

文章编号: 1000-324X(2002)02-0380-05

红外光谱分析在 AlN 流延浆料分散性能测试中的应用

黄河激, 周和平, 汪雨荻

(清华大学材料科学与工程系新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用沉降法测定蓖麻油在 AlN 流延浆料中的分散效果. 结果表明: 分散剂添加量为粉体重量的 1~1.5% 时, 对本文所述的 AlN 粉料而言分散效果最好. 应用傅立叶红外光谱分析法, 研究蓖麻油在 AlN 流延浆料中的分散机理. 结果表明: 蓖麻油分子上的羰基与 AlN 中的氮原子形成 $n-\pi$ 共轭结构, 能有效地吸附在 AlN 陶瓷颗粒表面, 使蓖麻油长链分子分散在 AlN 颗粒周围, 产生良好的空间位阻分散. 获得了均匀的, 流动性好的 AlN 流延浆料.

关 键 词: 红外分析; 氮化铝; 分散剂; 流延

中图分类号: TF 123 **文献标识码:** A

1 引言

AlN 陶瓷由于其优异的介电和声波传输特性, 作为新型高密度封装基板材料^[1,2]及功能薄膜材料^[3], 已经成为电子陶瓷领域的重要研究对象. 采用流延方法生产 AlN 陶瓷基板具有操作方便, 生产效率高, 易于实现生产的连续化和自动化等优点^[4,5], 是目前国内外工业生产的首选方法. 制备均匀的, 良好分散的陶瓷颗粒悬浮浆料是流延成型工艺的关键步骤. 分散良好的 AlN 流延浆料体系, 不仅可以提高浆料的流动性, 改善流延坯片质量, 从而获得高密度, 厚度方向均匀的坯片, 同时还可以降低坯片烧结温度, 促进烧结致密化, 最终获得高性能的陶瓷基板.

在流延浆料的制备中通常通过添加分散剂来实现浆料的良好分散. 分散剂的稳定机制包括静电稳定和聚合物稳定. 静电稳定常用于极性溶剂体系的流延浆料, 而在非水系流延浆料中通常采用聚合物稳定的方法. 由于 AlN 易于与水反应, 因此一般选用非水系的溶剂体系配置流延浆料. 浆料中长链分子的分散剂吸附在 AlN 颗粒表面, 通过空间位阻效应阻止 AlN 陶瓷颗粒相互接近, 从而实现陶瓷颗粒的均匀分散.

蓖麻油是自然界中具有独特性能的植物油类, 它所含的脂肪酸成分主要是蓖麻醇酸: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$, 是化工、精细化工中不可多得的原料. 蓖麻油应用十分广泛, 其系列化工产品主要分为基础化工产品, 脂肪酸类产品, 树脂油产品, 脂肪酸酯, 表面活性剂产品, 以及合成润滑油, 切削油, 防锈剂, 聚氨酯树脂, 颜料, 油墨, 涂料, 密封胶的添加剂等^[6,7].

傅立叶变换红外光谱分析 (FTIR) 可以对物质表面吸附态, 分子构型等表面化学性质进行研究. 红外光谱最突出的特点是具有高度的特征性, 不同结构的官能团对不同频率的红

收稿日期: 2001-03-21, 收到修改稿日期: 2001-04-26

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (69995523)

作者简介: 黄河激 (1976-), 男, 硕士研究生.

外光的吸收能力不同, 根据特征峰的频率可以确定它所对应的官能团. 目前红外光谱法被普遍应用于有机化合物, 金属有机化合物, 络合物, 无机化合物的分析和鉴定上^[8~10]. 尚未见有文献报道其在陶瓷浆料分散机理测试中的应用. 我们认为, 在充分分散的悬浮液中, 陶瓷颗粒的表面吸附分散剂分子, 如果对悬浮液离心沉淀后所获得的沉淀体进行 FTIR 分析, 可以定性地研究颗粒对分散剂的吸附情况和机理.

本文通过传统的沉降实验以及傅立叶红外分析的方法对蓖麻油在 AlN 流延浆料中的分散性能及机理进行了测试和分析.

2 实验

AlN 采用日本东洋铝业生产的 AlN 粉, 其尺寸特性如图 1 和表 1 所示.

实验中选用蓖麻油作为分散剂. 将 50g AlN 粉, 15g 的乙醇-二甲苯混合溶剂与不同量的蓖麻油配制成粘度相等的浆料. 制得的悬浮液倒入 10cm 高的试管, 静置, 待其沉淀过程基本结束后, 对比其沉降速度以及最终的沉淀体高度. 然后将沉淀体进行离心过滤再烘干, 压片后进行傅立叶红外分析, 并与纯蓖麻油以及纯 AlN 粉的红外光谱图进行对比.

表 1 AlN 粉尺寸特性

Table 1 Characteristics of AlN powder

Weight percent <16%/μm	Weight percent <50%/μm	Weight percent <84%/μm	Mean particle size /μm	Specific surface area /m ² ·g ⁻¹
0.628	1.320	2.140	1.460	1.73

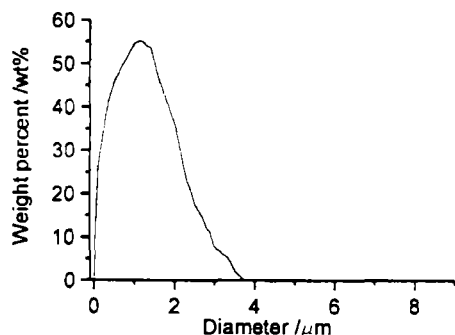


图 1 AlN 粉末的粒径分布

Fig. 1 Particle distribution of AlN powder

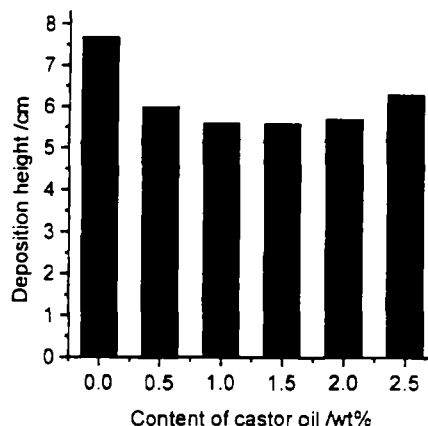


图 2 蓖麻油添加量与沉淀体高度的关系

Fig. 2 Relationship between deposition height and castor oil content

3 结果和讨论

3.1 分散剂添加量对 AlN 浆料分散性能的影响

沉淀体高度随蓖麻油含量变化规律如图 2 所示. 最初, 沉淀体高度随蓖麻油含量增加而迅速降低, 随后沉淀体高度基本上保持稳定, 在此之后, 随蓖麻油含量继续增加, 沉淀

体高度又逐渐增大. 对于我们所选用的 AlN 粉料, 当添加的蓖麻油占粉体重量的 1%~1.5% 时, 浆料最终沉淀体的高度最低. 当然对于不同的粉料来说, 要达到最佳分散效果, 所需的分散剂量不同. 粉体粒径越小, 比表面积越大, 所需的分散剂量越大. 而分散效果也与粉体特性相关. 粉体越细, 粒径匹配越好, 沉淀体高度越小.

表 2 所示为添加不同含量蓖麻油的 AlN 浆料的沉降速度对比. 从表中可以看出, 未添加蓖麻油作为分散剂时, 浆料的沉淀过程很快结束, 到沉淀体高度不再发生变化只需要 30min. 随分散剂含量的增加, 沉淀时间也逐渐增加, 当蓖麻油含量为粉体重量的 1.5% 时, 浆料沉淀时间最长, 为 10 天. 此后随蓖麻油含量继续增高, 浆料沉淀时间又有所减少.

表 2 不同蓖麻油含量 AlN 浆料沉降速度对比

Table 2 Slurry deposition velocity of different amount of castor oil

Amount of castor oil/wt%	0	0.5	1	1.5	2	2.5
Time needed for sedimentation	30min	24h	6days	10days	9days	9days

由胶体沉淀理论, 对于同样固相粉体, 粘度的胶体, 若其分散性越好则胶体沉降速度越慢, 最终沉淀体高度越小. 因此, 在本文所述的实验条件下, 当蓖麻油添加量为 AlN 粉体重量的 1%~1.5% 时, 分散效果最好. 在蓖麻油含量较少时, 随蓖麻油含量的增加, 浆料中 AlN 颗粒由于蓖麻油分子的阻隔而改善浆料的分散性能. 当蓖麻油分子在 AlN 颗粒表面的吸附达到饱和时, 分散效果最佳. 此后, 若再增加蓖麻油的含量, 对浆料的分散性能不会再有改善.

3.2 红外光谱分析

纯蓖麻油的红外透射光谱图如图 3 中曲线 (1) 所示. 各透射峰所代表的基团如下: a. 3430cm^{-1} , 强而宽的 O-H...O 伸缩振动带; b. $2675\sim 3010\text{cm}^{-1}$, 此波数段集中了蓖麻油分子中烯键上 C-H 的伸缩振动带 (b_1 , 3006cm^{-1}), 烷基的 C-H 伸缩振动带 (b_2 , 2925cm^{-1} ; b_3 , 2854cm^{-1}), 以及羧酸中 O-H 的伸缩振动带 (b_4 , 2730cm^{-1} ; b_5 , 2680cm^{-1}), 这几个谱带在位置

表 3 蓖麻油吸附前后主要红外透射峰峰位对比

Table 3 Comparison of the main peaks before and after adsorption

(1)	a	b ₂	b ₃	c ₁	c ₂	d	e	f ₂	f ₃
Position/ cm^{-1}	3430	2925	2854	1745	1655	1460	1380	1165	1092
(2)	A	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	D	E	F ₂	F ₃
Position/ cm^{-1}	3430	2925	2856	1730	1630	1460	1378	1165	1093

上相互重叠, 使得相对的强度不易分辨; c. $1650\sim 1750\text{cm}^{-1}$, 羰基振动带 (c_1 , 1745cm^{-1} ; c_2 , 1655cm^{-1}); d. 1460cm^{-1} , O-H 变形振动带, 与 CH_2 变形振动带融合在一起; e. 1380cm^{-1} , C-O 伸缩振动与 O-H 变形振动的耦合峰; f. 1250cm^{-1} 附近, C-O 伸缩振动带 (f_1 , 1240cm^{-1} ; f_2 , 1165cm^{-1} ; f_3 , 1095cm^{-1}).

将经过离心沉降烘干的添加了蓖麻油的 AlN 粉体同样进行红外光谱分析, 扣除 AlN 本体的影响, 得到如图 3 中曲线 (2) 的结果. 将曲线 (2) 上几个主要透射峰的峰位与曲线 (1) 上主要透射峰的峰位进行对比, 结果如表 3 所示. 从表 3 中可以看到, 蓖麻油在 AlN 吸附前后羰基的峰位发生了较明显的变化, 向波数变小的方向移动了 20cm^{-1} 左右. 蓖麻油中其

他官能团的红外透射峰位没有发现明显变化. 说明, 蓖麻油中的羰基是影响吸附性能的主要官能团.

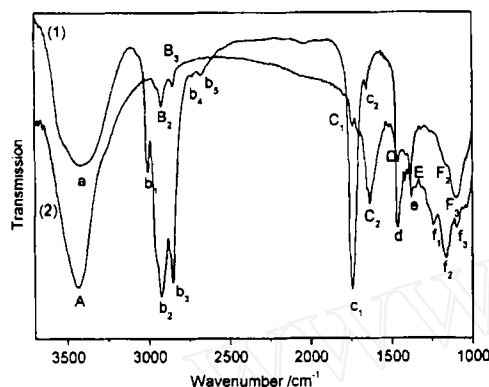


图 3 蓖麻油吸附前后红外透射谱图

Fig. 3 Infrared spectra of castor oil

(1) Pure castor oil; (2) Sample after adsorption

在羰基中碳原子以三个 sp^2 杂化轨道与一个氧原子和其他两个原子形成三个 σ 键, 这三个键分布在同一个平面上, 键角近似于 120° . 碳原子上还有一个 p 轨道, 则与氧原子上的一个 p 轨道侧面交盖形成 π 键, 所以羰基具有三角形平面结构. 碳氧双键虽然是一个 σ 键与一个 π 键组成, 但是氧原子的电负性较大, 其容纳电荷的能力很强, 故碳氧双键是极化的, 特别是其中的 π 键. 因为 π 电子云容易流动, 容易偏向于电负性强的氧原子周围, 从而使氧原子附近的电子云密度增高, 碳原子附近的电子云密度降低. 因此, 羰基是个极性基团, 它的氧原子带有部分负电荷, 而碳原子带有部分正电荷, 如图 4 所示.

在红外光谱分析中, 影响峰位的主要因素为诱导效应和共轭效应. 诱导效应一般使峰位向高波数方向移动, 而共轭效应由于形成大 π 键, 使电子云密度平均化, 红外峰位向低波数方向移动. 当 n 电子的原子接近多重键的原子时, 既产生吸电子的诱导效应也产生 $n-\pi$ 共轭效应. 含 n 电子的原子对 $n-\pi$ 共轭效应的贡献大小为 $X < O < S < N$, 其中 X 表示卤素原子. 一般来说, 卤素和氧原子的诱导效应占优势, 而氮及硫原子的共轭效应占优势. 因此, 当蓖麻油的羰基靠近 AlN 时, 由于 $n-\pi$ 共轭效应, 羰基的红外光谱的峰位向低波数方向移动. 由此可见, 由于 $n-\pi$ 共轭的作用, 当将蓖麻油加入到 AlN 粉末中时, 蓖麻油羰基能量下降, 使其能稳定地吸附在 AlN 颗粒表面, 而其长链分子分散在溶剂中, 从而实现良好的空间分散.

4 结论

1. 蓖麻油作为分散剂能显著改善 AlN 流延浆料的分散性能. 对实验所采用的 AlN 粉体而言, 最适宜的添加量为粉体重量的 1%~1.5%.
2. 采用红外光谱分析可以判断分散剂的分散机理. 蓖麻油通过羰基与 AlN 中氮原子形成 $n-\pi$ 共轭结构, 使电子云密度平均化, 牢固地吸附在 AlN 颗粒表面, 实现了空间稳定.

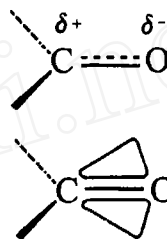


图 4 羰基的电子云示意图

Fig. 4 Electron cloud of carbonyl

参考文献

- [1] Slack G A, Tranzili R A, Pohl R O, *et al.* *J. Phys. Cherm. Solids*, 1987, **48**: 641-647.
- [2] Tummala R R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (5): 895-908.
- [3] Windischmann H. *Thin Solid Films*, 1987, **154**: 159-170.
- [4] Hyatt T P. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **74** (10): 56-59.
- [5] Richard E, Mistler. *Engineered Materials Handbook*, 1992. 4.
- [6] 宋国安, 刘培华. 武汉食品工业学院学报, 1998, **1**: 32-37.
- [7] 赵国志, 赵锦毅, 赵 越. 中国油脂, 1999, **24** (1): 35-37.
- [8] Colthup N B, Daly L H, Wiberly S E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2nd ed. 1975.
- [9] Bellamy L J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 2nd ed. 1980.
- [10] Bellamy. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed. 1975.

Application of Infrared Analysis in Testing the Dispersant Property of AlN Tape Casting Slurry

HUANG He-Ji, ZHOU He-Ping, WANG Yu-Di

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Castor oil was used as the dispersant of AlN tape casting slurry, its efficiency was evaluated by the method of deposition. The result indicates that when the amount of castor oil is around 1%~1.5% of the weight of AlN powders, the most homogeneous slurry can be achieved. Fourier transform infrared (FTIR) was firstly introduced into the studying of interactions between inorganic AlN particles and organic dispersants. The results show that carbonyl is the main functional group that affects the adsorption property. The carbonyl and nitride atom forms a conjugate structure of n- π , which makes a stable adsorption.

Key words infrared analysis; AlN; dispersant; tape casting