

碳热还原氮化法制备氮化铝粉体研究进展

袁振侠¹, 李大海¹, 徐佳豪^{2,3}, 邵 远^{2,3}, 陆有军^{2,3}, 王燕民^{2,4}

(1. 宁夏北瓷新材料科技有限公司, 银川 750200;

2. 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021;

3. 碳基先进陶瓷制备技术国家地方联合工程研究中心, 银川 750021;

4. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘 要: 本文从反应机理、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 界面改善技术、高比表面积前驱体制备技术以及反应气氛调控技术诸方面综述了碳热还原氮化(CRN)法合成氮化铝(AlN)粉体的研究进展。依据相关气-固反应讨论了反应过程的质量损失和晶须生长的传质过程, 并根据固-固反应控制机理讨论了合成产物与前驱体形貌延续的现象, 以及多项研究中 Al-O-C 与 Al-C-N 等 Al_2O_3 的转化中间态化合物的形成机制。在固-固反应机理中, C 原子因其既能获得电子也能失去电子的性质而充当电子交换媒介促进 N_2 分解和反应正向进行。采用 CRN 法合成氮化铝粉体技术工艺可归结为: 1) 通过引入有机高分子分散剂改善 C 与 Al_2O_3 颗粒的分散态, 以形成在原料颗粒尺度层面上的均匀结合界面; 2) 通过引入黏结剂(如有机碳源)对 Al_2O_3 颗粒均匀包覆, 并经热解形成裂解碳与 Al_2O_3 的均匀结合; 3) 通过有机物分解、燃烧合成、溶胶-凝胶和发泡-注凝等工艺技术实现多孔高比表面积前驱体的制备和铝源与碳源在超微尺度上的均匀混合, 进而降低完全反应的条件, 以合成纳米 AlN 粉体; 4) 增加反应气氛的置换(流动)效率, 降低 CO 分压并增加 N_2 分压以促进合成反应的正向进行。根据现有研究成果, 本文还以关键技术与关键装备结合为思路, 分别提出发展连续式前驱体制造与连续式高温合成装备, 尤其可解决温区差异和气流场差异问题的连续式高温合成装备, 以提高 CRN 法产业化合成 AlN 粉体性能和效率。

关键词: 氮化铝粉体; 碳热还原氮化; 前驱体

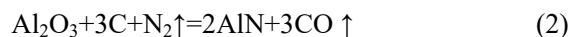
中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3884-12

网络出版时间: 2024-11-15



随着微电子集成度、功率密度的提升和半导体制程工艺对热管理需求的提升, 氮化铝材料凭借其高热导率、高体积电阻率、高强度、低介电常数和高化学稳定性等优良特性获得了越来越多的关注^[1-5]。目前产业化最为广泛的是高导热氮化铝陶瓷基板, 主要被用于高功率 LED 封装和 IGBT、MOSFET 等功率模块封装^[1-2,6-7]。在半导体制程装备中的应用主要为 PECVD、PVD、ETCH、退火等工艺过程中的氮化铝加热器、静电吸盘、喷嘴、遮蔽环、托盘等, 该类器件为晶圆和工艺腔室提供了良好的温度管控和洁净度, 极大程度地确保了晶圆加工的成品率^[3,6]。高品质的氮化铝粉体是制造高端氮化铝陶瓷器件的必要条件, 也是氮化铝产业链不可或缺的一

环。合成氮化铝粉体的化学反应路径主要为 2 种:



基于反应(1)的铝粉直接氮化法和自蔓延燃烧合成法工艺过程简单、能耗低, 但反应放热导致的熔融铝和少量铝蒸汽使产物在高温下结块^[9], 常需粉碎分散处理, 而粉碎分散引起的产品颗粒粒形不规则、杂质和氧含量增加, 使得该类产品在高端陶瓷制品的应用中受到一定的限制。

基于反应(2)的碳热还原氮化法(CRN)主要以化合物铝源(如氧化铝、氢氧化铝等)与过量的单质碳或有机碳为原料在氮气/氨气气氛中高温下合成氮化铝, 产物经 500~700 °C 温度氧化气氛下除碳获得

收稿日期: 2024-06-09。 修订日期: 2024-06-26。

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20562); 宁夏重点研发专项(2023BDE92008); 银川市科技创新领军人才培养工程(2023LJRC08)资助; 银川市科技计划项目(2023GXZD17)。

第一作者: 袁振侠(1992—), 男, 硕士, 工程师。

通信作者: 陆有军(1976—), 男, 博士, 教授。

王燕民(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-06-09. Revised date: 2024-06-26.

First author: YUAN Zhenxia (1992—), male, Master candidate, Engineer.

E-mail: yuanzhenxiam@163.com

Correspondent author: LU Youjun (1976—), male, Ph.D., Professor.

WANG Yanmin (1956—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: youjunlu518@hotmail.com; wangym@scut.edu.cn

氮化铝粉体, 具有氧含量低、纯度高、粒度分布窄、颗粒形貌规则等优点^[10]。因其合成过程主要涉及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ 以及中间产物之间固-固界面、气-固界面的化学反应和扩散传质过程, 合成效果多受原料类型、铝源-碳源混合均匀度、气氛条件、前驱物形态等因素的影响^[11]。该工艺是目前工业化生产氮化铝粉体的主要方法。但提高其氮化效率、控制产品颗粒粒度与形貌、降低反应能耗等依然是产业化生产中的核心问题。

本文将从反应机理、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 界面改善技术、高比表面积前驱体制备技术及反应气氛调控技术诸方面综述 CRN 法合成氮化铝粉体的最新研究进展, 并对未来氮化铝粉体的研究方向以及产业化发展趋势提出展望。

1 CRN 法合成氮化铝粉体的机理

虽然 CRN 法合成氮化铝被广泛应用于工业生产, 但 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ 体系的反应机理依然是相关研究的重点之一。在目前的研究中主要讨论了气相反应控制和固相反应控制 2 种机理^[10], 即, 碳热还原过程是否为氧化铝被还原为气态铝或低价铝氧化物以及氮化铝的合成是否为气态中间产物与氮气的反应结果。

1.1 气-固反应机理

关于气-固反应机理, Lefort 等^[12]通过 2 项对比实验探究了气相在 CRN 反应中的作用机制。其一为在石墨坩埚中以碳棒分离氧化铝与碳粉, 经 $1\,550\,^\circ\text{C}$ 保温 10 h 后发现氧化铝消失且坩埚壁残留少量的 AlN 粉末, 严重偏离了反应的理论质量损失; 其二则在真空 ($P=10^2\text{ Pa}$) 气氛中将前驱物加热至 $1\,650\,^\circ\text{C}$, 使用发射光谱仪表征有明显的气态铝发射峰, 而当充入氮气 ($P=10^5\text{ Pa}$) 后在 $1\,550\,^\circ\text{C}$ 保温 15 min 后即观察不到气态铝的存在, 且经上述反应过程后, 产物的质量损失 32.7%, 明显高于理论值的 26.1%, 这进一步证明了气态铝的挥发。因此, 推断 CRN 的反应机理为氧化铝在极低氧分压下与碳接触分解产生铝蒸汽, 再与氮气迅速反应合成为 AlN, 而氧则与碳生成 CO 气体。

除了铝蒸汽外, 也有相关研究认为, 氧化铝在高温下还可能分解为气态的低价铝氧化物(即 Al_2O 、 AlO), 与氮气进一步发生氮化反应合成 AlN^[13-16]。图 1 为基于 JANAF 热力学数据计算的氧化铝在不同 O_2 和 CO 分压下的相关系曲线^[12]。由图 1 中虚线部分可见在无氮气氛下低价氧化铝与碳化铝的稳定

区间, 其中亚氧化物 Al_2O 不稳定, 而 AlO 和 AlO_2 也仅在高 CO 分压和高 O_2 分压下存在。Hirai 等^[13]计算并绘制了在氧化铝与碳反应下分解为 Al_2O 和 Al_2O_2 的饱和蒸气压 [$P(\text{Al}_2\text{O})$ 和 $P(\text{Al}_2\text{O}_2)$] 与温度的关系曲线, 发现在反应物中出现了经 Al_2O 还原氮化形成的 AlN 晶须。Forslund 等^[14]也证明在较低的温度和低压下形成了晶须, 并认为 $\text{Al}(\text{g})$ 和 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ 为 CRN 反应的关键传质单元, 最终与 N_2 迅速反应生成 AlN。

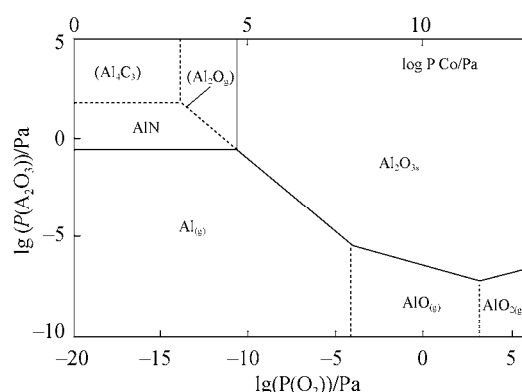


图 1 氧化铝在不同 O_2 和 CO 分压下的相关系曲线^[12]
Fig. 1 Volatility diagram of Al_2O_3 as a function of O_2 and CO partial pressure^[12]

1.2 固-固反应机理

固-固反应机理即碳热还原过程依赖于铝源与碳源的固相反应。O'Donnell 等^[17]将碳过量 10% 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 混合物在 $1\,400\,^\circ\text{C}$ 保温 2 h 的 TEM 照片发现, 较细的氧化铝颗粒外部已被氮化铝亚晶粒覆盖。另外, X 射线色散光谱(XEDS)结果也显示颗粒边缘为氮化铝但中心依然存在较多的氧, 较大的氧化铝颗粒的边缘产生氮化铝亚晶粒, 且其分布并非占据表面能最高的位置。由此推断, 这种位置较随机的形核应依赖于非均匀分布碳的还原作用。经进一步升温后, 含有较多中心氧的氮化铝亚晶粒均转变为低氧含量的外形规则晶粒。结合质量损失数据与理论质量损失相匹配的原则, 确定了该实验条件下碳热还原过程的固-固反应机制。

Zhou 等^[18-20]系统地以第一性原理计算结合实验结果讨论了在真空下氧化铝的碳热还原氮化反应的固相反应机理以及转化途径。其基本实验为将 Al_2O_3 与炭黑以摩尔比 1:3~1:4 混合后在石墨烧结炉中高温合成 AlN, 其中反应室在真空作用下压力保持在 $300\sim 700\text{ Pa}$ 之间, 并持续注入流量约 $3.8\sim 6.0$

L/min 的 N_2 作为反应气体, 最终在多个反应不良的产物中除了 AlN 外还发现了未反应的 Al_2O_3 与 3 种中间态物相(即, Al_2OC 、 Al_4C_3 和 $Al_6C_3N_2$)。图 2 为第一性原理模拟在 1 823 K 下反应 1 ps 后 $Al_2O_3-C-N_2$ 的反应结构图^[19]。其模拟结果表明, 当 N_2 分子仅吸附在 Al_2O_3 中的 Al 原子上时并不能形成氮化反应, C 原子则展现出至关重要的作用。当 N_2 分子直接吸附在 Al 原子上时, 由于没有电子交换载流子, 电荷很难从 Al 原子直接转移到 N 原子, 而当 N_2 同时吸附在 C 原子和 Al 原子上时, C 原子既能获得电子, 也能失去电子, 因此, C 充当了 N 和 Al 原子之间电子交换的媒介, 且破坏了 N_2 分子中的电子对称性, 促进了其分解参与反应的过程。该理论同时解释了中间态碳化物的生成原理, 即, 在缺少 N_2 的区域只能形成局部的 Al—C 键。另外, 有关研究^[20–21]还探究了 $Al_6C_3N_2$ 和 Al_4C_3 分别与 N_2 的反应机理。如上所述, 化合物中的 C 原子同样具有电子交换载体和促进 N_2 分解的作用, 且额外添加的 C 不仅可增加对 N_2 分子具有催化分解作用, 还有助于 Al_4C_3 晶格中碳原子析出聚集形成单质碳并合成 AlN。

基于固相反应控制机理, 当温度与气氛条件一定的情况下, CRN 反应的传质过程必定受碳源与铝源的传质过程影响, 尤其在反应起始阶段已形成 AlN 反应层的区域, 可能会发生传质受限。对此, Zhou 等^[18]指出, AlN 与 Al_2OC 、 Al_4C_3 之间存在体积差异, 无法形成完整的 AlN 壳层。O'Donnell 等^[17]

也有类似的观点, 认为在 Al_2O_3 的转化过程中约 1%~2% 的体积变化会形成供 C—N—O 传质的“裂纹通道”。图 3 为在压力为 300 Pa 时 $Al_2O_3-C-N_2$ 的反应模型^[18]。其传质与反应过程可以描述为: 初期富 C、富 N_2 的表面 Al_2O_3 转化为 AlN, 而贫 N_2 区的 Al_2O_3-C 相合成为 Al_2OC 和 Al_4C_3 , 而表层或局部的 AlN 与内部物相体积失配形成“裂纹通道”后, 内部中间相在 C 原子的作用下与 N_2 反应合成 AlN。该模型中中间产物虽仅提到了 Al_2OC 和 Al_4C_3 , 但该系列研究后续成果中发现的 Al_5C_3N 和 $Al_6C_3N_2$ 也应符合一致的机理。根据转化程度, 几种中间态化合物应可排序为: $Al_2O_3 \rightarrow Al_2OC \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow Al_5C_3N \rightarrow Al_6C_3N_2$ (即氧含量降低→氮含量升高)。但是, 在实验中难以通过递进的参数设计观察各个中间产物的产生, 这归因于 Al—C 键的结合加快了氮化反应的速率而使得中间态难以保留, 因此, 并不排除还存在其他的中间态化合物。

相关研究^[22–23]表明, 在真空下的 CRN 实际提供了比常压下更低 CO 分压的气氛条件, 极大地促进了 Al—C 的结合, 同时较小的 N_2 分压也降低了氮化反应效率; 大气压下的 CRN 反应则降低了 Al—C 的结合效率, 较大的 N_2 分压极大的加速了 Al—C 向 Al—N 的过度, 因此, 在常压的 CRN 研究中杂质相未见 Al—O—C 或 Al—C—N 化合物, 而是更多的以未反应 Al_2O_3 相和少量 AlON 相存在。可知 AlON 来源于 Al—O—C 化合物的氮化反应, 或来源于 AlN 与 Al_2O_3 的固相反应。

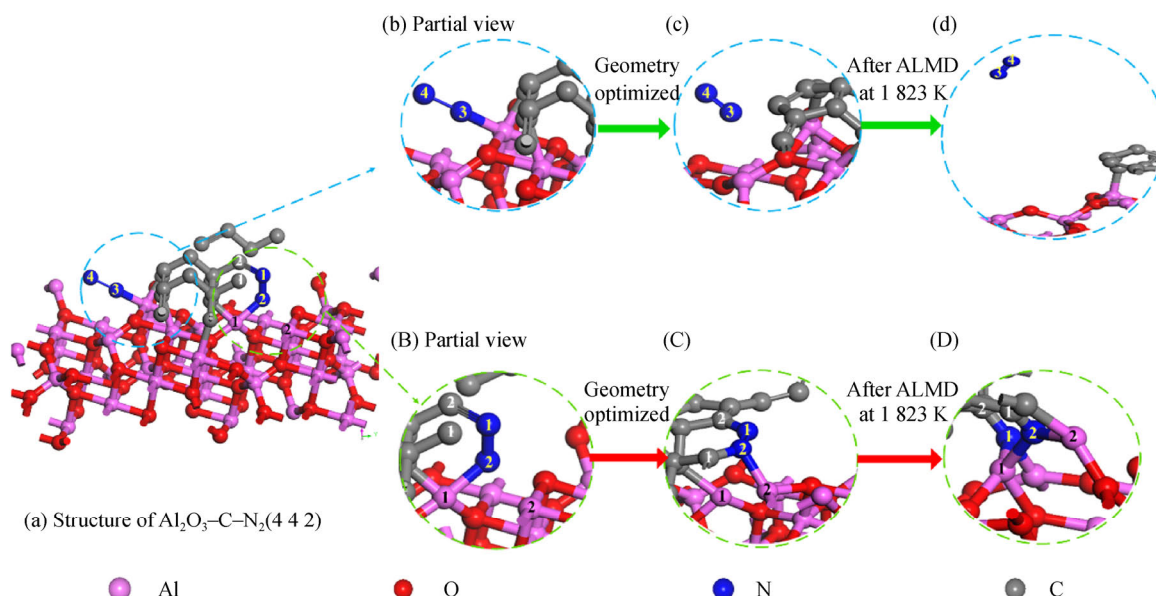


图 2 在 1 823 K 条件下反应 1 ps 后 $Al_2O_3-C-N_2$ 的反应结构图^[19]

Fig. 2 Structure diagram of $Al_2O_3-C-N_2$ after geometric optimization and 1 ps dynamics simulation at 1 823 K^[19]

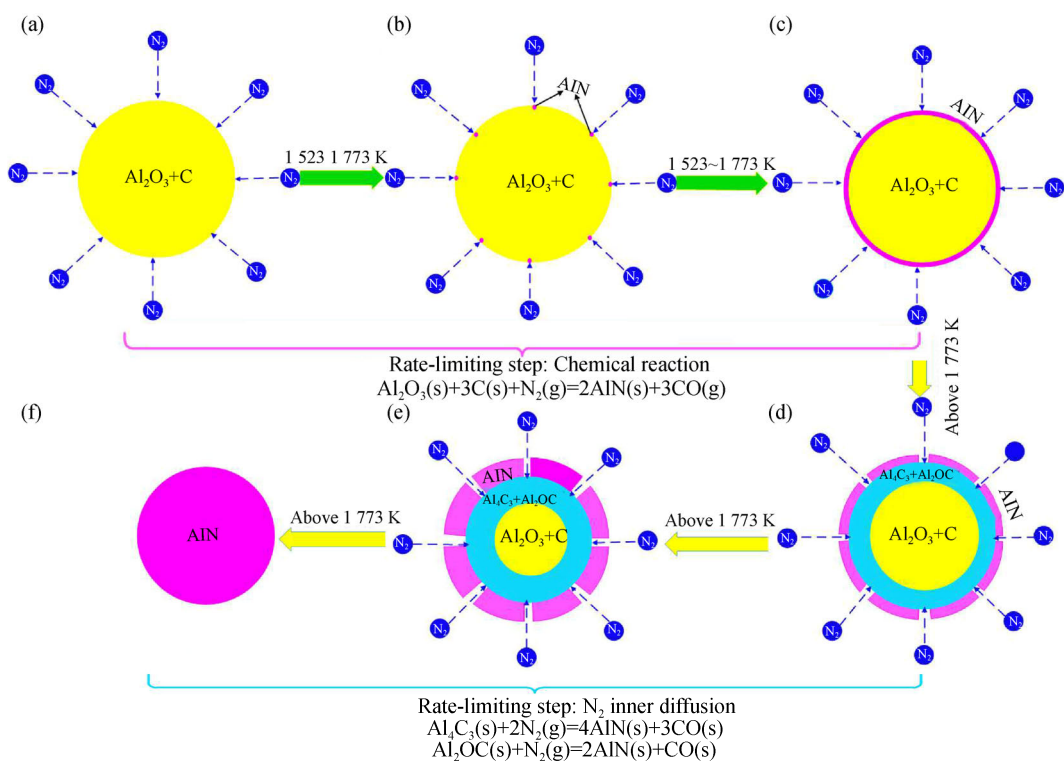


图 3 在压力 300 Pa 时 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ 的反应模型^[18]
 Fig. 3 Reaction model for $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C-N}_2$ at 300 Pa^[18]

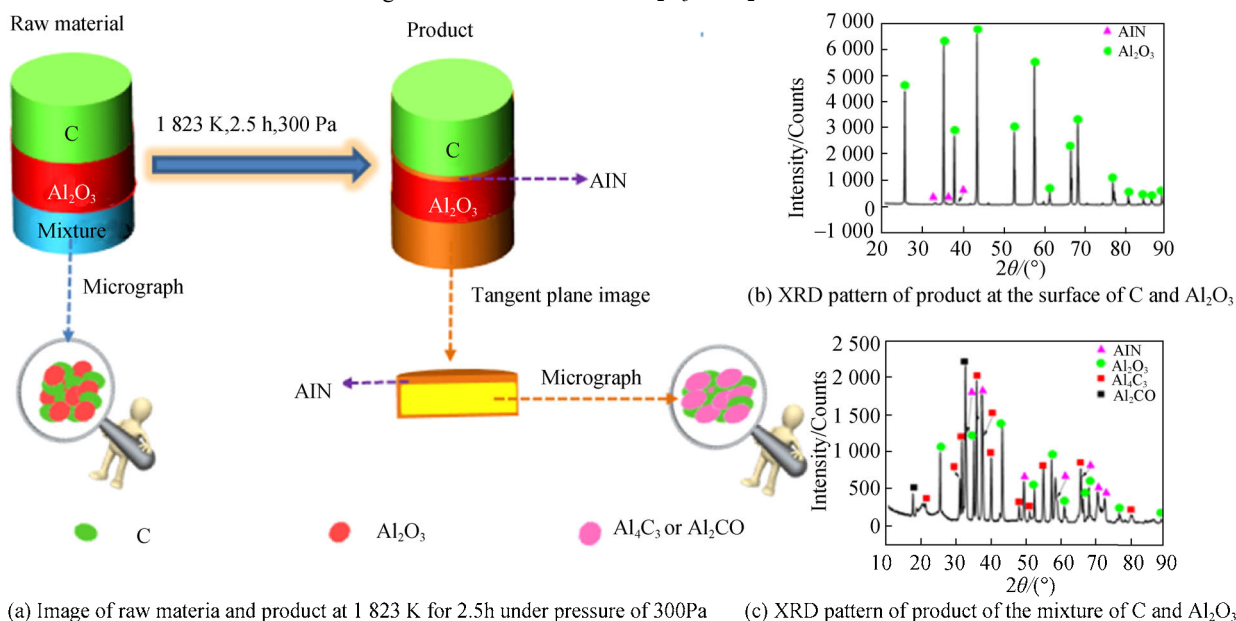


图 4 原材料及混合物在 1 550 °C 和 300 Pa 压力下保温 2.5 h 的实验设计与产物的 X 射线衍射谱^[19]

Fig. 4 Experimental procedure and XRD patterns of raw material and product obtained at 1 550 °C and 300 Pa for 2.5 h^[19]

另外, 固-固反应控制机理相较气-固反应机理更好地解释了在不同实验条件下 Al-O-C 与 Al-C-N 等中间化合物的转变机制, 而气相反应机理则更好地解释了质量损失和晶须生长的传质过程, 不同的实验条件使用单一的机理可能不足以完整地阐述碳热还原反应, 因此, 有关研究^[24-25]提出了

2 种反应机理共存的观点, 但该理论尚需深入研究。

2 CRN 法合成 AlN 的技术工艺研究

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 界面改善技术

Zhou 等^[19]分别将 C 层、 Al_2O_3 层以及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 混合物层压制在一起, 在 300 Pa 真空和流动 N_2 气

氛条件下经 1550 °C 反应 2.5 h 后发现, 仅在 C 层与 Al_2O_3 层的交接界面处, C- Al_2O_3 混合物中发现了 AlN 的生成, 如图 4 所示。由于该实验使用较大的压力成型 3 层物料, 在一定程度上阻隔了 N_2 的扩散传质, 导致 Al_2O_3 -C 混合物的合成物相存在大量的中间产物, 而在相同条件下未压实的混合物基本可实现完全转化。这 2 个实验现象充分证明了合适的 Al_2O_3 -C 混合和充分的 N_2 气氛是发生 CRN 反应的必要条件。

采用 CRN 法合成 AlN 的原料为亚微米及以下的 Al_2O_3 与纳米级的碳粉, 这些超细粉体在生产制造中极易发生团聚而影响合成效率。当混合介质为去离子水时对炭黑不润湿, 混合粉末沉降快。相关研究^[26-27]通过加入一定浓度有机分散剂可以大幅度地降低溶液对炭黑的接触角, 形成稳定的浆料体系。Wang 等^[26]分别添加 PEG 和 PEG-OP10 复合分散剂于经球磨 Al_2O_3 /炭黑的浆料, 其黏度得以改善, 浆料再经 80 °C 烘干后在流动的 N_2 气氛中 1600 °C 保温 4 h。发现采用其较低黏度的混合浆料所合成的 AlN 粉体的中位径减小, 且采用最佳复合体系时, 粒径小于 5 μm 的颗粒累计比例提升至 70.54%。相比不添加分散剂的情形, 添加分散剂可大幅度地降低所合成中位径为 4.8 μm 粉体的初级颗粒和团聚体的粒径。温倩等^[27]研究了聚乙烯醇(PVA)和聚丙烯酸(PAA) 2 种有机分散剂对水基混合 Al_2O_3 -C 前驱物的改善作用和机理, 发现随着分散剂含量的增加, 浆料的黏度先降后升, 当料水质量比为 1:4 时, 加入 2%(质量分数)的 PVA 或当料水质量比为 1:3 时, 加入 3%的 PAA, 分别达到了最佳的分散效果, 且在该比例下制备前驱物合成的氮化铝粉体同样具有最佳的分散特性。通过在有机溶剂体系中溶解 PVB 可降低颗粒团聚的研究获得了相似的结论^[26], 即添加少量有机分散剂可明显改善了混合物 ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 C) 颗粒的分散性, 且随着分散剂量的持续增加出现反团聚拐点。

图 5 为 OP-10/PEG 分散剂对 Al_2O_3 和碳粉颗粒的分散机制^[26]; 图 6 为 PVA 分散剂对 Al_2O_3 -C 颗粒的分散机理^[27]。结果表明, 适量添加分散剂可有效地改善颗粒界面包覆效果和产物合成。

图 7 为 PVB 分散剂对 C- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒体系的分散情形^[28]。图 7a~图 7c 模拟了随着 PVB 分散剂添加量增加而分散性从加强到反团聚的过程。根据热重分析测试曲线和反应质量损失结果可知, 所添加 PVB 分散剂几乎在反应前完全分解, 经分解所产生

的孔洞可促进 N_2 的传质。

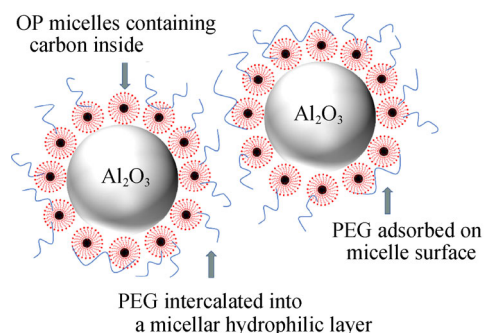


图 5 OP-10/PEG 分散剂对 Al_2O_3 和碳粉颗粒的分散机制示意图^[26]

Fig. 5 Dispersive mechanism of OP-10/PEG dispersant on Al_2O_3 and carbon powders^[26]

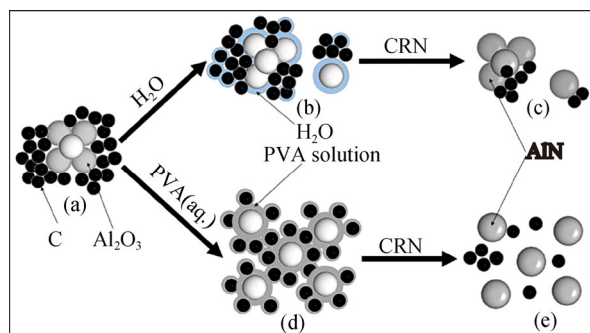


图 6 PVA 分散剂对 Al_2O_3 -C 颗粒的分散机理^[27]

Fig. 6 Dispersive mechanism of PVA dispersant on Al_2O_3 -C powders^[27]

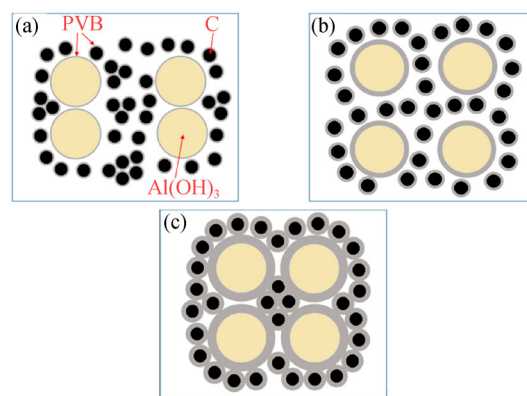


图 7 PVB 对 C- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 体系的包覆示意图(a) 薄 PVB 层; (b) 中等厚度 PVB 层; (c) 厚 PVB 层^[28]

Fig. 7 Sketch map of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /carbon black mixture covered with PVB layer: (a) thin PVB layer; (b) moderate PVB layer; and (c) thick PVB layer^[28]

上述研究表明, 添加有机分散剂可改善作为铝源和碳源颗粒的分散性, 以合成低团聚、小粒径的 AlN 粉体。由于在高温下铝源表面的 PVA 或 PVB 被迅速分解, 当碳不足的情况下依然会导致 Al_2O_3 在氮化前烧结团聚。其解决方案是利用有机物分解的残留碳进行原位包覆, 葡萄糖包覆产生的残留碳

提供了对原材料的保护作用。Sun 等^[23]以纳米 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和葡萄糖作为起始原料, 通过水热法制备了碳包覆的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 前驱体, 并通过 CRN 法合成了单相纳米 AlN 粉末, 包覆碳不仅可以充当碳源, 还可以阻碍在高温下颗粒的烧结聚集, 进而降低 AlN 粉末颗粒的粒径。同时, 碳包覆的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在 $50\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的快烧工艺中于 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 并未发生 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型转化 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型的现象, 而是快速发生了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlN}$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlON} \rightarrow \text{AlN}$ 的反应, 发挥了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的高反应活性特点, 氮化直接形成了约 100 nm 的纳米 AlN 粉体。

相较于通过机械球磨混和分散超细氧化铝粉体, 使用铝化合物(即, 铝盐或铝醇盐)与有机配体在沸腾溶液中反应制成前驱体, 在 CRN 反应发生前, 通过热解可获得成分更加均匀且结合紧密的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 混合物^[29-30]。但当有机配体热解碳不足以还原氧化铝时, 需在起始溶液中引入葡萄糖或蔗糖等有机化合物作为补充。Jung 等^[31]报道了以碱性二羧酸盐 Al(III) 配合物形成的 $\text{Al(OH)(C}_{n+2}\text{H}_{2n}\text{O}_4\text{)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($n=3$) 为前驱体, 无需额外添加碳源在流动氮气氛中合成 AlN 颗粒和晶须的工作, 在反应过程中络合物分解形成的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 没有发生晶型转变而是直接发生了 CRN 反应, 明显地降低了 AlN 晶须的合成温度。

还有另一种热解原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ 前驱体的工艺。Xiang 等^[32]通过水热法改良了硝酸铝、蔗糖、尿素为主要原料的燃烧法工艺, 将反应物溶解于蒸馏水中后加热分解获得均匀的 Al_2O_3 核-C 基质结构前驱体, 即, Al_2O_3 被过量、均匀且紧密的碳层包裹着。其良好的接触界面使得 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 固-固扩散距离明显缩短, 也使得其在 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 即可转化为 AlN。而碳层的物理分离作用起到了延缓 Al_2O_3 之间的相互接触, 也限制了 AlN 晶粒的生长和团聚, 因此, 相较于传统的 CRN 工艺, 该工艺所合成的超细 AlN 晶粒对合成温度的依赖度更低。然而, 其不利因素是过多的碳层包覆限制了 CO 气体排出, 且阻挡了 N_2 与固相反应物之间的接触, 降低了 Al_2O_3 向 AlN 转化的效率。

2.2 高比表面积前驱体制备技术

除了 Al_2O_3 和 C 的均匀混合之外, 增加 N_2 与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 的有效接触并促进产物 CO 排出对于 AlN 的快速合成也是关键因素之一。魏鑫等^[33]在 Al_2O_3 和碳黑中加入有机黏结剂并挤压成型后通过排胶制成了气孔直径约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面积约 $24\text{ m}^2/\text{g}$ 多孔前驱体, 在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 经 12 h 合成了 O、N 含量分别为

0.73% 、 33.45% , $D_{50} < 1\text{ }\mu\text{m}$ 的氮化铝颗粒。Mylinh 等^[34]以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和酚醛树脂为原料, 在氮化过程中 Al_2O_3 颗粒均匀分散在酚醛树脂脱水碳化形成的多孔碳基体, 该系统反应活性高, 在 $1400\sim 1650\text{ }^\circ\text{C}$ 迅速合成 h-AlN (即, 六方晶型), 且在 $1700\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 随着温度的升高出现了一定比例的 C-AlN (即, 四方晶型) 晶相。

仅通过有机物分解虽可制造多孔结构前驱体以增加反应活性, 但对亚微米和纳米粒级原料的分散依然面临挑战。由此, 人们提出了燃烧合成^[35-40]、溶胶-凝胶^[41-45]和发泡-注凝^[46-47]等工艺获取超微细粒度且均匀分散的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 颗粒前驱体, 并形成多孔结构增加 N_2 参与的气-固反应通道。其中燃烧合成法主要利用了硝酸铝与尿素的混合物的放热特性, 其中, 尿素分解产生的缩二脲和氨气与硝酸铝分解生成的氮的氧化物会发生燃烧反应并放出大量热的量和气体^[35-36], 而燃烧热量又进一步促成糖类的碳化, 气体挥发则造成了均匀的孔洞结构。Chu 等^[37]以硝酸铝、葡萄糖和尿素混合溶液为原料, 通过调整尿素与硝酸铝的摩尔比(U/Al 比)来影响燃烧反应的温度和时间, 进而控制了前驱体中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的粒径和比表面积, 且当(U/Al 比)= $0.5\sim 2.0$ 时, 获得了平均粒径为 $30\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 的球形 AlN 粉体颗粒, 其转化率达 99% 。

在低温燃烧合成工艺中, 柠檬酸不仅可以作为一种燃料, 还可以作为络合剂在无沉淀剂的情况下产生凝胶。Pathak 等^[38]利用 $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸和 NH_4OH 为原料经凝胶-燃烧后制得了泡沫状的 C- Al_2O_3 前驱体, 6 g 的 Al_2O_3 被均匀分散在 0.25 L 的泡沫中且碳含量约占 50% , 该前驱体可在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 开始发生氮化, 并在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上实现完全转化, 合成的 AlN 晶粒尺寸小于 100 nm 。Chu 等^[39]则在硝酸铝、葡萄糖和尿素体系的基础上引入了柠檬酸, 提高了络合物的稳定性, 并发现该凝胶的放热峰温度(即, $192\text{ }^\circ\text{C}$)明显高于未加入柠檬酸时的放热峰温度(即, $116\text{ }^\circ\text{C}$), 且在柠檬酸含量为 0.2 mol/L 时前驱体具备最高的比表面积。并在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 合成 2 h 获得晶粒径约 $60\sim 100\text{ nm}$ 的 AlN 球形颗粒。为了进一步增加前驱体的比表面积, Chu 等^[40]还在原有的硝酸铝、葡萄糖和尿素体系的基础上利用含碳液滴燃烧法制备了空心球形颗粒的 C- Al_2O_3 前驱体。其前驱体制备过程为: 使用超声波雾化器将混合溶液雾化为液滴, 通入 2 L/min 经预热的氮气或氩气作为载体, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 液滴发生燃烧反应并形成直径约 $1\sim 4$

μm 、平均壁厚仅为 50~100 nm 的中空球形颗粒状前驱物，且比表面积高达 $62.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其原理图如图 8 所示。在图 8c~图 8d 中，纳米颗粒的结晶起始于液滴外壳，因而外壳的 Al_2O_3 颗粒拥有形核长大的先

发优势，导致前驱体空心球壳内外的 Al_2O_3 颗粒形成了双峰分布，再叠加氮化过程外壳部分优先接触 N_2 的因素，所合成的 AlN 粉体几乎完整继承了 Al_2O_3 粒径分布双峰的特征，且粒径仅 30~50 μm 。

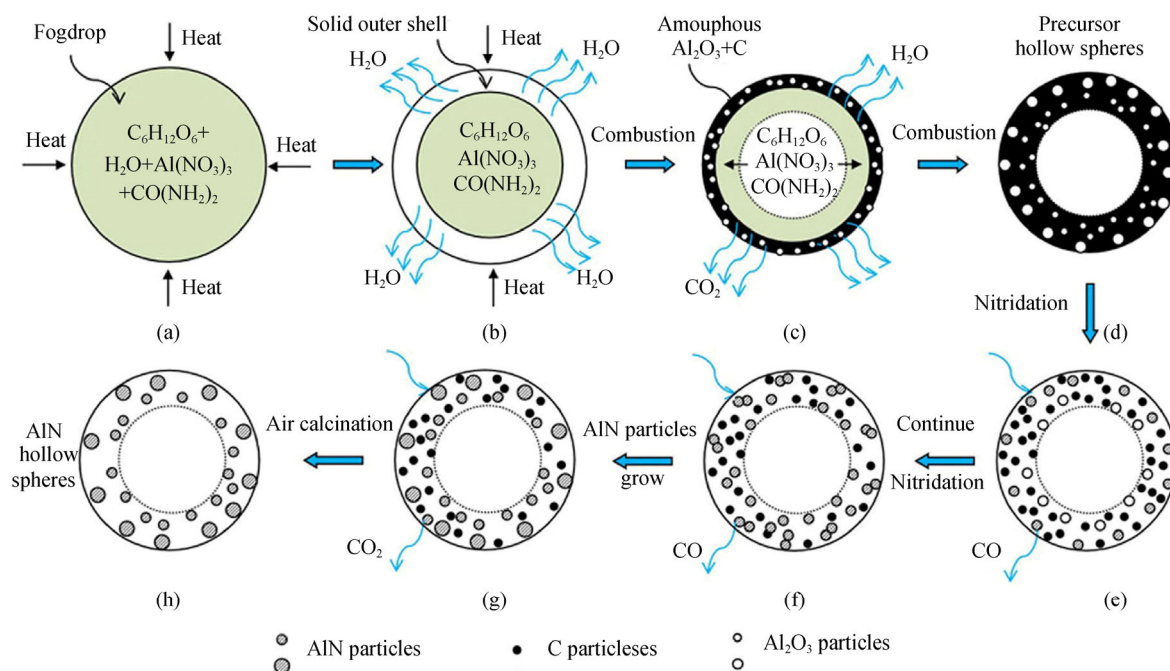


图 8 空心球前驱体及 AlN 合成原理图: (a)~(b) 气化初始阶段; (c)~(d) 气化和燃烧过程; (e) 初始 CRN 反应; (f) 颗粒团聚; (g) 颗粒团聚和生长; (h) 形成颗粒梯度分布^[40]

Fig. 8 Formation mechanism for precursor hollow spheres and AlN : Initial gasification stages (a) and (b); Further gasification and combustion processes (c) and (d); Initial CRN reaction (e); Contact and cluster (f); Reunite and grow up (g); Gradient distribution (h)^[40]

溶胶-凝胶法^[39-41]常被用做制备高比表面积、成分均匀的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 前驱体，但其水解溶胶反应过快，凝胶过程难以控制。非水解溶胶-凝胶反应方法^[44-45]虽然已在水解溶剂-凝胶工艺上改进，过程相对可控，且可制备出高比表面积的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 前驱体，但溶液中产品容量低，工艺依旧相对复杂。而燃烧法则在合成前驱体的过程相对激烈，因此，溶剂-凝胶法与燃烧法两者均存在较高的工业化难度^[32]。Mao 等^[46]使用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末和炭黑为原料，加入分散剂和凝胶剂混成浆料后再加入发泡剂后经注凝工艺制成空隙尺寸为几十至数百微米的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 泡沫前驱体，如图 9 所示。由图 9 可知，当泡沫孔隙率为 56% 时，完全反应合成 AlN 的最短时间为 3.5 h；而当孔隙率提高到 80% 和 90% 时则完全反应的时间可缩短至 2 h，很显然，互连的球形空隙有利于 N_2 的扩散速率，并增加了反应效率。该研究虽使用了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为原料，但在 1 300 $^\circ\text{C}$ 时发现 γ 相已全部转变为 α 相，并在 1 650 $^\circ\text{C}$ 合成了晶粒尺

寸小于 1 μm 的 AlN 粉体。在后续研究中，Mao 等^[47]将碳源由炭黑改进为葡萄糖，通过葡萄糖的热解残留碳完成了对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒的包覆，并得到了证实。

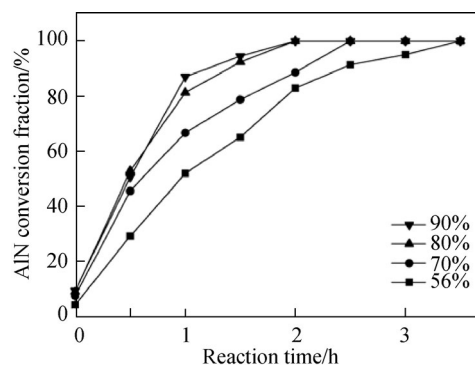
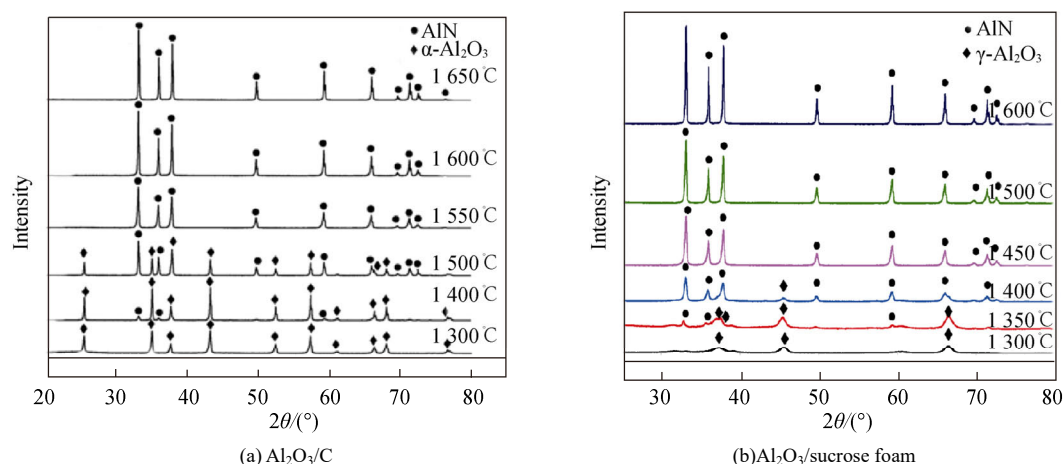


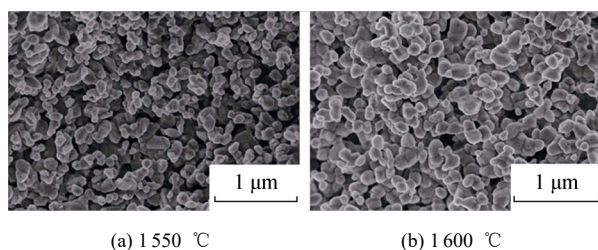
图 9 在 1 600 $^\circ\text{C}$ 条件下前驱体孔隙率与氮化效率的关系曲线^[46]
Fig. 9 Effect of porosity on nitridation rate at 1 600 $^\circ\text{C}$ ^[46]

图 10 为分别以炭黑和葡萄糖热解碳为碳源时在不同温度下合成产物的物相图^[46]，在 1 300~1 400 $^\circ\text{C}$ 的反应产物中，残留的氧化铝仅以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 10 以炭黑和葡萄糖热解碳为碳源时在不同温度下合成产物的 X 射线衍射谱^[46-47]Fig. 10 XRD patterns of products obtained by heating $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{C}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{sucrose foam}$ at different temperatures^[46-47]

形式存在, 这表明是由受热解碳包覆的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 越过了向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型转变过程直接转化为 AlN , 这与 Sun 的研究结果类似, 碳的包覆抑制了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶型转变^[23]。同时, 由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 得以保留而使 Al_2O_3 完全转化为 AlN 最低温度由 1550°C 降到了 1450°C , 且所合成的 AlN 颗粒粒径仅约 50nm 。

图 11 为葡萄糖热解碳为碳源合成氮化铝粉末的 SEM 照片^[47], 随着反应温度由 1550°C 提高至 1600°C , AlN 颗粒由约 100nm 增加至约 200nm , 但是随温度升高未观察到明显异常长大颗粒, 这表明葡萄糖热解碳包覆以及泡沫多孔结构前驱体的设计均匀化了所合成的 AlN 颗粒, 即一定程度上抑制了粒径较大的优势颗粒生成。

图 11 在不同温度保温 2 h 合成氮化铝粉末的 SEM 照片^[47]
Fig. 11 SEM images of AlN powders synthesized at different temperatures for 2 h^[47]

2.3 反应气氛控制技术

CRN 法合成 AlN 粉体包含了 C 与 Al_2O_3 固-固界面反应和 N_2 与 $\text{C-Al}_2\text{O}_3$ 混合物气-固界面反应 2 个部分。在相关研究中对铝源、碳源的选择以及对前驱体形态的设计均指向了对上述 2 种界面扩散反应的改善。为了进一步改善合成效率以及粉体性能, 反应气氛置换(流动)是一项重要的技术, 且该技术

需结合装备进行综合设计。Canikoğlu 等^[46]与 Boussebha 等^[49]的研究中提出了一种动态辅助的碳热还原氮化技术, 被称为动态碳热还原氮化(DCRN)或动态/热化学法(DTM), 即, 在旋转式管式炉中使反应中的物料连续滚动, 改善局部位置反应固相与氮气的物理接触效果, 且增加了 CO 脱离反应固相的效率, 因此, 在较低的温度下(1450°C)和较短的时间内(1.5h)获得了均质的亚微米粒级 AlN 粉体。

Forslund 等^[50]研究了在不同温度(即, $1300\sim 1700^\circ\text{C}$)和不同气氛压力下(即, $0.1\sim 5.0\text{MPa}$)对所合成 AlN 粉体的影响。结果表明, 在反应过程中微量的引入 CO 也会明显阻碍 AlN 的形成, 且反应温度越低、气氛压力越大, CO 的负面作用越严重。若所产生的 CO 不能迅速被带离反应固相表面, 则 N_2 难以穿透 CO 与 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 混合物接触, 造成产物的氧含量偏高。Shan 等^[49]提出了一种活性气体交换碳热还原氮化(ACRN)技术, 在合成反应中使用周期性的脉冲压力交换技术($2.0\sim 4.4\text{kPa}$, 84s), 使堆叠厚度高达 27mm 的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ 混合物在较短时间内实现完全转化。该设计为将炉内气氛压力设置为上下限, 当内部压力升高至预设上限时, 排气阀自动打开排出 N_2/CO 混合气体以释放内部压力, 而当压力降至预设下限时, 自动关闭排气阀并充入氮气。

图 12 为 ACRN 法与 CCRN(CCRN)法所合成 AlN 粉体的 XRD 谱^[51]。由图 12 可见, 在相同合成条件下, 普通的碳热还原氮化的氧化铝残留更多且从表面至底部反应程度逐步地降低。而 ACRN 法从表面至底部均实现了 Al_2O_3 的完全转化, 这表明多频次的气体置换有效地从反应固相表面去除了副产物 CO , 并增加了 N_2 分压, 进而加速了反应固相中氧的迁出。

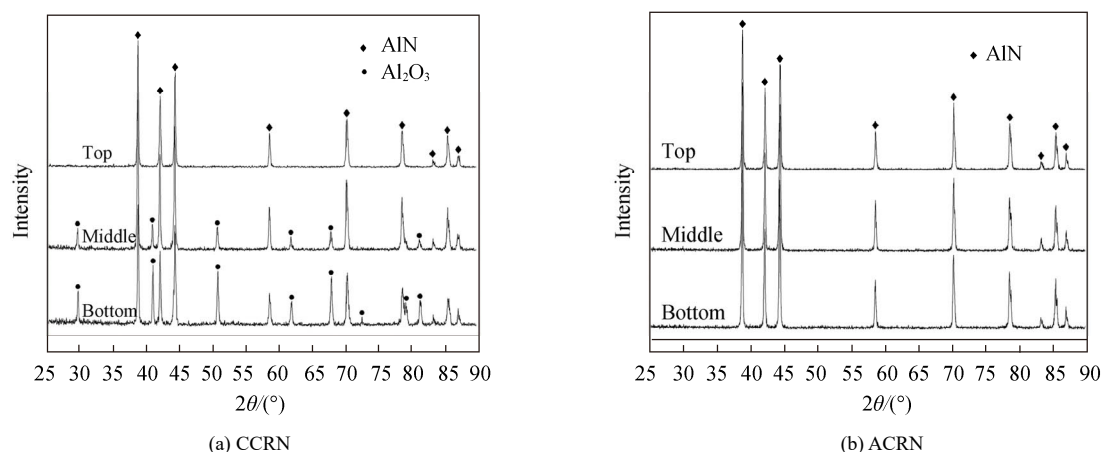


图 12 采用 ACRN 与 CCRN 法在 1600 °C 保温 3 h 合成 AlN 粉体(27 mm 厚度为 Al_2O_3 -C 混合物)的 X 射线衍射谱^[51]
Fig. 12 XRD patterns of AlN powders synthesized at 1600 °C for 3 h (27 mm Al_2O_3 /C mixture) by CCRN (conventional CRN) and ACRN (active gas exchange technique for CRN)^[51]

3 总结与展望

CRN 法合成的 AlN 的过程与机理研究包括了气-固反应机理与固-固反应机理 2 类。其中, 经实验观察到的铝蒸汽发射峰佐证了特定条件下的含铝气相的产生, 同时气-固反应也解释了反应过程的质量损失和晶须生长的传质过程; 而固-固反应控制机理则解释了合成产物与前驱体形貌延续的现象以及多项研究中 Al—O—C 与 Al—C—N 等 Al_2O_3 的转化中间态化合物的形成机制, 该机理也得到更广泛的认可。同时, 在固-固反应机理研究中发现, N_2 分子不具备直接与 Al_2O_3 中 Al 原子之间进行电子交换的能力, 而 C 原子则因其既能获得电子也能失去电子的性质而充当电子交换媒介促进 N_2 分解和反应正向进行。另外, 更低 CO 分压条件可明显地促进 Al—C 的结合, 较大的分压则可极大地加速 Al—C 向 Al—N 的转变。

现有的 CRN 法合成 AlN 粉体的技术并不都适用于工业生产条件。可通过总结现有技术研究中优化思路为产业化生产提供工艺优化方向。依据相关机理研究的思路, 将现有的技术研究区分为: 1) 通过引入有机分散剂增加 C 与 Al_2O_3 的分散, 实现在原料颗粒尺度层面上的均匀结合界面, 促进 C- Al_2O_3 的反应均匀性; 2) 通过引入有机黏结剂形成对 Al_2O_3 的均匀包覆, 在前驱体中引进有机碳源, 并经热解形成裂解碳与 Al_2O_3 的均匀结合; 3) 通过有机物分解燃烧合成、溶胶-凝胶和发泡-注凝等工艺技术实现多孔高比表面积前驱体制备。另外, 还可通过硝酸铝与有机碳源的分解反应实现铝源与碳源在超微细尺度上的均匀混合, 大幅度地降低了反

应完全的条件, 并可合成高品质的纳米 AlN 粉体; 以及 4) 通过对合成装备的设计, 增加反应气氛的置换(流动)效率, 进而降低 CO 的分压并增加 N_2 分压促进合成反应。

当前采用 CRN 法工业化生产 AlN 粉体, 主要存在前驱体制备过程中游离碳粉易使得生产环境恶化、前驱体反应活性低、合成时间长、生产成本低、能耗大诸问题。另外, 还存在为获得细粒径产品通常需要在氧含量指标让步的现象, 解决这些问题应依赖于改进前驱体生产技术以及定制化开发相关关键装备。上述综述对产业化生产合成 AlN 工艺研究的指导意义在于: 为了提高合成效率, 应通过提高原料颗粒分散性和引入适合量产的前驱体技术来增加 C 与 Al_2O_3 颗粒间的界面接触以及比表面积, 并通过降低 CO 分压、提高 N_2 分压可促进合成反应。但是, 由于缺乏先进的前驱体制备技术及与之匹配的专用装备, 导致仅能在实验室条件下制备所合成的前驱体类型。另外, 在实际生产中, 单体合成炉的前后区和料舟的上下区均会存在不同程度的温度差和气流差, 而相对的低温区会引发该区还原反应和传质生长的驱动力不足, 相对的气流迟滞区域则会阻挠 O 的迁出和氮化过程。同时, 为提高生产效率而增大装炉量则会影响温度区和气流场的均匀性。

为了提高 AlN 粉体的合成效率和工艺过程的抗干扰能力, 产业化生产 AlN 的能力提升还应借助关键工艺技术结合关键装置装备的研发方式, 如: 1) 开发连续式的原料传输、混料分散、前驱体制备技术装备, 避免人为因素和环境因素对工艺的干扰; 2) 通过连续式合成装备提高合成效率, 利用连续的

温区更迭提高物料的受热一致性; 3) 设计连续合成装备中工艺气体流向, 避免过量气体对温度场的过度冲击; 4) 设计连续合成装备反应区的气氛置换装置, 与前驱体形式和料舟装载方式结合, 使物料表面的 CO 充分脱离, 加速反应效率。将原料输送、混料分散、前驱体制备整合为连续式前驱体工艺和装备线, 并应用于产业化生产。

参考文献:

- [1] WEI X, ZHANG H, DANG J J, et al. Effects of grain boundary phase distributions on mechanical characteristics of the high thermal conductivity AlN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(17): 29632–29641.
- [2] JIANG H, WANG X H, LEI W, et al. Effects of two-step sintering on thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics by impedance spectroscopy analysis[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2/3): 249–254.
- [3] KIM J I, KIM J, LEE S M, et al. Low-temperature hot-press sintering of AlN ceramics with MgO–CaO–Al₂O₃–SiO₂ glass additives for ceramic heater applications[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(18): 26022–26027.
- [4] 朱亚军, 王国栋, 俞瑞仙, 等. 物理气相传输法 SiC 衬底上生长 AlN 单晶的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(6): 1439–1449. ZHU Yajun, WANG Guodong, YU Ruixian, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(6): 1439–1449.
- [5] 何端鹏, 黄雪吟, 任刚等. 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[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(6): 1701–1714. HE Duanpeng, HUANG Xueyin, REN Gang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(6): 1701–1714.
- [6] LU C Y, ZHANG C Y, XU H T, et al. Constructing a heterogeneous interlayer in relieving the residual stresses for the AlN/Cu brazed joint used in IGBT[J]. *Mater Charact*, 2023, 199: 112759.
- [7] LEI D, HAN K Z, WU Y, et al. High performance Ga₂O₃ metal–oxide–semiconductor field-effect transistors on an AlN/Si substrate[J]. *IEEE J Electron Devices Soc*, 2019, 7: 596–600.
- [8] JEONG J S, AN Y G. Lifetime and degradation analysis of AgPt alloy thick film/AlN heater for semiconductor wafer annealing[J]. *Microelectron Reliab*, 2021, 126: 114402.
- [9] FU R, CHEN K, AGATHOPOULOS S, et al. Factors which affect the morphology of AlN particles made by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 296(1): 97–103.
- [10] 侯海兰, 冯月斌, 字富庭, 等. 碳热还原氮化法制备氮化铝的研究进展[J]. *粉末冶金工业*, 2019, 29(1): 69–72. HOU Hailan, FENG Yuebin, ZI Futing, et al. *Powder Metall Ind*, 2019, 29(1): 69–72.
- [11] 张智睿, 秦明礼, 吴昊阳, 等. 氮化铝粉末制备方法及研究进展[J]. *粉末冶金技术*, 2021, 39(4): 373–382. ZHANG Zhirui, QIN Mingli, WU Haoyang, et al. *Powder Metall Technol*, 2021, 39(4): 373–382.
- [12] LEFORT P, BILLY M. Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere[J]. *J Am Ceram Soc*, 1993, 76(9): 2295–2299.
- [13] HIRAI S, MIWA T, IWATA T, et al. Formation of AlN by carbothermic reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere[J]. *Jpn Inst Metals*, 1989, 53(10): 1035–1040.
- [14] FORSLUND B, ZHENG J. Carbothermal synthesis of aluminium nitride at elevated nitrogen pressures: Part II Effect of process parameters on particle size and morphology[J]. *J Mater Sci*, 1993, 28(12): 3132–3136.
- [15] 张笑. 氧化铝碳热还原氮化的机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017. ZHANG Xiao. Study on mechanism of carbothermal reduction nitridation of alumina [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [16] 黄莉萍, 黄熊璋, 符锡仁, 等. 氮化铝粉末的制备[J]. *硅酸盐学报*, 1986(3): 78–84, 135. HUANG Liping, HUANG Xingzhang, FU Xiren, et al. *J Chin Ceram Soc*, 1986(3): 78–84, 135.
- [17] O'DONNELL R G, TRIGG M B. The mechanism of conversion of Al₂O₃ to AlN via carbothermal synthesis[J]. *Micron*, 1994, 25(6): 575–579.
- [18] ZHOU Z Q, XU Y L, CHEN X M, et al. Preparation of AlN under vacuum by the alumina carbothermal reduction nitridation method[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(4): 4095–4103.
- [19] ZHOU Z Q, CHEN X M, ZHAO Z Q, et al. Ab initio and experimental study of the mechanism of alumina carbothermal reduction and nitridation under vacuum[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(19): 27972–27978.
- [20] XU Y L, ZHOU Z Q, CHEN X M, et al. Ultrafine AlN synthesis by alumina carbothermal reduction under vacuum: Mechanism and experimental study[J]. *Powder Technol*, 2021, 377: 843–846.
- [21] HE B Y, CHEN X M, DENG P, et al. Ab initio and experimental study on the mechanism of Al₄C₃ nitridation in vacuum to prepare AlN[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(5): 6977–6984.
- [22] Kang M S, Shin K H, Kim D W, et al. Optimisation study for making aluminium nitride using an improved carbothermal reduction-nitridation process[J]. *J Ceram Process Res*, 2017, 18(12): 848–853.
- [23] SUN X N, WANG J B, WANG Z C, et al. Preparation of single phase nano-sized AlN powder by carbothermal reduction and nitridation of hydrothermal synthesized carbon coated γ -Al₂O₃ from glucose via fast heating[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(13): 22128–22138.
- [24] WANG L Y, ZHANG N. Mechanism and research on preparation of AlN powder by carbon thermal reduction method[J]. *IOP Conf Ser: Mater Sci Eng*, 2019, 647(1): 012007.
- [25] 翁履谦, 黄栋生, 黄尚文. 碳热法合成 AlN 的热力学及动力学[J]. *硅酸盐通报*, 1993(5): 29–31, 37. WENG Lvqian, HUANG Dongsheng, HUANG Shangwen, *Bull Chin Ceram Soc*, 1993(5): 29–31, 37.
- [26] WANG Y M, QIAO L, ZHENG J W, et al. Preparation of AlN with low agglomeration using polyethylene glycol and emulsifier to disperse the ultrafine raw powders[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(1): 1390–1400.
- [27] 温倩. 碳热还原氮化法制备低团聚氮化铝陶瓷粉体的研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2021. WEN Qian. Study on preparation of low agglomeration aluminum nitride ceramic powder by carbothermal reduction nitridation[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2021.
- [28] WEN Q, WANG P, ZHENG J W, et al. Carbothermal reduction synthesis of aluminum nitride from Al(OH)₃/C/PVB slurries prepared by three-roll mixing[J]. *Materials*, 2021, 14(6): 1386.
- [29] JUNG W S, AHN S K. Preparation of aluminium nitride powder from a (hydroxo)(succinato)aluminium(III) complex[J]. *J Mater Chem*, 1994, 4(6): 949–953.
- [30] AHN S K, OH C W, JUNG W S. Conversion of succinate and

- adipate-coordinated Al(III) complexes to AlN in N₂ and NH₃ atmospheres [J]. J Korean Ceram Soc, 1996, 33(4): 455–463.
- [31] JUNG W S, AHN S K. Synthesis of aluminum nitride by a modified carbothermal reduction and nitridation method using basic dicarboxylate Al(III) complexes Al(OH)(C_n+2H_{2n}O₄)·xH₂O (n=3, 6, 8)[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, 21(1): 79–85.
- [32] XIANG M, ZHOU Y F, XU W T, et al. Hydrothermal-carbothermal synthesis of highly sinterable AlN nanopowders[J]. J Am Ceram Soc, 2017, 100(6): 2482–2491.
- [33] 魏鑫, 张浩, 孙登琼, 等. 碳热还原氮化法制备超细 AlN 粉体的过程及特性[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2018, 23(6): 624–631.
- WEI Xin, ZHANG Hao, SUN Dengqiong, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2018, 23(6): 624–631.
- [34] MYLINH D T, YOON D H, KIM C Y. Aluminum nitride formation from aluminum oxide/phenol resin solid–gel mixture by carbothermal reduction nitridation method[J]. Arch Metall Mater, 2015, 60(2): 1551–1555.
- [35] FUMO D A, JURADO J, SEGADÀES A M, et al. Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites[J]. Mater Res Bull, 1997, 32(10): 1459–1470.
- [36] 秦明礼, 曲选辉, 肖平安, 等. 尿素对前驱物及氮化铝粉末粒度形貌的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(4): 277–282.
- QIN Mingli, QU Xuanhui, XIAO Ping'an, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2002, 7(4): 277–282.
- [37] CHU A M, QIN M L, RAFI-UD-DIN, et al. Effect of urea on the size and morphology of AlN nanoparticles synthesized from combustion synthesis precursors[J]. J Alloys Compd, 2012, 530: 144–151.
- [38] PATHAK L C, RAY A K, DAS S, et al. Carbothermal synthesis of nanocrystalline aluminum nitride powders[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(1): 257–260.
- [39] CHU A M, QIN M L, RAFI-UD-DIN, et al. Citric acid-assisted combustion-carbothermal synthesis of well-distributed highly sinterable AlN nanopowders[J]. J Am Ceram Soc, 2012, 95(8): 2510–2515.
- [40] CHU A M, ZHAO Y P, UD-DIN R, et al. Carbon-containing droplet combustion-carbothermal synthesis of well-distributed AlN nanometer powders[J]. J Am Ceram Soc, 2022, 105(10): 5999–6006.
- [41] 秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 低温碳热还原法合成氮化铝陶瓷超细粉末[J]. 无机材料学报, 2002, 17(5): 1054–1058.
- QIN Mingli, QU Xuanhui, LIN Jianliang, et al. J Inorg Mater, 2002, 17(5): 1054–1058.
- [42] 全建峰, 周洋, 陈大明. 氮化铝粉末的制备方法与机理[J]. 硅酸盐通报, 2002, 21(5): 12–16.
- TONG Jianfeng, ZHOU Yang, CHEN Daming. Bull Chin Ceram Soc, 2002, 21(5): 12–16.
- [43] 秦明礼, 曲选辉, 林健凉, 等. 溶胶–凝胶工艺制备氮化铝陶瓷超细粉末[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2002, 7(1): 50–54.
- QIN Mingli, QU Xuanhui, LIN Jianliang, et al. Mater Sci Eng Powder Metall, 2002, 7(1): 50–54.
- [44] 张璞, 杨金萍, 魏恒勇, 等. 非水解溶胶–凝胶结合碳热还原氮化法制备 AlN 粉体工艺研究[J]. 中国陶瓷, 2014, 50(7): 33–36.
- ZHANG Pu, YANG Jinping, WEI Hengyong, et al. China Ceram, 2014, 50(7): 33–36.
- [45] 魏颖娜, 魏恒勇, 赵冬梅, 等. 基于非水解 sol–gel 法的碳热还原氮化合成氮化铝超细粉体[J]. 功能材料, 2013, 44(17): 2546–2549.
- WEI Yingna, WEI Hengyong, ZHAO Dongmei, et al. J Funct Mater, 2013, 44(17): 2546–2549.
- [46] MAO X X, LI J, ZHANG H L, et al. Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction-nitridation of alumina/carbon black foam[J]. J Inorg Mater, 2017, 32(10): 1115–1120.
- [47] MAO X X, XU Y G, MAO X J, et al. Synthesis of fine AlN powders by foamed precursor-assisted carbothermal reduction-nitridation method[J]. J Inorg Mater, 2019, 34(10): 1123–1127.
- [48] CANIKOĞLU N. Synthesizing of nano-sized AlN powder with alumina balls[J]. J Ceram Process Res, 2021, 22(3): 258–263.
- [49] BOUSSEBHA H, MUTLU N, CANIKOĞLU N, et al. Synthesis of submicron AlN powder using dynamic/thermochemical method[J]. Int J Appl Ceram Technol, 2022, 19(6): 2967–2978.
- [50] FORSLUND B, ZHENG J. Carbothermal synthesis of aluminium nitride at elevated nitrogen pressures: Part I Effect of process parameters on conversion rate[J]. J Mater Sci, 1993, 28(12): 3125–3131.
- [51] SHAN C, XU J H, SUN X N, et al. Preparation of AlN powder of low oxygen content via carbothermal reduction and nitridation by active gas exchange technique[J]. Ceram Int, 2020, 46(13): 21182–21189.

Research Progress on Synthesis of Aluminum Nitride Powder via Carbon Thermal Reduction

YUAN Zhenxia¹, LI Dahai¹, XU Jiahao^{2,3}, SAO Yuan^{2,3}, LU Youjun^{2,3}, WANG Yanmin^{2,4}

(1. Ningxia North Ceramic New Material Technology Co., Ltd, Yinchuan, 750200, China;

2. College of Materials Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan, 750021, China;

3. Carbon-based advanced ceramic preparation technology National and local joint engineering research center, Yinchuan, 750021, China;

4. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

Extended Abstract

This review represents the research progress on the synthesis of aluminium nitride powder *via* carbon thermal reduction (CRN) in terms of the related reaction mechanism, Al₂O₃–C interface improvement, high specific surface area precursor preparation and reaction atmosphere regulation. In this review, the mass loss of the reaction process and the mass transfer process of whisker growth were discussed based on the gas–solid reaction, and the phenomenon of the continuation of the morphology of the synthesized products and precursors as well as the mechanism of the formation of the transformed intermediate state compounds such as Al₂O₃ from Al–O–C and Al–C–N were analyzed according to the solid-solid reaction control mechanism. Moreover, the solid-solid

reaction mechanism indicates that C atoms act as electron exchange mediators to promote N_2 decomposition, and the reaction proceeds in a positive direction due to their ability to both gain and lose electrons. Recent research work on the CRN method for the synthesis of AlN powder was summarized.

Summary and prospects These researches involve 1) the introduction of organic dispersants to increase the dispersion of C and Al_2O_3 particles, and the formation of a uniform binding interface between particles, 2) the introduction of a binder (*i.e.*, an organic carbon source) on the uniform coating of Al_2O_3 particles and pyrolysis to form a uniform combination of cracked carbon and Al_2O_3 particles, 3) the decomposition of organic matter, combustion synthesis and sol-gel and foam-injection coagulation to obtain precursors with a porous structure and a high specific surface area and the uniform mixing of aluminium and carbon sources in a micron scale, thus reducing the conditions for complete reaction and synthesizes high-quality nanopowders of AlN and 4) increasing the substitution (flow) efficiency of the reaction atmosphere, reducing the partial pressure of CO and increasing the partial pressure of N_2 to promote the positive synthesis reaction. According to the existing research, the future industrial development can be based on the combination of key process technology and key equipment. The continuous precursor manufacturing and continuous high-temperature synthesis equipment, especially continuous high-temperature synthesis equipment to eliminate differences in temperature zones and in airflow fields, need to be developed for the enhanced performance and efficiency of AlN powder synthesized by the CRN method.

Keywords aluminium nitride powders; carbothermal reduction nitriding; precursors