



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114907129 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 16

(21) 申请号 202210565829.0

(22) 申请日 2022.05.23

(71) 申请人 基迈克材料科技(苏州)有限公司
地址 215000 江苏省苏州市吴江汾湖经济
开发区汾杨路东侧

(72) 发明人 朱伟 张扬

(74) 专利代理机构 苏州企知鹰知识产权代理事
务所(普通合伙) 32420
专利代理师 薛芳芳

(51) Int. Cl.

C04B 35/593 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/645 (2006.01)

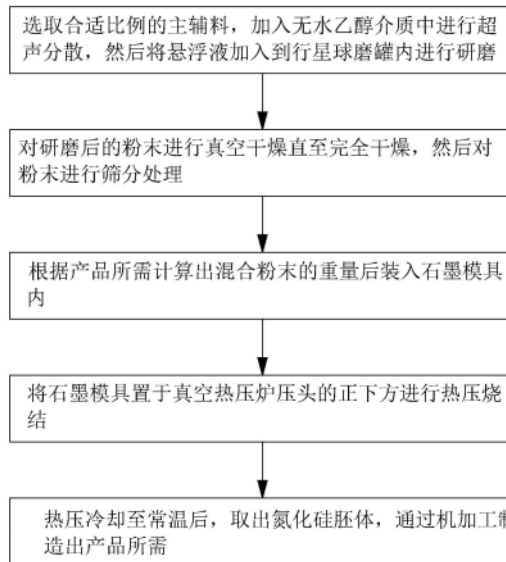
权利要求书2页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法

(57) 摘要

本发明涉及氮化硅的制备领域,公开了一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法。包括如下步骤:选取原料加入到液体介质中进行超声分散,然后将悬浮液加入到球磨罐体内;待球磨后对混合粉末进行真空干燥,待粉末完全干燥后对其筛分处理;根据产品所需计算出混合粉末的重量后装入石墨模具内;将石墨模具置于真空热压炉压头的下方,对其进行热压烧结;待模具冷却后,取出氮化硅胚体,对氮化硅胚体进行机加工。采用合理的原材料选择和真空热压,制备出满足耐磨轴承、热电偶保护管及耐腐蚀领域,尤其是电性能、耐腐蚀性要求较高的半导体器件领域,且本工艺操作简单、可控、稳定性高、成本较低,适合大批量生产。



1. 一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1: 原料的选取,将质量分数为90%-95%的 α 相氮化硅粉、0.5%-3%的MgO、0.2%-1.5%的 Al_2O_3 、1%-6%的 SiO_2 、0.2%-1%的 Y_2O_3 、1%-5%的 β 相氮化硅粉加入到液体介质中,进行超声分散20min-60min,得到第一混合粉末;

再将所述第一混合粉末和悬浮液加入到适配于行星球磨机上的球磨罐体内,加工得到第二混合粉末;

S2: 预处理,对所述第二混合粉末进行真空干燥,待粉末完全干燥后对其进行筛分处理,得到第三混合粉末;

S3: 装模,选取石墨模具,在所述石墨模具腔体的底部和侧壁上垫附有石墨纸,根据产品所需计算出所述第三混合粉末的重量,并将粉末分次的加入到所述腔体内的所述石墨纸上,再在粉末上盖有所述石墨纸;

S4: 热压烧结,将所述石墨模具置于真空热压炉压头下方的对应位置,并对所述石墨模具进行预压、真空热压、烧结,最后随炉冷却至常温;

S5: 成型,待模具冷却后,取出氮化硅胚体,对所述氮化硅胚体采用机加工至所需产品要求。

2. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述 α 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量=92%-95%、 $D50=0.5\mu m-5\mu m$,MgO的纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.5\mu m-2\mu m$, Al_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu m-2\mu m$, SiO_2 的纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.2\mu m-2\mu m$, Y_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.2\mu m-2\mu m$, β 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu m-5\mu m$ 。

3. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述行星球磨机的球磨转速为200r/min-400r/min、球磨时间4h-16h、装载量为所述球磨罐体体积的1/3-2/3。

4. 根据权利要求3所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述行星球磨机选用磨球为高纯氮化硅球,且大小包含有 $\phi 3mm$ 、 $\phi 6mm$ 和 $\phi 10mm$,所述磨球加入至所述球磨罐体的比例为3-5:2-5:2-4。

5. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述球磨罐体为聚氨酯罐或是尼龙罐。

6. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,在S2中,所需的干燥温度为40°C-120°C、干燥时间为8h-24h。

7. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述筛分处理选用筛网为80目-150目。

8. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,待每次粉末分次加入到所述石墨纸上均需进行调整平整。

9. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,所述石墨模具的腔体底部和侧壁、以及所述石墨纸的两表面都喷涂有耐高温脱模剂。

10. 根据权利要求1所述的低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,其特征在于,在S4中,先对所述石墨模具进行预压0.5Mpa-2Mpa,将炉体抽真空至800Pa以下,先以5°C/min-10°C/min升温至450°C-650°C并保温1h-4h;

然后以3°C/min-8°C/min升温至1000°C-1200°C,保温0.5h-4h;然后关闭真空系统,通

入高纯N₂至压力平衡,并以2°C/min-5°C/min升温至1650°C-1750°C;

并升压至15MPa-35MPa,保温1h-6h;保温结束后,撤去压力,并以2°C/min-5°C/min降温至1400°C-1600°C。

一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氮化硅的制备领域,特别涉及一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法。

背景技术

[0002] 氮化硅陶瓷材料具有比重低、硬度高、耐磨性好、强度高、断裂韧性强、热导率及抗热冲击性能优良等诸多优点,可以说在一众陶瓷材料中表现为“全能选手”。在电子电力、半导体器件、航空航天、机械化工及陶瓷轴承等多方面领域得到了广泛的成功应用,更被誉为最有前途的三代半导体。

[0003] 而氮化硅属于高共价键化合物,扩散系数很低,在烧结过程中难以通过表面分子或原子扩散致密化,且在高温下氮化硅存在分解的现象,所以纯氮化硅很难得到致密化的产品。

[0004] 因此,氮化硅陶瓷的制备均采取的是液相烧结,也即是添加一些熔点较低或可以和氮化硅形成低熔点共融物的辅助剂。常用的烧结助剂有MgO、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Re_2O_3 (Re=La、Nd、Gd、Y、Yb、Sc)、 $MexFy$ (Me=Mg、Y、Yb) 等一元或多元体系进行辅助氮化硅烧结。添加烧结助剂在一定程度上降低了制备成本,增强了氮化硅陶瓷的韧性及抗弯性能,但对氮化硅陶瓷的热导率、硬度、电性能造成了不良影响。

[0005] 聚焦环是晶圆制造蚀刻过程中使用的商品,它将晶圆固定在适当的位置以保持等离子体密度并防止晶圆侧面受到污染,传统的聚焦环是采用石英和硅制造,但随着先进晶圆的制造,采用干蚀法,强度更高、耐腐蚀性更强、硬度更高、介电常数及介电损耗更低的材料需求增加。

[0006] 因此,本发明亟需制备出用作于半导体器件内聚焦环上的一种低介电常数、高强度的氮化硅陶瓷材料。

发明内容

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种低介电常数、高强度的氮化硅陶瓷材料的制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明的技术方案如下:

[0009] 一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,包括如下步骤:

[0010] S1:原料的选取,将质量分数为90%-95%的 α 相氮化硅粉、0.5%-3%的MgO、0.2%-1.5%的 Al_2O_3 、1%-6%的 SiO_2 、0.2%-1%的 Y_2O_3 、1%-5%的 β 相氮化硅粉加入到液体介质中,进行超声分散20min-60min,得到第一混合粉末;

[0011] 再将所述第一混合粉末和悬浮液加入到适配于行星球磨机上的球磨罐体内,加工得到第二混合粉末;

[0012] S2:预处理,对所述第二混合粉末进行真空干燥,待粉末完全干燥后对其进行筛分处理,得到第三混合粉末;

[0013] S3:装模,选取石墨模具,在所述石墨模具腔体的底部和侧壁上垫附有石墨纸,根据产品所需计算出所述第三混合粉末的重量,并将粉末分次的加入到所述腔体内的所述石墨纸上,再在粉末上盖有所述石墨纸;

[0014] S4:热压烧结,将所述石墨模具置于真空热压炉压头下方的对应位置,并对所述石墨模具进行预压、真空热压、烧结,最后随炉冷却至常温;

[0015] S5:成型,待模具冷却后,取出氮化硅胚体,对所述氮化硅胚体采用机加工至所需产品要求。

[0016] 作为本发明的一种优选方案,所述 α 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量=92%-95%、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ 、 MgO 的纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ 、 Al_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ 、 SiO_2 的纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ 、 Y_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}-2\mu\text{m}$ 、 β 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}-5\mu\text{m}$ 。

[0017] 作为本发明的一种优选方案,所述行星球磨机的球磨转速为200r/min-400r/min、球磨时间4h-16h、装载量为所述球磨罐体体积的1/3-2/3。

[0018] 作为本发明的一种优选方案,所述行星球磨机选用磨球为高纯氮化硅球,且大小包含有 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 和 $\phi 10\text{mm}$,所述磨球加入至所述球磨罐体的比例为3-5:2-5:2-4。

[0019] 作为本发明的一种优选方案,所述球磨罐体为聚氨酯罐或是尼龙罐。

[0020] 作为本发明的一种优选方案,在S2中,所需的干燥温度为40℃-120℃、干燥时间为8h-24h。

[0021] 作为本发明的一种优选方案,所述筛分处理选用筛网为80目-150目。

[0022] 作为本发明的一种优选方案,待每次粉末分次加入到所述石墨纸上均需进行调整平整。

[0023] 作为本发明的一种优选方案,所述石墨模具的腔体底部和侧壁、以及所述石墨纸的两表面都喷涂有耐高温脱模剂。

[0024] 作为本发明的一种优选方案,在S4中,先对所述石墨模具进行预压0.5Mpa-2Mpa,将炉体抽真空至800Pa以下,先以5℃/min-10℃/min升温至450℃-650℃并保温1h-4h;

[0025] 然后以3℃/min-8℃/min升温至1000℃-1200℃,保温0.5h-4h;然后关闭真空系统,通入高纯 N_2 至压力平衡,并以2℃/min-5℃/min升温至1650℃-1750℃;

[0026] 并升压至15Mpa-35Mpa,保温1h-6h;保温结束后,撤去压力,并以2℃/min-5℃/min降温至1400℃-1600℃。

[0027] 综上所述,本发明具有如下有益效果:

[0028] 1、选取合理的烧结辅助剂体系,保证了氮化硅陶瓷的硬度、抗弯强度、断裂韧性,提高了氮化硅陶瓷的抗氧化性和耐腐蚀性,降低了氮化硅陶瓷的介电常数和介电损耗值。

[0029] 2、采用超声分散辅以高转速行星球磨机并优化球磨参数及介质选择对粉末进行破碎、分散处理,得到了粒径更细、分散更均匀的粉末。

[0030] 3、采用真空热压进行烧结,通过合理的工艺参数设置成功制备出了致密度高、微观组织均匀、相组成可控的高品质氮化硅陶瓷。

附图说明

[0031] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或

现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0032] 图1为本发明的氮化硅陶瓷材料制备工艺流程示意图。

[0033] 图2为本发明的混合粉末装入石墨模具的结构示意图。

[0034] 图3为本发明的实施例一的SEM微观组织形貌示意图。

[0035] 图4为本发明的实施例二的SEM微观组织形貌示意图。

[0036]

具体实施方式

[0037] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0038] 如图1所示,本发明的实施方式为一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法,包括如下步骤:

[0039] S1:原料的选取,在其中一实例中,按照质量分数为,90%-95%的 α 相氮化硅粉、0.5%-3%的MgO、0.2%-1.5%的 Al_2O_3 、1%-6%的 SiO_2 、0.2%-1%的 Y_2O_3 、1%-5%的 β 相氮化硅粉加入到液体介质中,进行超声分散20min-60min,得到第一混合粉末。

[0040] 其中, α 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量=92%-95%、 $D_{50}=0.5\mu m-5\mu m$ 、MgO的纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.5\mu m-2\mu m$ 、 Al_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu m-2\mu m$ 、 SiO_2 的纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu m-2\mu m$ 、 Y_2O_3 的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.2\mu m-2\mu m$ 、 β 相氮化硅粉的纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu m-5\mu m$ 。

[0041] 上述 D_{50} 表示,该样品中的所有粒径的颗粒中,大于 D_{50} 所记载的数据颗粒大小占比为50%,小于 D_{50} 所记载的数据颗粒大小占比也为50%。

[0042] 再将第一混合粉末和悬浮液加入到适配于行星球磨机上的球磨罐体内,加工得到第二混合粉末。

[0043] 而球磨罐体为聚氨酯罐或是尼龙罐的一种。

[0044] 在其中一实例中,行星球磨机的球磨转速为200r/min-400r/min、球磨时间4h-16h、装载量为球磨罐体体积的1/3-2/3。

[0045] 所选磨球为高纯氮化硅球,且大小包含有 $\phi 3mm$ 、 $\phi 6mm$ 和 $\phi 10mm$,使用时,同粉末一起加入三种不同大小的磨球至球磨罐体内,且加入的三种磨球之间的比例为3-5:2-5:2-4,此有利于粉末的研磨效果。

[0046] S2:对步骤S1中的粉末进行预处理,将球磨后的第二混合粉末进行真空干燥,在其中一实例中,所需的干燥温度为40°C-120°C,干燥时间为8h-24h,待粉末完全干燥后对其进行筛分处理,并选用筛网为80目-150目其中的一种,其目的是为了减少粉末团聚,使粉末更加均匀。从而得到干燥后的第三混合粉末。

[0047] S3:对步骤S2中的粉末进行装模,如图2所示,选取石墨模具1,先在石墨模具1的腔体2底部和侧壁均喷涂有耐高温脱模剂,然后在石墨模具1腔体2的底部和侧壁上垫附有石墨纸3,而石墨纸3的两表面也均需喷涂有耐高温脱模剂,此时,根据产品所需计算出第

三混合粉末的重量，并将粉末分次的加入到腔体2内的石墨纸3上，待每次粉末分次加入到石墨纸3上时，均需进行调整平整，再在粉末上盖有石墨纸3。

[0048] S4:对步骤S3中的含有粉末的石墨模具1进行热压烧结，将石墨模具1置于真空热压炉压头下方的对应位置，并对石墨模具1进行预压、真空热压、烧结，最后随炉冷却至常温，具体地，在其中一实例中，先对石墨模具1进行预压0.5Mpa-2MPa，将炉体抽真空至800Pa以下，先以5°C/min-10°C/min升温至450°C-650°C并保温1h-4h。

[0049] 然后以3°C/min-8°C/min升温至1000°C-1200°C，保温0.5h-4h；然后关闭真空系统，通入高纯N₂至压力平衡，并以2°C/min-5°C/min升温至1650°C-1750°C。

[0050] 并升压至15MPa-35MPa，保温1h-6h；保温结束后，撤去压力，并以2°C/min-5°C/min降温至1400°C-1600°C。

[0051] S5:产品的成型，待模具冷却后，取出氮化硅胚体，对氮化硅胚体采用机加工至所需产品要求。

[0052] 本发明的技术方案，提供了一种低介电常数、高强度的氮化硅制备方法。选取SiO₂、Al₂O₃、Y₂O₃、MgO中的至少三种作为烧结辅助剂，α相氮化硅作为主材料、并引入一定质量分数的β相氮化硅作为晶种。本体系的选 择优势在于MgO和Al₂O₃复合相显著降低到了烧结温度并促进了材料致密化、SiO₂与氮化硅原位生成物化性质相近的Si₂N₂O、Y₂O₃和β相氮化硅的添加 有利于调节材料的相组成。由于抗氧化性能、耐腐蚀性更高，介电常数及介电损耗值更低、CET几乎一样的Si₂N₂O相的生成以及可调的氮化硅相组成，使得氮化硅陶瓷拥有较其他烧结助剂体系更佳优异的综合性质，低介电常数、低介电损耗及高强度的特性使其可以作为半导体器件的聚焦环进行使用。

[0053] 本发明，选取合理的烧结辅助剂体系，保证了氮化硅陶瓷的硬度、抗弯强度、断裂韧性，提高了氮化硅陶瓷的抗氧化性和耐腐蚀性，降低了氮化硅陶瓷的介电常数和介电损耗值。

[0054] 采用超声分散辅以高转速行星磨机并优化球磨参数及介质选择对粉末进行破碎、分散处理，得到了粒径更细、分散更均匀的粉末。

[0055] 采用真空热压进行烧结，通过合理的工艺参数设置成功制备出了致密度高、微观组织均匀、相组成可控的高品质氮化硅陶瓷。

[0056] 参照上述实施内容，为了是本申请的技术方案更加清楚、且易于理解，现对本申请技术方案进行举例，但需要说明的是，本申请所要保护的内容不限于以下实施例1-5。

[0057] 实施例1

[0058] 如图1至4所示，将质量分数90%的α相氮化硅粉（纯度≥4N、α相含量95%、D50=0.8μm）、1.5%的MgO（纯度≥3N、D50=0.2μm）、1%的Al₂O₃（纯度≥4N、D50=0.5μm）、5%的SiO₂（纯度≥3N、D50=0.2μm）、1%的Y₂O₃（纯度≥4N、D50=0.2μm）、1.5%的β相氮化硅粉（纯度≥4N、D50=0.5μm）加入液体介质中进行超声分散30min，然后将悬浮液加入到行星球磨罐内。其中，球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用φ3mm、φ6mm、φ10mm的大中小三种尺寸的配比，为3:4:3，所选球磨罐体为尼龙罐。

[0059] 对球磨后的粉末进行真空干燥，干燥温度60°C、干燥时间14h，对完全干燥的粉末进行过筛处理，筛网采用100目。

[0060] 将筛分的粉末按照产品尺寸计算出所需重量后装入热压石墨模具1中，装模时首

先在底部及内部四周垫石墨纸3,将粉末分次加入到石墨腔内,每加一层均需使粉末平整,然后在放石墨纸3,且石墨模具1及石墨纸3 均需均匀喷涂耐高温脱模剂。

[0061] 将石墨模具1置于真空热压炉的压头正下方,并对模具进行预压1MPa,设定烧结参数。首先,将炉体抽真空至400Pa以下,先以10°C/min升温至650°C并保温2h;然后以7°C/min升温至1000°C,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯N₂至压力平衡,并以5°C/min升温至1700°C;并升压至20MPa,保温1.5h;保温结束后,撤去压力,并以5°C/min降温至1400°C;随后随炉降低至室温后将模具取出进行脱模操作,并对氮化硅毛坯进行各种机加工至所需产品要求。

[0062] 实施例2

[0063] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、2%的MgO(纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1%的Al₂O₃(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)、5%的SiO₂(纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、2%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星球磨罐内。其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0064] 对球磨后的粉末进行真空干燥,干燥温度60°C、干燥时间14h,对完全干燥的粉末进行过筛处理,筛网采用100目。

[0065] 将筛分的粉末按照产品尺寸计算出所需重量后装入热压石墨模具1中,装模时首先在底部及内部四周垫石墨纸3,将粉末分次加入到石墨腔内,每加一层均需使粉末平整,然后在放石墨纸3,且石墨模具1及石墨纸3 均需均匀喷涂耐高温脱模剂。

[0066] 将石墨模具1置于真空热压炉的压头正下方,并对模具进行预压1MPa,设定烧结参数。首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10°C/min升温至650°C并保温2h;然后以7°C/min升温至1000°C,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯N₂至压力平衡,并以5°C/min升温至1700°C;并升压至20MPa,保温1.5h;保温结束后,撤去压力,并以5°C/min降温至1400°C;随后随炉降低至室温后将模具取出进行脱模操作,并对氮化硅毛坯进行各种机加工至所需产品要求。

[0067] 实施例3

[0068] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、2%的MgO(纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、5%的SiO₂(纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的Y₂O₃(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星球磨罐内。其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0069] 对球磨后的粉末进行真空干燥,干燥温度60°C、干燥时间14h,对完全干燥的粉末进行过筛处理,筛网采用100目。

[0070] 将筛分的粉末按照产品尺寸计算出所需重量后装入热压石墨模具1中,装模时首先在底部及内部四周垫石墨纸3,将粉末分次加入到石墨腔内,每加一层均需使粉末平整,然后在放石墨纸3,且石墨模具1及石墨纸3 均需均匀喷涂耐高温脱模剂。

[0071] 将石墨模具1置于真空热压炉的压头正下方,并对模具进行预压1MPa,设定烧结

参数。首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10°C/min升温至 650°C并保温2h;然后以7°C/min升温至1000°C,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯N₂至压力平衡,并以5°C/min升温至1700°C;并升压至20MPa,保温1.5h;保温结束后,撤去压力,并以5°C/min降温至1400°C;随后随炉降低至室温后将模具取出进行脱模操作,并对氮化硅毛坯进行各种机加工至所需产品要求。

[0072] 实施例4

[0073] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、D50=0.8 μ m)、1.5%的MgO(纯度 $\geq 3N$ 、D50=0.2 μ m)、1%的Al₂O₃(纯度 $\geq 4N$ 、D50=0.5 μ m)、5%的SiO₂(纯度 $\geq 3N$ 、D50=0.2 μ m)、1%的Y₂O₃(纯度 $\geq 4N$ 、D50=0.2 μ m)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、D50=0.5 μ m)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星磨罐内。其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 ϕ 3mm、 ϕ 6mm、 ϕ 10mm的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0074] 对球磨后的粉末进行真空干燥,干燥温度60°C、干燥时间14h,对完全干燥的粉末进行过筛处理,筛网采用100目。

[0075] 将筛分的粉末按照产品尺寸计算出所需重量后装入热压石墨模具1中,装模时首先在底部及内部四周垫石墨纸3,将粉末分次加入到石墨腔内,每加一层均需使粉末平整,然后在放石墨纸3,且石墨模具1及石墨纸3均需均匀喷涂耐高温脱模剂。

[0076] 将石墨模具1置于真空热压炉的压头正下方,并对模具进行预压1MPa,设定烧结参数。首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10°C/min升温至 650°C并保温2h;然后以7°C/min升温至1000°C,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯N₂至压力平衡,并以5°C/min升温至1700°C;并升压至20MPa,保温1h;保温结束后,撤去压力,并以5°C/min降温至1400°C;随后随炉降低至室温后将模具取出进行脱模操作,并对氮化硅毛坯进行各种机加工至所需产品要求。

[0077] 实施例5

[0078] 将质量分数92%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、D50=0.8 μ m)、1%的MgO(纯度 $\geq 3N$ 、D50=0.2 μ m)、5%的SiO₂(纯度 $\geq 3N$ 、D50=0.2 μ m)、1%的Y₂O₃(纯度 $\geq 4N$ 、D50=0.2 μ m)、1%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、D50=0.5 μ m)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星磨罐内。其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 ϕ 3mm、 ϕ 6mm、 ϕ 10mm的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0079] 对球磨后的粉末进行真空干燥,干燥温度60°C、干燥时间14h,对完全干燥的粉末进行过筛处理,筛网采用100目。

[0080] 将筛分的粉末按照产品尺寸计算出所需重量后装入热压石墨模具1中,装模时首先在底部及内部四周垫石墨纸3,将粉末分次加入到石墨腔内,每加一层均需使粉末平整,然后在放石墨纸3,且石墨模具1及石墨纸3均需均匀喷涂耐高温脱模剂。

[0081] 将石墨模具1置于真空热压炉的压头正下方,并对模具进行预压1MPa,设定烧结参数。首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10°C/min升温至 650°C并保温2h;然后以7°C/min升温至1000°C,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯N₂至压力平衡,并以5°C/min升温至1700°C;并升压至20MPa,保温1.5h;保温结束后,撤去压力,并以5°C/min降温至1400

℃；随后随炉降低至室温后将模具取出进行脱模操作，并对氮化硅毛坯进行各种机加工至所需产品要求。

[0082] 对比例1

[0083] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、1.5%的 MgO (纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Al_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)、5%的 SiO_2 (纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Y_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星球磨罐内,其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0084] 对混合均匀的复合粉体进行喷雾造粒处理。选取PVA作为粘结剂,添加粉末重量1.2%的PVA到去离子水中,充分溶解后,将粉末加入到溶液中,加入过程中不断进行搅拌,使其形成均匀的悬浮液,悬浮液固含量为65%;并加入再加入粉末重量0.5%的聚乙二醇及粉末重量0.2%的聚醚改性硅。悬浮液充分混合后进行喷雾造粒,送料方式为蠕动泵送料。造粒参数为:进风口温度设定为280℃、出风口温度设定为100℃、离心盘转速为8500r/min;所得造粒粉粒径200目、含水量1.2%、松装密度4.54g/cm³、流动性35s。

[0085] 对造粒粉进行冷压成型,成型压力为180MPa、保压时间5min,得到具有一定强度的素坯。

[0086] 对素坯进行无压 N_2 保护烧结,首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10℃/min升温至650℃并保温2h;然后以7℃/min升温至1000℃,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯 N_2 ,并以5℃/min升温至1700℃后保温1.5h,得到氮化硅毛坯,经过机加工后得到产品。

[0087] 对比例2

[0088] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$)、1.5%的 MgO (纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Al_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)、5%的 SiO_2 (纯度 $\geq 3N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Y_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D_{50}=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星球磨罐内,其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0089] 对混合均匀的复合粉体进行喷雾造粒处理。选取PVA作为粘结剂,添加粉末重量1.2%的PVA到去离子水中,充分溶解后,将粉末加入到溶液中,加入过程中不断进行搅拌,使其形成均匀的悬浮液,悬浮液固含量为65%;并加入再加入粉末重量0.5%的聚乙二醇及粉末重量0.2%的聚醚改性硅。悬浮液充分混合后进行喷雾造粒,送料方式为蠕动泵送料。造粒参数为:进风口温度设定为280℃、出风口温度设定为100℃、离心盘转速为8500r/min;所得造粒粉粒径200目、含水量1.2%、松装密度4.54g/cm³、流动性35s。

[0090] 对造粒粉进行冷压成型,成型压力为180MPa、保压时间5min,得到具有一定强度的素坯。

[0091] 对素坯进行了气压烧结,首先在炉体内通入高纯 N_2 ,是炉内压力达到0.5MPa,先以10℃/min升温至650℃并保温2h;然后以7℃/min升温至1000℃,保温0.5h;继续通入 N_2 使炉内压力达到1MPa,并以5℃/min升温至1700℃后保温1.5h,得到氮化硅毛坯,经过机加工后得到产品。

[0092] 对比例3

[0093] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量95%、 $D50=0.8\mu\text{m}$)、1.5%的 MgO (纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Al_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu\text{m}$)、5%的 SiO_2 (纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Y_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星磨罐内,其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0094] 对混合均匀的复合粉体进行喷雾造粒处理。选取PVA作为粘结剂,添加粉末重量1.2%的PVA到去离子水中,充分溶解后,将粉末加入到溶液中,加入过程中不断进行搅拌,使其形成均匀的悬浮液,悬浮液固含量为65%;并加入再加入粉末重量0.5%的聚乙二醇及粉末重量0.2%的聚醚改性硅。悬浮液充分混合后进行喷雾造粒,送料方式为蠕动泵送料。造粒参数为:进风口温度设定为280 $^{\circ}\text{C}$ 、出风口温度设定为100 $^{\circ}\text{C}$ 、离心盘转速为8500r/min;所得造粒粉粒径200目、含水量1.2%、松装密度4.54g/cm³、流动性35s。

[0095] 对造粒粉进行冷压成型,成型压力为180MPa、保压时间5min,得到具有一定强度的素坯。

[0096] 对素坯进行SPS方式的烧结,对烧结设备先预抽真空至100Pa以下,然后关闭真空系统并通入 N_2 。首先,以150 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,保温5min;再以200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至1700 $^{\circ}\text{C}$,并保温10min后得到氮化硅毛坯,经过机加工后得到产品。

[0097] 对比例4

[0098] 将质量分数90%的 α 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 α 相含量 $\leq 90\%$ 、 $D50=0.8\mu\text{m}$)、1.5%的 MgO (纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Al_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu\text{m}$)、5%的 SiO_2 (纯度 $\geq 3N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1%的 Y_2O_3 (纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.2\mu\text{m}$)、1.5%的 β 相氮化硅粉(纯度 $\geq 4N$ 、 $D50=0.5\mu\text{m}$)加入液体介质中进行超声分散30min,然后将悬浮液加入到行星磨罐内,其中,球料比2:1、球磨转速250r/min、球磨时间8h、装载量为球磨罐体积1/2。选用 $\phi 3\text{mm}$ 、 $\phi 6\text{mm}$ 、 $\phi 10\text{mm}$ 的大中小三种尺寸的配比,为3:4:3,所选球磨罐体为尼龙罐。

[0099] 对混合均匀的复合粉体进行喷雾造粒处理。选取PVA作为粘结剂,添加粉末重量1.2%的PVA到去离子水中,充分溶解后,将粉末加入到溶液中,加入过程中不断进行搅拌,使其形成均匀的悬浮液,悬浮液固含量为65%;并加入再加入粉末重量0.5%的聚乙二醇及粉末重量0.2%的聚醚改性硅。悬浮液充分混合后进行喷雾造粒,送料方式为蠕动泵送料。造粒参数为:进风口温度设定为280 $^{\circ}\text{C}$ 、出风口温度设定为100 $^{\circ}\text{C}$ 、离心盘转速为8500r/min;所得造粒粉粒径200目、含水量1.2%、松装密度4.54g/cm³、流动性35s。

[0100] 对造粒粉进行冷压成型,成型压力为180MPa、保压时间5min,得到具有一定强度的素坯。

[0101] 对素坯进行无压 N_2 保护烧结,首先,将炉体抽真空至100Pa以下,先以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至650 $^{\circ}\text{C}$ 并保温2h;然后以7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至1000 $^{\circ}\text{C}$,保温0.5h;然后关闭真空系统,通入高纯 N_2 ,并以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至1700 $^{\circ}\text{C}$ 后保温1.5h,得到氮化硅毛坯,经过机加工后得到产品。

[0102] 性能测试

[0103] 测试实施例1-5和对比例1-4的氮化硅的致密度、抗弯强度、介电常数和 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变率,具体数据见表1。

[0104] 表1实施例1-5和对比例1-4的氮化硅的性能测试数据

[0105]		致密度/%	抗弯强度/MPa	介电常数	$\alpha \rightarrow \beta$ 相变率/%
	实施例1	99.7	1201	4.5	100
	实施例2	99.5	1185	5.2	100
	实施例3	99.6	1194	4.8	100
	实施例4	99.5	1123	6.2	90.1
	实施例5	99.6	1159	5.9	95.4
	对比例1	90.8	574	2.3	100
	对比例2	98.7	728	3.9	100
	对比例3	99.5	964	7.1	48.6
	对比例4	98.1	1059	3.7	93.7

[0106] 从表1的性能测试数据可以得出,实施例1到实施例3可以看出,根据本发明所规定的烧结体系,不同体系配比及选择均可得到致密度高、抗弯强度高、介电常数低的氮化硅产品。

[0107] 从实施例4可以看出,通过控制烧结参数可以控制 α 相氮化硅 \rightarrow β 相氮化硅的相变率,得到不同综合性能的氮化硅产品。

[0108] 从实施例5可以看出,通过烧结体系的选择及配比也可以控制 α 相氮化硅 \rightarrow β 相氮化硅的相变率,得到不同综合性能的氮化硅产品。

[0109] 从对比例1可以看出,无压烧结的氮化硅致密度较低,虽相变100%完成但由于内部气孔率较多导致抗弯强度低;介电常数较低的主要原因也是产品内部气孔较多造成的。

[0110] 从实施例1和对比例2可以看出,气压烧结的氮化硅致密度及抗弯强度均较差,介电常数低是由于内部气孔较多造成的。

[0111] 从对比例3可以看出,虽氮化硅的致密度较高,但烧结时间短, α 相氮化硅- β 相氮化硅的相变率低,且 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 的生成量较少,造成产品的抗弯强度较低,介电常数较高。

[0112] 对比例4可以看出,所选原材料对烧结过程存在重要影响,因为氮化硅烧结过程为液相烧结,烧结驱动力主要为液相及相变,所选原材料 α 相较低时烧结相变驱动力减弱不利于致密化进程,导致了产品的抗弯强度较低。

[0113] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和和特点相一致的最宽的范围。

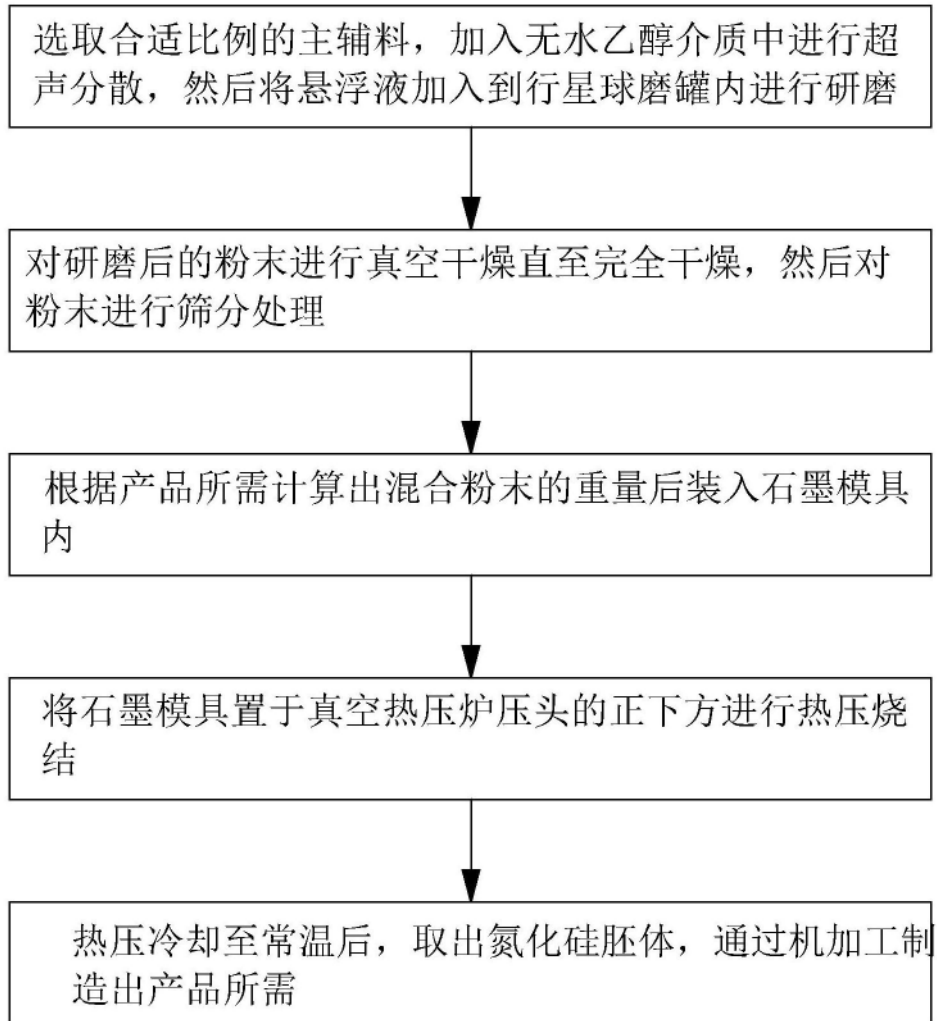


图1

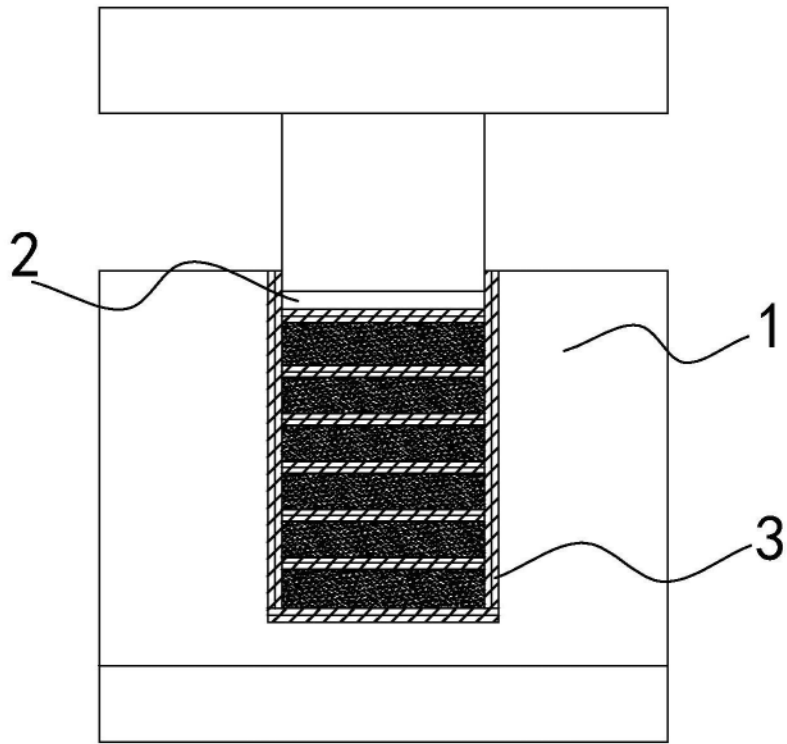


图2

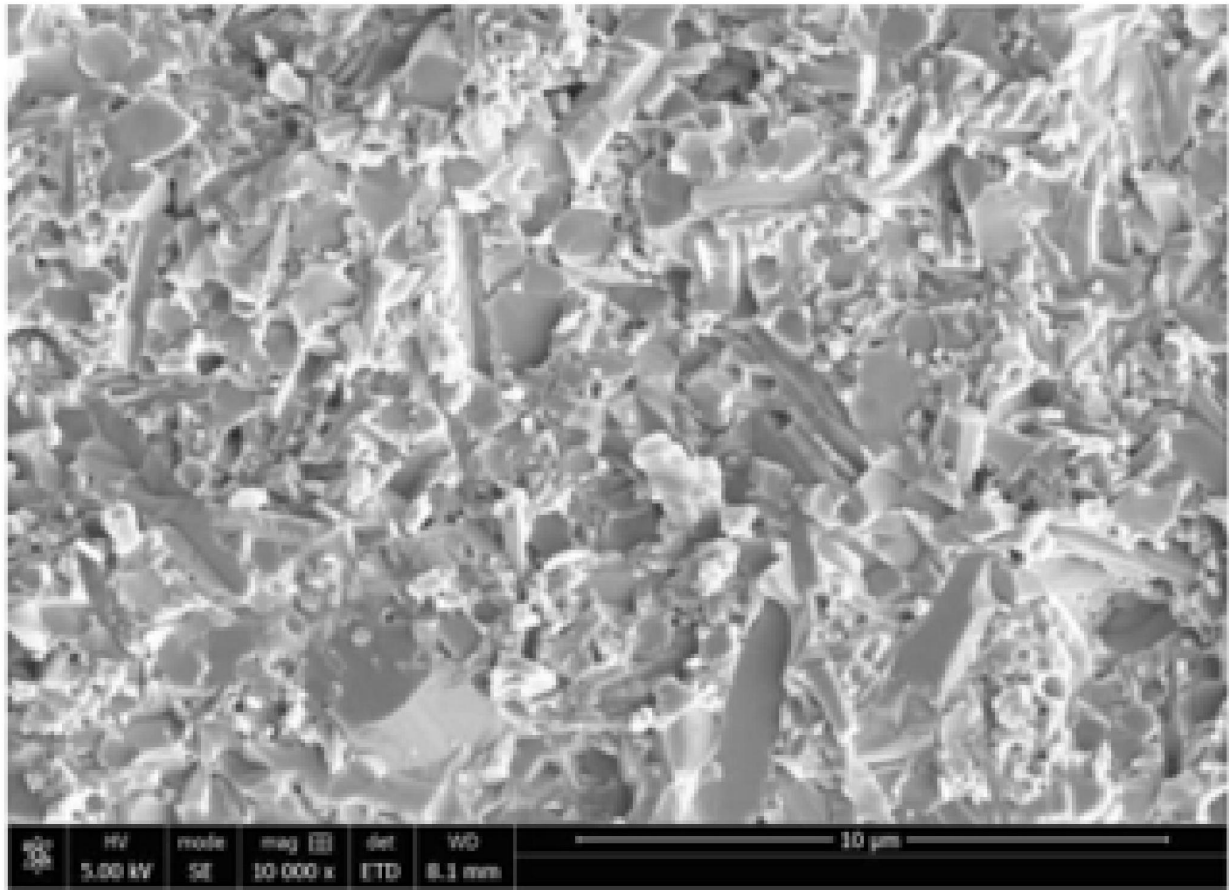


图3

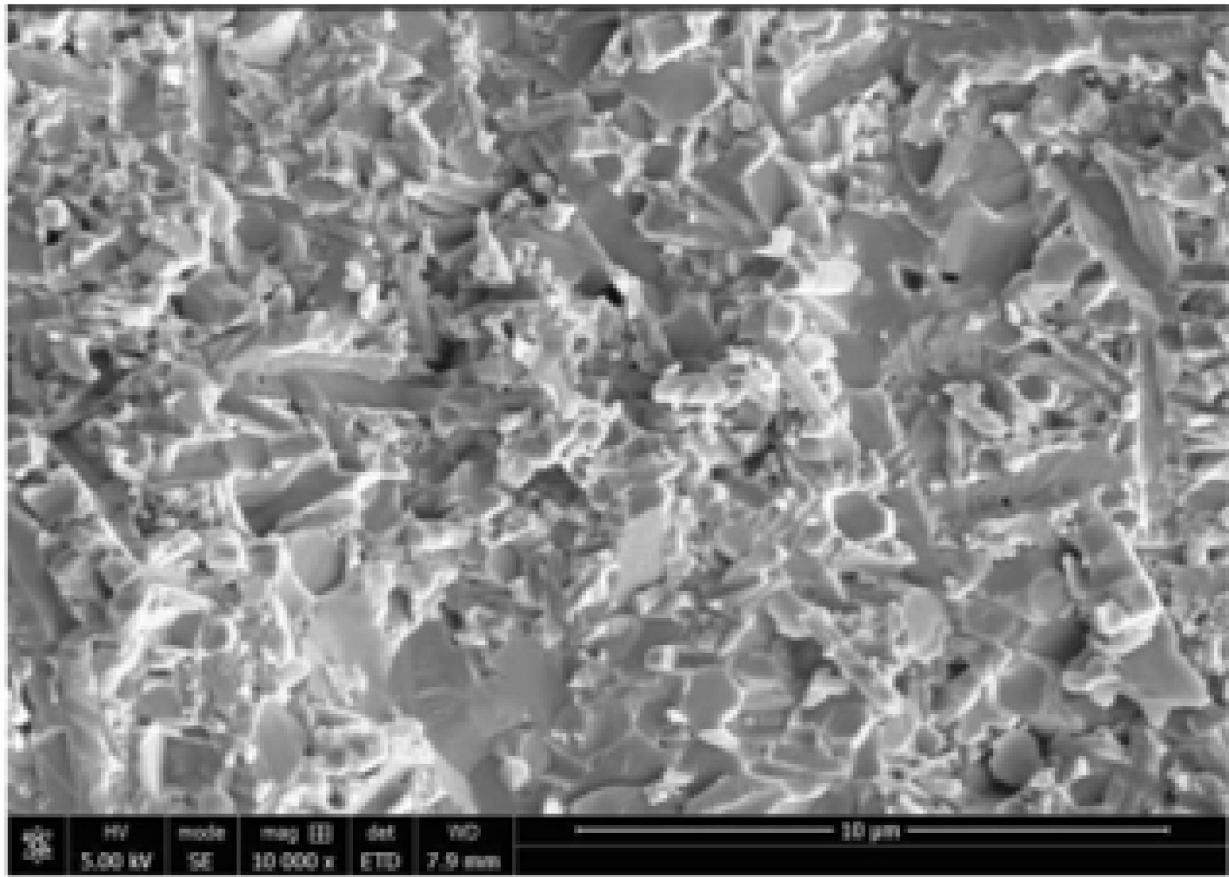


图4