



AlN 粉末在氮氧混合气氛下抗水解性能的研究

摘要

研究了在高氮/低氧混合气氛下热处理(500~700 °C)对 AlN(氮化铝)粉体表面特性及粉体抗水解性能的影响.实验结果表明:在高氮/低氧混合气氛保护下的 AlN 粉末表面覆盖了氧化铝薄膜层结构,有效地抑制了 AlN 与水的反应,阻碍了水分子向 AlN 粉末表面侵蚀的作用,提高了 AlN 粉末在潮湿环境中的抗水化能力,且热处理后粉末在水溶液中高剪切应力球磨过程中具有非常好的稳定性.

关键词

AlN 粉末;热处理;抗水解;氮质量分数

中图分类号 O164

文献标志码 A

收稿日期 2012-11-02

资助项目 江苏省大学生创业训练与实践计划项目(13CYYB002);南京信息工程大学教学改革研究课题(N1885013228);南京信息工程大学实验室开放基金(N1081005178)

作者简介

姚义俊,男,博士,副教授,主要从事功能陶瓷性能的研究.yaoyijun1979@163.com

¹ 南京信息工程大学 物理与光电工程学院,南京,210044

0 引言

氮化铝(AlN)具有优异的导热性能(理论热导率为 320 W/(m·K),实际值可达 260 W/(m·K),为氧化铝陶瓷的 10~15 倍)、低的相对介电常数(约为 8.8(1 MHz))、可靠的电绝缘性、耐高温、耐腐蚀、无毒、良好的力学性能以及与硅相匹配的热膨胀系数等一系列优良性能,在许多高技术领域的应用越来越广泛,尤其是在集成电路基片和电子封装材料以及微波吸收材料等方面的应用前景广阔^[1],但缺点是抗水解能力差,很容易和空气中的水蒸气反应生成氢氧化铝.

AlN 块材和片材的工业制备多采用流延成型、注浆成型和正在研究发展中的注射成型(包括最新的水凝胶注射成型)等工艺^[2].这些工艺都不可避免地要涉及各种水基浆料或水溶性黏结剂(水基浆料和水溶性黏结剂往往具有更好的环境兼容性),所以急需改善 AlN 粉末的表面抗水解性能.好的表面改性剂应该既能包覆 AlN 陶瓷颗粒,又能使之保持一个稳定的悬浮状态,还不可影响颗粒的烧结性能.目前常采用 H₃PO₄ 进行 AlN 表面酸洗,但其并不具备温水或者沸水条件下的抗水解能力^[3-4].

现有改性过程设备要求高、工艺较繁琐,粉末抗水解性能并不突出,且粉末在高速球磨过程中抗水解性能明显降低^[5-6].针对上述研究中的不足,本文提出在高氮/低氧气氛中对 AlN 粉末进行热处理,研究热处理工艺对粉末的抗水解性能及粉末氮含量的影响,还研究了经过改性处理的粉末在高速球磨过程中,表面氧化铝薄膜在分散剂作用下抑制粉末水解的性能.

1 实验

1.1 粉末制备

所用的 AlN 粉为实验室自蔓延法制得,经细磨处理后其粒度为 1.50 μm,比表面积为 4.084 6 m²/g,将其经过管式炉在高氮/低氧混合气氛(氧气和氮气的质量比为 1:9)保护下 500~700 °C 烘干,即获得抗水化能力突出的 AlN 粉末.

1.2 性能测试

1) 将粉料在乙醇中超声分散后,用 NSCH-1 颗粒分析仪测定粉料的粒度及其分布.测试采用自然沉降和离心沉降相结合的方式进行.

2) 将在水中浸泡 48 h 后的 AIN 粉末经过滤、洗涤,再用无水乙醇脱水、干燥,用中和-蒸馏化学分析法测定浸泡前后 AIN 粉末的 N 质量分数.

3) 称取 0.5 g AIN 粉末,分散在 50 mL 蒸馏水的烧杯中,浸泡 48 h 后,用酸度计测量 AIN 悬浊液的 pH 值.

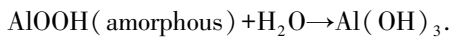
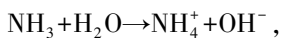
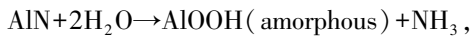
4) 用 X 射线衍射 (XRD) 分析浸泡前后 AIN 粉末相组成的变化.

2 结果与讨论

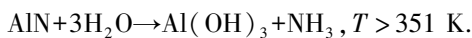
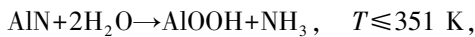
2.1 AIN 粉末特性

AIN 粉末在空气中或潮湿环境里极易与 H_2O 发生反应,粉末表面生成含氧化合物,降低粉末 N 质量分数,对导热性能极为有害.

Bowen 等^[7]研究了 AIN 水化机理和动力学,提出以下反应方程式:



Fukumoto 等^[8]对 Bowen 提出的理论和动力学模型进一步完善,提出 AIN 的水解行为在不超过 351 K 时,其水解产物是拜耳体 (crystalline bayerite) 和 NH_3 ,而温度高于 351 K 时,其水解产物是软水铝石 (crystalline boehmite) 和 NH_3 ,具体反应方程式如下:



2.2 AIN 粉末在水溶液中的稳定性

一般认为 AIN 的水解反应有 NH_3 放出,因而 AIN 溶液的 pH 值会有明显的增加,因此,通过检测溶液中 pH 值的变化能够看出 AIN 粉末的水化程度.

图 1 所示为 AIN 粉末在水溶液中浸泡 20 min 后,浸泡温度和溶液 pH 值的变化关系.由图 1 可见,随着水溶液温度的升高,AIN 粉末与水发生剧烈的水解反应,由于 $[OH^-]$ 浓度增大,AIN 粉末水溶液的 pH 值显著升高,温度为 30 °C 时,溶液的 pH 值达到 9.88,随着溶液的 pH 值逐步升高,进一步加快了水解反应的进程,即这一反应为碱催化反应.但随着温度的进一步提高,AIN 粉末表面覆盖的氧化铝化合物增厚,可有效延缓粉末的水化反应,溶液的 pH 值升高缓慢.

图 2 所示为 AIN 粉末在 20 °C 水溶液中浸泡时间和溶液 pH 值的变化关系.AIN 粉末水溶液的 pH

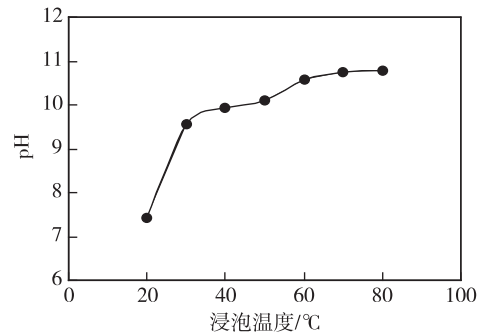


图 1 AIN 粉末在水溶液中浸泡温度和溶液 pH 值的变化关系

Fig. 1 Variation of pH values of AIN slurry with soaking temperature

值在 20 min 后开始发生显著变化,随着时间的推移,纯 AIN 粉末不断地受到水分子冲击,其溶液 pH 值逐渐提高,120 min 后溶液 pH 值曲线趋于平缓,达到 10 左右,可见 AIN 粉末表面具有很高的活化能,与水反应十分强烈,在水溶液中非常不稳定.

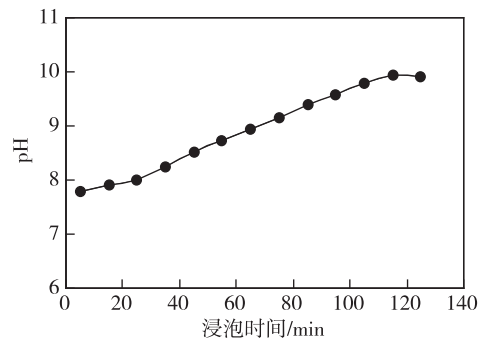


图 2 AIN 粉末在水溶液中浸泡时间和溶液 pH 值的变化关系

Fig. 2 Variation of pH value of AIN slurry with soaking time at 20 °C

图 3 所示为原始 AIN 粉末在水中浸泡 48 h 后 X 射线衍射图谱.XRD 结果表明:原始 AIN 粉末在 20 °C 水中浸泡 48 h 后,AIN 发生水解,大部分 AIN 相已转变为 $Al(OH)_3$ 相,只有极少量 AIN 相,粉末的 N 质量分数只有 3.25%,可见原始 AIN 粉末与水极易发生反应,在水溶液中稳定性很差.

2.3 热处理对 AIN 粉末抗水化性能的影响

图 4 所示为在高氮/低氧气氛中 500~700 °C 热处理后的 AIN 粉末在水溶液中浸泡时间和溶液 pH 值的变化关系.

由图 4 可见,经过热处理的 AIN 粉末在 52 h 内

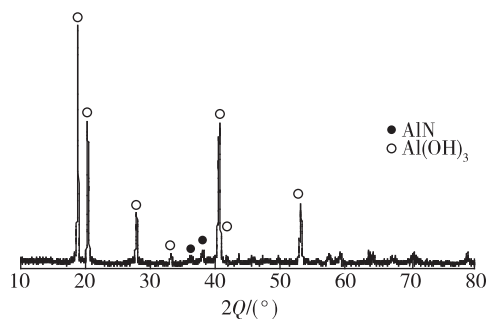


图3 原始 AlN 粉末在 20 °C 水中浸泡 48 h 后 X 射线衍射谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of raw AlN powder after hydrolysis in distilled water at 20 °C for 48 h

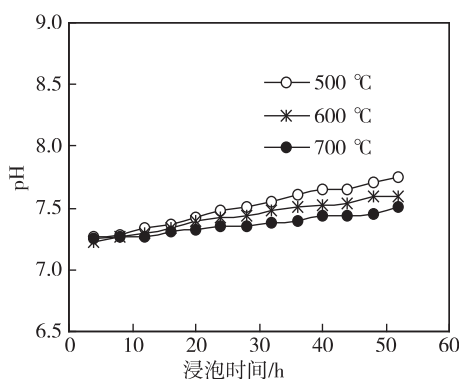


图4 不同温度热处理的 AlN 粉末在 20 °C 水溶液中浸泡时间和溶液 pH 值的关系
Fig. 4 Variation of pH value of heat treated AlN powders with soaking time at 20 °C

具有很好的化学稳定性,随着热处理温度的提高, AlN 粉末在水溶液中 pH 值增加幅度越小,当热处理温度达 700 °C 时, AlN 粉末水溶液 pH 值随浸泡时间的延长变化程度很小,粉末在水中的稳定性较好。

表 1 所示为 AlN 粉末在热处理后的 N 质量分数的变化情况.由表 1 可见,原始 AlN 粉末的 N 质量分数为 33.22%,而经过热处理后的 AlN 粉末 N 质量分数逐渐降低,热处理温度为 700 °C 时, AlN 粉末的 N 质量分数只有 31.12%.利用 XRD 精确测定各温度点热处理的粉末晶格常数,单晶 AlN 晶格常数为 49.860 nm,500 °C 处理粉末晶格常数为 49.802 nm,600 和 700 °C 处理的粉末分别为 49.798 和 49.786 nm,随着热处理温度的升高, AlN 晶格常数逐渐降低,说明 AlN 晶格中溶入的氧杂质增多,粉末表面形成非晶态的氧化铝薄膜层,阻碍 AlN 粉末与水的反应,提高了粉末的抗水解性能^[9]。

表 1 AlN 在 20 °C 温水中浸泡 48 h 后的晶格常数及 N 质量分数

Table 1 Nitrogen contents of the treated and non-treated AlN after hydrolysis in distilled water at 20 °C for 48 h

| 试样 | 粉末 N 质量分数/% | AlN 晶格常数/nm |
|-----------|-------------|-------------|
| 原始粉末 | 33.22 | 49.860 |
| 500 °C 处理 | 33.05 | 49.802 |
| 600 °C 处理 | 32.52 | 49.798 |
| 700 °C 处理 | 31.12 | 49.786 |

经过在高氮/低氧气氛中 500~700 °C 热处理后的 AlN 粉末都具有较好的抗水解性能,且随着热处理温度的提高, AlN 粉末在水溶液中的稳定性进一步提高,但 700 °C 的热处理温度对于 AlN 粉末的 N 质量分数影响较大,因此 600 °C 是高氮/低氧气氛中 AlN 粉末热处理工艺较理想的温度.对各温度热处理后的粉末在 20 °C 温水中浸泡 48 h 后进行 XRD 分析,结果如图 5 所示.可见经过 500~700 °C 热处理的 AlN 粉末在 20 °C 温水中浸泡 48 h 后没有出现明显的 a-Al₂O₃ 特征衍射峰。

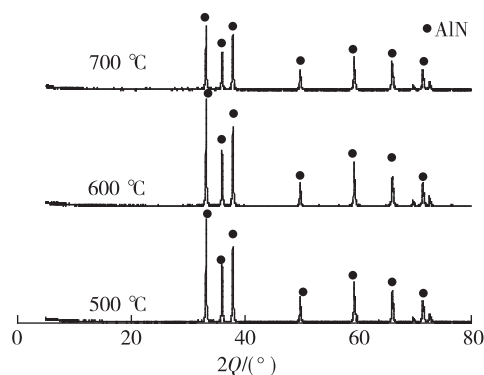


图5 热处理的 AlN 粉末的 X 射线衍射谱
Fig. 5 X-ray diffraction patterns of AlN powder treated with different heat temperatures

2.4 AlN 粉末在水基球磨过程中的稳定性

经过 600 °C 热处理得到的 AlN 粉末在零剪切应力下,具有很好的抗水化性,但是,流延成型过程中,粉末需要与水溶剂在高速机械搅拌下制备出分散性能优良的浆料,在高剪切应力作用下,经过处理的 AlN 表面形成的氧化铝薄膜会遭到破坏,加速 AlN 的水化.所以研究抗水化 AlN 粉末在水基球磨过程中的稳定性具有很大的实用意义。

图 6 所示是体积分数为 10% 的 AlN 浆料 pH 值随研磨时间的变化曲线.由图 6 可见,研磨时间较短时, AlN 浆料 pH 值变化不大,随着研磨时间的延长,

未添加分散剂的 AlN 粉末浆料的 pH 值开始逐渐增大,5 h 后浆料 pH 值达 7.4,而添加分散剂 NH_4PAA 的 AlN 粉末经过 5 h 高剪切速率作用,浆料的 pH 值为 7.1,说明当分散剂 NH_4PAA 存在时,有机物分子憎水层能够吸附在新的 AlN 界面上,在水介质和新生成的 AlN 界面之间形成一个隔离层,减缓水分子与 AlN 界面发生作用的进程,很好地抑制 AlN 粉末在水溶液中高剪切速率作用下的水化反应^[10].

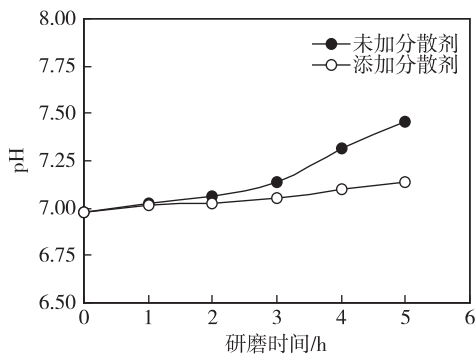


图 6 研磨时间对浆料 pH 值的影响

Fig. 6 Effect of milling time on the pH value of slurries

表 2 所示为经过热处理的 AlN 粉末制备的浆料(体积分数 10%)在高速球磨作用下,粉末的 N 质量分数随着研磨时间的变化情况.由表 2 可知,在 AlN 粉末制备的水基浆料中添加分散剂 NH_4PAA 能够有效地减缓水分子与 AlN 界面发生作用,当研磨时间为 5 h 时,AlN 粉末的 N 质量分数降为 30.56%,粉末的纯度较高.

表 2 研磨时间对 AlN 粉末 N 质量分数的影响

Table 2 Effect of milling time on the nitrogen %

| 研磨时间/h | N 质量分数 | |
|--------|--------|-------|
| | 未加分散剂 | 加分散剂 |
| 1 | 32.36 | 32.81 |
| 2 | 32.21 | 32.56 |
| 3 | 31.84 | 32.16 |
| 4 | 29.58 | 31.42 |
| 5 | 28.38 | 30.56 |

3 结论

在高氮/低氧气氛中对 AlN 粉末进行热处理,当温度为 600 °C 时,AlN 表面包覆的氧化铝薄膜层可有效地改善 AlN 粉末在室温水中的耐水性,在 20~60 °C 的温水里具有很好的化学稳定性,溶液的 pH

值基本保持不变,且在高速球磨过程中粉末的 N 质量分数基本保持不变.通过在制备浆料过程中添加分散剂 NH_4PAA 可进一步抑制 AlN 粉末的水解,提高其抗水解性能.

参考文献

References

- [1] 沈国柱,虞超,马荣,等.多壁碳纳米管复合材料的微波吸收性能[J].南京信息工程大学学报:自然科学版,2012,4(5):461-465
SHEN Guozhu, YU Chao, MA Rong, et al. Study on microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotubes [J]. Journal of Nanjing University of Information Science & Technology: Natural Science Edition, 2012, 4(5): 461-465
- [2] 吴音,缪卫国,周和平. AlN 基片流延浆料粘度的研究[J].电子元件与材料,1996,15(6):21-24
WU Yin, MIAO Weiguo, ZHOU Heping. Study on viscosity of slurry for tape casting AlN substrate [J]. Electronic Components & Materials, 1996, 15(6): 21-24
- [3] 曹峻,张擎雪,庄汉锐,等.流延法制备 AlN 陶瓷基板的研究[J].无机材料学报,2001,16(2):269-276
CAO Jun, ZHANG Qingxue, ZHUANG Hanrui, et al. Tape casting process of Aluminium Nitride substrate [J]. Journal of Inorganic Materials, 2001, 16(2): 269-276
- [4] Virkkr A V, Jackson T B, Cutler R A. Thermodynamic and kinetic effect of oxygen removal on the thermal conductivity of aluminum nitride [J]. J Am Ceram Soc, 1989, 72(11): 2031-2042
- [5] 顾明元,李纬.防止氮化铝水解的方法:中国, CN1686946A [P]. 2005-04-07
GU Mingyuan, LI Wei. Method for preventing hydrolysis of aluminium nitride: China, CN1686946A [P]. 2005-04-07
- [6] 雒晓军,张宝林,李文兰,等.水基流延法制备高热导率氮化铝陶瓷基片的方法:中国, CN1557776A [P]. 2004-12-29
LUO Xiaojun, ZHANG Baolin, LI Wenlan, et al. Preparation method of high thermal conductivity aluminum nitride (AlN) ceramics substrate by tape casting: China, CN1557776A [P]. 2004-12-29
- [7] Bowen P, Highfield J G, Mocellin A, et al. Degradation of aluminum nitride powder in an aqueous environment [J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 724-728
- [8] Fukumoto S, Hookabe T, Tsubankino H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solution [J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(11): 2743-2748
- [9] 尚杰,张辉,曹明刚,等.氧压对 $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 薄膜晶格常数的影响及 $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 超晶格的制备 [J]. 物理学报, 2011, 60(1): 603-609
SHANG Jie, ZHANG Hui, CAO Minggang, et al. Influence of oxygen pressure on the lattice constants of $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ thin films and preparation of $\text{BaTiO}_3/\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ superlattices [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(1): 603-609

- [10] 单慧波,张宗涛. AlN 粉末有机物表面处理及水动力学[J]. 无机材料学报, 1998, 10(5): 667-672
SHAN Huibo, ZHANG Zongtao. Hydrophobic surface treatment and hydrolysis kinetics of Aluminium Nitride powder[J]. Journal of inorganic materials, 1998, 10(5): 667-672

Study of hydrolysis resistance of aluminum nitride powder in nitrogen and oxygen mixed gas

YAO Yijun¹ LIU Bin¹ SU Jing¹ JIANG Xiaolong¹ WANG Tao¹

1 School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science Technology, Nanjing 210044

Abstract Aluminum nitride (AlN) powder was heated at 500~700 °C in protective gas mixed with high nitrogen and low oxygen, in order to investigate the effect of heat treatment on AlN powder's surface properties and hydration resistance. The results show that the surface of AlN powder was coated by a structure of oxidation product, which is favor to form a diffusion barrier between water and AlN surface, thus restrain hydrolysis reaction and increases the water-resistance of AlN powder in wet environment. After heat treatment, the AlN powder kept high stability of hydration resistance in aqueous ball milling at a high cutting stress.

Key words aluminum nitride (AlN) powder; heat treatment; hydration resistance; nitrogen content