

# 不同铝源对碳热还原法合成氮化铝粉末的影响<sup>\*</sup>

匡加才 张长瑞 周新贵 王思青 易万达

(国防科技大学航天与材料工程学院国防科技重点实验室,长沙 410073)

**文 摘** 采用碳热还原法制备了氮化铝粉末,探讨了不同的起始原料、反应温度、不同添加剂对合成氮化铝粉末的影响。采用 XRD、SEM、化学分析等手段对制备的氮化铝粉末进行分析。结果表明,采用活性碳和以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为铝源有助于抗热还原氮化反应,能提高产物的氮含量;采用  $\text{CaF}_2$  具有良好的催化效果,而引入  $\text{AlN}$  晶种能有效地提高铝源的转化率。

**关键词** 碳热还原法,铝源,氮化铝粉末

## Effects of Various Aluminum Sources on $\text{AlN}$ Powder Prepared by Carbon Thermal Reduction

Kuang Jiakai Zhang Changrui Zhou Xingui Wang Siqing Yi Wanda

(Key Laboratory of National Defense Technology, College of Aerospace & Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

**Abstract**  $\text{AlN}$  powder has been prepared by carbon thermal reduction method. Effects of starting raw materials, reaction temperatures and various additives on synthesised  $\text{AlN}$  powder have been discussed. The powder prepared has been examined using XRD, SEM and chemical analysis. The results show that activated carbon and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  are conducive to nitridation reaction rate and increase nitrogen content.  $\text{CaF}_2$  can be used as a good catalyst for this reaction, while powder of  $\text{AlN}$  can effectively increase nitridation rate.

**Key words** Carbon thermal reduction, Aluminum source,  $\text{AlN}$  powder

### 1 引言

氮化铝( $\text{AlN}$ )具有高的热导率、与硅接近的线膨胀系数、无毒、低的介电常数等优异性能,越来越受到研究者的关注。目前已成为最有希望的新一代大功率集成电路和超大功率集成电路基板和封装的理想材料,亦可用于大功率晶体管、开关电源基板、电力器件,应用前景极为广阔<sup>[1]</sup>。

为了获得性能优异的  $\text{AlN}$  陶瓷,要求  $\text{AlN}$  粉末具有高纯、良好的烧结性和压实性等特性,因而  $\text{AlN}$  粉的生产方法至关重要。目前用于工业化生产  $\text{AlN}$

粉末的主要方法有铝直接氮化法(亦称 Geuther 法)、气相反应法和氧化铝碳热还原法(亦称 Serpek 法)<sup>[2]</sup>,而最后一种合成方法,不仅成本低而且粉末的纯度、抗水性能、成型与烧结性方面都占优势。但碳热还原法反应温度高,容易使碳、氧原子作为固溶物质进入  $\text{AlN}$  晶格而损害其热导率<sup>[3]</sup>,因此许多研究者通过采用不同的起始原料和混合方式<sup>[4~6]</sup>,希望能降低反应温度,提高粉体的性能,但对不同种类的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  铝源对合成  $\text{AlN}$  粉体性能的影响研究很少。本文以  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、水铝石等不同铝源

收稿日期:2002-11-17;修回日期:2003-03-28

\*国防预研基金项目资助:41312011002

匡加才,1973年出生,博士研究生,主要从事电子陶瓷材料的研究工作

进行系统研究,考虑了反应温度、反应时间以及添加剂种类等工艺参数对合成 AlN 粉性能影响,并对碳热还原反应机理作了初步探讨。

## 2 实验过程

### 2.1 主要原料

实验所用的原料包括:  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  超细粉,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量大于 99.9%, 粒度为  $0.2\ \mu\text{m}$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、活性碳;  $\text{CaF}_2$  为分析纯, 平均粒度为  $1.50\ \mu\text{m}$ ; AlN 粉为分析纯, 粒度为  $0.5\ \mu\text{m}$ , 采用碳热还原法合成;  $\text{N}_2$  纯度大于 99.9%; 添加剂(AlN 晶种)。

### 2.2 实验过程

按照一定比例称取不同铝源、碳以及添加剂, 利用湿混法进行球磨, 球磨罐和球磨子的材质为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 球磨介质为无水乙醇, 球磨时间为 12 h ~ 24 h。将混合料置于石墨坩埚内, 在石墨碳管炉中氮气流量为  $1.0\ \text{L}/\text{min}$  ~  $3.0\ \text{L}/\text{min}$ 、氮化温度为  $1300$  ~  $1700$ , 保温时间为 4 h ~ 6 h, 反应产物在空气中  $600$  下进行脱碳, 脱碳时间为 4 h ~ 6 h, 得到不同纯度和粒度的 AlN 粉末。

对除碳后的 AlN 粉末进行性能表征, 用 JSM-5600LV 型扫描显微镜 (SEM) 观察粉体的形貌 (实验电压 20 kV); 用 SIEMENS D500 型 X 射线衍射分析仪 (XRD) 测定粉体的晶体组成 ( $\text{CuK}\ \lambda = 0.5406\ \text{nm}$ ); 用氮氧仪和化学分析法测试化学成分。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同铝源对反应产物的影响

图 1 为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、水铝石、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  三种铝源在  $1550$  下利用碳热还原反应合成 AlN 粉末的 X 射线衍射图谱。

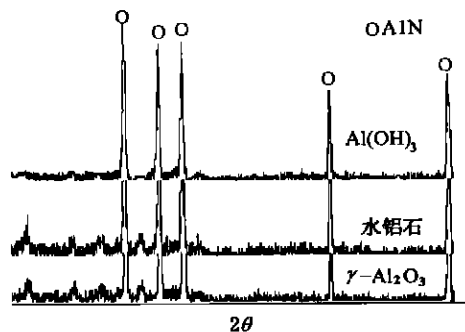


图 1 不同铝源在  $1550$  下合成 AlN 粉末的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of reaction products using various aluminum sources at  $1550$

从图 1 的 XRD 图谱分析, 可以看出  $\text{Al}(\text{OH})_3$  氮化效果明显强于其他铝源, 其次是水铝石。这是由于水铝石和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在升温过程中发生分解并且转变成  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶相。在相变过程中晶格发生畸变, 甚至形成断键, 由此产生许多缺陷和体积变化, 而体积变化导致内部产生裂纹, 增大了扩散系数和传质机会, 从而大大增加了反应活性。

### 3.2 反应温度对产物的影响

将一定比例的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、活性碳以及适量的  $\text{CaF}_2$  组成混合料置于碳管炉中氮气气氛下, 分别在  $1600$ 、 $1500$ 、 $1400$  和  $1350$  下保温 5 h, 经除碳处理后得到 AlN 粉体, AlN 粉体的 X 射线衍射图谱见图 2。

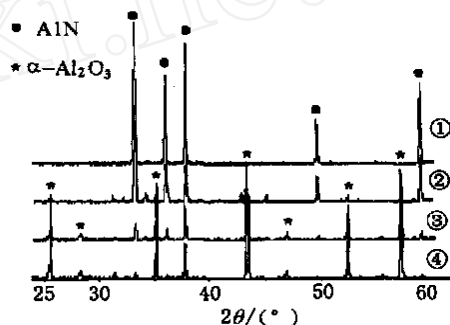


图 2 以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  为铝源在不同温度下合成 AlN 粉末的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of reaction products using  $\text{Al}(\text{OH})_3$  at different temperatures

为  $1600$ ; 为  $1500$ ; 为  $1400$ ; 为  $1350$

从图中可知在  $1600$  下铝碳混合料氮化反应完全, 混合料中为单一的 AlN 峰; 在  $1500$  下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  绝大部分已经发生氮化反应, 但仍有非常微弱的氧化铝衍射峰存在; 在  $1400$  下混合料中只有很少一部分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  转化为 AlN, 在其图谱中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰较强; 而在  $1350$  下的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基本上没有发生碳热还原反应, AlN 衍射峰非常微弱。在不同反应温度下对除碳后的 AlN 粉末进行 N 含量测定, 用测量值除以理论 N 含量换算成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的氮化率, 得到的结果如图 3 所示。

从图 3 可知, 随着反应温度的升高, 混合料的氮化率上升, 当反应温度超过  $1550$  时,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  可以完全转化为 AlN, 这是因为该碳热还原反应为吸

热反应,因而提高温度有助于反应向正方向进行;另一方面提高温度能有助于加快固相间扩散以及反应界面间的气体扩散。

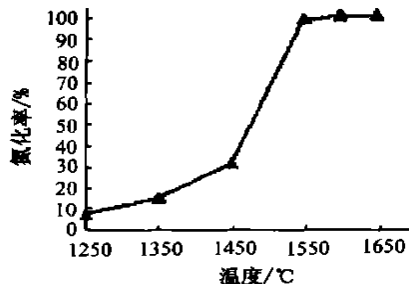


图3 采用 Al(OH)<sub>3</sub> 为铝源保温 6 h 后氮化率与反应温度的关系

Fig. 3 Plot of nitridation rate vs reaction temperature using Al(OH)<sub>3</sub> aluminum source for 6 hours

### 3.3 反应时间的影响

图4表明了,在 1 600 °C 下不同反应时间与氮化率的关系。从图中可知,产物氮化率随反应时间的延长而增加,当反应时间达到 6 h 后反应趋于平缓。这是因为反应时间越长,氮化反应越彻底,而当反应趋于完全时,延长保温时间对氮化率已经没有影响,而根据 Hirai 给出的如下关系式也可以得到相似结果<sup>[7]</sup>:

$$f(t) = 1 - 3(1 - e^{-t})^2 + 2(1 - e^{-t})$$

$$= Kt \exp(-530.073/RT)$$

式中,  $f(t)$  表示氮化率,  $T$  表示温度,  $t$  表示时间,  $R$ 、 $K$  为常数。从该式可以看出,在一定的合成温度下随着反应时间  $t$  的增加,  $f(t)$  线性增大,从而氮化率增大。

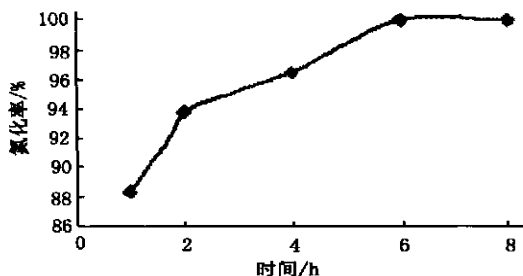


图4 以 Al(OH)<sub>3</sub> 为铝源 1 600 °C 下不同反应时间与氮化率的关系

Fig. 4 Plot of nitridation rate vs reaction time using Al(OH)<sub>3</sub> aluminum source at 1 600 °C

### 3.4 添加剂的影响

氟化物是目前制备 AlN 粉末采用的一种主要添加剂<sup>[4]</sup>,其中最广泛应用的是 CaF<sub>2</sub>。本实验以 Al(OH)<sub>3</sub> 为铝源,在 1 550 °C 下通过添加不同含量的 CaF<sub>2</sub> 来合成 AlN 粉末,得到的结果见图 5。从图中可以看出 CaF<sub>2</sub> 具有良好的催化效果,随着 CaF<sub>2</sub> 含量的增加,氮化率增加;当含量达到 2.5 % (质量分数,下同)后氮化率增加缓慢,CaF<sub>2</sub> 的最佳添加量以 2.5 % ~ 3.5 % 为宜。Takayuki Ide 等<sup>[4]</sup>的研究表明,在发生碳热还原反应时,CaF<sub>2</sub> 与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成低熔点(1 390 °C)中间相 CA<sub>6</sub>(CaO · 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)和 CA<sub>2</sub>(CaO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),然后再和碳发生反应生成 AlN。随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶解于 CA<sub>6</sub> 或者 CA<sub>2</sub> 中间相而改变了反应的进程,反应从固-固相间转移为固-液相间,降低了氮气在反应过程中的传质阻力,从而降低了反应的活化自由能和反应温度。

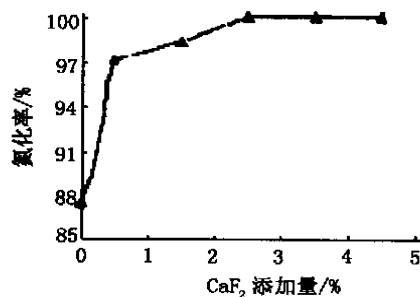
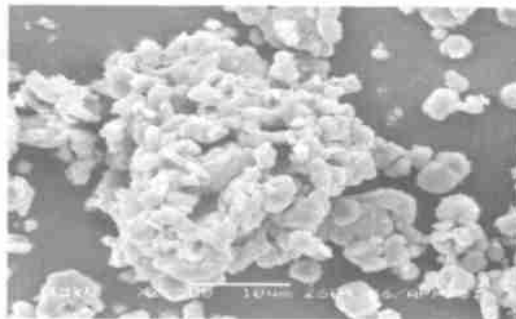


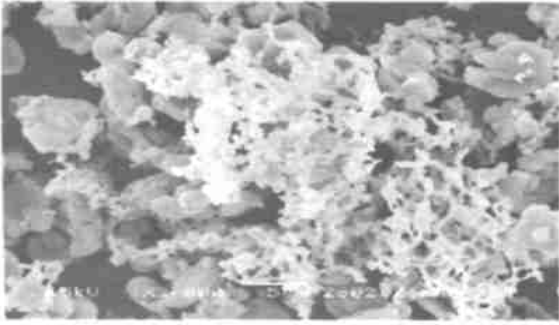
图5 CaF<sub>2</sub> 的添加量与氮化率的关系

Fig. 5 Plot of the CaF<sub>2</sub> additive vs nitridation rate

图6为加入 CaF<sub>2</sub> 添加剂在 1 500 °C 下合成 AlN 粉末的 SEM 图像。从图 6(a)中可以发现颗粒团聚现象,当反应温度提高时颗粒的团聚现象更加明显,这表明在碳热还原反应过程中存在液相。



(a) 3%CaF<sub>2</sub> 2 500 ×



(b) 50%CaF<sub>2</sub> 3 000 ×

图6 在1 500 添加不同含量的CaF<sub>2</sub>后合成AlN粉末的SEM图像

Fig.6 SEM micrographs of AlN powder with various CaF<sub>2</sub> content at 1 500

为了进一步探明液相成分,对图6(b)中间白色絮状物进行EDS分析,发现主要由Al、O及Ca元素组成,说明作为碳热还原反应中间相为钙铝酸盐,这与Takayuki Ide等<sup>[4]</sup>的研究结果一致。

添加AlN晶种与否对合成AlN粉末也有影响,本实验进行了两组对比实验,一组在铝碳混合料中不添加AlN晶种,另一组引入AlN晶种。图7为添加和未添加AlN晶种后合成AlN粉末的X射线衍射图谱。

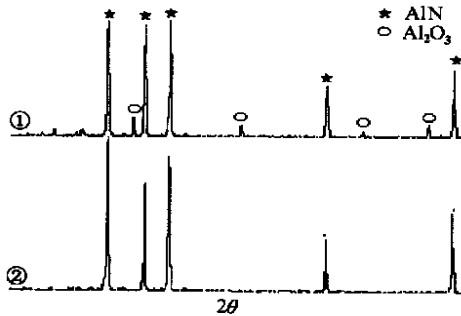


图7 1 550 以Al(OH)<sub>3</sub>为铝源合成AlN的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of reaction products using Al(OH)<sub>3</sub> aluminum source at 1 550  
为未添加AlN晶种; 为添加5%AlN晶种。

从图中可以发现添加AlN晶种有利于碳热还原反应,这可以从动力学来进行解释:AlN晶种的引入加快了碳热还原反应的进行,缩短了达到反应平衡所需要时间,因而能有效提高AlN粉末的转化率。

#### 4 结论

(1)与 - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和水铝石铝源相比,在碳热还原反应中Al(OH)<sub>3</sub>的氮化率更高。

(2)在1 550 左右,Al(OH)<sub>3</sub>能够完全转化为AlN,随着反应时间的增加氮化率增加,最佳反应时间为4 h~6 h。

(3)AlN晶种和CaF<sub>2</sub>作为添加剂有利于氮化还原反应,CaF<sub>2</sub>的最佳添加量为2.5%~3.5%左右。

#### 参考文献

- 1 Sheppard L. Aluminum nitride: a versatile but challenging material. J. Am. Ceram. Soc. Bull., 1990; 69(11): 1 801~1 812
- 2 Kuramoto N, Taniguchi H. Transparent AlN ceramics. J. Mater. Sci. Lett., 1984; 3(6): 471~474
- 3 Virkar Aril V, Barrett Jackson T, Cutler Raymond A. Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride. J. Am. Ceram. Soc., 1989; 72(11): 2 031~2 042
- 4 Takayuki Ide, Katsutoshi Komeya, Takeshi Meguro et al. Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction nitridation of various Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders with CaF<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc., 1999; 82(11): 2 993~2 998
- 5 Baik Y, Shanker K, McDermid J R, Drew R A L. Carbothermal synthesis of aluminum nitride using sucrose. J. Am. Ceram. Soc., 1994; 77(8): 2 165~2 172
- 6 Khor KA, Boey F Y C, Zhao X L et al. Aluminum nitride by plasma spraying of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Mater. Sci. Eng., 2001; A300: 203~210
- 7 刘新宽,马明亮,周敬恩. 碳热还原反应制氮化铝粉末工艺研究. 有色金属, 1999; 51(1): 78~80

(编辑 马晓艳)