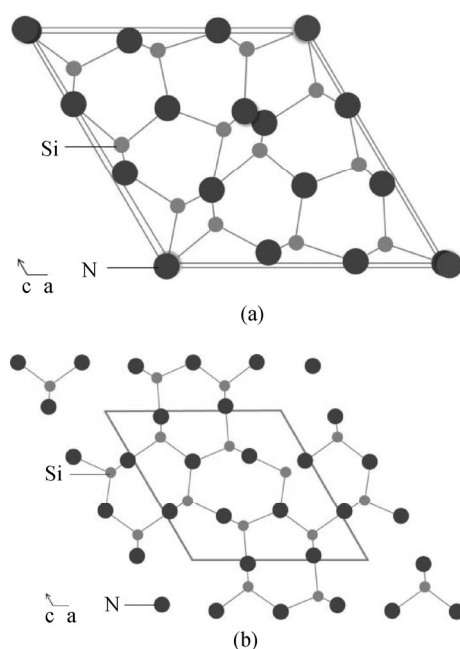


图 2 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶体结构投影^[19]

Fig. 2 Projection of the crystal structures of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[19]

与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相比, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 结构对称性较低, 自由能大, 属于热力学亚稳相。Madelung 能计算也表明, 在高于 293 K , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的稳定性要高于 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[20]。在实际烧结过程中, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 可在高温氮气气氛下($1673 \sim 2273 \text{ K}$, $0.1 \sim 100 \text{ MPa}$ 气压)通过溶解沉淀机制转变为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 且该反应不可逆^[21]。物相转变导致了氮化硅微观结构变化, 使得 α 、 β 相热导率产生差异。Hirotsaki 等^[22]通过分子动力学方法对 α 、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶不同轴向上的热导率计算得到, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶 a 轴方向和 c 轴方向的理论热导率分别为 $105 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $225 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 单晶 a 轴方向和 c 轴方向的理论热导率分别是 $170 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $450 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 说明 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 相具有更高的热导率。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 内部载热声子具有较长时间(超过数十皮秒)的弛豫寿命是其具有高导热特性的内在因素^[23]。

2 影响氮化硅陶瓷热导率因素

氮化硅陶瓷作为共价键型化合物, 电子被束缚不能自由移动, 因此, 热传导只能依靠晶格振动(即声子传输)来实现。根据量子理论, 假如氮化硅陶瓷是具有理想结构的非弹性体, 那么晶格振动是谐性的, 声子在传输过程中之间不会发生碰撞, 此时氮化硅陶瓷具有优异的导热性能。实际上, 氮化硅陶瓷的热导率要远低于理论计算值, 这主要是由于氮化硅陶瓷是由晶粒与晶间第二相(如玻璃相等)组成

的复合体。氮化硅陶瓷中的晶格氧是影响其热导率的主要因素。另外,氮化硅陶瓷中的气孔、晶粒形状与尺寸、晶界相含量及分布及平均晶界薄膜厚度等均会对声子传输过程产生作用(图 3),进而影响其导热性能^[25–27]。

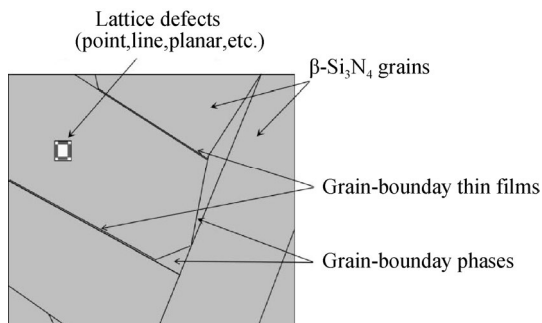
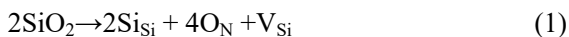


图 3 影响氮化硅陶瓷热导率的因素^[24]

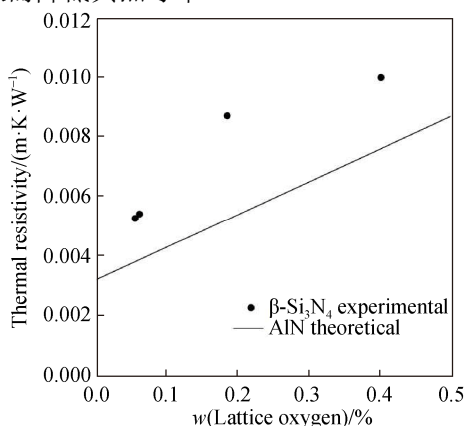
Fig. 3 Effect factors of silicon nitride ceramic thermal conductivity^[24]

2.1 晶格氧

对于氮化硅陶瓷,晶格氧含量是影响其热导率的关键因素^[28]。Kitayama 等^[29]研究证实了 β - Si_3N_4 中晶格氧的存在。在氮化硅陶瓷制备过程中,粉体表面二氧化硅杂质熔融后部分氧原子会进入到氮化硅晶格中取代氮原子位置生成晶格氧,同时产生硅空位,反应方程式如下:



Kitayama 等同时定量分析了晶格氧含量对氮化硅陶瓷热阻(热导率)的影响。随着氮化硅陶瓷中晶格氧含量的增加,热阻(热导率)逐渐增大(减小),这与氮化铝陶瓷中晶格氧含量与热导率变化关系是一致的(图 4)。晶格氧的存在会增加声子传输过程中的散射,从而降低其热导率。



w is mass fraction.

图 4 β - Si_3N_4 晶体、氮化铝单晶晶格氧含量与热阻值(与热导率成反比)的关系曲线^[29]

Fig. 4 Relationship between the lattice oxygen contents and thermal resistivities (inverse of thermal conductivities) of β - Si_3N_4 crystal and single-crystal AlN^[29]

2.2 显微结构

氮化硅陶瓷由于自身扩散系数很小,要实现其致密化烧结,需要在烧结过程中添加合适的烧结助剂,但烧结助剂会与氮化硅表面的二氧化硅杂质生成液相,在冷却过程中部分会转变成玻璃相(化学式 $\text{M}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$, M 为引入的助烧剂元素),其热导率小于 $1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[30],远低于氮化硅陶瓷热导率,因此晶界相(玻璃相)含量会对氮化硅陶瓷的热导率产生不利影响^[31]。同时晶粒尺寸与晶界相的分布、晶界薄膜厚度又相互作用,这对氮化硅陶瓷热导率的影响又不尽相同^[32]。

致密度会影响陶瓷的热导率。若将陶瓷中独立闭口气孔热导率视为 $0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,则陶瓷理论热导率(完全致密)、实际热导率与气孔率之间的关系可以表述为^[33]:

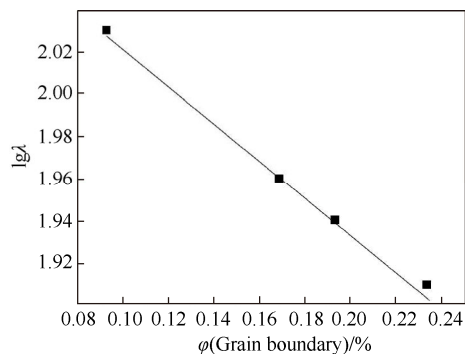
$$\lambda_c = 2\lambda_{c0}(1-V_p)/(2+V_p) \quad (2)$$

式中: λ_{c0} 为致密陶瓷的理论热导率; λ_c 为陶瓷的实际热导率; V_p 为陶瓷中的气孔率。由式(2)可见,陶瓷热导率会随其结构中气孔率的增多而降低,因此,要想获得具有高热导率氮化硅陶瓷基本前提是实现其致密化烧结。

对于完全致密的氮化硅陶瓷, Liu 等^[34]研究了其热导率与晶界玻璃相含量的关系。将氮化硅陶瓷假设成是由氮化硅晶粒与晶界玻璃相这两相组成,依据两相材料热导率公式^[35]可推导出氮化硅陶瓷热导率与晶界玻璃相体积分数的关系式为:

$$\lambda^{-n} = V \cdot \lambda_1^{-n} + (1-V)K_2^{-n} \quad (3)$$

其中: λ 为氮化硅陶瓷热导率; λ_1 为晶粒热导率; K_2 为晶界玻璃相热导率; V 为晶粒体积分数; $n = -1 \sim 1$ 。同时通过实验数据证实了该模型的普适性,氮化硅陶瓷的热导率随着晶界相含量增加而减小(见图 5)。



φ—Volume fraction.

图 5 氮化硅陶瓷热导率与晶界相含量关系曲线^[34]

Fig. 5 Relationship between thermal conductivities of the silicon nitride ceramics and amounts of grain boundary^[34]

晶界相在氮化硅陶瓷晶粒间的分布有 2 种形态: 1) 在基体中作为孤立的第二相存在于三叉晶界处, 尺寸约 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$; 2) 作为连续的薄膜分布于晶粒连接界面处, 其厚度一般在 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 。由于晶界相的热导率较低, 因此, 其分布状态不同对氮化硅陶瓷热导率的影响也不同。研究表明^[32], 当晶粒尺寸小于 $1 \mu\text{m}$ 时, 连续的晶界薄膜对氮化硅陶瓷的热导率影响较大, 连续晶界相的存在易于造成声子在传输过程中的散射。随着晶粒的长大, 单位体积内晶粒数量减少, 相邻晶粒间晶界薄膜的数量也相应减少, 晶粒间相互接触面积增大有助于热导率的提升^[36]。当晶粒尺寸大于 $1 \mu\text{m}$ 时, 晶界薄膜对于热导率的影响可以忽略不计^[24]。对于孤立的晶界相, 热导率的影响要远小于连续晶界薄膜相, 当孤立晶界相的含量从 2% 增加到 10% 时, 热导率才减少 $20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[32]。

另外, 氮化硅陶瓷显微结构中大长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒含量也会影响其热导率。Yokota 等^[37]依据平均场微观力学模型, 采用混合规则预测认为, 氮化硅陶瓷热导率随着大长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒含量的增加而逐渐增大, 并通过实验得到验证(见图 6)。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒是通过溶解-沉淀机制析出并长大, 降低了晶格氧含量, 减少了杂质氧对热导率的影响, 这与 Imamura 等^[38]研究结论相一致。另外, 氮化硅陶瓷中大长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒分布形态也会影响其热导率。通过工艺调控来实现大长柱状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在氮化硅陶瓷显微结构中的定向排列, 可使其沿着晶粒定向生长方向上具有较高的热导率^[39]。

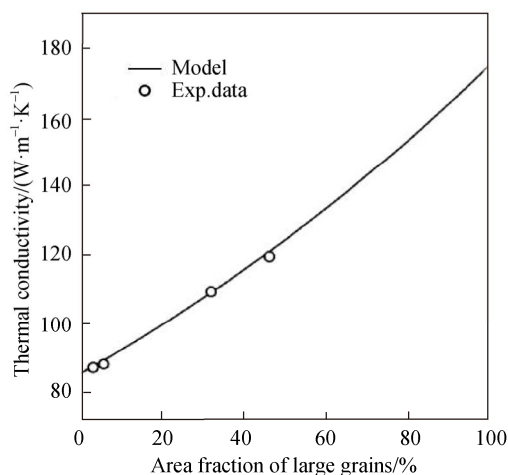


图 6 氮化硅陶瓷热导率与大尺寸晶粒数量关系曲线^[37]

Fig. 6 Thermal conductivities of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics as a function of amount of large grains^[37]

3 提升氮化硅陶瓷热导率途径

要提高氮化硅陶瓷热导率应满足 4 个条件:

1) 必须实现致密化烧结, 以减少气孔对热导率的影响; 2) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中的晶格氧含量要尽可能的低, 以减少声子散射对热导率的影响; 3) 晶界相要尽可能的少; 4) 具有大长柱状氮化硅晶粒的显微结构。这些因素与原料粉体特性、烧结助剂、烧结工艺及制备技术密切相关^[40]。

3.1 原料粉体特性

当前, 高导热氮化硅陶瓷制备技术主要包括反应烧结法与直接烧结法。反应烧结法一般是先将硅粉与烧结助剂混合成型后在氮气氛围下于接近硅熔点温度加热使其转化为多孔氮化硅坯体(密度大约是理论密度的 70%~80%), 然后继续加热至更高温度(一般要低于氮化硅分解温度)使其发生烧结致密化得到氮化硅陶瓷^[41]。

对于反应烧结氮化硅, 高纯硅粉是制备高导热氮化硅陶瓷的关键, 这就要求硅粉中杂质氧与铝杂质含量要尽可能的低。杂质氧含量与硅粉颗粒尺寸密切相关。硅粉在研磨细化过程中, 其破碎后在新形成的表面易发生氧化生成二氧化硅膜层, 增加粉体中氧含量。球磨时间越长, 引入杂质氧越多(见图 7^[42])。Zhu 等^[43]与 Golla 等^[44]研究发现, 相同工艺条件下, 采用细硅粉制备得到氮化硅陶瓷热导率比粗硅粉所得样品低, 其原因就在于球磨过程中硅粉破碎后增加粉体中的氧含量所致。Park 等^[45]研究则认为硅粉粒度仅会对氮化硅陶瓷的烧结致密化产生影响, 对氮化硅陶瓷热导率影响不大。当粉体粒度达到临界值($\leq 1 \mu\text{m}$)时, 所得氮化硅陶瓷致密度趋于稳定($>98\%$), 此时样品热导率则主要受晶格氧含量

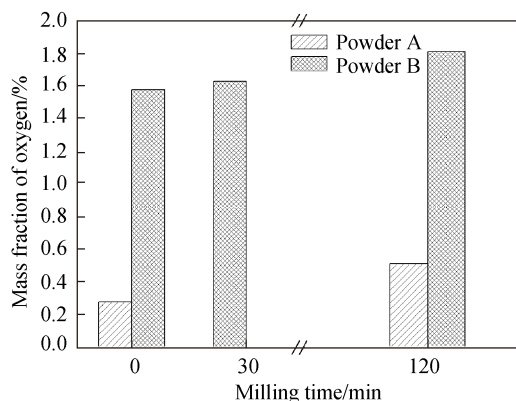


图 7 球磨时间与氧含量关系曲线^[42]

Fig. 7 Relationship between milling time and oxygen content^[42]

控制。之所以与 Zhu 等和 Golla 等研究结果不同是因为 Park 等采用粗硅粉制备的对比样品致密度较低(<90%)所致。

对于铝杂质, 一般是由于硅粉在研磨过程中, 磨质氧化铝球发生磨损而引入的。引入的铝杂质在烧结过程中会与 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 发生反应生成 $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 固溶体^[46], 最高热导率仅为 $12.44 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Kusano 等^[47]为更好的探讨铝杂质对氮化硅陶瓷热导率的影响, 将铝杂质以 AlN 的形式引入到硅粉中(以氧化铝形式引入同时还会引入氧元素)。研究发现, 氮化硅陶瓷的热导率随着铝杂质引入量的增加而降低(见图 8)。因此, 通过工艺优化来控制粉体制备及混料过程中引入杂质氧与铝杂质的含量对于提高氮化硅陶瓷热导率具有积极意义。

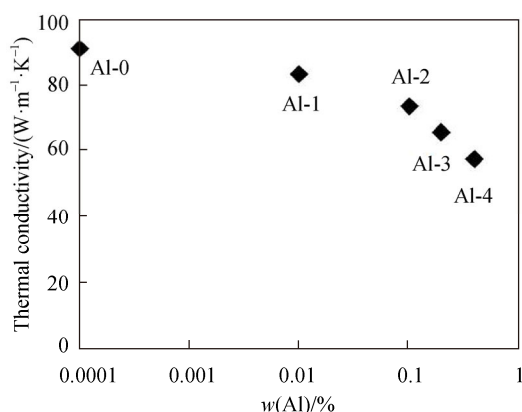


图 8 氮化硅陶瓷热导率与铝添加量关系曲线^[47]

Fig.8 Relationship between thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics and Al additive amount^[47]

硅粉粒度分布情况也会对氮化硅陶瓷的热导率造成影响。Oh 等^[48]研究认为, 硅粉粒度分布宽度($W_{\text{PSD}}, D_{90}-D_{10}/D_{50}$)越窄, 细硅粉占比就越少, 附着于粉体表面的氧杂质含量降低; 同时在烧结过程中生成细小 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶核数量减少, 避免了其优先在 c 轴方向上生长使颗粒间发生连锁而抑制晶粒生长现象, 有助于促进明显双峰显微结构的形成, 对热导率的提升具有积极作用。当 $n(\text{Si}_3\text{N}_4):n(\text{Y}_2\text{O}_3):n(\text{MgO})=96:1:3$ (摩尔比, Si_3N_4 是基于 Si 粉全部氮化条件下计算所得), 硅粉 $W_{\text{PSD}}=1.96$ 时所得氮化硅陶瓷的热导率最高为 $81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (比 $W_{\text{PSD}}=1.96$ 样品的热导率高 $14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 三点抗弯强度为 650 MPa , 断裂韧性为 $6.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。不同 W_{PSD} 硅粉从成型(I)到烧结阶段(II、III)的显微结构变化过程见图 9。

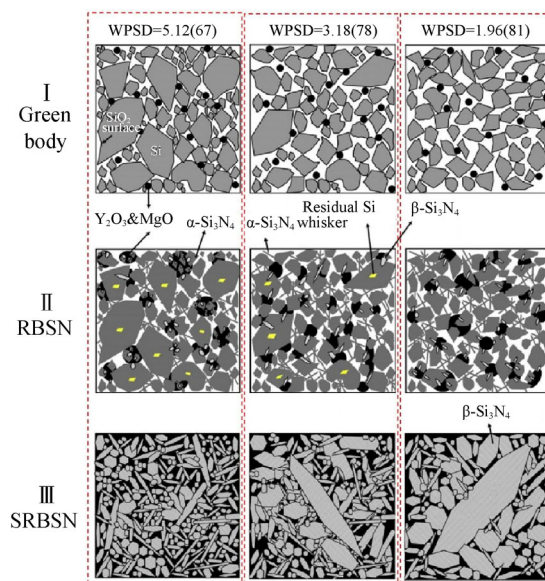


图 9 不同 W_{PSD} 条件下成型坯体(I)、反应氮化体(II)及烧结体(III)的显微结构示意图^[48]

Fig. 9 Schematic microstructure of green compacts(I), RBSN(II) and SRBSN bodies(II) under different W_{PSD} conditions^[48]

另外, 烧结助剂颗粒尺寸的不同也会影响氮化硅陶瓷的热导率。Go 等^[49]研究发现烧结助剂 MgO 颗粒越大, 其在混合粉体中分布越不均匀, 在后续烧结过程中易于形成富 Mg 液相聚集区, 促进大长柱状晶粒的形成, 有助于晶格氧含量的降低以及晶界数量的减少(见图 10)。采用 $D_{50}=5.9 \mu\text{m}$ 的 MgO 作为烧结助剂所得氮化硅陶瓷($M_{5.9}$)热导率($87.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)比 $D_{50}=1.6 \mu\text{m}$ 的 MgO 作为烧结助剂所得样品($M_{1.6}$)提升了 13.6%。

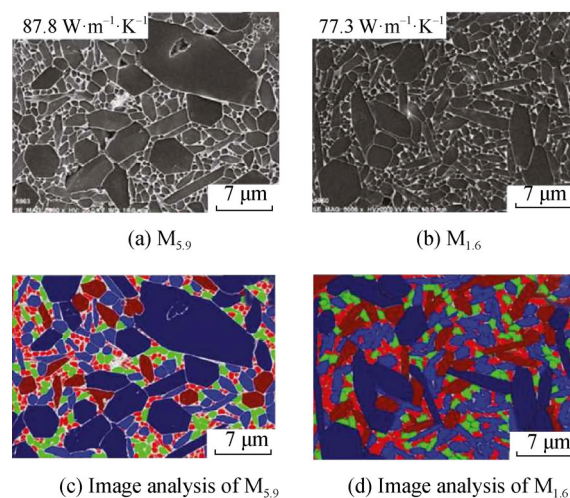


图 10 氮化硅陶瓷样品的 SEM 照片^[49]

Fig. 10 SEM micrographs of SRBSN and image analysis^[49]

直接烧结法是将高纯氮化硅粉体与合适的烧结助剂混合均匀, 成型后于高温下在氮气氛围中烧结得到氮化硅陶瓷。与反应烧结法相同, 直接烧结法所用原料纯度也要尽可能的高(氧含量要低)。另外, 氮化硅粉体物相(α 、 β 相)及其含量也会对其热导率产生影响。Kitayama 等^[50]研究表明, β - Si_3N_4 相中晶格氧含量要远低于 α - Si_3N_4 相中晶格氧含量, 因此, 使用 β - Si_3N_4 相粉体作为原料更易于实现高导热氮化硅陶瓷的制备。

Hirosaki 等^[51]以 β - Si_3N_4 粉体为原料, 引入 2.6%(Nd_2O_3 , Y_2O_3 , MgO) 烧结助剂于 2 000 °C、10 MPa N_2 压力下保温 4 h 制备得到了热导率为 $122 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷。但单一的 β - Si_3N_4 烧结活性低, 实现其致密化烧结条件要求较高。实际中, 一般是以 α - Si_3N_4 粉体为原料, 引入适量 β 相作为晶种, 来对其烧结特性及显微结构进行调控。Lee 等^[52]研究发现, β 相的引入在后续烧结过程中会阻碍各向异性晶粒的生长, 更容易得到具有晶粒异常长大的双峰结构(晶粒生长过程示意图 11b), 不仅能够强化热导率, 也有助于力学性能的提升。当原料中 $\beta/(\alpha+\beta)$ 相质量比在 0.50~0.55 时, 所得氮化硅陶瓷的热导率($86 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)高于 α 相 $[\alpha/(\alpha+\beta)$ 相质量比为 0.95~0.98]所得样品的热导率($65 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 同时也具有优异的力学性能(抗弯强度 913.6 MPa)。

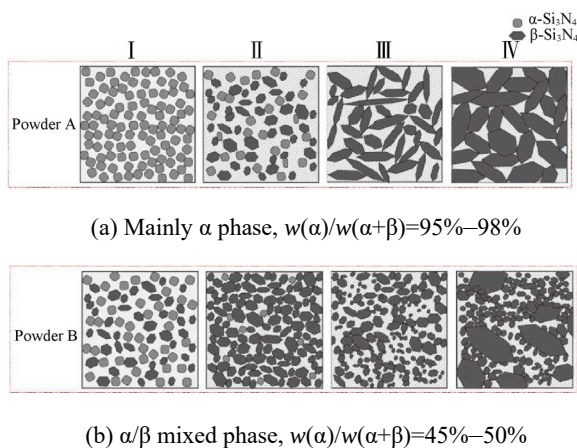


图 11 原料中不同 α/β 相比例晶粒生长过程示意图^[52]
Fig. 11 Schematic diagram of grain growth process for raw powders with different α/β ratios^[52]

在 α - Si_3N_4 粉体中直接添加 β 相, 会加大引入杂质的风险(β 相纯度、球磨分散过程)。在这里可以采用反应烧结工艺, 通过控制氮化过程来调控 α/β 的质量比, 可以变相的认为在 α - Si_3N_4 粉体中引入 β 相。Kong 等^[53]在预氮化阶段对氮化温度和保温时间进行优化, 通过控制 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变比率使坯体在后继烧

结过程中形成了明显双峰显微结构(见图 12), 有助于热导率的提升。成型素坯在 1 400 °C 氮化 3 h 得到 β - Si_3N_4 含量为 14.4%(质量分数)的样品, 然后于 1 800 °C 保温 6 h 得到热导率为 $74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷, 比传统单步烧结工艺所得样品热导率提高了 8%。

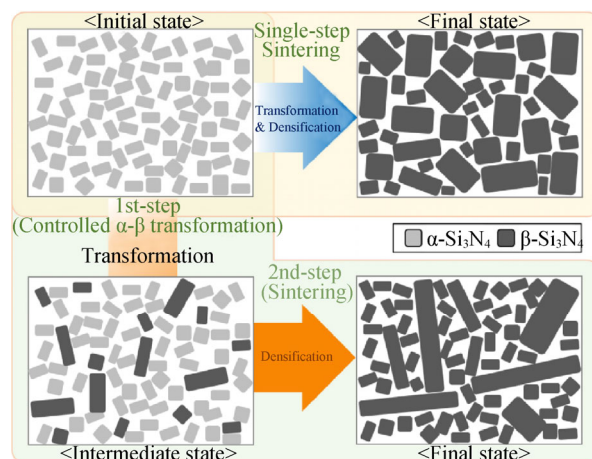


图 12 单步与多步无压烧结氮化硅陶瓷显微结构演化示意图^[53]
Fig. 12 Schematic of the microstructural evolution of single-step and multi-step pressureless sintered Si_3N_4 ^[53]

3.2 烧结助剂

引入烧结助剂作用有 2 方面: 1) 在烧结过程中, 烧结助剂会与二氧化硅杂质发生反应, 消除表面氧; 2) 在后续高温烧结过程中, 利用其对氧吸附能力强的特性, 在溶解-沉淀反应过程中来减少 β - Si_3N_4 晶粒中的氧含量。碱土氧化物 MgO 和稀土氧化物是提高氮化硅陶瓷导热率的有效烧结助剂。烧结过程中, MgO 可以与 SiO_2 等杂质形成低熔点的液相(1 541 °C)来促进氮化硅陶瓷的烧结密度化, 在高温下也易挥发而去除, 另外镁元素也不会固溶进 Si_3N_4 晶格形成点缺陷; 稀土元素对氧离子具有较强的亲和力, 可以降低氮化硅晶粒中的氧含量。在实际中, 一般是采用 $\text{MgO-Re}_2\text{O}_3$ (Re 为稀土元素) 复合烧结助剂来使用。刘剑等^[54]研究了以 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 作为复合烧结助剂时其含量和比例对氮化硅陶瓷热导率的影响, 当引入 5% MgO -4% Y_2O_3 时所得氮化硅陶瓷性能最优(1 890 °C $\times$ 2 h, 热导率 $85.96 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 抗弯强度 873 MPa, 断裂韧性 $8.39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。但过量 MgO 或 Y_2O_3 的引入会生成过多的晶界相残留在晶界处, 对热导率不利。田云龙等^[55]以 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂, 研究了 MgO 含量对氮化硅陶瓷热导率的影响, 发现氮化硅陶瓷的热导率随着 MgO 引入量的增加而增大, 这是由于 MgO 引入量增加,

在烧结过程中试样内部会生成更多的低黏度液相，能加速 α - Si_3N_4 向 β - Si_3N_4 的转变，同时促进 β - Si_3N_4 生长发育。当烧结助剂为 5% Y_2O_3 –5%MgO 时，所得氮化硅陶瓷(1 750 °C×3 h)的热导率为 $66.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，抗弯强度为 1 074 MPa，断裂韧性为 $9.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

研究发现^[56]，稀土元素离子半径会影响氮化硅陶瓷的热导率，其中，离子半径越小，热导率越高(图 13)，这主要是由于稀土阳离子的场强随着离子半径的减小而增加，场强越大吸附氧离子的能力就越强，可以更加有效的阻止氧原子固溶进 β - Si_3N_4 晶格中。Liu^[57]等以 MgO – Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{La}\sim\text{Lu}$) 为烧结助剂制备得到氮化硅陶瓷的热导率随稀土离子半径的变化关系也呈现类似的趋势(图 14)，以 MgO – Lu_2O_3 作为烧结助剂所得氮化硅陶瓷热导率急剧减小是由于生成的 β - Si_3N_4 晶粒较为细小，具有较多的晶界相所致。

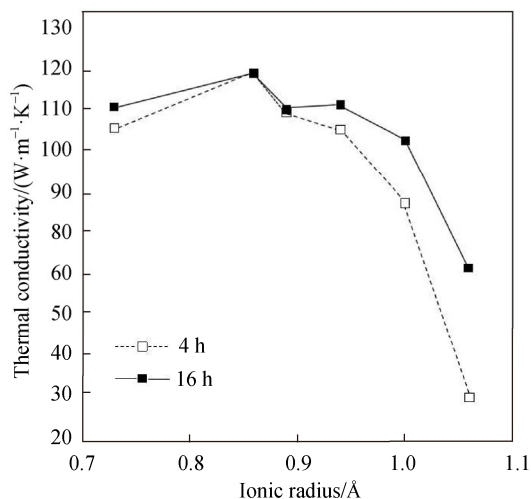


图 13 添加剂稀土离子半径与氮化硅陶瓷热导率关系曲线^[56]
Fig. 13 Relationship between ionic of rare-earth additives and thermal conductivities of β - Si_3N_4 ceramic^[56]

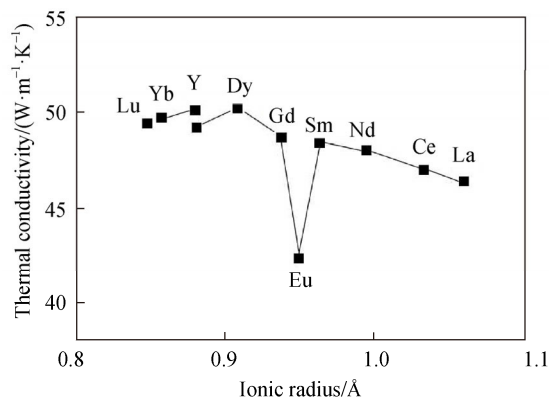
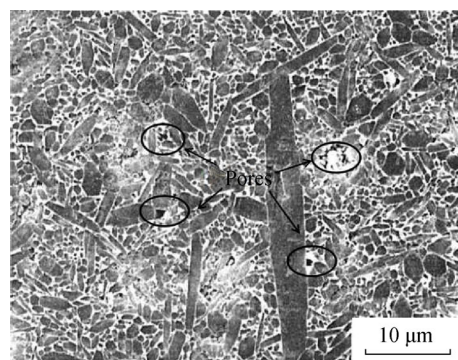
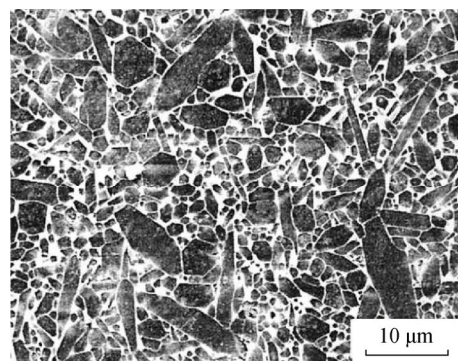


图 14 氮化硅陶瓷热导率与掺杂稀土离子半径关系曲线^[57]
Fig. 14 Relationship between thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics and ionic radius of rare-earth oxide additives^[57]

Duan 等^[58]采用反应烧结工艺研究了 MgO – Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{Y}, \text{La}, \text{Er}$) 作为烧结助剂时对氮化硅陶瓷热导率的影响。随着稀土元素离子半径的减小，样品中氧含量降低，三角晶界相 N/O 比例增加。另外，相比其它稀土离子， Er^{3+} 主要存在于第二相中而不是在氮化硅晶粒的表面，这种特性可以更加有效地降低晶格缺陷，提高热导率。以 Er_2O_3 作为烧结助剂所得样品(1 900 °C×2 h, 5 MPa N_2)的热导率为 $90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，弯曲强度为 $(953\pm 28.39) \text{ MPa}$ ，断裂韧性为 $(10.64\pm 0.61) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Zhu 等^[59]采用反应烧结工艺对比了烧结助剂 Y_2O_3 – MgO (5Y5M) 与 Yb_2O_3 – MgO (5Yb5M) 对氮化硅陶瓷热导率的影响。虽然 5Yb5M 所得氮化硅陶瓷未能完全实现致密化烧结(图 15)，但 Yb_2O_3 对二氧化硅的热力学亲和力比 Y_2O_3 强，同时 5Yb5M 在高温下形成的液相更易于挥发，可以减少第二相含量并使其呈不连续状分布，使制备得到 5Yb5M 样品(1 900 °C×6 h, 1 MPa N_2)的热导率($83 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)优于 5Y5M 样品的热导率($76.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。



(a) 5Yb5M



(b) 5Y5M

图 15 不同烧结助剂制备得到反应烧结氮化硅 SEM 照片^[59]
Fig. 15 SEM photographs of SRBSN prepared with different sintering additives^[59]

鉴于原料中的杂质氧是影响氮化硅陶瓷热导率的关键因素之一，为减少烧结助剂中的氧元素可能对氮化硅陶瓷热导率产生不利影响，研究学者对烧结助剂种类的研究从氧化物逐渐转向非氧化物。在

烧结过程中, 非氧化物烧结助剂反应生成的液相具有较低的氧含量, 可以在一定程度上阻碍 β - Si_3N_4 中晶格氧的形成, 这对于改善氮化硅陶瓷的热导率具有积极的作用^[60-61]。目前, 已见报道的非氧化物烧结助剂有 MgSiN_2 、 MgF_2 、 LaB_6 、 YB_2C_2 、 GdH_2 、 YH_2 、 ZrSi_2 等。

与 MgO 相比, 在烧结过程中, MgSiN_2 可以降低硅酸盐玻璃液相的生成温度, 有利于 Si_3N_4 陶瓷致密化; 同时还能增加晶界玻璃相中的氮含量, 有效促进长柱状 β - Si_3N_4 晶粒的生长, 形成明显双峰显微结构; 不会在液相中引入额外的氧原子; Mg—Si—O—N 玻璃晶界相含量也相应减少^[62]。梁振华等^[63]以 4.76% MgSiN_2 为烧结助剂, 采用热压工艺 ($1900\text{ }^\circ\text{C}\times 4\text{ h}$) 制备得到了热导率为 $122\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的氮化硅陶瓷。Hayashi 等^[64]对比了分别以 MgSiN_2 ($-\text{Yb}_2\text{O}_3$) 与 MgO ($-\text{Yb}_2\text{O}_3$) 作为烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率的影响, 发现所得氮化硅陶瓷即使在相同晶格氧含量条件下, 以 MgSiN_2 作为烧结助剂的样品仍表现出更优的导热性能 ($140\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

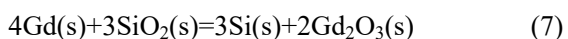
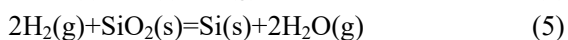
有研究表明^[65], 以单一 MgSiN_2 作为烧结助剂时, 其仅会与 Si_3N_4 粉体表面的二氧化硅杂质发生反应, 生成的 Mg—Si—O—N 液相较少, 在一定程度上会影响陶瓷的致密化烧结。因此, MgSiN_2 一般会与稀土氧化物作为复合烧结助剂使用, 在烧结过程中会生成熔点更低的 Mg—Si—Re—O—N (Re 为稀土元素) 液相, 促进其烧结致密化。Hu 等^[66]研究发现, 以 $\text{MgSiN}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂时, 随着 MgSiN_2 引入量的增多, 样品中杂质氧含量减少, 有助于热导率的提升; 而过多 MgSiN_2 引入会导致玻璃相生成量增多, 产生过多的晶界, 从而阻碍热传导。当 MgSiN_2 引入量 5%, Y_2O_3 引入量 3% 时, 所得氮化硅陶瓷热导率最高为 $91.9\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度为 848 MPa , 断裂韧性为 $8.41\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。Kusano 等^[47]对比了烧结助剂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—MgSiN}_2(\text{LMN})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—MgO}(\text{LMO})$ 对氮化硅陶瓷显微结构与热导率的影响。研究发现, 在 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:MgSiN}_2(\text{MgO})=93\text{:}2\text{:}5$ (摩尔比) 的条件下, 与 MgO 相比, 引入 MgSiN_2 可以获得更加明显的双峰显微结构, 使得 LMN 样品具有更高的热导率 ($100.3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 此时其抗弯强度为 716 MPa , 断裂韧性为 $8.6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。而 Zhu 等^[67]以同样烧结助剂体系 ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{—MgSiN}_2(\text{LMN})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—MgO}(\text{LMO})$) 制备得到氮化硅陶瓷的显微结构及热导率差别不大 ($1900\text{ }^\circ\text{C}\times 24\text{ h}$, LMN 与 LMO 样品热导率分别为 $132\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $135\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 这

主要是由于在显微结构相似的情况下, 氮化硅陶瓷热导率与晶间第二相密切相关, 当后续热处理温度 $\geq 1900\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 晶间第二相的形成与烧结助剂组分无关联, 故而 2 种氮化硅陶瓷热导率相差不大。

Liang 等^[68]研究了以 MgO—LaB_6 为烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率的影响。在烧结过程中以 LaB_6 取代 La_2O_3 能减少液相生成量, 并降低液相中的氧含量, 起到净化晶界作用; 同时还能更好的促进晶粒生长, 增大晶粒间接触的可能性。以 MgO—LaB_6 制备得到氮化硅陶瓷的热导率为 $75.65\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 抗弯强度为 $(726.1\pm 45.8)\text{ MPa}$, 断裂韧性为 $(8.72\pm 0.11)\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。以 $\text{MgO—YB}_2\text{C}_2$ 作为烧结助剂同样可以有效提升氮化硅陶瓷热导率, 这主要是由于 $\text{MgO—YB}_2\text{C}_2$ 可以降低烧结过程中液相生成温度 ($1400\text{ }^\circ\text{C}$), 有效实现样品致密化烧结; 同时烧结助剂还会与 SiO_2 会生成稀土硼酸盐液相, 减少了氮化硅晶粒中晶格氧生成的可能性^[69]。

Yang 等^[70]研究烧结助剂 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$ 中 MgF_2 对氮化硅陶瓷显微结构及热导率的影响。引入的 MgF_2 能在较低温度下生成具有较低黏度与较高氮原子溶解度的液相, 有效促进了 $\alpha\rightarrow\beta$ 相转换及晶粒的生长。但过多 MgF_2 的引入会导致高温挥发相增多, 样品致密度降低, 对热导率产生不利影响。当 Y_2O_3 、 MgF_2 添加量分别为 3%、2% 所得陶瓷导热性能最优 ($76\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

Wang 等^[71]研究了烧结助剂 (MgO—GdH_2 取代 ($\text{MgO—Gd}_2\text{O}_3$) 时对氮化硅陶瓷热导率的影响。烧结过程中, GdH_2 其会分解为 Gd 与 H_2 并与二氧化硅杂质发生反应 (反应方程式 4~7), 有助于氧含量的降低; 增加液相中的 N/O 比, 诱导 β 晶核的形成并生成双峰显微结构。但引入过多 GdH_2 会增加液相粘度, 使样品难以烧结致密化。以 (MgO—GdH_2 作为烧结助剂制备得到氮化硅陶瓷热导率 ($135\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 比以 ($\text{MgO—Gd}_2\text{O}_3$) 所得样品提高了 28.6%, 同时也具有较好的力学性能 (抗弯强度 618 MPa)。以 (MgO—YH_2 取代 ($\text{MgO—Y}_2\text{O}_3$) 作为烧结助剂同样可以提升氮化硅陶瓷的导热性能 (热导率由 $95.3\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $123\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), YH_2 烧结作用机理与 GdH_2 基本相同^[72]。



Wang 等^[73]对比了 ZrSi_2 、 MgSiN_2 、 ZrO_2 、 MgO

4 种烧结助剂两两复合对氮化硅陶瓷热导率的影响,发现在相同条件下,以 $\text{ZrSi}_2\text{--MgSiN}_2$ 作为烧结助剂所得样品的热导率最高为 $117.32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 比以 $\text{ZrO}_2\text{--MgO}$ 所得样品的热导率提高了 32%。这主要归功于以 $\text{ZrSi}_2\text{--MgSiN}_2$ 作为烧结助剂时生成的液相具有更高的 N/O 比,能促进双峰显微结构的形成。

另外, Li 等^[74]采用两步烧结工艺,在原料中 (Si_3N_4 、 Yb_2O_3 、 MgO 摩尔分数比为 93%:2%:5%) 中额外引入 5% 的碳所得氮化硅陶瓷热导率 ($128 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 比未引入碳样品的热导率提高了 25.5%。碳的引入对于晶格氧含量的降低及晶粒生长也具有积极作用。

3.3 烧结工艺

烧结工艺会影响氮化硅陶瓷的显微结构,通过改变烧结温度与时间可以对其晶格氧含量、晶粒大小与形状以及晶界相含量与分布进行有效调控,进而改善导热性能。

Zhou 等^[75]以 MgO 与 Y_2O_3 为烧结助剂,采用反应烧结工艺,探讨了不同保温时间对氮化硅陶瓷热导率的影响。发现样品的热导率随着保温时间的延长而逐渐增大,于 1900°C 保温 6、24、60、120 h 后其热导率分别为 105、133、165、 $169 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。将保温 60 h 的样品以 $0.2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 冷却速率进行降温,其热导率提升至 $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (抗弯强度为 460 MPa,断裂韧性为 $11.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)。延长保温时间可以加速晶格氧向外扩散,同时还能促进晶间玻璃相的挥发与双峰显微结构的形成(图 16)。较低的冷却速

率则有助于促进玻璃相的结晶^[76]。Zhang 等^[77]在研究以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--MgSiN}_2$ 作为烧结助剂制备氮化硅陶瓷时发现,提高后续退火温度(从 1400°C 提高至 1600°C),可以有效去除含 Mg 玻璃相,促进 β 相晶粒生长,将其热导率由 $97 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $105 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。但晶粒过大会对其抗弯强度产生不利影响(抗弯强度由 689 MPa 降低至 517 MPa)。李涛等^[78]将放电等离子烧结所得氮化硅陶瓷于高温下热处理时(于 1600 、 1700 、 1800°C 分别保温 3 h)发现,其热导率也是随着热处理温度的升高而增大(由 1600°C 的 $50.87 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提升至 1800°C 的 $57.36 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),其原因在于晶界数量与晶间相减少,这与 Zhang 等^[77]研究结果一致。

采用埋粉工艺改变样品烧结气氛同样会影响氮化硅陶瓷的热导率。Zhu 等^[79]以 BN 为埋粉剂,发现不同埋粉工艺下所得氮化硅陶瓷的烧结质量损失不同。在烧结过程中, Si_3N_4 与 SiO_2 发生反应生成 SiO 气相[见反应方程式(8)],如果生成的 SiO 量较多且不能快速排除,使样品中第二相含量增多,对热导率不利。采用图 17 所示埋粉方式所得样品质量损失分别为 2.81%、3.90%、4.80%、4.51%,对应样品热导率分别为 96、107、117、 $113 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

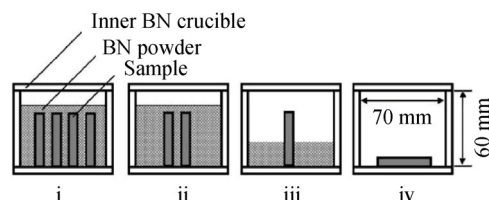
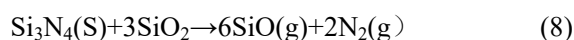


图 17 4 种埋粉条件示意图^[79]

Fig. 17 Schematic of four embedding conditions^[79]

Li 等^[80]对全埋粉组份进行了调整,在 BN 粉体中引入 10% 的 C 后所得氮化硅陶瓷的热导率为 $121 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,比纯 BN 埋粉剂所得样品的热导率提高了 40.7%。Hu 等^[81]将全埋粉组份由 50%BN/50% Si_3N_4 替换为 50%C/50% Si_3N_4 时所得样品的热导率由 $103 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提升至 $123 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (此时抗弯强度为 986 MPa),这与 Li 等^[80]研究结果一致。埋粉剂中引入碳后会使样品处于强还原的烧结气氛中, C 会与 SiO_2 发生反应生成 SiO 挥发相,有助于降低晶格氧含量的降低, C 会与晶间玻璃液相发生还原反应,提高晶界相中 N/O 原子比,促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的选择性生长。另外,当液相挥发迁移至样品表面时还会与 C 发生还原氮化反应而消除[反应方程式

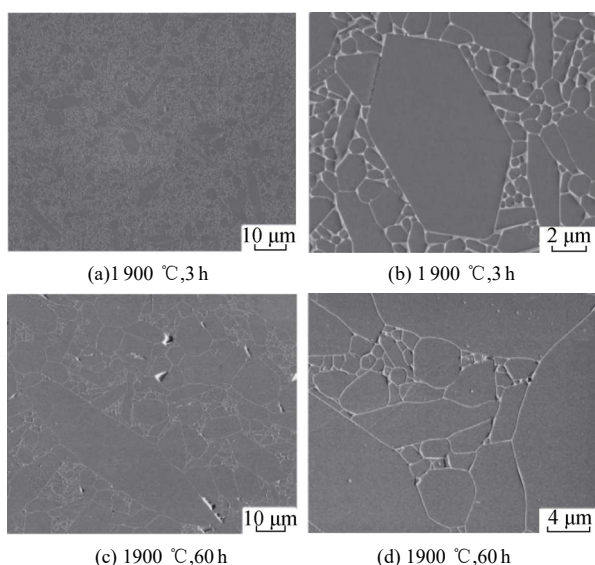
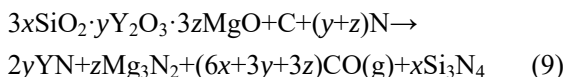


图 16 不同保温时间下氮化硅陶瓷 SEM 照片^[75]

Fig. 16 SEM photographs of Si_3N_4 ceramics at different soaking times^[75]

(9)^[81]], 有助于晶界相含量的降低, 从而为其热导率的提升创造了有利条件。



3.4 氮化硅陶瓷结构织构化

前已述及, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷本质热导率具有各向异性(各向异性系数为 $471/150=2.6$)。采用合适的成型与烧结工艺来对氮化硅陶瓷显微结构进行织构化设计, 实现长柱状晶粒(沿 c 轴方向)定向排列生长, 能有效减少了晶格缺陷及晶界含量对氮化硅陶瓷热导率造成的不利影响, 可以在晶粒生长取向方向上获得较高的热导率。当前, 氮化硅陶瓷显微结构织构化技术主要有热压烧结技术与模板晶粒生长技术^[82]。

热压烧结技术是一种机械加压(施加单轴向压力)的烧结工艺。在烧结过程中, 氮化硅晶粒会发生重排。当施加烧结压力后, 细长晶粒在重排过程中的交叉堆积会减少, 并且沿着垂直压力方向对齐, 如在原料中引入细长 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 籽晶的条件下, 这种取向则更为明显^[83](图 18)。

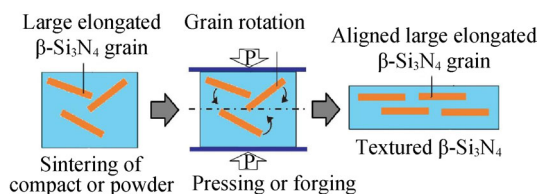


图 18 热压烧结氮化硅陶瓷织构机制形成机理^[82]

Fig. 18 Schematic illustration of texturing mechanisms of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics by hot pressing^[82]

模板晶粒生长技术由 Seabaugh 等^[84]于 1997 年提出。该技术(图 21)是先在原料中引入细长的籽晶(模板晶粒), 然后通过合适的成型技术(流延成型(图 20)、挤出成型(图 21)、磁场定向辅助(图 22)等)使籽晶在坯体中定向排列, 在烧结过程中使晶粒在籽晶排列方向上进行外延生长, 进而得到具有织构化的氮化硅陶瓷, 是磁场定向辅助成型技术, 要想实现氮化硅晶粒沿 c 轴方向的定向排列, 需要施加旋转磁场(见图 22b), 磁场强度 $>10\text{ T}$ 。

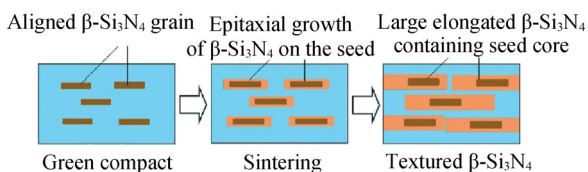


图 19 模板晶粒生长技术织构机制形成机理^[82]

Fig. 19 Schematic illustration of texturing mechanisms of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics by templated grain growth technology^[82]

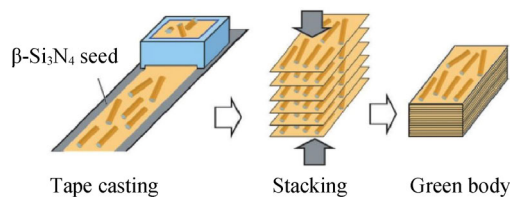


图 20 流延工艺制备含定向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 籽晶的氮化硅坯体^[82,85]

Fig. 20 Schematic diagrams of preparing Si_3N_4 green bodies containing oriented $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seeds by tape casting^[82,85]

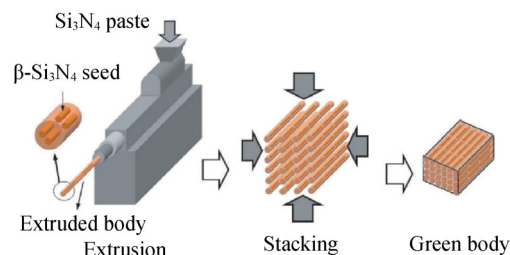
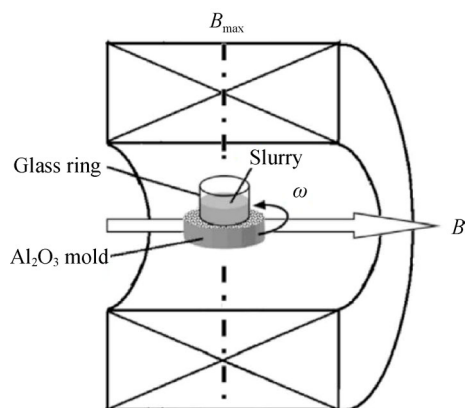
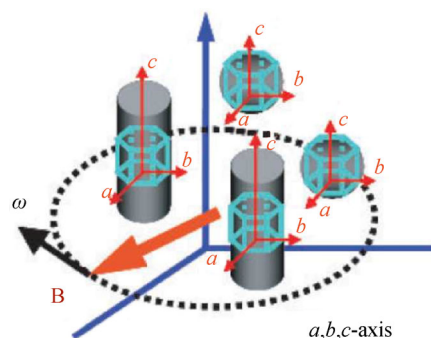


图 21 挤出工艺制备含定向 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 籽晶的氮化硅坯体^[82,85]

Fig. 21 Schematic illustration of producing Si_3N_4 green body with oriented rodlike $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seeds by extraction process^[82,85]



(a) Schematic illustration of slip casting in a rotating magnetic field



(b) Schematic drawings of orientation mechanisms of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains during slip casting (c -axis alignment)

B is magnetic field.

图 22 磁场定向辅助技术^[82,86]

Fig. 22 Magnetic field orientation-assisted technique^[82,86]

Hirao 等^[87]采用流延工艺成型制备得到了含有 β - Si_3N_4 籽晶的坯体, 然后通过热压烧结工艺制备得到了晶粒沿流延方向定向排列生长的氮化硅陶瓷, 其中沿流延方向的热导率($120 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)远高于垂直于流延方向的热导率($60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。Watari 等^[88]将流延成型含有 β - Si_3N_4 籽晶的坯体进行气压结合热等静压烧结制备得到了晶粒沿着流延方向取向分布的氮化硅陶瓷, 其在该方向的热导率高达 $155 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 23)。

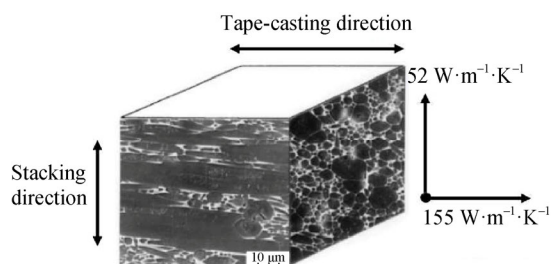


图 23 氮化硅陶瓷织构化 SEM 照片及热导率数值^[88]

Fig. 23 SEM photographs of the texture Si_3N_4 ceramic and the thermal conductivity values^[88]

Okamoto 等^[89]采用挤出成型工艺制备得到了含有大长柱状 β - Si_3N_4 籽晶的坯体, 然后通过气压烧

结得到了晶粒沿着挤出方向定向排列的氮化硅陶瓷(图 24), 其沿晶粒排列方向的热导率高达 $140 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而垂直于晶粒排列方向的热导率仅为 $84 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

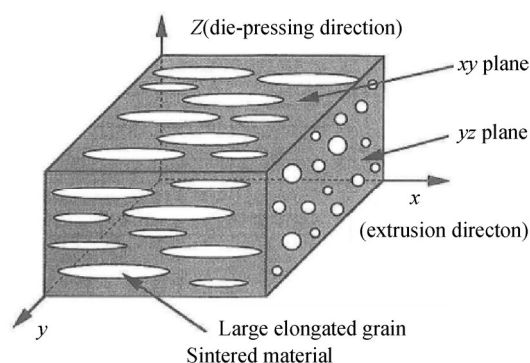
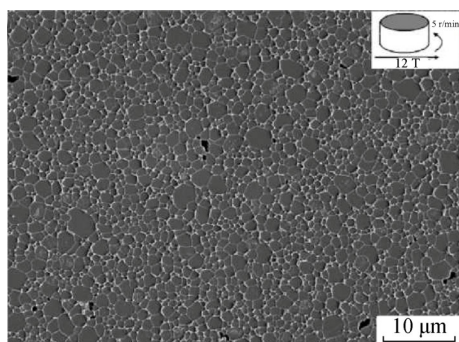


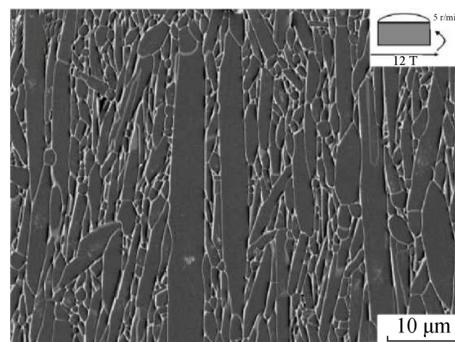
图 24 氮化硅样品剪切面示意图^[89]

Fig. 24 Schematic illustration of cutting of Si_3N_4 specimen^[89]

Zhu 等^[90]采用旋转磁场辅助技术(水平磁场强度 12T, 转速 5 r/min), 制备得到了引入的等轴晶 β - Si_3N_4 籽晶在 c 轴方向上定向排列的坯体, 然后将所得坯体通过气压烧结工艺烧结得到了具有明显织构化显微结构的氮化硅陶瓷(图 25), 其沿晶粒生长方向热导率高达 $176 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而垂直于晶粒生长方向的热导率仅为 $62 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。



(a) Parallel to rotating magnetic field



(b) Perpendicular to rotating magnetic field

图 25 引入 β - Si_3N_4 晶种制备得氮化硅陶瓷 SEM 照片^[90]

Fig. 25 SEM photographs of the Si_3N_4 ceramic prepared with β - Si_3N_4 seeds introduction^[90]

4 高导热氮化硅陶瓷发展现状及存在问题

第 3 章对氮化硅陶瓷热导率的提升途径及强化机理进行了探讨, 涉及研究中所用原料大部分为进口粉体, 所得氮化硅陶瓷均具有优异的热导率, 但数值又不尽相同, 即使是在相同的烧结方式与烧结助剂, 类似的烧结制度下进行, 这主要是由于氮化

硅陶瓷热导率影响因素较为复杂, 从粉体到烧结中任一工艺参数的改变均会对其热导率造成影响。在此, 期望以上理论综述能够为实际生产提供一定的理论指导。

商用高导热氮化硅陶瓷对于热导率的要求为 $\geq 80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (抗弯强度 $\geq 600 \text{ MPa}$), 主要用于散热基板。目前, 国际上知名的高导热氮化硅基板生产商主要集中在日本与欧美, 如日本丸和、日本东

芝、日立金属、美国罗杰斯等。目前, 中国国内相关的科研院所与企业虽然对氮化硅陶瓷导热机理及其性能提升进行了大量研究, 但其产品还处于开发或中试阶段, 尚未实现大规模批量化生产。具有代表性的生产企业主要有中材高新、浙江正天、福建臻璟等。虽然中国国产高导热氮化硅基板性能指标已达到甚至超越同类进口产品指标(表 1), 但其使用性能与国外同类产品相比还存在一定的差距, 究其原因可以归结为以下 4 个方面:

1) 粉体质量。粉体是决定氮化硅陶瓷热导率高低的根本因素。与国外粉体相比, 国生高导热用氮化硅陶瓷粉体在纯度、氧含量以及粒度分布控制方面尚存在差距(代表性厂家有河北高富、青岛瓷兴、中科院理化所)。

2) 烧结装备。烧结工艺决定着氮化硅陶瓷的烧结品质, 进而影响其热导率, 而烧结装备的控制精度与设计可靠性又决定着烧结工艺质量。目前, 中国国内对烧结装备的精细化设计与控制上与国外相比存在差距。

3) 精密加工。氮化硅基板的平整度、表面粗糙度控制是其后续覆铜和金属化工工艺优劣的关键因素, 进而影响产品服役性能。加工装备的结构设计与精度控制可以减少加工过程中基板表面缺陷与损伤的产生, 这对于提高加工效率, 同时获得高精度的表面质量具有决定性意义。目前, 中国国产加工设备在精密化设计开发方面尚需努力。

4) 性能评价。氮化硅基板与覆铜板的性能评价尚未建立统一的标准; 部分关键性能指标(如热导率)测试仪器还依赖进口, 这均限制了高导热氮化硅基板的国产化步伐。

表 1 国内外代表性厂商生产氮化硅基板主要性能指标
Table 1 Main performance indexes of silicon nitride substrates produced by representative manufacturers at home and abroad

Company	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	Bending strength/ MPa	Fracture toughness/ ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)
Maruwa	85	800	6.5
Toshiba	90	680	6.5
Hitachi	90/130	700	6.5
Rogers	90	700	60.0
Sinoma	85	750	8.9
Cnzhengtian	80–85	≥ 800	
Zingin	≥ 80	≥ 700	≥ 6.5

氮化硅基板性能达标仅仅是迈出了产业化的第一步, 其在后续使用过程中的可靠性与批次稳定性

才是应用的最终目标。因此, 加强氮化硅粉体制备工艺管控, 烧结与加工专用装备精密设计以及性能评价标准体系的建立是实现国产高导热氮化硅陶瓷批量化生产的关键要素, 实现从粉体制备到产品应用验证全产业链的快速衔接与问题反馈是实现高性能氮化硅基板国产化的必经之路。

5 结论

氮化硅陶瓷由于兼具较高的理论热导率与优异的力学性能而成为大功率器件用陶瓷基板的理想材料。但受晶格氧及微观结构组成的影响, 氮化硅陶瓷实际热导率与理论值尚有存在较大差距。通过提高原料纯度(主要是降低氧含量)、选用合适烧结助剂与成型方法及优化烧结工艺均可实现氮化硅陶瓷热导率的提升。

参考文献:

- [1] OKUMURA H. Present status and future prospect of widegap semiconductor high-power devices[J]. Jpn J Appl Phys, 2006, 45(10R): 7565.
- [2] HU F, XIE Z P, ZHANG J, et al. Promising high-thermal-conductivity substrate material for high-power electronic device: Silicon nitride ceramics[J]. Rare Mat, 2020, 39(5): 463–478.
- [3] ZHUANG Y H, SUN F, ZHOU L J, et al. The influence of magnesium compounds on the properties of silicon nitride ceramics[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2024, 21(3): 2273–2287.
- [4] XIANG H M, FENG Z H, LI Z P, et al. Theoretical predicted high-thermal-conductivity cubic Si_3N_4 and Ge_3N_4 : Promising substrate materials for high-power electronic devices[J]. Sci Rep, 2018, 8(1): 14374.
- [5] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, TANABE K, et al. Effects of nitrogen pressure on properties of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2023, 20(6): 3376–3384.
- [6] FURUYA K, MUNAKATA F, MATSUO K, et al. Microstructural control of β -silicon nitride ceramics to improve thermal conductivity[J]. J Therm Anal Calorim, 2002, 69(3): 873–879.
- [7] SHEN Q, LIN Z J, DENG J J, et al. Effects of β - Si_3N_4 seeds on microstructure and performance of Si_3N_4 ceramics in semiconductor package[J]. Materials, 2023, 16(12): 4461.
- [8] GIZOWSKA M, PIĄTEK M, PERKOWSKI K, et al. Influence of sintering conditions and nanosilicon carbide concentration on the mechanical and thermal properties of Si_3N_4 -based materials[J]. Materials, 2023, 16(5): 2079.
- [9] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity[J]. J Phys Chem Solids, 1973, 34(2): 321–335.
- [10] 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.
- [11] WATARI K, LI B C, POTTIER L, et al. Thermal conductivity of β - Si_3N_4 single crystal[J]. Key Eng Mater, 2000, 181–182: 239–242.

- [12] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: The engineering material of the future[J]. *J Mater Sci*, 2012, 47(2): 535–552.
- [13] RILEY F L. Silicon nitride and related materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(2): 245–265.
- [14] HARDIE D, JACK K H. Crystal structures of silicon nitride[J]. *Nature*, 1957, 180: 332–333.
- [15] WANG C M, PAN X Q, RÜHLE M, et al. Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects[J]. *J Mater Sci*, 1996, 31(20): 5281–5298.
- [16] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics — Review of structure, processing and properties[J]. *J Achiev Mater Manuf Eng*, 2007, 24(1): 43–50.
- [17] NARITA K, MORI K J. Crystal structures of silicon nitride[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1959, 32(4): 417–419.
- [18] HAMPSHIRE S. Silicon nitride ceramics[J]. *Mater Sci Forum*, 2008, 606: 27–41.
- [19] PETZOW G, HERRMANN M. Silicon nitride ceramics[M]//JANSEN M, ed. *Structure and Bonding*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2002: 147–167.
- [20] GRÜN R. The crystal structure of β - Si_3N_4 : Structural and stability considerations between α - and β - Si_3N_4 [J]. *Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem*, 1979, 35(4): 800–804.
- [21] SARIN V K. On the α -to- β phase transformation in silicon nitride[J]. *Mater Sci Eng A*, 1988, 105–106: 151–159.
- [22] HIROSAKI N, OGATA S, KOCER C, et al. Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal α - and β - Si_3N_4 [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(13): 134110.
- [23] LI Y, DUAN X L, FU Z W, et al. Intrinsic electron mobility and lattice thermal conductivity of β - Si_3N_4 from first-principles[J]. *Solid State Commun*, 2023, 361: 115066.
- [24] HIRAO K, WATARI K, HAYASHI H, et al. High thermal conductivity silicon nitride ceramic[J]. *MRS Bull*, 2001, 26(6): 451–455.
- [25] WATARI K, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. Effect of grain size on the thermal conductivity of Si_3N_4 [J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(3): 777–779.
- [26] YOKOTA H, IBUKIYAMA M. Microstructure tailoring for high thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2003, 86(1): 197–199.
- [27] YOKOTA H, IBUKIYAMA M. Effect of the addition of β - Si_3N_4 nuclei on the thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(8): 1183–1191.
- [28] YOKOTA H, ABE H, IBUKIYAMA M. Effect of lattice defects on the thermal conductivity of β - Si_3N_4 [J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(10): 1751–1759.
- [29] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Thermal conductivity of β - Si_3N_4 : II, effect of lattice oxygen[J]. *J Am Ceram Soc*, 2000, 83(8): 1985–1992.
- [30] AMMAR M M, GHARIB S, HALAWA M M, et al. Thermal conductivity of some silicate glasses in relation to composition and structure[J]. *J Non Cryst Solids*, 1982, 53(1/2): 165–172.
- [31] WASANAPIARNPONG T, WADA S, IMAI M, et al. Thermal conductivity improvement by heat-treatment in Si_3N_4 ceramics using SiO_2 - MgO - Y_2O_3 additive system[J]. *Key Eng Mater*, 2007, 352: 233–238.
- [32] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. Thermal conductivity of β - Si_3N_4 : I, effects of various microstructural factors[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(11): 3105–3112.
- [33] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Potential use of only Yb_2O_3 in producing dense Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2010, 11(6): 065001.
- [34] LIU X L, PENG M M, NING X S, et al. Effect of β - Si_3N_4 powder on thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. *Key Eng Mater*, 2015, 655: 11–16.
- [35] TSAO G T N. Thermal conductivity of two-phase materials[J]. *Ind Eng Chem*, 1961, 53(5): 395–397.
- [36] HIROSAKI N, OKAMOTO Y, ANDO M, et al. Thermal conductivity of gas-pressure-sintered silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(11): 2878–2882.
- [37] YOKOTA H, YAMADA S, IBUKIYAMA M. Effect of large β - Si_3N_4 particles on the thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(8): 1175–1182.
- [38] IMAMURA H, KAWATA T, HONDA S, et al. Thermal conductivity improvement in silicon nitride ceramics via grain purification[J]. *J Am Ceram Soc*, 2024, 107(2): 1159–1169.
- [39] DE PABLOS A, OSENDI M I, MIRANZO P. Effect of microstructure on the thermal conductivity of hot-pressed silicon nitride materials[J]. *J Am Ceram Soc*, 2002, 85(1): 200–206.
- [40] WANG W D, PAN Y, ZENG Y P, et al. Effect of sintering aids content and powder characteristics on gas pressure sintered Si_3N_4 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(5): 8260–8268.
- [41] ZIEGLER G, HEINRICH J, WÖTTING G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride[J]. *J Mater Sci*, 1987, 22(9): 3041–3086.
- [42] KUSANO D, ADACHI S, TANABE G, et al. Effects of impurity oxygen content in raw Si powder on thermal and mechanical properties of sintered reaction-bonded silicon nitrides[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2012, 9(2): 229–238.
- [43] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride. I: Effect of Si powder characteristics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(11): 3331–3339.
- [44] GOLLA B R, KO J W, KIM J M, et al. Effect of particle size and oxygen content of Si on processing, microstructure and thermal conductivity of sintered reaction bonded Si_3N_4 [J]. *J Alloys Compd*, 2014, 595(15): 60–66.
- [45] PARK Y J, PARK M J, KIM J M, et al. Sintered reaction-bonded silicon nitrides with high thermal conductivity: The effect of the starting Si powder and Si_3N_4 diluents[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(5): 1105–1113.
- [46] LIU D M, CHEN C J, LEE R R R. Thermal diffusivity/conductivity in SiAlON ceramics[J]. *J Appl Phys*, 1995, 77(2): 494–496.
- [47] KUSANO D, HYUGA H, ZHOU Y, et al. Effect of aluminum content on mechanical properties and thermal conductivities of sintered reaction-bonded silicon nitride[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2014, 11(3): 534–542.
- [48] OH H M, LEE H K. Controlling the width of particle size distribution of Si powder and properties of sintered reaction-bonded silicon nitride (SRBSN) ceramics with high thermal conductivity[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(8): 12517–12524.
- [49] GO S I, LI Y S, KO J W, et al. Microstructure and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride: The particle size effects of MgO additive[J]. *Adv Mater Sci Eng*, 2018, 2018: 4263497.
- [50] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, et al. Oxygen content in β - Si_3N_4

- crystal lattice[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(11): 3263–3265.
- [51] HIROSAKI N, OKAMOTO Y, MUNAKATA F, et al. Effect of seeding on the thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1999, 19(12): 2183–2187.
- [52] LEE H M, TATAMI J, KIM D K. Microstructural evolution of Si_3N_4 ceramics from starting powders with different α -to- β ratios[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2016, 124(8): 800–807.
- [53] KONG J H, MA H J, JUNG W K, et al. Self-reinforced and high-thermal conductivity silicon nitride by tailoring α - β phase ratio with pressureless multi-step sintering[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(9): 13057–13064.
- [54] 刘剑, 谢志鹏, 肖志才, 等. 烧结助剂对氮化硅陶瓷热导率和力学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(12): 1865–1871.
- LIU Jian, XIE Zhipeng, XIAO Zhicai, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2020, 48(12): 1865–1871.
- [55] 田云龙, 祁海, 张培志, 等. 水基凝胶注模制备高导热氮化硅陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(9): 2351–2357.
- TIAN Yunlong, QI Hai, ZHANG Peizhi, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(9): 2351–2357.
- [56] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, et al. Thermal conductivity of β - Si_3N_4 : III, effect of rare-earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(2): 353–358.
- [57] LIU W, TONG W X, LU X X, et al. Effects of different types of rare earth oxide additives on the properties of silicon nitride ceramic substrates[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(9): 12436–12442.
- [58] DUAN Y S, LIU N, ZHANG J X, et al. Cost effective preparation of Si_3N_4 ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(2): 298–304.
- [59] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K. Effect of sintering additive composition on the processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded Si_3N_4 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(7): 1398–1400.
- [60] LEE H M, LEE E B, KIM D L, et al. Comparative study of oxide and non-oxide additives in high thermal conductive and high strength Si_3N_4 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(15): 17466–17471.
- [61] 王伟明, 王为得, 栗毅, 等. 以非氧化物为烧结助剂制备高导热氮化硅陶瓷的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2024, 39(6): 634–646.
- WANG Weiming, WANG Weide, SU Yi, et al. *J Inorg Mater*, 2024, 39(6): 634–646.
- [62] LIANG Z H, LI J, GUI L C, et al. The role of MgSiN_2 during the sintering process of silicon nitride ceramic[J]. *Ceram Int*, 2013, 39(4): 3817–3822.
- [63] 梁振华, 彭桂花, 李庆余, 等. 以 MgSiN_2 作烧结助剂制备高导热 β - Si_3N_4 陶瓷[J]. *硅酸盐学报*, 2010, 38(10): 1948–1952.
- LIANG Zhenhua, PENG Guihua, LI Qingyu, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(10): 1948–1952.
- [64] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, et al. MgSiN_2 addition as a means of increasing the thermal conductivity of β -silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 2001, 84(12): 3060–3062.
- [65] 李聪, 张博, 胡加斌, 等. MgSiN_2 - Y_2O_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.
- [66] HU F, ZHU T B, XIE Z P, et al. Effect of composite sintering additives containing non-oxide on mechanical, thermal and dielectric properties of silicon nitride ceramics substrate[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(10): 13635–13643.
- [67] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K, et al. Processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride: (II) effects of magnesium compound and yttria additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(6): 1684–1692.
- [68] LIANG H Q, WANG W D, ZUO K H, et al. Effect of LaB_6 addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(11): 17776–17783.
- [69] LIANG H Q, WANG W D, ZUO K H, et al. YB₂C₂: A new additive for fabricating Si_3N_4 ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 5239–5243.
- [70] YANG C P, LIU Q, ZHANG B, et al. Effect of MgF_2 addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. *Ceram Int*, 2019, 45(10): 12757–12763.
- [71] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, et al. Improved thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH_2 as a sintering additive[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(4): 5631–5638.
- [72] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, et al. Improved thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics by lowering $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ratio using YH_2 as sintering additive[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(10): 5567–5572.
- [73] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, et al. Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(10): 5891–5899.
- [74] LI Y S, KIM H N, WU H B, et al. Enhanced thermal conductivity in Si_3N_4 ceramic by addition of a small amount of carbon[J]. *J Euro Ceram Soc*, 2019, 39(2/3): 157–164.
- [75] 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.
- [76] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, et al. Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2015, 3(3): 221–229.
- [77] ZHANG J, CUI W, LI F, et al. Effects of MgSiN_2 addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si_3N_4 ceramics[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 15719–15722.
- [78] 李涛, 张博, 魏智磊, 等. 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[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(9): 2934–2941.
- LI Tao, ZHANG Bo, WEI Zhilei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(9): 2934–2941.
- [79] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, et al. The effect of embedding conditions on the thermal conductivity of β - Si_3N_4 [J]. *J Ceram Soc Japan*, 2006, 114(1335): 1093–1096.
- [80] LI Y S, KIM H N, WU H B, et al. Improved thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride using a BN/graphite powder bed[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2017, 37(15): 4483–4490.
- [81] 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.
- [82] ZHU X W, SAKKA Y. Textured silicon nitride: Processing and anisotropic properties[J]. *Sci Technol Adv Mater*, 2008, 9(3): 033001.
- [83] LEE F, BOWMAN K J. Texture and anisotropy in silicon nitride[J]. *J Am Ceram Soc*, 1992, 75(7): 1748–1755.
- [84] SEABAUGH M M, KERSCHT I H, MESSING G L. Texture development by templated grain growth in liquid-phase-sintered α -alumina[J]. *J Am Ceram Soc*, 1997, 80(5): 1181–1188.

- [85] ZHANG Z, DUAN X M, QIU B F, et al. Preparation and anisotropic properties of textured structural ceramics: A review[J]. J Adv Ceram, 2019, 8(3): 289–332.
- [86] ZHU X W, SAKKA Y, SUZUKI T S, et al. The *c*-axis texturing of seeded Si₃N₄ with β-Si₃N₄ whiskers by slip casting in a rotating magnetic field[J]. Acta Mater, 2010, 58(1): 146–161.
- [87] HIRAO K, WATARI K, BRITO M E, et al. High thermal conductivity in silicon nitride with anisotropic microstructure[J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79(9): 2485–2488.
- [88] WATARI K, HIRAO K, BRITO M E, et al. Hot isostatic pressing to increase thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics[J]. J Mater Res, 1999, 14(4): 15.
- [89] OKAMOTO Y, HIROSAKI N, ANDO M, et al. Thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride containing large grains aligned by extrusion pressing[J]. J Ceram Soc Japan, 1997, 105(1223): 631–633.
- [90] 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.

Influencing Factors and Improvement Approaches of Thermal Conductivity of Silicon Nitride Ceramics for Thermal Management

WANG Feng¹, HE Zhiyong¹, WANG Xiaobo¹, WANG Bulai², MENG Qing³, LI Jiangtao³

(1.China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China;

2. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China)

Extended Abstract

With the development of electronic power devices towards high voltage, high current and high power density, they will generate more heat and bear greater thermal stress during the operation, which puts forward higher requirements for the heat dissipation ability and reliability of ceramic substrates used for devices. Conventional ceramic substrates such as alumina (*i.e.*, low thermal conductivity, only 20–30 W·m⁻¹·K⁻¹) and aluminum nitride (*i.e.*, poor mechanical property, such as bending strength of 300 MPa and fracture toughness of 3–4 MPa·m^{1/2}) are difficult to meet the requirements of high power devices. Silicon nitride (Si₃N₄) ceramic becomes an ideal ceramic substrate for high power devices due to the high theoretical thermal conductivity and excellent mechanical properties. However, there is still a significant gap between the actual and theoretical values of thermal conductivity for Si₃N₄ ceramics, and the lattice oxygen content is a main affecting factor. Moreover, suitable sintering additives need to be added during the preparation of Si₃N₄ ceramics, and the microstructure (*i.e.*, density, grain morphology, grain boundary phase content and distribution, and average thickness of grain boundary film) changes due to the introduction of sintering additives, which affects the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. The microstructure evolution of Si₃N₄ ceramics is also closely related to the forming technology and sintering system. Therefore, the optimization of preparation processes of Si₃N₄ ceramics has a positive effect on its thermal conductivity improvement.

In the review, the microstructures and thermal properties of Si₃N₄ ceramics were introduced. Some influencing factors of the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics were discussed and the related impact mechanism were illustrated. The α-Si₃N₄ phase is metastable and transforms to β-Si₃N₄ phase through the dissolution precipitation reaction at a high temperature. A lattice reconstruction also occurs at the same time. The β-Si₃N₄ phase exhibits a high ideal thermal conductivity. The actual thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics deteriorates gradually with increasing the lattice oxygen and grain boundary phase contents. Similarly, the continuous-distributed grain boundary phase is also harmful to the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. These existed defects and microstructures lead to increased phonon scattering during the transmission process, which does not favor the thermal conductivity improvement. The large elongated β-Si₃N₄ grains are beneficent to the thermal conductivity enhancement because of the decreased phonon scattering.

The ways to improve the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics are to regulate their lattice oxygen and microstructures. In the review, the lattice oxygen regulation role, the microstructure evolution process and the thermal conductivity enhancement mechanism of Si₃N₄ ceramics could be elaborated from four aspects, *i.e.*, raw material powder, sintering additives, sintering process and structural texture. The introduction of oxygen impurity content could be reduced with high purity silicon nitride powder as a raw material and the ball milling process optimization. And the microstructure and lattice oxygen content can be regulated *via* selecting rare-earth oxides with small ion radius and non-oxides as sintering additives and optimizing the sintering process (*i.e.*, sintering temperature, soaking time, sintering atmosphere and so on), which are beneficial to promoting the thermal conductivity. In addition, the high thermal conductivity along the direction of Si₃N₄ grains orientation can be also obtained through a structural texture technology.

The development status and challenges of high thermal conductive Si₃N₄ ceramics were discussed. The routes to realize the localization of high thermal conductive Si₃N₄ ceramics are to strengthen the source control of raw material production, thus improving the performance of production equipment and establishing the evaluation standard system of product performance.

Summary and prospects The Si_3N_4 ceramic is an ideal substrate material for high power device, and its high thermal conductivity is essential. However, there is still a significant gap between the actual and theoretical values of the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics due to the influence of lattice oxygen impurity and microstructure composition. The approaches to obtain Si_3N_4 ceramics with a high thermal conductivity are to decrease the lattice oxygen content, reduce the grain boundary phase and obtain the double peak structure composed of fine grains and a high aspect ratio $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grains through improving the purity of raw materials, selecting appropriate sintering aids and forming methods and optimizing the sintering system.

To obtain high thermal conductive Si_3N_4 ceramics, a research on the raw material powder with a high purity and a low oxygen content should be strengthened. The high quality equipment for Si_3N_4 ceramics production should be developed through controlling the sintering and processing technology. The practical application research should be promoted continuously and the completed application closed loop should be formed among powder production companies, product manufacturing enterprises and users. The timely feedback and response about the problems discovered during this process should be provided quickly to improve the performance of high thermal conductive Si_3N_4 ceramic products.

Keywords silicon nitride ceramics; oxygen impurity; microstructure; thermal conductivity; improvement approach