

AlN 粉末有机物表面处理及水解动力学*

单慧波

张宗涛

(华东理工大学 基础教育学院, 技术化学物理研究所 上海 200237)

摘 要

在 AlN 粉末表面涂覆油酸和 8-羟基喹啉, 有效地提高了 AlN 的耐水性. 该粉末在 40°C 温水中至少稳定 70h; 但随水温升高稳定性变差, 在 60~80°C 的水中发生水解反应. 反应动力学呈扩散控制和固相表面化学反应控制两个阶段, 均为一级反应, 活化能分别为 125kJ/mol 和 114kJ/mol. 产生上述现象的原因归于有机膜吸附在 AlN 表面, 增加了水分子向 AlN 表面扩散的阻力, 从而提高了 AlN 的耐水性. 但这种吸附是物理吸附, 水温升高时, 在高动能水分子作用下解吸, 导致 AlN 迅速与水反应. 上述观点由 TG-DTA、XRD 和 IR 分析所证实.

关键词 氮化铝粉末, 表面处理, 憎水, 水解动力学

分类号 TF 123

1 引言

氮化铝 (AlN) 陶瓷, 由于其优异的导热性、绝缘性和较高的机械强度, 是大规模集成电路基板的优良材料^[1~3]. 然而 AlN 粉末和水有着很高的反应活性, 在水中和空气中极易潮解, 进而增加了 AlN 粉末的晶格氧含量, 大大降低了它的热导率, 因此也就无法发挥它高导热的优点^[4]. 所以对 AlN 粉末进行耐水性表面处理具有十分重要的意义.

美国 Advanced Refractory Technology 公司和华东理工大学分别开发了亲水型表面处理技术, 使 AlN 粉末能够用于水介质注浆成型和喷雾干燥^[1,2], 但未报道技术细节. 日本 M. Egashira^[3]等报道用疏水性化合物如硬脂酸在 AlN 粉末表面涂层, 在室温的水中保持 72h 无化学变化, 但未研究疏水涂层耐水性机理及其水解动力学.

本研究选用易于与 AlN 表面形成配位吸附的 8-羟基喹啉和油酸作为表面处理剂, 研究憎水涂层的分子构型对 AlN 粉末水解动力学的影响, 运用现代分析手段探索憎水涂层改善 AlN 耐水性的机理.

2 实验过程

先将 100g AlN 粉末 (上海华明公司, 平均粒径 0.8 μ m, BET 比表面 4.49m²/g, Al 64.89wt%, 0.48 wt%, N 33.11wt%, C 0.04wt% Ca 0.009wt%) 浸泡在 100mL 无水乙醇中, 加热至 78°C, 再在 50mL 乙醇中加入 5g 油酸 (CP, 上海来泽精细化学品厂) 或 5g 8-羟基喹啉 (AR, 黄岩市建

* 1997-09-05 收到初稿, 1997-11-07 收到修改稿
国家教委优秀青年教师基金和华东理工大学研究基金资助

业化工厂). 将上述悬浮液在乙醇沸点回流 3h, 过滤除去液体, 再用无水乙醇洗涤两次, 除去多余的油酸和 8- 羟基喹啉. 洗涤后的粉末放入真空烘箱中于 80°C 干燥 2h. 将上述涂覆油酸和 8- 羟基喹啉的 AlN 粉末 0.5g、20mL 无水乙醇, 0.5g 平平加放入 100mL 蒸馏水中浸泡, 温度固定在 11~80°C 范围内, 用 PHSW-3D 型 pH 计 (上海三信电讯厂) 测定悬浮液 pH 值随时间的变化.

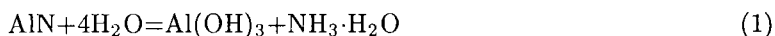
用热重差热分析 (TG-DTA, 上海科学仪器厂)、红外光谱 (FT-IR, 美国 Nicolet 520 型)、X 射线衍射 (XRD, 日本理学 DMAX-III) 研究憎水有机物与 AlN 表面的吸附作用及耐水性机理.

3 结果和讨论

3.1 憎水涂层对 AlN 粉末耐水性的影响

实验研究发现, AlN 粉末涂覆油酸和 8- 羟基喹啉后表面与水不浸润, 但与极性有机介质, 如无水乙醇、无水乙醚, 可良好浸润. 若表面处理后的粉末悬浮在含有 15wt% 乙醇和 0.5wt% 平平加的水溶液中, 可良好浸润. 这表明油酸和 8- 羟基喹啉在 AlN 表面形成了一层憎水薄膜.

图 1 示出了纯 AlN 粉末和经 8- 羟基喹啉处理的 AlN 粉末在含有乙醇和平平加的水溶液中浸泡, 浸泡时间和溶液 pH 值的变化关系. 由图 1(A) 可以看出, 在室温 (10~40°C) 条件下, 表面含憎水薄膜的 AlN 粉末在 20h 之内, 并未与水发生化学反应, 因为溶液的 pH 值并没有增加; 但纯 AlN 粉末却与水反应明显, 其反应见 (1) 式. 随反应进行, 溶液 pH 值升高, 11°C pH 可以稳定约 10h, 40°C 时只能稳定 2h 不变. 随后 pH 值随浸泡时间延长而迅速升高, pH 值超过 9.5 以后, 变化平缓, 而实验结果还显示出带有 8- 羟基喹啉薄膜的 AlN 粉末, 即使经受 40°C 10h 的水浴, 溶液的 pH 值仍然不变, 显示出涂层改善了 AlN 粉末的耐水性. 涂覆油酸的室温测定结果与 8- 羟基喹啉效果相同.



然而, 这种憎水涂层改善 AlN 粉末的耐水性也是有限度的, 尤其当水浴温度提高以后, AlN 的耐水时间大大缩短, 从 60°C 的 45h 缩短至 80°C 的 0.5h, 如图 1 所示. 图 1 的特点是水解分为两个阶段: 缓慢水解和加速水解. pH 值随浸泡时间延长呈缓慢增加、迅速增加, 最后缓慢趋于稳定值 10.7. 而以往的文献 [3] 只报道了第一阶段.

3.2 水解动力学

上述 pH 值与水浴时间的关系可以设想为下面的物理过程: 经过处理的 AlN 粉末被水分子所包围, 有机憎水膜将水分子和 AlN 粉体表面隔离. 随着温度升高, 水分子的布朗运动动能增加, 不断地冲击憎水膜, 其中少量水分子透过憎水膜到达 AlN 表面, 发生反应 (1), 溶液 pH 随反应 (1) 进行不断升高, 这是一个扩散控制过程. 当溶液 pH 上升到一定程度, OH⁻ 离子浓度足够高, 表面的保护膜不断地被离子冲击, 随着时间的推移逐渐被侵蚀而失去保护功能 (扩散屏障消失), AlN 粉末表面与水分子接触, 并迅速发生化学反应, 转入化学反应控制阶段.

上述物理过程定量描述如下:

设水溶液中 [OH⁻] 浓度为 C_b, 在 AlN 表面浓度为 C_s. 由电离平衡可知, NH₃·H₂O 在

pH<7 时几乎完全电离, 所以 AlN

$$-\frac{d[\text{AlN}]}{dt} = \frac{d[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{dt} = \frac{d[\text{OH}^-]}{dt} \quad (2)$$

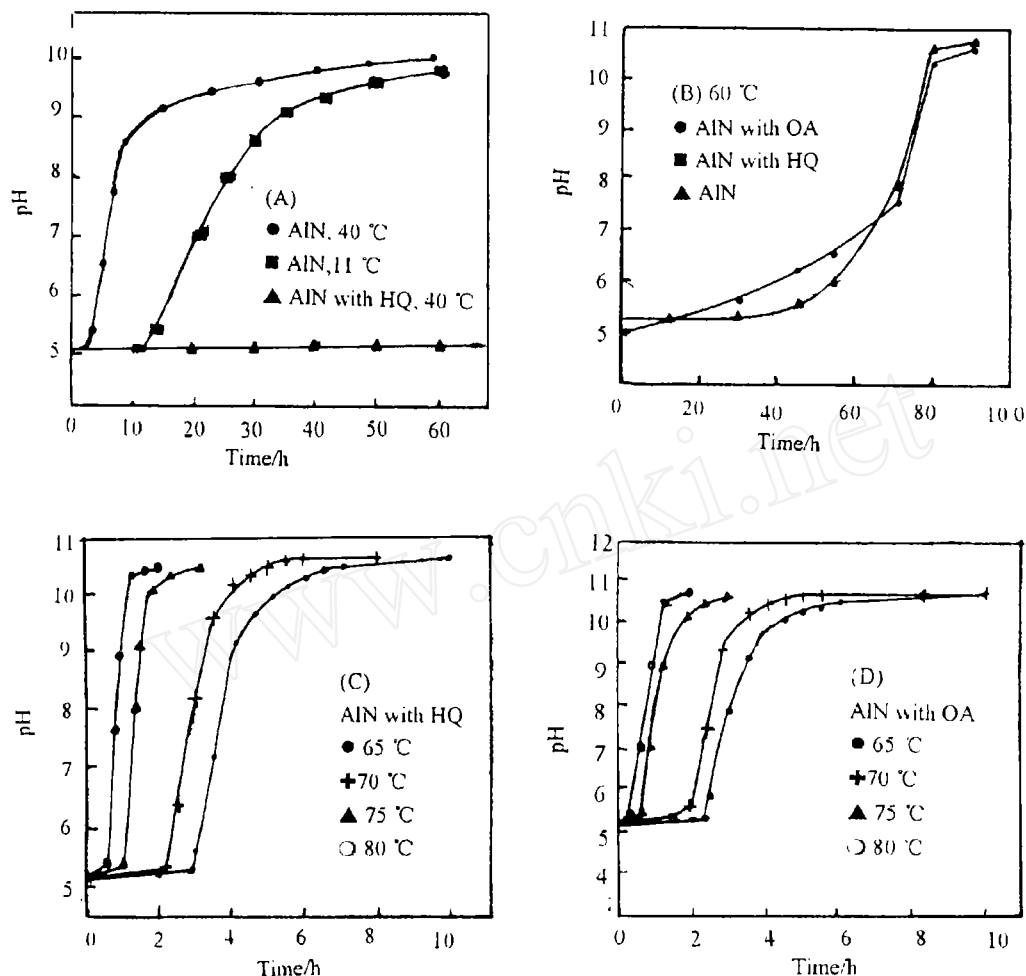


图 1 带有憎水膜的 AlN 粉末在不同温度水中浸泡 pH 值与浸泡时间的关系

Fig. 1 pH as a function of soaking time

Note: with coated film OA: oleic acid; HQ: 8 hydroxyquinoline

设开始反应阶段反应速率由扩散速率控制, 即反应速率与憎水膜两端 $[\text{OH}^-]$ 浓度差成正比, 则有

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = \frac{DS}{V\sigma}(C_b - C_s) \quad (3)$$

其中 D 为扩散系数, S 为扩散面积 (为 AlN 的比表面 f_s 和质量 m 的乘积), V 为溶液体积, σ 为保护膜厚度. 假定 C_s 趋于零, 整理 (3) 式, 有

$$\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = \frac{DUf_s}{\sigma}[\text{OH}^-] = K[\text{OH}^-] \quad (4)$$

这里 $U = m/V$ 是 AlN 的浓度 (单位体积溶液中 AlN 粉末的重量), $C_b = [\text{OH}^-]$. 结合 pH 的定义及其与 $[\text{OH}^-]$ 的关系, 积分 (4) 式有

$$\text{pH} = a + K_1 t \quad (5)$$

其中 a 为 $t=0$ 时溶液起始的 pH 值, $K_1 = DUf_s/\sigma$. 式 (5) 与图 1(B)~(C) 的 pH 与 t 呈线性关系一致. 说明 AlN 的水解的确在开始阶段由扩散过程所控制.

由 (5) 式可知, K_1 值越大, pH 上升越快, 即 AlN 水解越快, 而影响 K 的主要因素是扩散系数 D , 它与温度呈指数关系所以有

$$\text{pH} = a + K_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}} t \quad (6)$$

式中 $K_{10} = D_0 U f_s / \sigma$. 由 (6) 式, 取 $(\text{pH}-a)/t$ 和 $K_{10} e^{-\frac{E_1}{RT}}$ 的自然对数、运用不同温度下 pH 值和浸泡时间的数据 (图 1) 得到图 2. 由图 2 得出线性水解阶段的活化能为 $E_{1, \text{油}} = 124 \text{ kJ/mol}$, $E_{10, \text{油}} = 1.4 \times 10^{14}$, $E_{1, 8-\text{羟}} = 125 \text{ kJ/mol}$, $K_{10, 8-\text{羟}} = 2.0 \times 10^{14}$ 两者近乎相等.

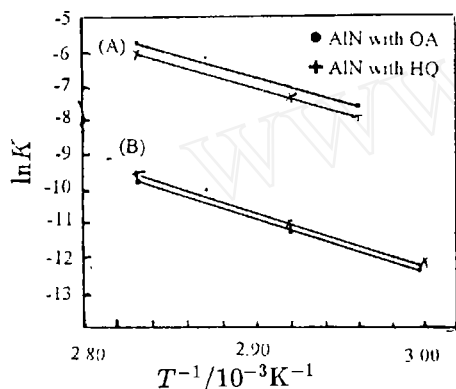


图 2 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 2 $\ln K$ versus $1/T$

(A) diffusion control and (B) surface reaction stages

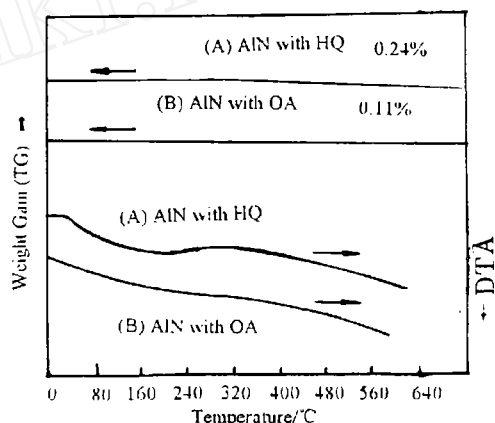
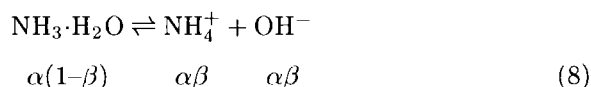
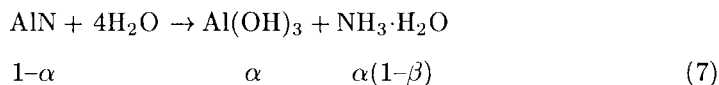


图 3 AlN 涂膜的热重-差热分析图

Fig. 3 TG-DTA curves of organic films coated AlN powder

经过扩散控制的线性水解阶段后, 达到了临界 pH 值 5.3, 之后开始了化学反应控制的快速水解阶段. 设有 α 摩尔 AlN 水解 ($\alpha < 1$), 生成 α 摩尔 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 α 摩尔 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 因 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在不同 pH 离解程度 β 不同, 所以溶液中 $[\text{OH}^-]$ 浓度只有 $\alpha\beta$ 摩尔. 具体表示如下:



设 AlN 粉末的水解速率为 $d\alpha/dt$ 与溶液 $[\text{OH}^-]$ 浓度的 n 次幂成正比, 比例系数为 K_2 , 有

$$-\frac{d\alpha}{dt} = K_2[\alpha\beta]^n \text{ 或 } -\frac{1}{\beta} \frac{d(\alpha\beta)}{dt} = K_2[\alpha\beta]^n \quad (9)$$

由 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离平衡, 有

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]} = \frac{(\alpha\beta)^2}{\alpha(1-\beta)} = \frac{\alpha\beta \cdot \beta}{1-\beta} \quad (10)$$

改写 (10) 式, 有

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{\alpha\beta}{K_b}} \quad (11)$$

令 $[\text{OH}^-] = \alpha\beta$, 将 (11) 式代入 (9) 式有

$$-\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = K_2 \frac{[\text{OH}^-]^n}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}} \quad (12)$$

再令 $d\lg[\text{OH}^-] = d[\text{OH}^-]/[\text{OH}^-] = -d\text{pH}$, (12) 式为

$$\frac{d\text{pH}}{dt} = K_2 \frac{[\text{OH}^-]^{n-1}}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}} \quad (13)$$

根据 P. Bowen^[4] 等人的研究, AlN 与水的反应, 在没有保护膜的情况下, 是表面化学反应, 级数 $n=1$, 所以有

$$\frac{d\text{pH}}{dt} = K_2 \frac{1}{1 + \frac{[\text{OH}^-]}{K_b}} \quad (14)$$

由 (14) 式可知, 当悬浮液 pH 较低 (如 $\text{pH} < 8.5$) 时, $[\text{OH}^-]/K_b \ll 1$, pH 随时间的变化率为一常数; 当 pH 值较高时, $d\text{pH}/dt$ 随 pH 值增加而减小. 直至 $[\text{OH}^-]/K_b \rightarrow \infty$, $d\text{pH}/dt \rightarrow 0$, 即 pH 趋于一常数. 该推论与图 1 的结果完全一致. 所以式 (14) 是描述表面化学反应初期的动力学方程. 取 $K_2 = K_{20}e^{-\frac{E_2}{RT}}$, 和 (6) 式同样的办法求得动力学常数, 油酸和 8-羟基喹啉相同, 均为 $K_{20} = 8.83 \times 10^{13}$, $E_2 = 114 \text{ kJ/mol}$.

3.3 有机膜改善 AlN 耐水性机理

由图 1 实验结果可知, 有机膜包裹在 AlN 粉末表面, 使之与水分子隔离, 是改善 AlN 耐水性的原因, 而提高耐水性的程度则取决于 AlN 与有机膜结合的程度. 即界面化学键.

图 3 示出了 AlN 涂覆油酸和 8-羟基喹啉热重和差热分析曲线. 由图可见, 失重仅 0.11%~0.23%, 接近仪器的极限分辨率. 相应的差热分析曲线表明, 无任何明显的吸热或放热峰, 只有较为宽广的吸热谷. 这表明有机膜和 AlN 并没有发生化学反应, 即以物理吸附形式包裹在 AlN 表面. X 射线衍射分析表明涂层后只有 AlN 峰, 无任何新化合物生成 (图 4).

AlN 有机膜形成物理吸附的直接证据是红外光谱如图 5 所示. 图中 3425 cm^{-1} 对应于 AlN 吸附 H_2O 分子的 O-H 振动, 2924 和 2859 cm^{-1} 对应于有机物的 C-H 键振动, 1632 cm^{-1}

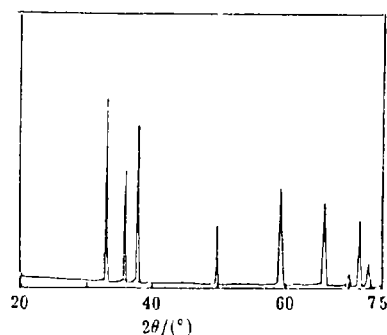


图 4 AlN 粉末涂覆油酸和 8-羟基喹啉的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of AlN powder with oleic acid and 8-hydroxyquinoline films

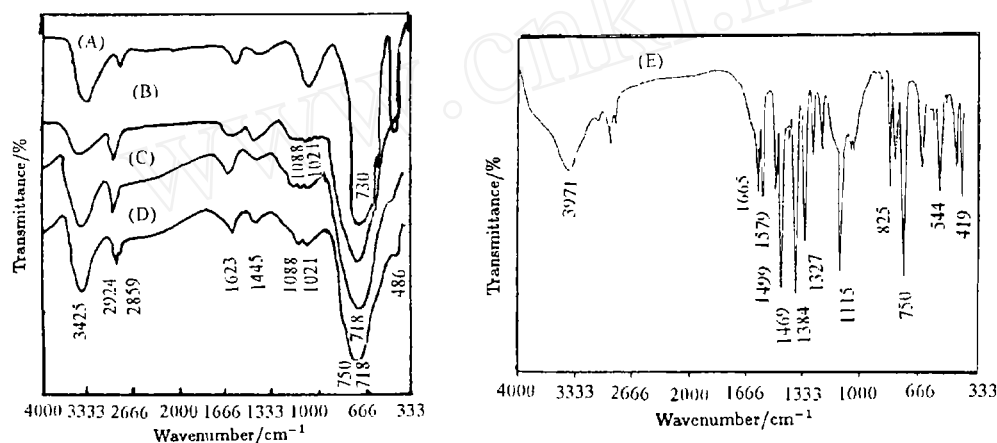


图 5 红外光谱图, (A) Al_2O_3 , (B) AlN, (C) AlN 涂 8-羟基喹啉, (D) AlN 涂油酸, (E) 8-羟基喹啉铝

Fig. 5 FT-IR spectra

(A) Al_2O_3 , (B) AlN, (C) 8-hydroxyquinoline coated AlN, (D) oleic acid coated AlN, and (E) aluminium 8-hydroxyquinolate

这种表面配位键吸附可以解释有机膜与 AlN 吸附较牢靠, 不会因乙醇的多次洗涤而去除; 同时这种吸附又较弱, 在高动能 (高温) 水分子的反复冲击下破裂, 从 AlN 表面脱离而失去保护动能. 运用表面配位键的概念还可以解释文献 [3] 的实验结果, 这里耐水性大小的次序是 AlN 涂硬脂酸 > AlN 涂十六醇 > 十二烷基胺, 因为给出电子的能力, 即形成配位键的能力, 是 $\text{COOH} > \text{OH} > \text{NH}_2$. 另一个实验证据是在 AlN 表面形成一种化学键结合的化合物, 其耐水性可提高至 100°C 沸水蒸煮 4h 而不发生水解反应 [2]. 所以 AlN 与保护膜的化学结合力越强, 耐水解能力越强.

对应于 $\text{C}=\text{O}$ 振动, 来源于油酸和空气中的 CO_2 . 纯 Al_2O_3 的 Al-O 键在 1021 、 730cm^{-1} 有强吸收峰, 而纯 AlN 在 1088 、 718cm^{-1} 有吸收峰. AlN 涂层油酸和 8-羟基喹啉后, 红外光谱在 757 、 750cm^{-1} 出现一个新峰, 其它振动谱与纯 AlN 相同. 对比图 5(E) 的 8-羟基喹啉铝振动谱, 可见在 750cm^{-1} 处也有一振动吸收. 根据原子量测算, 750cm^{-1} 应是 Al-O 键振动造成的. 8-羟基喹啉是 Al 的典型萃取剂, 形成配合化合物 8-羟基喹啉铝. 以此推断 AlN 表面与 8-羟基喹啉和油酸之间以配位键吸附. 因为油酸和 8-羟基喹啉亲水基团及其有机链结构不同, Al-O 键振动频率略有差异.

4 结论

1. AlN 表面涂覆油酸和 8-羟基喹啉可有效地改善 AlN 在室温水中的耐水性, 在 40°C 水中浸泡 70h 不发生水解. 但在 60°C 以上的温水中会发生水解.

2. 憎水有机膜保护 AlN 的机理, 在于形成水分子向 AlN 表面扩散的屏障, 而保护的程
度取决于薄膜与 AlN 表面键合强度. 油酸和 8-羟基喹啉以表面配位键的形式吸附于 AlN 表面, 这种弱结合力导致 AlN 在高温下水解.

致谢 华东理工大学化学系工业分析九六届毕业朱昱同学参加了部分研究工作, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Sheppard L M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1990, **69** (11): 1801-1812
- 2 张宗涛. 电子元件与材料, 1996, **15** (5): 49-52
- 3 Egashira M, Shimizu Y, Takatsuki S. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1991, **10**: 994-996
- 4 Bowen Paul, Highfield James G. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (3): 724-728

Hydrophobic Surface Treatment and Hydrolysis Kinetics of Aluminium Nitride Powder

SHAN Hui-Bo ZHANG Zong-Tao

(Education Institute of Basic Science, East China University of Science and Technology
Shanghai 200237 China)

Abstract

The resistance to hydrolysis of aluminium nitride (AlN) powder was improved by coating oleic acid (OA) and 8-hydroxyquinodline (HQ) on the surface of AlN particles. The treated powders did not react with water at 40°C when soaked for up to 70h at a constant pH, whereas at the same conditions the untreated AlN reacted with water after 2~10h soaking. However, with an increase of temperature (60~80°C), the hydrolysis of the coated powder took place quickly. The hydrolysis kinetics of AlN powder with OA and HQ films was divided into two steps, diffusion control stage and chemical reaction control stage, both of which were first order reactions with activation energies about 125kJ/mol and 114kJ/mol respectively. The observed behavior was interpreted by the hydrophobic films as a diffusion barrier between water and AlN surface, which was responsible for the improvement of the hydrolysis resistance. The hydrolysis of the coated AlN powders at high temperature was attributed to an interfacial physical bonding that was easily broken down by erosion of water. This explanation was supported by TG-DTA, XRD and IR examination.

Key words aluminium nitride powder, hydrolysis, kinetics, hydrophobic films, surface treatment