

## 电泳沉积制备氮化铝陶瓷的研究

薛剑峰, 李军, 周国红, 张海龙, 王士维

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

**摘要:** 采用电泳沉积法成功制备相对密度达到 61.9% 的均匀氮化铝素坯, 经无压烧结后可获得热导率为  $200\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  的氮化铝陶瓷。研究表明, 以无水乙醇为溶剂、加入 0.1wt% 聚丙烯酸(PAA)做分散剂、pH 值控制在 9.7 左右的悬浮液具有最佳分散性。电泳沉积(EPD)成型比干压成型制备的预烧体孔容减小, 比湿法成型制得的预烧体大孔显著减少。用扫描电子显微镜(SEM)对三种不同成型方法制得氮化铝陶瓷的显微结构进行了研究, 结果表明, EPD 法所得氮化铝陶瓷的显微结构均匀, 晶粒尺寸  $5\mu\text{m}$  左右。

**关键词:** 电泳沉积; 氮化铝; 热导率; 显微结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Fabrication of Aluminium Nitride by Electrophoretic Deposition

XUE Jian-Feng, LI Jun, ZHOU Guo-Hong, ZHANG Hai-Long, WANG Shi-Wei

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

**Abstract:** The electrophoretic deposition (EPD) technique was developed to prepare AlN green body with a relative density of 61.9%. The thermal conductivity of the fabricated AlN ceramics was  $200\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  by pressureless sintering at  $1800^\circ\text{C}$  for 4h in  $\text{N}_2$  atmosphere. Well-dispersed, stable suspensions were obtained using ethanol as suspension media and polyacrylic acid (PAA) as dispersant, the pH value being around 9.7. In the case of the EPD of AlN green body, the dependence of the deposit mass on the experimental parameters was investigated in detail. By EPD from the AlN suspension, green body with a high homogeneity of the particle coordination was produced. Pore size distribution indicated that AlN calcined body prepared by EPD had smaller pore size and lower cumulative volume than those fabricated by slip casting or CIP. SEM observations show that microstructure of the AlN ceramics prepared by EPD was homogeneous and the grain size was about  $5\mu\text{m}$ . The results show that electrophoretic deposition is a promising way to obtain AlN ceramics.

**Key words:** electrophoretic deposition; aluminium nitride; thermal conductivity; microstructure

随着电子器件微型化、集成化的飞速发展, 对集成电路所用基片和封装材料提出了更高的要求, 要求其具有良好的导热性能, 其中氮化铝以高热导率、低介电系数、高电阻率及与硅相近的热膨胀系数和优异的机电性能而受到人们的重视, 是目前最有希望的新一代高导热陶瓷基板和封装材料<sup>[1-2]</sup>。氮化铝基片目前的成型方法主要有流延、干压、轧膜等, 而氮化铝陶瓷 EPD 成型的相关报导却极少<sup>[3]</sup>, 国内尚未见报导。上世纪九十年代, Nicholson 等<sup>[4-5]</sup>发现, 电泳沉积可以实现先进陶瓷材料的一步成型。电泳沉积制备陶瓷材料具有其它方法不可比拟的优点: 1. 可

以在各种复杂形状和表面多孔的基体上制备均匀的陶瓷镀层; 2. 操作可控, 通过控制工艺条件(如电流、电压、溶液 pH 值、浓度等)可以精确控制沉积层的厚度、化学组成、结构和孔隙率等; 3. 工艺简单、原材料利用率高、操作容易。因此, EPD 成型技术在诸如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  和 SiC 陶瓷的成型中进行了大量的研究<sup>[6-9]</sup>。考虑到 EPD 成型的上述优点, 利用 EPD 成型制备氮化铝陶瓷具有一定的研究意义。

本工作尝试采用 EPD 法制备氮化铝陶瓷, 研究了浆料粘度、PAA 添加量等工艺条件对 EPD 成型性能的

影响,进而研究了所制备材料的显微结构和热导率.

1 实验

实验过程中所用的主要原料及其性能指标见表 1. 将氮化铝和氧化钇粉体按比例加入到无水乙醇中,再加入适量的聚丙烯酸,用三乙胺调节 pH 值至 9.7 左右,超声数分钟,配置成分散性良好的乙醇基稳定悬浮液. 利用烧杯作为电泳槽,选用铂作为电极材料,极板间距控制在 30mm,沉积电压为 50V. 沉积结束后将沉积体从电极上取下,经过 600℃ 脱胶处理后,在氮气氛常压下 1800℃/4h 进行烧结. 具体工艺流程见图 1.

取适量 EPD 悬浮液浆料,搅拌并除气后把浆料注入石膏模具中成型,得到浆料浇注 (slip casting) 的 AlN 陶瓷素坯. 干压/等静压 (CIP) 成型制备 AlN 陶瓷工艺大致如下:将一定比例的原始粉料球磨混合 6h 后,烘干,过筛,所得粉体在 50MPa 的压强下压制成  $\phi 20\text{mm}$  的圆片,然后冷等静压 (200MPa) 得到厚度约为 3mm 的素坯. 三种成型方法制备的素坯经预烧后,再一同在氮气氛下烧结.

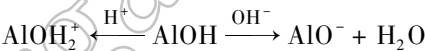
浆料的 pH 值由 pH 计 (Cyberscan PC510, Eutech, America) 测定. 使用流变仪 (Rheometer SR5, Rheometric Scientific, America) 测定浆料的流变曲线. 采用压汞仪 (poresizer 9320, micromeritics, America)

测得沉积体的孔径分布. 用热导仪 (LFA427, Netzsch, Germany) 测定热扩散系数. 采用 SEM (JSM-6390, JEOL, Japan) 观察烧结体的显微结构.

2 结果和讨论

2.1 O. pH 值的影响

电泳沉积首先需要获得分散性良好的稳定悬浮液. 由于 AlN 微粉的表面氧化, AlN 颗粒在乙醇中的氢化表面为 AlOH, 颗粒依靠表面吸附  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  离子<sup>[4]</sup>, 从而稳定存在于乙醇悬浮液中, 并随 pH 值的提高, 表面电荷从正向负转变. 因此, pH 值会显著影响乙醇悬浮液中 AlN 颗粒的稳定性. 表面电荷的形成机制如下:



需要注意的是, pH 计的直接读数通常是指水溶液的实际 pH 值; 对于有机悬浮液而言, 这个读数并不是实际的 pH 值, 通常称为 “Operation pH” (O. pH). 对于给定的溶剂, Operation pH 值与真实的 pH 值的差值是固定的. 为了简便操作, 下文将直接采用 pH 计的读数 (即 O. pH 值).

分散性良好的稳定悬浮液通常具有高 Zeta 电势、低粘度和低离子电导率. 对于高固含量的浆料, 低粘度是获得稳定悬浮液的首要条件. 根据 AlN 粉体的表面性质, 可以通过调节 pH 值使颗粒间产生较大的排斥力从而制备稳定的乙醇基 AlN 悬浮液. 图 2 给出了固含量为 60wt% 的浆料粘度随 O. pH 值的变化关系 (剪切速率  $100\text{s}^{-1}$ ). 从图中可以发现, 悬浮液粘度随 O. pH 值的增加而迅速降低. 在 O. pH = 9.7 附近时, 粘度已经降得很低, 但此时三乙胺的添加量急剧上升, 继续添加三乙胺对 AlN 悬浮液稳定性的影响已甚微. 因此, 使悬浮液的 O. pH 值达到 9.7 左右为佳, 即可避免引入多余杂质, 又能获得较好的稳定性.

表 1 实验所用的主要原料  
Table 1 Raw materials

Materials	Main properties	Manufacturer
AlN powder	Grade F, $D_{50} = 1.1\mu\text{m}$	Tokuyama soda, Japan
$\text{Y}_2\text{O}_3$ powder	JH-5N, $D_{50} = 2.0\mu\text{m}$	Jiangyin Jiahua Advanced Material Resources Co., Ltd, China
Ethanol	Purity $\geq 99.8\%$	Shanghai Lingfeng Chemical Factory Co., Ltd, China
Polyacrylic acid (PAA)	$M_w = 1800$	Sigma-Aldrich, U. S.
Triethylamine	Purity $\geq 99\%$	Alfa Aesar, U. S.

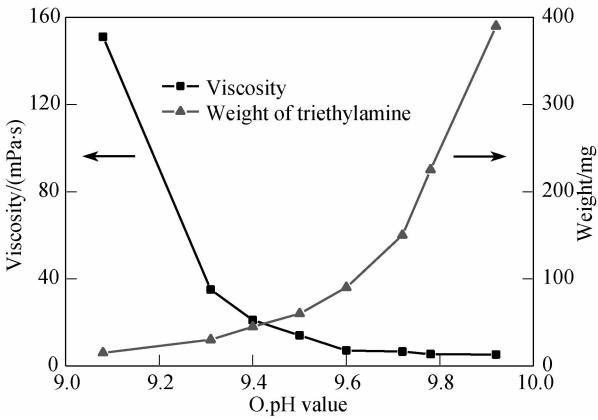
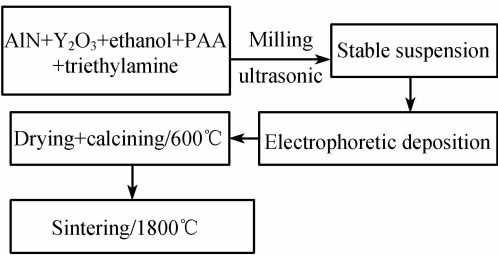


图 1 电泳沉积制备氮化铝陶瓷的工艺流程图  
Fig. 1 Flow chat of fabrication of AlN ceramics via EPD

图 2 粘度随 O. pH 值的变化规律  
Fig. 2 Variation of the viscosity as a function of O. pH value

2.2 PAA 的影响

添加合适的有机分散剂可使悬浮液粘度达到最低,从而获得高的电泳迁移率,有利于电泳沉积的进行. 图 3 示出了同一 pH 值下悬浮液粘度随 PAA 加入量的变化关系(固含量 60wt%, 剪切速率 100s<sup>-1</sup>). 该图可分为三个区域,在 I 区, PAA 的微量增加使悬浮液的流变性显著变好. 这归因于 PAA 吸附在 AlN 粉体颗粒表面使其带电性和位阻效应增加, 悬浮特性改善. 在 II 区, 随 PAA 量增加浆料粘度变化不大, 粘度在添加量为 0.1wt% 时有一最小值. 这可能是 AlN 吸附 PAA 的饱和区, 即 PAA 覆盖了 AlN 粉体颗粒表面,但溶液中无游离 PAA 存在. PAA 的高分子链可充分伸展但相互之间不连接, 位阻和静电排斥作用达到最大. 在 III 区, 随 PAA 含量的增加浆料粘度急剧上升. 这可归因于当 PAA 在 AlN 表面吸附饱和后又增加 PAA, 则 PAA 不能吸附到颗粒表面而是残留在溶液中, 这些溶液中的 PAA 在吸附 PAA 的 AlN 颗粒之间靠高分子链的相接而引起颗粒聚沉, 严重影响 AlN 悬浮液的稳定性. 因此, PAA 的最佳添加量为 0.1wt%.

2.3 沉积电压和沉积时间对电泳沉积的影响

图 4 给出了单位面积沉积量随沉积时间及沉积电压的变化规律(固含量 60wt%). 在不同沉积电压下, 单位面积沉积量都随沉积时间显著增大, 直至极大值 1650mg/cm<sup>2</sup>. 然而, 随着沉积电压从 30V 增加到 100V, 获得沉积量极大值所需的时间从 30min 减小至 10min. 以 30V 沉积电压为例, 需要 30min 达到沉积量极大值, 在随后的沉积时间内(~5min), 沉积量不再增加. 这是因为电泳沉积过程中, 电流是靠自由离子迁移实现的. 当 EPD 开始后, 自由离子首先在电极附近聚集, 失去自由离子的那部分悬浮液转变为离子浓度非常低的悬浮清液, 而电泳沉积是

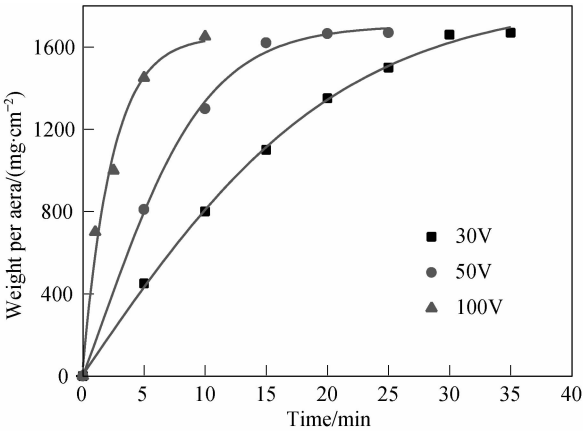


图 4 沉积电压和沉积时间对电泳沉积的影响  
Fig. 4 Weight per aera as a function of deposition time under different applied voltages

无法在缺乏自由离子的悬浮清液内进行的<sup>[3]</sup>. 随着沉积进行, 沉积层厚度增加, 当悬浮液全部转变为悬浮清液, 电泳沉积就不再继续. 因此, 对于非水基电泳沉积都存在时间点  $t_{end}$ , EPD 在  $t_{end}$  之前结束.

2.4 预烧体的孔径分布

图 5 是三种不同成型方法所得预烧体的孔径分布图. 从图中可以看出, 孔径基本分布在 0.1 ~ 0.3 $\mu$ m 区间. CIP 法和 EPD 法制得的样品基本没有大孔, 浆料浇注的有大孔存在, 分布在 0.3 ~ 1.0 $\mu$ m. 大孔产生的原因或许是浇模时混有空气, 在制品内部形成气孔, 而残留在素坯内的气泡有可能无法通过烧结排出, 影响产品性能. 从图中还可以看出, 干压预烧体的孔容最高, 浆料浇注的孔容其次, EPD 的孔容最小. 相应的气孔率同样是 EPD 最低, 相对密度较高的素坯经烧结后测得热导率较高. 因此, 有望通过 EPD 法制备颗粒堆积均匀的高致密度氮化铝素坯, 从而获得高品质的氮化铝陶瓷.

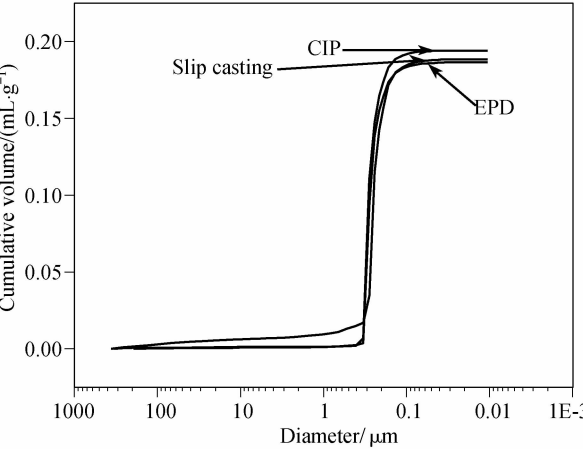


图 5 三种不同成型方法所得预烧体的孔径分布图  
Fig. 5 Pore size distribution of AlN samples by different shaping methods

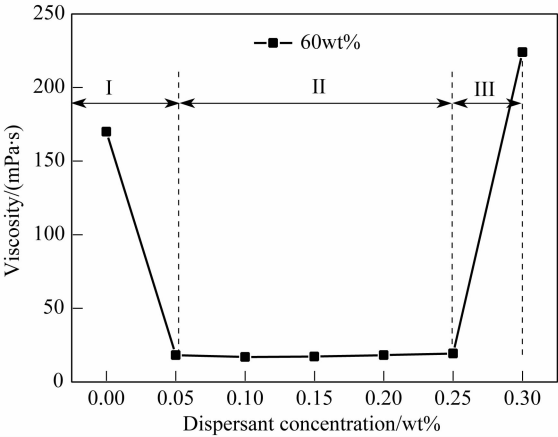


图 3 PAA 添加量对 AlN 悬浮液粘度的影响  
Fig. 3 Variation of the viscosity with dispersant concentration

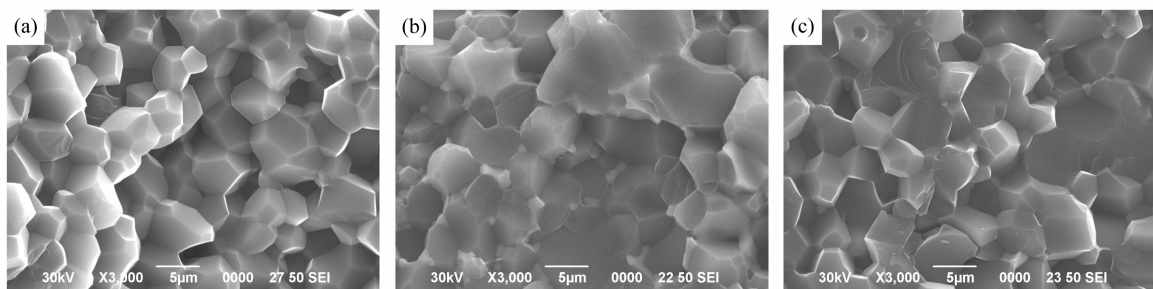


图6 三种成型方法烧结体断面形貌

Fig.6 SEM micrographs of sintered samples shaped by (a) EPD, (b) slip casting, (c) CIP, respectively

## 2.5 三种成型方法烧结体断面形貌

基于AlN陶瓷的导热机理, AlN热导率与其显微结构密切相关. 对AlN陶瓷而言, 理想的显微结构应该是致密度高, 晶型完整, AlN晶粒细小均匀呈多面体, AlN晶粒之间多以面面紧密接触, 这种结构有利于热的传导. 图6是三种成型方法制得试样烧结体的断面形貌图. 通过SEM观察, 可以看到EPD法(图6(a))所得试样晶粒大小较均匀, 晶粒尺寸 $5\mu\text{m}$ 左右. 晶粒棱角尖锐, 呈比较规则的多面体, 经测定, 试样的热导率达到 $200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ . 而浆料浇注法(图6(b))或CIP(图6(c))所制备样品的热导率分别为180和 $170\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

## 3 结论

1) 在 $\text{pH}=9.7$ 附近, 添加0.1wt% PAA的悬浮液达到最佳的稳定状态. 对于稳定的悬浮液, 沉积电压能提高单位面积沉积速率, 缩短沉积时间, 但过高的沉积电压会导致沉积体表面起伏不平, 较优的沉积电压为50V.

2) 氮化铝颗粒通过EPD成型在微观尺度上实现均匀堆积, 其孔径分布优于干压/等静压成型或浆料

浇注成型.

3) 运用EPD法成功制得高堆积密度的均匀素坯, 相对密度达61.9%, 烧结后的氮化铝陶瓷热导率达 $200\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ .

### 参考文献:

- [1] Slack G A, Tanzilli R A, Pohl R O, et al. *J. Phys. Chem. Solids.*, 1987, **48**(7):641-647.
- [2] Sheppard L M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990, **69**(11):1801-1803.
- [3] Moritz K, Muller E. *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**(24): 8047-8058.
- [4] Sarkar P, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **79**(8): 1987-2002.
- [5] Wang G, Sarkar P, Nicholson P S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1996, **80**(4): 965-972.
- [6] Krell A, Blank P. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1996, **16**(11): 1189-1200.
- [7] Nicholson P S, Sarkar P, Huang X. *J. Mater. Sci.*, 1993, **28**(23): 6274-6278.
- [8] Meisel R L. Electrophoretic Deposition of  $\alpha\text{-SiC}$  with the Sintering Additives C and  $\text{B}_4\text{C}$ . Universität des Saarlandes, PhD thesis, 1994.
- [9] Shan Meng, Mao Xiaojian, Zhang Jian, et al. *Ceram. Int.*, 2009, **35**(5): 1855-1861.