

• 前沿进展 Research Progress •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2025.5038

烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷导热和力学性能影响研究进展

邓 康, 胡加斌, 胡得胜, 魏智磊, 史忠旗

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度全国重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 功率半导体器件朝着大功率、高频率、高集成方向发展, 带来棘手的散热难题, 严重威胁其工作稳定性与可靠性。 Si_3N_4 陶瓷具有高导热、高强度、热膨胀系数与第Ⅲ代半导体适配等特点, 成为高性能陶瓷基板材料的理想之选, 但是不同烧结助剂体系及配比极大影响了 Si_3N_4 陶瓷的烧结过程与产品性能。因此, 如何选用合适的烧结助剂, 已成为当前制备高导热、高强度 Si_3N_4 陶瓷的关键。本文总结了目前制备高导热、高强度 Si_3N_4 陶瓷用氧化物和非氧化物两类烧结助剂体系的研究现状, 分析了不同助剂体系对 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化过程、微观结构调控、导热和力学性能的作用机理, 并展望了高导热、高强度 Si_3N_4 陶瓷用烧结助剂体系未来的发展趋势和研究方向。

关键词: 氮化硅; 烧结助剂; 热导率; 力学性能; 烧结

中图分类号: TG113.25

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2025)04-0325-18

Research Progress on the Effect of Sintering Additives on the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Si_3N_4 Ceramics

DENG Kang, HU Jiabin, HU Desheng, WEI Zhilei, SHI Zhongqi

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The ongoing evolution of power semiconductor devices toward higher power density, increased switching frequencies, and enhanced integration has introduced critical thermal management challenges, severely compromising their operational stability and long-term reliability. Silicon nitride (Si_3N_4) ceramics, which are distinguished by exceptional thermal conductivity, superior mechanical performance, and a coefficient of thermal expansion (CTE) that is compatible with third-generation semiconductors, have emerged as ideal candidates for high-performance ceramic substrates. The composition and corresponding ratios of sintering additives strongly affect both the sintering process and final properties, making the selection of optimal additives a difficult challenge in realizing Si_3N_4 ceramics with excellent heat conduction and robust mechanical reliability. This review systematically summarizes the current research progress in oxide and nonoxide sintering additive systems for the comprehensive fabrication of high-performance Si_3N_4 ceramics and analyses the mechanisms by which various additive systems tailor the densification process, microstructure evolution, thermal conductivity and mechanical properties. Moreover, it forecasts future development trends and research directions for sintering aid systems for Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity and high strength.

Key words: silicon nitride; sintering aid; thermal conductivity; mechanical properties; sintering

功率半导体器件, 包括功率金属氧化物半导体场效应晶体管 (MOSFET)、绝缘栅双极晶体管 (IGBT) 及功率集成电路 (PIC) 等^[1-2], 是电子电力技术发展的重要组成部分, 在光伏、风能发电、新能源汽

车、轨道交通和航空航天等领域应用广泛^[3]。随着电子电力技术发展水平的不断提高, 功率半导体器件也朝着大功率、高频率、高集成化和模块化方向发展^[4]。在功率器件性能提升的同时, 也造成了热流密度高、

收稿日期: 2025-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(52302069); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2023-JC-JQ-29)

作者简介: 邓 康, 2000 年生, 硕士生。研究方向为高强度高导热氮化硅陶瓷。Email: dengkang@stu.xjtu.edu.cn

通信作者: 史忠旗, 1982 年生, 博士, 教授。研究方向为结构功能一体化陶瓷。Email: zhongqishi@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 邓康, 胡加斌, 胡得胜, 魏智磊, 史忠旗. 烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷导热和力学性能影响研究进展[J]. 铸造技术, 2025, 46(4): 325-342.

DENG K, HU J B, HU D S, WEI Z L, SHI Z Q. Research progress on the effect of sintering additives on the thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. Foundry Technology, 2025, 46(4): 325-342.

散热压力大等问题。功率半导体器件运行过程中产生的大量热量如不能及时散除,将会严重影响其可靠性,甚至造成器件失效^[5]。因此,为保证功率器件工作过程中的稳定性和可靠性,电子封装行业对散热基板材料提出了更高的要求。

图1为典型功率半导体器件的封装结构,其中散热基板起绝缘、散热和支撑作用,需要兼具优异的导热和力学性能^[5-7]。陶瓷材料具有高绝缘性、高强度,较低的热膨胀系数、良好的导热性和高化学稳定性等,非常适合作为功率半导体器件散热基板使用。目前常用的陶瓷基板材料有BeO、Al₂O₃、AlN和Si₃N₄^[8-10],其主要物理特性如表1所示^[9,11-16]。BeO的室温热导率高达310 W/(m·K),但BeO粉末及蒸气有剧毒,对环境和人体存在很大危害^[17-18],主要应用于卫星通讯和航空航天等特殊领域^[19-20]。Al₂O₃是目前制备工艺最为成熟、成本最低且应用最广的陶瓷基板材料^[9],但其室温热导率较低(20~30 W·m⁻¹·K⁻¹)、热膨胀系数(7.2×10⁻⁶ K⁻¹)与半导体Si(3.0×10⁻⁶ K⁻¹)差异较大等阻碍了其在功率器件中的应用^[1521-23]。AlN陶瓷的热导率高达150~230 W/(m·K)^[9,16,24],且其热膨胀系数(4.0×10⁻⁶ K⁻¹)与Si接近,但较低的力学性能(抗弯强度280~390 MPa、断裂韧性2.7 MPa·m^{1/2})使其难以承受功率器件运行过程中的热应力^[8,25],并降低了在复杂工况下的服役可靠性^[26-27]。相比之下,Si₃N₄陶瓷的理论热导率可

达200~320 W/(m·K)^[28],而目前商用Si₃N₄陶瓷基板的热导率也达到60~120 W/(m·K),抗弯强度大于600 MPa,断裂韧性为6~8 MPa·m^{1/2};此外Si₃N₄还具有较大的电流承载能力(≥300 A)和较低的热膨胀系数(3.0×10⁻⁶ K⁻¹)。这些优异性能使得Si₃N₄陶瓷基板可替代Al₂O₃和AlN陶瓷基板应用于功率半导体器件封装中,大幅提高功率器件的工作可靠性,并逐渐在新能源汽车、高速铁路、智能电网等领域得到广泛应用。

Si₃N₄作为一种强共价键无机物,具有α、β和γ 3种类型的晶体结构^[29-30],如图2所示。其中,α-和β-Si₃N₄是由[SiN₄]⁺四面体基本结构单元组成的六方晶型^[31],其共价键占比为70%^[5],因此烧结驱动力有限^[32],难以通过固相烧结达到致密^[33],通常需要添加适当的烧结助剂进行液相烧结实现致密化^[34]。Si₃N₄陶瓷的液相烧结通常是以高纯α-Si₃N₄粉体为原料并添加少量烧结助剂,在高温下α-Si₃N₄受到烧结助剂形成的液相作用转变为β-Si₃N₄。Si₃N₄陶瓷的液相烧结过程如图3所示,具体包括颗粒重排、溶解-析出和β-Si₃N₄晶粒各向异性长大3个阶段^[35-36]。Si₃N₄所采用的烧结助剂种类繁多,主要分为氧化物烧结助剂和非氧化物烧结助剂两大类^[11]。不同种类和配比的烧结助剂直接决定了烧结过程中液相的形成温度及组成,进而影响Si₃N₄的颗粒重排、相变过程、晶粒生长,以及晶间相组成和界面结合强度^[37-42],从

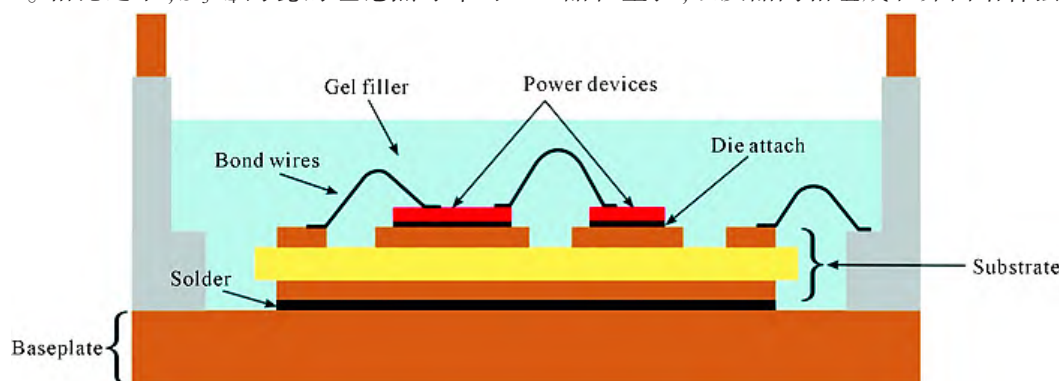


图1 典型功率半导体器件封装结构示意图^[7]

Fig.1 Schematic of typical packaging of a power module^[7]

表1 常用陶瓷基板材料及其物理特性^[9,11-16]

Tab.1 Common ceramic substrate materials and their physical properties^[9,11-16]

Substrate materials	BeO	Al ₂ O ₃	AlN	Si ₃ N ₄
Flexural strength/MPa	210	400~500	280~390	600~900
Fracture toughness/(MPa·m ^{1/2})	6~8	3	2.7	6~8
Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	200~310	20~30	150~230	60~120
Coefficient of thermal expansion/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)	6.8	7.2	4.0	3.0
Dielectric constant	6.7	9.7	8.9	9.4
Current carrying capacity/A	-	≤100	100~300	≥300
Reliability/cycle	-	500	1 000	≥5 000
Cost	Low	Low	High	High

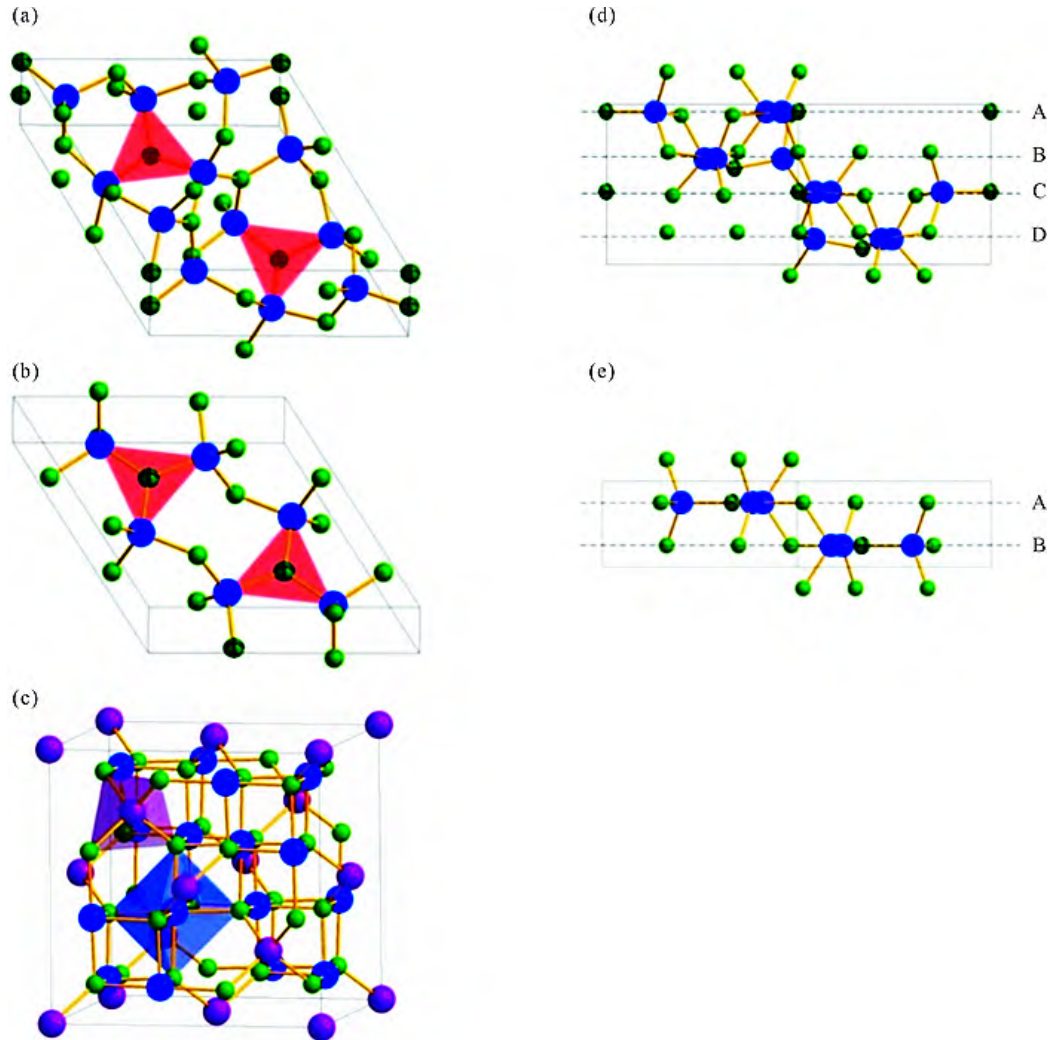


图2 Si_3N_4 的3种晶体结构:(a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; (c) $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$; (d, e) 从 $[1120]$ 方向观察的 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 。其中Si和N原子分别由蓝色和绿色球体表示。在 $\alpha\text{-}$ 和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中,平行于基面的 N-Si_3 的三角配位由红色三角形表示。在 $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中,具有四面体配位的Si原子用紫色球体表示,四面体和八面体的配位分别用紫色和蓝色的多面体表示^[29]

Fig.2 Three crystal structures of Si_3N_4 : (a) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; (b) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; (c) $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$; (d, e) viewing $\alpha\text{-}$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ from the $[1120]$ direction. Si and N atoms are illustrated by blue and green spheres, respectively. In the panels of $\alpha\text{-}$ and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, the trigonal coordination of N-Si_3 parallel to the basal plane is shown by red triangles. In the panel of $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si atoms that have tetrahedral coordination are colored purple. Tetrahedral and octahedral coordination are indicated by purple and blue polyhedra, respectively^[29]

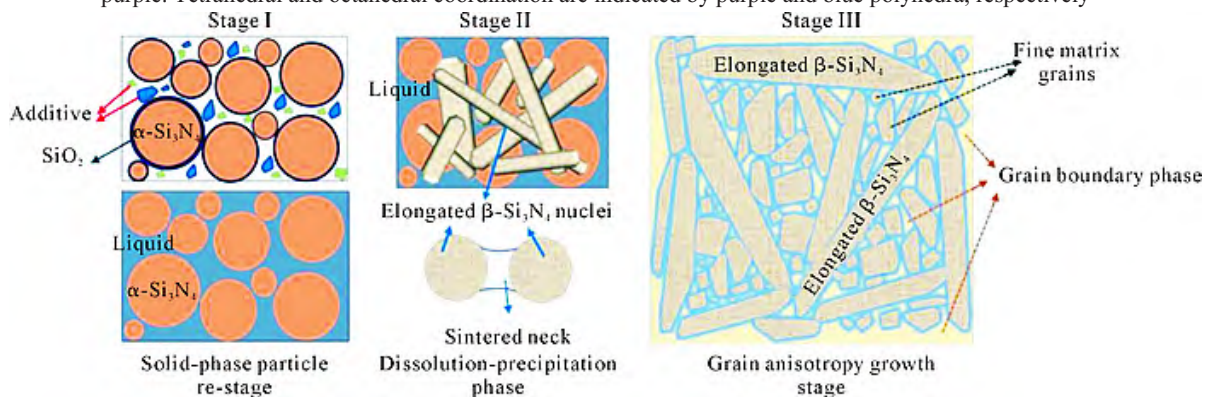


图3 Si_3N_4 陶瓷的液相烧结过程^[36]
Fig.3 Liquid phase sintering process for Si_3N_4 ceramics^[36]

而造成 Si_3N_4 陶瓷各项性能的差异。 Si_3N_4 陶瓷基板在实际应用中,需在保持较高力学性能(弯曲强度 $\geq 800\text{ MPa}$)的同时尽可能具有更高的导热性能(热导率 $\geq 80\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),以保证其使用可靠性和散热性能^[43-44]。然而,目前 Si_3N_4 陶瓷热导率的实验值

与理论值存在较大差距。虽然采用高温和长时间保温的烧结工艺条件可以使晶粒充分长大,提高导热性能,但这不仅会削弱其力学性能,还会造成工艺成本高,限制其规模化应用。因此,选取合适的烧结助剂体系,对于制备兼具优异导热和力学性能的高性能

Si₃N₄ 陶瓷基板意义重大,已成为该领域的研究热点。

本文综述了高导热、高强度 Si₃N₄ 陶瓷用烧结助剂的研究现状,系统梳理了氧化物、氮化物、氟化物、氢化物等不同助剂体系对 Si₃N₄ 陶瓷烧结致密化进程、微观结构调控、导热和力学性能的影响规律,并基于高导热、高强度 Si₃N₄ 陶瓷的性能需求,对新型烧结助剂体系未来的设计策略和研究方向予以展望,以期对该领域的研究提供指导。

1 氧化物烧结助剂

氧化物烧结助剂具有易于制取和保存,成本相对较低等特点,目前广泛应用于 Si₃N₄ 陶瓷基板的烧结。Si₃N₄ 陶瓷的氧化物烧结助剂主要分为单一金属氧化物(MeO)助剂、单一稀土氧化物(ReO)助剂和金属氧化物/稀土氧化物(MeO/ReO)复合烧结助剂 3 类,均能有效促进 Si₃N₄ 的致密化,并提升 Si₃N₄ 陶瓷的综合性能。

1.1 单一金属氧化物烧结助剂

常用的 MeO 烧结助剂主要包括 Li₂O、Al₂O₃ 和 MgO 等。MeO 与 Si₃N₄ 粉体表面的本征氧化层(SiO₂) 在较低温度下即可形成液相,有效降低烧结温度,促进 Si₃N₄ 的致密化。同时不少文献指出,不同 MeO 的加入使得烧结过程中 Si₃N₄-MeO-SiO₂ 的共晶温度和液相黏度产生差异,显著影响玻璃相网络的化学键强度^[41,45],并改变 Si₃N₄ 晶粒的生长活性,从而调控 Si₃N₄ 陶瓷的各项性能^[46-47]。

Li₂O 是一种低温烧结 Si₃N₄ 陶瓷的有效助剂^[48]。樊磊等^[49]研究发现 Li₂O 在 Si₃N₄ 陶瓷的烧结过程中可以生成黏度较低的液相,极大加速了 α-Si₃N₄ 的颗粒重排及相变过程,从而促进 Si₃N₄ 的致密化。然而, Li₂O 的易分解特性也使得 Si₃N₄ 陶瓷在烧结过程中产生较多残余气孔而导致性能下降^[50]。

Al₂O₃ 是经典的烧结助剂,能够有效促进 Si₃N₄ 的致密化^[51]。Okamoto 等^[52]和 Jack 等^[53]的研究表明, Al₂O₃ 的加入可以在较低温度下形成液相,促进 Si₃N₄ 的致密化过程。但是, Kusano 等^[54]研究表明,含 Al 助剂会与 Si₃N₄ 生成 Si-Al-O-N 固溶体,大幅增强声子散射,导致 Si₃N₄ 陶瓷的热导率严重降低。例如,在未加入含 Al 助剂时,通过反应烧结重烧结(sintered reaction-bonded silicon nitride, SRBSN) 工艺制备的 Si₃N₄ 陶瓷热导率为 91.9 W/(m·K); 而仅添加质量分数为 0.01% 的含 Al 助剂后,热导率下降至 83.7 W/(m·K); 进一步提升含 Al 助剂的含量到 0.4% (质量分数) 时,热导率仅为 58 W/(m·K)。Watari 等^[55]和王为得^[56]分别采用 Al₂O₃、Al₂O₃+Y₂O₃ 和 Y₂O₃ 作为

烧结助剂制备 Si₃N₄ 陶瓷,热导率分别为 16、27、72 W/(m·K),结果表明 Al₂O₃ 作为烧结助剂会严重降低 Si₃N₄ 的热导率。

MgO 作为 Si₃N₄ 陶瓷的烧结助剂使用时,形成液相的温度比 Al₂O₃ 助剂更低,有利于烧结温度的降低,提升 Si₃N₄ 的原子扩散速率,促进 Si₃N₄ 晶粒的生长和粗化,进而有益于提升 Si₃N₄ 陶瓷的热导率^[52,57]。同时,与 Al³⁺ 相比, Mg²⁺ 的离子半径更大,不易进入 β-Si₃N₄ 的晶格内部而形成点缺陷。因此,与 Al₂O₃ 助剂相比, MgO 助剂能够显著提升 Si₃N₄ 陶瓷的热导率(图 4)^[52,58]。Liang 等^[59]通过热压烧结工艺,在仅加入摩尔分数为 5% 的 MgO 情况下制备出热导率为 78.3 W/(m·K),抗弯强度为 730 MPa,断裂韧性达 6.26 MPa·m^{1/2} 的 Si₃N₄ 陶瓷。然而,陈思远等^[60]使用 1%~9% (质量分数) 的 MgO 作为烧结助剂时,发现过量的 MgO 烧结助剂会导致烧结过程中产生大量镁硅酸盐玻璃相,这些玻璃相在高温烧结时容易挥发产生气孔,导致 Si₃N₄ 陶瓷的导热和力学性能下降。

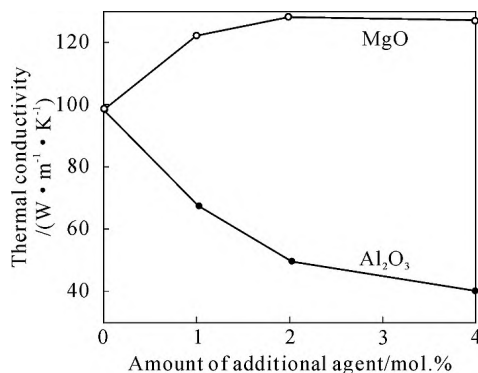


图 4 不同含量 MgO 和 Al₂O₃ 助剂对 Si₃N₄ 陶瓷热导率的影响^[52]

Fig.4 Effects of different contents of MgO and Al₂O₃ additives on the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics^[52]

1.2 单一稀土氧化物烧结助剂

ReO 的阳离子(La³⁺、Nd³⁺、Gd³⁺、Y³⁺、Yb³⁺、Sc³⁺ 等)普遍为 +3 价,具有较强的阳离子场强和固氧能力,能够有效降低晶格氧含量并调控 β-Si₃N₄ 晶粒的长径比,适合作为高导热 Si₃N₄ 陶瓷的烧结助剂使用。

不同稀土 ReO 烧结助剂的熔点差异会影响 Si₃N₄ 的烧结进程,从而影响其致密化程度。Hirosaki 等^[61]对比研究了不同稀土烧结助剂(Nd₂O₃、La₂O₃、Sm₂O₃、Y₂O₃、CeO₂) 在无压烧结和气压烧结工艺下的致密化情况,发现 Si₃N₄ 陶瓷的烧结温度随 ReO 熔点的升高而增加,因此添加熔点较低的 ReO 可以促进 Si₃N₄ 的致密化进程,使 Si₃N₄ 晶粒的发育更加充分。此外, ReO 与 Si₃N₄ 粉体表面 SiO₂ 氧化层的共晶点温度差异也会造成其液相黏度的不同,并影响 Si₃N₄ 的溶解-析出过程,造成 β-Si₃N₄ 晶粒的生长差异,进

而调控 Si_3N_4 陶瓷的各项性能^[62]。

在 Si_3N_4 烧结过程中,不同半径的稀土阳离子吸附于 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 颗粒表面会带来不同的相变活化能,进而造成 $\alpha\rightarrow\beta$ 相转变过程的差异^[63]。同时,稀土阳离子半径的差异也会影响 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长趋势^[62]。Dai等^[64]研究发现,与单纯 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 粉末相比,加入不同种类的 ReO 后, Si_3N_4 的相转变程度均明显提高,并且相转变温度下降约 100°C 。同时,重镧系氧化物(如 Er_2O_3 和 Yb_2O_3)相较于轻镧系氧化物(如 Ce_2O_3 和 Nd_2O_3)能够更有效地加速 Si_3N_4 的相变过程(图5)。此外,随着 ReO 助剂添加量的增加,相转变速率将得到进一步提升(图6)。Kitayama等^[65]对比研究了 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 助剂对 Si_3N_4 在热压烧结过程中相变动力学行为的影响,发现随着稀土阳离子半径的减小, Si_3N_4 的相变激活能和反应活化能逐渐减小,这有益于 Si_3N_4 的相变过程和 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长。Satet等^[66]研究了不同稀土阳离子在 Si_3N_4 晶粒表面的吸附情况,发现稀土阳离子半径越大越容易吸附于 Si_3N_4 晶粒的(100)面,从而获得长径比更大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒。Koroglu等^[62]研究发现,相较于 Y_2O_3 助剂, Eu_2O_3 和 Dy_2O_3 助剂中的 Eu^{3+} 和 Dy^{3+} 阳离子半径更大,限制了 Si_3N_4 在烧结过程中的溶解、沉淀、扩散进程,提高了 Si_3N_4 的相变活化能,从而延缓了 Si_3N_4 的相转变过程,

并阻碍了 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的各向异性生长和烧结体的致密化,由此导致 Si_3N_4 陶瓷断裂韧性的降低。Han等^[46]对比研究了 CeO_2 和 Yb_2O_3 对 Si_3N_4 陶瓷微观结构和性能的影响,发现 Yb_2O_3 相较于 CeO_2 更能促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的径向生长,同时在烧结过程中不同 ReO 对 Si_3N_4 陶瓷的微观形貌和由此带来的力学性能的影响相互独立。另外,研究结果也表明,复合 ReO 助剂相较于单一 ReO 助剂能够在一定程度上提升 Si_3N_4 的综合力学性能。

此外,不同 ReO 助剂也会影响 Si_3N_4 晶间相的组成和晶界膜的厚度,从而影响 Si_3N_4 陶瓷的导热及力学性能。Wang等^[66]的研究结果表明,随着稀土阳离子半径增大(Yb^{3+} 、 Y^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Nd^{3+} 、 La^{3+}), Si_3N_4 晶粒之间的晶界膜厚度也随之增加(图7),且晶界膜厚度完全由其成分决定,并非受晶间相含量影响。而根据Kitayama等^[67]的研究结果,晶界膜的厚度会强烈影响 Si_3N_4 陶瓷的热导率,随着晶界膜厚度增加, Si_3N_4 的热导率显著降低。该作者也研究了不同 ReO ($\text{Re}=\text{La}$ 、 Nd 、 Gd 、 Y 、 Yb 、 Sc)对 Si_3N_4 陶瓷晶格氧的影响,发现晶格氧含量随着稀土阳离子半径的减小而减少,进而使得 Si_3N_4 陶瓷的热导率提升^[68]。Duan等^[69]研究了 La_2O_3 、 Y_2O_3 和 Er_2O_3 对 Si_3N_4 陶瓷热导率和力学性能的影响,发现由于 Er^{3+} 半径较小,具有更高的氧亲和力,所形成的液相 N/O 比和黏度更

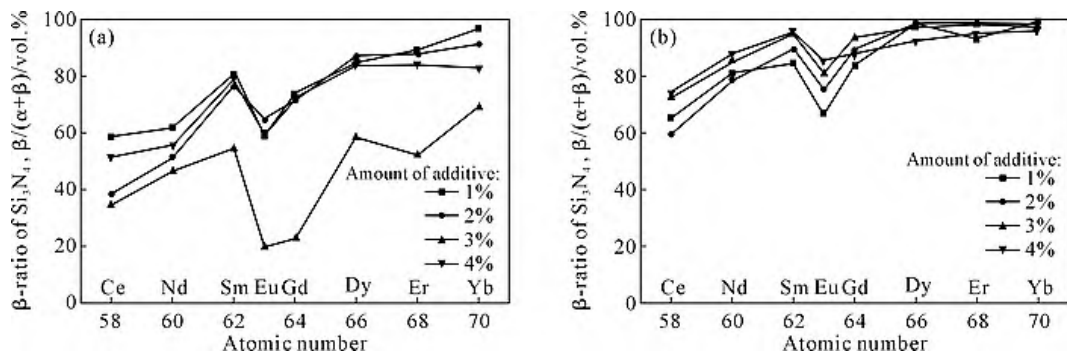


图5 不同热处理温度下 Si_3N_4 陶瓷中 β 相含量与镧系原子序数关系:(a) 1600°C ; (b) 1650°C ^[64]
Fig.5 Relationships between the β -ratio of Si_3N_4 and the lanthanide atomic number at different heat treatment temperatures: (a) 1600°C ; (b) 1650°C ^[64]

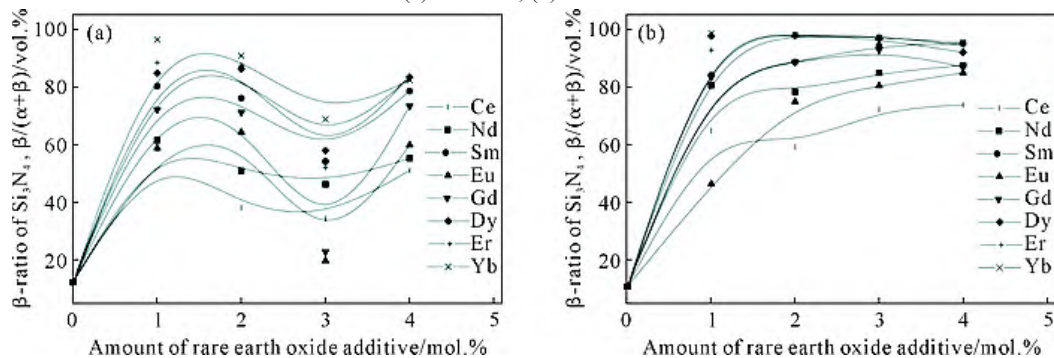


图6 不同热处理温度下 Si_3N_4 陶瓷中 β 相含量与 Re_2O_3 助剂含量关系:(a) 1600°C ; (b) 1650°C ^[64]
Fig.6 Relationships between the β -ratio of Si_3N_4 and the amount of Re_2O_3 at different heat treatment temperatures: (a) 1600°C ; (b) 1650°C ^[64]

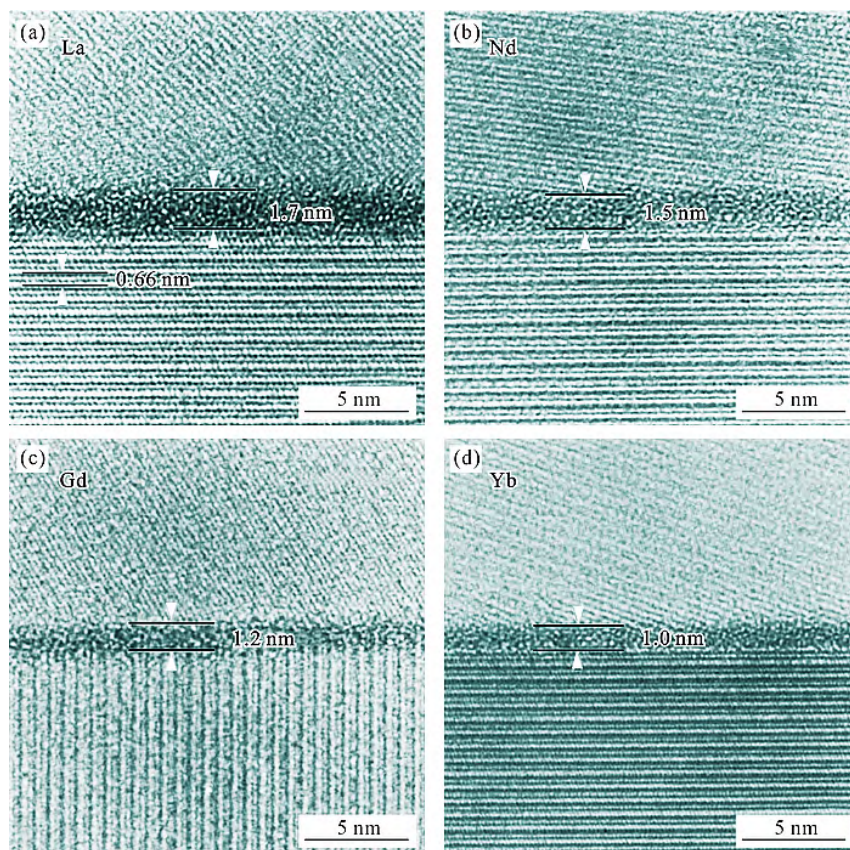


图7 ReO助剂对 Si_3N_4 陶瓷晶界膜厚度的影响:(a) La_2O_3 ; (b) Nd_2O_3 ; (c) Gd_2O_3 ; (d) Yb_2O_3 [66]

Fig.7 Effect of the ReO additive on the grain boundary film thickness of Si_3N_4 ceramics: (a) La_2O_3 ; (b) Nd_2O_3 ; (c) Gd_2O_3 ; (d) Yb_2O_3 [66]

高,从而减少了 Si_3N_4 的晶格缺陷,提升了晶间相的结晶度,最终实现了 Si_3N_4 陶瓷高强度(953 MPa)、高韧性($10.6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)和高导热性($90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)的协同。Kumar等[70]对比研究了 Y_2O_3 和 La_2O_3 助剂对 Si_3N_4 陶瓷力学性能的影响,发现由于稀土阳离子场强的差异, Y_2O_3 和 La_2O_3 分别形成较强和较弱结合强度的晶界,以及较小和较大的 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 长径比,由此导致加入 Y_2O_3 助剂的样品硬度更优,而加入 La_2O_3 的样品断裂韧性更佳。

需要注意的是,ReO助剂的添加量与 Si_3N_4 的相转变速度和晶间相含量紧密相关,进而影响了材料的力学和导热性能。当ReO助剂含量较低时,形成的液相不足以实现 Si_3N_4 陶瓷的致密化,导致其力学和导热性能不佳;而当ReO助剂含量过高时,低强度、低导热的晶间相含量也会增加,从而降低 Si_3N_4 的热导率和力学性能。例如,姜常玺等[71]研究发现,随着 Yb_2O_3 含量(质量分数)由4%增至8%时, Si_3N_4 陶瓷中形成了过量的晶间相,使其热导率由 $67 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 下降至 $57 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

1.3 金属氧化物/稀土氧化物复合烧结助剂

从上述研究可以看出,MeO和ReO分别作为烧结助剂均可促进 Si_3N_4 陶瓷的致密化[72]。特别是碱金属氧化物作为烧结助剂时,可以形成低熔点液相,

有利于降低烧结温度;而ReO凭借其较强的氧亲和力,可以有效减少晶格氧对 Si_3N_4 热导率的影响。因此,MeO/ReO经常作为 Si_3N_4 陶瓷的复合烧结助剂协同使用,以便在较低的烧结温度下制备性能更优的材料。

以 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 为代表的MeO/ReO的二元复合烧结助剂体系是目前制备 Si_3N_4 陶瓷基板最为常用的烧结助剂[73-74]。Zhou等[74]以摩尔分数为5%的 MgO 和2%的 Y_2O_3 为复合烧结助剂,通过长时间保温的SRBSN工艺制得热导率高达 $177 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,抗弯强度为460 MPa,断裂韧性为 $11.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 的 Si_3N_4 陶瓷。Wang等[75-76]使用质量分数为1.5%的 MgO 和3.8%的 Y_2O_3 为复合烧结助剂,通过2步气压烧结工艺制得了热导率高达 $95.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的 Si_3N_4 陶瓷,但同时指出2种氧化物助剂的比例需要精确控制,才能得到性能优异的 Si_3N_4 陶瓷。Zhou等[77]通过SRBSN工艺研究了 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 复合烧结助剂配比对 Si_3N_4 陶瓷导热性能的影响,发现固定 Y_2O_3 的添加量(摩尔分数,下同)为2%时,随着 MgO 含量的增加, Si_3N_4 陶瓷的致密度和热导率均呈现先增后减的趋势,并在 MgO 含量(摩尔分数,下同)为4%时达到最高值;而当 MgO 含量进一步增至8%时,由于大量玻璃相的挥发,致密度由99.8%降至99.0%,热导

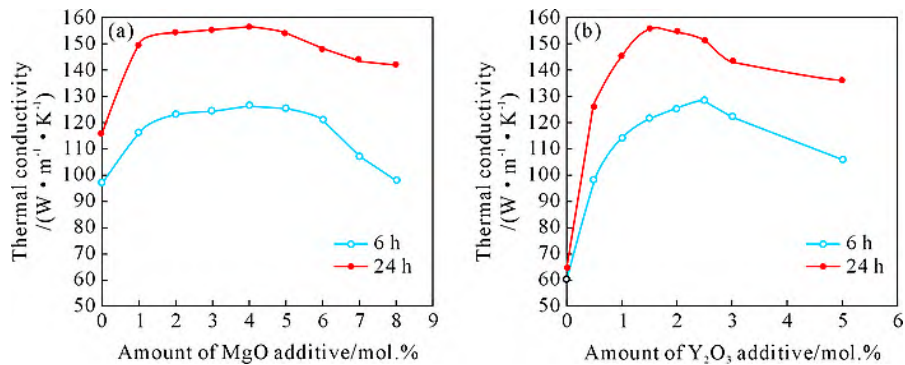


图8 MgO-Y₂O₃复合烧结助剂配比对Si₃N₄陶瓷热导率的影响:(a) MgO含量对热导率的影响(2%Y₂O₃);(b) Y₂O₃含量对热导率的影响(5%MgO)^[77]

Fig.8 Effect of MgO-Y₂O₃ on the thermal conductivity of Si₃N₄ ceramics: (a) effect of the MgO content on the thermal conductivity (2 mol.% Y₂O₃); (b) effect of the Y₂O₃ content on the thermal conductivity (5 mol.% MgO)^[77]

率则由 156 W/(m·K) 逐渐降至 142 W/(m·K) (图 8); 而固定 MgO 的添加量为 5% 时, Y₂O₃ 含量对 Si₃N₄ 陶瓷的致密度和热导率也有类似的作用趋势。张晶等^[73]利用气压烧结工艺研究了不同配比的 Y₂O₃-MgO 助剂对 Si₃N₄ 的烧结及性能的影响, 其结果也与上述规律相吻合。因此, Y₂O₃-MgO 复合烧结助剂比例的精确调控, 对于获得兼具优异导热和力学性能的 Si₃N₄ 陶瓷至关重要。

另外, 很多学者也尝试将 3 种或 3 种以上的 MeO 和 ReO 作为多元复合烧结助剂协同使用, 以期更好地调控 Si₃N₄ 陶瓷的力学和导热性能。例如, 研究^[78-79]表明, Y₂O₃-Al₂O₃-MgO 三元复合烧结助剂对 Si₃N₄ 陶瓷的致密化和显微结构影响显著, 合适的添加比例不仅可以提高 Si₃N₄ 陶瓷的致密度, 还可以提高力学性能。Okamoto 等^[52]以 Y₂O₃-Nd₂O₃-MgO 为三元复合烧结助剂, 制得了热导率高达 128 W/(m·K) 的 Si₃N₄ 陶瓷, 但采用 Al₂O₃ 替换三元复合烧结助剂中的 MgO 后, Si₃N₄ 陶瓷的热导率迅速降至约 40 W/(m·K),

这主要是 Al₂O₃ 与 Si₃N₄ 形成了 Si-Al-O-N 固溶相所致。王建军等^[6]以 Yb₂O₃-Ho₂O₃-MgO 为复合烧结助剂, 采用气压烧结工艺制备了 Si₃N₄ 陶瓷, 发现复合烧结助剂中 ReO 的种类对 Si₃N₄ 陶瓷的第二相组成及结晶程度有显著影响, Yb₂O₃ 与 Ho₂O₃ 相比具有更小的阳离子半径, 导致含 Yb 的第二相更容易晶化, 所制得的 Si₃N₄ 陶瓷热导率也更高; 此外由于 Ho³⁺ 比 Yb³⁺ 更难脱离 β-Si₃N₄ 棱柱, 能够一定程度抑制 β-Si₃N₄ 的生长, 使得 Si₃N₄ 的抗弯强度得以提升, 最终在 Yb₂O₃ 和 Ho₂O₃ 均为 3% (质量分数) 时, 制得热导率为 64 W/(m·K), 抗弯强度为 802 MPa, 断裂韧性为 6.95 MPa·m^{1/2} 的 Si₃N₄ 陶瓷。此外, 有研究表明, 通过改变多元氧化物复合烧结助剂的组成可以调控 Si₃N₄ 陶瓷晶界的结合强度, 从而改变裂纹的扩展方式 (沿晶断裂或穿晶断裂, 图 9), 进而有利于实现 Si₃N₄ 陶瓷的性能调控^[70,79]。例如, Kumar 等^[70]对 Al₂O₃-MgO-Y₂O₃-La₂O₃ 四元复合烧结助剂研究发现, 该助剂可兼具 Al₂O₃-MgO-Y₂O₃ 助剂所得样品的

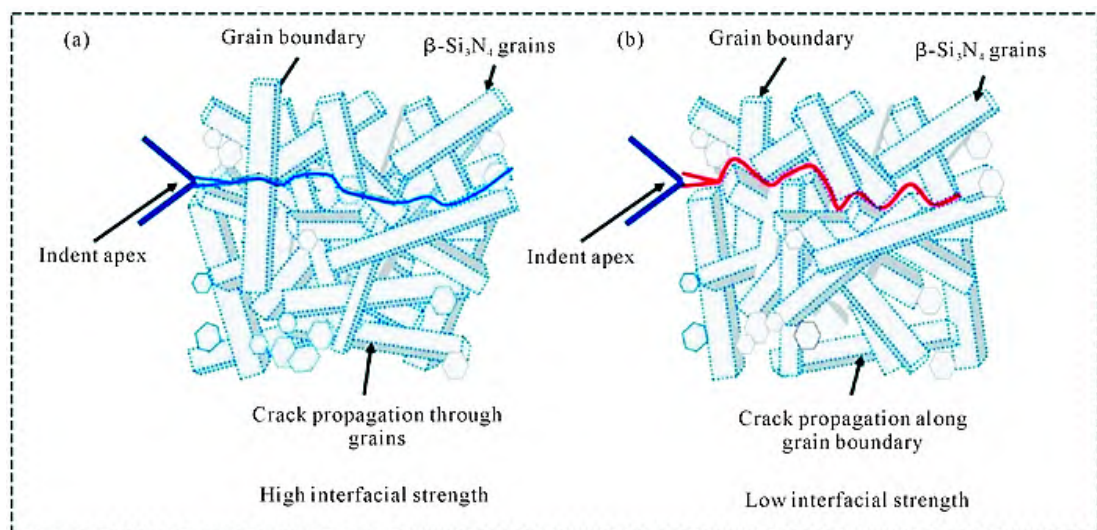


图9 Si₃N₄ 陶瓷晶界结合强度对裂纹扩展路径的影响示意图:(a) 穿晶断裂(晶界结合强度高);(b) 沿晶断裂(晶界结合强度低)^[70]

Fig.9 Schematic illustration of the influence of the grain boundary bond strength on the crack growth path of Si₃N₄ ceramics: (a) transgranular fracture (high grain boundary bond strength); (b) intergranular fracture (low grain boundary bond strength)^[70]

高硬度和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-La}_2\text{O}_3$ 助剂所得样品的高韧性,从而得到力学性能更为均衡的 Si_3N_4 陶瓷。

2 非氧化物烧结助剂

采用非氧化物替代相应的氧化物烧结助剂,并通过调节晶间玻璃相 N/O 比和降低晶格氧含量,以协同优化 Si_3N_4 陶瓷的力学和导热性能,已成为该领域的重要研究方向之一。回顾现有文献, Si_3N_4 陶瓷的非氧化物烧结助剂主要可分为氮化物、氟化物、氢化物、碳化物和硅化物等。由于非氧化物助剂与 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 层很难形成足够的液相来促进 Si_3N_4 的烧结致密化,所以非氧化物助剂通常需要与氧化物助剂结合使用。

2.1 氮化物烧结助剂

氮化物助剂与氧化物助剂相比,生成的液相 N/O 比更高,导致液相的玻璃化转变温度与黏度提升,在一定程度上抑制了 Si_3N_4 的致密化^[71]。然而,氮化物烧结助剂由于不引入多余的氧杂质,能够有效提高 Si_3N_4 陶瓷的热导率,因此近几年氮化物烧结助剂越来越多地应用于 Si_3N_4 陶瓷基板的制备中。氮化物烧结助剂包括 MgSiN_2 、 Mg_3N_2 和 YN 等,其中尤以 MgSiN_2 粉体的生产工艺最为成熟,研究也最为广泛。

MgSiN_2 作为 Si_3N_4 陶瓷的烧结助剂使用时,经常与 ReO 助剂协同使用。Hayashi 等^[80]最早对比研究了 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 复合烧结助剂对

气压烧结 Si_3N_4 陶瓷的微观结构和性能的影响,发现相比于 MgO 、 MgSiN_2 所产生的液相 N/O 比更高,导致液相的黏度也更高,有利于晶格氧含量的降低;同时 MgSiN_2 的加入有效促进了部分 Si_3N_4 晶粒的快速生长,形成了晶粒呈双峰分布的 Si_3N_4 陶瓷(图 10)。以上两方面原因使得采用 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 助剂制备的 Si_3N_4 陶瓷的热导率达到 $142 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,比以 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 助剂制备的 Si_3N_4 陶瓷热导率提升了约 $20 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,证明 MgSiN_2 是制备高导热 Si_3N_4 陶瓷的有效烧结助剂。Hu 等^[81]以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 作为烧结助剂,采用两步气压烧结工艺,最终制备得到了热导率为 $79.42 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,抗弯强度为 801 MPa 的 Si_3N_4 陶瓷。Zhu 等^[82]分别以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 作为烧结助剂,采用气压烧结工艺制备 Si_3N_4 陶瓷,发现用 MgSiN_2 替换 MgO 后,样品热导率从 $97 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提升至 $113 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,而断裂韧性则从 $8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 提升至 $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,表明 MgSiN_2 可以协同提升 Si_3N_4 陶瓷的力学和导热性能。同时该作者发现,以 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 为助剂制备的 Si_3N_4 陶瓷的热导率与样品中 Mg 元素的挥发量成正比^[83]。Lenčák 等^[84]的研究表明, Si_3N_4 陶瓷在高温烧结过程中的失重率与 MgSiN_2 助剂在高温下的分解有关,而这可以有效带走样品中的杂质氧,有利于 Si_3N_4 样品热导率的提升。另外, MgSiN_2 与 ReO 复合烧结助剂的比例对 Si_3N_4 陶瓷的微观结构和性能也有重要影响。Zhu 等^[85]研

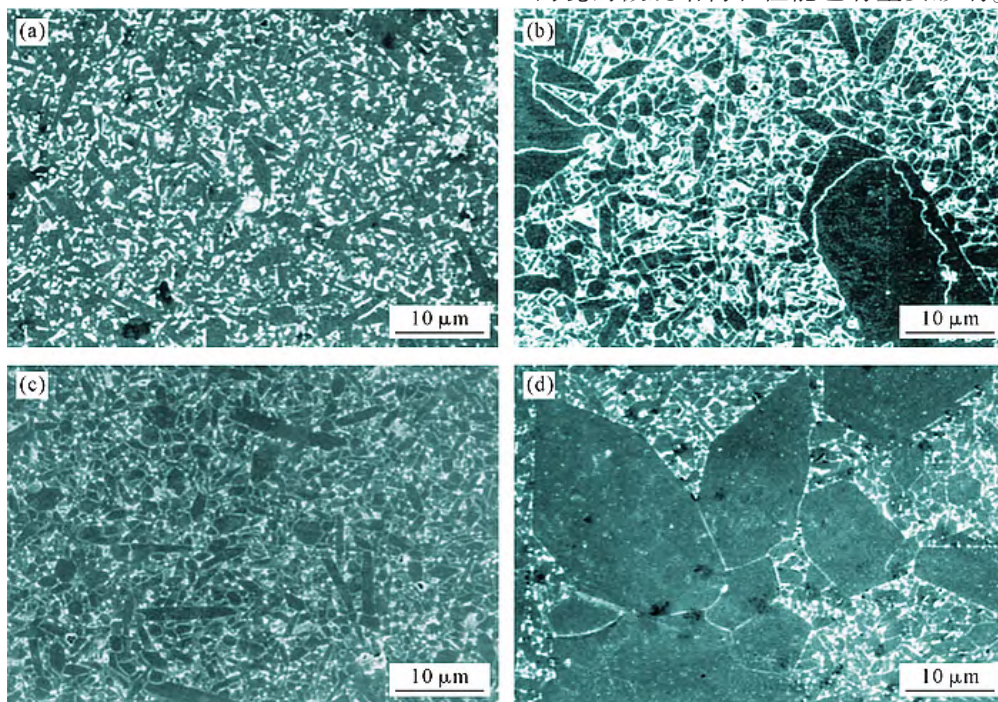


图 10 以 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 和 $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 为助剂气压烧结的 Si_3N_4 陶瓷等离子刻蚀表面 SEM 像:(a) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系烧结 2 h;(b) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系烧结 48 h;(c) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 体系烧结 2 h;(d) $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ 体系烧结 48 h^[80]

Fig.10 SEM images of the plasma etching surfaces of Si_3N_4 ceramics sintered with $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ and $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$: (a) sintered for 2 h in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system; (b) sintered for 48 h in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system; (c) sintered for 2 h in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ system; (d) sintered for 48 h in the $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-MgSiN}_2$ system^[80]

究了 Y₂O₃-MgSiN₂ 复合烧结助剂的比例与 Si₃N₄ 致密度、微观结构和热导率的关系,发现致密度变化曲线与 MgSiN₂ 的相对含量呈明显的“V”型关系,仅加入约 1%(摩尔分数,下同)的 MgSiN₂ 会阻碍 Si₃N₄ 的致密化进程,而添加 3%或 5%的 MgSiN₂ 时样品的致密度明显提升,热导率也达到 98 W/(m·K)。Hu 等^[86]研究了 Y₂O₃-MgSiN₂ 复合烧结助剂比例和总量对 Si₃N₄ 陶瓷性能的影响,发现当 MgSiN₂ 摩尔分数为 5%、Y₂O₃ 为 3%时,所得样品的热导率达到最高值 91.9 W/(m·K);当 MgSiN₂ 摩尔分数为 7%、Y₂O₃ 为 2%时,样品抗弯强度达到最高值 926 MPa。此外, Lee 等^[87]研究发现,以 Y₂O₃-MgSiN₂ 作为 Si₃N₄ 陶瓷烧结助剂,可降低晶格氧含量,同时所产生的液相含量较少,在晶界处只有很薄一层液相,使得导热性能得到有效提升;而使用 Y₂O₃-MgO 烧结助剂会在样品中生成晶化的第二相 Y₄Si₂N₂O₇,液相除了存在于晶界处之外,还独立存在于三叉晶处,不利于热导率的提升。

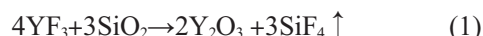
另外,针对 Y₂O₃-MgSiN₂ 烧结助剂,研究发现二次热处理工艺能够降低晶格氧含量并促进 β-Si₃N₄ 晶粒的生长,因此也是一种协同提升 Si₃N₄ 陶瓷力学和导热性能的方法。例如, Zhang 等^[88]以 Y₂O₃-MgSiN₂ 为烧结助剂,通过气压烧结工艺制备出热导率 97 W/(m·K)、抗弯强度 689 MPa、断裂韧性 8.1 MPa·m^{1/2} 的 Si₃N₄ 陶瓷;进一步将样品在 1600 °C 热处理 20 h 后,热导率达到 117 W/(m·K),断裂韧性则提升至 9.4 MPa·m^{1/2},但同时抗弯强度有一定程度的下降。

在其他氮化物烧结助剂的研究方面, Abe 等^[89]探究了 Be₃N₂、Mg₃N₂、Ca₃N₂、Sr₃N₂ 等对 Si₃N₄ 致密化和晶粒生长进程的影响,发现 Be₃N₂ 对 Si₃N₄ 致密化的促进作用最弱;另外 Be₃N₂、Mg₃N₂、Ca₃N₂ 和 Sr₃N₂ 在烧结过程中所形成的液相黏度逐渐增加,对 Si₃N₄ 的相转变促进作用逐渐减弱,导致形成的 β-Si₃N₄ 晶粒直径和长径比也逐渐降低。Zhuang 等^[90]对比分析了 Er₂O₃-Mg₃N₂ 和 Er₂O₃-MgO 复合烧结助剂对 Si₃N₄ 陶瓷致密化进程和性能的影响,发现当采用 Mg₃N₂ 替换 MgO 后,液相 N/O 比和黏度有所升高,阻碍了 Si₃N₄ 颗粒的重排,并使得致密化进程的延后;同时,由于 Mg₃N₂ 助剂并不引入新的氧杂质,显著降低了晶间相含量,从而获得了更高的热导率(83 W·m⁻¹·K⁻¹)和抗弯强度(912 MPa)的 Si₃N₄ 陶瓷。

2.2 氟化物烧结助剂

氟化物作为烧结助剂可以避免引入过多的杂质,在降低烧结温度的同时,能够消除多余的晶格氧以提升热导率,并在一定程度上提高 Si₃N₄ 陶瓷的

力学性能^[91],因此近年来也得到广泛研究。Si₃N₄ 陶瓷的常用氟化物烧结助剂主要包括稀土氟化物(YF₃、YbF₃、CeF₃、LaF₃)和碱(土)金属氟化物(LiF、MgF₂)。Liao 等^[92]研究了氟化物助剂对 Si₃N₄ 陶瓷的烧结致密化机理,如图 11 所示。相较于 Y₂O₃ 和 MgO 助剂,对应的氟化物助剂所引入的 F⁻ 离子极易与硅酸盐熔体中的 O²⁻ 发生取代,使得在 Y-Si-O-N 液相中以链和带状为主的阴离子基团转变为在 Y-Si-O-N-F 液相中以单体和二聚体为主的基团,从而破坏了硅酸盐的网状结构,降低了液相的黏度和熔点。同时, YF₃ 可以与 SiO₂ 反应形成 SiF₄, 反应式如下式所示:



SiF₄ 的蒸发可减少晶间相和晶格氧的含量,从而大幅提高 Si₃N₄ 的热导率。另外,氟化物助剂在一定程度上会造成 Si₃N₄ 晶粒的增大,促进了裂纹偏转和桥接等增韧现象的发生(图 12^[92]),从而提升材料的断裂韧性。

稀土氟化物助剂方面, Lee 等^[87]通过热压烧结工艺对比研究了稀土氟化物(YF₃ 和 YbF₃)助剂和对应的 ReO 对 Si₃N₄ 陶瓷导热和力学性能的影响,发现稀土氟化物助剂相较于 ReO 助剂制得的样品氧含量更低,并且由于稀土氟化物在高温下的挥发,使得晶间相更薄,进而提升了 Si₃N₄ 陶瓷的热导率。Liang 等^[93]通过热压烧结结合二次热处理工艺,比较了 Y₂O₃ 和 YF₃ 助剂对 Si₃N₄ 陶瓷力学和导热性能的影响,发现 YF₃ 可有效降低晶格氧的含量,同时增大了 β-Si₃N₄ 的晶粒直径和长径比,有助于导热通路的形成及增韧机制的发挥,进而实现了热导率和断裂韧性的协同提升。Bing 等^[94]研究发现,以 CeF₃ 替换 Ce₂O₃ 助剂,可使 Si₃N₄ 陶瓷的热导率提升近 10%;而相较于 CeF₃, 采用 LaF₃ 作为 Si₃N₄ 陶瓷的烧结助剂时可进一步提升 15%的热导率,这是由于共晶液相形成温度的降低促进了 Si₃N₄ 致密化和晶粒生长所致,但这也导致抗弯强度和硬度一定程度的降低。

碱(土)金属氟化物助剂方面,邢武超等^[95]通过热压烧结工艺对比研究了 Y₂O₃-Li₂O 和 Y₂O₃-LiF 助剂对 Si₃N₄ 烧结过程的影响,发现二者均可有效促进 Si₃N₄ 的致密化,但 LiF 相比 Li₂O 更能促进 β-Si₃N₄ 棒状晶的生长,所得晶粒尺寸更大,并且由于更少的晶格氧含量,热导率得以进一步提升,最终制得了热导率为 59 W/(m·K)的 Si₃N₄ 陶瓷。Yang 等^[96]以 Y₂O₃-MgF₂ 为复合烧结助剂,通过放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)结合热处理工艺制备出热导率 76 W/(m·K)、抗弯强度 857 MPa、断裂韧性

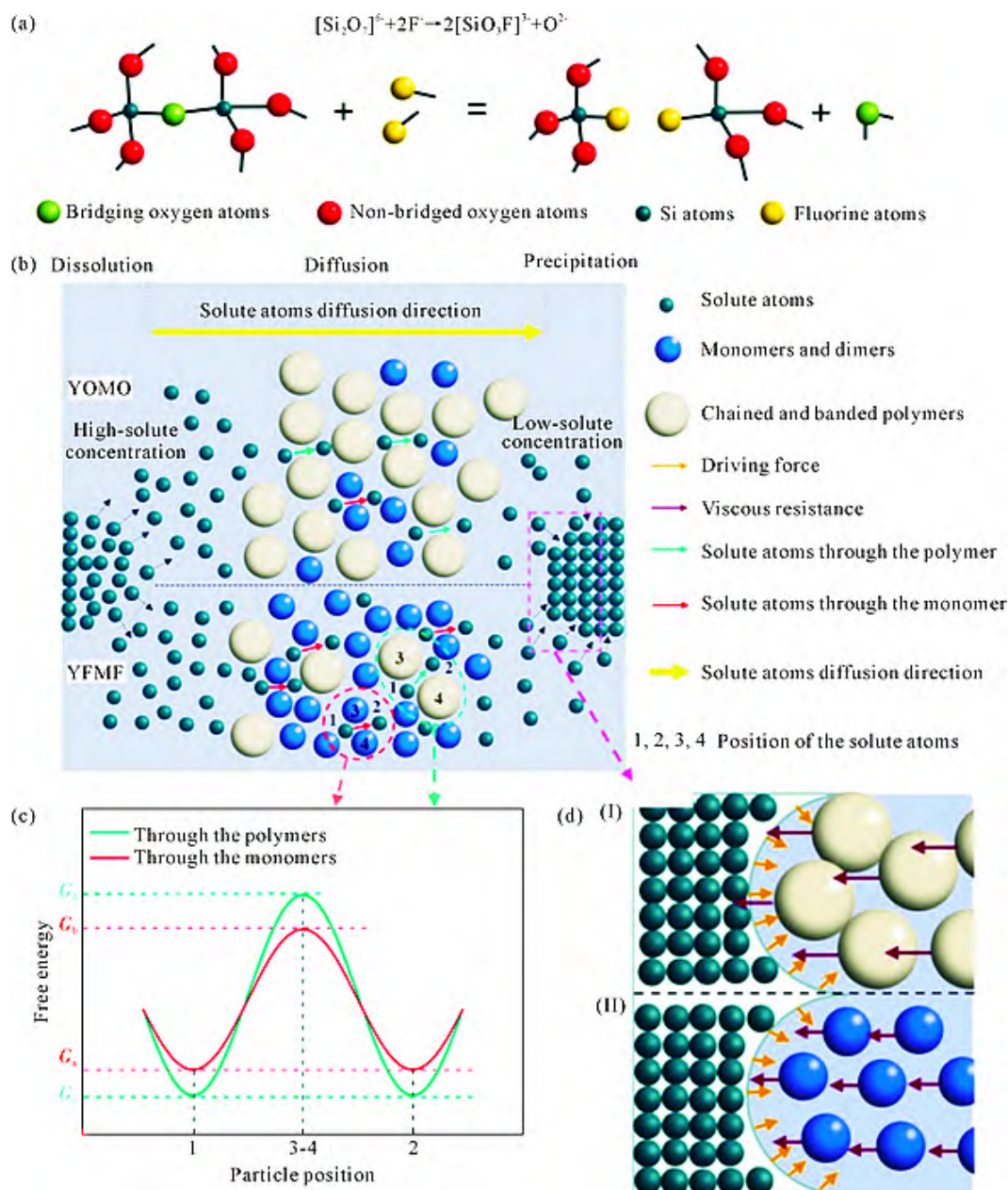


图 11 Si_3N_4 陶瓷硅酸盐液相中 F^- 离子的解聚机理: (a) F^- 离子通过取代 O^{2-} 离子破坏液相网络结构; (b) $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 体系样品 (YOMO) 和 $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ 体系样品 (YFMF) 液相烧结过程中溶质原子溶解-扩散-沉淀机理; (c) 溶质原子克服的自由能势垒; (d) 溶质阻力对晶界迁移的影响机制^[92]

Fig.11 Depolymerization mechanism of fluorine atoms in silicate melt: (a) the fluorine atom breaks the network structure by replacing the bridging oxygen atoms; (b) solute atom solution-diffusion-precipitation mechanism during liquid-phase sintering of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ system samples (YOMO) and $\text{YF}_3\text{-MgF}_2$ system samples (YFMF); (c) free energy barriers overcome by solute atoms in melts Y-Si-O-N and Y-Si-O-N-F; (d) mechanism of the solute drag effect on grain boundary migration^[92]

7.4 MPa·m^{1/2} 的 Si_3N_4 陶瓷, 并发现 MgF_2 的加入有效降低了液相生成温度, 促进了 Si_3N_4 的相转变, 但过量 MgF_2 所造成的大量挥发物同样会降低样品的性能。另外, Yang 等^[97]也通过类似工艺对比了 MgF_2 和 MgSiN_2 助剂对 Si_3N_4 陶瓷性能的影响, 发现 MgF_2 能够获得更大的晶粒尺寸, 有利于 Si_3N_4 热导率的提升, 但这也造成了抗弯强度的降低。

2.3 氢化物烧结助剂

氢化物烧结助剂具有氧亲和力高, 不引入新的氧杂质等特点, 能够在有效调控液相成分的同时, 消

除 Si_3N_4 表面的 SiO_2 , 提高液相 N/O 比, 不仅能够促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒通过“溶解-析出”机制充分发育, 还能够降低晶格氧含量, 从而改善 Si_3N_4 陶瓷的热导率^[3]。因此, 氢化物是一种极具潜力的 Si_3N_4 陶瓷烧结助剂。 Si_3N_4 陶瓷的氢化物烧结助剂主要包括 ZrH_2 、 YH_2 、 YbH_2 等。

Wang 等^[98]通过两步气压烧结工艺, 对比研究了 ZrO_2 和 ZrH_2 对 Si_3N_4 陶瓷热导率的影响, 并揭示了 ZrH_2 在 Si_3N_4 烧结过程中的作用机理, 如图 13 所示。 ZrH_2 作为强还原剂, 首先在 1 200 °C 高温下分解

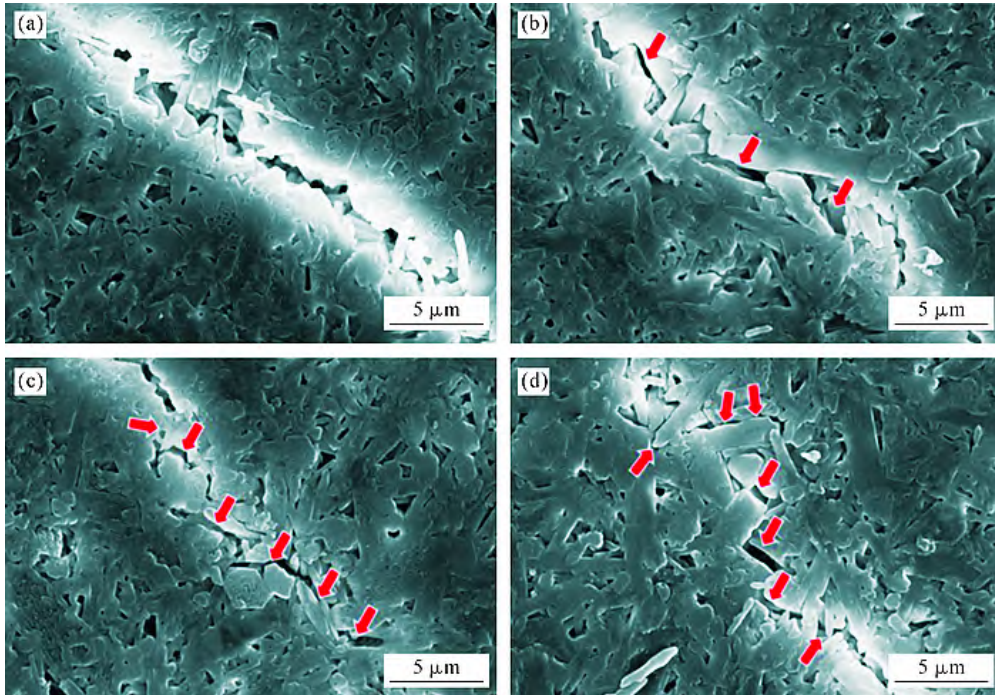


图 12 不同氟化物烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷裂纹扩展路径的影响: (a) $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$; (b) $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgF}_2$; (c) YF_3+MgO ; (d) YF_3+MgF_2 ^[92]
Fig.12 Influence of different fluoride sintering additives on the crack growth path of Si_3N_4 ceramics: (a) $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgO}$; (b) $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{MgF}_2$; (c) YF_3+MgO ; (d) YF_3+MgF_2 ^[92]

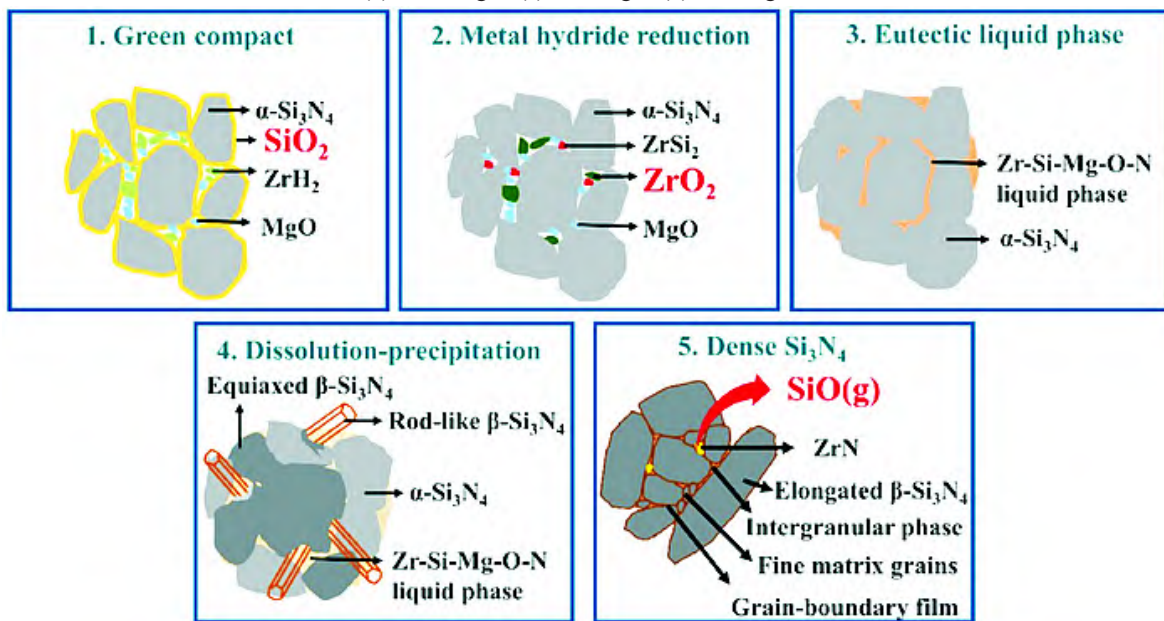


图 13 ZrH_2 助剂在 Si_3N_4 烧结过程中的作用机理示意图^[98]

Fig.13 Schematic diagram of the action mechanism of ZrH_2 as a sintering aid in the sintering of Si_3N_4 ceramic^[98]

为 Zr 和 H_2 , 并与 Si_3N_4 颗粒表面附着的 SiO_2 反应生成 ZrO_2 , 导致烧结过程中液相含量减少, 以及液相氧含量降低, 随后残留的 ZrO_2 在 1900°C 的高温下与 Si_3N_4 发生反应生成 $\text{SiO}(\text{g})$, 使得 Si_3N_4 原料中的杂质氧通过 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{SiO}(\text{g})$ 的反应路径去除, 从而得到热导率高达 $116.4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 的 Si_3N_4 陶瓷。王为得等^[3]也对比研究了 Yb_2O_3 和 YbH_2 助剂对气压烧结 Si_3N_4 陶瓷性能的影响, 发现采用 YbH_2 代替 Yb_2O_3 也可以有效提升 Si_3N_4 陶瓷的热导率, 添加 YbH_2 助剂的 Si_3N_4 陶瓷在 1900°C 保温 24 h 后, 其

热导率可达 $131.15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 较添加 Yb_2O_3 助剂的样品提升 13.7% 。此外, 采用 GdH_2 代替 Gd_2O_3 也可有效改善 Si_3N_4 陶瓷的热导率, 在 1900°C 下, 经历 24 h 的气压烧结后热导率达到 $135 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但相较于 Gd_2O_3 , GdH_2 作为烧结助剂时, 因液相黏度升高和液相含量减少而导致在长时间烧结后 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的异常长大现象更为显著(图 14), 并由此导致更低的抗弯强度^[99]。

2.4 碳化物及硅化物烧结助剂

除了上述非氧化物烧结助剂体系外, 国内外研

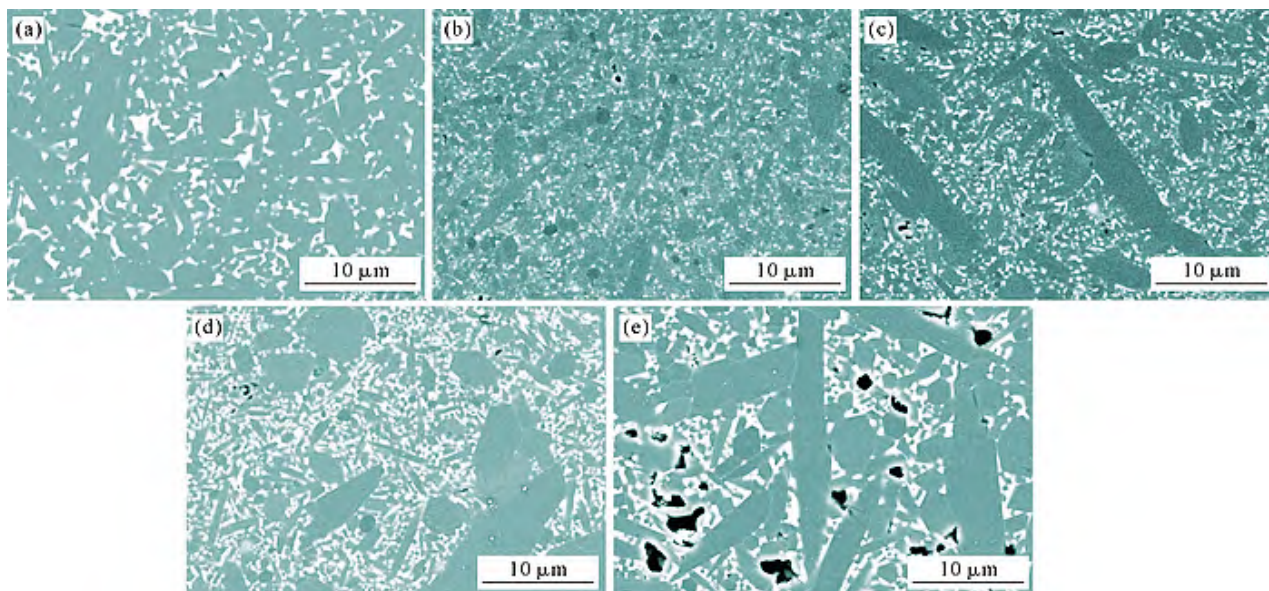


图 14 以 Gd_2O_3 - MgO 和 GdH_2 - MgO 为助剂体系气压烧结 4 h 后 Si_3N_4 样品抛光面 SEM 像:(a) 2% Gd_2O_3 +5% MgO ;
(b) 1% GdH_2 +1.5% MgO ;(c) 2% GdH_2 +1.5% MgO ;(d) 4% GdH_2 +1.5% MgO ;(e) 6% GdH_2 +1.5% MgO ^[99]

Fig.14 SEM micrographs of the polished surfaces of the Si_3N_4 ceramics after sintering for 4 h: (a) 2 mol.% Gd_2O_3 +5 mol.% MgO ;
(b) 1 wt.% GdH_2 +1.5 wt.% MgO ;(c) 2 wt.% GdH_2 +1.5 wt.% MgO ;(d) 4 wt.% GdH_2 +1.5 wt.% MgO ;(e) 6 wt.% GdH_2 +1.5 wt.% MgO ^[99]

研究者也针对 Si_3N_4 陶瓷的力学及导热性能协同优化需求开发了其他体系的非氧化物烧结助剂,主要包括碳化物($\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 、 YB_2C_2 、 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$)、硅化物(ZrSi_2 、 Mg_2Si)等。

碳化物可以在 Si_3N_4 的烧结过程中与 SiO_2 发生原位反应,起到净化晶界,提高液相 N/O 比的作用。张景贤等^[100]通过在 Y_2O_3 - MgO 助剂外添加质量分数为 1% 的 C,在高温下消耗了 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 ,提升了液相中的 N/O 比,使得析出的 β - Si_3N_4 晶粒具有较低的晶格氧含量,从而制备出热导率达 98 W/(m·K) 的 Si_3N_4 陶瓷。Huang 等^[101]使用自制的 $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 与 MgO 共同作为烧结助剂制备 Si_3N_4 陶瓷,发现相较于常规的 Y_2O_3 - MgO 烧结助剂, $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$ 能够更为有效地降低晶格氧,并促进 Si_3N_4 晶粒的生长,使得 Si_3N_4 陶瓷的热导率提升 31.5%,达到 111.8 W/(m·K),其抗弯强度为 669 MPa。Liang 等^[102]研究了 YB_2C_2 助剂对 Si_3N_4 陶瓷性能的影响,发现 YB_2C_2 也可以有效去除晶格氧,且由于其片状结构

的作用,导致抗弯强度和断裂韧性均大幅提升,最终制备出热导率 77.8 W/(m·K)、抗弯强度 1 190 MPa、断裂韧性 9.46 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的 Si_3N_4 陶瓷。Li 等^[103]以 $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ 代替 Y_2O_3 作为烧结助剂,通过气压烧结工艺获得了热导率达 120 W/(m·K) 的 Si_3N_4 陶瓷。

关于 ZrSi_2 、 Mg_2Si 等硅化物助剂,最近的研究证实其也可以作为 Si_3N_4 陶瓷的烧结助剂使用,并有利于 Si_3N_4 热导率的提升。Wang 等^[104]研究发现,采用 ZrSi_2 - MgO 替代 ZrO_2 - MgO 作为助剂使用,可使 Si_3N_4 陶瓷的晶粒尺寸增大,晶间层变薄,进而将热导率从 84.58 W/(m·K) 提升至 113.91 W/(m·K),同时抗弯强度为 553 MPa、断裂韧性为 6.36 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,其作用机理如图 15 所示。姜常玺等^[7]采用 Mg_2Si 作为烧结助剂制备 Si_3N_4 陶瓷,发现 Mg_2Si 可降低样品中的氧含量,从而提升热导率,同时也能促进 β - Si_3N_4 棒状晶的充分发育,最终成功制得热导率为 67 W/(m·K)、抗弯强度 765 MPa、断裂韧性 7.2 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 的 Si_3N_4 陶瓷。Luo 等^[105]则使用质量分数为 6% 的 Mg_2Si 作

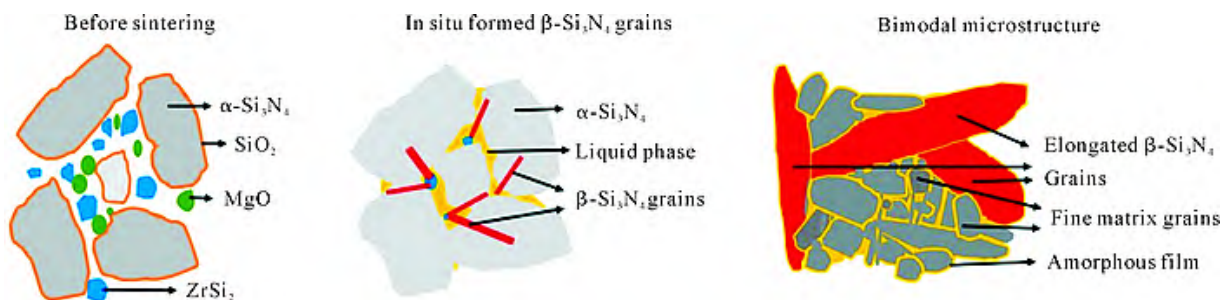


图 15 ZrSi_2 - MgO 助剂对 Si_3N_4 陶瓷的烧结致密化作用机理示意图^[104]

Fig.15 Schematic drawing of the densification mechanism of Si_3N_4 ceramics with ZrSi_2 - MgO additives during sintering^[104]

为烧结助剂,并结合SPS工艺制备出抗弯强度高达1 050 MPa的 Si_3N_4 陶瓷。

3 助剂体系种类对 Si_3N_4 陶瓷性能作用的对比分析

基于上述文献回顾,对以不同氧化物和非氧化物烧结助剂体系制备的 Si_3N_4 陶瓷的抗弯强度和热导率进行总结。采用氧化物、氮化物、氟化物、氢化物等不同烧结助剂体系制备 Si_3N_4 陶瓷时,随着材料的弯曲强度的升高,热导率逐渐降低。这一现象主要与 Si_3N_4 陶瓷的晶粒尺寸有关。由于 Si_3N_4 陶瓷的热传导方式主要为声子传热,晶粒尺寸的增大会提升声子的平均自由程,也会因晶界数量减少而降低界面热阻,使得材料热导率随之升高。但是 Si_3N_4 晶粒尺寸的增加也会导致 Si_3N_4 陶瓷在遭受外力作用时,单位体积内能够承载的晶粒数量减少,从而使得每个晶粒受到的破坏力增大,并且较大的晶粒尺寸也使得 Si_3N_4 陶瓷中临界裂纹尺寸增加,导致 Si_3N_4 的抗弯强度降低^[106]。而 Si_3N_4 晶粒尺寸与烧结助剂体系、烧结工艺等密切相关。因此,在 Si_3N_4 的烧结过程中,除了选用合适的烧结助剂体系外,也应选取与之匹配的烧结制度,对 Si_3N_4 微观结构特别是晶粒尺寸加以调控,获得满足性能要求的产品。

氧化物烧结助剂作为最常用的助剂,能够有效降低液相的形成温度。同时,与其他体系烧结助剂相比,在助剂添加量相同的情况下,氧化物烧结助剂能够产生更多的液相,有效促进 Si_3N_4 的相转变和晶粒生长过程,获得的陶瓷材料晶粒尺寸较为均匀。因此,氧化物助剂能够在较低的烧结温度和较短保温时间下制备出兼具良好导热和力学性能的 Si_3N_4 陶瓷,具有较高的性价比^[80]。

氮化物烧结助剂能够避免引入多余的氧杂质,提升烧结过程中液相的N/O比,并且Si-N键比Si-O键的配位数和键能更高,使得液相黏度随之提升,导致 Si_3N_4 烧结致密化过程中的颗粒重排和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变所需的温度提高、时间延长,一定程度上增加了烧结工艺的成本。然而,高的N/O比液相有利于 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的生长,这对获得晶粒呈双峰分布结构的 Si_3N_4 陶瓷至关重要^[107]。同时, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在缺氧-富氮液相中通过“溶解-析出”机制充分发育,有利于降低晶格氧、硅空位等缺陷数量,实现热导率的提升^[108]。因此,氮化物烧结助剂在避免引入多余氧的同时,能够促进部分 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒的异常长大,获得晶粒呈双峰分布结构的 Si_3N_4 陶瓷,有利于实现高导热和高力学性能的兼顾^[81]。

氟化物烧结助剂与氮化物类似,不会在原料体系中引入多余的氧元素。另外,氟化物助剂也可与 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 反应生成挥发性的 SiF_4 气体,有效去除 Si_3N_4 陶瓷中的低导热晶间相,减少晶界数量和氧含量^[95],从而有效提升材料的热导率^[94]。此外,由于F离子可取代Si-O网络中的 O^{2-} ,从而破坏硅酸盐玻璃相的网状结构,降低液相的黏度和熔点,加速 Si_3N_4 的颗粒重排和相转变速度、促进 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒在低温下的生长。因此,氟化物烧结助剂可降低烧结温度、缩短保温时间^[109]。然而,氟化物助剂在高温长时间保温过程中会因产生大量挥发性气体而不利于 Si_3N_4 陶瓷的致密化,一定程度上限制了更高力学性能的获得。

氢化物助剂具有极强的氧亲和力,是一种极具潜力的 Si_3N_4 陶瓷烧结助剂。由于氢化物的不稳定性,在高温烧结过程中会逐渐分解为金属单质和 H_2 ,从而与 Si_3N_4 粉体表面的 SiO_2 发生反应并实现氧元素的清除^[76,99]。由于氢化物助剂形成的液相含量较少、N/O比较高,延缓了颗粒的重排和相转变,需要高温和长时间保温才能排出气孔,以实现 Si_3N_4 陶瓷的致密化。这促使部分 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 晶粒有充足的空间生长,进而获得晶粒尺寸呈双峰分布的结构。因此相对于其他助剂体系,采用氢化物助剂制备的 Si_3N_4 陶瓷导热和力学性能更为优异。然而,在更长的保温时间作用下,其内部晶粒异常长大明显,虽然有利于热导率的提升,但也会导致抗弯强度快速下降^[13,99]。

4 结论与展望

4.1 结论

(1)制备兼具优异导热和力学性能的 Si_3N_4 陶瓷对于其在功率半导体器件封装等领域的应用具有重要意义。已有研究表明,烧结助剂的种类、用量及配比可调控 Si_3N_4 陶瓷烧结过程中的液相组成、晶粒生长动力学及晶界相演化,直接影响材料的致密化行为、导热和力学性能。因此,烧结助剂体系的合理选择与设计对于 Si_3N_4 陶瓷的导热/力学性能协同调控至关重要。

(2)目前制备高导热高强度 Si_3N_4 陶瓷的烧结助剂体系可分为氧化物(金属氧化物、稀土氧化物、金属氧化物/稀土氧化物复合烧结助剂)和非氧化物(氮化物、氟化物、氢化物、碳化物助剂等)两大类。其中,氧化物助剂体系(如 $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3$ 复合烧结助剂)凭借低成本和高烧结活性被广泛应用,但其引入的氧杂质和过量液相易导致更多的晶格氧和晶间相的残留,限制了 Si_3N_4 陶瓷导热和力学性能的进一步提升。

相比之下,氮化物(如 MgSiN_2)和氟化物(如 YF_3 、 MgF_2)助剂因避免氧杂质的引入,可在保证材料高强度的同时显著提升热导率。前者因液相粘度高需要更高的烧结温度或更长的保温时间,后者因液相粘度低易引发晶粒过度生长和挥发,诱导致密度降低。

(3)氢化物(如 ZrH_2)通过强还原性有效清除氧杂质并优化晶界相,在发挥材料导热性能方面有一定优势,但晶粒异常长大现象需通过控制烧结工艺加以抑制。其他新型非氧化物助剂(如碳化物、硅化物)因低晶间相残留近年来也受到关注,其制备工艺和对陶瓷绝缘性能的影响仍需深入探索。因此,继续加强烧结助剂对 Si_3N_4 陶瓷导热和力学性能影响的研究,有望突破 Si_3N_4 陶瓷的性能瓶颈,推动其在功率半导体器件封装等领域的应用进程。

4.2 展望

针对高导热高强度 Si_3N_4 陶瓷的性能优化需求,未来对于其烧结助剂体系的研究可聚焦于以下几方面。

(1)复合烧结助剂体系的设计与优化。基于多元复合烧结助剂(如金属氧化物-稀土氧化物、氧化物-氮化物)的协同效应,调控液相黏度与晶界相组成,结合热力学计算优化其配比,以减少晶间相的生成,实现导热和力学性能的协同提升。

(2)低成本高性能助剂的开发。突破高纯超细氮化物助剂(如 MgSiN_2 等)的规模化制备技术瓶颈,开发其绿色合成工艺,降低原料与生产成本,推动其在 Si_3N_4 陶瓷基板等领域的产业化应用。

(3)运用机器学习技术实现烧结助剂体系的创新设计与烧结工艺参数的智能优化。通过构建多种烧结助剂体系 and 不同烧结工艺参数条件下 Si_3N_4 陶瓷的理化性能数据库,并结合先进的机器学习算法(如随机森林等),准确预测并识别出潜在的高效烧结助剂体系及其相匹配的烧结工艺参数,从而快速推进高导热、高强度 Si_3N_4 陶瓷的开发进程。

参考文献:

- [1] 李少鹏. 新一代 IGBT 模块用高可靠氮化硅陶瓷覆铜基板研究进展[J]. 电子工业专用设备, 2019, 48(1): 1-7, 16.
LI S P. Research and development of bonding copper to Si_3N_4 ceramic substrates used in IGBT module[J]. Equipment for Electronic Products, 2019, 48(1): 1-7, 16.
- [2] SCHULZ-HARDER J. Advantages and new development of direct bonded copper substrates[J]. Microelectronics Reliability, 2003, 43(3): 359-365.
- [3] 王为得, 陈寰贝, 李世帅, 姚冬旭, 左开慧, 曾宇平. 以 $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ 体系为烧结助剂制备高导热率高强度氮化硅陶瓷[J]. 无机材料学报, 2021, 36(9): 959-966.

- WANG W D, CHEN H B, LI S S, YAO D X, ZUO K H, ZENG Y P. Preparation of silicon nitride with high thermal conductivity and high flexural strength using $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ as sintering additive[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(9): 959-966.
- [4] EDDY C R, GASKILL D K. Silicon carbide as a platform for power electronics[J]. Science, 2009, 324(5933): 1398-1400.
- [5] 王月隆, 吴昊阳, 贾宝瑞, 张一铭, 张智睿. 高导热氮化硅陶瓷用烧结助剂的研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2024, 42(1): 1-13.
WANG Y L, WU H Y, JIA B Y, ZHANG Y M, ZHANG Z R. Research progress on sintering additive used for high thermal conductivity[J]. Powder Metallurgy Technology, 2024, 42(1): 1-13.
- [6] 王建军, 孙峰, 庄英华, 廖圣俊, 姜常玺, 王再义, 周立娟. $\text{MgO-Yb}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ 三元烧结助剂对氮化硅陶瓷结构及性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2022, 43(3): 441-447.
WANG J J, SUN F, ZHUANG Y H, LIAO S J, JIANG C X, WANG Z Y, ZHOU L J. Effect of $\text{MgO-Yb}_2\text{O}_3\text{-Ho}_2\text{O}_3$ ternary sintering additives on structure and properties of silicon nitride ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2022, 43(3): 441-447.
- [7] YANG Y H, DORN-GOMBA L, RODRIGUEZ R, MAK C, EMADI A. Automotive power module packaging: Current status and future trends[J]. IEEE Access, 2020, 8: 160126-160144.
- [8] WATARI K, SHINDE S L. High thermal conductivity materials[J]. MRS Bulletin, 2001, 26(6): 440-441.
- [9] 张伟儒, 郑斌, 李正, 高崇, 童亚琪. 半导体器件用陶瓷基板材料发展现状[J]. 真空电子技术, 2017, 56(5): 20-23.
ZHANG W R, ZHENG Y, LI Z, GAO C, TONG Y Q. Development of ceramic substrate materials for semiconductor devices[J]. Vacuum Electronics, 2017, 56(5): 20-23.
- [10] 徐先豹, 刘瑞祥, 王营营, 刘佳, 张萌, 王伟伟, 隋松林. 96%氧化铝陶瓷基板成型工艺研究[J]. 现代技术陶瓷, 2024, 45(6): 520-529.
XU X B, LIU R X, WANG Y Y, LIU J, ZHANG M, WANG W W, SUI S L. Study on forming process of 96% alumina ceramic substrate[J]. Advanced Ceramics, 2024, 45(6): 520-529.
- [11] 代思远. 氮化硅陶瓷基板显微组织和晶界特征分布研究[D]. 福州: 福建工程学院, 2023.
DAI S Y. Study on microstructure and grain boundary character-distributions of silicon nitride ceramic substrate[D]. Fuzhou: Fujian University of Technology, 2023.
- [12] 江期鸣, 黄惠宁, 孟庆娟, 张王林, 黄辛辰, 张国涛. 高导热陶瓷材料的研究现状与前景分析[J]. 陶瓷, 2018, 45(2): 12-22.
JIANG Q M, HUANG H N, MENG Q J, ZHANG W L, HUANG X C, ZHANG G T. Research status and prospect analysis of high thermal conductivity ceramic materials[J]. Ceramics, 2018, 45(2): 12-22.
- [13] JIANG H, WANG X H, LEI W, FAN G F, LU W Z. Effects of two-step sintering on thermal and mechanical properties of aluminum nitride ceramics by impedance spectroscopy analysis[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(2-3): 249-254.
- [14] HAMIDNIA M, LUO Y, WANG X D. Application of micro/nano technology for thermal management of high power LED packaging -A review[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 145: 637-651.
- [15] 王吉刚. 氧化铝陶瓷基板工艺研究[J]. 山东陶瓷, 2005, 12(5): 9-12.

- WANG J G. Study on process of aluminum ceramics substrate for TPH[J]. Shandong Ceramics, 2005, 12(5): 9-12.
- [16] HARRIS J H, YOUNGMAN R A, TELLER R G. On the nature of the oxygen-related defect in aluminum nitride[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(8): 1763-1773.
- [17] 张庆锋,刘志宏,龚爱红,严青,王瑶,魏丛慧. 氧化铍致大鼠肺损伤与枸杞多糖保护作用实验研究[J]. 中国职业医学, 2014, 41(6): 620-626.
- ZHANG Q F, LIU Z H, GONG A H, YAN Q, WANG Y, WEI C H. An experimental research that beryllium oxide induced lung injury and the protective effects of LBP in rats[J]. China Occupational Medicine, 2014, 41(6): 620-626.
- [18] MIDDLETON D, KOWALSKI P. Advances in identifying beryllium sensitization and disease[J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2010, 7(1): 115-124.
- [19] MOONS F, CHAOUADI R, PUZZOLANTE J L. Fracture behaviour of neutron irradiated beryllium[J]. Fusion Engineering and Design, 1998, 41(1-4): 187-193.
- [20] 李超,彭超群,王日初,余琨,王超. BeO 陶瓷的性能、制备及应用[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(1): 11-16.
- LI C, PENG C Q, WANG R C, YU K, WANG C. Properties, preparation and application of BeO ceramics[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2009, 14(1): 11-16.
- [21] 张伟儒. 第3代半导体碳化硅功率器件用高导热氮化硅陶瓷基板最新进展[J]. 新材料产业, 2021, 23(5): 7-13.
- ZHANG W R. Latest progress in high thermal conductivity silicon nitride ceramic substrates for third-generation semiconductor silicon carbide power devices[J]. Advanced Materials Industry, 2021, 23(5): 7-13.
- [22] 雷张,李洪滔,张春艳,田中青,曹亮亮,孟范成. 高导热氮化硅陶瓷基板材料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2023, 59(7): 1-9, 20.
- LEI Z, LI H T, ZHANG C Y, TIAN Z Q, CAO L L, MENG F C. Research progress of silicon nitride ceramic substrate materials with high thermal conductivity[J]. China Ceramics, 2023, 59(7): 1-9, 20.
- [23] WANG J L, LU D P, XUAN W P, JI Y C, CHEN R Q, LI S F, LI W B, CHEN W Z, TANG S L, ZHENG G Y, LONG F. Boron nitride microribbons strengthened and toughened alumina composite ceramics with excellent mechanical, dielectric, and thermal conductivity properties[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2024, 13(4): 496-506.
- [24] 李婷婷,彭超群,王日初,王小峰,刘兵. 电子封装陶瓷基片材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(7): 1365-1374.
- LI T T, PENG C Q, WANG R C, WANG X F, LIU B. Research progress in ceramic substrate material for electronic packaging[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(7): 1365-1374.
- [25] 付师,杨增朝,李江涛. 功率模块封装用高强度高导热率 Si_3N_4 陶瓷的研究进展[J]. 无机材料学报, 2023, 38(10): 1117-1132.
- FU S, YANG Z C, LI J T. Progress of high strength and high thermal conductivity Si_3N_4 ceramics for power module packaging[J]. Journal of Inorganic Materials, 2023, 38(10): 1117-1132.
- [26] WANG L. Polymer network gel method for superfine AlN powder preparation[J]. MATEC Web of Conferences, 2017, 109: 03006.
- [27] LI M, AI J P, WANG Z J, XUE Z H, CHENG L H, ZHOU G H, WANG S W. HPMA modified aluminium nitride powder for aqueous tape casting of AlN ceramic substrates[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2023, 12(9): 1701-1711.
- [28] HAGGERTY J S, LIGHTFOOT A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and Si_3N_4 ceramics through improved processing[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [29] KUWABARA A, MATSUNAGA K, TANAKA I. Lattice dynamics and thermodynamical properties of silicon nitride polymorphs[J]. Physical Review B, 2008, 78(6): 064104.
- [30] 苏睿,黄志锋,李飞宇,陈斐,沈强. 氮化硅基多孔陶瓷的制备技术、孔隙结构及其相关性能[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(2): 75-93.
- SU R, HUANG Z F, LI F Y, CHEN W, SHEN Q. Silicon nitride based porous ceramics: preparation technologies, porous structure and properties[J]. Advanced Ceramics, 2016, 37(2): 75-93.
- [31] GRON R. The crystal structure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: Structural and stability considerations between α - and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [J]. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1979, 35(4): 800-804.
- [32] TANAKA I, PEZZOTTI G, OKAMOTO T, MIYAMOTO Y, KOIZUMI M. Hot isostatic press sintering and properties of silicon nitride without additives[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72(9): 1656-1660.
- [33] ABE H, HOTTA T, NAITO M, SHINOHARA N, OKUMIYA M, KAMIYA H, UEMATSU K. Origin of strength variation of silicon nitride ceramics with CIP condition in a powder compaction process[J]. Powder Technology, 2001, 119(2-3): 194-200.
- [34] LANGE F F. Silicon nitride polyphase systems: Fabrication, microstructure, and properties[J]. International Metals Reviews, 1980, 25(1): 1-20.
- [35] RAHAMAN M N. Ceramic processing and sintering[M]. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [36] 朱允瑞,贺云鹏,杨鑑,周国相,林坤鹏,张砚召,杨治华,贾德昌,周玉. 高导热氮化硅陶瓷基板影响因素研究现状[J]. 硅酸盐通报, 2024, 43(7): 2649-2660.
- ZHU Y R, HE Y P, YANG J, ZHOU G X, LIN K P, ZHANG J Z, YANG Z H, JIA D C, ZHOU Y. Research status on influencing factors of high thermal conductivity Si_3N_4 ceramic substrate[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2024, 43(7): 2649-2660.
- [37] 王文雪,张晶,颜家森,孙峰,杨文武. 烧结助剂含量对氮化硅陶瓷球致密化和力学性能的影响[J]. 轴承, 2021(4): 23-27.
- WANG W X, ZHANG J, YAN J S, SUN F, YANG W W. Effect of sintering aids content on densification and mechanical properties of silicon nitride ceramic balls[J]. Bearing, 2021(4): 23-27.
- [38] 唐艳,马北越. 氮化硅陶瓷烧结致密化的研究进展[J]. 耐火与石灰, 2021, 46(5): 35-38.
- TANG Y D, MA B Y. Research progress on sintering densification of silicon nitride ceramic[J]. Refractories & Lime, 2021, 46(5): 35-38.
- [39] 杨亮亮,谢志鹏,李双,宋明. 气压烧结氮化硅陶瓷的研究与应用进展[J]. 陶瓷学报, 2014, 35(5): 457-464.
- YANG L L, XIE Z P, LI S, SONG M. Progress in research and application of gas-pressure-sintered silicon nitride ceramics[J]. Journal of Ceramics, 2014, 35(5): 457-464.
- [40] SUTTOR D, FISCHMAN G S. Densification and sintering kinetics

- in sintered silicon nitride[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1992, 75(5): 1063-1067.
- [41] YE C C, RU H Q, QIN Z B, ZHAO S W, JIA H S, CHEN D L. Silicon nitride composites with magnesia and alumina additives: Toughening mechanisms and mechanical properties[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 779: 139140.
- [42] HAN W B, LI Y X, CHEN G Q, YANG Q. Effect of sintering additive composition on microstructure and mechanical properties of silicon nitride [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 700: 19-24.
- [43] 刘胜, 刘文进, 满延进, 周国相, 杨治华, 贾德昌. 氮化硅陶瓷材料高温抗热震性能及其衰减规律研究[J]. *现代技术陶瓷*, 2023, 44(5): 451-460.
- LIU S, LIU W J, MAN Y J, ZHOU G X, YANG Z H, JIA D C. Study on thermal shock resistance and attenuation law of silicon nitride ceramic materials at high temperature[J]. *Advanced Ceramics*, 2023, 44 (5): 451-460.
- [44] TANG S J, GUO W M, SUN S K, LIN H T. Design strategy of phase and microstructure of Si_3N_4 ceramics with simultaneously high hardness and toughness[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12(1): 122-131.
- [45] BECHER P F, LANCE M J, FERBER M K, HOFFMANN M J, SATET R L. The influence of Mg substitution for Al on the properties of SiMeRE oxynitride glasses[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 333(2): 124-128.
- [46] HAN W B, LI Y X, CHEN G Q, YANG Q. Effect of sintering additive composition on microstructure and mechanical properties of silicon nitride[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 700: 19-24.
- [47] GE Y Y, GAO W C, SUN S Y, TIAN Z B, ZOU Y F, XIE Z P, AGATHOPOULOS S, CHEN K X. Effect of impurities MgO , CaO , Al_2O_3 , AlN and Al on α/β ratio in combustion synthesis of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 688: 1002-1007.
- [48] KIM S S, SANDERS T H. Thermodynamic modeling of phase diagrams in binary alkali silicate systems[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(8): 1833-1840.
- [49] 樊磊, 周萌, 陈猛, 卢学峰, 王超, 王红洁. Li_2O 为烧结助剂的 Si_3N_4 陶瓷低温烧结过程研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42(S1): 451-454.
- FAN L, ZHOU M, CHEN M, LU X F, WANG C, WANG H J. Low temperature sintering process of Si_3N_4 ceramics with Li_2O as sintering additive [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42 (S1): 451-454.
- [50] MATOVIC B, RIXECKER G, ALDINGER F. Pressureless sintering of silicon nitride with lithia and yttria[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(12): 3395-3398.
- [51] DREW P, LEWIS M H. The microstructures of silicon nitride ceramics during hot-pressing transformations[J]. *Journal of Materials Science*, 1974, 9(2): 261-269.
- [52] OKAMOTO Y, HIROSAKI N, ANDO M, MUNAKATA F, AKIMUNE Y. Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride[J]. *Journal of Materials Research*, 1998, 13(12): 3473-3477.
- [53] JACK K, WILSON W. Ceramics based on Si-Al-O-N and related systems[J]. *Nature Physical Science*, 1972, 238(80): 28-29.
- [54] KUSANO D, HYUGA H, ZHOU Y, HIRAO K. Effect of aluminum content on mechanical properties and thermal conductivities of sintered reaction-bonded silicon nitride [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2014, 11(3): 534-542.
- [55] WATARI K, SEKI Y, ISHIZAKI K. Temperature dependence of thermal coefficients for HIPped silicon nitride[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1989, 97(1122): 174-181.
- [56] 王为得. 基于液相组成和显微结构调控的高热导率氮化硅陶瓷的研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2021.
- WANG W D. Silicon nitride ceramics with high thermal conductivity based on the liquid phase composition and microstructure tailoring[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (Shanghai Institute of Ceramics), 2021.
- [57] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, KANZAKI S. Control of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal morphology and its mechanism (Part 1): Effect of SiO_2 and Y_2O_3 ratio[J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1999, 107(10): 930-934.
- [58] 叶超超, 王伟, 茹红强, 王远鑫, 刘家臣. 烧结助剂对氮化硅陶瓷力学性能的影响[J]. *材料与冶金学报*, 2023, 22(3): 230-235.
- YE C C, WANG W, RU H Q, WANG Y X, LIU J C. Effect of sintering additives on mechanical properties of silicon nitride ceramics[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2023, 22(3): 230-235.
- [59] LIANG H Q, WANG W D, ZUO K H, XIA Y F, YAO D X, YIN J W, ZENG Y P. YB_2C_2 : A new additive for fabricating Si_3N_4 ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(4): 5239-5243.
- [60] 陈思宇, 郑友进, 左桂鸿. MgO 助剂对高温高压合成 Si_3N_4 陶瓷的影响[J]. *牡丹江师范学院学报(自然科学版)*, 2024, 30(4): 1-6.
- CHEN S Y, ZHEN Y J, ZUO G H. Effect of MgO additives on the synthesis of Si_3N_4 ceramic at high temperature and high pressure [J]. *Journal of Mudanjiang Normal University (Natural Sciences Edition)*, 2024, 30(4): 1-6.
- [61] HIROSAKI N, OKADA A, MATOBA K. Sintering of Si_3N_4 with the addition of rare-earth oxides[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1988, 71(3): 144-147.
- [62] KOROGLU L, KISACIK O, KURAMA S. Densification behavior, microstructural development and mechanical properties of spark plasma sintered α/β -silicon nitride ceramics with different rare earth oxide additives[J]. *Transactions of the Indian Ceramic Society*, 2023, 82(3): 195-201.
- [63] KITAYAMA M, HIRAO K, KANZAKI S. Effect of rare earth oxide additives on the phase transformation rates of Si_3N_4 [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(8): 2612-2618.
- [64] DAI J H, LI J B, CHEN Y J, YANG X Z. Effects of rare-earth oxide additions and heat-treatment temperature on the transformation and microstructure of silicon nitride[J]. *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, 2003, 198(1): 91-98.
- [65] SATET R L, HOFFMANN M J. Grain growth anisotropy of β -silicon nitride in rare-earth doped oxynitride glasses[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(12): 3437-3445.
- [66] WANG C M, PAN X Q, HOFFMANN M J, CANNON M, RIIHLE

- M. Grain boundary films in rare-earth-glass-based silicon nitride [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1996, 79(3): 788-792.
- [67] KITAYAMA M, HIRAO K, TORIYAMA M, KANZAKI S. Thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: I, effects of various microstructural factors[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, 82(11): 3105-3112.
- [68] KITAYAMA M, HIRAO K, WATARI K, TORIYAMA S. Thermal Conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: III, effect of rare-earth (RE=La, Nd, Gd, Y, Yb, and Sc) oxide additives[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(2): 353-358.
- [69] DUAN Y S, LIU N, ZHANG J X, ZHANG H, LI X G. Cost effective preparation of Si_3N_4 ceramics with improved thermal conductivity and mechanical properties[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(2): 298-304.
- [70] KUMAR A, GOKHALE A, GHOSH S, ARAVINDAN S. Effect of nano-sized sintering additives on microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 750: 132-140.
- [71] 姜常玺,周立娟,庄英华,廖圣俊,王建军. 三元复合烧结助剂 $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Mg}_2\text{Si-Yb}_2\text{O}_3$ 对氮化硅陶瓷性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(4): 1423-1432, 1472.
- JIANG C X, ZHOU L J, ZHUANG Y H, LIAO S J, WANG J J. Effect of ternary composite sintering agent $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-Mg}_2\text{Si-Yb}_2\text{O}_3$ on properties of silicon nitride ceramics[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(4): 1423-1432, 1472.
- [72] 余冬玲,张会玲,罗宏斌,冯晓宇,吴南星. MgO 和 Y_2O_3 对气压烧结制备氮化硅陶瓷的影响[J]. *耐火材料*, 2021, 55(4): 316-318.
- YU D L, ZHANG H L, LUO H B, FENG X Y, WU N X. Effects of MgO and Y_2O_3 on preparation of silicon nitride ceramics by gas pressure sintering[J]. *Refractories*, 2021, 55(4): 316-318.
- [73] 张晶,张伟儒,孙峰,徐学敏,王再义,吕沛远,王梅. Y_2O_3 对高热导率 Si_3N_4 陶瓷显微结构和性能的影响[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(7): 2485-2493, 2501.
- ZHANG J, ZHANG W R, SUN F, XU X M, WANG Z Y, LYU P Y, WANG M. Effect of Y_2O_3 on microstructure and properties of high thermal conductivity Si_3N_4 ceramics[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(7): 2485-2493, 2501.
- [74] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, YOSHIZAWA Y I, HIRAO K. A tough silicon nitride ceramic with high thermal conductivity[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(39): 4563-4567.
- [75] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, XIA Y F, ZUO K H, YIN J W, ZENG Y P. Improved thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics by lowering $\text{SiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ratio using YH_2 as sintering additive[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2020, 103(10): 5567-5572.
- [76] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, XIA Y F, ZUO K H, YIN J W, ZENG Y P. Effect of in-situ formed Y_2O_3 by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(15): 5316-5323.
- [77] ZHOU Y, HYUGA H, KUSANO D, MATSUNAGA C, HIRAO K. Effects of yttria and magnesia on densification and thermal conductivity of sintered reaction-bonded silicon nitrides[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1579-1588.
- [78] 武振飞,王跃超,陆丽芳,张弘毅. 无压烧结氮化硅陶瓷的物理性能研究[J]. *硅酸盐通报*, 2022, 41(5): 1782-1787.
- WU Z F, WANG Y C, LU L F, ZHANG H Y. Physical properties of silicon nitride ceramics by pressureless sintering[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2022, 41(5): 1782-1787.
- [79] 张勇,王富成,吴鹏,孙洪魏,胡行. 复合添加剂对氮化硅陶瓷致密化的影响[J]. *材料导报*, 2008, 22(S3): 363-365.
- ZHANG Y, WANG F C, WU P, SUN H W, HU X. Effects of composite additives on densification of silicon nitride ceramics[J]. *Materials Reports*, 2008, 22(S3): 363-365.
- [80] HAYASHI H, HIRAO K, TORIYAMA M, KANZAKI S, ITATANI K. MgSiN_2 addition as a means of increasing the thermal conductivity of $\beta\text{-silicon nitride}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, 84(12): 3060-3062.
- [81] HU J B, ZHANG B, LI C, WANG L L, WANG S H, SHI Z Q, YANG J F. Fabrication of Si_3N_4 ceramics with high thermal conductivity and flexural strength via novel two-step gas-pressure sintering[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(12): 4846-4854.
- [82] ZHU X, HAYASHI H, ZHOU Y, HIRAO K. Influence of additive composition on thermal and mechanical properties of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics[J]. *Journal of Materials Research*, 2004, 19(11): 3270-3278.
- [83] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, HIRAO K. The effect of embedding conditions on the thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114(1335): 1093-1096.
- [84] LENČEŠ Z, PENTRÁKOVÁ L, HRABALOVÁ M, ŠAJGALÍK P, HIRAO K. Decomposition of MgSiN_2 in nitrogen atmosphere[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(8): 1473-1480.
- [85] ZHU X W, SAKKA Y, ZHOU Y, HIRAO K. Effect of MgSiN_2 addition on gas pressure sintering and thermal conductivity of silicon nitride with Y_2O_3 [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2008, 116(1354): 706-711.
- [86] HU F, ZHU T B, XIE Z P, XIE Z P, LIU J. Effect of composite sintering additives containing non-oxide on mechanical, thermal and dielectric properties of silicon nitride ceramics substrate [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(10): 13635-13643.
- [87] LEE H M, LEE E B, KIM D L, KIM D K. Comparative study of oxide and non-oxide additives in high thermal conductive and high strength Si_3N_4 ceramics[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(15): 17466-17471.
- [88] ZHANG J, CUI W, LI F, DU S M, TIAN Z B, SUN S Y, CHEN K X, LIU G H. Effects of MgSiN_2 addition and post-annealing on mechanical and thermal properties of Si_3N_4 ceramics [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(10): 15719-15722.
- [89] ABE O. Sintering of silicon nitride with alkaline-earth nitrides[J]. *Ceramics International*, 1990, 16(1): 53-60.
- [90] ZHUANG Y H, SUN F, ZHOU L J, JIANG C X, WANG J J, LI S, LIAO S J. The influence of magnesium compounds on the properties of silicon nitride ceramics[J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2024, 21(3): 2273-2287.
- [91] HILL R, WOOD D, THOMAS M. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine[J]. *Journal of Materials Science*, 1999, 34: 1767-1774.

- [92] LIAO S J, ZHOU L J, JIANG C X, WANG J J, ZHUANG Y H, LI S. Thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with binary fluoride sintering additives[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(14): 6971-6982.
- [93] LIANG H Q, ZENG Y P, ZUO K H, XIA Y F, YAO D X, YIN J W. Mechanical properties and thermal conductivity of Si_3N_4 ceramics with YF_3 and MgO as sintering additives[J]. Ceramics International, 2016, 42(14): 15679-15686.
- [94] BING B, FU T, NING X S. Thermal conductivity and mechanical property of Si_3N_4 ceramics sintered with $\text{CeF}_3/\text{LaF}_3$ additives[J]. Advanced Materials Research, 2010, 105-106: 171-174.
- [95] 邢武超. 高导热氮化硅陶瓷的低温制备及性能研究[D]. 郑州: 郑州航空工业管理学院, 2020.
- XING W C. Study on low temperature preparation and properties of silicon nitride ceramics with high thermal conductivity[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University of Aeronautics, 2020.
- [96] YANG C P, LIU Q, ZHANG B, DING J J, JIN Y C, YE F, ZHANG Z G, GAO L F. Effect of MgF_2 addition on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics[J]. Ceramics International, 2019, 45(10): 12757-12763.
- [97] YANG C P, YE F, MA J, ZHANG B, LIU Q, ZHANG H Q. Comparative study of fluoride and non-fluoride additives in high thermal conductive silicon nitride ceramics fabricated by spark plasma sintering and post-sintering heat treatment[J]. Ceramics International, 2018, 44(18): 23202-23207.
- [98] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, XIA Y F, ZUO K H, YIN J W, ZENG Y P. Enhanced thermal conductivity in Si_3N_4 ceramics prepared by using ZrH_2 as an oxygen getter[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 855: 157451.
- [99] WANG W D, YAO D X, LIANG H Q, XIA Y F, ZUO K H, YIN J W, ZENG Y P. Improved thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics through the modification of the liquid phase by using GdH_2 as a sintering additive[J]. Ceramics International, 2021, 47(4): 5631-5638.
- [100] 张景贤, 席红安, 段于森, 刘宁, 马瑞欣, 江东亮, 杨建, 李晓云, 丘泰. 高导热氮化硅陶瓷的快速制备和性能控制[J]. 真空电子技术, 2020, 59(1): 37-40, 47.
- ZHANG J X, XI H A, DUAN Y S, LIU N, MA R X, JIANG D L, YANG J, LI X Y, QIU T. Rapid preparation and performance control of silicon nitride ceramics with high thermal conductivity[J]. Vacuum Electronics, 2020, 59(1): 37-40, 47.
- [101] HUANG M Z, HUANG Y, OU J, WU Y Y, WANG J Y, WU S H. Effect of a new nonoxide additive, $\text{Y}_3\text{Si}_2\text{C}_2$, on the thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19(6): 3403-3409.
- [102] LIANG H Q, WANG W D, ZUO K H, XIA Y F, YAO D X, YIN J W, ZENG Y P. YB_2C_2 : A new additive for fabricating Si_3N_4 ceramics with superior mechanical properties and medium thermal conductivity[J]. Ceramics International, 2020, 46(4): 5239-5243.
- [103] LI Y S, KIM H N, WU H B, KIM M J, KO J W, PARK Y J, HUANG Z R, KIM H D. Enhanced thermal conductivity in Si_3N_4 ceramic with the addition of $\text{Y}_2\text{Si}_4\text{N}_6\text{C}$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2018, 101(9): 4128-4136.
- [104] WANG W D, YAO D X, CHEN H B, XIA Y F, ZUO K H, YIN J W, LIANG H Q, ZENG Y P. $\text{ZrSi}_2\text{-MgO}$ as novel additives for high thermal conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ceramics[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(3): 2090-2100.
- [105] LUO J, LI J G, LI M J, SHEN Q, ZHANG Y L. Low-temperature densification by plasma activated sintering of Mg_2Si -added Si_3N_4 [J]. Ceramics International, 2019, 45(12): 15128-15133.
- [106] 姜常玺. 氮化硅陶瓷基板材料力学性能与导热性能研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2022.
- JIANG C X. Study on mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride ceramics substrate material[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2022.
- [107] 张俊禧, 徐照芸, 王波, 秦毅, 杨建峰, 胡伟, 施志伟. 氮气压力对多孔氮化硅陶瓷显微组织和力学性能的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(7): 701-705.
- ZHANG J X, XU X Y, WANG B, QIN Y, YANG J F, HU W, SHI Z W. Effects of nitrogen pressure on microstructure and mechanical performance of porous silicon nitride ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(7): 701-705.
- [108] WANG W D, CHEN H B, LI S S, YAO D X, ZUO K H, ZENG Y P. Preparation of silicon nitride with high thermal conductivity and high flexural strength using $\text{YbH}_2\text{-MgO}$ as sintering additive[J]. Journal of Inorganic Materials, 2021, 36(9): 959.
- [109] DING H H, HU Y, LI X L, ZHAO Z H, JI H M. Microstructure, mechanical properties and sintering mechanism of pressureless-sintered porous Si_3N_4 ceramics with $\text{YbF}_3\text{-MgF}_2$ composite sintering aids[J]. Ceramics International, 2020, 46(2): 2558-2564.

(责任编辑: 李亚敏)