

## 复合烧结助剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷力学性能和热导率的影响

付 师<sup>1,2</sup>, 杨增朝<sup>1</sup>, 李宏华<sup>1</sup>, 王 良<sup>1</sup>, 李江涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 理化技术研究所, 低温重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

**摘 要:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷因兼具优异的力学和热学性能, 成为第三代半导体陶瓷基板的首选材料之一。本研究以 7 种不同离子半径的稀土氧化物( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RE}=\text{Sc}$ 、 $\text{Lu}$ 、 $\text{Yb}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{La}$ )与非氧化物( $\text{MgSiN}_2$ )作复合烧结助剂, 通过热压烧结和退火热处理制备了高强、高热导  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 并系统研究了复合烧结助剂中  $\text{RE}_2\text{O}_3$  种类对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷物相组成、微结构、力学性能和热导率的影响规律。热压后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷力学性能优越, 其中添加  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  的样品弯曲强度达到(1115±49) MPa。退火处理后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率得到大幅提升, 呈现出随稀土离子半径减小而逐渐增大的规律, 其中添加  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  的样品退火后的热导率从  $54.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  提升至  $80.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 提升了 47.6%。该结果表明, 相较于国际上通用的  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  和  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  烧结助剂组合,  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  有望成为制备高强度、高热导  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的新型复合助剂。

**关 键 词:** 氮化硅; 复合烧结助剂; 退火处理; 热导率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

## Mechanical Properties and Thermal Conductivity of $\text{Si}_3\text{N}_4$ Ceramics with Composite Sintering Additives

FU Shi<sup>1,2</sup>, YANG Zengchao<sup>1</sup>, LI Honghua<sup>1</sup>, WANG Liang<sup>1</sup>, LI Jiangtao<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics have become one of the most promising materials for third-generation semiconductor's ceramic substrates due to its excellent mechanical and thermal properties. In this work, seven rare earth oxides ( $\text{RE}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RE}=\text{Sc}$ ,  $\text{Lu}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Gd}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{La}$ ) and non-oxides ( $\text{MgSiN}_2$ ) were used as composite sintering additives to prepare  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with high strength and high thermal conductivity by hot pressing sintering and annealing. The effects of  $\text{RE}_2\text{O}_3$  types in the composite additives on the phase composition, microstructure, mechanical properties, and thermal conductivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics were systematically studied. The mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics after hot pressing sintering were superior to that without hot pressing, and the bending strength of the sample with  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  additive reached (1115±49) MPa. After annealing, the thermal conductivity of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics increased significantly, and gradually increased with the decrease of the rare earth ion's radius. The thermal

收稿日期: 2022-03-02; 收到修改稿日期: 2022-04-29; 网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310303); 国家自然科学基金(52072381, U1904217)

National Key Research and Development Program of China (2017YFB0310303); National Natural Science Foundation of China (52072381, U1904217)

作者简介: 付 师(1995-), 男, 博士研究生. E-mail: fushi18@mails.ucas.ac.cn

FU Shi, male, PhD candidate. E-mail: fushi18@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn; 李宏华, 助理研究员. E-mail: lihonghua@mail.ipc.ac.cn

LI Jiangtao, professor. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn; LI Honghua, lecturer. E-mail: lihonghua@mail.ipc.ac.cn

conductivity of the sample with  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  additive increased from  $54.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  to  $80.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (increased by 47.6%) after annealing. The results indicate that  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  is expected to be a new composite additive for the preparation of high strength and high thermal conductivity  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics as compared to the internationally accepted combination of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  additives.

**Key words:** silicon nitride; composite sintering additives; annealing; thermal conductivity

随着电子器件的功率模块向高电压、大电流、小型化、高功率密度方向发展,对器件中发挥绝缘、支撑和散热作用的陶瓷基板提出了兼具高力学性能和高热导率的要求<sup>[1-2]</sup>。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷作为结构陶瓷已得到广泛应用,具有高的室温和高温强度、耐化学腐蚀、抗热震和高绝缘性等优异性能<sup>[3]</sup>,理论热导率可达到  $200\sim 320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,是新一代陶瓷基板的理想候选材料之一<sup>[4]</sup>。但在实际应用过程中,氮化硅陶瓷基板的热导率仅为理论数值的 30%~40%,因此为拓展  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷在陶瓷基板材料领域的应用,需要进一步提升其热导率<sup>[5]</sup>。

已有研究表明,影响  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷热导率的因素主要有两个<sup>[6-7]</sup>: (1)微结构因素<sup>[8]</sup>,当  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒尺寸较小或晶界处的低热导率(约  $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )晶界膜较厚时会降低  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的热导率; (2) $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶格中的氧含量<sup>[9]</sup>,O固溶进  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 晶格形成的Si空穴会造成强烈的声子散射,降低  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的热导率。通过选择烧结助剂的组分可以避免上述两种因素对热导率的不利影响<sup>[10]</sup>。通常而言,制备高热导  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷使用  $\text{RE}_2\text{O}_3+\text{MgO}$ 的组合烧结助剂<sup>[11]</sup>,但该组合助剂含氧量较高,烧成制品的热导率难以进一步提升<sup>[12]</sup>。如Liu等<sup>[13]</sup>使用  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 助剂体系,热压烧结制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷热导率约  $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。与之形成对比的是,以  $\text{MgSiN}_2$ 为代表的非氧化物烧结助剂氧含量低,有利于降低晶格氧含量,可以显著提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的热导率<sup>[14-15]</sup>。Lee等<sup>[10]</sup>使用  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 助剂体系,通过热压烧结和退火热处理获得热导率为  $71.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,弯曲强度为 822 MPa的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷。尽管非氧化物( $\text{MgSiN}_2$ )相比氧化物( $\text{MgO}$ )在提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷热导率方面更有优势,但目前有关  $\text{RE}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$ 作复合助剂的研究往往集中在  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 等稀土氧化物上<sup>[16-17]</sup>,其它稀土氧化物组合烧结助剂的影响仍不清楚。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 通过液相中的“溶解-析出”机制完成晶粒生长和晶格净化,不同离子半径的  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 与  $\text{MgSiN}_2$ 作为复合烧结助剂时,随着  $\text{RE-Mg-Si-O-N}$ 液相的组成及黏性改变,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷的热导率和强度也会发生变化<sup>[6]</sup>。因此,对比不同  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 助剂体系的作用,有望为制备高强度、高热导  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷复合助剂体系的筛

选提供借鉴。

本研究采用离子半径存在明显差异的 7 种  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ( $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$ )分别与  $\text{MgSiN}_2$ 组成复合烧结助剂,系统研究不同  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 对热压烧结制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷物相组成、微结构、力学性能和热导率的影响,分析比较退火热处理前后  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷力学和热学性能的变化。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

实验所用原料为  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (UBE-E10, 纯度>95%质量分数,氧含量1.30%质量分数,比表面积  $11.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $D_{50}=0.62 \mu\text{m}$ ),  $\text{RE}_2\text{O}_3$ ( $\text{RE}=\text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{La}$ ; 上海国药集团有限公司, 纯度 $\geq 99.99\%$ , 质量分数),  $\text{MgSiN}_2$ (实验室自制)。将上述原料按  $n(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4) : n(\text{RE}_2\text{O}_3) : n(\text{MgSiN}_2)=93 : 2 : 5$ 进行配料,以  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 球为研磨介质,无水乙醇为溶剂配制浆料,在行星球磨机中球磨 8 h 充分混合原料。球磨后的浆料放入鼓风干燥箱中干燥 12 h,之后研磨并过  $150 \mu\text{m}$ (100目)筛。取 40 g 原料混合物放入  $\phi 50 \text{ mm}$ 的高纯石墨模具中,在  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ 下热压烧结 2 h,所用机械压力为 30 MPa,氮气压力为 0.1 MPa。根据所用  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 的不同,热压烧结后的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 样品分别命名为  $\text{REM}(\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ 和  $\text{Sc})$ 。

使用气压烧结炉对热压烧结后的样品进行退火热处理,在  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 6 h,采用 1 MPa的氮气压力作保护。将退火热处理后的样品分别命名为  $\text{REMH}(\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$ 和  $\text{Sc})$ 。

### 1.2 性能测试

用阿基米德排水法测定烧结样品的实际密度,根据混合法则计算理论密度。使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Focus, Bruker, 德国)Cu靶  $K\alpha$ 射线测定烧结样品的物相组成。使用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA FEG 250, FEI, 美国)观察烧结样品抛光面、断面和腐蚀面的微结构,使用图像处理软件 Image J 从 SEM 照片上统计计算平均晶粒尺寸,每个样品至少统计 250 个晶粒。将烧结样品加工成

3 mm×4 mm×36 mm 的样条,用硬脆材料综合测试仪(DZS-III, 中国建材检验认证集团股份有限公司)测试样品的三点抗弯强度,跨距 30 mm,加载速率 0.5 mm/min,每组测 6 根样条取平均值。将样品抛光至 1 μm 后,采用数显显微硬度计(HVS-1000, 上海中研仪器制造厂)测试样品的硬度,所用载荷为 10 kg,保压时间 15 s。并根据压痕所产生的裂纹长度计算断裂韧性,每组样品至少测试 10 组数据计算平均值。烧结样品加工成 10 mm×10 mm×2.5 mm 的方片,测试平行于热压烧结加压方向的热导率。采用激光导热分析仪(LFA 467 Hyper flash, NETZSCH Instruments Co., Ltd., Selb, 德国)测试样品的热扩散系数( $\alpha$ , mm<sup>2</sup>/s),每个样品闪射 6 次取平均值,根据公式  $k=\rho C_p \alpha$  计算得到样品的热导率( $k$ ),其中  $\rho$  为样品的密度(g/cm<sup>3</sup>),  $C_p$  为样品的比热, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷取  $C_p=0.68 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。以上所有测试均在室温条件下进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热压烧结

图 1 为 1800 °C 热压烧结 2 h 后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷样品的 XRD 图谱,所有样品的主相均为  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相,没有检测到  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相,表明热压烧结过程完成了  $\alpha \rightarrow \beta$  的相转变。此外,部分样品还检测到 REMgSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>N(RE=Y, Gd, Yb, Lu), 主要由高温下含 RE、Mg、Si、O、N 的液相在冷却过程中结晶所形成。NdM、LaM 和 ScM 没有检测到明显的第二相,可能是晶间第二相以玻璃相的形式存在。

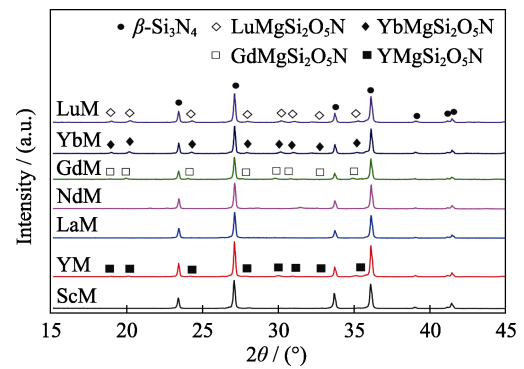


图 1 不同助剂体系热压烧结制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with different additive systems prepared by hot pressing sintering

热压烧结后样品抛光面的微结构如图 2 所示,所有样品均由发育良好的长柱状晶粒、尺寸较小的基质晶粒和晶界相组成。晶粒平均尺寸的统计结果列于表 1,除 YM 和 GdM 样品外,其余样品的平均晶粒尺寸均 < 1 μm。ScM 样品的平均晶粒尺寸最小,只有 0.72 μm; YM 样品平均晶粒尺寸最大,达到 1.03 μm。界面反应的活化能随稀土离子半径的减小而线性下降,因此  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 平均晶粒尺寸随稀土离子半径减小而增大。但随着稀土元素离子半径进一步减小,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的晶粒生长由界面反应控制转变为扩散控制<sup>[18]</sup>。对于离子半径更小的 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 而言,由于其离子场强更大,在高温下形成的液相黏度更高,限制了 Si 和 N 通过液相的传输,进而抑制了  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 晶粒的生长,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的平均晶粒尺寸会减小。因此,热压烧结后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷样品平均晶粒尺寸随稀土离子半径减小呈先增大后减小的趋势。

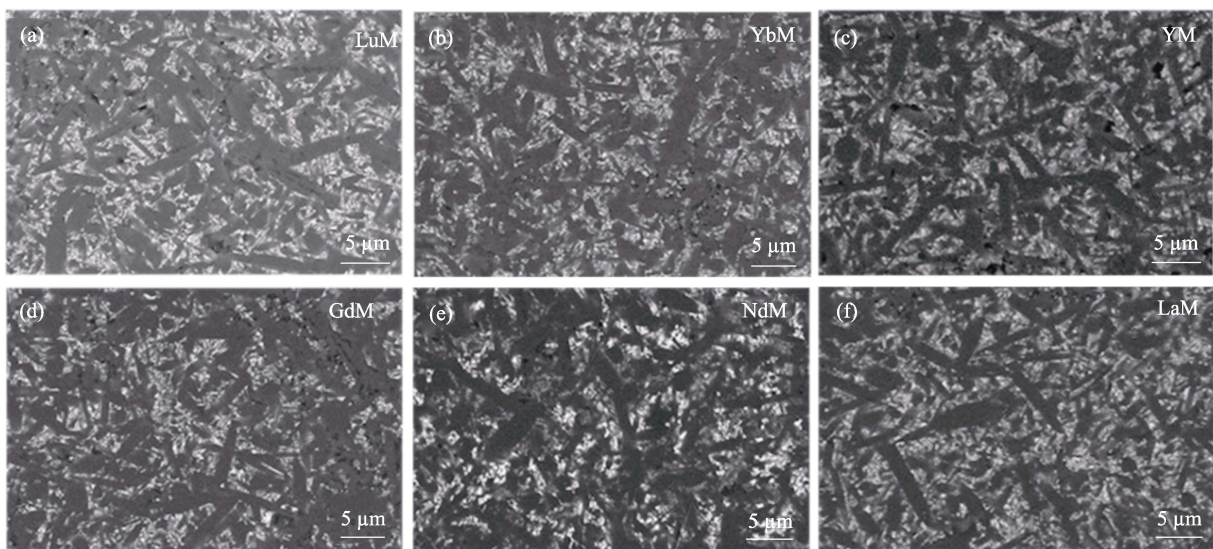


图 2 不同助剂体系热压烧结制备 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷抛光面的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of the polished surfaces of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with different additive systems prepared by hot pressing sintering  
(a) LuM; (b) YbM; (c) YM; (d) GdM; (e) NdM; (f) LaM

表 1 热压烧结制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷样品的性能Table 1 Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic samples prepared by hot pressing sintering

Sample	Ionic radius/nm	Relative density/%	Grain size/ $\mu\text{m}$	Vickers' hardness/GPa	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/ $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	Thermal conductivity/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
ScM	0.073	99.36	0.72±0.32	14.58±0.25	905±36	8.21±0.09	54.7
LuM	0.085	99.53	0.90±0.40	14.75±0.20	785±25	8.01±0.12	49.6
YbM	0.086	99.49	0.97±0.47	14.75±0.27	759±20	8.03±0.16	49.7
YM	0.089	99.73	1.03±0.46	14.64±0.29	819±10	8.65±0.11	51.1
GdM	0.094	99.89	1.01±0.48	14.57±0.22	792±34	7.62±0.47	54.6
NdM	0.100	99.37	0.95±0.42	14.79±0.27	1115±49	7.19±0.10	53.9
LaM	0.106	99.21	0.90±0.41	15.37±0.33	978±39	7.25±0.10	52.8

热压烧结后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的性能如表 1 所示, 所有样品的相对密度 > 99%, 均实现了致密化。在实现致密化和完成  $\alpha \rightarrow \beta$  相转变的情况下, 热压烧结制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的硬度均  $\geq 14.35$  GPa, 随  $\text{RE}_2\text{O}_3$  的改变没有表现出规律性。添加不同  $\text{RE}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgSiN}_2$  作复合助剂热压烧结制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷力学性能优越, 弯曲强度  $\geq 739$  MPa, 断裂韧性  $\geq 7.09$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。陶瓷材料的力学性能与微结构密切相关, 从图 2 可知, 不同样品均呈现出大量的长柱状晶粒和宽分布晶间相结合显微结构, 长柱状晶粒起到增强增韧的作用, 对陶瓷整体的力学性能贡献相同, 因而  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷力学性能的差异主要受晶界相组分的影响<sup>[19]</sup>。晶间相以玻璃态形式存在时, 抗弯强度更高, ScM、LaM 和 NdM 三个样品的弯曲强度均高于其它样品, 其中 NdM 样品的弯曲强度达 (1115±49) MPa。

热压烧结后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率普遍不高, 最高仅  $54.7$   $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 且没有表现出明显的规律性, 这与 Kitayama 等<sup>[20]</sup>报道的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率随稀土离子半径的减小而逐渐增大的规律不同, 这可能是由于热压烧结后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒尺寸较小, 存在更多的晶界, 声子强烈散射, 对热导率造成了严重危害, 并且掩盖了稀土离子半径对热导率的调控效应。为了进一步提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率, 并且研究不同  $\text{RE}_2\text{O}_3$ - $\text{MgSiN}_2$  作复合助剂时稀土离子对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率的调控效应, 以便筛选出更有效的助剂组合, 对热压烧结制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷进行 1850 °C 保温 6 h 的退火热处理。

## 2.2 退火热处理

退火后样品的 XRD 图谱如图 3 所示, 所有样品的主晶相仍为  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , 晶间相的化学组分发生明显改变, LuMH 和 YbMH 样品出现了  $\text{RE}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$  ( $n(\text{RE}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) = 4 : 1$ ), NdMH 和 YMH 样品出现了

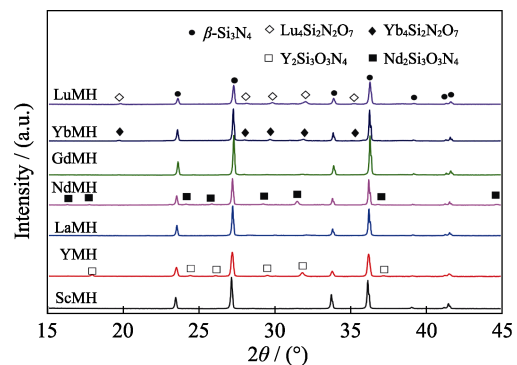


图 3 退火处理后不同助剂体系  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with different additive systems after annealing

$\text{RE}_2\text{Si}_3\text{O}_5\text{N}_4$  (无  $\text{SiO}_2$ )。所有样品都没有检测到含 Mg 的玻璃相, 这与文献报道的结果一致<sup>[12]</sup>, 可能是因为退火热处理后 Mg 主要存在于非晶相中。

退火热处理后  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷样品抛光面的微结构如图 4 所示, 所有样品均形成长棒状晶粒嵌于颗粒状小晶粒的双峰状微结构。与图 2 退火热处理前相比较, 晶间相含量明显减少, 且由沿着晶粒相对“杂乱”分布转变为富集于多晶交叉处,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒粗化明显。退火前后平均晶粒尺寸随稀土离子半径的变化如图 5(a)所示, 所有样品退火后平均晶粒尺寸都明显增大, LuMH 样品的最大, 为  $1.32$   $\mu\text{m}$ ; 随着稀土离子半径增大,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  平均晶粒尺寸呈逐渐下降的趋势。

退火热处理前后  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷弯曲强度和断裂韧性随稀土离子半径的变化分别如图 5(b, c)所示, 热压烧结  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷样品退火热处理后力学性能整体维持在较高水平, 弯曲强度  $\geq 567$  MPa, 断裂韧性  $\geq 6.62$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 但与退火热处理前相比, 弯曲强度和断裂韧性均出现不同程度的下降, 下降幅度与稀土离子半径之间无明显规律性关系。对比图 2 和图 4 可知, 热处理后,  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒尺寸



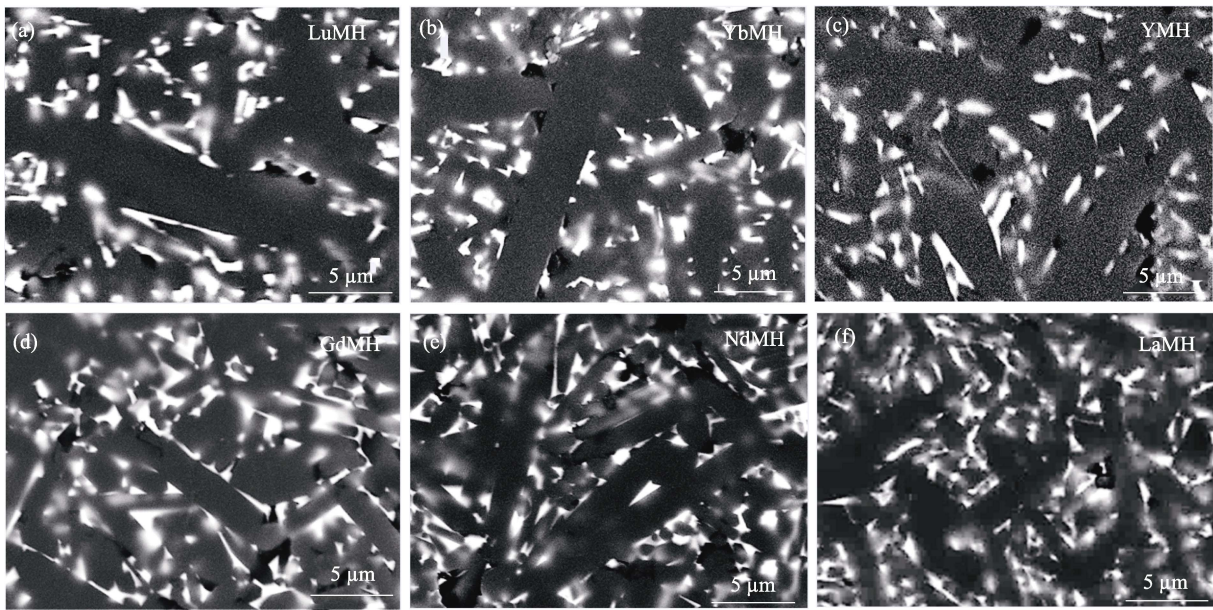


图 4 退火处理后不同助剂体系  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷抛光面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of the polished surfaces of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with different additive systems after annealing (a) LuMH; (b) YbMH; (c) YMH; (d) GdMH; (e) NdMH; (f) LaMH

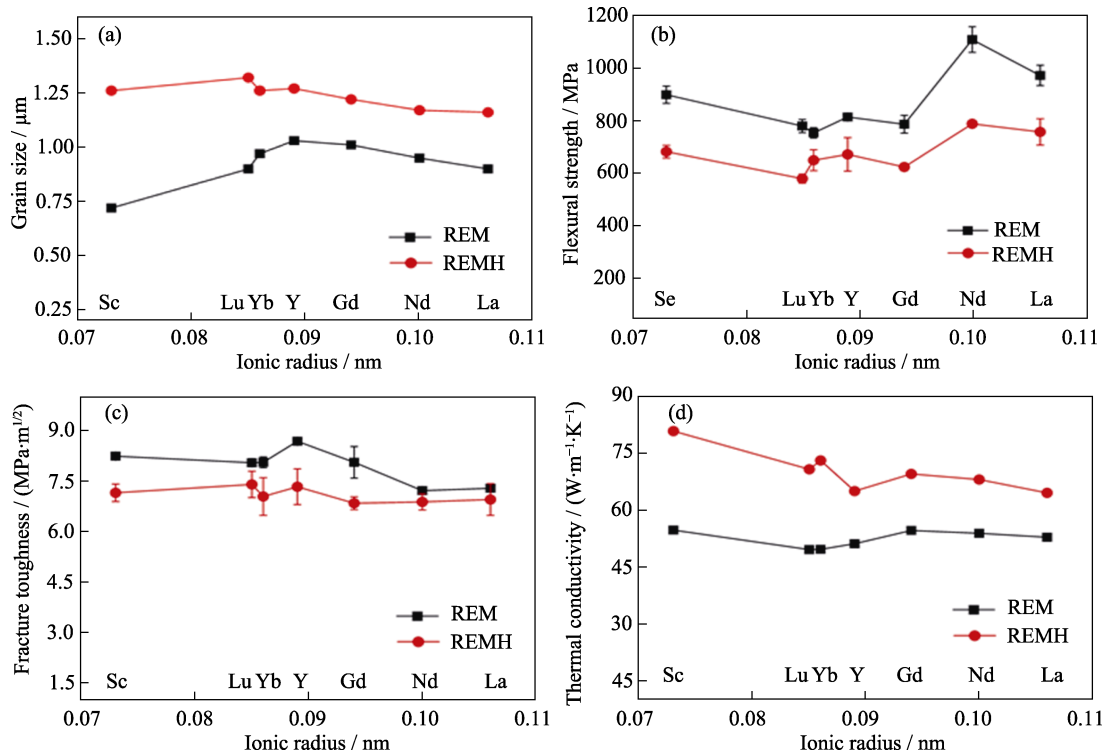


图 5 退火处理前后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的(a)平均晶粒尺寸、(b)弯曲强度、(c)断裂韧性和 (d)热导率随稀土离子半径的变化

Fig. 5 (a) Average grain size, (b) bending strength, (c) fracture toughness, and (d) thermal conductivity changing with radius of rare earth ion of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics before and after annealing

增大, 晶间相占比减小并且组分改变, 对抗弯强度和断裂韧性产生不利影响<sup>[21]</sup>。

退火热处理前后  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率随稀土离子半径的变化如图 5(d)所示, 所有热处理后样品的热导率都得到了明显提升, YMH 样品提升至

$64.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , YbMH 样品提升至  $73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ; ScMH 样品退火后热导率提升幅度最大, 从  $54.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  提升至  $80.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 提升了 47.6%。退火热处理后  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷在保持优良力学性能的基础上热导率得到明显提升, 兼顾了力学和

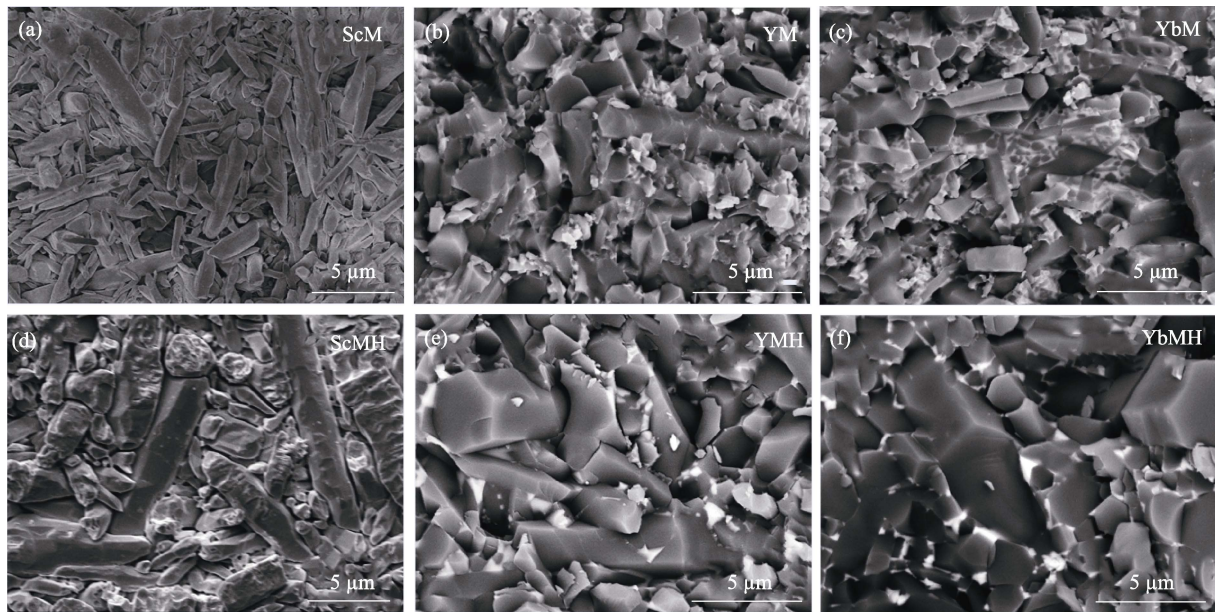


图 6 退火处理前后  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷样品微观结构形貌

Fig. 6 Microstructures of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic samples before and after annealing

(a) ScM and (d) ScMH etched by molten NaOH; Fracture surfaces of (b) YM, (e) YMH, (c) YbM and (f) YbMH

热学性能;同时热导率基本呈现随稀土离子半径的增大而下降的趋势,稀土离子对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率的调控效应经退火热处理后得以显现。

致密  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率主要由  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒和晶界相决定<sup>[22]</sup>。晶界相一般位于晶粒之间,以连续晶界膜的形式存在;或位于多晶粒交叉处,以孤立的形式存在。理论和实验证明,低热导率的晶界相位于多晶交叉处对  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率危害最小。通过由液相的溶解析出过程净化  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒,同时减少晶界相的含量和增大晶粒尺寸来促进  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒之间的接触是提升  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率的有效方式<sup>[23]</sup>。对比图 6(a, d)发现,退火热处理后 ScMH 样品晶粒明显粗化,增大了  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒之间的接触;对比图 6(b, e)、图 6(c, f)断面可以看出,退火后 YMH 和 YbMH 样品中  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒尺寸增大,晶间相含量明显减少且主要位于多晶交叉处。在以上因素的共同作用下,不同复合助剂体系热压烧结制备的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷经退火热处理后热导率得到明显提升。

不同离子半径的稀土离子主要通过影响  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶格氧含量来调控热导率<sup>[20]</sup>。随稀土离子半径减小,液相中稀土阳离子场强逐渐增大,对氧离子的吸引力逐渐增大,在  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶粒借助液相进行二次溶解析出过程中可以有效减少氧离子进入  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  晶格,降低  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  的晶格氧含量,减少晶格中硅空位的含量,从而有效提升热导率。 $\text{Sc}_2\text{O}_3$  具有最小的稀土离子半径(0.073 nm),相较于当前使用

较多的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (0.089 nm)和  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0.086 nm)助剂,理论上更有利于发挥稀土离子对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率的调控效应。根据图 6 平均晶粒尺寸的统计结果,退火热处理后 ScMH、YbMH 和 YMH 样品的平均晶粒尺寸分别为(1.26±0.67)、(1.26±0.53)和(1.27±0.71)  $\mu\text{m}$ ,差别不大且均>1  $\mu\text{m}$ , $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的热导率受晶格氧含量的影响更大<sup>[15]</sup>, $\text{Sc}^{3+}$ 可以更有效地降低晶格氧含量,因此 ScMH 样品的热导率最高。通过对比以上 7 种复合助剂, $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  助剂组合在提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率方面更有优势,有望成为制备高强度、高热导  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的新型复合助剂。

### 3 结论

用 7 种不同离子半径的  $\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE= Sc、Lu、Yb、Y、Gd、Nd、La)与  $\text{MgSiN}_2$  作复合烧结助剂,通过热压烧结和退火热处理制备了高强度、高热导的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷。结果表明:

1) 热压烧结后,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率均在  $50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  左右。不同助剂体系制备的  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  陶瓷综合强韧性优异,添加  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  的样品弯曲强度达(1115±49) MPa;

2)退火热处理后,不同助剂体系制备的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷热导率均得到明显提升,且热导率随复合助剂中稀土离子半径的减小而增大。添加  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$  的样品经退火,热导率从  $54.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  提升至  $80.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,提升了 47.6%;

3)对比研究显示,相较于当前通用的 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgSiN<sub>2</sub> 和 Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgSiN<sub>2</sub> 复合烧结助剂,具有更小离子半径的 Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 MgSiN<sub>2</sub> 组合有望成为制备高强度、高热导 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的新型复合助剂。

### 参考文献:

- [1] CHOI U M, BLAABJERG F, JORGENSEN S, *et al.* Power cycling test and failure analysis of molded intelligent power IGBT module under different temperature swing durations. *Microelectronics Reliability*, 2016, **64**: 403–408.
- [2] EDDY C R, GASKILL D K. Silicon carbide as a platform for power electronics. *Science*, 2009, **324(5933)**: 1398–1400.
- [3] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(2)**: 245–265.
- [4] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics through improved processing. *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 1995: 475–487.
- [5] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2018, **3(3)**: 221–229.
- [6] KITAYAMA M. High thermal conductivity ceramics. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 2021: 165–181.
- [7] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2011, **23(39)**: 4563–4567.
- [8] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* Thermal conductivity of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: I, effects of various microstructural factors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3105–3112.
- [9] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, *et al.* Thermal conductivity of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: II, effect of lattice oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(8)**: 1985–1992.
- [10] 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<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42(15)**: 17466–17471.
- [11] LI Y, KIM H-N, WU H, *et al.* Microstructure and thermal conductivity of gas-pressure-sintered Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic: the effects of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive content. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(1)**: 274–283.
- [12] ZHU X, HAYASHI H, ZHOU Y, *et al.* Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(11)**: 3270–3278.
- [13] LIU W, TONG W, HE R, *et al.* Effect of the Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive concentration on the properties of a silicon nitride ceramic substrate. *Ceramics International*, 2016, **42(16)**: 18641–18647.
- [14] ZHANG J, CUI W, LI F, *et al.* Effects of MgSiN<sub>2</sub> addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(10)**: 15719–15722.
- [15] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* MgSiN<sub>2</sub> Addition as a means of increasing the thermal conductivity of  $\beta$ -silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(12)**: 3060–3062.
- [16] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, *et al.* Effect of MgSiN<sub>2</sub> addition on gas pressure sintering and thermal conductivity of silicon nitride with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, **116(1354)**: 706–711.
- [17] ZHU X W, ZHOU Y, HIRAO K. Effect of sintering additive composition on the processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, **87(7)**: 1398–1400.
- [18] BECHER P F, PAINTER G S, SHIBATA N, *et al.* Effects of rare-earth (RE) intergranular adsorption on the phase transformation, microstructure evolution, and mechanical properties in silicon nitride with RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MgO additives: RE=La, Gd, and Lu. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(7)**: 2328–2336.
- [19] SATET R L, HOFFMANN M J. Influence of the rare-earth element on the mechanical properties of RE-Mg-bearing silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88(9)**: 2485–2490.
- [20] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, *et al.* Thermal conductivity of  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: III, effect of rare-earth (RE = La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84(2)**: 353–358.
- [21] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* Effect of LaB<sub>6</sub> addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(11)**: 17776–17783.
- [22] WATARI K. High thermal conductivity non-oxide ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109(1)**: S7–S16.
- [23] HIRAO K, WATARI K, HAYASHI H, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramic. *MRS Bulletin*, 2001, **26(6)**: 451–455.