

氮化铝粉体氧含量控制技术及其对材料绝缘性能的影响

于旭东 李军* 丁帅 戚林建 徐胜江

科菲材料技术(浙江)有限公司 浙江 衢州 324000

【摘要】：氮化铝(AlN)因其优异的导热性和电绝缘性，成为高功率电子器件封装基板的核心材料。然而，AlN粉体中的氧杂质会引入晶格缺陷，严重劣化其绝缘性能。本文系统分析了AlN粉体氧杂质的主要来源，综述了高纯原料选择、合成工艺优化、后处理提纯等氧含量控制技术。重点探讨了氧含量对材料体积电阻率、介电损耗及击穿场强等绝缘性能的影响规律。通过优化碳热还原法工艺参数，可有效将氧含量降低至0.5 wt%以下。研究表明，当氧含量从1.2 wt%降至0.3 wt%时，材料体积电阻率提升约两个数量级。

【关键词】：氮化铝粉体；氧含量控制；绝缘性能；体积电阻率；碳热还原法

DOI:10.12417/2705-0998.26.06.115

引言

随着电力电子技术向高功率密度、高频及高温应用发展，器件散热与电气绝缘成为可靠性瓶颈。氮化铝陶瓷凭借高导热、优异电绝缘及与硅匹配的热膨胀系数，成为高功率LED、IGBT模块及射频器件的理想封装基板。然而，实际氮化铝陶瓷的绝缘性能常因氧杂质而劣化。氧原子进入晶格占据氮位，产生铝空位等缺陷，既散射声子降低热导率，又形成载流子通道降低电阻率。因此，精确控制氧含量是获得高绝缘氮化铝(AlN)材料的前提。

AlN粉体中的氧杂质来源复杂，主要包括原料氧化铝中的残余氧、合成气氛中引入的氧、粉体表面吸附及水解产生的羟基等。针对不同来源的氧，已有多种控制技术被提出，涵盖原料预处理、合成工艺参数优化及后处理提纯等环节。然而，不同技术路线的降氧效果及其对绝缘性能的量化影响尚缺乏系统梳理。本文旨在系统总结AlN粉体氧含量控制技术的研究进展，阐明氧含量与绝缘性能之间的内在关联，为高绝缘性AlN材料的工程化制备提供指导。

1 氮化铝粉体中氧杂质的来源与存在形式

1.1 氧杂质的来源途径

AlN粉体中的氧杂质来源可归纳为三个主要途径。首先，前驱体原料引入的氧是最根本的来源。工业上制备AlN粉体最常用的碳热还原法以氧化铝(Al_2O_3)和碳为原料，氧化铝中约47%的质量为氧元素，尽管还原反应会脱除大部分氧，但反应动力学限制会导致部分氧残留。其次，合成气氛中不可避免的微量氧或水蒸气，在高温下与AlN表面反应生成 Al_2O_3 或 $AlOOH$ 薄层。此外，粉体出料后的冷却、运输及储存过程中，表面活性较高的AlN会吸附环境中的水分子，发生水解反应生成氢氧化铝，进一步引入氧杂质。

1.2 氧在AlN晶格中的存在形态

氧杂质在AlN粉体中以两种主要形态存在，一种是表面吸附氧，以物理吸附或化学吸附形式存在于颗粒表面，包括羟基、

水分子或非晶态氧化铝薄层，这部分氧可通过适当的热处理或酸洗去除。另一种是晶格固溶氧，即氧原子替代氮原子进入AlN晶格内部。由于氧的电负性与氮不同，氧固溶会破坏晶格周期性势场，形成铝空位作为电荷补偿缺陷，晶格氧的脱除难度远大于表面氧，需要在更高温度下通过还原反应实现。两种形态的氧对绝缘性能的影响机制存在差异，其中晶格固溶氧对电性能的劣化作用更为显著。

2 氮化铝粉体氧含量控制技术

2.1 高纯原料与前处理技术

控制氧含量首先应从原料环节入手，碳热还原法所用氧化铝的纯度、粒度及晶型直接影响产物氧含量。采用高纯度 $\alpha-Al_2O_3$ 可减少原料中固有的氧杂质。同时，氧化铝的粒径需控制在亚微米级以增大反应比表面积，但过细的粉体易团聚反而阻碍反应充分进行。适宜的粒径范围为0.2~0.5 μm 。碳源的选择同样关键，碳黑、石墨或活性炭的比表面积和反应活性差异显著。高比表面积的碳黑有利于与氧化铝紧密接触，促进碳热还原反应的进行。

2.2 合成工艺参数优化

碳热还原合成AlN的核心反应为： $Al_2O_3+3C+N_2 \rightarrow 2AlN+3CO$ 。该反应的热力学和动力学条件对产物氧含量具有决定性影响。

反应温度是首要控制参数，温度低于1400℃时，反应速率缓慢，氧脱除不彻底；温度升高至1600~1800℃时，反应充分进行，产物氧含量可降至0.5 wt%以下。然而，超过1800℃会导致AlN晶粒粗化甚至发生二次烧结，反而将氧包裹于晶粒内部难以去除。因此，最优反应温度区间通常为1650~1750℃。

保温时间的影响呈非单调特征。延长保温时间有利于氧的充分扩散和CO气体的逸出，但过长的保温会使已生成的AlN表面重新氧化，尤其是当气氛纯度不足时。适宜的保温时间为2~4小时。

氮气流量和纯度是另一关键因素，高纯氮气可减少气氛中

的氧分压。提高氮气流量有助于及时带走反应生成的 CO 气体，促进反应正向进行。同时，氮气流速需与反应器尺寸匹配，避免粉体被吹散或出现流化不均匀。

碳的配入量直接影响还原能力，理论上每摩尔 Al₂O₃ 需要 3 摩尔碳，但实际生产中需过量添加碳以弥补烧损并提供足够还原势。碳过量系数通常为 1.05~1.20。碳量不足会导致氧残留，而过量碳则需在后续工序中通过煅烧去除，增加了工艺复杂度。

如表 1 所示，不同工艺参数组合下获得的 AlN 粉体氧含量差异显著，其中优化参数组可将氧含量控制在 0.3 wt% 以下。

表 1 不同碳热还原工艺参数下 AlN 粉体的氧含量对比

工艺条件	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
反应温度(°C)	1550	1650	1750	1800
保温时间(h)	2	3	4	5
碳过量系数	1.00	1.10	1.15	1.20
氮气流量(L/min)	2	5	8	10
产物氧含量(wt%)	1.25	0.48	0.28	0.35

2.3 后处理提纯技术

即使经过优化的合成工艺，AlN 粉体表面仍可能残留少量未反应的氧化铝或吸附氧，后处理提纯技术可作为进一步降低氧含量的补充手段。

稀盐酸或稀硝酸可溶解粉体表面的氧化铝薄层，而对 AlN 主体腐蚀较小，优化的酸洗条件为：2~5 wt% 盐酸溶液，60°C 处理 30~60 分钟，随后去离子水洗涤至中性并干燥。酸洗可将粉体总氧含量再降低 0.1~0.2 wt%。

高温二次煅烧脱氧是在保护气氛下对粉体进行二次热处理，在氮气或氨气气氛中，于 1500~1600°C 保温 1~2 小时，可使内部晶格氧进一步向表面扩散并与残余碳反应生成 CO 逸出。此方法对降低晶格氧效果显著，但需注意防止颗粒烧结长大。

3 氧含量对氮化铝材料绝缘性能的影响

3.1 氧含量与体积电阻率的关系

体积电阻率是表征材料绝缘性能的核心参数。对于 AlN 陶瓷，其室温体积电阻率通常要求高于 10¹² Ω·cm。氧杂质的存在会显著降低这一指标。

氧原子进入 AlN 晶格替代氮位后，为维持电中性，会产生铝空位。铝空位作为受主缺陷，在热激发下可产生空穴载流子，增加了材料的电导率。同时，氧杂质及其伴生的缺陷会在禁带中引入杂质能级，形成载流子的跳跃导电通道。实验研究表明，当 AlN 陶瓷中的氧含量从 1.0 wt% 降至 0.2 wt% 时，体积电阻

率可从约 10¹² Ω·cm 提升至超过 10¹⁴ Ω·cm，提升幅度达三个数量级。

定量分析表明，体积电阻率与氧含量的对数呈近似线性关系，即氧含量每降低 0.1 wt%，电阻率约提高半个数量级，这归因于氧缺陷浓度的降低直接减少了可迁移载流子的数量。在高温应用场景下，氧杂质导致的电阻率下降更为显著，这是因为热激发增强了缺陷能级上的载流子跃迁概率。因此，对于需要在 200°C 以上工作的功率器件，必须将 AlN 基板的氧含量控制在 0.3 wt% 以下。

3.2 氧含量对介电性能的影响

介电损耗 (tan δ) 和介电常数 (ε_r) 是交流电场下绝缘材料的重要参数，AlN 陶瓷的介电损耗主要来源于缺陷偶极子的转向极化和漏导损耗。

氧杂质引入的铝空位-氧复合缺陷可视为电偶极子，在外加交变电场下会发生取向极化。当电场频率与缺陷的弛豫频率相近时，产生显著的介电损耗。氧含量越高，缺陷偶极子的浓度越大，介电损耗相应增加。对于氧含量低于 0.5 wt% 的高纯 AlN，在 1 MHz 频率下的 tan δ 可低至 10⁻⁴ 量级；而当氧含量升至 1.0 wt% 以上时，tan δ 可能增大至 10⁻³~10⁻²。

介电常数对氧含量的敏感度相对较低，纯 AlN 的本征介电常数约为 8.5~9.0。氧固溶会在晶格中产生局部极化增强区域，使介电常数略有上升。研究表明，氧含量从 0.2 wt% 增加至 1.2 wt% 时，介电常数仅从 8.6 升高至 9.3 左右。

3.3 氧含量对击穿场强的影响

击穿场强是材料在强电场下抵抗电击穿的能力，AlN 陶瓷的击穿场强通常高于 15 kV/mm，但氧杂质会严重削弱这一性能。

击穿过程往往始于材料内部的薄弱点，这些薄弱点包括气孔、晶界相及缺陷富集区。氧杂质的存在促进了铝空位的形成，空位聚集可演变为微孔洞，成为击穿路径的优先起点。同时，晶格氧偏聚于晶界处会形成非晶态富氧层，该层的本征击穿场强远低于 AlN 晶粒，在电场作用下率先发生击穿，并沿晶界扩展导致整体失效。

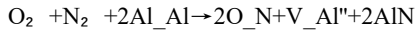
实验数据显示，当 AlN 陶瓷氧含量低于 0.4 wt% 时，击穿场强可达 18~22 kV/mm；氧含量上升至 0.8~1.0 wt% 时，击穿场强降至 12~15 kV/mm；氧含量超过 1.5 wt% 时，击穿场强可能不足 8 kV/mm。这一变化趋势在高电压、大功率器件应用中尤为关键，因为工作场强往往接近材料的击穿阈值，微小的氧含量波动就可能导致绝缘失效。

4 氧含量与绝缘性能的关联机制及优化策略

4.1 缺陷化学视角下的关联机制

从缺陷化学角度分析，AlN 中氧杂质的固溶过程可用如下

缺陷反应表示:



其中, O_{N} 表示占据氮位的氧原子, V_{Al} 表示带有效负电荷的铝空位。每个固溶的氧原子产生 0.5 个铝空位。铝空位的存在不仅作为声子散射中心降低热导率, 更重要的是作为载流子产生源。在热激发下, 铝空位附近的电子可从价带激发至空位能级, 留下空穴参与导电。同时, 氧杂质能级位于禁带中约 1.2~1.5 eV 处, 为电子从价带跃迁提供了中间态, 显著增加了电导率。

此外, 氧杂质在晶界的偏聚行为加剧了绝缘性能的不均匀性, 由于晶界处原子排列无序、自由体积较大, 氧原子倾向于向晶界扩散并富集, 形成连续或半连续的富氧薄层。该薄层的电阻率较晶粒内部低数个数量级, 在电场作用下成为优先导电通道。因此, 控制氧含量不仅需要降低总氧值, 还需避免氧在晶界的局部偏聚。

4.2 面向高绝缘性能的氧含量控制策略

基于上述机制, 实现高绝缘性能 AlN 材料需采取系统性的氧含量控制策略。第一, 从前驱体阶段采用高纯度、细粒径且均匀混合的原料体系, 减少初始氧负载。第二, 在合成阶段选择优化的温度-时间-气氛参数窗口, 在保证充分还原反应的同时抑制晶粒过度长大和表面再氧化。第三, 通过酸洗与二次煅烧联用的后处理工艺, 分别去除表面吸附氧和残余晶格氧,

实现总氧含量低于 0.25 wt% 的目标。第四, 在烧结制备陶瓷阶段, 添加适量的烧结助剂如 Y_2O_3 或 CaO , 这些助剂可与氧杂质反应生成第二相, 将晶格氧“固定”于晶界处, 减少晶格内的固溶氧浓度, 从而改善绝缘性能。需注意的是, 烧结助剂本身为氧化物, 其添加量需精确控制, 避免引入新的氧杂质。

5 结论

本文系统研究了氮化铝粉体中氧杂质的来源、控制技术及其对材料绝缘性能的影响规律。氧杂质主要来源于原料残留、气氛引入及表面水解, 以表面吸附氧和晶格固溶氧两种形式存在。碳热还原法合成 AlN 粉体时, 通过优化反应温度 (1650~1750 °C)、保温时间 (2~4 小时)、碳过量系数 (1.10~1.15) 及氮气流量 (5~8 L/min), 可将氧含量控制在 0.3 wt% 以下, 后处理酸洗与二次煅烧可进一步将氧含量降至 0.2 wt% 以下。

氧含量对绝缘性能具有显著影响, 体积电阻率随氧含量降低呈指数级增长, 氧含量从 1.2 wt% 降至 0.3 wt% 时, 电阻率提升约两个数量级。介电损耗随氧含量增加而增大, 而介电常数变化相对平缓。击穿场强在高氧含量条件下严重劣化, 从缺陷化学角度, 氧固溶产生的铝空位及杂质能级是绝缘性能劣化的根本原因。面向高绝缘性能应用, 应采用原料优化、工艺精准控制、后处理提纯及烧结助剂协同作用的综合策略, 将 AlN 粉体及陶瓷的氧含量严格控制在 0.3 wt% 以下, 以满足高功率电子器件对绝缘可靠性的苛刻要求。

参考文献:

- [1] 浦恩祥, 周文祥, 陈泽基, 等. 氧含量对氮化铝陶瓷抗弯强度及热导率的影响[J]. 粉末冶金技术, 2025, 43(03): 249-257.
- [2] 罗昀. 氮化铝增强导热绝缘聚合物基复合材料的制备与性能研究[D]. 南昌大学, 2024.
- [3] 冯关正, 周有福, 许文涛, 等. 氮化铝粉体工程的研究进展[J]. 现代技术陶瓷, 2023, 44(Z1): 353-384.
- [4] 张浩, 崔嵩, 何金奇. 高性能氮化铝粉体技术发展现状[J]. 真空电子技术, 2015, (05): 14-18.