

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102557640 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201010597291. 9

(22) 申请日 2010. 12. 20

(71) 申请人 北京有色金属研究总院
地址 100088 北京市西城区新街口外大街 2 号

(72) 发明人 杨志民 毛昌辉 杜军 杨立文 董茜

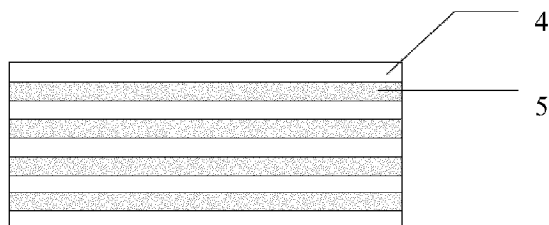
(74) 专利代理机构 北京北新智诚知识产权代理有限公司 11100
代理人 程凤儒

(51) Int. Cl.
C04B 35/565 (2006. 01)
C04B 35/622 (2006. 01)
B32B 9/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称
一种高热导率多层 SiC 单晶微波衰减材料及其制备方法

(57) 摘要
一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,由若干层具有高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合而成,处于最外层的为高电阻率 SiC 层,其电阻率为 $10^4 \Omega \text{m} \sim 10^8 \Omega \text{m}$;高损耗 SiC 层为掺杂 N 的 SiC 层,其电阻率为 $10^{-3} \Omega \text{m} \sim 10^1 \Omega \text{m}$,高电阻率 SiC 层的热导率为 $250\text{--}410\text{W/m} \cdot \text{K}$ 。本发明采用 PVT 法,通过在晶体生长过程中周期性地通入不同的气氛,形成交替复合的高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层,高电阻率 SiC 层作为导热层能将高损耗 SiC 层吸收微波所产生的热量迅速传递出去,而高损耗 SiC 层可通过控制生长过程中载气中 N_2 的比例来调整 SiC 单晶的电阻值,达到在微波频段衰减电磁波的目的。



1. 一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,其特征在于,由若干层具有高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合而成,处于最外层的为高电阻率 SiC 层,其电阻率为 $10^4 \Omega \text{m} \sim 10^8 \Omega \text{m}$;高损耗 SiC 层为掺杂 N 的 SiC 层,其电阻率为 $10^{-3} \Omega \text{m} \sim 10^1 \Omega \text{m}$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,其特征在于,所述高电阻率 SiC 层的热导率为 $250\text{--}410\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$;所述高损耗 SiC 层的热导率为 $120 \sim 250\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,其特征在于,所述高电阻率 SiC 层的电阻率为 $10^5 \Omega \text{m} \sim 10^8 \Omega \text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,其特征在于,所述高电阻率 SiC 层的单层厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$;所述高损耗 SiC 层的单层厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,其特征在于,所述高电阻率 SiC 层的单层厚度为 $0.05 \sim 0.1\text{mm}$;所述高损耗 SiC 层的单层厚度为 $0.05 \sim 0.2\text{mm}$ 。

6. 一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 制备高电阻率 SiC 层

采用纯度为 6N 以上的 SiC 粉料作为粉源,使用绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶,以高纯氩气为载气,使粉源于 $2000^\circ\text{C} \text{--}2400^\circ\text{C}$ 生长沉积在籽晶上,生长气压为 $1000 \sim 3000\text{Pa}$, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 $5 \sim 30^\circ\text{C}/\text{cm}$,生长速度为 $0.01 \sim 1\text{mm}/\text{h}$,形成厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$ 的高电阻率 SiC 层;

2) 制备高损耗 SiC 层

保持步骤 1) 中的生长温度、气压、温度梯度等工艺条件不变,以高纯氩气和高纯氮气的混合气体为载气,其中,氮气占混合气体的 $3\text{Vol.} \% \sim 99\text{Vol.} \%$,在步骤 1) 形成的高电阻率 SiC 层上生长厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$ 的高损耗 SiC 层;

3) 交替进行步骤 1) 和步骤 2),形成由高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合而成的多层 SiC 单晶复合材料,将籽晶磨去后即可加工成高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料样品。

一种高热导率多层 SiC 单晶微波衰减材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高热导率多层 SiC 单晶微波衰减材料及其制备方法, 该材料可以应用于微波真空器件中, 起到抑制震荡、消除非设计模式波的作用。

背景技术

[0002] 微波衰减陶瓷在微波真空管中起着抑制震荡、消除非设计模式波的作用。随着微波管向大功率、高效率、高增益、宽频带、长寿命方向发展, 对衰减陶瓷的微波吸收性能和导热性能的要求越来越高, 其性能直接关系到微波真空器件的稳定性、输出功率、可靠性等。

[0003] 衰减陶瓷通常由绝缘相和损耗相复合而成, 常用的高热导率的衰减陶瓷主要包括: AlN/Mo(W) 复合陶瓷、AlN/SiC 复合陶瓷、BeO 基复合陶瓷等。虽然这些陶瓷的热导率理论值很高, 如 AlN 和 SiC 的理论热导率分别在 $320\text{W/m}\cdot\text{K}$ 和 $490\text{W/m}\cdot\text{K}$ 以上, 但是 SiC、AlN 均属于声子导热, 与其它材料复合后由于界面的散射作用使复合材料的热导率下降很多, 这些衰减陶瓷的热导率一般小于 $100\text{W/m}\cdot\text{K}$, 特别是 AlN/SiC 复合材料, 在高温烧结过程中会产生严重的界面反应, 导致热导率的显著下降, 复合材料的热导率通常只有 50W/mK 左右。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料, 以解决现有技术中复合衰减陶瓷热导率偏低的问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的制备方法。

[0006] 为达到上述目的, 本发明采用以下技术方案:

[0007] 一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料, 由若干层具有高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合而成, 处于最外层的为高电阻率 SiC 层, 其电阻率为 $10^4\ \Omega\text{m} \sim 10^8\ \Omega\text{m}$; 高损耗 SiC 层为掺杂 N 的 SiC 层, 其电阻率为 $10^{-3}\ \Omega\text{m} \sim 10^1\ \Omega\text{m}$ 。

[0008] 所述高电阻率 SiC 层的电阻率优选为 $10^5\ \Omega\text{m} \sim 10^8\ \Omega\text{m}$, 其作为导热层能将高损耗 SiC 层吸收微波所产生的热量迅速传递出去, 其热导率为 $250\text{--}410\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。而高损耗 SiC 层通过控制生长过程中载气中 N_2 的比例来调整 SiC 单晶的电阻值, 达到在微波频段衰减电磁波的目的, 其电阻率为 $10^{-3}\ \Omega\text{m} \sim 10^1\ \Omega\text{m}$, 其热导率为 $120 \sim 250\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。

[0009] 本发明的高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料中, 高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合, 可以根据实际需要调整二者的单层厚度和复合微波衰减材料的总厚度。其中, 高电阻率 SiC 层的单层厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$, 优选为 $0.05 \sim 0.1\text{mm}$; 高损耗 SiC 层的单层厚度为 $0.01 \sim 0.3\text{mm}$, 优选为 $0.05 \sim 0.2\text{mm}$ 。

[0010] 上述复合微波衰减材料中的 SiC 均为单晶态, SiC 单晶具有很高的热导率, 相对复合陶瓷而言, 由于晶格的完整性较高, 其热导率远高于多晶材料。SiC 单晶的生长通常采用物理气相输运法 (PVT) 制备。该方法是在合适的载气气氛下, 在 SiC 粉源和籽晶之间形成

温度梯度,在高温下使粉源分解并在籽晶上沉积长大。

[0011] 一种高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 1) 制备高电阻率 SiC 层

[0013] 采用纯度为 6N 以上的 SiC 粉料作为粉源,使用绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶,以高纯氩气为载气,使粉源于 2000℃ -2400℃ 生长沉积在籽晶上,生长气压为 1000 ~ 3000Pa, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 5 ~ 30℃ /cm,生长速度为 0.01 ~ 1mm/h,形成厚度为 0.01 ~ 0.3mm 的高电阻率 SiC 层;

[0014] 2) 制备高损耗 SiC 层

[0015] 保持步骤 1) 中的生长温度、气压、温度梯度等工艺条件不变,以高纯氩气和高纯氮气的混合气体为载气,其中,氮气占混合气体的 3Vol. % ~ 99Vol. %,在步骤 1) 形成的高电阻率 SiC 层上生长厚度为 0.01 ~ 0.3mm 的高损耗 SiC 层;

[0016] 3) 交替进行步骤 1) 和步骤 2),形成由高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层交替复合而成的多层 SiC 单晶复合材料,将籽晶磨去后即可加工成高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料样品。

[0017] 上述制备方法中,可以根据实际需要调整步骤 1) 和步骤 2) 的重复次数来调整高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的总厚度。

[0018] 本发明的有益效果是:

[0019] 本发明采用 PVT 法制备多层 SiC 单晶复合微波衰减材料,通过在晶体生长过程中周期性地通入不同的气氛,形成交替复合的高电阻率 SiC 层与高损耗 SiC 层,高电阻率 SiC 层作为导热层能将高损耗 SiC 层吸收微波所产生的热量迅速传递出去,其中高电阻率 SiC 层的热导率为 250-410W/m·K,而高损耗 SiC 层可通过控制 N 的含量来调整 SiC 单晶的电阻值,达到在微波频段衰减电磁波的目的。

附图说明

[0020] 图 1 为 PVT 法制备 SiC 单晶的示意图。

[0021] 图 2 为本发明高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的结构示意图。

[0022] 图 3 为本发明高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的结构示意图。

具体实施方式

[0023] 如图 1 所示为 PVT 法制备 SiC 单晶的示意图,该方法是在合适的载气 3 气氛下,在 SiC 粉源 1 和籽晶 2 之间形成温度梯度,在高温下使粉源 1 分解并在籽晶 2 上沉积长大。

[0024] 如图 2、图 3 所示为利用 PVT 法制备的本发明高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的结构示意图,由高电阻率 SiC 层 4 与高损耗 SiC 层 5 两两相邻、交替复合而成,可以根据实际需要调整高电阻率 SiC 层 4 与高损耗 SiC 层 5 的单层厚度和高热导率多层 SiC 单晶复合微波衰减材料的总厚度。

[0025] 实施例 1

[0026] 将绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶放置在石墨坩埚中,使用纯度为 6N(99.9999%) 以上的 SiC 粉料作为粉源,以高纯氩气为载气,在籽晶上生长厚度为 0.01mm 的高电阻率 SiC 层,生长气压为 1000Pa, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 5℃ /cm,生长温

度为 2200℃, 生长速度约为 0.01mm/h。然后保持以上生长的工艺条件不变, 以高纯氩气和
高纯氮气的混合气体为载气, 氮气占混合气体的 3vol. %, 在高电阻率 SiC 层上生长高损耗
SiC 层, 生长厚度至 0.01mm 后, 停止通入氮气。如此重复以上过程 100 次, 最后一层为在氩
气气氛下生长的高电阻率 SiC 层。

[0027] 将籽晶磨去后即可加工成多层 SiC 单晶复合微波衰减材料样品, 结构如图 2 所示,
样品总厚度为 2mm。其中高电阻率 SiC 层的热导率为 350W/m·K, 电阻率在 $10^4 \Omega \text{m}$ 以上, 高
损耗 SiC 层的热导率为 210W/m·K, 电阻率为 10^{-1} – $10^1 \Omega \text{m}$ 。

[0028] 实施例 2

[0029] 将绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶放置在石墨坩埚中, 使用纯度为
6N(99.9999%) 以上的 SiC 粉料作为粉源, 以高纯氩气为载气, 在籽晶上生长厚度为 0.1mm
的高电阻率 SiC 层, 生长气压为 1000Pa, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 30℃/cm, 生长
温度为 2300℃, 生长速度约为 0.1mm/h。通过生长气压、温度、温度梯度的调控控制生长速
度。然后保持以上生长的工艺条件不变, 以高纯氩气和高纯氮气的混合气体为载气, 氮气占
混合气体的 30vol. %, 在高电阻率 SiC 层上生长高损耗 SiC 层, 生长厚度至 0.2mm 后, 停止
通入氮气。如此重复以上过程 10 次, 最后一层为在氩气气氛下生长的高电阻率 SiC 层。

[0030] 将籽晶磨去后即可加工成多层复合的 SiC 单晶复合微波衰减材料样品, 结构如图
3 所示, 样品总厚度为 3.1mm。其中高电阻率 SiC 层的热导率为 380W/m·K, 电阻率在 $10^5 \Omega \text{m}$
以上, 高损耗 SiC 层的热导率为 200W/m·K, 电阻率为 10^{-1} – $10^1 \Omega \text{m}$ 。

[0031] 实施例 3

[0032] 将绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶放置在石墨坩埚中, 使用纯度为
6N(99.9999%) 以上的 SiC 粉料作为粉源, 以高纯氩气为载气, 在籽晶上生长厚度为 0.1mm
的高电阻率 SiC 层, 生长气压为 3000Pa, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 10℃/cm, 生长
温度为 2200℃, 生长速度约为 0.05mm/h。然后保持以上生长的工艺条件不变, 以高纯氩气
和高纯氮气的混合气体为载气, 氮气占混合气体的 99vol. %, 在高电阻率 SiC 层上生长高
损耗 SiC 层, 生长厚度至 0.1mm 后, 停止通入 N_2 。如此重复以上过程 20 次, 最后一层为在氩
气气氛下生长的高电阻率 SiC 层。

[0033] 将籽晶磨去后即可加工成多层复合的 SiC 单晶复合微波衰减材料样品, 结构如图
2 所示, 样品总厚度为 4mm。其中高电阻率 SiC 层的热导率为 320W/m·K, 电阻率在 $10^4 \Omega \text{m}$
以上, 高损耗 SiC 层的热导率为 180W/m·K, 电阻率为 10^{-2} – $10^0 \Omega \text{m}$ 之间。

[0034] 实施例 4

[0035] 将绝缘的或导电的 SiC 片作为籽晶放置在石墨坩埚中, 使用纯度为
6N(99.9999%) 以上的 SiC 粉料作为粉源, 在籽晶上生长厚度为 0.3mm 的高电阻率 SiC 层,
生长气压为 1000Pa, SiC 粉源与籽晶之间的温度梯度为 5℃/cm, 生长温度为 2400℃, 生长
速度约为 0.2mm/h。然后保持以上生长的工艺条件不变, 以高纯氩气和高纯氮气的混合气
体为载气, 氮气占混合气体的 50vol. %, 在高电阻率 SiC 层上生长高损耗 SiC 层, 生长厚度至
0.3mm 后, 停止通入 N_2 。如此重复以上过程 3 次, 最后一层为在氩气气氛下生长的高电阻率
SiC 层。

[0036] 将籽晶磨去后即可加工成多层复合的 SiC 单晶复合微波衰减材料样品, 其结构
如图 2 所示, 样品总厚度为 2.1mm, 其中高电阻率 SiC 层的热导率为 410W/m·K, 电阻率在

$10^5 \Omega \cdot \text{m}$ 以上, 损耗层的热导率为 $120 \text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$, 电阻率为 $10^{-3} - 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$ 。

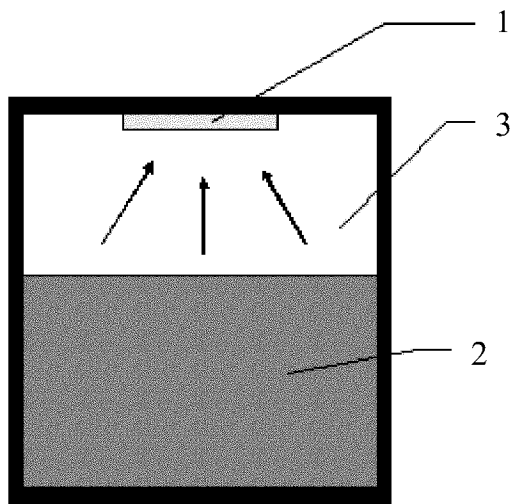


图 1

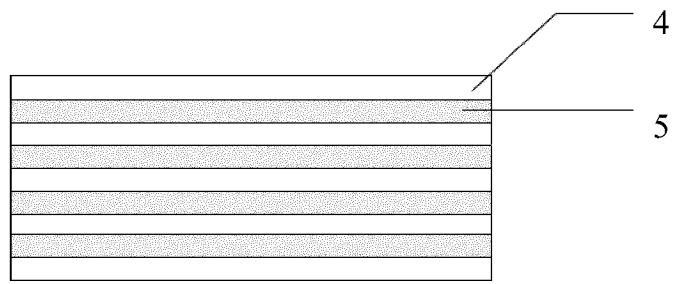


图 2

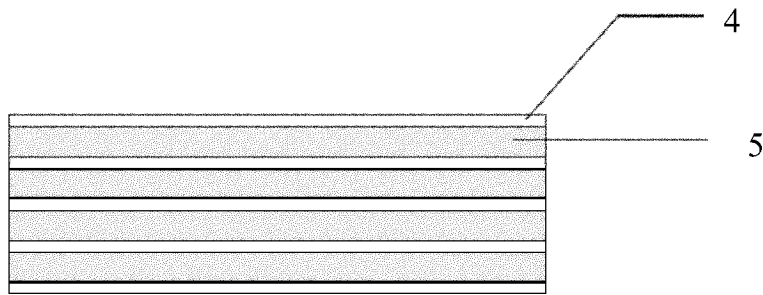


图 3