



微米 α - Al_2O_3 粉体的细化及其悬浮液的分散稳定性

杨张一, 左敦稳, 孙玉利, 童巨特, 杨 扬

(南京航空航天大学 机电学院, 江苏 南京 210016)

摘要: 在微米 α - Al_2O_3 粉体悬浮液中分别加入无机电解质类分散剂六偏磷酸钠、阳离子型表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵、阴离子型表面活性剂油酸和非离子型表面活性剂异丙醇胺, 并对悬浮液进行球磨分散, 研究分散剂加球磨复合分散下的最优分散剂及最佳球磨参数; 引入超声分散, 对比分析在加入分散剂的情况下, 先球磨再超声和只进行球磨时的分散效果。结果表明, 采用十六烷基三甲基氯化铵为分散剂, 先球磨 2 h 再超声分散 15 min 的分散效果最好, 沉降 24 h 后的悬浮率为 62% 左右, 平均粒径为 243 nm。

关键词: 超细粉体; 分散剂; 悬浮率

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2013)01-0027-04

Refining of Micro-sized α - Al_2O_3 Powders and Dispersion Stability of Their Suspensions

YANG Zhangyi, ZUO Dunwen, SUN Yuli,

TONG Jute, YANG Yang

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: Inorganic electrolyte type dispersing agent sodium hexametaphosphate, cationic surfactant cetyltrimethylammonium chloride, anionic surfactant oleic acid and nonionic surfactant diisopropanolamine were mixed into the micro-sized α - Al_2O_3 powders suspensions which was then ball milling dispersed. The best dispersing agent and ball milling parameters were studied under the conditions of dispersing agent and ball milling compounding dispersion. Introducing ultrasonic dispersion and mixing into dispersing agents, dispersion effects of ball milling-ultrasonic and ball milling only were comparatively analyzed. The results show that the best dispersion effects can be achieved by milling for 2 h and then ultrasonic dispersing for 15 min with cetyltrimethylammonium chloride as the dispersing agent. The suspensive ratio of the suspensions can reach

about 62% after settling for 24 h and the average diameter of the particles is 243 nm.

Key words: ultrafine particle; dispersing agent; suspensive ratio

化学机械抛光 (CMP) 技术是半导体晶片表面加工的关键技术之一, 并用于集成电路制造过程的各阶段表面平整化, 近年来得到广泛应用^[1]。化学机械抛光技术将超细粒子的机械研磨作用与氧化剂的化学腐蚀作用有机结合起来, 对材料表面进行精加工, 可以有效地得到其他任何平面化加工不能得到的低表面形貌变化^[2]。化学机械抛光又可分为粗抛光和精抛光 2 个过程, 微米 Al_2O_3 抛光液可用于初始阶段的粗抛光, 使被抛光材料的表面粗糙度达到所需的要求并为精抛光作铺垫。抛光液是化学机械抛光技术的核心要素之一, 抛光后材料的表面质量受抛光液分散稳定性的重要影响^[3-5]。化学机械抛光液主要依赖进口, 这制约了我国超精密加工技术的发展^[6]。本文中研究微米 α - Al_2O_3 粉体悬浮液在添加不同分散剂的情况下进行球磨的分散稳定性, 找出分散剂加球磨复合分散下的最优分散剂及最佳球磨参数; 在此基础上引入超声分散, 进一步提高悬浮液的分散稳定性及颗粒的细化程度, 为后期抛光取得较好效果奠定基础。

1 试验

1.1 试验原料

微米 α - Al_2O_3 粉体, 上海高纳粉体技术有限公司, 平均粒径为 3 μm 左右; 十六烷基三甲基氯化铵, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 六偏磷酸钠, 上海殷祥生物科技有限公司; 油酸及异丙醇胺, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 试验仪器

Crest 型超声清洗机, 功率为 500 W, 设备频率为 68 kHz; BS224S 型分析天平, 称量范围为 0~220 g, 最小分辨率为 0.1 mg; QM-3SP2 型行星式球磨机, 转速范围为 0~580 r/min; DGG-9023AD 型电热恒温鼓风干燥箱; 采用马尔文 Mastersizer 2000 型粒度分析仪测定不同分散方式下悬浮液中粉体的粒度分布; 采用 Tecnai

收稿日期: 2012-06-05, 修回日期: 2012-07-19。

基金项目: 中国博士后科学基金特别资助项目, 编号: 201003583; 中国博士后科学基金项目, 编号: 20090451213; 江苏省博士后科研资助计划项目, 编号: 0901035C。

第一作者简介: 杨张一 (1988—), 男, 硕士研究生, 研究方向为精密加工及超精密加工。电话: 18652046035, E-mail: 7337468.cool@163.com。

通信作者: 左敦稳 (1962—), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为精密与超精密加工。电话: 13705158604。

12 型透射电子显微镜观察粉体颗粒的分散情况。

1.3 试验方法

球磨分散作为一种有效的机械分散手段,对粉体的分散能力有较大提升;而分散剂分散是微细颗粒分散最常用的分散方法之一。对于微米级 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的水相分散而言,采用质量分数为 1% 的分散剂,分散效果由强到弱依次为六偏磷酸钠、十六烷基三甲基氯化铵、油酸、异丙醇胺^[7];而加入分散剂球磨之后的效果未知。试验中采用加入分散剂和球磨的复合分散工艺,找出最佳分散工艺。

研究表明^[8],球磨时间和球磨机转速与分散效果一般成正比,而球料质量比(简称球料比)对分散效果的影响与悬浮液中粉体的质量分数有关,所以并不能完全确定;因此,试验中选取球磨时间为 3 h,球磨机转速为 500 r/min,而采用 5:1、10:1、15:1 这 3 种球料比,采用六偏磷酸钠、十六烷基三甲基氯化铵、油酸、异丙醇胺 4 种分散剂。试验中需要得到的数据为 1、24 h 后的粉体悬浮率。

取 10 g 微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体,加入去离子水配成质量分数为 5% 的 Al_2O_3 悬浮液,pH 调节至 10.5。分散效果衡量方法为对比悬浮液球磨分散后静置 1、24 h 后的粉体悬浮率。粉体悬浮率越高,分散性能越好。粉体悬浮率 η 的计算公式如下:

$$\eta = \frac{m}{m'w'} \quad (1)$$

式中: m 为一定体积悬浮液中粉体的质量,g; m' 为此悬浮液的质量,g; w' 为悬浮液中粉体的理论质量分数,%(本试验中为 5%)。具体过程如下:使用最小刻度为 0.1 mg 的电子天平称取洁净干燥皿的质量,记为 m_0 ;抽取 10 mL 悬浮液,滴入干燥皿中,量取此时干燥皿和悬浮液的总质量,记为 m_1 ,则悬浮液的质量 $m' = m_1 - m_0$;然后将干燥皿置入鼓风式干燥箱中,干燥温度为 120 $^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 120 min;待液体干燥后,将干燥皿暴露在空气中自然冷却,然后称取干燥皿和粉体的总质量,记为 m_{tot} ,则粉体的质量 $m = m_{\text{tot}} - m_0$ 。

2 结果与讨论

2.1 分散稳定性

本试验的一个重要目的是服务于后期冰冻固结磨料^[9]的制作,而冰冻固结磨料的冻制至少需要 1 h,在这 1 h 中悬浮液的悬浮效果稳定性对后续工作有很大影响,所以试验首先观察静置 1 h 的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体悬浮率,结果如表 1 所示。从表中可以看出,球磨 1 h 后添加分散剂的 Al_2O_3 悬浮液分散悬浮性都较好,最高为 99.89%,为球料比 15:1 与十六烷基三甲基氯化铵的组合,而最低为 62.49%,为球料比 5:1 与

表 1 微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体悬浮液静置 1 h 后的粉体悬浮率

Tab. 1 Suspensive ratios of powders after micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders suspensions settling for 1 h %

分散剂	球料质量比		
	5:1	10:1	15:1
六偏磷酸钠	99.39	90.98	98.53
十六烷基三甲基氯化铵	98.22	86.24	99.89
油酸	62.49	97.18	98.70
异丙醇胺	92.60	68.90	95.10

油酸的组合。

悬浮液静置 24 h 后的粉体悬浮率能较客观地反映悬浮液的悬浮稳定性,静置 24 h 后的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体悬浮率如表 2 所示。由表可知,分散剂不同,球料比对悬浮率的影响趋势不一样,悬浮性最好的仍然为球料比 15:1 与十六烷基三甲基氯化铵的组合,悬浮率为 56.07%,分散稳定性较好。十六烷基三甲基氯化铵为阳离子型表面活性剂,其分子结构为 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ 。它的长碳氢链结构对微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体进行吸附,改变了微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面电荷的分布,加上磨球的剧烈碰撞,使得团聚体打开,从而使微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体得到很好的分散效果,因为颗粒表面电荷分布的改变,有效阻止了二次团聚,加强了分散的稳定性。而使用异丙醇胺分散剂的悬浮液沉降 24 h 后颗粒悬浮性相对较差,原因可能是异丙醇胺的改善分散效果原理:根据空间位阻理论,具有立体构型分子结构的异丙醇胺吸附在微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面,容易形成位阻层,阻碍颗粒团聚;而对于微米级颗粒,空间位阻层较薄,不足以承受颗粒的重力及范德华力的影响,球磨 24 h 后,由球磨打破的团聚体开始渐渐二次团聚,而此时微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 颗粒表面的性质没有发生根本改变,无法有效地阻止二次团聚。

表 2 微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体悬浮液静置 24 h 后的粉体悬浮率

Tab. 2 Suspensive ratios of powders after micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders suspensions settling for 24 h %

分散剂	球料质量比		
	5:1	10:1	15:1
六偏磷酸钠	39.22	38.43	41.59
十六烷基三甲基氯化铵	46.37	45.50	56.07
油酸	33.51	50.68	48.91
异丙醇胺	38.59	38.57	42.90

2.2 球磨时间优化

通常情况下,球磨时间与分散效果成正比,但是达到一定的球磨时间后,分散效果不再提升,甚至可能出现小幅下降;所以,在找出最佳分散剂后对球磨时间进行进一步优化,找出最佳分散效果下的最短球磨时间。试验方法如下:从球磨开始,每隔 30 min 从

球磨罐中进行一次取样, 测出样品 24 h 后的粉体悬浮率, 总球磨时间为 5 h。试验结果如表 3 所示。由表可知, 球磨 2 h 的粉体悬浮率最高, 达到 59.94%。

2.3 超声球磨复合分散对悬浮液稳定性的影响

超声分散是一种较为简单有效的机械分散方式。团聚粒子经超声波分散后打开团聚, 但是由于分散开的小颗粒表面能较高, 会有重新聚合的趋势^[10]。研究表明^[11], 超声时间过长导致过热, 而随着温度的升高, 颗粒碰撞几率也增加, 反而又加剧团聚。试验初期尝试对微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体进行单一的超声分散, 结果表明

其沉降非常快, 悬浮性并不理想。这是因为超声分散对颗粒粒径本身就有一定要求, 微米级颗粒较大, 超声波的能量不足以完全打开大团聚体的团聚, 或者即使暂时打开又会在短时间内重新团聚。行星式球磨机利用磨球的冲击和研磨可以得到极细的颗粒, 并且可以初步打开大团聚体, 使颗粒得到一定程度的细化。使用十六烷基三甲基氯化铵作为分散剂, 经最优参数球磨后沉降 24 h 的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体透射电镜图像如图 1 所示。由图可知, 大团聚体已经基本被打开, 但是小团聚体依然很多。

表 3 不同球磨时间对微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体悬浮率的影响

Tab. 3 Influence of ball milling time on suspensive ratio of micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders

球磨时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0
粉体悬浮率/%	18.77	22.85	54.67	59.94	53.36	55.30	53.77	49.36	46.15	47.91

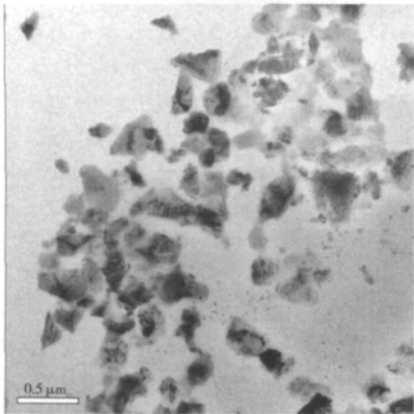


图 1 球磨后沉降 24 h 的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体透射电镜图像
Fig. 1 TEM image of micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders after ball milling and settling for 24 h

采用先球磨再超声的方法, 克服了单一球磨团聚体打开不充分及单一超声二次团聚的问题, 得到细化效果更好的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。沉降 24 h 的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体透射电镜图像如图 2 所示。由图可知, 团聚

基本被打开, 颗粒得到较大程度的细化。
微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的原始粒径分布如图 3 所示。由图可知, 粉体的平均粒径为 3.1 μm 。单一球磨与先球磨后超声微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒径分布对比如图 4 所示。由图可知, 先球磨再超声粉体的平均粒径为 243 nm, 最大粒径为 295.7 nm, 而单一球磨粉体的平均粒径为 356 nm, 最大粒径为 433 nm; 先球磨再超声比单一球磨粉体的粒径更小, 从而进一步细化了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体, 悬浮率为 62% 左右。

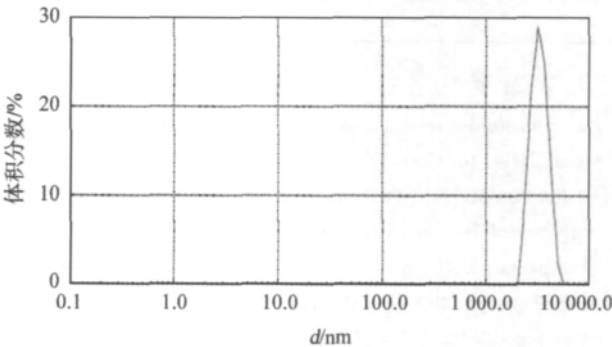


图 3 微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的原始粒径分布
Fig. 3 Original size distribution of micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders

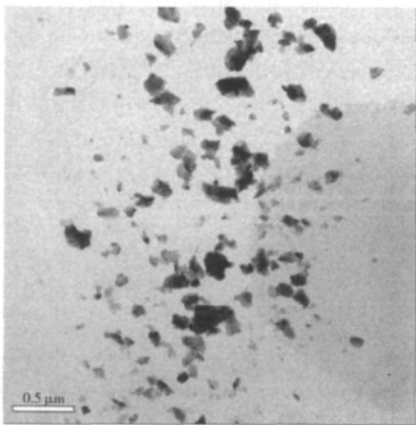


图 2 先球磨再超声后沉降 24 h 的微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体透射电镜图像
Fig. 2 TEM image of micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders after ball milling and ultrasonic dispersing and settling for 24 h

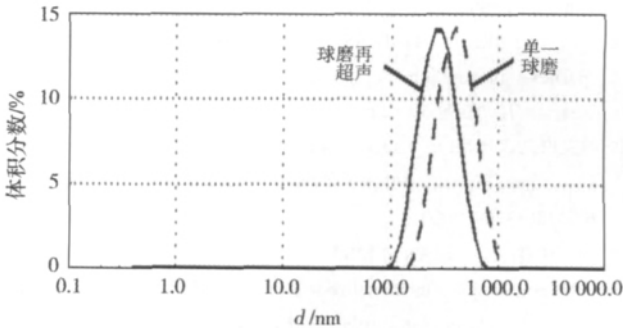


图 4 单一球磨与先球磨再超声微米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体的粒径分布对比
Fig. 4 Comparison of size distribution of micro-sized $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders after ball milling only and ball milling-ultrasonic

3 结论

1) 采用质量分数为 1% 的分散剂, 对微米级 α - Al_2O_3 粉体的水相分散进行球磨分散, 分散稳定性最好的为十六烷基三甲基氯化铵, 其沉降 24 h 后的悬浮率仍能达到 56.07%。

2) 采用十六烷基三甲基氯化铵作为分散剂时, 优化后的球磨参数如下: 球磨时间为 2 h, 球磨机转速为 500 r/min, 球料质量比为 15:1, 此时的悬浮率为 59.94%。

3) 先球磨再超声可以进一步提升分散效果, 采用十六烷基三甲基氯化铵为分散剂, 先球磨 2 h 再超声分散 15 min, 其沉降 24 h 后的悬浮率仍能达到 62% 左右, 平均粒径为 243 nm。

致谢:感谢南京航空航天大学基本科研业务费专项科研项目(编号: NS2010134)及南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金项目(编号: kfj20110228)对本研究的大力支持!

参考文献(References):

- [1] 苏建修, 郭东明, 康仁科, 等. 硅片化学机械抛光时运动形式对片内非均匀性的影响分析[J]. 中国机械工程, 2005, 16(9): 815-818.
- [2] LEI Hong, LUO Jianbin. CMP of hard disk substrate using a colloidal SiO_2 slurry: preliminary experimental investigation[J]. Wear, 2004,

257(5/6): 461-470.

- [3] TSAI T H, WU Y F. Effects of nonionic surfactants on performance of copper chemical mechanical polishing[J]. Chemical Engineering Communications, 2006, 193(6): 702-714.
- [4] KIM D H, KANG H G, KIM S K, et al. Reduction of large particles in ceria slurry by aging and selective sedimentation and its effect on shallow trench isolation chemical mechanical planarization[J]. Japanese Journal of Applied Physics: Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 2006, 45(9): 6790-6794.
- [5] KANG H G, KATO H T, KIM D H, et al. Effect of dispersant addition during ceria abrasive milling process on light point defect (LPD) formation after shallow trench isolation chemical mechanical polishing (STI-CMP)[J]. Japanese Journal of Applied Physics: Part 2: Letters, 2005, 44(1/2/3/4/5/6/7): L238-L241.
- [6] 雷红, 褚于良, 屠锡富, 等. 超细氧化铝抛光液的制备及其抛光特性研究[J]. 功能材料, 2005, 36(9): 1425-1428.
- [7] 祝晓亮. 分层冰冻固结磨料抛光垫的设计与抛光性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2011.
- [8] CHEN Gang, LI Xiangfeng, ZUO Dunwen, et al. Effect of process parameters of ball mill on stability of nanometer CeO_2 suspension in dispersion medium of water and alcohol[J]. Journal of Functional Materials, 2011, 42(Suppl 1): 43-46.
- [9] ZUO Dunwen, SUN Yuli, ZHAO Yufei, et al. Basic research on polishing with ice bonded nanoabrasive pad[J]. Journal of Vacuum Science and Technology: B, 2009, 27(3): 1514-1519.
- [10] 宋晓岚, 邱冠周, 杨振华, 等. 水相介质中纳米 CeO_2 的分散行为[J]. 稀有金属, 2005, 29(2): 167-172.
- [11] 孙静, 高谦, 郭景坤. 分散剂用量对几种纳米氧化钴颗粒尺寸表征的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14(3): 466-470.

(上接第 21 页)

- area montmorillonite-carbon composites and derived carbons[J]. Chem Mater, 2004, 16(8): 1551-1559.
- [2] OOKA C, AKITA S, OHASHI Y, et al. Crystallization of hydrothermally treated TiO_2 pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity[J]. J Mater Chem, 1999, 9: 2943-2952.
- [3] KOZAK M, DOMBA L. Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite[J]. Phys Chem Solids, 2004, 65: 441-445.
- [4] 陈海群, 李英勇, 朱俊武, 等. 十二烷基磺酸钠改性蒙脱土的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2004, 20(3): 251-255.
- [5] BEALL G W, GOSS M. Self-assembly of organic molecules on montmorillonite[J]. Appl Clay Sci, 2004, 27: 179-186.
- [6] ALEXANDRE M, DUBOIS P. Polymer-layered silicate nano-composites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 28: 1-63.
- [7] GEORGAKILAS V, GOURNIS D, BOURLINOS A B, et al. Clays as a host matrix in the synthesis of organic macrocycles[J]. Chem-Eur J, 2003, 9: 3904-3908.
- [8] MEHROTA V, GIANNELIS E P, ZIOLO R F, et al. Intercalation of ethylenediamine functionalized buckminsterfullerene in mica-type silicates[J]. Chem Mater, 1992, 4(1): 20-22.
- [9] GEORGAKILAS V, GOURNIS D, KARAKASSIDES M A, et al. Organic derivatization of single-walled carbon nanotubes by clays and intercalated derivatives[J]. Carbon, 2004, 42(4): 865-870.
- [10] BAKANDRITSOS A, SIMOPOULOS A, PETRIDIS D. Attachment

of magnetic nanoparticles on carbon nanotubes and their soluble derivatives[J]. Chem Mater, 2005, 17(7): 1613-1617.

- [11] SONOBE N, KYOTANI T, TOMITA A. Carbonization of polyacrylonitrile in a two-dimensional space between montmorillonite lamellae[J]. Carbon, 1988, 26(4): 573-578.
- [12] SONOBE N, KYOTANI T, TOMITA A. Carbonization of polyfurfuryl alcohol and polyvinyl acetate the lamellae of montmorillonite [J]. Carbon, 1990, 28(4): 483-488.
- [13] BARATA-RODRIGUES P M, MAYES T J, MOGGRIDGE G D. Structured carbon adsorbents from clay, zeolite and mesoporous aluminosilicate templates[J]. Carbon, 2003, 41(12): 2231-2246.
- [14] GIUNTA P R, van de BURGT L J, STIEGMAN A E. Production and characterization of carbon-silica nanocomposites from the pyrolysis of polyacrylonitrile in a porous silica matrix[J]. Chem Mater, 2005, 17(5): 1234-1240.
- [15] NETHRAVATHI C, RAJAMATHI M. Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide[J]. Carbon, 2008, 46(14): 1994-1998.
- [16] DARDER M, RUIZ-HITZKY E R. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids[J]. J Mater Chem, 2005, 15: 3650-3662.
- [17] OYA A, SUGIYAMA H, OTANI S. Thermal degradation behavior of the layer-type complexes of montmorillonite- α -naphthylamine, saponite- α -naphthylamine and their mixtures[J]. Journal of Materials Science, 1988, 23: 4066-4070.