

水基喷雾造粒制备高导热球形氮化铝填料

赵东亮, 秦明礼, 鲁慧峰

Preparation of high thermal conductivity spherical aluminum nitride fillers by water-based spray granulation

ZHAO Dongliang, QIN Mingli, and LU Huifeng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023030011>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

氮化铝粉末制备方法及其研究进展

Research progress and preparation method of aluminum nitride powder

粉末冶金技术. 2021, 39(4): 373-382

六方氮化硼填充导热树脂复合材料的研究进展

Development of the heat conducted resin composites filled with hexagonal boron nitride

粉末冶金技术. 2017, 35(1): 68-72,78

氮化硅铁及其在耐火材料中的应用

Ferrosilicon nitride and its application in refractory materials

粉末冶金技术. 2019, 37(1): 74-78

放电等离子烧结法制备以升华性材料为造孔剂的人体植入骨替代多孔镁块体材料

Preparation of porous magnesium bulk as bone substitute implant by spark plasma sintering using sublimate material as pore-forming agent

粉末冶金技术. 2018, 36(2): 124-129

泡沫铝材料的研究与应用

Research and application of aluminum foam materials

粉末冶金技术. 2021, 39(1): 69-75

水解沉淀-碳热还原氮化法制备碳氮化钛粉末

Synthesis of Ti(C, N) powders by hydrolysis precipitation-carbothermal reduction and nitridation method

粉末冶金技术. 2021, 39(1): 89-94



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

水基喷雾造粒制备高导热球形氮化铝填料

赵东亮^{1)✉}, 秦明礼²⁾, 鲁慧峰²⁾

1) 河北中瓷电子科技股份有限公司, 石家庄 050200 2) 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: dongliang.zhao@sinopack.cc

摘 要 氮化铝 (AlN) 因具有优异的导热能力和电绝缘性, 是热界面材料中导热填料的理想材料。本文首先对 AlN 粉末进行表面改性, 提高了 AlN 粉体的抗水解能力, 然后采用水基溶剂进行喷雾造粒, 在浆料配置过程中对球磨时间、添加剂用量等工艺参数进行了优化, 制备了球形度高的 AlN 生坯, 最后经脱脂烧结, 制备出具有低氧含量、高球形度及高导热性的 AlN 填料。研究表明, 磷酸改性后的 AlN 粉体在 16 h 球磨过程中可保持良好的抗水解能力。粘结剂含量 (质量分数) 对喷雾造粒后的生坯形状有明显影响, 采用 2%PVB+2%PEG 粘结剂制备的粉末具有良好的球形度与表面光滑程度。经过脱脂烧结, AlN 陶瓷微球的热导率和抗弯强度分别达到 $171.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 340 MPa, 具有良好的流动性。综上所述, 水基喷雾造粒制备的球形 AlN 适合用作热界面材料的导热填料。

关键词 氮化铝填料; 热界面材料; 喷雾造粒; 脱脂烧结

分类号 TF123; TG142.71

Preparation of high thermal conductivity spherical aluminum nitride fillers by water-based spray granulation

ZHAO Dongliang^{1)✉}, QIN Mingli²⁾, LU Hui Feng²⁾

1) Hebei Sinopack Electronic Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050200, China

2) Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: dongliang.zhao@sinopack.cc

ABSTRACT Aluminum nitride (AlN) is an ideal material for the thermally conductive fillers in thermal interface materials due to its excellent thermal conductivity and electrical insulation. The surface modification of the AlN powders was firstly carried out to improve the hydrolysis resistance of AlN powders in this paper, then the spray granulation was carried out using the water-based solvents. The process parameters, such as ball milling time and binder dosage, were optimized during the slurry configuration. The AlN spherical fillers with high sphericity were prepared. Finally, the AlN fillers with low oxygen content, high sphericity, and high thermal conductivity were fabricated by debinding and sintering. In the results, the phosphoric acid-modified AlN powders can maintain the good hydrolysis resistance after the ball milling for 16 h. The binder content (mass fraction) has the significant effect on the green shape after the spray granulation. The powders prepared with 2% PVB+2% PEG binders show the good sphericity and surface smoothness. After debinding and sintering, the thermal conductivity and flexural strength of the AlN ceramic microspheres reach $171.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

收稿日期: 2023-03-25

基金项目: 河北省省级科技计划资助项目 (20311001D)

DOI: [10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023030011](https://doi.org/10.19591/j.cnki.cn11-1974/tf.2023030011); <https://pmt.ustb.edu.cn>

and 340 MPa, respectively, showing the good fluidity. In conclusion, the water-based spray granulation is suitable for the preparation of high thermal conductivity spherical aluminum nitride fillers.

KEY WORDS aluminum nitride fillers; thermal interface materials; spray granulation; degreasing sintering

科技进步推动电子元器件向高功率、高集成化、小型化的方向发展^[1-3]。光电器件、功率放大器、绝缘栅双极型晶体管 (IGBT) 等功率器件的芯片功率越来越大, 如果其模块封装散热措施做的不到位, 会导致芯片工作温度过高而失效^[4-5]。此外, 不均匀温度分布在焊接界面会形成热应力, 从而发生疲劳损坏、机械性断裂或永久变形, 并最终导致电子元器件彻底报废。

影响电子元器件散热的主要原因是发热源与散热器之间的接触界面在微观下存在大量凹凸不平的空隙, 这是整个散热系统的薄弱环节, 需要用热界面材料填补这部分界面空隙, 提高散热效率, 从而将芯片工作时产生的热量及时导出, 提高电子元器件的可靠性和稳定性。热界面材料由有机物基体和导热填料两部分组成。氮化铝 (AlN) 是理想的热界面导热填料, 它既具有陶瓷的绝缘、低膨胀、高弹性模量等特点, 同时又具有与铜、铝一样的高导热特性 (理论热导率 $320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 是氧化铝的 7~10 倍)^[6-8]。AlN 的高导热能力可以有效提高复合材料的热导率, 良好的绝缘性避免了因击穿导致的元器件短路, 提高了热界面材料的安全性, 良好的化学稳定性和无毒保障了热界面材料的使用稳定性, 可以满足电子元器件可靠、稳定和长期工作的需要^[9]。

传统直接氮化法^[10-12]和碳热还原法^[13-14]制备的 AlN 粉体难以满足热界面材料对导热填料球形度高、多级配、粒度分布集中的要求, 因此需要对 AlN 粉体进行造粒加工等处理。干法挤压造粒^[15]及密闭式喷雾造粒^[16]是目前粉体常用的两种造粒方式^[17]。干法挤压造粒制备的粉体粒度较粗、球形度差、形状不规则, 虽然可通过改善原料粉末流动性与成形性来提高粉末质量, 但是仍不能满足高精度 AlN 填料要求。密闭式喷雾造粒制备的粉体球形度好、流动性好、适合高精度产品成形, 但

是由于该方法采用有机溶剂, 对设备要求较高, 并且日常维护也需要较高的费用, 还需要额外投入成本对防爆车间进行基础建造, 使得 AlN 填料价格超过原料价格的 2 倍以上。粉末状态的 AlN 在空气中稳定性较差, 容易水解, 会极大地限制热导率的提升。为降低 AlN 喷雾造粒的成本和消除安全隐患, 本文采用水基溶剂进行喷雾造粒。首先对 AlN 粉末进行磷酸表面改性以解决其水解问题, 然后通过雾化造粒制备了 AlN 球形生坯, 在此过程中通过优化浆料的球磨时间、添加剂用量等工艺参数, 制备出具有低氧含量 (质量分数)、高球形度及高导热性的 AlN 粉末导热填料。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

实验选用商用 AlN 粉末 (厦门钨瓷科技有限公司), AlN 原料粉体性能如表 1 所示, 表面形貌与粒度分布如图 1 所示。以质量分数 5% 的氧化钇 (Y_2O_3 , 纯度 $\geq 99.9\%$) 作烧结助剂, 改性所用原料为磷酸 (H_3PO_4 , 水中质量分数 $\geq 85\%$, 纯度 $\geq 99.999\%$)、磷酸二氢铝 ($\text{AlH}_6\text{P}_3\text{O}_{12}$, 纯度 $\geq 95\%$) 和无水乙醇 (分析纯)。喷雾造粒选用聚乙烯醇缩丁醛 (PVB, 丁醛基质量分数 40%~45%) 及聚乙二醇 (PEG, 分子量为 6000) 为粘结剂。

1.2 实验方法

AlN 粉末易水解, 在喷雾造粒之前需要对粉末进行防水解处理。将 2 g 磷酸二氢铝溶解于 4 g 磷酸中, 加入 200 mL 无水乙醇, 搅拌均匀配成改性剂溶液。将 100 g AlN 粉末加入到 400 mL 无水乙醇中, 搅拌混合并超声分散, 配成悬浊液。将改性剂溶液与悬浊液进行混合, 搅拌均匀并超声分散 1 h, 将粉末过滤、干燥、过筛, 最终得到经过表面改性的 AlN 粉体。

将聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 与聚乙二醇 (PEG)

表 1 AlN 原料粉末性能

Table 1 Performance of the raw AlN powders

$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$	松装密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	振实密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	休止角 / ($^\circ$)
0.51	1.15	3.53	0.29	0.43	45

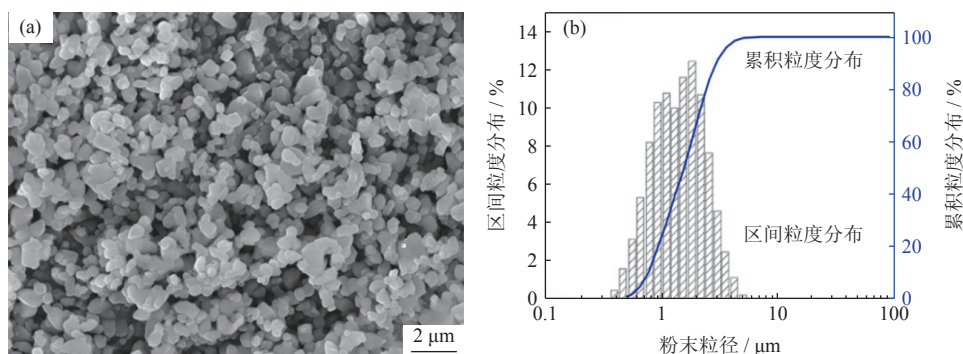


图 1 AlN 粉体表面形貌 (a) 与粒度分布 (b)

Fig.1 Surface morphology (a) and particle size distribution (b) of the raw AlN powders

粘结剂以一定比例（质量分数，1%~3%）依次加入高纯水中，在 95 ℃ 水浴条件下加热，待 PVB 和 PEG 完全溶解后自然冷却。将上述溶液、表面改性 AlN 粉末和质量分数 5% 的 Y_2O_3 放于球磨罐中，球磨得到固含量为 50% 的混合浆料，球磨介质为高纯氧化铝球，转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。使用 LPG-5 型喷雾干燥机（上海乔跃电子有限公司）对上述浆料进行喷雾造粒，进料量为 $2500 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ ，喷雾压力为 0.5 MPa，热风进口温度为 140~160 ℃，出口温度为 80~100 ℃。

使用 TY-120T 型四柱液压机（余姚天誉机械设备有限公司），在 20~200 MPa 的压力下，采用干压成形方式将粉末压制成 $42 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 条状和 $\phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 圆片状生坯样品。在保护气氛下对生坯进行脱脂，脱脂温度为 600 ℃。将脱脂后坯体放入氮化硼坩埚，在氮气保护气氛下（流量 $2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ ）置于真空碳管炉进行高温烧结，烧结工艺如下：以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温到 1500 ℃，保温 2 h，随后以 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 1850~1900 ℃，保温 3 h，最后以 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 降温至 1200 ℃，随炉冷却。

1.3 表征方法

采用 LMS-30 激光粒度仪对 AlN 原始粉末进行粒度和粒度分布进行测试分析。通过对改性前后 AlN 悬浮液 pH 的测定来判断改性的情况。利用干法激光粒度仪测试造粒后粉末的粒度大小和分布情况。通过 JSM-6510A 扫描电镜（scanning electron microscope, SEM）对 AlN 造粒粉形貌进行表征。使用 BT-1000 粉体综合特性测试仪（丹东百特）检测 AlN 造粒前后粉末的振实密度、休止角、松装密度以及流动性。通过排水法检测 AlN 生坯和高温烧结陶瓷样品的密度。利用三点弯曲法来检测高温烧结陶瓷样品的抗弯强度，采用维氏硬度计测量其硬度。AlN 陶瓷热导率由公式 $\lambda = \alpha \rho C_p$ 计算^[18]，

其中 λ 是 AlN 样品的热导率， C_p 为陶瓷的比热容，由同步热分析仪测定， ρ 为 AlN 样品的密度， α 是 AlN 样品的热扩散系数，由激光热导仪测定。

2 结果与讨论

2.1 磷酸处理对 AlN 粉体抗水解能力的影响

AlN 容易与空气中的水蒸气发生水解反应，进而失去其优异的导热性能，这严重限制了其在高热材料领域的应用。因此，提高 AlN 的抗水解能力对制备高导热的 AlN 粉体至关重要。采用磷酸试剂对 AlN 进行改性，然后将改性前后的 AlN 粉末加入到去离子水中配成悬浮液，在 70 ℃ 水浴加热条件下，分别测定悬浮液的 pH 值随时间的变化规律，结果如图 2 所示。从图中可以发现，随着时间的延长，未经改性的 AlN 悬浮液 pH 值一直增大，最大增加到 10 左右，说明此时粉体已经发生了水解反应。经过磷酸处理的 AlN 粉体悬浮液 pH 值仅在 1 h 内有较小的增加，随后一直保持不变，说明经过磷酸处理的 AlN 粉体得到了较好的改性，抗

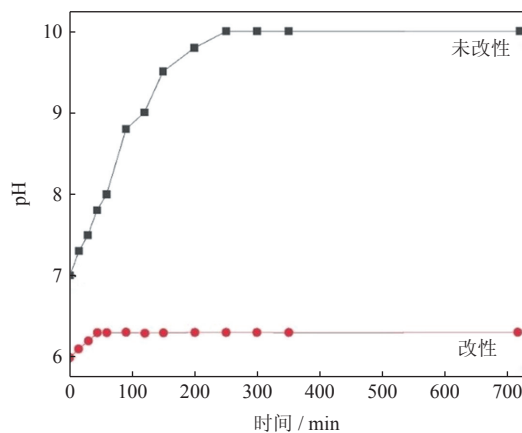


图 2 AlN 悬浮液 pH 值随时间变化规律

Fig.2 Relationship between the pH value of AlN suspension and time

水解能力得到很好的提高。

2.2 球磨混合时间对粉末氧含量（质量分数）的影响

由于 AlN 与 Y_2O_3 原料粉末粒度均比较细小，通常采用湿法球磨确保二者混合均匀。在混合过程中，磨球撞击难以避免的会对 AlN 粉末产生破坏作用，从而产生新鲜表面。随着球磨时间的延长，会产生更多的新鲜表面，在对粉末进行烘干和存储时，这些新鲜表面就极易水解。同时，在生坯脱脂过程中，新鲜表面也更易被氧化。本文对不同球磨时间下混合浆料的氧含量（质量分数）进行对比分析，以确定混合工艺。将 AlN 与 Y_2O_3 按照比例球磨混合，在混合过程中每隔 4 h 抽取一次浆料样品进行烘干处理，然后把烘干后的粉末在空气中煅烧至 600 °C，测量其煅烧后氧含量（质量分数）。球磨混合时间与氧质量分数变化规律如图 3 所示。从图 3 可以观察到，随着研磨时间的延长，混合粉末的氧含量也逐渐升高，在研磨 12 h 后，氧含量明显提高，在研磨 24 h 后，氧含量逐渐平稳，最终在研磨 32 h 后，浆料的氧质量分数达到 0.46%，这会严重限制最终烧结 AlN 陶瓷的热导率，对其综合性能也有较大的影响。

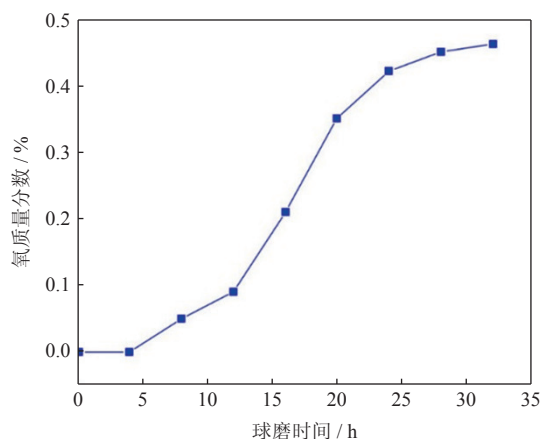


图 3 不同球磨时间下 AlN 混合浆料氧质量分数变化情况

Fig.3 Relationship between the milling time and oxygen mass fraction of the AlN mixture slurry

考虑到后续脱脂过程中粉末氧含量升高，将粉末煅烧至 600 °C 模拟 AlN 生坯的脱脂过程。通过检测煅烧前后氧质量分数的变化分析脱脂过程中 AlN 粉末中氧化铝的变化。如图 4 所示，经过 600 °C 煅烧后，粉体氧含量均有一定的增加，这说明有部分 AlN 粉末已经被氧化，当球磨时间控制在 16 h 以内时，粉体的氧质量分数增加幅度较小，在

0.02%~0.05% 之间。当球磨时间超过 20 h 后，粉体中的氧含量则会大幅度增加，说明球磨 16 h 后会出现大量的新鲜表面，在煅烧过程中具有较高的活性，造成 AlN 粉末氧化严重。

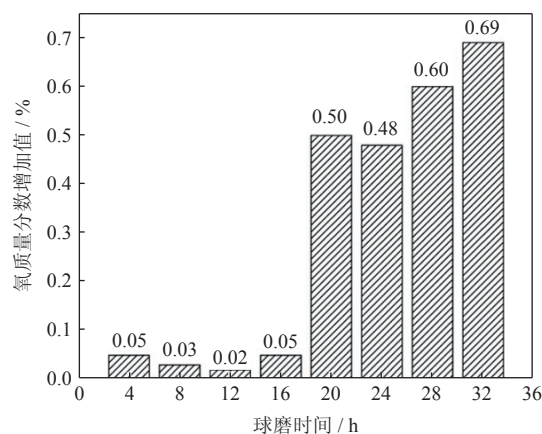


图 4 不同研磨时间下 600 °C 煅烧后 AlN 粉末氧质量分数增加值

Fig.4 Increase in the oxygen mass fraction of AlN powders after milling for different time calcining at 600 °C

通过上述分析可得，AlN 粉末能经受的球磨时间约为 16 h，结合球磨过程中的增氧量，研磨时间应控制在 12 h 内。当球磨时间超过 16 h 后，过长的研磨时间会使得粉体产生大量新鲜的表面，在后续煅烧过程中，这些裸露的表面很容易被重新氧化，导致 AlN 生坯的氧含量提高。因此，对 AlN 喷雾造粒粉应严格控制球料比、转速、时间等研磨参数，防止长时间过度研磨，造成 AlN 烧结样品性能恶化。

2.3 AlN 粉末喷雾造粒

在喷雾造粒过程，可通过调整泵功率调节浆料流量。图 5 是添加不同质量分数粘结剂的浆料粘度随剪切速率的变化规律。由图可知，随着剪切速率的不断增加，不同粘结剂浆料的粘度逐渐下降，尤其是在 0~50 s⁻¹ 剪切速率范围内，浆料呈现剪切变稀的特点，其粘度下降最为明显。由此可知，通过提高喷雾造粒过程中的搅拌速度，可以使浆料充分混合均匀，并且也能防止浆料在储存罐内出现粉体的沉降分级，同时也有助于降低浆料粘度，提高整体的流动性。

加入不同含量粘结剂（质量分数）的 AlN 粉末造粒后微观形貌如图 6 所示。当加入 1%PVB+1%PEG 粘结剂时，虽然造粒料已经呈现出球形，但表面相对较为粗糙，并且有细粉颗粒存在，这可能是因为有机物含量较低，颗粒之间无法充分接触

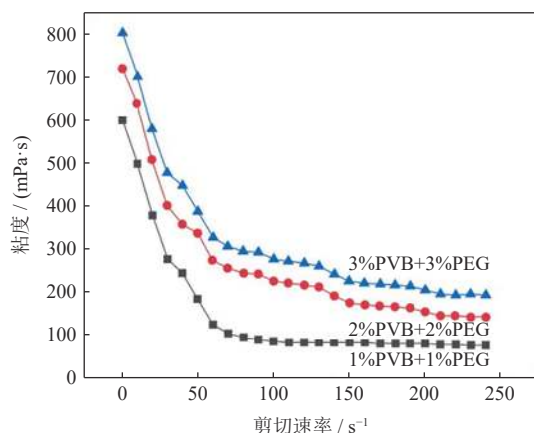


图5 粘结剂对 AlN 浆料流变性能的影响

Fig.5 Influence of binders on the rheological properties of the AlN slurry

填充, 加入的粘结剂不足以粘结全部颗粒, 所以表面较为粗糙, 同时未被粘结的粉末掉落形成细粉, 对粉末的流动形成阻碍, 造成整体粉末流动性的下降。当加入 2%PVB+2%PEG 粘结剂时, AlN 造粒粉的球形度良好, 颗粒比较完整, 表面比较光滑。当粘结剂配方变成 3%PVB+3%PEG 时, AlN 造粒粉的颗粒表面仍呈现光滑的状态, 但不具有很好的球形度, 形似苹果, 说明此时加入的粘结剂是过量的。

为了保证烧结后产品的一致和稳定, 需要严格控制粉末的流动性、松装密度、振实密度等指标。当添加 2%PVB+2%PEG 粘结剂时, 经过喷雾造粒

的 AlN 粉末拥有较好的球形度, 完整的颗粒形状, 同时表面相对光滑, 流动性能最佳。因此选用 2%PVA+2%PEG 作为雾化造粒添加剂, 造粒后的粉末性能指标如表 2 所示, 图 7 为该 AlN 造粒粉末粒度分布, 粒度分布较为集中, 能够满足后续的压制需求。

2.4 AlN 造粒粉末的脱脂烧结与性能表征

烧结前需将 AlN 生坯内部的粘结剂完全排除。为获得合理的脱脂温度, 进行了热失重分析实验, 结果如图 8 所示。粘结剂在 200 °C 时失重量逐渐增加, 表明 PVB 在 200 °C 时分子间开始脱水, 在 300 °C 时失重量开始明显提高, 主要原因是粘结剂开始进行热分解。从图中分析可得, 粘结剂彻底分解完的温度是 600 °C。基于粘结剂的分解特性, 在具体脱脂过程中, 300~400 °C 应采取缓慢升温或适当保温的策略, 避免由于粘结剂热分解产生的气体压力过大造成坯体开裂, 并在最高温度 600 °C 进行保温。最终确定后的脱脂温度曲线如图 9 所示。

图 10 展示了脱脂烧结后 AlN 陶瓷微观组织形貌。如图所示, AlN 晶粒形状呈现出十四面体形状, 平均晶粒尺寸约为 3~5 μm, 由烧结助剂形成的钇铝酸盐分布在 AlN 晶粒的三角界处, 呈现出孤岛状。AlN 陶瓷的晶界相分布对其热导率有很大的影响, 由于第二相是热的不良导体, 当它在 AlN 陶瓷中呈网状分布时, 会阻碍颗粒间的热量传输, 降

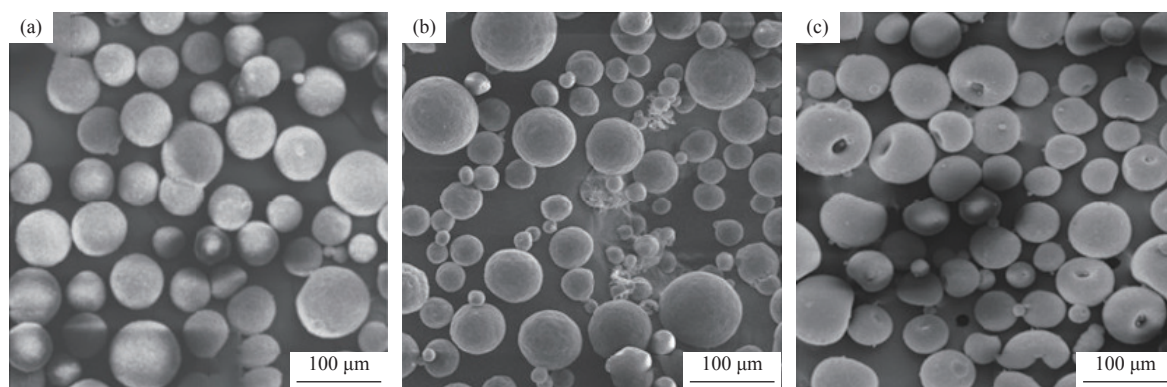


图6 添加不同含量粘结剂的造粒粉显微形貌: (a) 1%PVB+1%PEG; (b) 2%PVB+2%PEG; (c) 3%PVB+3%PEG

Fig.6 SEM images of the AlN granules added by binders in different content: (a) 1%PVB+1%PEG; (b) 2%PVB+2%PEG; (c) 3%PVB+3%PEG

表2 选用 2%PVA+2%PEG 作为雾化造粒添加剂的 AlN 造粒粉末性能指标

Table 2 Performance of the AlN granules using 2%PVA+2%PEG as binder

$D_{10} / \mu\text{m}$	$D_{50} / \mu\text{m}$	$D_{90} / \mu\text{m}$	松装密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	振实密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	流动性 / ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$)	休止角 / ($^{\circ}$)
25.3	52.1	105.4	0.93	1.05	10	34

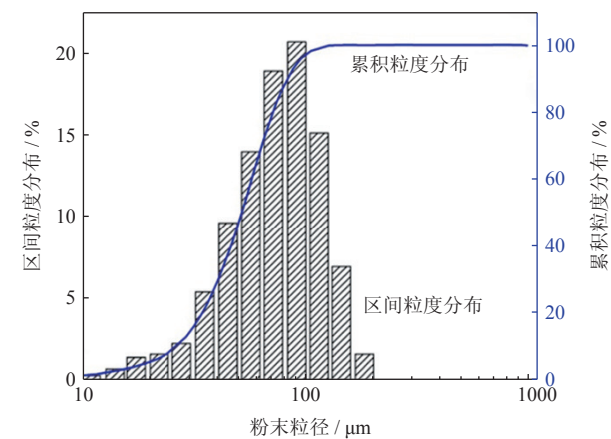


图 7 选用 2%PVA+2%PEG 作为雾化造粒添加剂的 AlN 造粒粒度分布

Fig.7 Particle size distribution of the AlN granules using 2%PVA+2%PEG as binder

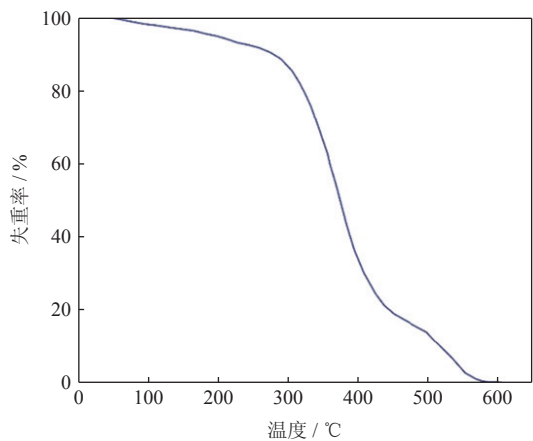


图 8 坯体空气中热失重分析曲线 (10 °C·min⁻¹)

Fig.8 Thermogravimetric analysis curves of the green part in air (10 °C·min⁻¹)

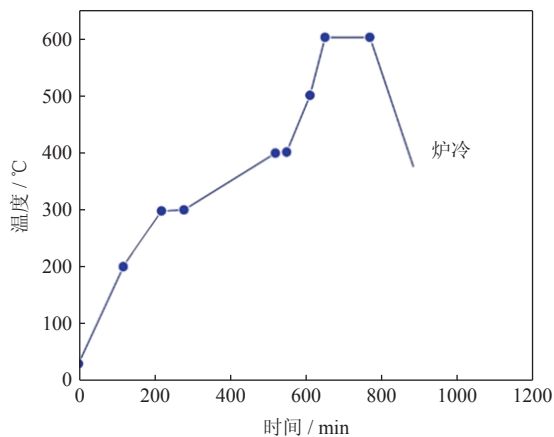


图 9 AlN 造粒粉末热脱脂温度曲线图

Fig.9 Debinding curve of the AlN granules

低陶瓷的热导率。钇铝酸盐第二相与 AlN 晶粒间结合力较低，因此也会限制 AlN 陶瓷的强度。当

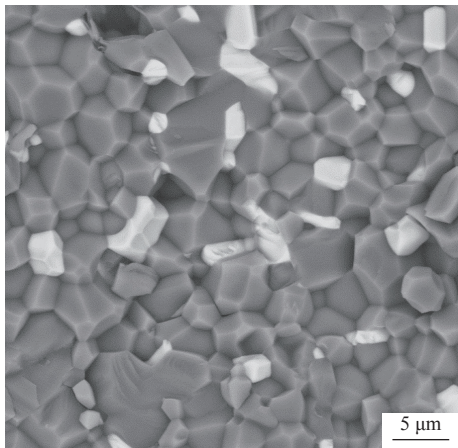


图 10 脱脂烧结后 AlN 陶瓷微观组织形貌

Fig.10 Microstructure of the AlN ceramic after degreasing sintering

这些第二相岛状分布在 AlN 陶瓷的三角晶界处时，会有助于同时提高 AlN 陶瓷的热导率和力学性能，如表 3 所示，烧结后 AlN 陶瓷热导率可达 171.2 W·m⁻¹·K⁻¹，抗弯强度达到 340 MPa，维氏硬度为 HV_{0.1} 980。

表 3 脱脂烧结后 AlN 陶瓷性能

Table 3 Performance of the AlN ceramic after degreasing sintering

样品	热导率 / (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	抗弯强度 / MPa	维氏硬度, HV _{0.1}
AlN	171.2	340	980

3 结论

- (1) 对 AlN 粉末进行磷酸预处理，可提高 AlN 粉体的抗水解能力。混合粉末氧质量分数随着研磨时间的加长而增加，在 12 h 后增加明显。600 °C 煅烧使混合粉末氧质量分数进一步增加，当研磨时间在 16 h 内时，煅烧过程中粉末氧质量分数增加值为 0.02%~0.05%，如果研磨超过 16 h 会产生新鲜的表面，在煅烧过程中氧含量增加明显。
- (2) 添加质量分数 2%PVB+2%PEG 粘结剂造粒出来的粉末具有最好的球形度与表面光滑程度。造粒粉末平均粒径 (D_{50}) 为 52.1 μm，松装密度与振实密度分别为 0.93 g·cm⁻³ 和 1.05 g·cm⁻³，休止角由 45°降低至 34°，造粒料流动速率为 10 g·s⁻¹。
- (3) 喷雾造粒后的球形粉末经 600 °C 脱脂，在 1830 °C 高温烧结 3 h，得到了致密 AlN 陶瓷，其热导率和抗弯强度分别为 171.2 W·m⁻¹·K⁻¹ 和 340 MPa。

参 考 文 献

- [1] Hao X, Wan S Q, Zhao Z, et al. Enhanced thermal conductivity of epoxy composites by introducing 1D AlN whiskers and constructing directionally aligned 3D AlN filler skeletons. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(1): 2124
- [2] Niu H Y, Guo H C, Ren Y J, et al. Spherical aggregated BN/AlN filled silicone composites with enhanced through-plane thermal conductivity assisted by vortex flow. *Chem Eng J*, 2022, 430(4): 133155
- [3] Gong L, Xu Y P, Ding B, et al. Thermal management and structural parameters optimization of MCM-BGA 3D package model. *Int J Therm Sci*, 2020, 147: 106120
- [4] Hsieh C Y, Chung S L. High thermal conductivity epoxy molding compound filled with a combustion synthesized AlN powder. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(5): 4734
- [5] Zhu B L, Wang J, Ma J, et al. Preparation and properties of aluminum nitride-filled epoxy composites: Effect of filler characteristics and composite processing conditions. *J Appl Polym Sci*, 2012, 127(5): 3456
- [6] Lee R R. Development of high thermal conductivity aluminum nitride ceramic. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(9): 2242
- [7] Slack G A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity. *J Phys Chem Solids*, 1973, 34(2): 321
- [8] Lu H F. *Study on Preparation and Injection Molding of Aluminum Nitride Powder* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019
(鲁慧峰. 氮化铝粉末制备及注射成形研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2019)
- [9] Xu Y S, Chung D D L, Mroz C. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites. *Composites Part A*, 2001, 32(12): 1749
- [10] He Q, Qin M L, Huang M, et al. Synthesis of highly sinterable AlN nanpowders through sol-gel route by reduction-nitridation in ammonia. *Ceram Int*, 2019, 45(12): 14568
- [11] Jiang H, Kang Z J, Xie Y F. Synthesis of aluminum nitride powder by aluminum powder direct nitridation. *Rare Met*, 2013, 37(3): 396
(姜珩, 康志君, 谢元锋. 铝粉直接氮化法制备氮化铝粉末. *稀有金属*, 2013, 37(3): 396)
- [12] Ma C, Chen G D, Yue J S. Structural characteristics of aluminum nitride synthesized by direct nitridization method. *Funct Mater*, 2011, 42(9): 1599
(马超, 陈光德, 苑进社. 直接氮化法制备氮化铝粉末的结构特性. *功能材料*, 2011, 42(9): 1599)
- [13] Joo H U, Jung W S. Effect of carbon monoxide on the carbothermal reduction and nitridation reaction of alumina. *J Mater Process Technol*, 2008, 204(1-3): 498
- [14] Ide T, Komeya K, Meguro T. Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction-nitridation of various Al_2O_3 powders with CaF_2 . *J Am Ceram Soc*, 2004, 82(11): 2993
- [15] Rong B J. *Blending-Granulating Technology and Equipment for Raw Materials of Composite Friction Materials* [Dissertation]. Changchun: Jilin University, 2005
(荣宝军. 复合摩擦材料原料颗粒化混料技术及设备 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2005)
- [16] Yang Z H, Xu Z Q, Wang J C, et al. Preparation and technology of spherical alumina spray granulation. *Ceramics*, 2019(3): 38
(杨战厚, 徐子勤, 王军成, 等. 球形氧化铝粉体喷雾造粒法的制备及工艺研究. *陶瓷*, 2019(3): 38)
- [17] Yang B F. *Performance of Denitrification and Dephosphorization of Composite Artificial Zeolite Granule* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016
(杨炳飞. 复合人工沸石颗粒脱氮除磷性能研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2016)
- [18] Du X L, Qin M L, Sun Y, et al. Structure and thermal conductivity of powder injection molded AlN ceramic. *Adv Powder Technol*, 2010, 21(4): 431

(上接第 169 页)

- [6] A Ward, Broido D A, Stewart D A, et al. Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. *Phys Rev B*, 2009, 80(12): 125203: 1
- [7] Wang X L. *Preparation and Properties of Diamond/Silicon Carbide Composites by Silicon Liquid Infiltration* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2021
(王旭磊. 液相硅熔渗制备金刚石/碳化硅复合材料及性能研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2021)
- [8] K Shimoda, Hinoki T, Kohyama A. Effect of carbon nanofibers (CNFs) content on thermal and mechanical properties of CNFs/SiC nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2010, 70(2): 387
- [9] Li Q S, Zhang Y J, Gong H Y, et al. Effects of graphene on the thermal conductivity of pressureless-sintered SiC ceramics. *Ceram Int*, 2015, 41(10): 13547
- [10] Seo Y K, Kim Y W, Nishimura T, et al. High thermal conductivity of spark plasma sintered silicon carbide ceramics with yttria and scandia. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100(4): 1290
- [11] Cho T Y, Kim Y W, Kim K J. Thermal, electrical, and mechanical properties of pressureless sintered silicon carbide ceramics with yttria-scandia-aluminum nitride. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(11): 2659
- [12] Nakano H, Watari K, Kinemuchi Y, et al. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24(14): 3685
- [13] Sun X Y, Chen H, Wang S Q, et al. Preparation and thermal conductivity of SiC-diamond ceramics. *Refractories*, 2021, 55(2): 131
(孙祥运, 陈浩, 王顺琴, 等. 碳化硅-金刚石陶瓷的制备及其导热性能. *耐火材料*, 2021, 55(2): 131)
- [14] Zhang R, Wang H L, Xu H L. *Ceramics Processing*. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
(张锐, 王海龙, 许红亮. *陶瓷工艺学*. 北京: 化学工业出版社, 2013)
- [15] Zhang L, Yang P X, Zhang Y J, et al. Diamond-copper composites with high thermal conductivity used for electronic packaging: fabrication techniques, performance influencing factors and interfacial strengthening methods. *Mater Rev*, 2018, 32(11): 1842
(赵龙, 宋平新, 张迎九, 等. 高导热金刚石/铜电子封装材料: 制备技术、性能影响因素、界面结合改善方法. *材料导报*, 2018, 32(11): 1842)
- [16] Li Q S. *Preparation and Application Research of High Thermal Conductivity SiC Ceramics* [Dissertation]. Jinan: Shandong University, 2016
(李其松. 高导热率 SiC 陶瓷材料制备及应用研究 [学位论文]. 济南: 山东大学, 2016)
- [17] Kingery W D. *Introduction to Ceramics*. Transl by Tsinghua University. Beijing: China Architecture Publishing, 1982
(Kingery W D. *陶瓷导论*. 清华大学译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982)