(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111362704 A
(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 202010197262.7

(22)申请日 2020.03.19

(71)申请人 西安澳秦新材料有限公司
地址 710299 陕西省西安市经济技术开发区泾渭新城渭环西路南段23号

(72)发明人 管晶 宋索成 管甲锁 李世佳

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200
代理人 马贵香

(51)Int.Cl.
C04B 35/584(2006.01)
C04B 35/645(2006.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图3页

(54)发明名称

一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，按照质量百分比计，其制备原料包括：90.2%-96.7%的氮化硅粉和3.3%-9.8%的氮化硅镁。制备方法包括：将氮化硅粉、溶剂、氮化硅镁、粘结剂和添加剂混合，得到混合料；将混合料喷雾造粒，然后压制成型，得素坯；将素坯烘干，然后脱脂；将经过脱脂的素坯进行气压烧结，气压烧结的最高温度低于1750℃；将经过气压烧后的氮化硅陶瓷进行热等静压烧结；将热等静压烧结后的氮化硅陶瓷进行退火热处理。本发明加无氧氮化硅镁，利用气压-热等静压烧结促使陶瓷组织高致密化，然后第二步再利用热处理的办法让晶粒继续异常长大，提高了氮化硅陶瓷的热导率。

CN 111362704 A

1.一种高热导率氮化硅陶瓷，其特征在于，按照质量百分比计，其制备原料包括：90.2%-96.7%的氮化硅粉和3.3%-9.8%的氮化硅镁。

2.权利要求1所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤1，将氮化硅粉、溶剂、氮化硅镁、粘结剂和添加剂混合，得到混合料；

步骤2，将混合料喷雾造粒，然后压制成型，得素坯；

步骤3，将素坯烘干，然后脱脂；

步骤4，将经过脱脂的素坯进行气压烧结，气压烧结的最高温度低于1750℃；

步骤5，将经过气压烧后的氮化硅陶瓷进行热等静压烧结；

步骤6，将热等静压烧结后的氮化硅陶瓷进行退火热处理。

3.根据权利要求2所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤1中，粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛酯，添加剂为正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物。

4.根据权利要求3所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1；正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的质量比为57:51:8:11。

5.根据权利要求2所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤1中，溶剂为酒精。

6.根据权利要求2所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤1中，采用分级混料进行混合：先将氮化硅粉和溶剂混合，再加入氮化硅镁混合，再加入粘结剂和添加剂混合。

7.根据权利要求2所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤2中，压制成型具体为先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s，得素坯。

8.根据权利要求2所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，其特征在于，步骤3中，脱脂具体为：将烘干后的素坯装入脱脂炉中，抽真空，然后加热处理。

一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于陶瓷领域，涉及一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来，半导体器件沿着大功率化、高频化、集成化的方向迅猛发展。半导体器件工作产生的热量是引起半导体器件失效的关键因素，而绝缘基板的导热性是影响整体半导体器件散热的关键。此外，如在电动汽车、高铁等领域，半导体器件使用过程中往往要面临颠簸、震动等复杂的力学环境，这对所用材料的力学可靠性提出了严苛的要求，氮化硅陶瓷是综合性能最好的结构陶瓷材料。单晶氮化硅的理论热导率可达400W·m^{-1}·K^{-1}以上，具有成为高导热基片的潜力。优良的力学性能和良好的高导热潜质使氮化硅陶瓷有望弥补现有氧化铝、氮化铝等基板材料的不足，在高端半导体器件，特别是大功率半导体器件基片的应用方面极具市场前景。然而，现阶段的氮化硅陶瓷热导率不高限制着其大范围应用发展。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，解决了现阶段氮化硅陶瓷热导率不高的问题。

[0004] 本发明是通过以下技术方案来实现：

[0005] 一种高热导率氮化硅陶瓷，按照质量百分比计，其制备原料包括：90.2%-96.7%的氮化硅粉和3.3%-9.8%的氮化硅镁。

[0006] 所述的高热导率氮化硅陶瓷的制备方法，包括以下步骤：

[0007] 步骤1，将氮化硅粉、溶剂、氮化硅镁、粘结剂和添加剂混合，得到混合料；

[0008] 步骤2，将混合料喷雾造粒，然后压制成型，得素坯；

[0009] 步骤3，将素坯烘干，然后脱脂；

[0010] 步骤4，将经过脱脂的素坯进行气压烧结，气压烧结的最高温度低于1750℃；

[0011] 步骤5，将经过气压烧后的氮化硅陶瓷进行热等静压烧结；

[0012] 步骤6，将热等静压烧结后的氮化硅陶瓷进行退火热处理。

[0013] 优选的，步骤1中，粘结剂为聚乙烯醇缩丁醛酯，添加剂为正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物。

[0014] 进一步的，粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1；正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的质量比为57:51:8:11。

[0015] 优选的，步骤1中，溶剂为酒精。

[0016] 优选的，步骤1中，采用分级混料进行混合，先将氮化硅粉和溶剂混合，再加入氮化硅镁混合，再加入粘结剂和添加剂混合。

[0017] 优选的，步骤2中，压制成型具体为先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s，得素坯。

[0018] 优选的，步骤3中，脱脂具体为：将烘干后的素坯装入脱脂炉中，抽真空，然后加热处理。

[0019] 与现有技术相比，本发明具有以下有益的技术效果：

[0020] 本发明在制备原料中增加无氧氮化硅镁，利用无氧氮化硅镁作为烧结助剂，烧结助剂降低了氮化硅晶格氧含量，从而提高氮化硅陶瓷的热导率。

[0021] 本发明方法首先利用无氧氮化硅镁作为烧结助剂，降低了氮化硅晶格氧含量，同时，本发明采用两步法处理脱脂的素坯，第一步先利用气压-热等静压烧结促使陶瓷组织高致密化，然后第二步再利用热处理的办法让晶粒继续异常长大，即通过后续的热处理工艺让玻璃相开始析晶并促使氮化硅晶粒异常长大，从而降低了氮化硅陶瓷晶界含量，让氮化硅晶粒有效搭接面积增大，进而提高氮化硅陶瓷的热导率。本发明对现有氮化硅高导热基板生产用的气压烧结进行改进，通过降低气压烧结的最高烧结温度，气压烧结让氮化硅陶瓷表面形成闭孔，然后利用热等静压烧结使其完全致密化，最终再利用退火热处理让其晶粒异常长大。本发明制备得到的氮化硅陶瓷热导率提高(提升效率大于30％)，可以作为高导热基片使用(热导率为136W·m^{-1}·K^{-1})，为国内氮化硅陶瓷热导率提升奠定了一定基础。

[0022] 进一步的，聚乙烯醇缩丁醛酯(PVB)作为粘结剂可以快速溶于无水乙醇中，且粘结效果好，素坯强度高；添加剂为正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物，其中正辛酸作为润滑和消泡剂、磷酸作为分散剂、油酸作为润滑剂和脱模剂，四者特定比例搭配后有助于素坯组织均匀、无气泡，以及素坯的脱模。

[0023] 进一步的，采用分段加压和分段减压的工艺，合适的预成型压力结合冷等静压可以有效地促使素坯组织均匀化，为后续的烧结、热处理做铺垫。

附图说明

[0024] 图1为素坯脱脂工艺；

[0025] 图2为本发明气压烧结工艺；

[0026] 图3为本发明热等静压烧结工艺；

[0027] 图4为本发明退火热处理工艺；

[0028] 图5为实施例8-14的热导率和致密度数据；

[0029] 图6为对比例气压烧结工艺。

具体实施方式

[0030] 下面结合具体的实施例对本发明做进一步的详细说明，所述是对本发明的解释而不是限定。

[0031] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0032] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的90.2％-96.7％，继续加入占总体固体原料质量分数3.3％-9.8％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1。在立磨机中以频率为50Hz混合时间24h。正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的质量比为57:51:8:11。

[0033] 步骤二，喷雾造粒和压力成型：将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s，得素坯；

[0034] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1，室温经30min升温至85℃，经1h升温至120℃，经2h升温至200℃，经2h升温至300℃，经2h升温至400℃，经1h升温至550℃，在550℃保温30min。

[0035] 步骤四，气压烧结：打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，一般分别放在第2层、第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2，室温经25min升温至150℃，经30min升温至350℃，在350℃保温30min，经30min升温至500℃，在500℃保温40min，经40min升温至600℃，经80min升温至1100℃，在1100℃保温20min并加氮气压强至0.3MPa，在1100℃且0.3MPa下保持10min，在0.3MPa下经40min升温至1300℃，在1300℃且0.3MPa下保持20min，在0.3MPa下经80min升温至1650℃，经60min升温至1680℃并加压至3.6MPa，在1680℃且3.6MPa下保持150min，自然降至室温。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。该气压烧结比传统气压烧结的最高烧结温度(≥1750℃)低，目的是在陶瓷表面形成闭孔结构，为热等静压烧结的完全致密化做准备。

[0036] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示，室温经60min升温至350℃，在350℃保温30min，经30min升温至500℃，经30min升温至600℃，经80min升温至1000℃，经40min升温至1100℃，在1100℃保温20min并加氮压压强至0.3MPa，在0.3MPa下经100min升温至1650℃，在0.3MPa下经50min升温至1730℃，在1730℃升氮气压强至160MPa并保持120min，降压至0.3MPa并经20min降温至1300℃，自然降至室温。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。该热等静压工艺相比较于传统气压烧结工艺具有烧结后陶瓷致密度更高的优点，这有助于提高其热导率。

[0037] 步骤六，退火热处理：将步骤六中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，一般分别放在第2层、第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4，室温经25min升温至150℃，经30min升温至350℃，在350℃保温30min，经30min升温至500℃，在500℃保温40min，经40min升温至600℃，经80min升温至1100℃，在1100℃保温20min并加氮气压强至0.3MPa，在1100℃且0.3MPa下保持10min，在0.3MPa下经40min升温至1300℃，在1300℃且0.3MPa下保持20min，在0.3MPa下经80min升温至1650℃，加氮气压强至3.6MPa经60min升温至1810℃，自然降至室温。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。区别于传统的单气压烧结工艺，该退火热处理工艺可以有效地促使陶瓷组织晶粒进一步长大，这对提高热导率是有利的。

[0038] 上述所述的氮化硅的粒径为0.5μm，纯度不小于99％，氮化硅镁粒径为0.1μm，纯度不小于99％。上述所述的正硅酸、正辛酸、磷酸、油酸纯度均不小于98％。上述所述的PVB纯度不小于99％。

[0039] 添加粘结剂的作用是为了使成型后的素坯具有较好的强度，针对粘结剂最优添加量的确定，本发明进行了3个实施例(实施例1-3)，粘结剂最优添加量为确保素坯强度大于5MPa所添加的最少添加量。

[0040] 实施例1

[0041] 包含以下步骤：

[0042] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为0.6:99.4，立磨机中频率为50Hz，继续混合时间为24h。

[0043] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0044] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；

[0045] 步骤四，将步骤三中的素坯取出测试抗弯强度，测试强度为1.5MPa。

[0046] 实施例2

[0047] 包含以下步骤：

[0048] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.0:99.0，立磨机中频率为50Hz，继续混合时间为24h。

[0049] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0050] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；

[0051] 步骤四，将步骤三中的素坯取出测试抗弯强度，测试强度为3.4MPa。

[0052] 实施例3

[0053] 包含以下步骤：

[0054] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.4:98.6，立磨机中频率为50Hz，继续混合时间为24h。

[0055] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0056] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；

[0057] 步骤四，将步骤三中的素坯取出测试抗弯强度，测试强度为5.3MPa。

[0058] 通过上述3个实施例，可以确定最优的粘结剂添加量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6。

[0059] 添加添加剂的作用是为了增强陶瓷颗粒表面活性、消除浆料内部气泡(浆料静置2

小时后表面没气泡产生)，模压成型后易脱模，针对添加剂最优添加量地确定，本发明进行了4个实施例(实施例4-7)。

[0060] 实施例4

[0061] 包含以下步骤：

[0062] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.4:98.6，添加进的添加剂与上述氮化硅粉的质量比为3.9:96.1，继续在立磨机中混合，频率为50Hz，混合时间为24h。

[0063] 步骤二，静置2h后观察其表面，发现表面仍有大量气泡生成。

[0064] 实施例5

[0065] 包含以下步骤：

[0066] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.4:98.6，添加进的添加剂与上述氮化硅粉的质量比为4.9:95.1，继续在立磨机中混合，频率为50Hz，混合时间为24h。

[0067] 步骤二，静置2h后观察其表面，发现表面仍有气泡生成。

[0068] 实施例6

[0069] 包含以下步骤：

[0070] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.4:98.6，添加进的添加剂与上述氮化硅粉的质量比为5.9:94.1，继续在立磨机中混合，频率为50Hz，混合时间为24h。

[0071] 步骤二，静置2h后观察其表面，发现表面仍有少量气泡生成。

[0072] 实施例7

[0073] 包含以下步骤：

[0074] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续添加进的PVB与上述的氮化硅粉质量比为1.4:98.6，添加进的添加剂与氮化硅粉的质量比为6.9:93.1，继续在立磨机中混合，频率为50Hz，混合时间为24h。

[0075] 步骤二，静置2h后观察其表面，发现表面无气泡生成。

[0076] 步骤三，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，易脱模。

[0077] 通过上述4个实施例，可以确定最优的添加剂添加量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1。

[0078] 在粘结剂、添加剂确定最优添加量的基础上，作为烧结助剂的氮化硅镁的添加量对氮化硅陶瓷的烧结致密度和热导率起到至关重要的作用，针对烧结助剂的最优添加量地确定，本发明进行了7个实施例(实施例8-14)。

[0079] 实施例8

[0080] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0081] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的96.7％，继续加入占总体固体原料质量分数3.3％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0082] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0083] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0084] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，一般分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0085] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。

[0086] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，一般分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0087] 实施例9

[0088] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0089] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的95.6％，继续加入占总体固体原料质量分数4.4％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0090] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0091] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤三中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后

的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0092] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0093] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。

[0094] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0095] 实施例10

[0096] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0097] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量分数的94.5％，继续加入占总体固体原料质量分数5.5％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0098] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0099] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤3中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0100] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0101] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和

冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。

[0102] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0103] 实施例11

[0104] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0105] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的93.5％，继续加入占总体固体原料分数6.5％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0106] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0107] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤3中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0108] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0109] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。

[0110] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0111] 实施例12

[0112] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0113] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入

的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的92.4%,继续加入占总体固体原料质量分数7.6%的氮化硅镁,在卧磨机中混合频率为41Hz,混合时间为24h;继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物),其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6,添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1,立磨机中频率为50Hz,混合时间为24h。

[0114] 步骤二,喷雾造粒和压力成型,将分级混料2产生的混合物喷雾造粒,造粒后然后先用50MPa压强压成块状,然后装入真空袋中抽真空,抽完放入冷等静压机中加200MPa压强,保压2min时间,卸压至压强140MPa,保压1min,卸压至压强70MPa,保压40s。

[0115] 步骤三,干燥和脱脂:将步骤3中的素坯放入烘箱中,在80℃下烘干12h;将烘干后的素坯装入石墨坩埚中,从上到下依次放入料筒中,每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中,盖好内盖。拧紧并密封好上盖,关闭排气阀,开启真空泵抽真空,到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0116] 步骤四,气压烧结,打开气压炉上盖,将经过脱脂的素坯,装入石墨坩埚中,从下往上依次装入气压炉炉膛中,共11层。放三个1400-1750℃测温环,分别放在第2层,第7层和倒数第二层放置测温环,代表炉膛上中下三个部位的温度,最后旋紧上盖。关闭排气阀,打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气,然后打开上盖取出坩埚。

[0117] 步骤五,热等静压烧结,将经过气压烧过的氮化硅陶瓷,放入坩埚中,坩埚中间放入1400-1750℃测温环,将坩埚放入发热体上,套上隔热罩,用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后,打开炉体上盖,取出坩埚。

[0118] 步骤六,退火热处理,将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中,从下往上依次装入气压炉炉膛中,共11层。放三个1400-1750℃测温环,分别放在第2层,第7层和倒数第二层放置测温环,代表炉膛上中下三个部位的温度,最后旋紧上盖。关闭排气阀,打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气,然后打开上盖取出坩埚。

[0119] 实施例13

[0120] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法,包含以下步骤:

[0121] 步骤一,分级混料1,将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合,其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的91.3%,继续加入占总体固体原料质量分数8.7%的氮化硅镁,在卧磨机中混合频率为41Hz,混合时间为24h;继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物),其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6,添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1,立磨机中频率为50Hz,混合时间为24h。

[0122] 步骤二,喷雾造粒和压力成型,将分级混料2产生的混合物喷雾造粒,造粒后然后先用50MPa压强压成块状,然后装入真空袋中抽真空,抽完放入冷等静压机中加200MPa压强,保压2min时间,卸压至压强140MPa,保压1min,卸压至压强70MPa,保压40s。

[0123] 步骤三,干燥和脱脂:将步骤3中的素坯放入烘箱中,在80℃下烘干12h;将烘干后的素坯装入石墨坩埚中,从上到下依次放入料筒中,每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶

用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0124] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0125] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，取出坩埚。

[0126] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0127] 实施例14

[0128] 一种高热导率氮化硅陶瓷及其制备方法，包含以下步骤：

[0129] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量的90.2％，继续加入占总体固体原料质量分数9.8％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0130] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0131] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤3中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0132] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图2。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0133] 步骤五，热等静压烧结，将经过气压烧过的氮化硅陶瓷，放入坩埚中，坩埚中间放入1400-1750℃测温环，将坩埚放入发热体上，套上隔热罩，用行车吊入炉腔中。打开电源和冷却水开始升温加热。热等静压烧结工艺如图3所示。烧结完冷却到室温后，打开炉体上盖，

取出坩埚。

[0134] 步骤六，退火热处理，将步骤6中的氮化硅陶瓷装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。退火热处理工艺如图4。烧结完毕后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0135] 实施例8-14的样品热导率和致密度曲线图如图5所示。

[0136] 图5不同氮化硅镁添加量的氮化硅陶瓷热导率与致密度，由图5可以看出随着烧结助剂氮化硅镁的加入量增多，氮化硅陶瓷的致密度提高；而热导率先提高后下降，在添加量为总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量分数5.5％时热导率达到了最大为136W·m^{-1}·K^{-1}。主要原因是随着烧结助剂的增多，氮化硅陶瓷致密度增大，这有利于氮化硅晶粒之间的搭接以及晶粒的长大，热导率随之上升；当烧结助剂增多到6.6％时，由于氮化硅陶瓷晶粒之间的烧结助剂反应生成的玻璃相增多，玻璃相对氮化硅陶瓷的热导率起负面作用，从而导致了氮化硅陶瓷热导率下降，因此5.5％烧结助剂添加量是最优比例。

[0137] 在粘结剂、添加剂、烧结助剂确定最优添加量的基础上，为了证明采用两步法处理脱脂的素坯(即第一步先利用气压-热等静压烧结促使陶瓷组织高致密化，然后第二步再利用热处理的办法让晶粒继续异常长大)可以有效地提升氮化硅陶瓷的热导率，本发明对比实施例10进行了1个对比例。

[0138] 对比例

[0139] 包含以下步骤：

[0140] 步骤一，分级混料1，将氮化硅粉和酒精以质量比为1:2.4混合，其中氮化硅粉加入的量占总体固体原料(氮化硅和氮化硅镁)质量分数的94.5％，继续加入占总体固体原料质量分数5.5％的氮化硅镁，在卧磨机中混合频率为41Hz，混合时间为24h；继续加入粘结剂PVB和添加剂(正硅酸、正辛酸、磷酸和油酸的混合物)，其中粘结剂的质量与氮化硅粉质量之比为1.4:98.6，添加剂的质量与氮化硅粉质量之比为6.9:93.1，立磨机中频率为50Hz，混合时间为24h。

[0141] 步骤二，喷雾造粒和压力成型，将分级混料2产生的混合物喷雾造粒，造粒后然后先用50MPa压强压成块状，然后装入真空袋中抽真空，抽完放入冷等静压机中加200MPa压强，保压2min时间，卸压至压强140MPa，保压1min，卸压至压强70MPa，保压40s。

[0142] 步骤三，干燥和脱脂：将步骤3中的素坯放入烘箱中，在80℃下烘干12h；将烘干后的素坯装入石墨坩埚中，从上到下依次放入料筒中，每层之间用钢筋棒隔开。装好后的料桶用行车将其吊入脱脂炉中，盖好内盖。拧紧并密封好上盖，关闭排气阀，开启真空泵抽真空，到压力表指向负压后通电加热。素坯脱脂工艺如图1。

[0143] 步骤四，气压烧结，打开气压炉上盖，将经过脱脂的素坯，装入石墨坩埚中，从下往上依次装入气压炉炉膛中，共11层。放三个1400-1750℃测温环，分别放在第2层，第7层和倒数第二层放置测温环，代表炉膛上中下三个部位的温度，最后旋紧上盖。关闭排气阀，打开电源开始抽真空并加热。气压烧结工艺如图6。烧结完成后打开排气阀排气，然后打开上盖取出坩埚。

[0144] 该对比例最高烧结温度与本发明热处理最高温度一致，而且保温时间为本发明气

压烧结和热等静压保温时间总和，从而使得该对比例与实施例10具有可比性。测试对比例致密度和热导率分别为98.1和86W·m^{-1}·K^{-1}，实施例10相比于该对比例，致密度和热导率分别提升了0.8％和58.1％。从而说明两步法烧结工艺有助于大幅度提升氮化硅陶瓷的致密度和热导率。

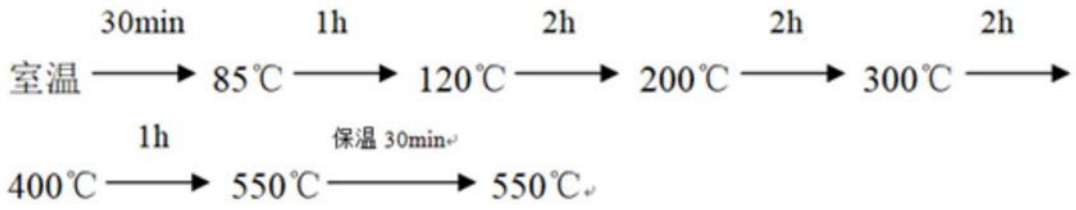

30min
1h
2h
2h
2h
室温
85℃
120℃
200℃
300℃
1h
保温 30min
400℃
550℃
550℃

图1

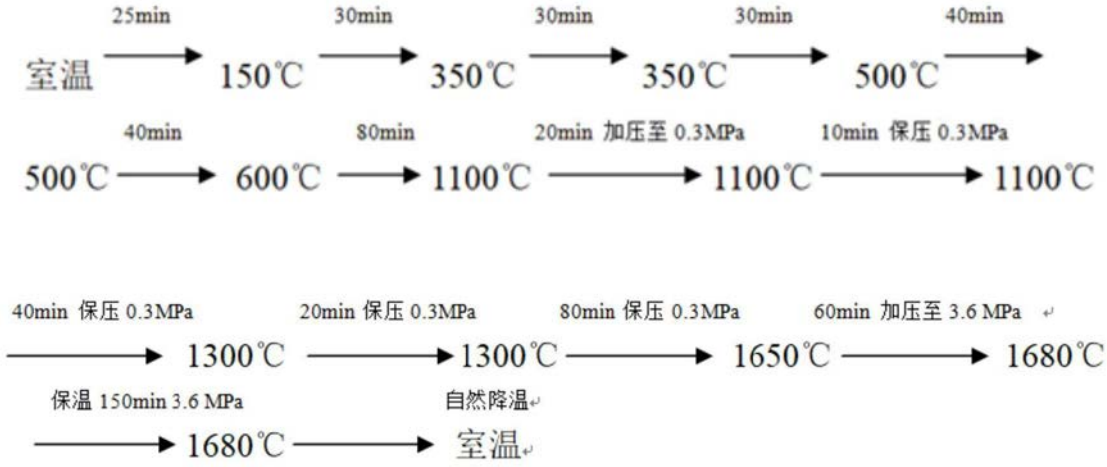

25min
30min
30min
30min
40min
室温
150℃
350℃
350℃
500℃
40min
80min
20min 加压至 0.3MPa
10min 保压 0.3MPa
500℃
600℃
1100℃
1100℃
1100℃
40min 保压 0.3MPa
20min 保压 0.3MPa
80min 保压 0.3MPa
60min 加压至 3.6 MPa
1300℃
1300℃
1650℃
1680℃
保温 150min 3.6 MPa
自然降温
1680℃
室温

图2

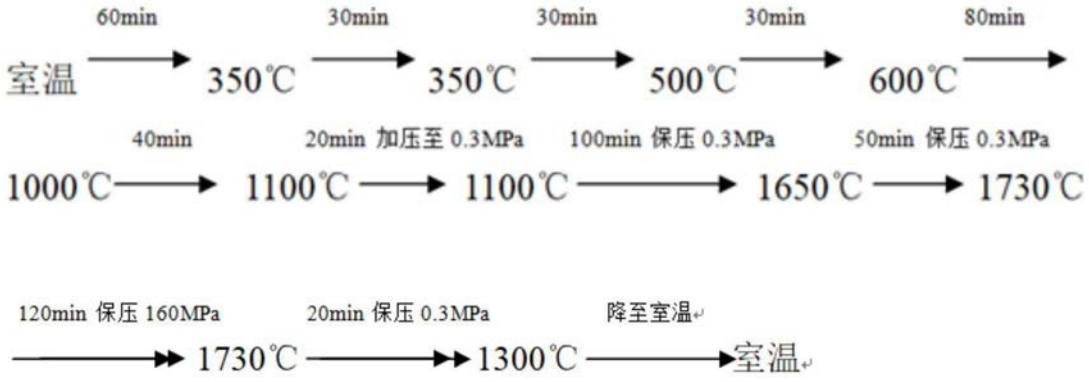

60min
30min
30min
30min
80min
室温
350℃
350℃
500℃
600℃
40min
20min 加压至 0.3MPa
100min 保压 0.3MPa
50min 保压 0.3MPa
1000℃
1100℃
1100℃
1650℃
1730℃
120min 保压 160MPa
20min 保压 0.3MPa
降至室温
1730℃
1300℃
室温

图3

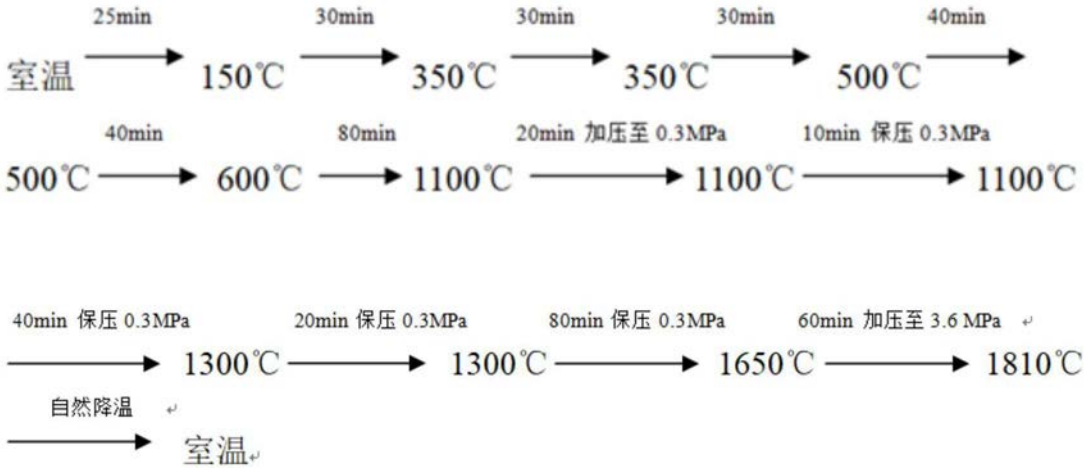

25min
30min
30min
30min
40min
室温
150℃
350℃
350℃
500℃
40min
80min
20min 加压至 0.3MPa
10min 保压 0.3MPa
500℃
600℃
1100℃
1100℃
1100℃
40min 保压 0.3MPa
20min 保压 0.3MPa
80min 保压 0.3MPa
60min 加压至 3.6 MPa
1300℃
1300℃
1650℃
1810℃
自然降温
室温

图4

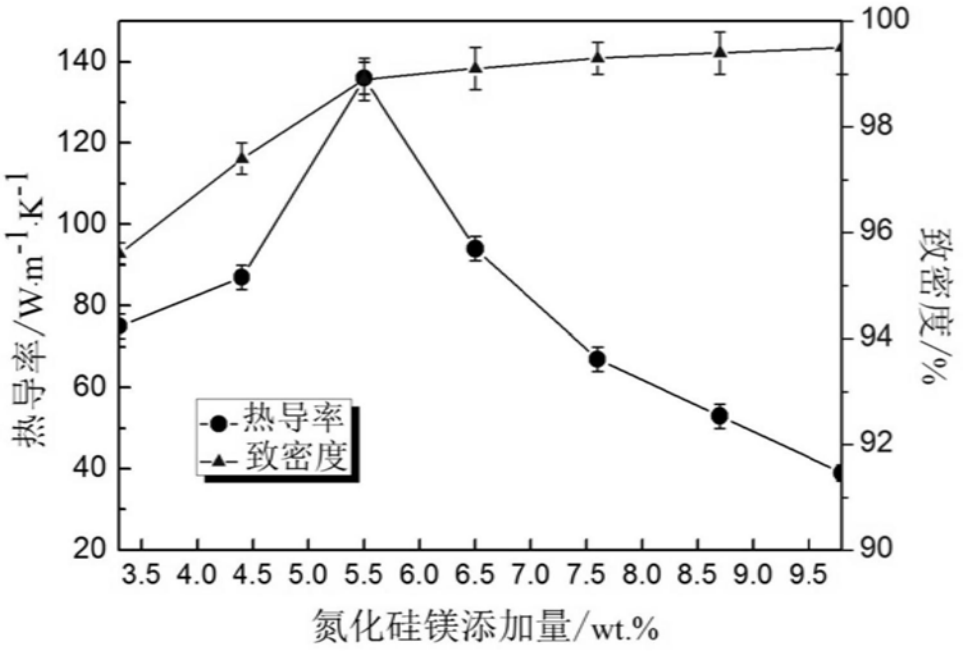

热导率/W·m-1·K-1
致密度/%
氮化硅镁添加量/wt.%
热导率
致密度
140
120
100
80
60
40
20
100
98
96
94
92
90
3.5 4.0 4.5 5.0 5.5 6.0 6.5 7.0 7.5 8.0 8.5 9.0 9.5

图5

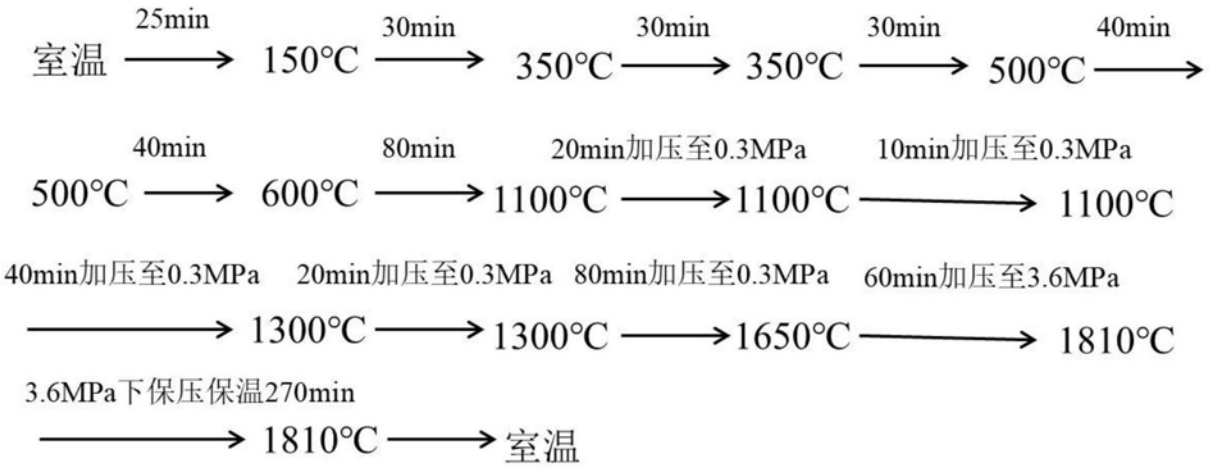

室温
25min
150℃
30min
350℃
30min
350℃
30min
500℃
40min
500℃
40min
600℃
80min
1100℃
20min加压至0.3MPa
1100℃
10min加压至0.3MPa
1100℃
40min加压至0.3MPa
1300℃
20min加压至0.3MPa
1300℃
80min加压至0.3MPa
1650℃
60min加压至3.6MPa
1810℃
3.6MPa下保压保温270min
1810℃
室温

图6