

文章编号: CN31-1363(2000)03-0551-05

抗水性 AlN 粉体的电动特性研究

曹 峻, 庄汉锐, 邬凤英

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要: 通过测量粉体在水溶液中的 Zeta 电位和颗粒尺寸, 研究了引入不同的分散剂时抗水性 AlN 粉体的电动特性. 结果表明, 溶液的 pH 值和引入不同的分散剂均会导致抗水性 AlN 粉体的表面荷电状况及其在水溶液中的分散状况发生变化. NH_4PA 是一种适合抗水性 AlN 粉体水基流延用的有效分散剂, 在碱性条件下添加该分散剂有利于抗水性 AlN 粉体在水溶液中的稳定分散.

关 键 词: 抗水性 AlN; 电动特性; 分散剂; 水基流延

中图分类号: TF 124 **文献标识码:** A

1 引言

氮化铝 (AlN) 陶瓷具备优异的综合性能, 是近年来受到广泛关注的新一代先进陶瓷, 在多方面都有着广泛的应用前景. 它具有高热导率、低介电常数、优良的电绝缘性、与硅相匹配的热膨胀系数及无毒性等优点, 所以有望成为新一代微电子基板材料和封装材料^[1,2].

和其它常见的陶瓷一样, 氮化铝陶瓷的成型方法有许多, 包括干压成型、注浆成型、等静压成型、压延成型 (roll compaction)、注射成型及流延成型 (tape casting) 等^[3]. 流延成型是一种很好的制备层状陶瓷薄膜的工艺, 但由于常见的有机溶剂如苯、甲苯、三氯乙烯、丁酮等都有毒性, 对环境造成污染, 故越来越多的人开始采用水作溶剂, 这也在客观上要求得到高分散、高固含量、稳定的水基浆料. 在水基浆料中, Zeta 电位是衡量浆料稳定性的重要物理量, 通过测量 Zeta 电位的大小可以准确地了解颗粒间电斥能的大小, 判断浆料的稳定性, 在陶瓷浆料成型工艺中有十分重要的意义.

近年来, 关于陶瓷流延成型的研究已成热点, 但关于氮化铝粉体在水溶液中电动特性的研究报道却很少, 且国内至今尚未见到氮化铝水基流延的报道. 为此, 本文通过测量不同条件下抗水性氮化铝粉体在水溶液中的 Zeta 电位和颗粒尺寸, 探讨了各种因素对粉体在水中的电动特性的影响, 希望能从这一侧面反映出抗水性氮化铝粉体在水溶液中的悬浮状态, 并为氮化铝的水基流延作一些铺垫工作.

2 实验过程

2.1 原料

收稿日期: 1999-05-19, 收到修改稿日期: 1999-06-29

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (69836030) 和中国科学院无机功能材料开放实验室基金资助

作者简介: 曹 峻, 男, 1975 年生, 硕士研究生

AlN 原料采用申海氮化物有限公司利用自蔓延高温合成 (SHS) 法生产的 AlN 粉末, 氮含量为 33.18wt%, 氧含量为 0.53wt%。经砂磨及抗水化处理, 氮含量为 32.08wt%, 氧含量为 1.45wt%。

选用的分散剂分别为聚丙烯酸铵 (平均分子量 5000, 天津天原化工研究院)、羧甲基纤维素钠 (国产封装, 上海创业中心精细化工研究所) 和聚乙烯亚胺 (平均分子量 50000~60000, BDH Laboratory, England)。

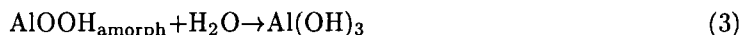
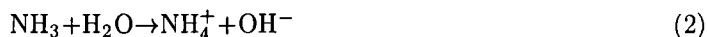
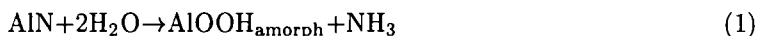
2.2 Zeta 电位的测定

Zeta 电位采用美国 Brookhaven 仪器公司的 Zetaplus Analyzer 进行测定, 测量方法为电泳光散射法。抗水性氮化铝粉体的浓度为 0.01vol%, 用 10^{-4} mol/L 的 NaCl 溶液来调节悬浮液的离子强度, 以 HCl 和 NaOH 溶液来调节体系的 pH 值, 并利用动态光散射技术测量粉体在悬浮液中的有效粒径。

3 实验结果与讨论

3.1 抗水性 AlN 粉体的电动特性

纯氮化铝粉末易于水解, 在水中其表面将迅速生成 AlOH 两性基团, 这种现象与纯氧化铝粉末类似。其反应方程式为:



这一反应与溶液的 pH 值及反应温度密切相关。Egashira 等人^[4,5]建议采用羧酸吸收来抑制这一表面反应现象, 其相关反应方程式为: $=\text{Al}-\text{OH} + \text{HOOC}-\text{R} \rightarrow =\text{Al}-\text{OOC}-\text{R} + \text{H}_2\text{O}$ 。R. Metselaar 等人^[6]实验发现, 氮化铝粉体在水中的稳定性顺序依次为: 纯 AlN < ART 处理过的 AlN < 硬脂酸处理过的 AlN < Toyalnite 处理过的 AlN, 其等电点对应的 pH 值依次为: $9.0 > 8.5 > 7.5 > 6.0$ 左右, 由此不难看出, pH_{iep} 越小, 该氮化铝粉体在水中越稳定。本文中抗水性氮化铝粉体是采用一种自制抗水化处理工艺得到的。如 Egashira 所设想, AlN 表面被一层“ $\text{O}=\text{Al}-\text{OOC}-\text{R}$ 膜”所覆盖而形成了抗水性氮化铝颗粒。

如图 1 所示, 随着 pH 值的增加, Zeta 电位呈下降趋势, 实验测得等电点在 $\text{pH}=5.5$ 附近。在 pH 值低于和高于 5.5 时, 抗水性氮化铝颗粒表面分别带正电和负电, H^+ 和 OH^- 分别吸附在 $\text{O}=\text{Al}-\text{OOC}-\text{R}$ 的 O 和 Al 原子上。在酸性条件下, 该颗粒表面的 O 原子吸附 H^+ 而带正电, 在碱性条件下, 该颗粒表面的 Al 原子吸附 OH^- 而带负电, 因此水溶液中的 H^+ 和 OH^- 是抗水性氮化铝颗粒的表面电荷决定离子。在等电点处的 H^+ 和 OH^- 的数目相等, 因此表现为不带电荷。图 2 中由“▲”构成的曲线是抗水性 AlN 粉体的颗粒分布图。可以看出, 在远离等电点处, 颗粒呈现不同程度的分散, 而在等电点即 $\text{pH}=5.5$ 附近, 由于 Zeta 电位接近于零, 颗粒间静电排斥力最小, 最易发生团聚, 故采用激光散射法测得的颗粒有效粒径最大。

3.2 抗水性 AlN 粉体与阴离子分散剂的作用

聚丙烯酸铵 (NH_4PA) 和羧甲基纤维素钠 (NaCMC) 是两种常用于陶瓷粉末水基流延成型的阴离子分散剂^[7]。研究分别添加这两种阴离子分散剂时的抗水性 AlN 的电动特性, 有助于找出适于抗水性 AlN 水基流延用的分散剂。

在 $\text{pH} \geq 3$ 的水溶液中, 聚丙烯酸铵 (NH_4PA) 能完全解离为带负电荷的聚丙烯酸根离子, 并通过库仑力或氢键的形式吸附在颗粒表面, 其电离方程式如下^[8]: $\text{R-COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$. 图 1 中由“★”构成的曲线是加入聚丙烯酸铵的抗水性 AlN 粉体的 Zeta 电位图. 加入 NH_4PA 后, 抗水性 AlN 在所测的较大范围内均荷负电, 在 $\text{pH}=2.7$ 附近 Zeta 电位为零, 与抗水性 AlN 本身的等电点 $\text{pH}=5.5$ 相差较大, 而抗水性 AlN 本身则在 $\text{pH} < 5.5$

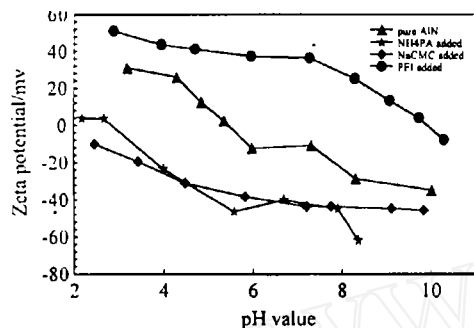


图 1 抗水性 AlN 粉体的 Zeta 电位 (加 / 不加分散剂)

Fig. 1 Zeta potential curve of hydrophobic aluminium nitride powder (with or without dispersants)

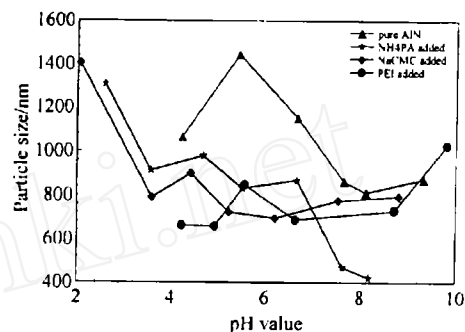
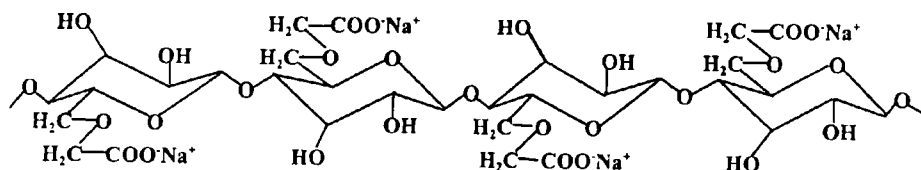


图 2 抗水性 AlN 粉体的颗粒分布 (加 / 不加分散剂)

Fig. 2 Particle size distribution curve of hydrophobic aluminium nitride powder (with or without dispersants)

的范围内带正电. NH_4PA 的加入, 使抗水性 AlN 的表面荷电状况发生了较大的变化, 这是由于 NH_4PA 在水中电离出的 R-COO^- 基团非常容易吸附在带正电的抗水性 AlN 表面上 ($\text{pH} < 5.5$ 时), 使抗水性 AlN 表面呈现带负电的特性, 而且使得整个 pH 范围内的 Zeta 电位迅速向负方向增大. 从加入聚丙烯酸铵的抗水性 AlN 粉体的颗粒分布图中可以看出, 抗水性 AlN 在 $\text{pH}=2.7$ 附近即靠近等电点时颗粒最大, 而随 pH 值增大, Zeta 电位的绝对值显著增大, 颗粒表面的静电排斥力也随之增强, 导致悬浮液中颗粒的有效粒径明显减小, 团聚体处于较好的分散状态. 由此可见, NH_4PA 这种阴离子分散剂对于制备抗水性 AlN 水基浆料是比较有效的.

羧甲基纤维素钠 (NaCMC) 是一种纤维素酯, 它的分子结构如下^[9]:



在水中, 它将离解成形如 R-COO^- 的羧酸根阴离子基团, 也能使抗水性 AlN 表面呈现带负电的特性, 从图 1 中由“◆”构成的曲线可以看出, 在 $\text{pH} > 2$ 的广大 pH 值范围内, 该悬浮液的 Zeta 电位均为负值, 即此时抗水性 AlN 颗粒荷负电, 并且在本文所考察的 pH 值范围内未观察到等电点. 图 2 中由“◆”构成的曲线是加入羧甲基纤维素钠的抗水性 AlN 粉体的颗粒分布图. 从图中可以看出, 在 pH 值为 2 附近 (即接近等电点处) 其颗粒最大,

而当 pH 值增大时, 其有效粒径迅速减小. 由此可见, 在中性及碱性, 加入 NaCMC 的抗水性 AlN 的 Zeta 电位绝对值较大, 有利于抗水性 AlN 粉体的分散.

比较加入上述两种阴离子分散剂的抗水性 AlN 的 Zeta 电位图和颗粒分布图, 可以发现, 在碱性区域 (特别是在 pH>8 时), 加入 NH₄PA 的 AlN 的 Zeta 电位绝对值更大, 有效粒径更小, 故其分散性能优于 NaCMC.

3.3 抗水性 AlN 粉体与阳离子分散剂的作用

聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种阳离子分散剂, 其结构式为: $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-)_n$. 加入强酸中和 PEI 中的碱性基团 $-\text{NH}-$, 可以使其表面带正电^[10], 反应方程式如下: $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow -(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+)- + \text{H}_2\text{O}$. 图 1 和图 2 中由 “●” 构成的曲线分别是加入聚乙烯亚胺的抗水性 AlN 粉体的 Zeta 电位图和颗粒分布图. 可以看出, 加入 PEI 后, 抗水性 AlN 的等电点由原来的 pH=5.5 移至 pH=10 附近, 这是因为 PEI 在水中离解出大量 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2^+)-$ 基团, 这种氨基基团容易吸附在带负电的颗粒表面上, 使得整个 pH 范围内的 Zeta 电位迅速向正方向增大, 等电点也向着 pH 值大的方向移动. 而其有效粒径在 pH 值接近 10 时趋于最大值, 在其它 pH 值范围内则变化不大.

4 结论

1. Zeta 电位是研究抗水性 AlN 粉体在水溶液中的电动特性及分散状态的一种非常有效的表征手段.

2. 抗水性 AlN 粉体的等电点在 pH=5.5 附近, 阴离子分散剂 (NH₄PA 或 NaCMC) 的加入可以使等电点向酸性方向移动, 阳离子分散剂 (PEI) 的加入可以使等电点向碱性方向移动, 二者均可显著改变颗粒表面的荷电状况.

3. NH₄PA 和 NaCMC 是抗水性 AlN 粉体在水溶液中的有效分散剂, 其中 NH₄PA 优于 NaCMC. 在碱性 pH 值范围内, Zeta 电位绝对值较大, 有利于配制高分散性、稳定的水基 AlN 浆料.

参考文献:

- [1] Tummala R R. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, **67** (4): 752-758.
- [2] Jou Z C, Virkar A V. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (7): 1928-1935.
- [3] Thomas J, Mroz Jr. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1993, **72** (6): 78-80.
- [4] Egshira M, Shimizu Y, Takatsuki S. *J. Mater. Sci. Letters*, 1991, **10**: 994-996.
- [5] Egshira Makoto, Shimizu Yasuhiro, Takao Yuji, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, **77** (7): 1793-1798.
- [6] Metselaar R, Reenis R, Chen M, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1995, **15**: 1079-1085.
- [7] Hotza D, Greil P. *Mater. Sci. Engin.*, 1995, **A202**: 206-217.
- [8] Hackley V A. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 2315-2323.
- [9] Andrew J Ruys, Charles C Sorrell. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1996, **75** (11): 66-69.
- [10] Baklouti S, Pagnoux C, Chartier T, et al. *J. Euro. Ceram. Soc.*, 1997, **17**: 1387-1392.

Electrokinetic Behavior of Hydrophobic Aluminium Nitride Powder

CAO Jun, ZHUANG Han-Rui, WU Feng-Ying

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Electrokinetic behavior of hydrophobic aluminium nitride (AlN) powder was studied by zeta potential and particle size measurement in aqueous suspension by introducing different dispersants. As a result, pH values and the types of dispersants affect the surface charge and the particle dispersion of hydrophobic AlN suspension. NH_4PA , ammonium poly(acrylic acid), is an available dispersant for aqueous tape casting of hydrophobic AlN powder, proper addition of which can lead to well dispersed hydrophobic AlN suspension.

Key words hydrophobic aluminium nitride; electrokinetic behavior; dispersant; aqueous tape casting

书讯 科学出版社上海科学书店提供下列图书. 凡需购书者, 请将书款 (另加 15% 邮费) 通过邮局汇至科学出版社上海科学书店, 地址: 上海市枫林路 278 号, 邮码: 200032, 电话: (021)-64042123. 汇款时请在汇单附页上写清所需图书的书名及册数, 以便及时、准确地将书邮寄给购书者.

书名. 作者. 出版年	单价 (元)	书名. 作者. 出版年	单价 (元)
高聚物的表面与界面. 吴人洁等. 1998	40.0	生物化学习题集. 张来群等. 1998	18.0
烯烃双烯烃配位聚合进展. 黄葆同等. 1998	35.0	应用胶体化学. 侯万国. 1998	30.0
有机硅高分子化学. 李光亮. 1998	35.0	膜的光生物物理与光化学. [美] 田心棣. 1998	11.0
粮油化工产品化学与工艺学. 谢文磊. 1998	38.0	酶制剂工业 (上). 张树政主编. 1998	40.0
物理化学. 董元彦. 1998	22.0	酶制剂工业 (下). 张树政主编. 1998	45.0
化学的今天和明天. [美] R. 布里斯罗. 1998	30.0	低温地球化学. 涂光炽等. 1998	38.0
稀土配位化学. 黄春辉. 1997	58.0	无机化学丛书一套. 1998 版	
聚酰亚胺新型材料. 丁孟贤等. 1998	40.0	第一卷 稀有气体 氢 碱金属. 冯光照等.	36.5
精细化工工艺学. 李和平等. 1998	58.0	第二卷 铍 碱土金属 硼 铝 镓分族. 顾学民等.	46.5
天然产物化学. 徐任生. 1997	98.0	第三卷 碳 硅 锗分族. 郝润蓉等.	35.0
国际标准常规分析方法大全. 顾同惠. 1998	180.0	第四卷 氮 磷 砷分族. 项斯芬等.	34.0
分子聚集理论及其应用. 董景山. 1999	36.0	第五卷 氧 硫 硒分族. 姚凤仪等.	34.0
超微电极电化学. 张祖训. 1998	35.0	第六卷 卤素 铜分族 锌分族. 钟兴厚等.	57.0
密度泛函理论的离散变分方法在化学 和材料物理学中的应用. 肖慎修等. 1998	21.5	第七卷 钪 稀土元素. 易宪武等.	47.0
化学分析手册. 操时杰. 1997	36.0	第八卷 钛分族 钒分族 铬分族. 申泮文等.	39.0
膜物理化学. [日] 中垣正幸. 1997	12.0	第九卷 锰分族 铁系 铂系. 谢高阳等.	42.0
色谱理论基础 (第二版). 卢佩章等. 1998	35.0	第十卷 铜系 铜系后元素. 刘元云等.	27.5
分析化学中的离子平衡. 周性尧等. 1998	42.0	英汉化学化工词汇. 王宝瑄责编. 1997	68.0
气相色谱法. 李浩春等. 1998	25.0	英汉 - 汉英生物化学词汇. 沈昭文等. 1996	25.0
分光光度分析. 罗庆尧等. 1998	38.0	英汉生物化学词汇. 社名词室编. 1997	88.0
气相色谱新技术. 周良模等. 1998	31.0	英汉生物化学词典. 冯宋明主编. 1997	58.0
银的分析化学. 薛 光. 1998	35.0	无机化学习题精解 上册. 周井炎等. 1999	15.0
化学文献及查阅方法. 余向春等. 1998	29.0	无机化学习题精解 下册. 刘少文等. 1999	12.0
催化化学 (上). 吴 越. 1998	42.0	表面化学. 顾惕人等. 1999	40.0
催化化学 (下). 吴 越. 1998	56.0	生化生产工艺学. 梅乐和等. 1999	38.0
高分子化学. 林尚安等. 1998	60.0	化学教学论实验. 李广洲等. 1999	15.0
高分子科学简明教程. 夏 炎主编. 1998	26.0	大学化学新体系实验. 吴 泳. 1999	24.0
高聚物的结构与性能. 马德柱等. 1999	41.0	基础化学计量学. 刘树深等. 1999	20.0
多肽药物化学. 彭师奇. 1993	23.0	微波化学. 金钦汉等. 1999	42.0
化学计量学方法. 许 禄. 1995	39.0	有机化学习题精解 上册. 冯骏材等. 1999	15.0
		有机化学习题精解 下册. 冯骏材等. 1999	22.0