

烧结助剂对氮化铝陶瓷性能影响的研究进展

李圆梦¹, 田 晓^{1,2}, 王 群³, 纪铭悦¹, 李雨欣¹, 王 棚¹, 李沫函¹

(1. 内蒙古师范大学物理与电子信息学院, 呼和浩特 010022; 2. 内蒙古师范大学稀土功能新能源储能材料内蒙古自治区工程研究中心, 呼和浩特 010022; 3. 内蒙古盛和芯材科技有限责任公司, 呼和浩特 011517)

摘 要: 氮化铝(AlN)陶瓷因其具有优异的导热性、电绝缘性以及良好的机械性能, 在电子封装、基板、散热等领域具有广阔的应用前景。然而, AlN 固有的强共价键、低扩散性等使其难以致密化烧结, 严重制约了其性能发挥与应用。添加烧结助剂是克服这一瓶颈、实现高性能 AlN 陶瓷制备的最有效途径之一。本文从烧结助剂的种类出发, 主要梳理了近年来不同种类烧结助剂在优化 AlN 陶瓷性能方面的研究, 分析其作用机理和对 AlN 陶瓷性能的影响, 并对未来 AlN 陶瓷烧结助剂的研究进行了展望。

关键词: 氮化铝陶瓷; 烧结助剂; 致密化; 热导率

中图分类号: TQ174.6 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)09-3254-10

网络出版时间: 2026-08-18



随着现代电子信息技术的快速发展, 电子器件的集成度和芯片的功率密度不断提升, 对相关基板材料和封装材料的散热要求也进一步提高^[1-2]。氮化铝(AlN)陶瓷凭借其高热导率、高硬度、低介电常数和介电损耗、良好绝缘性能、良好力学性能, 以及与硅等半导体材料相匹配的热膨胀系数等优点, 成为理想的高导热基板材料和电子器件封装材料之一^[3-4]。AlN 单晶的理论热导率可达 320.0 W/(m·K), 但多晶 AlN 陶瓷的热导率远远低于理论值, 这种差异是由于 AlN 的强共价键阻碍了烧结过程中的致密化^[5]。除此之外, AlN 的亲氧性也比较强, 氧杂质会在表面形成氧化铝(Al₂O₃)层或溶解到 AlN 晶格中, 使晶格出现缺陷, 产生声子和缺陷之间的散射, 降低声子的平均自由程^[6-7]。为了克服这一难题, 普遍采用的方法是添加烧结助剂^[8-10]。烧结助剂可以与 AlN 表面的 Al₂O₃ 以及其他杂质发生反应, 生成在烧结温度为液相的物质, 这些低熔点液相可以通过毛细作用包裹并润湿 AlN 颗粒, 使 AlN 颗粒发生相对滑动和旋转, 之后会以更紧密的堆积方式重新排列, 进而促进 AlN 陶瓷烧结致密化; 其次, 在烧结过程中, 液相还可以与 AlN 颗粒中的杂质发生反应, 将

其固定在晶界^[11-12]。按照烧结助剂的化学组成可分为氧化物烧结助剂、氟化物烧结助剂、复合烧结助剂以及其他种类烧结助剂。

本文主要梳理了上述不同种类烧结助剂对 AlN 陶瓷性能的影响及其作用机制, 并对未来关于 AlN 陶瓷烧结助剂的研究进行了展望。

1 氧化物烧结助剂

人们对氧化物烧结助剂的研究较早且较为广泛。随着烧结温度的升高, 氧化物烧结助剂可以与 AlN 陶瓷表面的 Al₂O₃ 反应形成一系列铝酸盐液相, AlN 晶粒溶解在液相后, 会重新发生排列, 从而实现致密化^[13]。烧结后的液相会结晶成化学性质稳定、高熔点的晶界第二相(如钇铝石榴石 YAG 等), 这些第二相可以将 AlN 晶粒中的氧固定, 减少晶格中的氧杂质^[14-15]。按照其化学组成的不同, 氧化物烧结助剂可以分为稀土氧化物、碱土氧化物烧结助剂。

1.1 稀土氧化物烧结助剂

Li 等^[16]采用热压烧结法在 1700 °C 的烧结温度下, 对比了添加 CeO₂ 和 Y₂O₃ 对 AlN 陶瓷性能的影响。

收稿日期: 2025-11-07。 修订日期: 2025-11-24。

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金(2024MS05017)。

第一作者: 李圆梦(2002—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 田 晓(1972—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2025-11-07. Revised date: 2025-11-24.

First author: LI Yuanmeng (2002—), female, Master candidate.

E-mail: 3225584680@qq.com

Correspondent author: TIAN Xiao (1972—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: nsdtx@126.com

响,发现 CeO_2 添加量为 2%(体积分数)时,相对密度从 92.40% 提高为 99.59%。 AlN 陶瓷的性能得到明显改善,这是由于烧结过程中 CeO_2 与 AlN 反应形成 Ce-Al-O 固溶体降低了材料的孔隙率,添加 2% CeO_2 的 AlN 陶瓷综合性能最好,热导率可达到 $168.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 抗弯强度为 387.9 MPa ; 维氏硬度为 12.68 GPa 。Qiao 等^[17]研究了 3 种不同稀土氧化物烧结助剂 Y_2O_3 、 Sm_2O_3 和 Dy_2O_3 在 1700°C 放电等离子烧结对 AlN 陶瓷性能的影响。研究发现,纯 AlN 陶瓷在 1700°C 的相对密度为 93.90%,而添加了烧结助剂的样品的相对密度均可达到 98.00% 以上,其中添加 Sm_2O_3 样品的性能最好,热导率达到 $119.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,这主要是因为 Sm_2O_3 促进 AlN 晶粒均匀生长,且第二相(SmAlO_3)孤立分布于多晶交界处,产生的声子散射影响最小。Huang 等^[18]则是在 1850°C 无压烧结条件下以 8%(质量分数)的 Y_2O_3 和

3 种铝酸钇($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 YAlO_3 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)作为烧结助剂,发现添加烧结助剂的样品的相对密度都有明显提升,可达到接近 100.00%。其中添加 Y_2O_3 的样品的最大热导率可达到 $205.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗弯强度为 295.0 MPa ,这主要是由于添加 Y_2O_3 的样品经过烧结后具有较大的晶粒尺寸和较低的第二相比例。Chen 等^[19]以 5 种不同离子半径的稀土氧化物 Re_2O_3 ($\text{Re}=\text{Y}$ 、 Nd 、 Gd 、 Sm 、 Yb)为烧结助剂在 1860°C 无压烧结了一系列 AlN 陶瓷(图 1)。结果表明,添加 Y_2O_3 的 AlN 陶瓷的综合性能最好,热导率为 $206.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,硬度为 12.1 GPa ,抗弯强度为 343.8 MPa ,介电常数为 8.7。由图 1 可以看出,添加 Y_2O_3 的样品的晶粒尺寸最小,这是因为 Y_2O_3 对晶格氧有较强的净化作用并且在高温下形成的液相表现出较高的黏度,影响了 AlN 陶瓷的晶粒生长,使所制备的陶瓷的颗粒尺寸最小、相对密度最高(可达到 99.19%)。

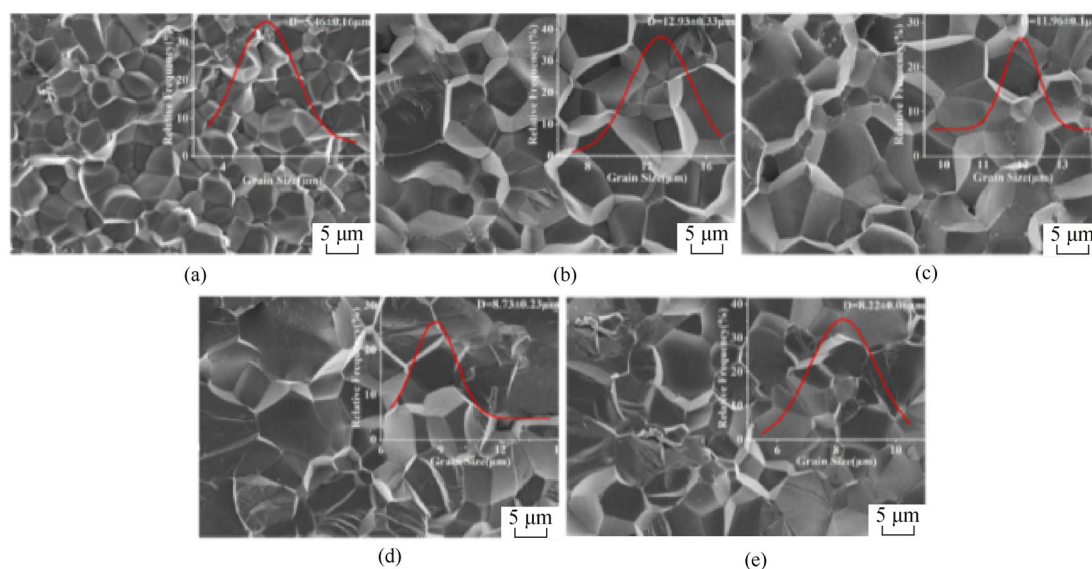


图 1 不同稀土氧化物烧结助剂在 1860°C 保温 4 h 烧结的 SEM 照片和颗粒分布图^[19]: (a) AN-Y; (b) AN-Nd; (c) AN-Gd; (d) AN-Sm; (e) AN-Yb

Fig. 1 SEM images and particle distribution images of different rare earth oxide sintering aids at 1860°C for 4 h^[19]: (a) AN-Y; (b) AN-Nd; (c) AN-Gd; (d) AN-Sm; (e) AN-Yb

1.2 碱土氧化物烧结助剂

与稀土氧化物烧结助剂相比,碱土氧化物烧结助剂的较低,生成的液相多为碱土铝酸盐,但作用效果较弱。Molisani 等^[20]比较了相同添加量 Y_2O_3 和 CaO 对 AlN 陶瓷性能的影响,发现与含 Y_2O_3 的样品相比,添加 CaO 的样品在烧结过程中的致密化速率相对缓慢,这是由于 CaO 以 CaCO_3 的形式添加,粗大的 CaCO_3 颗粒导致烧结初期形成了较大气孔,烧结过程中 CaCO_3 会分解形成 CaO 和 CO_2 , CO_2 气体滞留于气孔内部,抑制了气孔的收缩。除

此之外,烧结形成的钙铝酸盐液相黏度较高、流动性较差,阻碍了 AlN 颗粒的重新排列。对于 CaO 的这种特性,Molisani 等^[21]又研究了在无压烧结条件下不同 CaO 添加量对 AlN 陶瓷的影响,发现当 CaO 含量较高($\geq 4\%$ (质量分数))时,其在烧结过程中形成的气孔以及气孔中的气体残留对 AlN 陶瓷烧结的影响较为严重;当添加量为 2%时,能够在降低烧结温度的同时,避免因 CaO 过多而引入的负面影响,使样品可以在 1650°C 实现致密化,相对密度可达到 98.00% 以上。Luo 等^[22]以 0.2% CaO 作为烧结

助剂, 采用热压烧结法在 1700~1900 °C 的温度范围内制备了 AlN 陶瓷, 发现添加 CaO 的样品的相对密度可达到 98.00% 以上, 这是因为 CaO 的加入促进了 AlN 颗粒的重新排列和颗粒接触处的塑性流动, 从而提高了 AlN 陶瓷的致密化。除此之外, 添加了 CaO 的样品的静电吸附力可达 351.7 g/cm², 表明其具有优异的体积电阻率。

图 2 为不同温度下 AlN 陶瓷的 X 射线衍射谱和 (002) 峰位移, 用样品 A1~样品 A5 分别代表在 1700、1750、1800、1850 °C 和 1900 °C 烧结的纯 AlN 陶瓷, 样品 B1~样品 B5 则为对应相同温度梯度下添加 0.2% CaO 的样品。由图 2a 可以看出, 样品 B1~样品 B5 经过烧结后没有除 AlN 以外的第二相, 说明烧结后 CaO 在 AlN 晶格中溶解; 图 2b 中衍射峰位置的变化表明, 随着烧结温度的升高, 衍射峰逐渐右移, 说明晶面间距减小, 晶格发生收缩。之后用

布拉格衍射方程计算了不同烧结温度下 AlN 陶瓷的 *c* 轴参数, 如图 3 所示。由图 3 可见, 未掺杂 CaO (A 系列) 与掺杂 0.2% CaO (B 系列) 的样品在 1700~1900 °C 温度范围内的 *c* 轴参数都逐渐降低后趋于稳定。AlN 陶瓷的 *c* 轴参数通常与晶格中的氧杂质有关, 氧杂质在 AlN 晶格中生成 $V_{Al}^{\bullet}$, 会使晶面间距和 *c* 轴参数减小。与样品 A1~样品 A5 相比, 样品 B1~样品 B5 的 *c* 轴参数更小, 说明 CaO 的添加会使更多的氧溶解到 AlN 颗粒中, 生成更多的 $V_{Al}^{\bullet}$, 增加了 AlN 颗粒中的导电载流子浓度, 因此对 AlN 陶瓷的导电性有一定的调控作用。

氧化物烧结助剂对 AlN 热学性能的提升有显著作用, 但其烧结所需的温度较高, 且生成的铝酸盐液相本身就富含大量的氧, 会使 AlN 的晶界处残留较多的铝酸盐相, 不利于 AlN 陶瓷热学和机械性能的提高^[23]。

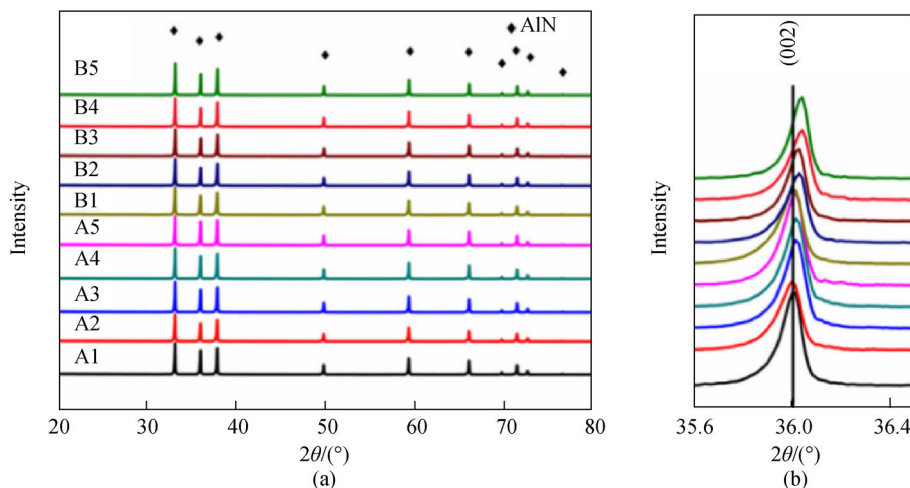


图 2 不同温度下 AlN 陶瓷的 X 射线衍射谱(a)和(002)峰位移(b)^[22]

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum (a) and (002) peak shift (b) of AlN ceramics at different temperatures^[22]

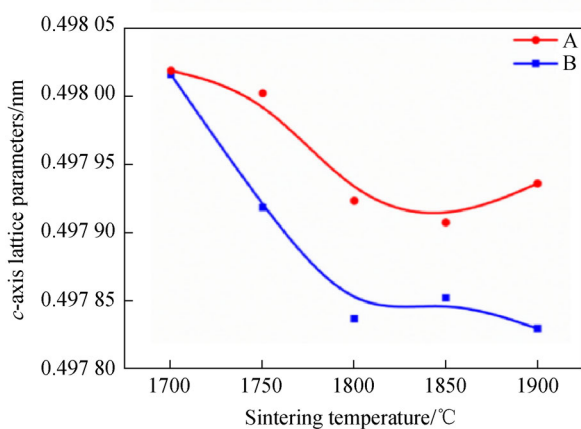


图 3 不同烧结温度下 AlN 陶瓷的 *c* 轴参数^[22]

Fig. 3 *c*-axis parameters of AlN ceramics at different sintering temperatures^[22]

2 氟化物烧结助剂

与氧化物烧结助剂不同, 氟化物烧结助剂会在烧结过程中与 AlN 表面的 Al₂O₃ 反应生成气态的 AlF₃ 或挥发性的含氟化合物, 使其从 AlN 表面挥发移除, 随着烧结温度的升高又进一步生成液相使氧原子从 AlN 晶格向晶界相扩散, 实现高效脱氧并清洁晶界^[24]。

Xiong 等^[25]以 CaF₂ 为烧结助剂在 1800 °C 放电等离子烧结制备 AlN 陶瓷, 发现样品的相对密度随 CaF₂ 的增加逐步升高, 最高可达 99.80%。当 CaF₂ 添加量为 3% 时可得到最大透过率为 54.7% 的 AlN 陶瓷, 经过烧结后晶界处无第二相残留, 这是由于烧结形成的 Ca–Al–O 化合物在含碳氮气中高温挥

发, 使晶界得到净化。之后, Xiong 等^[26]又研究了以 CaF_2 为烧结助剂热压烧结对 AlN 陶瓷的影响, 结果同样表明, 在 1850°C 条件下 CaF_2 添加量为 3% 时可得到性能最好的 AlN 陶瓷[相对密度为 99.80%、热导率为 $181.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、透过率为 52.0%], 低温时形成的液相 CaAl_4O_7 随着保温时间的延长逐渐蒸发, 实现晶界的自清洁。Wang 等^[27]以 CaF_2 为烧结助剂在 1800°C 无压烧结 24 h, 发现 CaF_2 添加量为 2% 时, 样品的透过率在 800 nm 处可提高到 52.5%。添加 CaF_2 后样品几乎没有气孔, 实现了完全致密, CaF_2 作为烧结助剂可以窄化 AlN 的晶粒尺寸分布。除 CaF_2 外, 研究者也对其他氟化物烧结助剂进行了研究, 像 Jarrige 等^[28]使用 YF_3 为烧结助剂, 在 1850°C 无压烧结后发现添加 YF_3 样品的相对密度均达到 98.00% 以上。当 YF_3 添加量为 4% 时, 样品的热导率提升到了 $210.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这是因为随着烧结温度的升高 YF_3 与 Al_2O_3 反应生成的第二相多分布于晶粒间的三相晶界处, 使 AlN 晶粒间产生压应力作用, 这种压应力有助于获得更高的热导率。Wang 等^[29]使用不同添加量的 NH_4F 在 1700°C 下等离子活化烧结制备 AlN 陶瓷, NH_4F 在低温时分解为 NH_3 和 HF , 随着温度升高又进一步与 Al_2O_3 反应生成 AlN 和气态的 AlF_3 并且抑制 Al-O-N 相的生成。当 $\text{NH}_4\text{F}/\text{O}$ 摩尔比为 0.8 时, 样品中的氮含量接近 33.70%, 氧含量降低到 0.55%。由图 4 可以看出, 在图 4a 和图 4b 中发现了相当数量的片状物质, 这些片状物质是由 Al_2O_3 和 AlN 反应生成的 Al-O-N 化合物; 在图 4c 和图 4d 中, 仍有少量片层物质存在, 但大部分颗粒转变为与 AlN 形状相同的六方结构; 在图 4e 和图 4f 中, 所有的 AlN 颗粒都呈六方多面体并且都紧密结合在一起。样品完全致密, 晶粒中无杂质, 说明 NH_4F 的添加可以净化晶界并实现 AlN 的致密化。

Son 等^[30]在 1800°C 放电等离子烧结 AlN 并加入 0~2% MgF_2 作为烧结助剂, 发现 MgF_2 的加入显著提高了 AlN 陶瓷的透过率, 当 MgF_2 添加量为 1% 时, 样品在 800 nm 下的透过率达到 74.0%, 并且样品呈现穿晶断裂, 表明其晶界结合强度显著提高。Lin 等^[31]采用 SmF_3 作为烧结助剂在 1850°C 无压烧结制备 AlN 陶瓷。研究表明, 适量 SmF_3 的加入可显著提高 AlN 的致密化程度, 样品的相对密度随着 SmF_3 含量的升高而增加, 可达到 99.00% 以上。烧结过程中 SmF_3 与 Al_2O_3 反应生成 Sm_2O_3 、 SmOF 、 SmAl_2O_3 等中间相以及挥发性的 AlF_3 , 有效去除了

AlN 中的氧杂质, 添加量为 5% 的样品表现出最佳的综合性[(热导率为 $190.7\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、抗弯强度为 403.9 MPa]。

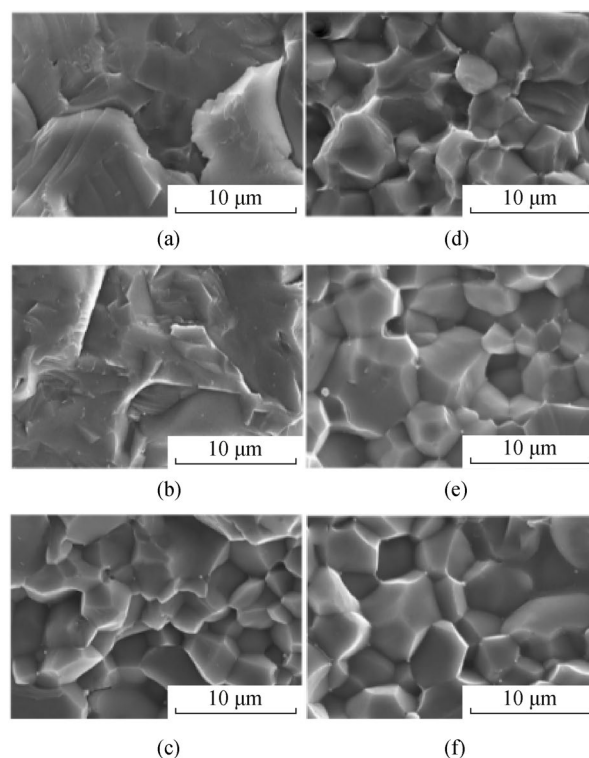


图 4 不同 $\text{NH}_4\text{F}/\text{O}$ 摩尔比(a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 0.6; (e) 0.8; (f) 1.0 样品的 SEM 照片^[29]

Fig. 4 SEM photos of samples with different $\text{NH}_4\text{F}/\text{O}$ molar ratios (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 0.6; (e) 0.8; (f) 1.0^[29]

使用氟化物作为烧结助剂不会增加烧结体的氧含量, 还可以减少晶界中第二相的残留量, 形成的第二相多集中在三相晶界处, 有助于提升 AlN 陶瓷的热导率^[32]。但其在高温烧结过程中极易挥发, 还会生成有毒的氟化物蒸气, 对环境及烧结设备造成污染。

3 复合烧结助剂

为克服上述单一烧结助剂作用时存在的不足, 人们又研究了复合烧结助剂对 AlN 陶瓷的影响, 希望利用 2 种或多种烧结助剂之间的协同作用进一步改善 AlN 陶瓷的性能。按照组元数量又可以分成二元复合烧结助剂和多元复合烧结助剂。

3.1 二元复合烧结助剂

二元复合烧结助剂的核心设计思想是利用 2 种组分的互补与协同功能, 一种侧重于去除氧杂质, 减少晶格氧含量; 另一种侧重在较低温度形成有效液相, 促进致密化^[33]。人们对稀土氧化物烧结助剂

的研究最为广泛与深入, 所以多采用稀土氧化物与其他物质进行复合。1) 稀土氧化物与其他氧化物复合体系: Lee 等^[34]研究了添加 $\text{CaZrO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ 对 AlN 陶瓷性能的影响。结果表明样品在 $1550\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烧结的相对密度可接近 100.00% , 并且在 560.0 MPa 的抗弯强度下热导率可达到 $156.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。这是由于 Y_2O_3 形成液相并有效捕捉氧杂质, 而 CaZrO_3 发挥钉扎效应, 抑制晶粒增长, 增强晶界结合力。Zhan 等^[35]采用硝酸盐 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 作为烧结助剂无压烧结制备 AlN 陶瓷, 随着烧结温度的升高, 硝酸盐分解为氧化物($\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$)与 AlN 中的 Al_2O_3 形成液相, 促进颗粒重排, 使相对密度提高到 99.27% , 并且 AlN 呈六边形紧密堆积结构, 使样品在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结即可达到最优性能[热导率 $136.7\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 抗弯强度 373.70 MPa]。2) 稀土氧化物与氟化物复合体系: Qiao 等^[36]对比了无压烧结 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ 复合烧结助剂与单一 CaF_2 烧结助剂对 AlN 陶瓷性能的影响, 发现在相对低温($1650\text{ }^\circ\text{C}$)条件下, 添加复合烧结助剂样品的相对密度接近于 100% , 热导率达到 $148.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 性能高于仅添加 CaF_2 的样品, 样品热导率的提升主要源于相对密度的提高。He 等^[33]则是以 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ 为烧结助剂, 采用放电等离子烧结法制备 AlN 陶瓷, 发现添加 $2\%\text{ Sm}_2\text{O}_3+1\%\text{ CaF}_2$ 样品的热导率达到 $119.7\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 烧结过程中 Sm_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成 SmAlO_3 , 减少晶格氧, CaF_2 通过反应生成可挥发的第二相, 进一步净化晶格。Jiang 等^[37]尝试以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--LaF}_3$ 为烧结助剂, 发现 LaF_3 与 AlN 表面的 Al_2O_3 反应生成 La--Al--O 相, 晶格常数 c 的增加表明 LaF_3 在烧结过程中明显促进了 AlN 晶格的净化, 使其中的氧含量减少。添加复合烧结助剂的样品在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下无压烧结的相对密度可达到 99.07% , 热导率可达到 $200.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。3) 稀土氧化物与其他物质的复合体系: Liu 等^[38]使用热压烧结法并以 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ 作为烧结助剂, 发现与单一添加 Y_2O_3 的样品相比, 添加 $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ 的样品通过形成 $\text{Y}_3\text{AlSi}_2\text{O}_7\text{N}_2$ 晶界相和纤维状 $2H^\delta\text{--AlN}$ 多型体, 实现原位增强, 促成穿晶断裂模式, 相对密度可接近 100.00% , 使 AlN 陶瓷的力学性能得到显著增强。Lin 等^[39]采用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}$ 复合烧结助剂在无压烧结 $1850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下研究 Al 粉添加量对 AlN 陶瓷性能的影响, 结果表明添加 Al 粉可以在烧结过程中促进 YAM 相($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)的生成, 减少晶格氧杂质, 并促进第二相的均匀孤立分布, 减少晶界热阻, 改善力学性能。其中添加 $5\%\text{ Y}_2\text{O}_3+1\%\text{ Al}$

样品的综合性能最好[热导率 $181.9\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 抗弯强度 464.0 MPa]。

3.2 多元复合烧结助剂

尽管二元复合烧结助剂显著提升了 AlN 的烧结性能, 但在追求超低温烧结、极限热导率或超高力学性能等方面遇到瓶颈。为了突破这些限制, 研究者们将目光投向了组分更为复杂的多元复合烧结助剂体系。

Jiang 等^[40]用 $2\%\text{ Y}_2\text{O}_3\text{--}1\%\text{ YF}_3\text{--}x\%\text{ ZnO}$ ($x=0, 1.0, 1.5, 2$)为烧结助剂在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行无压烧结, 发现当氧化锌(ZnO)添加量为 0.5% 时, 样品的热导率提高到 $193.7\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 介电常数也有所提高。由图 5 可以看出, 所有样品均为高密度纤维状矿结构, 没有气孔或缺陷存在, 图中较亮的第二相区域的成分为铝酸盐 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 和 ZnAl_2O_4 , 它们主要集中在晶粒的三重结合处, 并且随 x 值的增大而增加。 ZnO 的加入增加了晶界相, 减小了晶粒度, 改善了 AlN 晶粒的均匀性, 反而不利于 AlN 热导率的提升。但 $x=0.5$ 时 ZnO 与 AlN 颗粒中的氧杂质发生了化学反应, 这是其获得高热导率的有效因素。

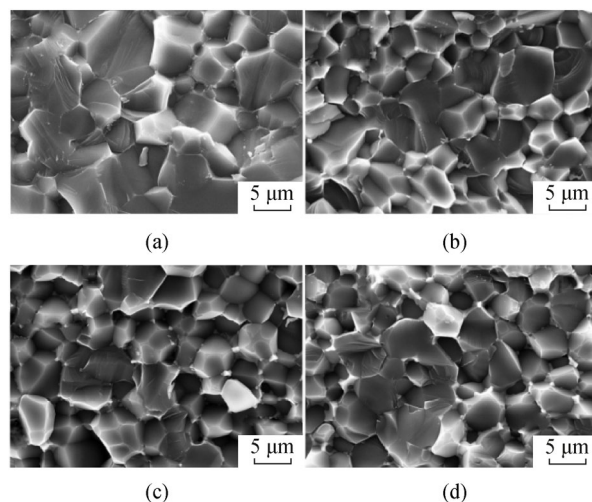


图 5 氮化铝样品的 SEM 照片^[40]: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=2$

Fig. 5 SEM photos of AlN samples^[40]: (a) $x=0$; (b) $x=0.5$; (c) $x=1$; (d) $x=2$

Qiao 等^[41]使用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2\text{--Li}_2\text{O}$ 作为烧结助剂, 发现添加 Li_2O 的 AlN 陶瓷在 $1650\text{ }^\circ\text{C}$ 无压烧结可达到的热导率为 $187.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 相对密度也接近 100.00% , 性能远超以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaF}_2$ 为烧结助剂的样品。这是由于在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右形成的含 Li 的液相降低了 AlN 陶瓷的烧结起始温度, 促进颗粒重排与物

质迁移,而 Y_2O_3 和 CaF_2 形成液相 YAM 和 CaYAlO_4 促进了烧结中后期样品的致密化。Kobayashi 等^[42]研究了放电等离子烧结法添加 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaO--B/}$ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--CaO--LaB}_6$ 制备 AlN 陶瓷,烧结过程中形成了低共熔点的 Y--Al--Ca--O 复合氧化物液相,使样品在 $1450\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对密度可达到 99.00%。Molisani 等^[43]对比了无压烧结二元($\text{CaO--Y}_2\text{O}_3$)和三元($\text{CaO--Y}_2\text{O}_3\text{--C}$)烧结助剂对 AlN 陶瓷性能的影响,经研究发现随着 C 含量和烧结温度的增加,第二相演变为 YN 并提高了样品致密所需温度,使样品在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 才能达到致密化,但 C 的加入可以直接还原 Al_2O_3 ,使晶界更加洁净,具备更高的热导率潜力。Zhan 等^[44]将硝酸盐($\text{Sm}(\text{NO}_3)_3, \text{Y}(\text{NO}_3)_3, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)在乙醇中溶解后与 AlN 粉末混合,经无压烧结后得到 AlN 陶瓷。研究发现硝酸盐分解生成的 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ 烧结助剂颗粒超细且均匀分散在 AlN 基体中,显著提高了烧结活性,最终可实现 AlN 陶瓷在 $1675\text{ }^\circ\text{C}$ 的致密化烧结。烧结过程中形成的低温液相(如 CaYAl_3O_7 和 $\text{CaSmAl}_3\text{O}_7$ 等)促进物质传输与致密化,并有效去除晶格中的氧杂质,使热导率达到 $153.7\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、抗弯强度达到 402.1 MPa 。Kim 等^[45]在热压烧结条件下采用 $\text{MgO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (MCAS)作为烧结添加剂,MCAS 熔点仅为 $1050\text{ }^\circ\text{C}$,在烧结过程中显著降低了 AlN 的烧结温度,使其在 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 的相对密度达到接近 100.00%,低温烧结抑制了晶粒生长,可以获得更加细小均匀的显微结构,从而显著提高了样品的机械性能(抗弯强度达到 550.0 MPa ,硬度达到 11.2 GPa)。Baek 等^[46]使用 $\text{MCAS--Y}_2\text{O}_3\text{--YSZ}$ 作为烧结助剂,在 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下进行无压烧结。发现添加 1% MCAS+3% Y_2O_3 +1% YSZ 的样品表现出优异的热性能和机械性能[热导率达到 $109.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,抗弯强度为 608.0 MPa],这是由于 YSZ 和 Y_2O_3 与 Al_2O_3 反应生成了 ZrN 、 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 等第二相,通过去除氧杂质改善了热导率,此外 ZrN 还提供了对晶界断裂的抵抗,提高了抗弯强度。Jiang 等^[47]在 $\text{AlN--Y}_2\text{O}_3\text{--YF}_3$ 中添加 Si_3N_4 晶须和纳米碳粉, Si_3N_4 晶须在 AlN 陶瓷中形成了 $\beta\text{-Sialon}$ 相,显著强化了晶界,碳粉降低了铝空位浓度,提高了样品的热导率,使添加 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--YF}_3\text{--Si}_3\text{N}_4\text{--C}$ 复合烧结助剂样品的抗弯强度和热导率分别提高到 366.4 MPa 和 $203.5\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。

4 其他烧结助剂

除上述广泛应用的烧结助剂外,部分研究者也

研究了其他类型的化合物做 AlN 陶瓷烧结助剂时对其性能的影响。如 Wang 等^[48]研究了无压烧结 $1600\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下添加 CaCN_2 对 AlN 陶瓷的影响,发现 CaCN_2 在烧结过程中形成低熔点的液态相,大部分氧杂质以 CO 或 CO_2 的形式脱除,部分残留氧杂质以 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的形式存在于晶界。因此样品的相对密度可增加至 96.80%,电阻率高达 $3.87\times 10^{12}\text{ }\Omega$,在 $150\text{ KHz}\sim 10\text{ MHz}$ 范围内,介电常数保持在 8.2~8.6,表现出良好的电绝缘性能。之后 Wang^[49]等又使用 CaCN_2 为烧结助剂在 $1650\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下无压烧结,发现样品的相对密度均大于 99.00%,并且烧结体为单一六方 AlN 相,只有晶界处存在微量的 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这说明 CaCN_2 添加对 AlN 陶瓷烧结致密化起到了良好的促进作用。Kurokawa 等^[50]对比了在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 热压烧结条件下 CaC_2 与 Y_2O_3 、CaO 等烧结助剂对 AlN 陶瓷热导率的影响,发现添加 2% CaC_2 样品的热导率提升至 $180.0\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,这是由于 CaC_2 与 AlN 粉末中的 Al_2O_3 反应生成 CO/ CO_2 气体逸出,使氧含量显著降低。此外残余的氧被 Ca--Al--O 液相(如 $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$)捕获并富集于三叉晶界,晶格内无氧残留。Li 等^[51]以 3% CaC_2 为烧结助剂制备了 AlN 陶瓷,发现在 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 高压烧结的样品具有较高的相对密度(99.09%)和热导率[$113.7\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$]。经过烧结的 AlN 生长成尺寸均匀的完整晶粒,晶粒呈规则的六方结构,晶界相干净无杂质。Wang 等^[52]在无压烧结 $1850\text{ }^\circ\text{C}$ 添加 0~5% YH_2 作为烧结助剂,并与传统氧化物烧结助剂 Y_2O_3 进行了比较。结果表明添加 1% YH_2 样品的抗弯强度与添加相同量 Y_2O_3 样品相比提高了 15.66%,添加 3% YH_2 的样品表现出最佳的综合性能[热导率为 $184.8\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$,抗弯强度为 381.5 MPa],这主要是由于 YH_2 的加入改变了晶界相的组成,形成的钇铝酸盐从 YAG ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)相变为 YAM($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$)相,进一步提升了整体性能。研究表明,烧结助剂的种类对 AlN 陶瓷的性能存在一定影响。表 1 为添加不同种类烧结助剂的 AlN 陶瓷的主要性能参数。

由表 1 可以看出,不同种类的烧结助剂对 AlN 陶瓷的影响效果不同。可根据其应用场景选择合适的烧结助剂。若追求极限热导率,应优先选择稀土氧化物或氟化物烧结助剂;若追求高机械强度和良好的经济效益则可选择复合烧结助剂。综上所述,复合烧结助剂能在更低的温度下获得更高致密度、综合性能良好的 AlN 陶瓷。

表 1 添加不同种类烧结助剂的 AlN 陶瓷的性能参数
Table 1 Performance parameters of AlN ceramics with different sintering aids

Types of sintering aids	Sintering aids	$T/^\circ\text{C}$	t/h	Rd	$\lambda/[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	σ_f/MPa	ϵ_r	Reference
Rare earth oxide	Y_2O_3	1860	4	99.19	206.0	343.8	8.7	[19]
Fluoride	SmF_3	1850	4	99.22	190.7	403.9		[31]
Binary complex	$\text{CaZrO}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$	1550	3	>99.00	156.0	560.0		[34]
Binary complex	$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--SmF}_3$	1850	4	>99.00	185.7	415.2		[53]
Multi-component	$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--CaO}$	1750	4	>99.9	153.7	402.1		[44]
Multi-component	$\text{MCAS--Y}_2\text{O}_3\text{--YSZ}$	1600	1	>99.00	109.0	608.0	8.6–8.9	[46]
Miscellaneous	YH_2	1850	4	99.25	184.8	381.5		[52]

5 结论与展望

本文梳理了不同种类烧结助剂对 AlN 陶瓷性能的影响。根据烧结助剂的化学组成，将其分为氧化物烧结助剂、氟化物烧结助剂、复合烧结助剂以及其他种类烧结助剂。在每一类烧结助剂中，又按照某种原则进行分类，如氧化物烧结助剂中按照化学成分分为稀土氧化物、碱土氧化物烧结助剂。复合烧结助剂中按照组元数量分为二元和多元复合烧结助剂。烧结助剂对 AlN 陶瓷热学性能的影响主要通过烧结过程中形成低熔点液相，促进 AlN 晶粒进行重排，以及最大限度地消除晶格氧，并减少低热导率晶界相对声子传输的散射；对力学性能的影响则是主要通过促进致密化消除气孔，以及通过反应生成的晶界相强化晶界。通过对比不同种类烧结助剂可以发现：氧化物烧结助剂对热导率的提升效果最为显著、应用技术最为成熟，但其所需烧结温度比较高，生成的晶界第二相较多，可能影响高温性能，比较适用于制备高性能电子封装基板材料；氟化物烧结助剂能显著降低烧结温度，并通过气相挥发直接除氧，晶界中没有残留的第二相，但是高温挥发物会腐蚀烧结设备，烧结工艺较难控制，不适用于工业化生产；复合烧结助剂通过协同效应，能进一步降低烧结温度或优化晶界相，但是配方设计较为复杂，作用机制仍需进一步探究，适用于追求极致性能或特定功能方面的研究及应用；其他烧结助剂的应用成本较低，但研究较少、普适性较低，目前还处于实验研究阶段。

烧结助剂对 AlN 性能的提升有着不可或缺的重要作用，关于 AlN 陶瓷烧结助剂的研究也十分广泛，并取得了一定的研究成果，但仍有较大的进步空间。未来，关于 AlN 陶瓷烧结助剂的研究可以关注以下几个方面：

1) 与理论模拟相互融合。利用先进表征技术，

研究烧结过程中烧结助剂的作用机制、氧杂质的迁移路径以及晶界相的动态演化过程，从而设计更加合适的烧结助剂体系。

2) 烧结助剂的制备方法。开发高效制备纳米级烧结助剂的方法，研究如何在 AlN 粉体表面均匀包覆一层纳米级或亚微米级烧结助剂，以提高烧结助剂的利用效率。

3) 开发新种类烧结助剂。研究硼化物、碳化物及其复合体系在促进烧结和改善性能方面的潜力，着重开发低稀土、无稀土或无残留的烧结助剂体系。

4) 构建新型氮氧化物晶界相。通过精确控制烧结气氛、烧结助剂中元素的比例，能够与 Al_2O_3 反应生成热导率更高、电绝缘性更好的稀土铝氮氧化物(如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{N}_2$)或 JEM 相(如 $\text{Y}_2\text{SiAlO}_5\text{N}$)等结晶相，替代低热导的铝酸盐玻璃相。

参考文献:

- [1] RADHIKA E, THATIKONDA S K, CHILAKA R R, et al. Comparison of the effect of conventional and microwave sintering on structural and dielectric properties of AlN–CaZrO₃ and Y₂O₃ composite ceramics[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(1): 1002–1016.
- [2] CAO Y, XU H X, ZHAN J, et al. Experimental and modeling studies on the microstructures and properties of oxidized aluminum nitride ceramic substrates[J]. *J Mater Eng Perform*, 2018, 27(7): 3297–3303.
- [3] KAYA P, SUYOLCU Y E, VAN AKEN P A, et al. Grain boundary blocking effects in Sm/Yb-doped AlN ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(9): 4870–4875.
- [4] SHANG Q S, WANG Z J, LI J, et al. Gel-tape-casting of aluminum nitride ceramics[J]. *J Adv Ceram*, 2017, 6(1): 67–72.
- [5] LIANG D Y, LI X Q, YIN W L, et al. Synergistic enhancement of thermal conductivity, dielectric properties, and flexural strength in AlN ceramics via Y₂O₃–LiF sintering and annealing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2026, 46(3): 117895.
- [6] 张明华, 蒋明学, 肖国庆. 关于 AlN 陶瓷导热性的讨论[J]. *陶瓷*, 1997(2): 41–44.
ZHANG Minghua, JIANG Mingxue, XIAO Guoqing. *Ceramics*, 1997(2): 41–44.
- [7] JIANG H, HUO X Y, WANG X H, et al. Effect of YF₃ on densification behavior and thermal conductivity of AlN ceramics with Y₂O₃–YF₃ additives under reducing atmosphere[J]. *Ceram Int*, 2023, 49(20):

- 32929–32935.
- [8] CHOI H S, IM H N, KIM Y M, et al. Structural, thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics with CeO_2 as a sintering aid[J]. *Ceram Int*, 2016, 42(10): 11519–11524.
- [9] PENG H, WEI L J, LIU Y, et al. Effect of Si_3N_4 doping and annealing on the thermal conductivity and mechanical properties of AlN ceramics[J]. *J Aust Ceram Soc*, 2025, 61(4): 1487–1502.
- [10] LEE S H, TANAKA H, AOYAGI T. Densification of AlN using boron and carbon additives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(10): 2021–2027.
- [11] QIU J Y, HOTTA Y, WATARI K, et al. Low-temperature sintering behavior of the nano-sized AlN powder achieved by super-fine grinding mill with Y_2O_3 and CaO additives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(4–5): 385–390.
- [12] LI M J, WANG C Y, WANG G Q, et al. Improvement of AlN thermal conductivity based on reductive compound additives[J]. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed*, 2023, 38(5): 1025–1033.
- [13] 翁履谦, 黄栋生, 韩斌, 等. 添加 Y_2O_3 的AlN陶瓷材料的烧结过程[J]. *硅酸盐通报*, 1996, 15(5): 36–39.
WENG Lǔqian, HUANG Dongsheng, HAN Bin, et al. *Bull Chin Ceram Soc*, 1996, 15(5): 36–39.
- [14] FU L, QIAO L, ZHENG J W, et al. Phase, microstructure and sintering of aluminum nitride powder by the carbothermal reduction-nitridation process with Y_2O_3 addition[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2018, 38(4): 1170–1178.
- [15] PEZZOTTI G, NAKAHIRA A, TAJIKA M. Effect of extended annealing cycles on the thermal conductivity of AlN/ Y_2O_3 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(9): 1319–1325.
- [16] LI Q G, WANG Z, WU C, et al. Microstructure and mechanical properties of aluminum nitride Co-doped with cerium oxide *via* hot-pressing sintering[J]. *J Alloys Compd*, 2015, 640: 275–279.
- [17] QIAO L, ZHOU H P, LI C W. Microstructure and thermal conductivity of spark plasma sintering AlN ceramics[J]. *Mater Sci Eng B*, 2003, 99(1–3): 102–105.
- [18] HUANG D, TIAN Z B, CUI W, et al. Effects of Y_2O_3 and yttrium aluminates as sintering additives on the thermal conductivity of AlN ceramic substrates[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(16): 20556–20559.
- [19] CHEN Z Q, WANG L, DU P P, et al. Effects of different sintering additives Re_2O_3 (Re=Y, Nd, Gd, Sm, and Yb) on the thermal conductivity, mechanical properties and dielectric properties of AlN ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2025, 1023: 180180.
- [20] MOLISANI A L, YOSHIMURA H N, GOLDENSTEIN H. Sintering mechanisms in aluminum nitride with Y or Ca-containing additive[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2009, 20(1): 1–8.
- [21] MOLISANI A L, GOLDENSTEIN H, YOSHIMURA H N. The role of CaO additive on sintering of aluminum nitride ceramics[J]. *Ceram Int*, 2017, 43(18): 16972–16979.
- [22] LUO Q, LI C H, ZHOU N Y, et al. Electrical properties, microstructure, and thermal conductivity of hot-pressed CaO-doped AlN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2024, 50(9): 14200–14208.
- [23] WANG M C, YANG C C, WU N C. Grain growth and electric properties of liquid phase sintered AlN ceramics with CaCN_2 additives[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 343(1/2): 97–106.
- [24] QIAO L, ZHOU H P, FU R L. Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF_2 and YF_3 [J]. *Ceram Int*, 2003, 29(8): 893–896.
- [25] XIONG Y, FU Z Y, WANG H, et al. Microstructure and IR transmittance of spark plasma sintering translucent AlN ceramics with CaF_2 additive[J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, 123(1): 57–62.
- [26] XIONG Y, WANG H, FU Z Y. Transient liquid-phase sintering of AlN ceramics with CaF_2 additive[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2013, 33(11): 2199–2205.
- [27] WANG T, XIE J J, CHEN C, et al. Fabrication translucent AlN ceramic under the strong magnetic field[J]. *Opt Mater X*, 2022, 14: 100148.
- [28] JARRIGE J, LECOMPTE J P, MULLOT J, et al. Effect of oxygen on the thermal conductivity of aluminium nitride ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 1997, 17(15/16): 1891–1895.
- [29] WANG D D, WANG C B, LI M J, et al. Effect of NH_4F additive on purification of AlN ceramics[J]. *J Mater Sci Mater Electron*, 2017, 28(9): 6731–6736.
- [30] SON H W, KIM B N, SUZUKI T S, et al. Fabrication of translucent AlN ceramics with MgF_2 additive by spark plasma sintering[J]. *J Am Ceram Soc*, 2018, 101(10): 4430–4433.
- [31] LIN K J, ZONG X, SHENG P F, et al. Effects of SmF_3 addition on aluminum nitride ceramics *via* pressureless sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(15): 6804–6814.
- [32] KENFAUI D, GUILLEMET-FRITSCH S, VALDEZ-NAVA Z, et al. Tuning electrical conductivity in AlN-based ceramics by incorporating graphene[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(5): 1887–1896.
- [33] HE X L, YE F, ZHOU Z Q, et al. Thermal conductivity of spark plasma sintered AlN ceramics with multiple components sintering additive[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 496(1–2): 413–417.
- [34] LEE H M, KIM D K. High-strength AlN ceramics by low-temperature sintering with CaZrO_3 – Y_2O_3 co-additives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2014, 34(15): 3627–3633.
- [35] ZHAN J, WU Y, ZHANG H, et al. Secondary phases, microstructures and properties of AlN ceramics sintered by adding nitrate sintering additives[J]. *Adv Appl Ceram*, 2015, 114(2): 77–81.
- [36] QIAO L, ZHOU H P, XUE H, et al. Effect of Y_2O_3 on low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(1): 61–67.
- [37] JIANG H, LU Y Y, DING L W, et al. Effects of Y_2O_3 – LaF_3 on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics[J]. *Microelectron Int*, 2019, 36(1): 22–25.
- [38] LIU C, GUO W M, SUN S K, et al. Texture, microstructures, and mechanical properties of AlN-based ceramics with Si_3N_4 – Y_2O_3 additives[J]. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(8): 3380–3384.
- [39] LIN K J, NIE G L, SHENG P F, et al. Effects of doping Al-metal powder on thermal, mechanical and dielectric properties of AlN ceramics[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(24): 36210–36217.
- [40] JIANG H, DING N, ZOU Z Y, et al. Investigation of thermal conductivity and dielectric properties of AlN-based ceramics with ZnO addition by impedance spectroscopy analysis[J]. *J Asian Ceram Soc*, 2022, 10(2): 489–497.
- [41] QIAO L, ZHOU H P, CHEN K X, et al. Effects of Li_2O on the low temperature sintering and thermal conductivity of AlN ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2003, 23(9): 1517–1524.
- [42] KOBAYASHI R, NAKAJIMA Y, MOCHIZUKI K, et al. Densification of AlN ceramics by spark plasma sintering under 1550°C[J]. *Adv Powder Technol*, 2016, 27(3): 860–863.
- [43] MOLISANI A L, GOLDENSTEIN H, YOSHIMURA H N. Second-phase evolution and densification behavior of AlN with CaO – Y_2O_3 –C multicomponent additive system[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(5): 6615–6626.
- [44] ZHAN J, CAO Y, ZHANG H, et al. Low-temperature sintering of AlN ceramics by Sm_2O_3 – Y_2O_3 – CaO sintering additives formed *via* decomposition of nitrate solutions[J]. *J Mater Eng Perform*, 2017, 26(1): 453–459.

- [45] 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.
- [46] BAEK S H, JEONG H, RYU S S. AlN with high strength and high thermal conductivity based on an MCAS–Y₂O₃–YSZ multi-additive system[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2022, 42(3): 898–904.
- [47] JIANG H, CAI Q F, WANG X H, et al. Synergistic improvement of thermal conductivity and flexural strength of AlN ceramics with Si₃N₄–C additives[J]. *Ceram Int*, 2025, 51(24): 42178–42185.
- [48] WANG M C, HONG C K, TSAI M S, et al. Effect of CaCN₂ addition on the densification behavior and electric properties of AlN ceramics[J]. *Jpn J Appl Phys*, 2000, 39(10R): 5953.
- [49] WANG M C, YANG C C, WU N C. Densification and structural development in the sintering of AlN ceramics with CaCN₂ additives[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2001, 21(12): 2185–2192.
- [50] KUROKAWA Y, UTSUMI K, TAKAMIZAWA H. Development and microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(7): 588–594.
- [51] LI X L, WANG L Y. The microstructure and thermal conductivity of aluminum nitride ceramics sintered at high pressure with CaC₂[J]. *Chin Phys Lett*, 2012, 29(5): 050703.
- [52] WANG L, GUO W M, SHENG P F, et al. Effects of YH₂ addition on pressureless sintered AlN ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2023, 43(3): 862–870.
- [53] 齐于杰, 林坤吉, 赵哲, 等. Sm₂O₃–SmF₃ 烧结助剂对无压烧结 AlN 陶瓷性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2025, 54(13): 93–98.
- QI Yujie, LIN Kunji, ZHAO Zhe, et al. Hot Work Technol, 2025, 54(13): 93–98.

作者贡献声明:

李圆梦: 论文构思、设计研究和实验方案、撰写初稿

田 晓: 监督指导、审阅与修订

王 群: 提供资源、监督指导

纪铭悦: 调查研究

李雨欣: 调查研究、数据分析

王 鹏: 调查研究、数据分析

李沫函: 调查研究、绘制图表

Research Progress on Effect of Sintering Aids on Properties of Aluminum Nitride Ceramics

LI Yuanmeng¹, TIAN Xiao^{1,2}, WANG Qun³, JI Mingyue¹, LI Yuxin¹, WANG Peng¹, LI Mohan¹

(1. School of Physics and Electronic Information, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 2. Inner Mongolia Engineering and Research Center for Rare Earth Functional and New Energy Storage Materials, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, China; 3. Inner Mongolia Shenghe Core Technology Co., Ltd., Hohhot 011517, China)

Extended Abstract

Aluminum nitride (AlN) ceramics have excellent thermal conductivity, good electrical insulation properties, thermal expansion coefficient matching with silicon materials, and high mechanical strength. AlN ceramics show a wide application potential in high-tech fields such as electronic packaging, circuit substrates, and heat dissipation components. Especially with the rapid development of microelectronic technology to high power and high density integration, AlN ceramics have attracted great attention as an ideal heat dissipation and packaging material. However, AlN as a covalent bond compound, its inherent strong covalent bond, low diffusivity and high melting point make it difficult to achieve densification under conventional sintering conditions, thus restricting the optimization of its microstructure and the improvement of its performance, as well as its application in a wider range of fields. To overcome this bottleneck, the introduction of sintering aids becomes one of the most feasible and effective ways to achieve high density and high performance AlN ceramics. In recent years, researchers have extensively explored different types of sintering aid systems, including oxides, fluorides, composite additives, and other types of sintering aids. Their effects on the sintering behavior, microstructure and properties of AlN ceramics are investigated, obtaining the remarkable results.

In this review, the sintering aids are divided into oxide sintering aids, fluoride sintering aids, composite sintering aids and other types of sintering aids according to the chemical composition. According to the different types of sintering aids, the performance optimization mechanism of AlN ceramics is analyzed. Rare-earth oxides (such as Y₂O₃, CeO₂, etc.) are the most widely used sintering aids. They can react with the inherent Al₂O₃ oxide layer on the surface of AlN particles to form rare-earth aluminate liquid phase. The liquid phase has a low viscosity and a good wettability at high temperatures, which can promote the rearrangement of AlN particles. The oxygen impurities in the AlN lattice are effectively fixed at the grain boundary in the form of grain boundary phase. The degree of oxygen solid solution in the AlN lattice is significantly reduced, and the phonon scattering in the lattice is reduced. The unique advantage of fluoride sintering aids (such as CaF₂, YF₃, etc.) is that they can form eutectic liquid phase or react with Al₂O₃ on the surface of AlN to form volatile fluorine-containing substances during sintering, thus promoting the rearrangement of AlN particles and filling the pores to achieve densification. There is no second phase residue at the grain boundary of AlN after sintering. The composite sintering additives can often reduce the lattice oxygen content through the synergistic effect of each component, *i.e.*, one of which focuses on removing oxygen impurities and the another focuses on forming an effective liquid phase at a lower temperature to promote densification. AlN ceramics can form a liquid phase, which is more conducive to sintering at a lower temperature, and achieve more fine regulation of grain microstructure. Other types of sintering aids are mainly represented by carbides or rare-earth hydrides, which also promote densification *via* forming a low melting point liquid phase, and remove oxygen impurities from the AlN lattice and fix them to the grain boundaries through chemical reactions. The mechanical and thermal properties of AlN ceramics are

improved to achieve the purpose of obtaining AlN ceramics with a high strength and a high thermal conductivity.

Summary and Prospects The comparison of the effect of different sintering aids on the properties of aluminum nitride ceramics indicates that the oxide sintering aid has the most significant effect on the improvement of thermal conductivity and the most mature application technology. However, the sintering temperature required is relatively high, and the second phase of grain boundary generates, affecting the high-temperature performance. It is more suitable for high performance electronic packaging substrate materials. Fluoride sintering aids can significantly reduce the sintering temperature and directly deoxygenate through gas phase volatilization. There is no residual second phase in the grain boundary, but the high temperature volatiles will corrode the sintering equipment, and the sintering process is difficult to control, which is not suitable for industrial production. The composite sintering aid can further reduce the sintering temperature or optimize the grain boundary phase through the synergistic effect, but the formula design is more complicated, and the mechanism of action still needs to be further explored, which is suitable for the pursuit of extreme performance or specific functions. The application cost of other sintering aids is low, but the research is less, the universality is low, and it is still in the experimental research stage.

In the future, advanced characterization techniques can be used to reveal the mechanism of sintering additives, the migration path of oxygen impurities and the dynamic evolution process of grain boundary phase in the sintering process, which can provide a theoretical support for the design of sintering additive system. Nano- or submicron-sized sintering aids are obtained *via* optimizing the preparation process of sintering aids. Therefore, the utilization efficiency of sintering aids is improved, which is helpful to achieve densification at a lower addition amount. In addition, it can also be devoted to the development of new sintering additives, such as low rare-earth, no rare-earth or no residual sintering additive system, which can effectively reduce the residual impurities at the grain boundary and purify the grain boundary structure. A new type of nitrogen oxide grain boundary phase is constructed *via* accurately controlling the sintering atmosphere and the proportion of elements in the sintering aid. It can react with Al_2O_3 to form a rare-earth aluminum nitrogen oxide with a higher thermal conductivity and a better electrical insulation or JEM phase and other crystalline phases to replace the low thermal conductivity aluminate glass phase.

Keywords aluminum nitride ceramics; sintering aids; densification; thermal conductivity