

半导体制造用碳化硅粉体偶联剂表面改性

铁生年, 李 星

青海大学非金属材料研究所, 西宁 810016

摘要 采用 KH-550 硅烷偶联剂对 SiC 粉体进行表面改性, 通过单因素实验及正交试验确定出改性过程最优化工工艺参数: 反应温度 90℃, 反应时间 4h, KH-550 硅烷偶联剂用量 1.5g, 并通过扫描电镜、X 射线衍射仪、红外光谱仪、激光粒度分析仪对制备的改性粉体进行表征, 分析改性对 SiC 料浆分散稳定性的影响。结果表明, SiC 微粉经偶联剂处理后没有改变原始 SiC 微粉的物相结构, 只是改变了其在水中的胶体性质; 中位径 $d_{0.5}$ 略有减小, 粒度分度分布范围变窄, 扫描电子显微镜 (SEM) 显示微粉团聚现象减少, 分散性得到改善; 改性 SiC 微粉与原始 SiC 微粉相比, 表面特性发生了很大变化, 在酸性条件下 Zeta 电位有显著的提高, pH 值为 3.78 时, Zeta 电位获得最高正电位为 41mV, 悬浮液的分散稳定性得到明显改善。

关键词 碳化硅; 表面改性; KH-550 硅烷偶联剂; 分散性

中图分类号 TQ174

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.19.003

Research on Surface Modification of SiC Powder with Aminoorganosilanes in the Semiconductor Manufacturing

TIE Shengnian, LI Xing

Non-Metallic Materials Institute, Qinghai University, Xining 810016, China

Abstract The surface modification of SiC powder with KH-550 aminoorganosilanes was carried out and the optimum process parameters of modification were pointed out by using single factor experiments and orthogonal experiments. The optimum reaction temperature is 90℃, the optimum reaction time is 4h, and the optimum KH-550 concentration is 1.5g. Modified powders are characterized by using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, and laser particle size analyzer. The effect of surface modification on the dispersion stabilization of SiC slurry is also analyzed. The results show that the SiC powder treated by aminoorganosilanes does not change the phase structure of original SiC; it only changes the colloidal properties in water. $d_{0.5}$ decreases slightly and particle size distribution narrows down. SEM shows that powder agglomeration is reduced and dispersion property is improved for SiC powder. Comparing with the original SiC powder, the surface characteristics of modified SiC powder occur a great change and Zeta potential increases from 17.58mV to 41mV (with pH=3.78). The dispersion stabilization of SiC slurry is remarkably increased.

Keywords silicon carbide; surface modification; KH-550 aminoorganosilanes; dispersion property

0 引言

在半导体制造工程领域, 许多工程都在使用 SiC 陶瓷。然而经机械粉碎后的 SiC 粉体形状不规则, 且由于粒径小, 表面积大, 表面能高, 很容易发生团聚, 形成二次粒子, 这样就无法表现出表面积效应、体积效应等, 从而很难实现超细尺度范围内颗粒之间的均匀分散以及烧结过程中与基体的相容

性, 进而影响陶瓷材料性能的提高^[1]。加入表面改性剂, 是提高超细粉体成型性能以及制品最终性能的有效方法之一, 可改善 SiC 粉体的分散性、流动性, 消除团聚。SiC 微粉的表面改性方法主要有酸洗提纯法、无机改性法和有机改性法等, 其中有机改性法是目前主要采用的方法^[2]。在国内, 以有机体系的包覆改性大多是在粉体表面直接包覆有机高聚物, 但一

收稿日期: 2010-09-06; 修回日期: 2011-05-26

基金项目: 青海省外经贸区域协调发展促进资金项目 (2009-2160604)

作者简介: 铁生年, 教授, 研究方向为非金属材料, 电子邮箱: tieshengnian@163.com

般情况下,有机高聚物与无机粉体表面之间只产生物理吸附而不是牢固的化学吸附,因此改性效果不明显。偶联剂是一类具有两性结构的化学物质,其分子的一部分基团可与粉体表面的官能团反应,形成强有力的化学键合,另一部分可与有机高聚物基料发生化学反应,从而在粉体表面形成牢固的包覆层。本文即是在机械力粉碎的基础上对 SiC 粉体进行有机包覆,指出了在 SiC 粉体表面包覆 KH-550 硅烷偶联剂的最佳工艺参数,将制备出的改性粉体进行表征,并分析了改性对 SiC 陶瓷料浆分散稳定性、流动性的影响。

1 实验

1.1 实验主要原料和仪器

原料:实验选用自行加工的 SiC 粉体,其中位径 $d_{0.5}=0.897\mu\text{m}$,SiC 质量分数为 98.98%;硅烷偶联剂(KH-550),化学纯,北京申达精细化工有限公司;丙三醇、甲苯、丙酮,分析纯,天津市红岩化学试剂厂;氮气,99.99%,青海西宁特殊钢股份有限公司。

仪器:数字显示黏度计(NDJ-8S),上海精密仪器厂;离心机(LXJ-2B),上海安亭科学仪器厂;超声波清洗器(KH-100B),昆山禾创超声仪器有限公司;扫描电子显微镜(JSM-5610LV),日本岛津公司;傅里叶红外光谱仪(NEXUSTM),美国尼高力公司;射线衍射仪(XPert PROX),荷兰帕纳科公司;激光粒度分析仪(MS-2000),英国马尔文公司;高分辨 Zeta 电位仪(Zetaplus),美国布鲁克海文仪器公司。

1.2 实验工艺流程图

图 1 为表面改性实验工艺流程。

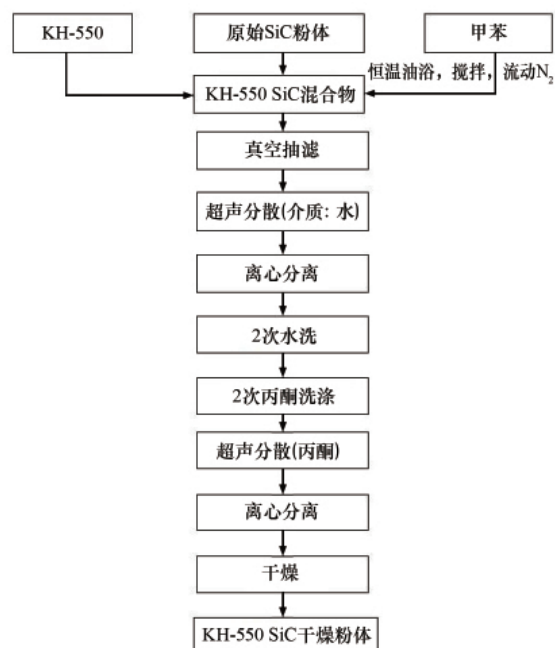


图 1 偶联剂预处理工艺流程

Fig. 1 Process flow chart of KH-550 coated with SiC powder

1.3 实验方法

在 1000mL 四口烧瓶中加入 350mL 甲苯,50g SiC 微粉和相应比例的硅烷偶联剂,通气,在 N_2 气流下升温至一定温度并搅拌,使其反应。待反应结束后,产物趁热真空抽滤,经多次超声分散(超声介质:水、丙酮;时间:30min)、离心洗涤(转速为 5000r/min,介质为水、丙酮,时间为 25min),并于 105℃ 烘箱中干燥 2h,冷却后称重。硅烷偶联剂的烷氧基是与 SiC 粉体表面—Si,—OH 反应的主要基团,它极易水解生成醇类^[9],故反应必须选择在非水和非醇类介质中进行,实验选取甲苯为溶剂。

1.4 分析方法

采用 X 射线衍射仪对 SiC 粉体的表面结构和成分进行分析,扫描电子显微镜观察 SiC 颗粒形貌,傅里叶红外光谱仪对 SiC 粉体的表面结构和性质进行分析,激光粒度仪测定粉体的粒径及粒度分布;Zetaplus 高分辨 Zeta 电位仪测定 SiC 料浆 Zeta 电位,数显黏度计测定 SiC 料浆的黏度。

2 结果与讨论

2.1 选择最佳工艺参数

先通过单因素实验确定每个因素的水平范围,再采用正交试验确定最优工艺条件。

本实验采用数显黏度计测定料浆黏度。按 34.13%体积固相含量配制料浆,选择 3 号转子,转速为 60r/min。

2.1.1 单因素实验

(1) 反应温度对 SiC 料浆黏度的影响

图 2 为反应温度与黏度关系曲线。由图 2 可知,当温度低于 90℃ 时, SiC 料浆黏度随温度的升高而降低;超过 90℃ 时,黏度却随温度的升高而增大,这表明疏水预处理的过程受温度的影响较大。根据反应动力学理论,通常提高温度会加快反应速率,有利于推动反应进行,使硅烷偶联剂快速包覆在碳化硅粉体表面,从而使料浆黏度降低,但当温度高于 90℃ 后反应比较剧烈,使包覆层不均匀、不致密,造成料浆黏度增大。因此,反应温度宜控制在 85—95℃。

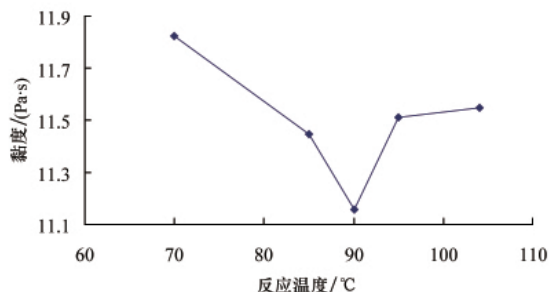


图 2 反应温度与黏度的关系

Fig. 2 Relationship between reaction temperature and viscosity

(2) 反应时间对 SiC 料浆黏度的影响

图 3 为反应时间与黏度关系曲线。由图 3 可知,反应时间

在3—4h时, SiC料浆的黏度随时间的延长而降低, 4—6h内, 黏度随反应时间的延长变化不大, 超过6h后, 料浆黏度随时间的延长急剧增大。这说明, 时间较短时, 偶联剂 KH-550 中的烷氧基不能与 SiC 粉体表面的一OH 基完全发生反应, 无法完全包覆在 SiC 粉体表面, 从而不能完全呈现硅烷偶联剂的性质, 料浆黏度较原始粉体有所降低, 但不是很大; 随着时间的延长, 偶联剂在粉体表面的包覆面积逐渐增大, 其表面性质也基本接近偶联剂的性质, 从而使料浆黏度快速下降; 随后在4—6h内, 随着时间的延长, 可能是包覆反应已经完成, 因此其黏度基本未发生变化; 但当反应时间超过6h后, 随着时间的延长, 料浆黏度反而升高, 这可能是过程中有副反应发生所致。因此, 反应时间宜控制在4—6h。

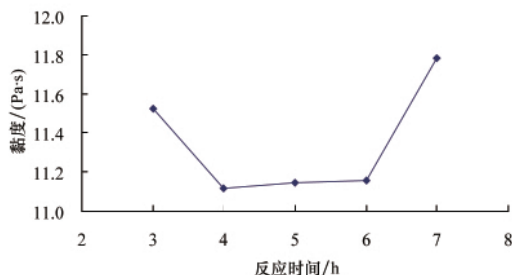


图3 反应时间与黏度的关系

Fig. 3 Relationship between reaction time and viscosity

(3) KH-550 硅烷偶联剂用量对 SiC 料浆黏度的影响

图4为 KH-550 硅烷偶联剂用量与黏度关系曲线。由图4可知, 经偶联剂处理后的 SiC 浆料, 其黏度随偶联剂用量的增加先逐渐降低而后又稍有上升。偶联剂用量为 1.5g 时, SiC 料浆的黏度最小, 流动性最好。可以说明, 改性剂包覆层的厚度对改性效果有影响, 太厚、太薄效果都不理想, 只有在一个合适的厚度范围内, 才可以取得满意的效果。因此, 偶联剂用量宜控制在 1.3—1.7g。

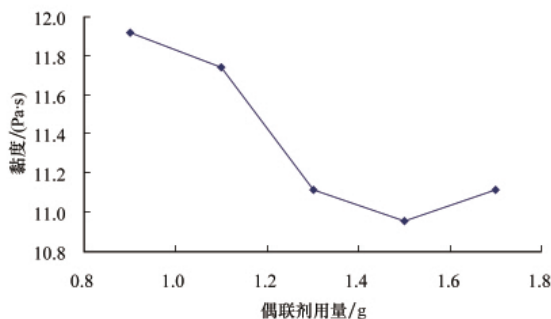


图4 偶联剂用量与黏度的关系

Fig. 4 Relationship between aminoorganosilanes concentration and viscosity

2.1.2 正交试验

根据以上3个单因素实验的初步结果, 选定的正交试验因素水平参数见表1。

表1 正交试验因素水平表

Table 1 Factors of orthogonal test

水平	A(温度/℃)	B(时间/h)	C(KH-550 用量/g)
1	85	4	1.3
2	90	5	1.5
3	95	6	1.7

这是3因素3水平的试验, 选用正交表 $L_9(3^3)$, 排出方案进行试验。根据正交试验数据结果, 用直观分析法计算最低黏度, 确定最佳方案。

对于低料浆黏度, 各因素的影响按大小次序来说应当是 A(反应温度)、B(反应时间)、C(KH-550 用量), 其优化组合应当是 $A_2B_1C_2$, 即: 反应温度 90℃, 反应时间 4h, KH-550 偶联剂用量 1.5g。

2.2 改性 SiC 微粉形貌分析

采用扫描电子显微镜(SEM)观察改性前后 SiC 粉体颗粒形貌, 如图5所示。

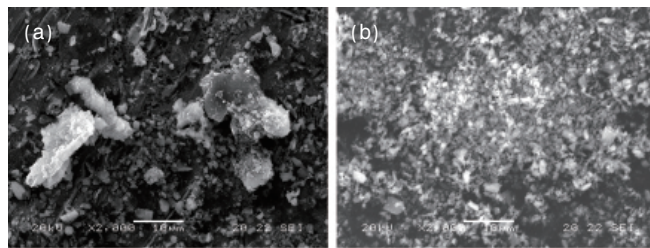


图5 原始 SiC 粉体(a)和 KH-550 SiC 粉体(b)的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrograph of original SiC powder (a) and KH-550 SiC powder(b)

由图5可以看出, 原始 SiC 微粉呈片状、块状等不规则形状, 且颗粒之间相互堆垛, 块状颗粒和细颗粒形成较大团聚体, 表面有晶体反射光泽; 而经偶联剂处理后的 SiC 微粉形状较规则, 且未出现明显团聚现象。

2.3 改性 SiC 微粉 XRD 分析

用 X 射线衍射仪对 SiC 粉体的表面结构和成分进行分析, 并用 JCPDS 卡片法来鉴定物相。图6为原始 SiC 及 KH-550 处理后的 SiC 微粉 X 射线衍射图谱, 图谱中的面网间距 d 值与卡片中 α -SiC 的 d 值完全一致, 其相对强度非常吻合。说明对 SiC 微粉进行初表面改性并没有明显影响粉体的本身结构和化学组成。

2.4 改性 SiC 粉体表面结构分析

为表征 SiC 粉体表面特征、确定其表面有机包覆体的结构。对原始 SiC 粉体、KH-550 处理后的 SiC 粉体需进行红外吸收光谱测试。图7(a)为改性前原始 SiC 粉体的红外光谱图, 从图中分析可知, 在波数 500—900 cm^{-1} 之间存在一个明显的宽峰, 即 Si—C 键伸缩振动峰; 3455 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} 处为吸附水所产生的吸收峰。图7(b)为 KH-550 偶联剂处理后的 SiC 微粉的红外光谱图, 从图中可知, 在 500—900 cm^{-1} 之间极

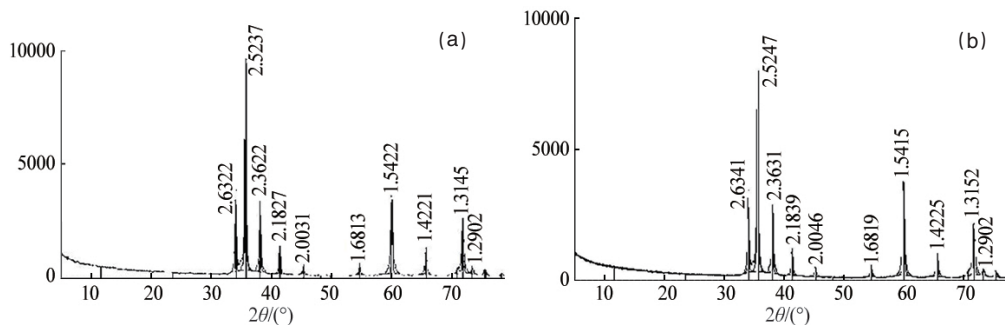


Fig. 6 原始 SiC 粉体 (a) 和 KH-550SiC 粉体 (b) 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of original SiC powder (a) and KH-550 SiC powder (b)

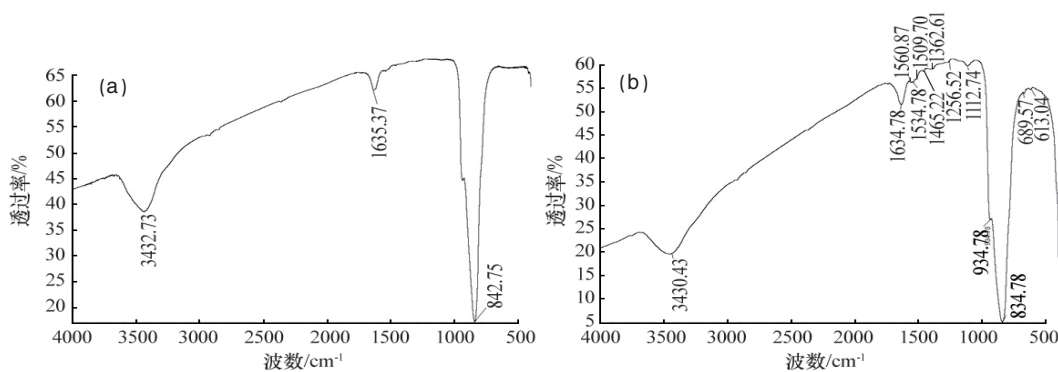


图 7 原始 SiC 粉体 (a) 和 KH-550SiC 粉体 (b) 的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of original SiC powder (a) and KH-550 SiC powder (b)

强的 Si—C 键伸缩振动峰和 1256cm^{-1} 处的 Si—C 键弯曲振动峰, 在波数 3430cm^{-1} 处是缔合的氨基 (—NH) 伸缩振动峰, 1560cm^{-1} 处是其面内弯曲振动峰。

2.5 改性 SiC 粉体粒度分布测定

将原始 SiC、KH-550 处理后的 SiC 粉体分别配制成稀溶液, 超声分散 30min, 用激光粒度分析仪测定 SiC 粉体粒径及粒度分布, 结果如下。

原始 SiC: $d_{0.1}=0.311\mu\text{m}$; $d_{0.5}=0.988\mu\text{m}$; $d_{0.9}=2.380\mu\text{m}$

KH-550 SiC: $d_{0.1}=0.215\mu\text{m}$; $d_{0.5}=0.842\mu\text{m}$; $d_{0.9}=2.080\mu\text{m}$

可以看出, 原始 SiC 微粉经过 KH-550 硅烷偶联剂预处理后, 中位径 $d_{0.5}$ 略有减小, 且粒径分布范围变窄, 可能是由于微粉的团聚程度降低, 疏水分散性提高造成的。

2.6 表面改性对 SiC 微粉 Zeta 电位的影响

Zeta 电位是反映颗粒表面胶体特性的一个重要参数, 近年来常采用 Zeta 电位作为评判超细粉体在水中分散稳定性的标准^[4]。研究表明, SiC 悬浮液的分散性和流动性与其 Zeta 电位具有相当密切的关系。

本实验 Zeta 电位采用 Zetaplus 高分辨 Zeta 电位仪测量。测试介质为超纯水, 超声分散 30min, 采用自动滴定仪用 HCl 和 KOH 调节 pH 值, 分别测定改性前后 SiC 悬浮液在不同 pH 值时的 Zeta 电位, 结果如图 8 所示。

图 8 中, 1[#]KH-550 SiC 为反应产物经多次水洗、离心、干燥得到, 2[#]KH-550 SiC 为反应产物先经多次水洗, 再经多次

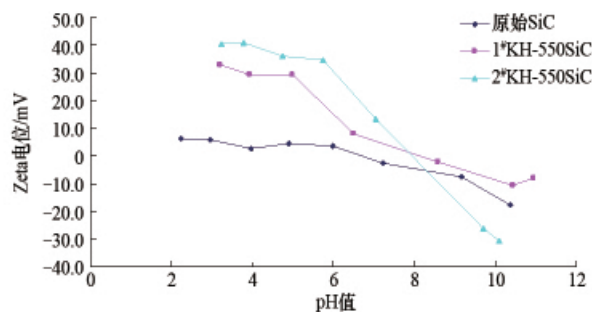


图 8 改性前后 SiC 粉体的 Zeta 电位曲线

Fig. 8 Zeta potential curves for SiC powder before and after surface modification

丙酮洗涤后, 离心、干燥得到。从图中可以看出, KH-550 硅烷偶联剂处理后 SiC 微粉的 Zeta 电位发生了显著变化。原始 SiC 悬浮液的等电点在 $\text{pH}=6.5$ 附近, 在酸性条件下, Zeta 电位基本保持不变, 均较低 ($<10.0\text{mV}$), 在碱性条件下, pH 值越大, 电位绝对值越高, 在 $\text{pH}=10$ 时, 达到最大值 -17.58mV 。这是由于 SiC 表面的不定形 SiO_2 薄层发生水解, 在等电点时, 形成稳定的不带电荷的硅醇 (Si—OH) 层, 而硅醇具有酸碱两性且偏酸, 故 SiC 的等电点稍偏酸性^[4]。当溶液中的 $\text{pH}<6.5$ 时, 硅醇与溶液中的 H^+ 反应, 在 SiC 表面形成阳离子团 Si— OH_2^+ , 使颗粒表面带正电, 溶液的 Zeta 电位为正值, 当溶液中的 $\text{pH}>6.5$ 时, 硅醇与溶液中的 OH^- 反应, 在 SiC 表面形成阴

离子团 $\text{Si}-\text{O}^-$, 使颗粒表面带负电, 溶液的 Zeta 电位为负值。

因此可以得出, 原始 SiC 悬浮液只有在碱性条件下才具有较好的静电稳定性。

经 KH-550 硅烷偶联剂处理后, 等电点向碱性方向稍有偏移, 且在酸性条件下 Zeta 电位有显著提高, 当 $\text{pH}=3.78$ 时, Zeta 电位获得最高正电位为 41mV , 这是因为偶联剂中的烷氧基 ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) 与粉体表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 发生了键和, 在酸性条件下, 偶联剂一端的氨基 ($-\text{NH}_2$) 与氢离子 (H^+) 发生反应生成 NH_3^+ , 使粉体表面正电荷密度增加, 等电点向碱性方向偏移, 且使 Zeta 电位提高, 从而改善浆料的分散性。

3 结论

(1) 采用硅烷偶联剂 KH-550 对 SiC 粉体进行初步改性。以悬浮液的黏度作为主要评价指标, 采用单因素及正交试验确定出 KH-550 SiC 预处理过程的最优参数: 反应温度 90°C , 反应时间 4h , KH-550 硅烷偶联剂用量 1.5g 。

(2) SiC 微粉经偶联剂处理后没有改变原始 SiC 微粉的物相结构, 只是改变了其在水中的胶体性质。中位径 $d_{0.5}$ 略有减小, 粒度分度分布范围变窄, SEM 显示微粉团聚现象减少, 分散性得到改善。

(3) 改性 SiC 微粉与原始 SiC 微粉相比, 表面特性发生很大变化, 等电点向碱性方向稍有偏移, 且在酸性条件下可获得较大的 Zeta 电位, 悬浮液的分散稳定性得到明显提高。

参考文献 (References)

- [1] 盖国胜, 杨玉芬, 金兰. 微纳米金属颗粒复合与整形技术[J]. 中国粉体技术, 2007, 25(4): 21-22.
Gai Guosheng, Yang Yufen, Jin Lan. *Powder Technology in China*, 2007, 25(4): 21-22.
- [2] 吉晓莉, 郑彩华, 魏磊, 等. 氨基硅烷偶联剂表面改性 SiC 微粉的研究[J]. 化学与生物工程, 2008, 25(1): 21-23.
Ji Xiaoli, Zheng Caihua, Wei Lei, et al. *Chemistry & Bio-engineering*, 2008, 25(1): 21-23.
- [3] 周波. 改性 SiC 微粉表面特性及其在水中分散稳定机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006.
Zhou Bo. Study on the surface character and the dispersion stability mechanics in the water of modified SiC fine powder [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006.
- [4] 华勇. 碳化硅微粉表面改性及其在磨具中的应用[D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
Hua Yong. Surface modification of SiC ultrafine powder and its application in abrasive product[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·



“中日视觉计算前沿学术研讨会”征文

由中国计算机学会主办的“中日视觉计算前沿学术研讨会”将于 2011 年 9 月 17—19 日在长沙举行。

会议主题: 计算机视觉; 计算机图形学; 虚拟现实; 医学图像分析; 可视化分析。

通信地址: 中国湖南省长沙市麓山南路 2 号湖南大学嵌入式系统及网络实验室 (410082); 联系电话: 13875891536; 电子信箱: shyingli2011@gmail.com。



《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件, 以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等, 撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿, 每篇文章约 2000 字, 同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿信箱: kjdbjb@cast.org.cn。