

功率模块封装用高强度高热导率 Si_3N_4 陶瓷的研究进展

付 师^{1,2}, 杨增朝¹, 李江涛^{1,2}

(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: 随着以 SiC 和 GaN 为代表的第三代宽禁带半导体的崛起, 电力电子器件向高输出功率和高功率密度的方向快速发展, 对用于功率模块封装的陶瓷基板材料提出更高的性能要求。传统的 Al_2O_3 和 AlN 陶瓷由于热导率较低或力学性能较差, 均不能满足新一代功率模块封装的应用需求, 相较之下, 新发展的 Si_3N_4 陶瓷因兼具高强度和高热导率, 成为最具潜力的绝缘性散热基板材料。近年来, 研究人员通过筛选有效的烧结助剂体系, 并对烧结工艺进行优化, 在制备高强度高热导率 Si_3N_4 陶瓷方面取得一系列突破性进展。另外, 伴随覆铜 Si_3N_4 陶瓷基板工程应用的推进, 对其制成的基板的力、热和电学性能的评价也成为研究热点。本文从影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的关键因素出发, 重点对通过烧结助剂的选择和烧结工艺的改进来提高 Si_3N_4 陶瓷热导率的国内外工作进行综述。此外, 首次系统总结并介绍了 Si_3N_4 陶瓷基板的介电击穿强度以及覆铜后性能评价研究的最新进展, 最后展望了高热导率 Si_3N_4 陶瓷基板的未来发展方向。

关 键 词: 氮化硅; 热导率; 力学性能; 烧结助剂; 烧结工艺; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Progress of High Strength and High Thermal Conductivity Si_3N_4 Ceramics for Power Module Packaging

FU Shi^{1,2}, YANG Zengchao¹, LI Jiangtao^{1,2}

(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 Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With the rise of the third-generation wide-bandgap semiconductors represented by SiC and GaN, power electronic devices are developing rapidly towards high output power and high power density, putting forward higher performance requirements on ceramic substrate materials used for power module packaging. The conventional Al_2O_3 and AlN ceramics are inadequate for the new generation of power module packaging applications due to low thermal conductivity or poor mechanical properties. In comparison, the newly developed Si_3N_4 ceramics have become the most potential insulating heat dissipation substrate materials due to its excellent mechanical properties and high thermal conductivity. In recent years, researchers have made a series of breakthroughs in the preparation of high strength and high thermal conductivity Si_3N_4 ceramics by screening effective sintering additive systems and optimizing the

收稿日期: 2023-01-20; 收到修改稿日期: 2023-04-07; 网络出版日期: 2023-05-24

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0201200); 国家自然科学基金(92263205)

National Key R&D Program of China (2022YFE0201200); National Natural Science Foundation of China (92263205)

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

FU Shi (1995-), male, PhD candidate. E-mail: fushi18@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lijiantao@mail.ipc.ac.cn; 杨增朝, 高级工程师. E-mail: yangzengchao@mail.ipc.ac.cn

LI Jiangtao, professor. E-mail: lijiantao@mail.ipc.ac.cn; YANG Zengchao, senior engineer. E-mail: yangzengchao@mail.ipc.ac.cn

sintering processes. Meanwhile, as the advancement of the engineering application of coppered Si_3N_4 ceramic substrate, the evaluation of its mechanical, thermal, and electrical properties has become a research hotspot. Starting from the factors affecting thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics, this article reviews the domestic and international research work focused on sintering aids selection and sintering processes improvement to enhance the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics. In addition, the latest progress in the dielectric breakdown strength of Si_3N_4 ceramic substrates and the evaluation of properties after being coppered are also systematically summarized and introduced. Based on above progresses and faced challenges, the future development direction of high strength and high thermal conductivity Si_3N_4 ceramic substrates is prospected.

Key words: silicon nitride; thermal conductivity; mechanical property; sintering additives; sintering processes; review

绝缘栅双极型晶体管 (Insulated gate bipolar transistor, IGBT) 和金属氧化物半导体场效应晶体管 (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor, MOSFET) 等电力电子器件可以有效控制和转换电能, 在汽车工业、高铁、智能电网和新能源等领域得到广泛应用^[1-3]。随着传统的 Si 基半导体被宽禁带的第三代半导体 (如 SiC 和 GaN) 逐步替代, 电力电子器件向高电压、大电流、小尺寸和高输出功率方向快速发展。高功率密度对功率模块封装和封装材料提出了更高的要求, 特别是脆性的陶瓷基板材料^[4-6]。功率模块的结构如图 1 所示, 陶瓷基板位于装配有半导体芯片的电路和散热器 (金属) 之间, 起着绝缘、散热和支持保护的作用^[7]。 Al_2O_3 、AlN 和 Si_3N_4 是三种常用的陶瓷基板材料, 表 1 总结了三种材料的性能^[8]。 Al_2O_3 陶瓷价格便宜, 工艺最成熟, 但热导率低和力学性能差使其无法满足新一代功率模块的要求^[8]。AlN 陶瓷的热导率高 ($>200 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 但力学性能较差, 难以承受功率模块运行过程中产生的热应力, 在 $-40\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 热循环测试仅 7 次后陶瓷与覆铜金属的界面处就产生裂纹, 导致铜片脱落 (图 2), 严重影响功率模块的可靠性。与之形成鲜明对比的是, 兼具优异力学性能和高热导率的 Si_3N_4 陶瓷, 经历 1000 次热循环测试后, 仍与铜片结合良好^[9]。因此, Si_3N_4 陶瓷成为最具潜力的功率模块封装用陶瓷基板材料而备受关注。

Si_3N_4 陶瓷是结构陶瓷的典型代表, 但直到 1995 年 Haggerty 和 Lightfoot 预测 Si_3N_4 在室温下的本征热导率可达 $200\sim 320 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 高热导 Si_3N_4 陶瓷的研究才得到快速发展^[10-15]。历经近 30 年的努力, Si_3N_4 陶瓷的实测热导率达到 $90\sim 182 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 但与理论值仍有较大差距, 主要是由于在 Si_3N_4 陶瓷微结构 (图 3) 中, Si_3N_4 晶粒中的缺陷 (杂质原子、空穴和位错等) 和 Si_3N_4 晶粒之间的低热导率

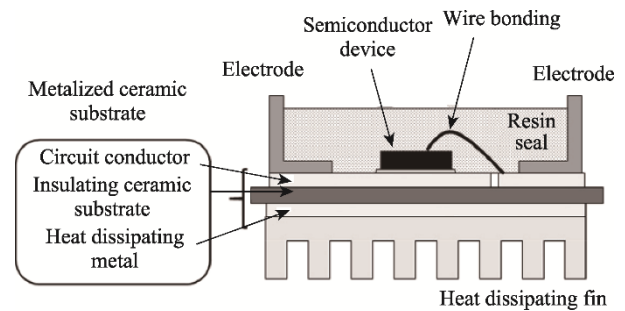


图 1 功率模块和金属化陶瓷基板示意图^[7]

Fig. 1 Schematic diagram of power module and metallized ceramic substrate^[7]

表 1 Al_2O_3 、AlN 和 Si_3N_4 三种陶瓷基板材料的性能^[8]

Table 1 Properties of Al_2O_3 , AlN and Si_3N_4 ceramic substrate materials^[8]

Material	Al_2O_3	AlN	Si_3N_4
Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	3.9	3.3	3.2
Elasticity modulus/GPa	370	310	320
Bending strength/MPa	300–400	220–310	600–750
Fracture toughness/ $(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$	3.5–4.0	3.0–3.5	6.5–7.5
Thermal expansion coefficient/ $(\times 10^{-6}, \text{K}^{-1})$	7–8	4.6	2.7–3.4
Thermal conductivity/ $(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	18–24	67–150	27–54
Dielectric strength/ $(\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1})$	10–18	14–16	12–18
Resistivity/ $(\Omega\cdot\text{m})$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$
Relative permittivity	9–10	6.0–8.5	7–9

晶间相 (约 $1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 对热导率造成了严重危害。其中, O 固溶进入 Si_3N_4 晶格形成的 Si 空穴造成强烈的声子散射 (式 (1)), 是降低 Si_3N_4 陶瓷热导率的主要外部因素^[16-18]。当前提升 Si_3N_4 陶瓷热导率的手段主要有: (1) 选用高纯 Si_3N_4 粉或更低氧含量的 Si 粉为原料; (2) 选择有效的非氧化物烧结助剂; (3) 优化烧结工艺或在高温下对样品进行退火热处

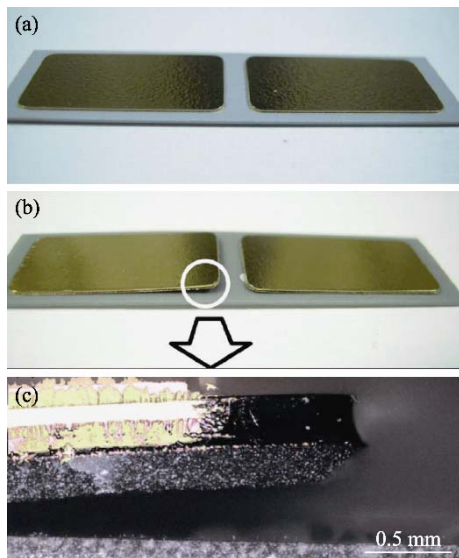


图 2 (a) Si_3N_4 覆铜基板在 $-40\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环 1000 次后的外观; (b) AlN 覆铜基板在 $-40\sim 250\text{ }^\circ\text{C}$ 热循环 7 次后的外观; (c) Cu 板分层脱落的侧视图((b)中白色圆圈内)^[9]
Fig. 2 Appearance of (a) Si_3N_4 coppered substrate after 1000 thermal cycles of -40 to $250\text{ }^\circ\text{C}$, (b) AlN coppered substrate after 7 cycles of -40 to $250\text{ }^\circ\text{C}$, and (c) side view of the delaminated Cu plate indicated by white circle in (b)^[9]

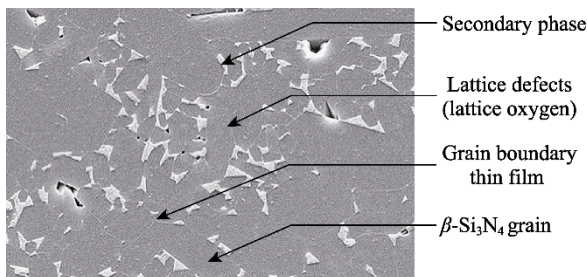


图 3 影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的微结构因素
Fig. 3 Microstructure factors affecting the thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics

理。然而, 无论采用哪种方式, 获得热导率 $>100\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷往往需要在高温下(如 $1900\text{ }^\circ\text{C}$)进行长时间的烧结, 异常长大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒虽可以提升热导率, 但牺牲的力学性能会使 Si_3N_4 陶瓷丧失作为基板材料的优势。鉴于此, 通过优化组分配方和烧结工艺来制备兼顾热学和力学性能的 Si_3N_4 陶瓷, 成为研究者关注的重点。



Si_3N_4 陶瓷用作基板材料, 除热学和力学性能外, 其介电击穿强度(Dielectric breakdown strength, DBS)和覆铜后的性能评价也得到广泛研究^[19-25]。 Si_3N_4 陶瓷基板的 DBS 受基板厚度、孔隙率和微结构等因素的影响; 覆铜 Si_3N_4 基板的性能评价则包括测试 Si_3N_4 基板与铜片的结合强度, 高温热循环后的界面结合情况以及基板的剩余强度等。作为功率模块

封装材料的一部分, 高强高热导 Si_3N_4 陶瓷只有完成上述一系列性能评价, 才能最终实现从实验室制备到商业化应用的跨越。本文从影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的因素入手, 系统总结了制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷的有效烧结助剂, 以及新开发的反应烧结-重烧结(Sintering of reaction-bonded silicon nitride, SRBSN)和传统的气压烧结(Gas pressure sintering, GPS)在制备高强高热导 Si_3N_4 陶瓷领域的最新研究进展, 最后介绍了 Si_3N_4 陶瓷基板的介电击穿强度和覆铜后的性能评价, 并对未来的发展方向进行了展望。

1 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响因素

高热导的 SiC 和 AlN 陶瓷, 在 1973 年被 Slack 预测有高的理论热导率后, 仅仅十余年的研究热导率就达到 $270\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[26-29]。不同于二者, 高热导 Si_3N_4 陶瓷的研究进展较为缓慢, 这一方面是因为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的棱柱状形貌^[30-31]增加了研究微结构因素对热导率影响的难度; 另一方面是因为影响 Si_3N_4 陶瓷热导率最关键的因素——晶格氧含量, 在很长时间内都没有准确有效的测试方法, 直到 20 世纪末, 热气抽取技术的出现^[32], 才解决了这一难题, 使影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的多种因素得以澄清。下面将分别介绍微结构、晶格氧含量、稀土氧化物、晶格杂质和缺陷等因素对 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响。

1.1 微结构因素的影响

Si_3N_4 陶瓷的微结构由 Si_3N_4 晶粒和颗粒间玻璃相组成, 其中 Si_3N_4 晶粒又分为等轴状的基质晶粒和异常长大的长柱状晶粒。颗粒间玻璃相的热导率比 Si_3N_4 晶粒低很多, 对高热导率的危害也更大。基于实验结果, Hirosaki 等^[33-34]得出晶界膜的厚度与晶粒尺寸直接相关, 对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的热导率有重要影响。但由于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶粒形貌各向异性, 相关研究一直缺少理论上的支持。

Kitayama 等^[35]针对多种微结构因素做了更为系统深入的工作, 采用亚微米的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉和另外两种 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉为原料, Y_2O_3 为烧结助剂, 通过控制 $1800\text{ }^\circ\text{C}$ 热压烧结和 $1850\text{ }^\circ\text{C}$ 退火热处理的时间得到了不同微结构的 Si_3N_4 陶瓷, 结合修正的 Wiener 模型, 从理论和实验角度研究了晶粒尺寸、玻璃相体积分数和晶界薄膜厚度对 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响。当晶界膜厚度在几十纳米范围内, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的热导率随晶界膜厚度的增加而快速下降, 而玻璃相的体积分(2%~10%)则对热导率的影响较小。图 4 所示为在不同晶界膜厚度条件下(晶界膜厚度 $\delta=1, 10$ 和 50 nm), 晶粒尺寸对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 热导率的影响。随着晶

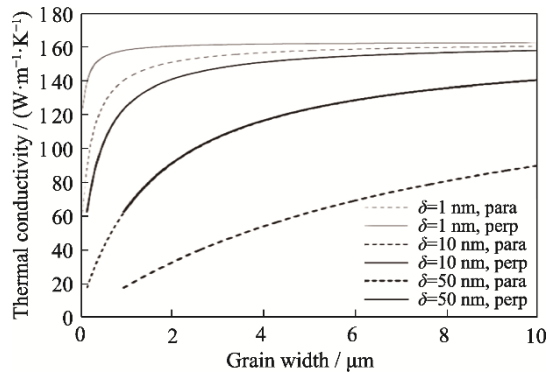


图 4 晶粒尺寸对不同晶界膜厚度 β - Si_3N_4 热导率的影响规律^[35]

Fig. 4 Effect of grain size on the thermal conductivity of β - Si_3N_4 with various grain-boundary film thicknesses^[35]

Grain-boundary film thickness $\delta=1, 10$ and 50 nm. Calculations were performed using the aspect ratio at 5 and the volume fraction of grain boundary phase at 6% . 'Para' and 'perp' indicate thermal conductivity parallel and perpendicular to the hot-press direction, respectively

粒尺寸增大, β - Si_3N_4 的热导率起初急剧增加, 但当晶粒尺寸超过一个临界值后, 热导率也几乎恒定, 此临界值由晶界膜厚度和玻璃相的量决定(如晶界膜厚度为 1 nm 时, 此临界值约为 1 μm)。该研究从理论和实验角度证明了 Si_3N_4 晶粒尺寸一旦超过特定的临界值, 单独依靠晶粒生长并不能提高 β - Si_3N_4 的热导率。

1.2 晶格氧含量的影响

Si_3N_4 陶瓷的物相以 β - Si_3N_4 为主, 虽然不同工艺制备得到的 α - Si_3N_4 粉末的晶格氧含量很早就有报道^[36-38], 但氧是否固溶进入 β - Si_3N_4 晶格, 固溶量是少的问题直到 20 世纪末才得到有效解决。Kitayama 等^[17-18]通过热处理 α - Si_3N_4 和 Y_2O_3 、 SiO_2 的混合粉($n(\text{Y}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2)=1 : 2, 2 : 1$), 得到两种 β - Si_3N_4 晶体粉, 酸处理去除第二相后, 借助热气抽取技术测得 β - Si_3N_4 的晶格氧的质量分数分别为 0.258% 和 0.158% 。之后参考 AlN 晶格氧含量对热导率影响的研究方法, 设计了四个组分的样品; $n(\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4) : n(\text{Y}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2)=40 : 1 : 2, 40 : 2 : 1, 40 : 2.5 : 0.5, 40 : 3 : 0$, 通过热压烧结和退火热处理得到不同热导率的 β - Si_3N_4 陶瓷, 系统研究了晶格氧含量对 β - Si_3N_4 热导率的影响。

$\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比率对 β - Si_3N_4 热导率和晶格氧含量的影响如图 5 所示, 考虑到原料 α - Si_3N_4 粉体包含的氧含量, 四个组分修正的 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 分别为 $0.289, 0.807, 1.267$ 和 2.029 。 β - Si_3N_4 的热导率随 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 助剂比率的增加而增大, 当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 接近 1 时, 热导率显著增加。 β - Si_3N_4 晶格氧含量随 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

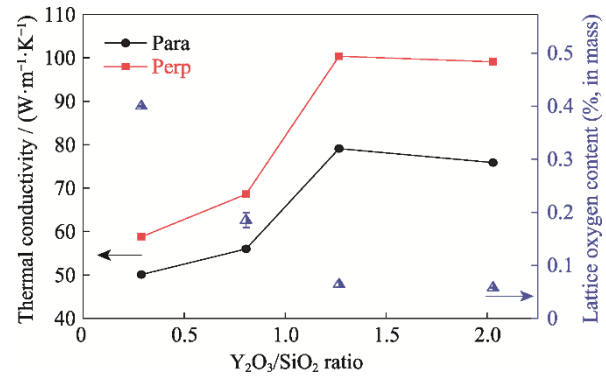


图 5 通过调控 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比率改变 β - Si_3N_4 的热导率和晶格氧含量^[18]

Fig. 5 Thermal conductivity and lattice oxygen content of β - Si_3N_4 changed by adjusting the ratio of $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ^[18]

比率增加而下降, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 > 1$ 时晶格氧含量趋于恒定。该研究结果表明, $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比率通过改变晶界相的组分进而影响 β - Si_3N_4 的晶格氧含量, 当 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx 1$ 时, $\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ 和 $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ 出现在晶界相中, 晶格氧含量最低, 热导率最高; 而当 Y_2O_3 的添加量过多时, 晶界相含量增加, 并没有进一步降低晶格氧含量。因此, 为了实现 β - Si_3N_4 最优的热导率, Y_2O_3 存在一个最佳添加量, 这与 Si_3N_4 原料粉中的氧杂质含量相关。

1.3 稀土氧化物烧结助剂的影响

稀土氧化物(RE_2O_3)作为 Si_3N_4 的烧结助剂, 得到了广泛研究^[39-42]。包括 Sc、Y 和镧系元素(Ln)在内的稀土元素的离子价 z 为 $+3$, 且镧系元素的离子半径 r 随原子序数的增加而下降(镧系收缩), 其阳离子场强 z/r^2 也随原子序数的变化而连续改变, 造成 Ln-Si-O-N 玻璃的热物理性质发生巨大改变, 最终影响 Si_3N_4 陶瓷本身的微结构和性能。

Kitayama 等^[43]使用 α - Si_3N_4 粉为原料, 六种稀土氧化物($\text{RE}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Yb}$ 和 Sc)为烧结助剂, 通过热压烧结和退火热处理制备了不同热导率的 β - Si_3N_4 陶瓷, 从微结构和晶格氧含量两方面系统研究了不同稀土氧化物对 β - Si_3N_4 热导率的影响。图 6 为稀土氧化物烧结助剂离子半径与 β - Si_3N_4 热导率、热扩散系数和晶格氧含量之间的关系。随着稀土元素离子半径减小, 热导率和热扩散系数增加, 晶格氧含量下降。从微结构观察发现 Si_3N_4 平均晶粒尺寸随稀土元素离子半径减小而增加, 且上述变化从 La 到 Gd 较为明显, 离子半径小于 Gd 时变化较小。该研究发现, 不同于 AlN 陶瓷, 稀土氧化物的种类对 β - Si_3N_4 陶瓷的晶粒尺寸和晶格氧含量有显著影响, 选择合适的烧结助剂对提高其热导率有重要意义。

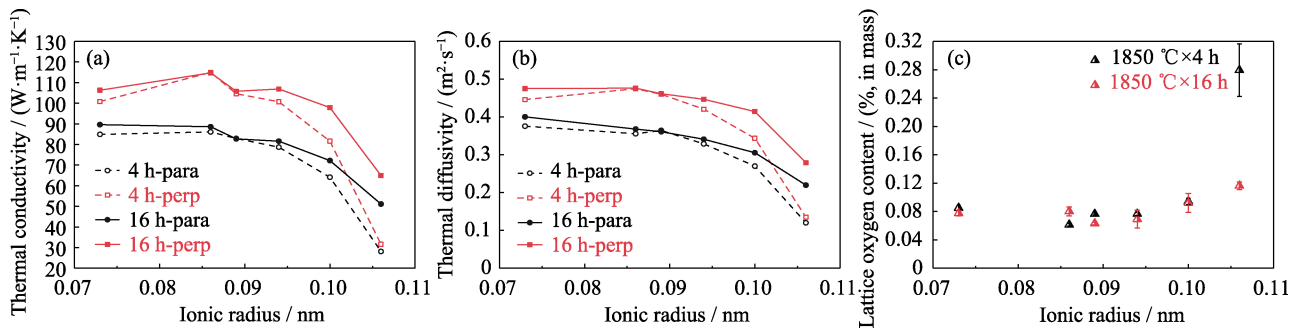


图 6 稀土氧化物烧结助剂离子半径对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (a)热导率、(b)热扩散系数和(c)晶格氧含量的影响^[43]

Fig. 6 Relationships between ionic radii of rare-earth oxide additives and (a) thermal conductivity, (b) thermal diffusivity and (c) lattice oxygen content of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^[43]

1.4 其它因素的影响

除以上影响因素外,日本电气化学工业株式会社研究团队还系统研究了大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒^[44]、晶格杂质^[45]和缺陷^[46],以及添加 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 核芯^[47-48]对 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷热导率的影响。采用高纯 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉为原料, Y_2O_3 和 HfO_2 为烧结助剂,在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 气压烧结不同时长(4, 8, 20 和 48 h)制备了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷。结合平均场微力学模型,实验结果和理论计算表明, Si_3N_4 的热导率受净化了的大尺寸 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的含量所控制。随着烧结时间的延长,大尺寸的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒占比增加,且粗晶粒中的氧、铁和钙杂质的含量明显下降,热导率从 $88\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (8 h)大幅提升至 $120\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (48 h)。该研究显示, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒可以通过在液相中的溶解-析出过程完成生长和净化,从而有效降低晶格中的杂质含量并提升热导率^[44]。

对于晶格缺陷的影响,选用 Yb_2O_3 和 ZrO_2 为烧结助剂,在 $1900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 8 h 或 36 h,后者还在 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 退火热处理 100 h 得到两种微结构差异明显的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷。显微分析结果表明,延长高温烧结时间和退火热处理可以促进晶粒生长,有效减少 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒中含 Yb 的小沉淀物、错配位错和生长位错等晶格缺陷(图 7),从而有效提升热导率^[46]。此外,采用相同的烧结助剂体系,通过在高纯 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉体原料中添加不同体积分数的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶种颗粒(0, 13%, 24%, 36%, 49%, 60%, 71%和 100%),在 $1950\text{ }^\circ\text{C}$ 气压烧结 16 h 制备了不同微结构的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷。未添加晶种的样品具有包含异常长大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒和小的等轴状基质晶粒的双峰状微结构,热导率为 $140\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;而添加 24%晶种的样品虽然也保持了双峰状微结构,但晶粒尺寸相对较小,并且热导率提升至 $143\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。对比结果表明, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的热导率受再沉积的大晶粒的量所影响,而不被 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的晶粒尺寸所控制^[47]。该结果与

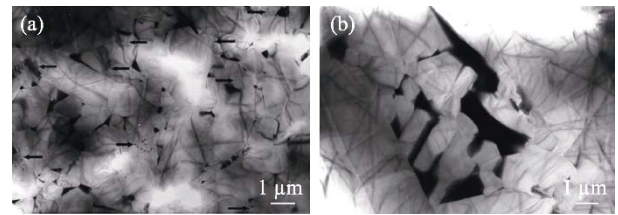


图 7 Si_3N_4 样品的明场 TEM 照片^[46]

Fig. 7 Bright-field (BF) TEM images of Si_3N_4 samples^[46]
(a) Containing lattice defects (indicated by black arrows); (b) No lattice defects included

Kitayama 等^[35]的研究结论相一致,减小大晶粒的尺寸可以保持高的热导率, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒尺寸并不是影响其热导率的最关键因素。因此,对于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷,通过控制微结构有望同时实现高热导率和高强度。

2 高热导率 Si_3N_4 陶瓷的有效烧结助剂

由于 Si_3N_4 中 Si-N 键强共价键的特性,烧结 Si_3N_4 陶瓷需要添加一定量的烧结助剂,在高温下与 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 薄膜以及少量的 Si_3N_4 形成液相,借助液相烧结实现致密化。烧结助剂固溶进入 Si_3N_4 晶格形成固溶体会严重降低热导率(例如, Al_2O_3 与 Si_3N_4 反应形成 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 的固溶体 $\beta\text{-SiAlON}$),因此,不固溶进入 Si_3N_4 晶格的碱土氧化物、稀土氧化物(RE_2O_3)和一些金属化合物是制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷的有效助剂^[49]。图 8 总结了 1996 年至今高热导 Si_3N_4 陶瓷的烧结工艺和烧结助剂体系的研究进展,小离子半径的 RE_2O_3 (如 Y_2O_3 或 Yb_2O_3)搭配 Mg 化合物,以及非氧化物代替氧化物作为烧结助剂,是提高 Si_3N_4 陶瓷热导率的有效方式。下面分别从氮化物烧结助剂、还原性烧结助剂和其它非氧化物烧结助剂等三个方面综述高热导率 Si_3N_4 陶瓷的有效助剂体系,另外对三元烧结助剂体系低成本制备高强高热导 Si_3N_4 陶瓷也作简单介绍。

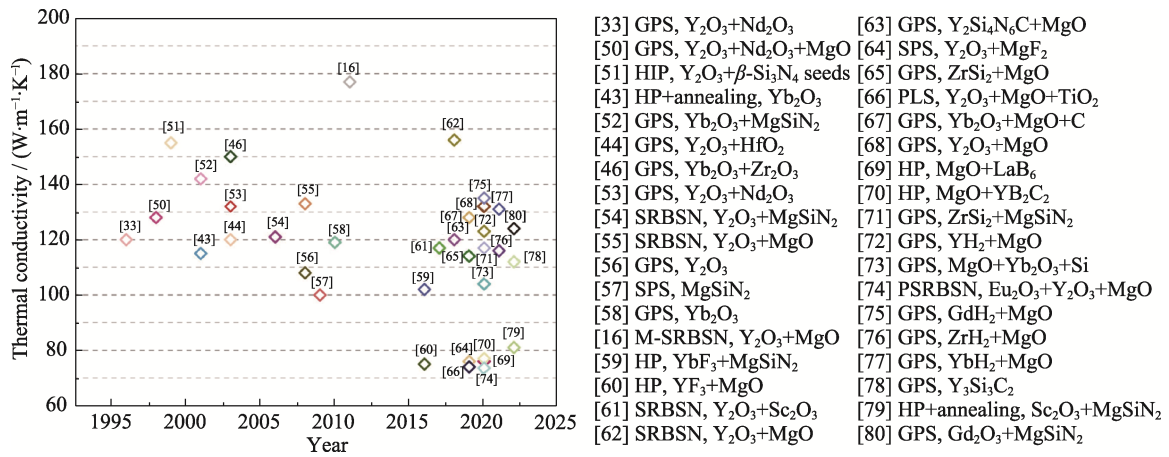


图 8 不同烧结助剂体系和烧结方法制备高热导率 Si₃N₄ 陶瓷的研究进展

Fig. 8 Developments of high thermal conductivity Si₃N₄ ceramics with different sintering additives systems and sintering methods
GPS: Gas pressure sintering, HIP: Hot isostatic pressing, HP: Hot pressed, SRBSN: Sintering of reaction-bonded Si₃N₄, M-SRBSN: Modified sintering of reaction-bonded Si₃N₄, SPS: Spark plasma sintering, PLS: pressless sintering, PSRBSN: Pressure-sintered reaction-bonded Si₃N₄.
Numbers in the chart represent relevant references

2.1 氮化物烧结助剂

可用作 Si₃N₄ 烧结助剂的氮化物有: VN、YN、Mg₃N₂、AlN、Ca₃N₂ 和 MgSiN₂ 等^[81-82]。其中 MgSiN₂ 不仅可以有效降低硅酸盐玻璃的熔点, 而且不会引入多余的氧杂质, 更重要的是, 目前已经可以通过燃烧合成工艺低成本、大批量地生产高纯 MgSiN₂ 粉体^[83-86]。因此, 氮化物烧结助剂 MgSiN₂ 在制备高热导 Si₃N₄ 陶瓷方面前景广阔。Peng 等^[57]仅以 MgSiN₂ 为烧结助剂, 1600 °C 放电等离子体烧结 (SPS)12 min 制备了热导率 100 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 Si₃N₄

陶瓷。Hayashi 等^[52]以 Yb₂O₃-MgSiN₂ 为烧结助剂, 在 1900 °C 气压烧结 48 h 制备了热导率 142 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 Si₃N₄ 陶瓷, 比 Yb₂O₃-MgO 的热导率提升了 20.3%, 主要原因是加入 MgSiN₂ 促进了 Si₃N₄ 晶粒的生长和晶格的净化。

中国科学院理化技术研究所团队^[79]研究了离子半径存在明显差异的 7 种 RE₂O₃(RE=Sc, Lu, Yb, Y, Gd, Nd, La) 分别与 MgSiN₂ 组成复合烧结助剂时, 不同 RE₂O₃ 对 Si₃N₄ 微结构、力学性能和热导率的影响(图 9)。热压烧结后, Si₃N₄ 陶瓷的热导率不高,

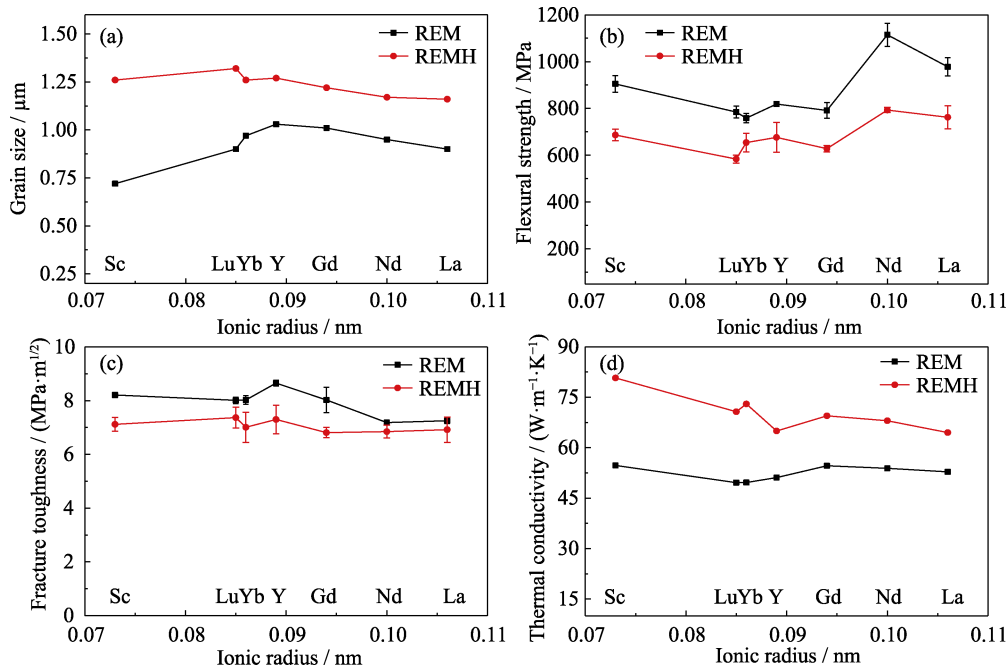


图 9 Si₃N₄ 陶瓷的(a)平均晶粒尺寸、(b)弯曲强度、(c)断裂韧性和(d)热导率随稀土离子半径的变化^[79]

Fig. 9 Change of (a) average grain size, (b) bending strength, (c) fracture toughness, and (d) thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics with radius of rare earth ion^[79]

REM: Before annealing; REMH: After annealing

均在 50 W·m⁻¹·K⁻¹ 左右; 但不同助剂体系制备的 β-Si₃N₄ 陶瓷综合强韧性优异, 添加 Nd₂O₃-MgSiN₂ 的样品弯曲强度为 1115 MPa; 退火热处理后, 不同助剂体系制备的 Si₃N₄ 陶瓷晶粒尺寸增大, 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。随后, 研究人员采用具有中等稀土离子半径的 Gd₂O₃ 与 MgSiN₂ 组成复合烧结助剂, 通过优化组分配方, 发现当 Gd₂O₃/MgSiN₂ 比率为 1:1 时, Si₃N₄ 陶瓷具有最明显的双峰状微结构和最优的性能, 热导率、弯曲强度和断裂韧性分别达 124 W·m⁻¹·K⁻¹, 648 MPa 和 9.12 MPa·m^{1/2}。其中, 热导率相较于添加 Gd₂O₃-MgO 的样品提升 27.8%, 主要原因是 MgSiN₂ 代替 MgO 后促进 β-Si₃N₄ 晶粒的

生长和晶间玻璃相的集中分布(图 10)^[80]。

2.2 还原性烧结助剂

添加金属氢化物、少量的硅粉或碳粉等还原性助剂, 借助金属氢化物还原反应、硅热还原反应或碳热还原反应降低氧含量, 增加晶间第二相的 N/O 比率, 可以促进 β-Si₃N₄ 晶粒的异常长大, 降低晶格氧含量, 从而有效提升 Si₃N₄ 陶瓷的热导率。中国科学院上海硅酸盐研究所团队选择 YH₂^[72,87]、GdH₂^[75]、YbH₂^[77]和 ZrH₂^[76]分别与 MgO 组成复合烧结助剂, 通过两步气压烧结制备了高热导率 Si₃N₄ 陶瓷。图 11 为 ZrH₂ 作为烧结助剂时的作用机理^[76], 在 ZrH₂ 的作用下, Si₃N₄ 粉体表面的 SiO₂ 通过 SiO₂→ZrO₂→SiO(g) 的路径得以消除, 最终得益于

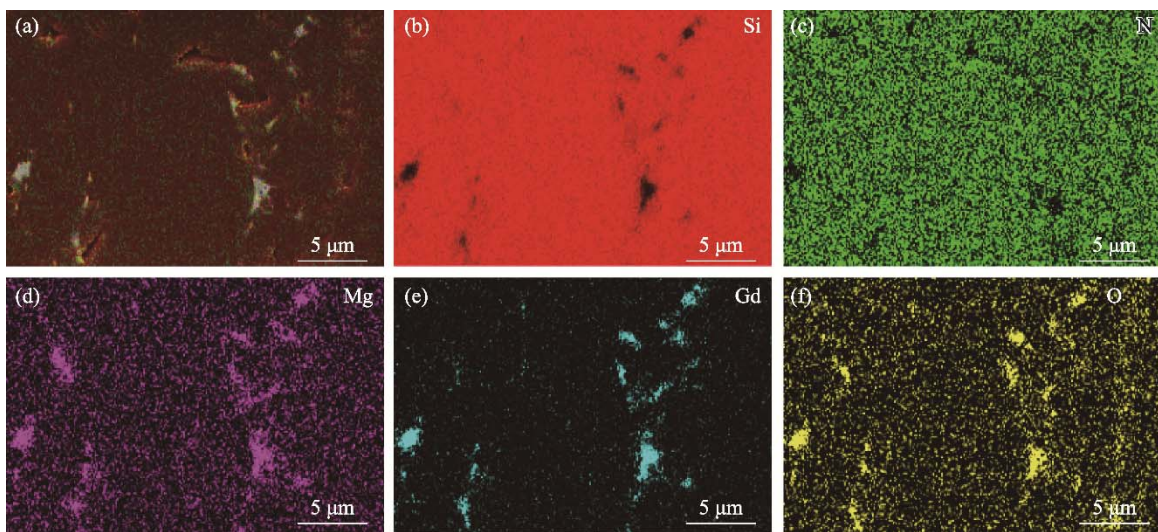


图 10 含 Gd₂O₃-MgSiN₂ 烧结助剂的 Si₃N₄ 1900 °C 烧结 12 h 后抛光表面的元素分布图^[80]
 Fig. 10 Elemental distributions of the polished surface of Si₃N₄ with Gd₂O₃-MgSiN₂ additives after sintering at 1900 °C for 12 h^[80]

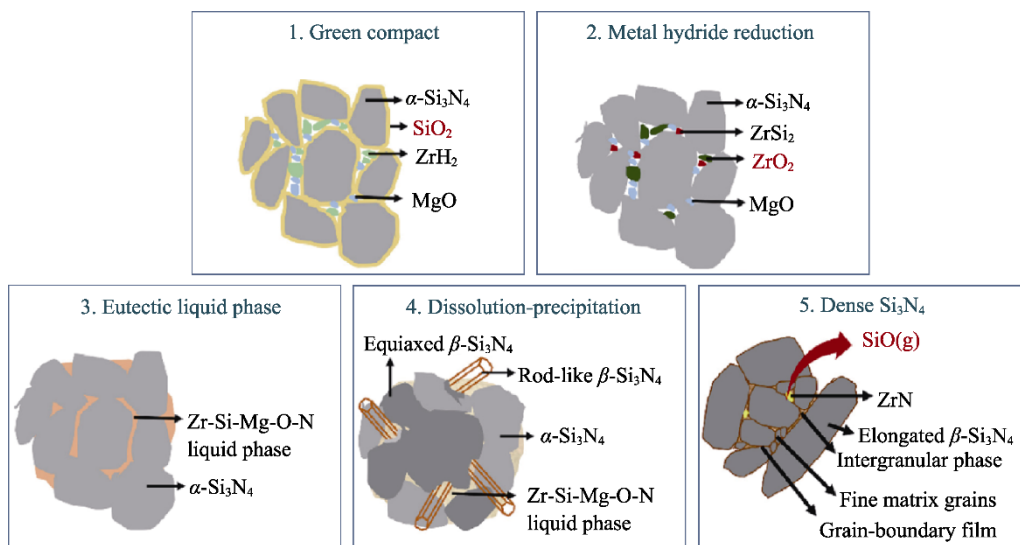


图 11 烧结助剂 ZrH₂ 在 Si₃N₄ 陶瓷烧结中的作用机理示意图^[76]
 Fig. 11 Schematic diagram of the mechanism of sintering additive ZrH₂ in the sintering of Si₃N₄ ceramics^[76]

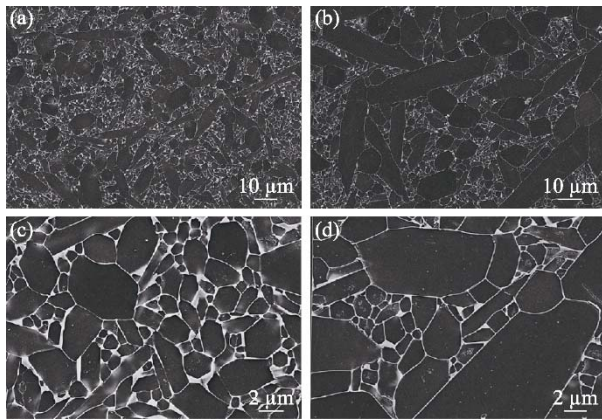


图 12 添加碳对 Si_3N_4 陶瓷微结构的影响^[67]

Fig. 12 Effect of carbon addition on the microstructure of Si_3N_4 ceramics^[67]

(a, b) Low-magnification images of (a) SN and (b) SNC; (c, d) High-magnification images of (c) SN and (d) SNC. SN: Carbon free; SNC: Containing carbon

更少的玻璃相含量和更充分的晶粒与晶粒之间的接触, 热导率最高达 $116.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。此外, 该团队还通过添加少量硅粉, 借助两步气压烧结和新的硅热还原反应制备了具有明显双峰状微结构的 Si_3N_4 陶瓷, 与不添加硅粉相比, 热导率由 90.03 提升至 $104.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 断裂韧性由 8.56 提升至 $9.91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。^[73]

Li 等^[67]采用 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为烧结助剂, 通过添加摩尔分数 5% 的碳, 两步气压烧结制备了高热导率 Si_3N_4 陶瓷。在第一步烧结中碳热还原反应促进了氧的消除, 在增加第二相 N/O 原子比的同时, 增大了 $\beta/(\alpha+\beta)$ 相的比例和棒状 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的尺寸; 再经过第二步烧结形成了更为突出的双峰状微结构 (图 12)。添加的碳使 Si_3N_4 陶瓷的热导率由 102 提升至 $128 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 提高了 $\sim 25.5\%$ 。

2.3 其它非氧化物烧结助剂

制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷的其它种类的非氧化物烧结助剂主要包括硅化物^[65,71]、氟化物^[60,64,88-89]、硼化物^[69]和碳化物^[70,78]等, 硅化物和氟化物为典型代表。中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[65]采用 $\text{ZrSi}_2\text{-MgO}$ 烧结助剂制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷, ZrSi_2 与 Si_3N_4 表面的 SiO_2 反应生成 ZrO_2 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒, 其中新生成的 ZrO_2 与 MgO 和 Si_3N_4 形成 Si-Zr-Mg-O-N 液相促进了 Si_3N_4 的致密化; 而原位生成的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒作为晶种则促进了晶粒的异常长大。最终, 添加 ZrSi_2 相较于添加 ZrO_2 的热导率由 84.58 提升至 $113.91 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。但由于晶粒异常长大, 以及薄的晶界膜和 Si_3N_4 晶粒之间的连接较强, 添加 ZrSi_2 的样品力学性能较差, 弯曲强度仅有 519 MPa , 断裂韧性为 $6.27 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。随后该团队采

用二元非氧化物烧结助剂 $\text{ZrSi}_2\text{-MgSiN}_2$, 通过形成“缺氧-富氮”的液相, 进一步制备了热导率达 $117.32 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷, 比采用 $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 烧结助剂的样品提升了 32% 。^[71]

山东理工大学团队^[88]研究了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$, $\text{YF}_3\text{-MgO}$ 和 $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ 四种复合助剂对气压烧结 Si_3N_4 陶瓷晶粒生长动力学、力学性能和热导率的影响。研究发现 YF_3 与 SiO_2 反应生成 SiF_4 气体, 可以减少 SiO_2 含量, 增加 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的比例, 从而有助于提升热导率。另外, 借助经典的 LSW 理论和 Arrhenius 公式研究了 Si_3N_4 晶粒生长动力学, 计算得到晶粒生成指数 (n) 和生长活化能 (Q)。如图 13 所示, 添加 $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ 时, $n=2.6$, $Q=(587.94\pm 15.35) \text{ kJ/mol}$, 明显低于添加 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 时的 ($n=3.4$, $Q=(702.66\pm 11.26) \text{ kJ/mol}$)。因此, 添加二元氟化物的 Si_3N_4 样品表现出更优的综合性能, 热导率为 $69 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度为 751 MPa , 断裂韧性为 $8.75 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

2.4 三元复合烧结助剂

使用非氧化物代替氧化物作为烧结助剂可以减少液相中的氧含量, 从而降低 Si_3N_4 的晶格氧含量, 但液相中 N/O 原子比增大会在一定程度上抑制致密化, 往往需要通过升高烧结温度或延长保温时间加以解决, 这无疑会增加制备成本, 同时晶粒异常长大也会危害力学性能。因此, 研究人员试图通过低温低压或低温无压烧结来低成本制备热学和力学性能兼顾的 Si_3N_4 陶瓷, 使用三元烧结助剂成为关注的重点。

Kumar 等^[90]对比研究了 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ 两种三元氧化物烧结助剂对无压烧结 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响。1650 °C 无压烧结 1 h 后, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ 助剂促进了 $\alpha\rightarrow\beta$ 相转变, 但制备陶瓷的热导率较低, 仅为 $33.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 而

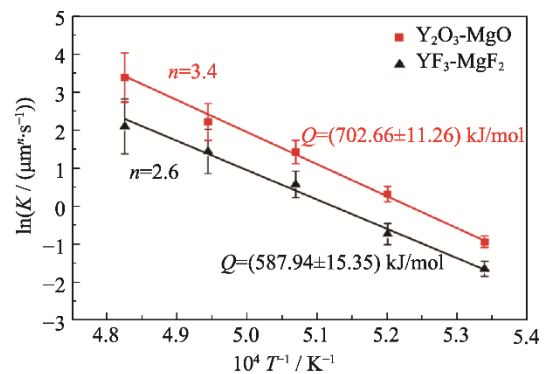


图 13 含 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ 烧结助剂 Si_3N_4 样品的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒生长动力学研究^[88]

Fig. 13 Kinetic analysis of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grain growth in Si_3N_4 samples with $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ additives^[88]

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ 助剂促进了晶粒的生长, 制备陶瓷的热导率提升至 $\sim 50 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 验证了三元烧结助剂低温无压烧结制备较高热导率 Si_3N_4 陶瓷的可行性。中国科学院上海硅酸盐研究所团队^[66]发现 $\text{TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 烧结助剂与 Si_3N_4 颗粒表面的 SiO_2 反应形成的低熔点液相可以促进 Si_3N_4 的致密化, 1810 °C 无压烧结 2 h 后, 陶瓷弯曲强度为 756 MPa, 断裂韧性为 $7.69 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 当保温时长延长至 4 h 并退火热处理后, 最优陶瓷热导率达 $74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

广东工业大学研究团队^[91]对比了 $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ 两种烧结助剂体系对反应烧结-重烧结 Si_3N_4 陶瓷(SRBSN)的氮化率、致密化和热导率的影响。研究发现 1400 °C 氮化 2 h 后, 两种助剂体系都完全氮化, 但经过高温重烧结后, $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ 助剂体系会抑制致密化, 而 $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ 助剂体系经过 1835 °C 无压烧结 4 h 后促进了致密化, 相对密度达 99.5%, 热导率达 $66.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表明同时使用氮化催化剂和烧结助剂可以低成本制备 Si_3N_4 陶瓷。进一步地, 该团队选择 $\text{ZrO}_2\text{+Gd}_2\text{O}_3\text{+MgO}$ 为烧结助剂, 研究了 Si 粉添加量对 SRBSN 力学性能和热导率的影响, 经过 1400 °C 氮化 2 h 和 1800 °C 无压烧结 2 h 后, 添加摩尔分数 25% Si 粉的样品热导率约 $60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度为 924 MPa, 断裂韧性为 $10.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 低成本制备了具有优异综合性能的 Si_3N_4 陶瓷^[92]。

3 高热导率 Si_3N_4 陶瓷的烧结工艺

制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷的烧结工艺主要有热压(Hot-pressed, HP)烧结、放电等离子体烧结(Spark plasma sintering, SPS)、热等静压烧结(Hot isostatic pressing, HIP)、气压烧结(Gas-pressure sintering, GPS)和反应烧结-重烧结 Si_3N_4 (Sintering of reaction bonded silicon nitride, SRBSN)等。考虑到批量化

烧结制备和后续加工的成本, 商业化制备功率模块封装用 Si_3N_4 陶瓷基板通常采用 SRBSN 和 GPS 工艺。

3.1 反应烧结-重烧结 Si_3N_4 工艺

氧杂质含量是影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的最主要因素, 即使是最高纯的商业 Si_3N_4 粉也含有质量分数超过 1% 的氧杂质, 而得益于现代半导体产业的进步, 高纯 Si 粉的氧杂质和金属杂质含量明显低于 Si_3N_4 粉。受此启发, 日本产业技术综合研究所团队采用高纯 Si 粉为起始原料, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 为烧结助剂, 通过发展改进 SRBSN 工艺(M-SRBSN), 制得热导率高达 $182 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的 Si_3N_4 陶瓷, 至今未被超越^[5]。该团队首先将使用高纯 Si 粉为原料通过反应烧结-重烧结制备的 Si_3N_4 陶瓷(SRBSN), 与使用 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉为原料通过传统气压烧结制备的 Si_3N_4 陶瓷(Sintering of silicon nitride, SSN)进行比较(图 14(a)), SRBSN 在 1900 °C 烧结 3, 6, 12, 24, 48 h 后热导率分别为 100, 105, 117, 133 和 $142 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而 SSN 仅分别为 87, 91, 96, 103 和 $111 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, SRBSN 工艺在制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷方面表现出更大的优势。之后通过在 1400 °C 氮化 4 h 过程中使用更具还原性的气氛, 有效提升反应烧结 Si_3N_4 (RBSN)中的 β 相比例, 再经过 1900 °C 烧结 3, 6, 12 和 24 h 后, M-SRBSN 的热导率进一步提升至 109, 125, 146 和 $154 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。最后在 1900 °C 烧结 60 h+ $0.2 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 降温退火处理, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒尺寸进一步增大, 晶格氧含量下降, 晶间相占比降低, Si_3N_4 陶瓷热导率提升至 $177 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[16,93]。

图 14(b)为不同烧结助剂和烧结工艺制备 Si_3N_4 陶瓷的热导率及其对应的晶格氧含量, M-SRBSN 的晶格氧含量更低, 相应的热导率更高。图 14(c)为 Si_3N_4 样品热导率与弯曲强度的对应关系, 对于相同水平的热导率, M-SRBSN 表现出更高的弯曲强度, 但当热导率超过 $110 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 后, 弯曲强度还是出

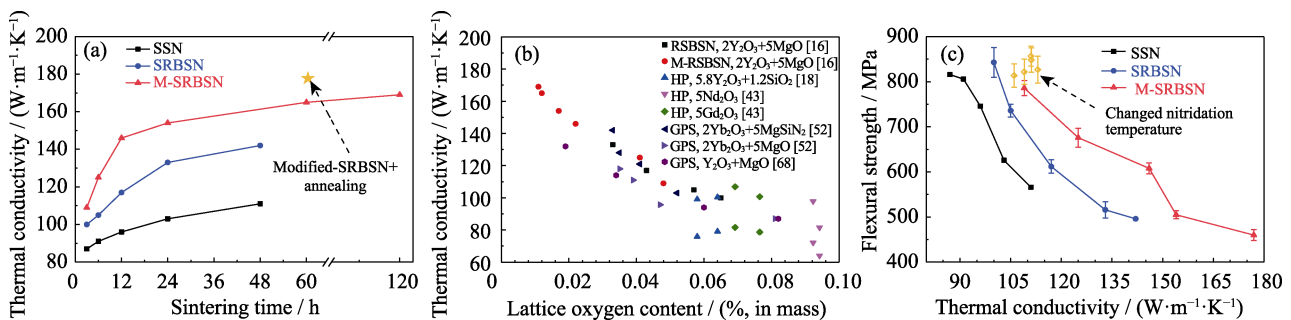


图 14 不同烧结工艺制备 Si_3N_4 陶瓷热导率和(a)烧结时间, (b)晶格氧含量, 与(c)弯曲强度之间的关系^[16, 93, 94]

Fig. 14 Relationships between thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics prepared by different sintering processes and (a) sintering time, (b) lattice oxygen content and (c) flexural strength^[16,93,94]

现了快速下降。为解决这一问题, 研究人员将氮化温度提高到 $>1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 同时将高温重烧结从 $1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降为 $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 成功制备了热导率 $>110\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度约 850 MPa 的高强高热导 Si_3N_4 陶瓷(图 14(c))^[94]。

3.2 气压烧结工艺

改进 GPS 工艺也是提高 Si_3N_4 陶瓷热导率的有效方式。Zhu 等^[95]使用 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 烧结助剂, 通过改变样品的数目以及埋入 BN 粉床中的比例, 研究了 4 种埋粉条件对 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响(图 15)。发现埋粉条件不会影响致密化, 但对质量损失有明显影响, 且热导率随质量损失的增加而增大, 这主要是由于增加质量损失有助于晶格氧通过反应式(2)以 SiO 气体的形式移除。图 15(c, d)所示的两种埋粉条件更有利于 SiO 气体挥发, 因此质量损失更大, 热导率更高, 最高达 $117\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。清华大学研究

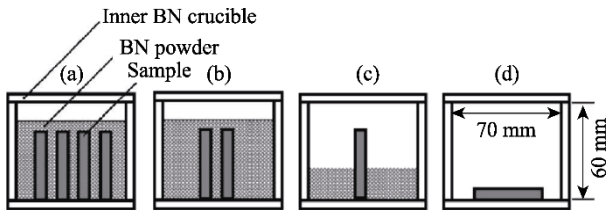
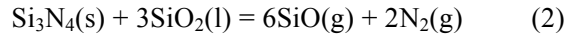


图 15 四种不同埋粉方式示意图^[95]

Fig. 15 Schematic diagram of the four different embedding conditions^[95]

团队^[96]在后烧结热处理 Si_3N_4 样品过程中, 使用 $\text{C/Si}_3\text{N}_4$ 粉床来代替传统的 $\text{BN/Si}_3\text{N}_4$ 粉床, 在不明显影响密度和弯曲强度的前提下有效消除了晶界相, 得到了热导率为 $123\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度为 986 MPa 的 Si_3N_4 陶瓷。



西安交通大学研究团队^[97]通过研究预烧结温度对液相烧结过程颗粒重排和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变的影响, 开发了一种制备高强高热导 Si_3N_4 陶瓷的新型两步气压烧结方法。当预烧结温度过低($1500\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, 由于液相黏度过高, 颗粒重排不够充分; 当预烧结温度过高(1550 或 $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$)时, $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变过快形成的细长 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒造成一定的空间位阻效应, 经第二步高温($1850\text{ }^{\circ}\text{C}$)烧结后均不能实现完全致密化(图 16(a~e))。而当预烧结温度为 $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 得益于优化的颗粒重排和合适的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相转变速率, Si_3N_4 陶瓷在 $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 第二步高温烧结后几乎完全致密, 形成了突出的双峰状微结构(图 16(b)), 同时获得了最佳的综合性能, 热导率为 $79.42\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 弯曲强度为 801 MPa 。

为满足第三代半导体芯片封装对陶瓷基板的性能要求, 制备兼顾力学和热学性能的高强高热导 Si_3N_4 陶瓷, 在今后很长一段时间内都将是研究关注的重点。图 17 总结了不同烧结方法和烧结助剂制备 Si_3N_4 陶瓷的热导率、弯曲强度和断裂韧性。已

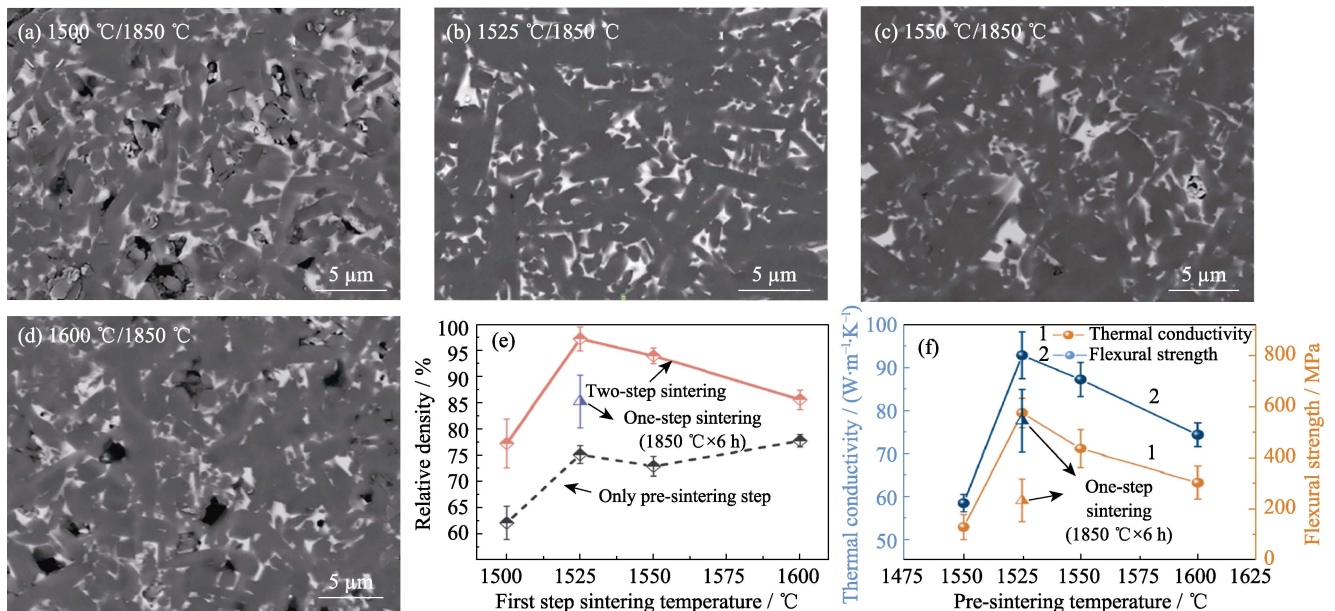
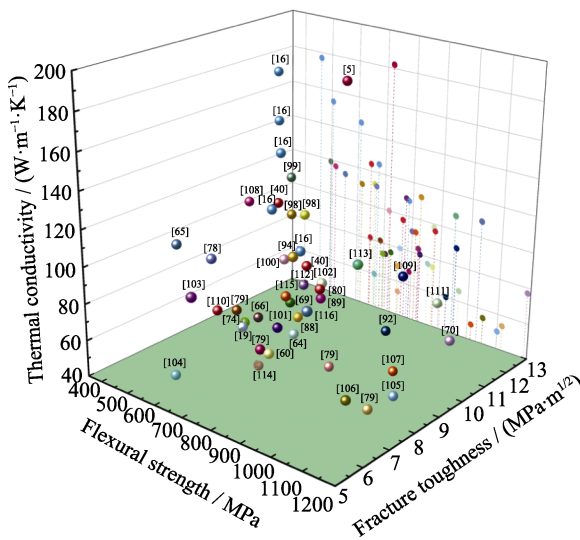


图 16 不同预烧结温度对两步烧结后 Si_3N_4 微结构的影响((a) $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 (d) $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$);

(e) 预烧结和两步烧结后 Si_3N_4 样品的相对密度; (f) 两步烧结后 Si_3N_4 的热导率和弯曲强度^[97]

Fig. 16 Effect of different pre-sintering temperature on the microstructure of Si_3N_4 after two-step sintering((a) $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $1525\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ and (d) $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$), (e) relative density of Si_3N_4 samples after pre-sintering and two-step sintering, and (f) thermal conductivity and flexural strength of Si_3N_4 samples after two-step sintering^[97]



- [98] GPS, $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [98] GPS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [99] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [16] M-SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [100] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [19] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [101] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [5] M-SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [94] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [60] HP, YF_3+MgO
 [65] GPS, ZrSi_2+MgO
 [69] HP, LaB_6+MgO
 [70] HP, $\text{YB}_2\text{C}_2+\text{MgO}$
 [102] GPS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [103] SRBSN, $(\text{Y}_{0.96}\text{Eu}_{0.04})_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [92] SRBSN, $\text{ZrO}_2+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [104] PLS, TiO_2+MgO
 [64] SPS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgF}_2$
 [105] HP, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [66] PLS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{TiO}_2$
 [106] HP, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [107] SPS, $\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$
 [108] GPS+annealing, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [109] SRBSN, $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [74] PSRBSN, $\text{Eu}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [110] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [111] SRBSN, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [88] GPS, YF_3+MgF_2
 [112] GPS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [113] HP+annealing, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\text{Nb}$
 [78] GPS, $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2+\text{MgO}$
 [114] GPS, $\text{Er}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [89] GPS, YF_3+MgF_2
 [115] GPS, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$
 [116] GPS, $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{MgO}+\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ seeds
 [79] HP, $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [79] HP+annealing, $\text{Nd}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [79] HP, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [79] HP+annealing, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$
 [80] GPS, $\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{MgSiN}_2$

图 17 不同烧结方法和烧结助剂制备 Si_3N_4 陶瓷的热导率、弯曲强度和断裂韧性

Fig. 17 Thermal conductivity, bending strength and fracture toughness of Si_3N_4 ceramics prepared by different sintering methods and additives
 Numbers in the chart represent relevant references

经成功实现同时达到高热导率 ($>150 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 和高韧性 ($>10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)^[5], 但热导率和弯曲强度相反的变化趋势仍未解决, 需要在尽可能少牺牲 Si_3N_4 陶瓷弯曲强度的基础上进一步提升其热导率。

4 Si_3N_4 陶瓷基板的介电击穿强度与覆铜后的性能评价

当 Si_3N_4 陶瓷用作功率模块封装陶瓷基板材料时, 其电绝缘性和覆铜后陶瓷基板的稳定性对功率模块正常运行具有重要影响^[7,24-25]。日本产业技术综合研究所团队在制得高热导率 Si_3N_4 陶瓷后, 开展了一系列针对 Si_3N_4 陶瓷基板介电击穿强度 (DBS) 与覆铜后性能评价的研究。

4.1 Si_3N_4 陶瓷基板的介电击穿强度

绝缘体被介电击穿后会在内部形成导电通道, 从而失去电绝缘。介电击穿强度 (DBS) 定义为厚度方向上单位长度样品的击穿电压。Matsunaga 等^[20] 研究了平均晶粒尺寸为 1.28 和 2.84 μm 的两种 Si_3N_4 陶瓷, 厚度为 0.25, 0.32 和 0.64 mm 时的 DBS。研究发现厚度相同时, 晶粒尺寸较小的 Si_3N_4 样品 DBS 更高。为了更好地发挥功率模块性能, 通常需要更薄的陶瓷基板, 因此 Nakashima 等^[21] 研究了 0.285~0.015 mm 厚度范围的 Si_3N_4 陶瓷样品的 DBS。随着基板厚度减小, DBS 从 36.38 增大到 103.8 kV/mm; 而当 Si_3N_4 样品的厚度仅为 0.015 mm 时, 也获得了非常高的介电击穿电压 (1.5 kV)。

有关氧化铝 DBS 的研究表明, 样品的孔隙率、晶粒尺寸、结晶相和晶界等微结构因素都对 DBS 有

影响, 并且介电材料的 DBS (E_{bd}) 与样品厚度 (d) 之间满足式 (3) 的关系。Nakashima 等^[117] 通过改变 SRBSN 工艺 1850 $^{\circ}\text{C}$ 重烧结的时长 (1, 3, 6, 12, 24 和 48 h), 制备了不同孔隙率和晶粒尺寸的 Si_3N_4 陶瓷, 研究了微结构因素对 4 种不同厚度 (0.30, 0.20, 0.10 和 0.05 mm) Si_3N_4 基板 DBS 的影响。当重烧结时长为 1, 3 和 6 h 时, Si_3N_4 基板的 DBS 与厚度 (d) 的 N 次方满足式 (3) 的关系 (式中 A 为常数, 取决于材料的种类和结构), 对应的 N 分别为 0.28, 0.41 和 0.49 (图 18(a-c)), 这主要是 N 的变化与基板的孔隙率相关。当烧结时长从 1 到 6 h 时, 孔隙率从 5.4% 降至 0.5%。当烧结时长 >6 h 时, 实现了完全致密, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的平均尺寸随烧结时间延长而增加, 此时 Si_3N_4 基板厚度与 DBS 不满足式 (3) 的关系 (图 18(d-f)), 而是表现出 DBS 随最大晶粒尺寸与基板厚度比值的增加而下降的趋势。图 19 对此结果进行了解释, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒与晶界相之间的界面存在高密度的悬空键, 这种界面可能是导致介电击穿的严重缺陷。基板厚度方向的晶粒数目多时 (晶粒尺寸小), 介电击穿的路径更为曲折, DBS 更大, 反之则反。

$$E_{\text{bd}} = \frac{A}{d^N} \quad (3)$$

4.2 覆铜 Si_3N_4 陶瓷基板的性能评价

Si_3N_4 陶瓷基板应用于功率模块封装材料时, 其两面都需要与 Cu 相结合形成覆铜的金属化陶瓷基板, 其中一面作为导体电路, 另一面减小与散热器之间界面热阻。在功率模块运行过程中, 覆铜陶瓷基板靠近半导体设备的热端与靠近散热器的冷端之间温差很大, 由于陶瓷与金属的热膨胀系数不匹配,

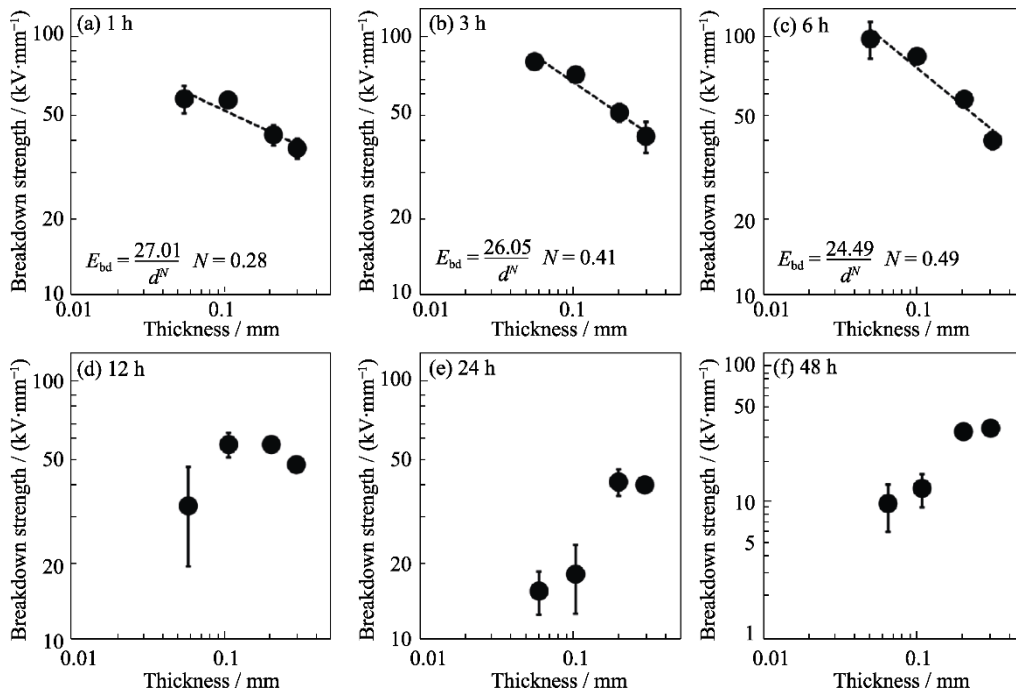


图 18 基板厚度对烧结(a)1, (b)3, (c)6, (d)12, (e)24 和(f)48 h 的 Si_3N_4 陶瓷介电击穿强度(DBS)的影响^[117]
Fig. 18 Effect of substrate thickness on the dielectric breakdown strength (DBS) of Si_3N_4 ceramics sintered for (a) 1, (b) 3, (c) 6, (d) 12, (e) 24, and (f) 48 h^[117]

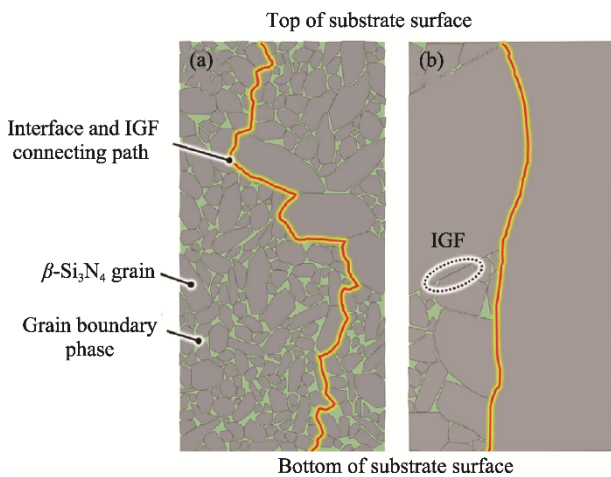


图 19 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒与晶界相/晶间玻璃薄膜(IGFs)之间界面的连接路径示意图^[117]

Fig. 19 Schematic images of the connecting path for the interface between $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ grain and grain boundary phases/intergranular glassy films (IGFs) in the substrates which have (a) smaller and (b) larger ratio of grain size to substrate thickness^[117]

大的温差将产生大的热应力, 这对覆铜陶瓷基板的力学和热稳定性提出了更高要求, 因此需要测试覆铜后 Si_3N_4 陶瓷基板的性能, 以评价其在功率模块运行过程中的可靠性。

Miyazaki 等^[118]测试了-40 到 250 °C 热循环对 4 种覆铜 Si_3N_4 陶瓷基板力学和热学性能的影响(表 2), 并与覆铜 AlN 陶瓷基板进行比较。通过声学扫描显

微镜(Acoustic scanning microscope, ASM)观察, 覆铜 Si_3N_4 基板即使经历 1000 次热循环测试也没有出现 Cu 层脱落现象, 其中高热导率和高韧性的 SN-1 覆铜基板表现最优, 整个热循环测试过程都没有裂纹产生(图 20(a~d)); 而覆铜 AlN 陶瓷基板仅热循环 50 次后就出现严重的 Cu 层脱落现象。图 20(e)为覆铜陶瓷基板热循环测试后剩余强度与起始强度比值随热循环次数的变化, SN-1 覆铜基板经历 1000 次热循环后强度也没有出现明显改变; 而其余覆铜陶瓷基板的强度随热循环次数增加均出现不同程度的下降。为探究 SN-1 覆铜基板抗热疲劳性能优异的原因, 进一步研究了热循环 10 次后剩余强度与起始强度比率和断裂韧性之间的关系(图 20(f)), 陶瓷

表 2 用于热循环测试的 Si_3N_4 陶瓷基板和 AlN 陶瓷基板的力学和热学性能^[118]

Table 2 Mechanical and thermal properties of Si_3N_4 ceramic substrates and AlN ceramic substrates for thermal cycle testing^[118]

Ceramic substrate (Material code)	Flexural strength/MPa	Fracture toughness/($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Si_3N_4 (SN-1)	669±29	10.5±0.2	140
Si_3N_4 (SN-2)	909±303	5.2±0.2	21
Si_3N_4 (SN-3)	977±79	5.5±0.1	—
Si_3N_4 (SN-4)	604±25	8.0±0.4	90
AlN	461±62	3.2±0.2	180

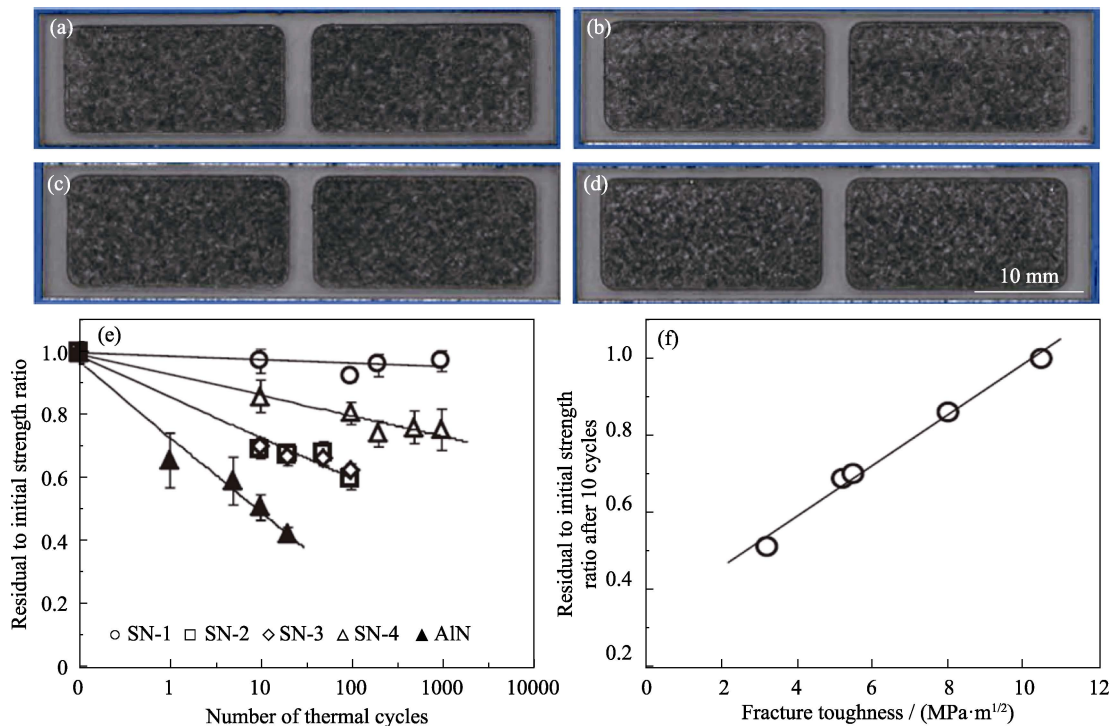


图 20 SN-1 覆铜基板不同热循环次数后的照片((a)10 次, (b)100 次, (c)200 次和(d)1000 次); (e)陶瓷覆铜基板剩余/起始强度比随热循环次数的变化; (f)10 次热循环后 Si_3N_4 覆铜基板的剩余强度/初始强度比与断裂韧性的关系^[118]

Fig. 20 Images of the SN-1 coppered substrate after different thermal cycles ((a) 10 cycles, (b) 100 cycles, (c) 200 cycles, and (d) 1000 cycles), (e) plots of residual to initial strength ratio vs. thermal cycle number of the coppered substrates, and (f) relationship between residual to initial strength ratio and fracture toughness of the Si_3N_4 coppered substrates after 10 cycles^[118]

基板的抗热疲劳能力随断裂韧性的增加而线性增加, 表明陶瓷基板抵抗裂纹扩展能力是影响抗热疲劳性能的重要因素^[119-120]。以上结果说明, 高热导率和高韧性的 Si_3N_4 更适合作为功率模块的覆铜陶瓷基板材料。

5 总结与展望

高强高热导 Si_3N_4 是最具潜力的第三代半导体陶瓷基板材料。本文从影响 Si_3N_4 陶瓷热导率的因素入手, 系统综述了通过选择有效的烧结助剂、改进 SRBSN 工艺和 GPS 工艺在制备高热导率 Si_3N_4 陶瓷方面的研究进展, 最后还介绍了 Si_3N_4 基板的介电击穿强度以及覆铜后的性能评价。历经近 30 年的研究, 高强高热导 Si_3N_4 陶瓷取得了很大的突破, 但距离大规模商业化应用仍有一定差距。未来的研究方向包括:

1) 加强对 Si_3N_4 陶瓷烧结过程的研究。当前都是通过组分配方法选择和烧结工艺优化来提高 Si_3N_4 陶瓷的热导率, 缺少对烧结过程中晶粒生长和晶格氧移除的动力学和热力学方面的研究。加强对整个烧结过程的控制, 从本质上理解微结构与热学和力学性能之间的关系, 有望更精确有效地调控 Si_3N_4 陶瓷性能。

2) 降低高强高热导 Si_3N_4 陶瓷基板的制备成本。成本高仍是限制 Si_3N_4 陶瓷基板大规模商业化应用

的最大障碍, 随着光伏产业的发展, 高纯 Si 粉的制备成本不断下降, 因此改进 SRBSN 方法以低成本制备高强高热导 Si_3N_4 陶瓷具有很大优势。同时, 探索稳定高效的非氧化物烧结助剂, 以制备热学与力学性能兼顾的 Si_3N_4 陶瓷仍是研究者关注的重点。

3) 完善对包含 Si_3N_4 陶瓷基板在内的第三代半导体功率模块整体的性能评价。功率模块由金属化陶瓷基板、半导体器件、母材和散热金属粘合而成, 最后用树脂密封。未来除了提高 Si_3N_4 陶瓷基板的性能外, 还应加强对 Si_3N_4 陶瓷基板与其它部件结合作为整体使用时的可靠性评价。

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.
- [2] CABELLO M, SOLER V, RIUS G, *et al.* Advanced processing for mobility improvement in 4H-SiC MOSFETs: a review. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, **78**: 22.
- [3] BUTTAY C, PLANSON D, ALLARD B, *et al.* State of the art of high temperature power electronics. *Materials Science and Engineering: B*, 2011, **176**(4): 283.
- [4] EDDY C R, GASKILL D K. Silicon carbide as a platform for power electronics. *Science*, 2009, **324**(5933): 1398.
- [5] MURAYAMA N, HIRAO K, SANDO M, *et al.* High-temperature

- electro-ceramics and their application to SiC power modules. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 3523.
- [6] OKUMURA H. Present status and future prospect of widegap semiconductor high-power devices. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2006, **45(10A)**: 7565.
- [7] HIRAO K, ZHOU Y, MIYAZAKI H. 3-Substrate. Wide bandgap power semiconductor packaging. Woodhead Publishing, 2018: 81.
- [8] KITAYAMA M. High thermal conductivity ceramics. Encyclopedia of materials: technical ceramics and glasses. Oxford: Elsevier, **2021**: 165.
- [9] FUKUDA S, SHIMADA K, IZU N, *et al.* Crack generation in electroless nickel plating layers on copper-metallized silicon nitride substrates during thermal cycling. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, **28(11)**: 8278.
- [10] RILEY F L. Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(2)**: 245.
- [11] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si₃N₄ ceramics through improved processing. *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. 1995: 475.
- [12] KRSTIC Z, KRSTIC V D. Silicon nitride: the engineering material of the future. *Journal of Materials Science*, 2012, **47(2)**: 535.
- [13] HIRAO K, WATARI K, HAYASHI H, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramic. *MRS Bulletin*, 2001, **26(6)**: 451.
- [14] HIRAO K, ZHOU Y, HYUGA H, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2012, **49(4)**: 380.
- [15] WATARI K. High thermal conductivity non-oxide ceramics. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2001, **109(1)**: S7.
- [16] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity. *Advanced Materials*, 2011, **23(39)**: 4563.
- [17] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, *et al.* Oxygen content in β -Si₃N₄ crystal lattice. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3263.
- [18] KITAYAMA M, HIRAO K, TSUGE A, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: II, effect of lattice oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83(8)**: 1985.
- [19] KUSANO D, NODA Y, SHIBASAKI H, *et al.* Effects of impurity iron content on characteristics of sintered reaction-bonded silicon nitride. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, **10(4)**: 690.
- [20] MATSUNAGA C, ZHOU Y, KUSANO D, *et al.* Dielectric breakdown of silicon nitride substrates with various thicknesses. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2018, **126(9)**: 693.
- [21] NAKASHIMA Y, HYUGA H, HIRAO K, *et al.* Thickness dependence of dielectric breakdown strength for silicon nitride substrate. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2021, **129(12)**: 761.
- [22] FUKUDA S, SHIMADA K, IZU N, *et al.* Relationship between the thermal stress and structures of thermal-cycling-induced cracks in electroless nickel plating on metallized substrates. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30(6)**: 5820.
- [23] MIYAZAKI H, HIRAO K, HYUGA H. Round-robin exercise on the three- and four-point flexural strength of thin ceramic plates for power modules. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, **16(6)**: 2121.
- [24] WAKASUGI N, CHEN C, HIRAO K, *et al.* Thermal evaluation of metallized ceramic substrates for use in next-generation power modules toward international standardization. 2020 IEEE 8th Electronics System-Integration Technology Conference (ESTC), 2020.
- [25] HIRAO K, ZHOU Y, HYUGA H, *et al.* Evaluation of thermal resistance for metallized ceramic substrates using a microheater chip. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2021, **19(1)**: 232.
- [26] SLACK G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1973, **34(2)**: 321.
- [27] SLACK G A, TANZILLI R A, POHL R O, *et al.* The intrinsic thermal conductivity of AlN. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1987, **48(7)**: 641.
- [28] TAKEDA Y. Development of high-thermal-conductivity SiC ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, 1988, **67(12)**: 1961.
- [29] NAKANO H, WATARI K, HAYASHI H, *et al.* Microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, **85(12)**: 3093.
- [30] HAMPSHIRE S, PARK H K, THOMPSON D P, *et al.* α -Sialon ceramics. *Nature*, 1978, **274(5674)**: 880.
- [31] KRÄMER M, WITTMÜSS D, KÜPPERS H, *et al.* Relations between crystal structure and growth morphology of β -Si₃N₄. *Journal of Crystal Growth*, 1994, **140(1)**: 157.
- [32] THOMAS A, MÜLLER G. Determination of the concentration of oxygen dissolved in the AlN lattice by hot gas extraction from AlN ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, **8(1)**: 11.
- [33] HIROSAKI N, OKAMOTO Y, ANDO M, *et al.* Thermal conductivity of gas-pressure-sintered silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, **79(11)**: 2878.
- [34] HIROSAKI N, OKAMOTO Y, ANDO M, *et al.* Effect of grain growth on the thermal conductivity of silicon nitride. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1996, **104(1205)**: 49.
- [35] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: I, effects of various microstructural factors. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82(11)**: 3105.
- [36] PRIEST H F, BURNS F C, PRIEST G L, *et al.* Oxygen content of alpha silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 1973, **56(7)**: 395.
- [37] PEUCKERT M, GREIL P. Oxygen distribution in silicon nitride powders. *Journal of Materials Science*, 1987, **22**: 3717.
- [38] KIJIMA K, KATO K, INOUE Z, *et al.* Oxygen content of α -Si₃N₄ single crystals. *Journal of Materials Science*, 1975, **10(2)**: 362.
- [39] HIROSAKI N, OKADA A, MATOBA K. Sintering of Si₃N₄ with the addition of rare-earth-oxides. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, **71(3)**: C144.
- [40] KITAYAMA M, HIRAO K, KANZAKI S. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si₃N₄. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89(8)**: 2612.
- [41] 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 RE₂O₃+MgO additives: RE=La, Gd, and Lu. *Journal of the American Ceramic Society*, 2008, **91(7)**: 2328.
- [42] BECHER P F, SHIBATA N, PAINTER G S, *et al.* Observations on the influence of secondary Me oxide additives (Me=Si, Al, Mg) on the microstructural evolution and mechanical behavior of silicon nitride ceramics containing RE₂O₃ (RE=La, Gd, Lu). *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93(2)**: 570.
- [43] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, *et al.* Thermal conductivity of β -Si₃N₄: 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.
- [44] YOKOTA H, YAMADA S, IBUKIYAMA M. Effect of large β -Si₃N₄ particles on the thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23(8)**: 1175.
- [45] YOKOTA H, IBUKIYAMA M. Effect of lattice impurities on the thermal conductivity of β -Si₃N₄. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23(1)**: 55.
- [46] YOKOTA H, ABE H, IBUKIYAMA M. Effect of lattice defects

- on the thermal conductivity of β -Si₃N₄. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(10): 1751.
- [47] YOKOTA H, IBUKIYAMA M. Effect of the addition of β -Si₃N₄ nuclei on the thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**(8): 1183.
- [48] YOKOTA H, IBUKIYAMA M. Microstructure tailoring for high thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(1): 197.
- [49] NEGITA K. Effective sintering aids for Si₃N₄ ceramics. *Journal of Materials Science Letters*, 1985, **4**(6): 755.
- [50] OKAMOTO Y, HIROSAKI N, ANDO M, *et al.* Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride. *Journal of Materials Research*, 1998, **13**(12): 3473.
- [51] HIROSAKI N, OKAMOTO Y, MUNAKATA F, *et al.* Effect of seeding on the thermal conductivity of self-reinforced silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, **19**(12): 2183.
- [52] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, *et al.* MgSiN₂ addition as a means of increasing the thermal conductivity of β -silicon nitride. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(12): 3060.
- [53] YE J, OKADA A. Microthermal analysis of heat conduction in silicon nitrides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2003, **86**(8): 1365.
- [54] ZHU X, ZHOU Y, HIRAO K, *et al.* Processing and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitride. I: effect of Si powder characteristics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(11): 3331.
- [55] ZHOU Y, ZHU X, HIRAO K, *et al.* Sintered reaction-bonded silicon nitride with high thermal conductivity and high strength. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2008, **5**(2): 119.
- [56] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, *et al.* Effect of MgSiN₂ addition on gas pressure sintering and thermal conductivity of silicon nitride with Y₂O₃. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, **116**(1354): 706.
- [57] PENG G H, LIANG M, LIANG Z H, *et al.* Spark plasma sintered silicon nitride ceramics with high thermal conductivity using MgSiN₂ as additives. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, **92**(9): 2122.
- [58] ZHU X, ZHOU Y, HIRAO K, *et al.* Potential use of only Yb₂O₃ in producing dense Si₃N₄ ceramics with high thermal conductivity by gas pressure sintering. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2010, **11**(6): 065001.
- [59] 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 Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42**(15): 17466.
- [60] LIANG H, ZENG Y, ZUO K, *et al.* Mechanical properties and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics with YF₃ and MgO as sintering additives. *Ceramics International*, 2016, **42**(14): 15679.
- [61] KIM J M, KO S I, KIM H N, *et al.* Effects of microstructure and intergranular glassy phases on thermal conductivity of silicon nitride. *Ceramics International*, 2017, **43**(7): 5441.
- [62] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* Effects of yttria and magnesia on densification and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitrides. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **102**(4): 1579.
- [63] LI Y, KIM H N, WU H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic with the addition of Y₂Si₄N₆C. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101**(9): 4128.
- [64] YANG C, LIU Q, ZHANG B, *et al.* Effect of MgF₂ addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2019, **45**(10): 12757.
- [65] WANG W, YAO D, CHEN H, *et al.* ZrSi₂-MgO as novel additives for high thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, **103**(3): 2090.
- [66] DUAN Y, ZHANG J, LI X, *et al.* High thermal conductivity silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with ternary sintering additives. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2019, **16**(4): 1399.
- [67] LI Y, KIM H N, WU H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramic by addition of a small amount of carbon. *Journal of the European Ceramic Society*, 2019, **39**(2/3): 157.
- [68] LI Y, KIM H N, WU H, *et al.* Microstructure and thermal conductivity of gas-pressure-sintered Si₃N₄ ceramic: the effects of Y₂O₃ additive content. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(1): 274.
- [69] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* Effect of LaB₆ addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46**(11): 17776.
- [70] LIANG H, WANG W, ZUO K, *et al.* YB₂C₂: a new additive for fabricating Si₃N₄ ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity. *Ceramics International*, 2020, **46**(4): 5239.
- [71] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of the binary nonoxide additives on the densification behavior and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103**(10): 5891.
- [72] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Effect of *in-situ* formed Y₂O₃ by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(15): 5316.
- [73] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Novel silicothermic reduction method to obtain Si₃N₄ ceramics with enhanced thermal conductivity and fracture toughness. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41**(2): 1735.
- [74] WU L X, ZHU L L, YOU Y, *et al.* Fabrication and properties of pressure-sintered reaction-bonded Si₃N₄ ceramics with addition of Eu₂O₃-MgO-Y₂O₃. *Ceramics International*, 2021, **47**(1): 935.
- [75] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH₂ as a sintering additive. *Ceramics International*, 2021, **47**(4): 5631.
- [76] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Enhanced thermal conductivity in Si₃N₄ ceramics prepared by using ZrH₂ as an oxygen getter. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **855**: 157451.
- [77] WANG W D, CHEN H B, LI S S, *et al.* Preparation of silicon nitride with high thermal conductivity and high flexural strength using YbH₂-MgO as sintering additive. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(9): 959.
- [78] HUANG M, HUANG Y, OU J, *et al.* Effect of a new nonoxide additive Y₃Si₂C₂ on the thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19**(6): 3403.
- [79] FU S, YANG Z C, LI H H, *et al.* Mechanical properties and thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics with composite sintering additives. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(9): 947.
- [80] FU S, YANG Z, LI H, *et al.* Effects of Gd₂O₃ and MgSiN₂ sintering additives on the thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, **20**(3): 1855.
- [81] UCHIDA N, KOIZUMI M, SHIMADA M. Fabrication of Si₃N₄ ceramics with metal nitride additives by isostatic hot-pressing. *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, **68**(2): C-38.
- [82] ABE O. Sintering of silicon-nitride with alkaline-earth nitrides. *Ceramics International*, 1990, **16**(1): 53.
- [83] PENG G H, JIANG G J, ZHUANG H R, *et al.* A novel route for preparing MgSiN₂ powder by combustion synthesis. *Materials Science and Engineering: A*, 2005, **397**(1/2): 65.
- [84] 杨建辉, 陈义祥, 刘光华, 等. 自蔓延高温合成制备单相氮化

- 硅镁粉体. 硅酸盐学报, 2011, **39(2)**: 177.
- [85] YANG J H, QIU J F, LI J T. Preparation of single-phase magnesium silicon nitride powder by a two-step process. *Ceramics International*, 2011, **37(2)**: 673.
- [86] NAKASHIMA Y, OZEKI Y, ZHOU Y, *et al.* Synthesis of MgSiN₂ under 0.1 MPa of nitrogen pressure *via* combustion. *Ceramics International*, 2021, **47(22)**: 31383.
- [87] WANG W, YAO D, LIANG H, *et al.* Improved thermal conductivity of β -Si₃N₄ ceramics by lowering SiO₂/Y₂O₃ ratio using YH₂ as sintering additive. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, **103(10)**: 5567.
- [88] LIAO S, ZHOU L, JIANG C, *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics with binary fluoride sintering additives. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(14)**: 6971.
- [89] LIAO S, ZHUANG Y, WANG J, *et al.* Synergistic effect of binary fluoride sintering additives on the properties of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2022, **48(15)**: 21832.
- [90] KUMAR K, PARK Y J, KIM M J, *et al.* Influence of ternary oxide additives on thermal conductivity of pressureless sintered Si₃N₄. *Materials Letters*, 2022, **328**: 133189.
- [91] GUO W M, WU L X, MA T, *et al.* Rapid fabrication of Si₃N₄ ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, **36(16)**: 3919.
- [92] LI W, WU Y, HUANG R, *et al.* Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, **37(15)**: 4491.
- [93] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, *et al.* Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, **3(3)**: 221.
- [94] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, TANABE K, *et al.* Effects of nitridation temperature on properties of sintered reaction - bonded silicon nitride. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, **20(2)**: 1071.
- [95] ZHU X, SAKKA Y, ZHOU Y, *et al.* The effect of embedding conditions on the thermal conductivity of β -Si₃N₄. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, **114(1335)**: 1093.
- [96] HU F, ZHU T, XIE Z, *et al.* Elimination of grain boundaries and its effect on the properties of silicon nitride ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 12606.
- [97] HU J, ZHANG B, LI C, *et al.* Fabrication of Si₃N₄ ceramics with high thermal conductivity and flexural strength *via* novel two-step gas-pressure sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, **42(12)**: 4846.
- [98] ZHU X, HAYASHI H, ZHOU Y, *et al.* Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of β -Si₃N₄ ceramics. *Journal of Materials Research*, 2004, **19(11)**: 3270.
- [99] ZHU X, SAKKA Y, ZHOU Y, *et al.* Processing and properties of sintered reaction-bonded silicon nitride with Y₂O₃-MgSiN₂: effects of Si powder and Li₂O addition. *Acta Materialia*, 2007, **55(16)**: 5581.
- [100] 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. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2012, **9(2)**: 229.
- [101] KUSANO D, HYUGA H, ZHOU Y, *et al.* Effect of aluminum content on mechanical properties and thermal conductivities of sintered reaction-bonded silicon nitride. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, **11(3)**: 534.
- [102] LI S, CHEN H, WANG W, *et al.* Effects of Y₂O₃/MgO ratio on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19(5)**: 2873.
- [103] LI S, XIA Y, YAO D, *et al.* Enhanced thermal conductivity and flexural strength of sintered reaction-bonded silicon nitride with addition of (Y_{0.96}Eu_{0.04})₂O₃. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2023, **20(1)**: 465.
- [104] DUAN Y, ZHANG J, LI X, *et al.* Low temperature pressureless sintering of silicon nitride ceramics for circuit substrates in powder electronic devices. *Ceramics International*, 2018, **44(4)**: 4375.
- [105] LIU W, TONG W, LU X, *et al.* Effects of different types of rare earth oxide additives on the properties of silicon nitride ceramic substrates. *Ceramics International*, 2019, **45(9)**: 12436.
- [106] 鲁欣欣, 刘伟, 李林, 等. MgO-Y₂O₃-Re₂O₃ 添加对氮化硅陶瓷微观组织及性能的影响. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, **24(6)**: 536.
- [107] YANG L, DITTA A, FENG B, *et al.* Study of the comparative effect of sintering methods and sintering additives on the microstructure and performance of Si₃N₄ ceramic. *Materials*, 2019, **12(13)**: 2142.
- [108] ZHANG J, CUI W, LI F, *et al.* Effects of MgSiN₂ addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si₃N₄ ceramics. *Ceramics International*, 2020, **46(10)**: 15719.
- [109] DUAN Y, LIU N, ZHANG J, *et al.* Cost effective preparation of Si₃N₄ ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40(2)**: 298.
- [110] 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. *Ceramics International*, 2020, **46(8)**: 12517.
- [111] YE C, LIU Y, WANG C, *et al.* Investigation on thermal conductivity and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics *via* one-step sintering. *Ceramics International*, 2021, **47(23)**: 33353.
- [112] HU F, ZHU T, XIE Z, *et al.* Effect of composite sintering additives containing non-oxide on mechanical, thermal and dielectric properties of silicon nitride ceramics substrate. *Ceramics International*, 2021, **47(10)**: 13635.
- [113] DOW H S, NA M, JUNG Y W, *et al.* Effect of oxygen impurity on thermal conduction rate of polycrystalline Si₃N₄. *Advanced Engineering Materials*, 2021, **23(10)**: 2170037.
- [114] JIANG C, ZHUANG Y, WANG J, *et al.* Preparation, microstructure, and properties of GPS silicon nitride ceramics with β -Si₃N₄ seeds and nanophase additives. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2022, **19(5)**: 2533.
- [115] WANG Y, TIAN J, WU H, *et al.* Thermal and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics obtained *via* two-step sintering. *Ceramics International*, 2022, **48(13)**: 18294.
- [116] IMAMURA H, KAWATA T, HONDA S, *et al.* A facile method to produce rodlike β -Si₃N₄ seed crystallites for bimodal structure controlling. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(3)**: 1694.
- [117] NAKASHIMA Y, ZHOU Y, TANABE K, *et al.* Effect of microstructures on dielectric breakdown strength of sintered reaction-bonded silicon nitride ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2023, **106(2)**: 1139.
- [118] MIYAZAKI H, ZHOU Y, IWAKIRI S, *et al.* Improved resistance to thermal fatigue of active metal brazing substrates for silicon carbide power modules using tough silicon nitrides with high thermal conductivity. *Ceramics International*, 2018, **44(8)**: 8870.
- [119] ZHOU Y, OHJI T, HYUGA H, *et al.* Fracture resistance behavior of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, **11(5)**: 872.
- [120] MIYAZAKI H, YOSHIZAWA Y I, HIRAO K, *et al.* Evaluation of fracture toughness of ceramic thin plates through modified single edge-precracked plate method. *Scripta Materialia*, 2015, **103**: 34.