

Structure and mechanism of electrical conductivity of resistive compositions for thick-film metal-ceramic heating elements

Ye.Ya. Telnikov, O.G. Chernyshyn (0000-0001-7702-894X), O.M. Nedbailo (0000-0003-1416-9651), I.O. Khmara

*The State Enterprise "Engineering Center «Drying»" Institute of Engineering Thermophysics of NAS of Ukraine, str. Bulakhovskogo, 2, Bldg. 2, Kyiv, 03164, Ukraine
Tel.: +380444240279, tel./fax +380444243283
E-mail: icsushka@gmail.com*

Article info: received 24.06.2019, revised 26.06.2019, accepted 27.06.2019

Telnikov, Ye.Ya., Chernyshyn, O.G., Nedbailo, O.M., Khmara, I.O. (2019) Structure and mechanism of electrical conductivity of resistive compositions for thick-film metal-ceramic heating elements 2(43), doi: 10.26909/csl.2.2019.4

The work is devoted to the solution of scientific and technical problems of creating granular resistive thick films used in the manufacture of metal-ceramic heating elements. Using the method of mechanosynthesis, particles of transition metal borides and aluminoborosilicate glass of complex chemical composition were obtained.

The electrical and thermal properties of thick-film metal-ceramic heating elements with a resistive layer based on modified particles of a conductive material are studied.

The heating elements of the new generation are made by the method of thick-film technology, which is widely used in microelectronics in the manufacture of hybrid electronic circuits. Structurally, the thick-film heater is a base (metal with a dielectric coating, ceramics, siall, glass), which is consistently applied through a mesh stencil resistive paste and a dielectric protective coating.

Direct heat transfer from the heating film to the substrate of the heat remover, due to the very low thermal inertia of the design, provides a quick exit of the heating element to the operating temperature. This feature of heaters opens new opportunities for their special use.

The resistive layer is a complex heterogeneous disordered system containing regions with a metallic conductivity and dielectric portions. The electrical conductivity in such systems is a superposition of the metallic type – in the conducting phase and the activation phase – through the interlayer between the particles. The layer plays the role of a potential barrier for current carriers and largely determines the predominance of one of the electromigration mechanisms. Its composition and properties are formed during the interaction of molten glass with oxide films of particles of the conductive phase and doping of the compositions.

Obtaining composite particles of the conductive phase in the process of preparation and heat treatment of materials allows you to purposefully change the properties of the nanoscale interlayer between these particles, which leads to the possibility of creating a group of materials and heating elements based on them with a complex of new properties.

Key words: resistive compositions, thick-film metal-ceramic heating elements.

Структура и механизм электропроводности резистивных композиций для толстопленочных металлокерамических нагревательных элементов

Е.Я. Тельников, А.Г. Чернышин, А.Н. Недбайло, И.А. Хмара

Государственное предприятие «Инженерный центр «Сушка»» Института технической теплофизики НАН Украины, Киев, Украина

Работа посвящена решению научно-технической проблемы создания гранулированных резистивных толстых пленок, применяемых при изготовлении металлокерамических нагревательных элементов. С использованием метода механосинтеза получены частицы боридов переходных металлов и алюмоборосиликатного стекла сложного химического состава.

Изучены электро- и теплофизические свойства толсто пленочных металлокерамических нагревательных элементов с резистивным слоем на основе модифицированных частиц токопроводящего материала.

Введение

В промышленной и бытовой технике во всем мире используются тысячи разновидностей трубчатых электронагревателей (ТЭНов). В основе подавляющего числа их конструкций используются провода с повышенным сопротивлением (нихром, константан и др. сплавы), запрессованные в диэлектрическом слое, которым наполняется металлическая трубка.

Данная конструкция нагревательного элемента обладает рядом существенных недостатков:

- а) диэлектрический наполнитель является препятствием для эффективного теплопереноса от разогретого провода к нагреваемому объекту из-за неудовлетворительной теплопроводности, поэтому температура нихромовой проволоки обычно на 30 - 50 % выше температуры теплоприемника;
- б) провод слабо защищен от контакта с воздухом, что приводит, со временем, к перегоранию вследствие окисления. При этом происходит обеднение воздуха кислородом;
- в) при изготовлении спиральных ТЭНов не удается обеспечить и контролировать равномерность расположения витков, что приводит к возникновению локальных участков с повышенной температурой, значительно снижающих срок службы элементов;
- г) для предохранения от перегрева, приборы, использующие ТЭНы, оснащаются датчиками температуры и схемами управления током в цепи электрического питания;
- д) невысокая удельная мощность рассеивания тепла.

Нагревательные элементы нового поколения изготавливаются методом толсто пленочной технологии (ТП), которая широко используется в микроэлектронике при изготовлении гибридных электронных схем. Конструктивно толсто пленочный нагреватель представляет собой основание (металл с диэлектрическим покрытием, керамика, ситалл, стекло), на которое последовательно наносится через сетчатый трафарет резистивная паста и диэлектрическое защитное покрытие. Нанесенные слои подвергаются термообработке на воздухе при температурах 560 - 850 °С. Данная технология отличается простотой операции и доступностью технологического оборудования.

Конструктив ТНЭ позволяет более эффективно преобразовывать электрическую энергию в тепловую за счет направленного теплосъема (теплого потока).

Форм-фактор ТНЭ дает возможность создавать нагревательные элементы любой плоской формы в зависимости от ТЗ.

Увеличенная площадь теплосъема позволяет снизить температуру накала нагревателя, что существенно увеличивает срок его эксплуатации.

ТНЭ обладают позисторным эффектом, т.е. при нагреве ТНЭ их сопротивление растет, температура на поверхности повышается, а потребляемая мощность снижается.

ТНЭ излучают длинноволновый инфракрасный поток, который максимально соответствует физиологии человека.

Технические параметры нагревательных элементов (напряжение питания, мощность, рабочая температура) можно варьировать в широких диапазонах без изменения конструкции нагревателя, только путем изменения номинальной мощности резистивной пасты. На одной подложке можно создавать несколько электрических цепей с различными техническими параметрами.

Нагреватели обеспечивают равномерный нагрев по всей площади теплосъемника за счет оптимизации топологии рисунка резистора.

Нагреватели обладают способностью интенсивного, направленного теплового (инфракрасного) излучения, что позволяет создавать эффективные, компактные, мобильные, тепловые регистры, калориферы, конвекторы, сушилки, тепловые пушки, тепловые завесы, тепловентиляторы, инфракрасные тепловые обогреватели.

Прямая передача тепла от нагревательной пленки к подложке теплосъемника, благодаря очень низкой тепловой инерционности конструкции, обеспечивает быстрый выход нагревательного элемента на рабочую температуру. Данная особенность нагревателей открывает новые возможности для их специального использования.

Основными материалами резистивных композиций являются – токопроводящая фаза и стеклосвязующее. Легирующие добавки вводятся в составы для влияния на физико-химические процессы, протекающие во время термообработки композиций. Все используемые материалы предварительно измельчаются.

В процессе термообработки нанесенных на подложку материалов происходит:

- первая стадия организации токопроводящей структуры – в процессе удаления органического наполнителя;
- вторая стадия определяет положение каждой частицы в слое. Происходит плавление стекла.

С увеличением температуры обжига вязкость стекла уменьшается. Протекает процесс взаимодействия частиц токопроводящей фазы с кислородом, образуются нано частицы токопроводящей фазы;

- третья стадия – стадия фиксирования образовавшейся токопроводящей структуры в процессе кристаллизации стекла;
- четвертая стадия определяет адгезию к подложке и целостность резистивного слоя;
- охлаждение слоя.

Управление свойствами резистивных слоев осуществляется следующим образом (основные приемы):

- используя токопроводящие фазы с отличающимися электрофизическими свойствами;
- изменяя соотношение стекла и токопроводящей фазы в композициях;
- применяя порошки стекла и фазы различной дисперсности;
- варьируя температурно-временной режим термообработки (в разрешенном диапазоне, который задается свойствами стекла);
- используя легирующие добавки.

В стеклянной матрице пленки определенным образом расположены частицы токопроводящей фазы. Они могут:

- почти касаться друг друга;
- выстраиваться в цепочки;
- образовывать конгломераты из мелких частиц;
- располагаться почти равномерно по всему объему слоя.

Возможно сочетание нескольких структур в одном образце. В каждом из перечисленных случаев между частицами отсутствует прямой контакт. Образуются полупроводниковые или диэлектрические прослойки сложного состава.

В конечном итоге, резистивный слой представляет собой сложную гетерогенную неупорядоченную систему, содержащую области с металлическим характером проводимости и диэлектрические участки. Электропроводность в таких системах является суперпозицией металлического типа – в проводящей фазе и активационного – через прослойки между частицами. Прослойка играет роль потенциального барьера для носителей тока и во многом определяет преобладание одного из механизмов электропереноса. Ее состав и свойства формируются в процессе взаимодействия расплавленного стекла с оксидными пленками частиц токопроводящей фазы и легирования композиций.

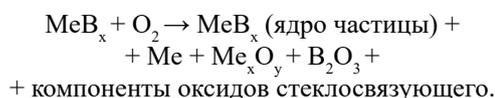
Величина средней толщины прослойки между частицами токопроводящей фазы в слое, оцененная в широком интервале сопротивлений, лежит в пределах $10 \div 150$ нанометров. Эти значения свиде-

тельствуют о том, что в реальной пленке на ряду с туннелированием и резонансным туннелированием присутствуют активационные механизмы переноса заряда.

Данная работа посвящена исследованию возможности регулирования электрофизическими свойствами резистивных толстых пленок за счет изменения параметров потенциального барьера между токопроводящими частицами.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования была выбрана металлокерамическая порошковая композиция, состоящая из частиц триникельборида и алюмоборо-силикатного стекла марки СЭ-3, применяемая при изготовлении низкоомных паст для толсто пленочных нагревательных элементов. В работе изготовление композиционных материалов осуществлялось с использованием технологических приемов порошковой металлургии и механосинтеза. Композиционный материал для изготовления толсто пленочного резистора готовили следующим образом: стеклосвязующее и триникельборид размалывали в отдельных халцедоновых барабанах в планетарной мельнице САНД-1 при ускорении размольных тел от 7 г до 12 г на протяжении от 60 до 3000 минут в среде изопропилового спирта. Размер полученных частиц порошков находился в пределах 1 – 10 мкм. Полученные частицы триникельборида и стеклосвязующее смешивали в расчетной пропорции и подвергали совместной обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице в течении $1 \div 15$ мин при ускорении размольных тел 24 г \div 48 г. В высокоэнергетической мельнице происходит не только уменьшение размера частиц, а и взаимодействие компонентов на атомарном уровне, с активацией химического взаимодействия, а также масоперенос контактирующих материалов. При этом частицы металлоподобного борида взаимодействуют с кислородом оксидов стеклосвязующего по реакции:



Образованный оксидный слой на поверхности металлоподобного борида выполняет защитную функцию для ядра частицы металлоподобного борида в условиях термообработки и эксплуатации резистивной пленки. В процессе обработки материала в высокоэнергетической мельнице образуются композиционные частицы, которые представляют собой сложную гетерогенную неупорядоченную систему с смешанным металлическим

и полупроводниковым типом электропроводности. Электропроводность и ТКС в таких системах зависят от соотношения металлического типа проводимости – это ядро частичек, полупроводникового – оксидная пленка на поверхности частиц металлоподобного борида и активационного – через диэлектрические прослойки, образованные стеклосвязующим. Состав и свойства прослоек формируются в процессе взаимодействия расплавленного стекла с оксидными пленками частиц металлоподобного борида.

Изменяя, как расстояние между частицами металлоподобного борида (за счет изменения соотношения борид-стекло, либо степени окисления частиц борида), так и химический состав прослойки на поверхности частиц токопроводящей фазы, мы можем изменять механизм электропереноса.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных физических параметров, который определяет форму потенциального барьера, влияющего на электроперенос и его свойства, является работа выхода проводника (токопроводящей фазы), диэлектрика (прослойки) и величина электронного сродства в стекле.

В рассматриваемых низкоомных композициях, на основе которых изготавливаются НЭ, электроперенос через прослойку осуществляется посредством носителей, инжектированных из токопроводящей фазы. Для оценки уровня инжекции электронов под влиянием контактной разности потенциалов на границе фаза – прослойка была рассмотрена модельная задача – сферическая частица токопроводящей фазы, окруженная стеклом, причем считаются известными контактная разность потенциалов U_K и диэлектрическая проницаемость стекла ϵ_r .

Пространственное распределение инжектированных в диэлектрик электронов $n(r)$ может быть определено в результате решения уравнения Пуассона

$$\Delta^2\varphi = -\frac{\rho}{\epsilon_r},$$

где φ – электростатический потенциал; $\rho = -e \cdot n$ – плотность заряда; n – концентрация инжектированных электронов.

Для выбранных композиций величина n , с учетом диффузионной добавки в контактную разность потенциалов составила $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Полученное в результате решения уравнения Пуассона распределение концентрации инжектированных в прослойку электронов было использовано для оценки их средней подвижности (μ_{ep}). Структура резистора для расчета была представлена сово-

купностью структурных фрагментов «частица-прослойка-частица».

Для низкоомных резисторов величина μ_{ep} составила $10 - 20 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, что соответствует переносу электронов по делокализованным состояниям. С увеличением электросопротивления пленок подвижность уменьшается, смещаясь к значениям, характерным для переноса по локализованным состояниям, $-10^{-1} - 10^{-2} \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$.

Проведенные расчеты позволили оценить энергетическое распределение электронных состояний в прослойке между частицами токопроводящей фазы, в соответствии с искривлением зон на границах под влиянием контактной разности потенциалов.

В низкоомных композициях большая контактная разность потенциалов и малая толщина прослойки обеспечивают инжекцию носителей в зону проводимости, ТКС положителен, и близок к ТКС материала токопроводящей фазы.

Подтверждением основного влияния свойств материала токопроводящей фазы на свойства низкоомных резистивных пленок на их основе служат их близкие значения: температурного коэффициента электросопротивления (ТКС), коэффициентов Холла и термо-э.д.с., что объясняется наличием зонных мостиков между частицами. Хорошая электрическая связь между частицами обуславливает преобладание индуктивного сопротивления над емкостным в области высоких частот.

Низкоомные резистивные композиции позволили создать нагревательные элементы с металлическим типом проводимости и положительным ТКС, близким к ТКС металлоподобной токопроводящей фазы и, как следствие, чувствительные к изменениям окружающей среды.

С увеличением температуры электросопротивление НЭ увеличивается, что приводит к уменьшению тока и потребляемой энергии. В случае уменьшения температуры НЭ за счет контакта с теплоприемником его сопротивление уменьшится, а электрическая мощность возрастает, пока не установится тепловой баланс между ними.

При создании НЭ учитываются условия эксплуатации и особенности конструкций, что позволяет избежать его разрушения до установления баланса, особенно в условиях отсутствия теплосъема.

Использование разных по составу металлоподобных боридов, целенаправленное создание необходимого химического состава и толщины сложной оксидной оболочки на поверхности частиц металлоподобного борида, изменение соотношения компонентов в резистивной композиции позволяет изготавливать материалы для толстопленочных резисторов с необходимым электросопротивлением и ТКС, которые используются в производстве пло-

ских металлокерамических электронагревательных элементов.

Использование сложных по составу композиционных токопроводящих материалов позволит создать резистивные композиции с удельным поверхностным электросопротивлением в диапазоне от $0,01 \text{ Ом/}\square$ до $50 \text{ Ом/}\square$ и ТКС от $+1,5 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ до $-1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/}^\circ\text{C}$.

На рисунках 1 – 4 представлены зависимости удельного поверхностного электросопротивления и ТКС резистивных пленок от некоторых технологических приемов подготовки материалов и соотношения составляющих композиций.

На рис. 5 и в таблице 1 приведены результаты сравнительных испытаний толстопленочных НЭ с

серийными ТЭНами в составе промышленной кухонной конфорки.

Выводы

Получение композиционных частиц токопроводящей фазы в процессе подготовки и термообработки материалов позволяет целенаправленно менять свойства наноразмерной прослойки между этими частицами, что приводит к возможности создания группы материалов и нагревательных элементов на их основе с комплексом новых свойств. Разработана технология изготовления нагревательных элементов для напряжений питания от 1,5 до 750 В, мощностью от

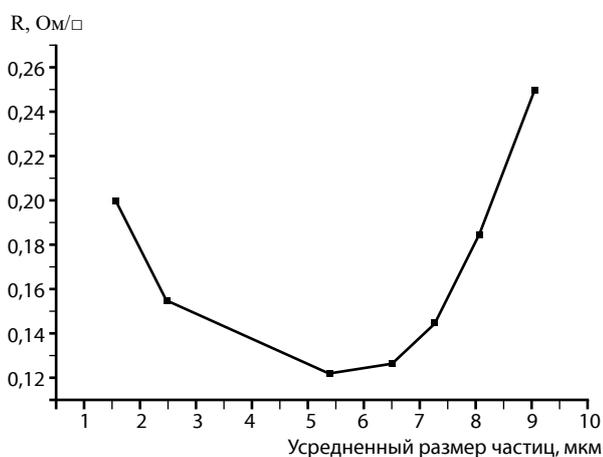


Рис. 1. Зависимость удельного поверхностного сопротивления пленок, термообработанных при оптимальных технологических режимах, от усредненного размера композиционных частиц Ni_3B

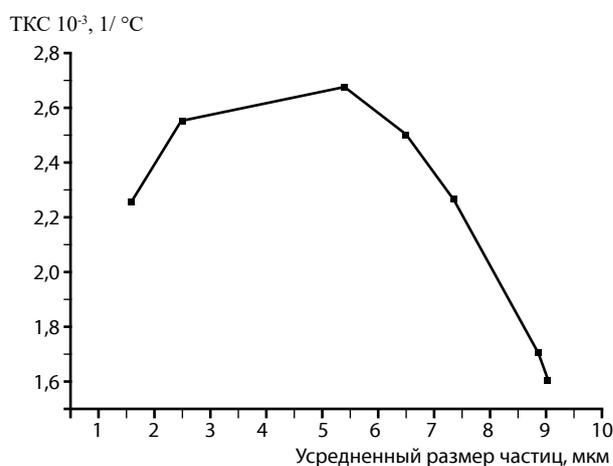


Рис. 2. Зависимость ТКС пленки от усредненного размера композиционных частиц Ni_3B
Усредненный размер частиц Ni_3B : 1 – 9,04 мкм; 2 – 7,35 мкм; 3 – 5,37 мкм; 4 – 2,47 мкм; 5 – 1,55 мкм.

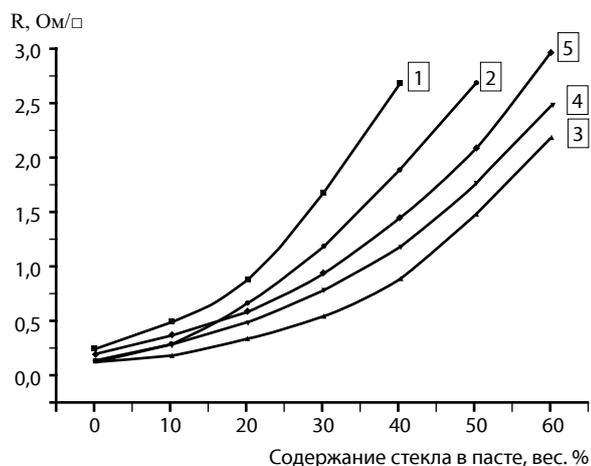


Рис. 3. Зависимость удельного поверхностного сопротивления пленки от содержания стекла в пасте

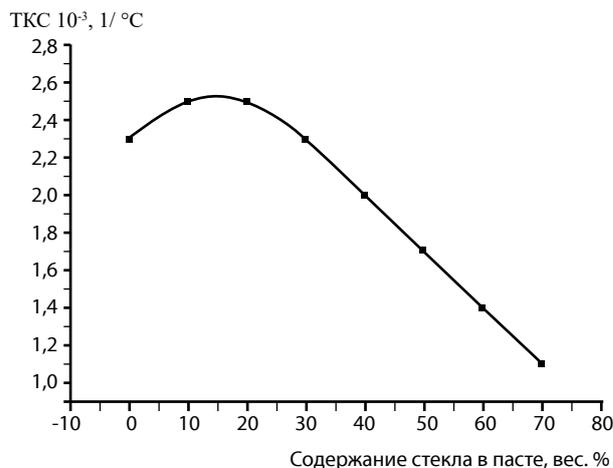


Рис. 4. Зависимость ТКС от содержания стекла в пасте

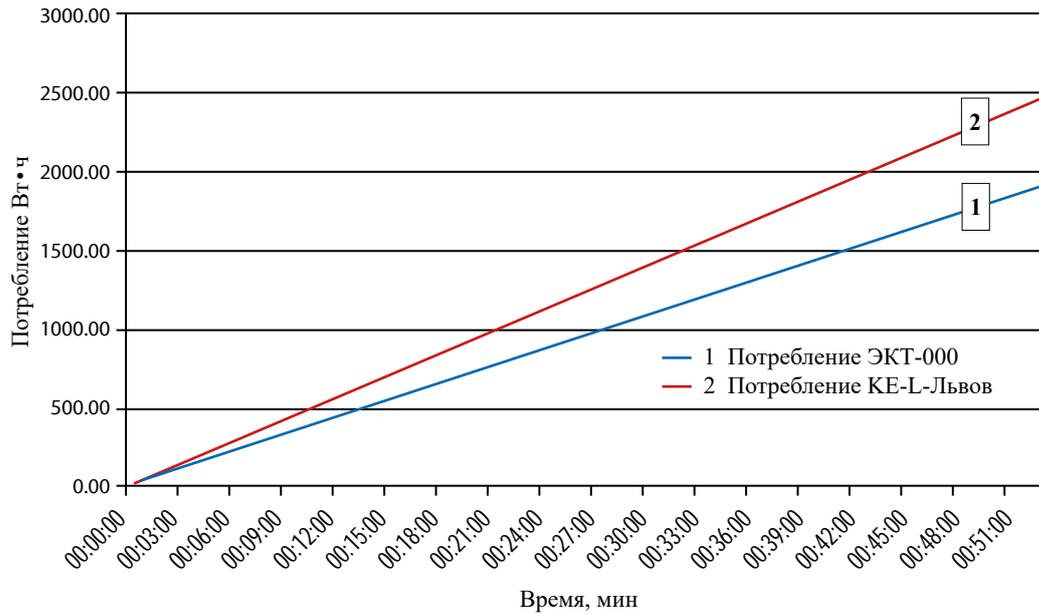


Рис. 5. Диаграмма электрического потребления промышленной конфорки

Таблица 1.

Потребление электроконфорок

Конфорка	Потребление, Вт·ч
ЭКТ-000 Сталь с толстоленочными нагревательными элементами	1783,90
КЕ – L – Львов с ТЭН	2300,40

нескольких Вт до 10 кВт, удельной мощностью рассеяния тепла до 50 Вт/см² и поверхностью тепловыделения от квадратного миллиметра до размеров, которые определяет технологическое оборудование.

Особенности конструкции НЭ и малые потери тепла при передаче тепловой энергии к рабочей поверхности позволили снизить потребление электроэнергии в ряде изделий до 30 %.

References

1. Мотт, Н., Дэвис, Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – М.: Мир. – 1982. – 663 с.
2. Марк, П., Ламперт, М. Инжекционные токи в твердых телах. – М.: Мир. – 1973. – 400 с.
3. Эфрос, А.Л. Физика и геометрия беспорядка. – М.: Наука. – 1982. – 175 с.
4. Джонс, В.Д. Прессование и спекание. – М.: Мир. – 1965. – 403 с.