

文章编号 :1000-2278(2011)02-0231-04

pH 值对 AlN 粉末水解产物的影响

张 宇 刘 盟 唐建成

(南昌大学 材料科学与工程学院 江西 南昌 330031)

摘 要

通过测定 500nm 的氮化铝粉末在不同 pH 值下的水解行为,利用 XRD、SEM 和 TEM 分析研究了氮化铝粉末的水解产物。结果表明,在 pH=12 环境下水解产物为纳米纤维状,在 pH=7 环境下水解产物为短棒状,在 pH=5 环境下水解受到抑制。XRD 表明,在 80℃ 下水解时,AlN 粉末的水解产物为 AlOOH。SEM 和 TEM 表明,在 pH=5 环境 AlN 形成了一个保护层,在 pH=12 环境下时,氨水会使水解产物形成团聚。

关键词 AlN 末 pH 值 水解产物 团聚

中图分类号:TQ 174.75 文献标识码:A

0 引 言

氮化铝(AlN)是一种综合性能优良的新型陶瓷材料,具有优良的热传导性、可靠的电绝缘性、低的介电常数和介电损耗、无毒以及与硅相匹配的热膨胀系数等一系列优良特性,被认为是新一代半导体基片和电子器件封装的理想材料,受到了国内外研究者的广泛重视^[1-4]。AlN 粉末是制备 AlN 陶瓷的原料,它的性质对 AlN 陶瓷的制备工艺以及陶瓷性能有直接影响。要获得性能优良的 AlN 陶瓷材料,必须制备出粒度细、纯度高以及粒度分布窄的 AlN 粉末^[5-6]。目前 AlN 粉末的合成方法主要有铝粉直接氮化法、碳热还原法、自蔓延高温合成法、化学气相沉积法等^[7-11]。然而 AlN 对水敏感,AlN 粉末在制备和储存过程中极易和空气中的水分发生水解反应。这不仅给 AlN 粉末储存、运输造成困难,更重要的是将 AlN 粉末加工成片材或板材的工艺过程中,因工艺多半采用流延成型、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^[12-14],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,不可避免地需要使用到水性粘结剂,从而对其性能造成严重影

响,所以研究 AlN 的水解行为就显得尤为重要。

Fukumoto 等^[15]研究了悬浮液的温度和 AlN 颗粒大小对 AlN 粉末水解的影响,认为温度越高,AlN 颗粒越小,AlN 粉末水解速率越快。然而,对于 AlN 粉末在不同的 pH 值环境下的研究还未涉及。因此,本文研究了 500nm 的 AlN 粉末在不同 pH 值下的水解产物,分析了 pH 值对 AlN 粉末水解产物的影响,并利用 XRD、TEM 和 SEM 研究了 AlN 粉末水解时的物相组成、水解产物的形貌特征。

1 实 验

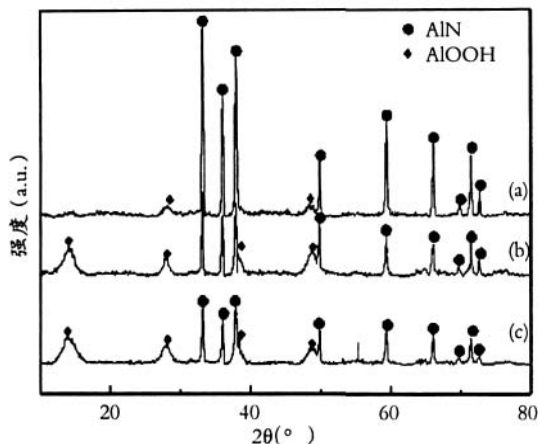
本实验所用的 AlN 粉末的平均粒度为 500nm 的亚微米级粉末,试验是在含有氮化铝悬浮液的去离子水中进行,实验一共进行三组测试。先用电磁加热搅拌器将去离子水加热至预定温度 80℃,然后加入 AlN 粉末。用酸度计测定氮化铝悬浮液的 pH 值随水解时间的变化。第一组,通过控制滴加磷酸溶液(磷酸与去离子水的体积比为 1:4)调节 pH 值,使其悬浮液的 pH 保持在 5 左右。第二组,通过控制滴加氨水溶液调节 pH 值,使其悬浮液 pH 值始终保持在 12 左右。第三组则是其在 pH=7 环境下的水解试验。

收稿日期 2011-03-24

基金项目 国家自然科学基金资助项目(编号 50801037) 教育部长江学者和创新团队发展计划资助项目(编号 JRT0730)

通讯联系人 张 宇 E-mail: fortysun@163.com

http://www.cnki.net



备注:(a)pH=5 环境下 AlN 粉末水解;(b)pH=7 环境下 AlN 粉末水解;(c)pH=12 环境下 AlN 粉末水解。

图 1 80℃时 500nm AlN 粉末水解 2h 的 XRD 衍射图谱
Fig.1 XRD patterns for products from 500nm AlN powder hydrolysis at 80℃ for 2h

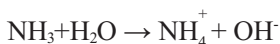
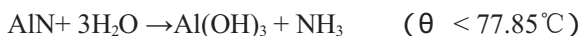
粉末样品预处理如下:将水解后的氮化铝用纳米滤膜在真空抽滤机中抽滤、并使用真空干燥箱在 40℃ 下慢慢烘干。利用 X 射线衍射仪测定水解前后氮化铝粉末的物相变化,利用 TEM、SEM 来分析水解产物中的结晶相的形貌特征。

2 实验结果和讨论

2.1 水解产物的 XRD 图谱分析

水解温度 80℃时 500nm AlN 粉末水解产物的 X 衍射图谱如图 1 所示。图 1(a)为 AlN 粉末在 pH=5 的环境下水解的衍射图,可见试样中只出现了少量的 AlOOH 的衍射峰,绝大多数的强峰是 AlN 的衍射峰,可以看

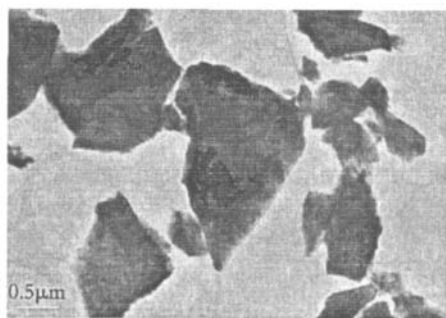
出,在 pH=5 的环境下,AlN 粉末只发生了少量的水解,水解受到抑制。图 1(b)为 AlN 粉末在 pH=7 环境下水解的 XRD 图谱,可见试样中除了发现 AlN 的衍射峰外,还出现了比较明显的 AlOOH 衍射峰,可以看出,在水解温度为 80℃,500nm AlN 粉末水解产物 AlOOH。图 1(c)为 AlN 粉末在 pH=12 环境下水解的衍射图,可见出现了强烈的 AlOOH 的衍射峰。而且衍射峰半高宽比 AlN 粉末在自然环境下的半高宽更宽,可以看出水解的程度加深。而 Fukumoto 等^[15]认为 AlN 粉末的水解反应遵循如下方程:



可以看出,在水解温度为 80℃时,氮化铝粉末水解产物为 AlOOH,而在 pH=5 的环境下水解时,水解受到抑制,可能是因为磷酸溶液通过吸附和氢键在 AlN 表面生成一层 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$,从而阻止了水与 AlN 的接触,水解就受到了抑制。其反应可能为 $\text{AlN} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 + \text{NH}_3$ 。在 pH=12 环境下水解时,可以看出,水解程度加深,可能是因为随着氨水的加入,促进了水解的絮凝,加强了水解产物 AlOOH 的凝胶作用。

2.2 水解产物的 TEM 及 SEM 分析

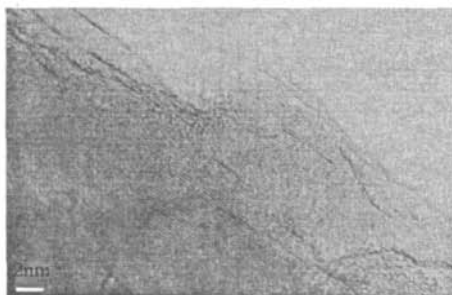
图 2 是 500nm AlN 原始粉末样品图,由图 2(a)可以测出尺度约为 500nm,并且 AlN 原始粉末微粒为多边形等不规则性。图 2(b)是 AlN 原始粉末 SEM 显微图,可以看出 AlN 原始粉末有棒状、球形和六边形等不规则形,并且有一定的团聚。图 3 是 500nm AlN 在 pH=5 环境下水解样品图,图 3(a)为 pH=5 环境下水解 TEM 显微图,图 3(b)为 pH=5 环境下水解 SEM



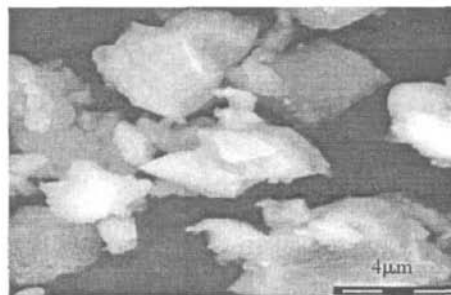
(a) AlN 原始粉末 TEM 显微图



(b) AlN 原始粉末 SEM 显微图



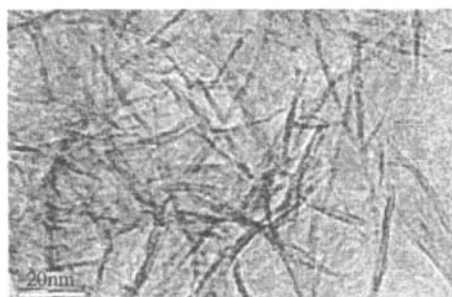
(a)pH=5 环境下水解 TEM 显微图



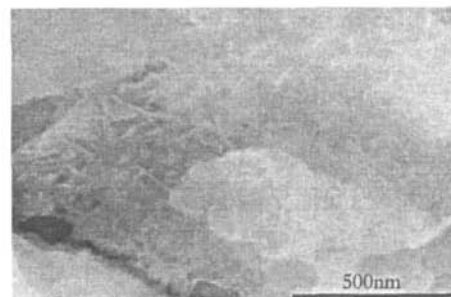
(b)pH=5 环境下水解 SEM 显微图

图 3 500nmAlN 在 pH=5 环境下水解样品图

Fig.3 Micrographs of products from 500nm AlN powder hydrolysis at pH=5



(a)pH=7 环境下水解 TEM 显微图



(b)pH=7 环境下水解 SEM 显微图

图 4 500nmAlN 在自然环境下水解样品图

Fig.4 Micrographs of products from 500nm AlN powder hydrolysis at pH=7



(a)pH=12 环境下水解 TEM 显微图



(b)pH=12 环境下水解 SEM 显微图

图 5 500nmAlN 在 pH=12 环境下水解样品图

Fig.5 Micrographs of products from 500nm AlN powder hydrolysis at pH=12

显微图。可以看出,氮化铝粉末与水解前相比,在粉末的表面形成了一个保护层,可能是磷酸吸附在氮化铝颗粒表面,在粒子表面产生了 Al-O-P 氧化层。从而在酸性环境下氮化铝粉末受到抑制。图 4. 为 500nmAlN 粉末在 pH=7 环境下水解样品图,图 4(a) 是氮化铝粉末 pH=7 环境下水解 TEM 显微图,可以看出水解产物为棒状或者是短柱状,长度大约为 20 纳米到 60nm 之间,直径大概在 5nm 左右。图 4(b) 是氮化铝 pH=7 环境下水解 SEM 显微图,跟原始的氮

化铝粉末相比,形貌发生了较大的改变,可以看出,有针状的水解产物出现,根据 X 衍射结果可以看出,该产物为 AlOOH。图 5 为 500nm 氮化铝粉末在 pH=12 环境下水解样品图,根据 X 衍射结果可以看出,该水解产物为 AlOOH 非晶颗粒。图 5(a) 是氮化铝粉末在 pH=12 环境下水解 TEM 显微图,可见水解产物的微观形貌为纳米纤维状,长度大约在 100 纳米到 200 纳米之间,直径为 5 纳米左右,粒子有一定的团聚。图 5 (b) 是氮化铝粉末在 pH=12 环境下水解 SEM 显微

图,可见粒子间有团聚现象。由于加入了氨水作为 pH 值调节剂,随着氨水的加入,氨水可以促进絮凝,使得 AlOOH 晶粒长度增长,加强了 AlOOH 的凝胶作用,粒子之间出现一定的团聚。

3 结 论

(1)氮化铝粉末在碱性环境下水解时,氨水可以促进水解的进行,并且使得水解产物成纳米纤维状,粒子之间形成团聚。

(2)氮化铝粉末在酸性环境下水解时,磷酸溶液与氮化铝粒子在表面形成一个 Al-O-P 氧化层,因为水解会受到抑制。

(3)氮化铝粉末在 80°C 下水解时,水解产物为 AlOOH 。

参 考 文 献

- 1 匡加才. AlN 粉体及的制备、结构与性能研究. 工学博士学位论文, 2004
- 2 王延玲, 张延安, 杨欢, 赵天亮, 魏世丞, 赫冀成. AlN 的性能及其粉体与薄膜的制备. 材料导报, 1998, 12(6): 41
- 3 ABID A, BENSALEM R, SEALY B J. Thermal stability of AlN . J. Mater. Sci., 1986, 21(4): 1301
- 4 BACHELARD R, JOUBERT E. Aluminum nitride by carbothermal nitridation. Mater. Sci. Eng., 1989, A109(1~2):

247

- 5 李亚伟, 李楠, 张文辉. 氮化铝抗水化性能及其在浇注料中的应用. 耐火材料, 2000, 34(5): 256
- 6 BACHELARD R, JOUBERT E. Aluminum nitride by carbothermal nitridation. Mater. Sci. Eng., 1989, A109(1~2): 24
- 7 KIMURA I. Synthesis of aluminum nitride powder by carbothermic reduction. J. Mater. Sci. Letter, 1989, 8: 303
- 8 邹东利, 阎殿然, 何继宁, 董艳春. AlN 陶瓷粉末的主要制备方法 & 展望. 山东陶瓷, 2006, 29(4): 10
- 9 INTERRANTE L V, CARPENTER L E. Proceedings of Materials Research Society Symposium. Brinker C J, Clark D E, Ulrich D K, ed. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1986
- 10 徐征宙, 曲选辉, 段伯华. 利用硅烷改善氮化铝粉末抗水解性的研究. 电子元件与材料, 2004, 23(12): 7~9
- 11 郭兴忠, 杨辉, 张玲洁等. 有机羧酸改性氮化铝粉体的抗水解性能. 化工学报, 2008, 59(9): 2412~2415
- 12 单慧波, 李红旭, 张宗涛. 涂覆草酸钪薄膜改善氮化铝粉耐水性及其机理. 华东理工大学学报, 1998, 24(4): 458
- 13 马文石, 董安辉. 纳米氮化铝粉末表面修饰的研究. 电子元件与材料, 2006, 25(5)
- 14 EGASHIRA M, SHIMIZU Y, TAKATSUKI S. Chemical surface treatment of aluminium nitride powder suppressing its reactivity with water. J. Mater. Sci. Lett., 1991, 10: 994~996
- 15 FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solution. J Mater Sci., 2000, 35: 2743~2748

Influence of the pH Value on the Hydrolysis Product of AlN Powder

ZHANG Yu LIU Meng TANG Jiancheng

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang Jiangxi 330031)

Abstract

The hydrolysis behavior of the 500nm AlN powder at different pH was observed and its reaction products were characterized by XRD, SEM and TEM. The results show: in the environment of pH 12, the hydrolysis products are nanofibers; in the natural environment, the hydrolysis products are short nanorods; in the environment of pH 5, the hydrolysis is repressed. XDR shows that the hydrolysis products at 80°C are AlOOH , SEM and TEM micrographs show a protective film can be produced from AlN at pH 5. In the environment of pH 12, ammonia can agglomerate hydrolysis products.

Key words aluminum nitride powder; pH value; hydrolysis product; agglomeration