

З.А. Дурягіна, В.Я. Підкова, С.О. Ольшевська, А.П. Оксенюк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра прикладного матеріалознавства та обробки матеріалів

ВИКОРИСТАННЯ МЕТОДУ СУБЛІМАЦІЇ ДЛЯ ОТРИМАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПЛІВОК Al_2O_3 НА СТАЛІ 40X13

© Дурягіна З.А., Підкова В.Я., Ольшевська С.О., Оксенюк А.П., 2013

Використовуючи явище сублімації і подальше доокиснення на повітрі, на сталі 40X13 одержано плівки оксиду алюмінію. Розмір часточок порошку становив 50 мкм. Для синтезування оксидної плівки використано випаровувачі з Мо і W, на які осаджувалися плівки і дозатор для термічного випаровування. У разі швидкої подачі порошку на випаровувач оксид алюмінію спікався і випаровування відбувалося практично з тигля Al_2O_3 .

Using phenomenon of sublimation and subsequent oxidation on air on the steel 40X13 received film aluminum oxide. The particle size of powder was 50 microns. To synthesize oxide film used evaporators with Mo and W where occurred depositing of films and proportioner for thermal evaporation. At fast feed of powder on evaporator, aluminium oxide sintered and evaporation occurred practically from crucible of Al_2O_3 .

Стан проблеми, аналіз останніх досліджень і публікацій. Діелектричні плівки можна умовно поділити на дві великі групи. До першої групи належать плівки з високою діелектричною проникливістю ($\epsilon > 20$) і низькою електричною міцністю ($E_{кр} = 10^6$ В/см). Це титанати та цирконати барію, титанати та цирконати свинцю тощо. До другої групи належать плівки з низькою діелектричною проникливістю ($\epsilon \leq 10$) і високою електричною міцністю ($E_{кр} > 2 \times 10^6$ В/см). Це оксид алюмінію, діоксид кремнію, оксинітриди кремнію і алюмінію.

Сьогодні найпоширенішими методами отримання діелектричних плівок є: резистивне випаровування у вакуумі та іонно-плазмові методи (ВЧ-катодний та ВЧ-анодний). Можливості першого методу обмежені через високу температуру випаровування більшості оксидів. Зокрема, для оксиду алюмінію температура плавлення становить 2030°C , а температура, при якій тиск парів становить 10^{-2} мм рт. ст. (початок випаровування) становить 1800°C . ВЧ-магнетронний (реактивний) метод дозволяє отримати практично будь-які діелектричні плівки: оксиди, нітриди, оксинітриди тощо. Основним недоліком плівок отриманих ВЧ-катодним та ВЧ-магнетронним методами є виникнення великих механічних напружень, що призводить до різкого спаду електричної міцності. Це стосується тонких плівок розміром 250 – 800 нм [2].

Оксидні плівки становлять інтерес для ізоляції провідників струму. При цьому діелектричні властивості покриттів складаються з високої діелектричної постійної матеріалу бар'єрного шару Al_2O_3 ($\epsilon = 12,0 - 13,0$) і діелектричної постійної повітря струму ($\epsilon=1$), що заповнює пори. У результаті для пористої плівки $\epsilon = 7,4 - 7,3$.

Визначення показників діелектричних властивостей здійснюється на основі вимірювань потенціалів пробою і електроопору плівок. Якщо врахувати залежність потенціалу пробою від товщини оксидної плівки, то для того, щоб плівка витримала 1000 В її товщина повинна бути порядку 40 мк, а для 2000 В – 70–80 мк відповідно. У зв'язку з цим виникла потреба в отриманні товстих діелектричних плівок оксидів металів, зокрема Al_2O_3 .

Такі плівки оксиду алюмінію можна отримати двома методами: окисдуванням алюмінію в електролітах (електрохімічне окисдування) або методом трафаретного друку. Різновидом електролітичного окисдування є плазмо-електролітичне анодування. За допомогою цього методу отримується плівка товщиною 280 мкм, а пробивне напруження при цьому становить 4300 В [5]. Завдяки високим значенням пробивного напруження і стабільності електрофізичних параметрів ці оксиди використовують як ізоляційні у високовольтних і прицевійних конденсаторах.

Функціональні шари товстоплівкових нагрівних елементів, що виготовлені методом трафаретного друку, формуються шляхом почергового нанесення на сталю підкладку (40X13) скловмісних паст та їх спікання у конвеєрних печах. При багаторазовому спіканні заготовки під кожним наступним шаром залишаються приховані пустоти, в результаті чого можливий пробій ізоляційного шару та вихід з ладу готового виробу [7]. Під час термоциклювання відбувається деформація виробу, його поверхня відстає від радіатора (розсіювача тепла), в результаті чого порушуються теплообмінні процеси. Це може спричинити розтріскування одного з функціональних шарів, що призводить до виходу з ладу електронагрівача. Окрім того, процес виробництва за цим методом є достатньо трудомістким та дорогим.

Появі товстоплівкової технології передував той факт, що для отримання товстих плівок (резистивних, діелектричних) відомими методами напилення неможливо отримати бездефектні плівки товщиною більше 1 мкм. Процес виглядає так: чим більша товщина плівки, тим вища її дефектність. Зокрема, плівки з оксиду алюмінію отримані анодуванням або напиленням мають велику кількість дефектів (пор), які шунтують оксидний шар, у результаті чого змінюються електрофізичні параметри плівки (пробивний потенціал, діелектрична проникливість тощо). Ці пори можливо залікувати, просочивши їх силікатними чи органічними розчинами. Цих недоліків не мають товсті плівки на основі паст із склоподібними наповнювачами. Переконаливим доказом цьому є той факт, що для з'єднання екрана телескопа з конусом використовують сіталоцемент СУ-90, який кристалізується при 450 °С і утворює безпористі з'єднання, оскільки електронно-променева трубка зберігає вакуум протягом десятиліть.

На початку 90-х років ХХ ст. в побутовій техніці почали використовувати плоскі нагрівні елементи (ПНЕ) на заміну трубчастих електронагрівачів (ТЕН). Поштовхом для цього стали успішні розробки металодіелектричних підкладок при виготовленні гібридних інтегральних схем у мікроелектроніці. На відмінну від ТЕН, ПНЕ особливо ефективні під час контактної передачі тепла до об'єкта нагрівання. Плоский резистивний шар нагрівача через тонкий захисний шар ізолятора може передавати теплову енергію об'єкту, що нагрівається з низьким тепловим опором. При цьому температура плоского нагрівача лише за декілька хвилин досягає заданого значення, а коефіцієнт корисної дії нагрівачів, виготовлених з використанням плівкових технологій, на 20–50 % перевищує продуктивність ТЕНів [8].

Для виготовлення ПНЕ традиційно використовують багатокомпонентні склоемалі, резистивні та діелектричні пасту. Готовий виріб отримують шляхом почергового спікання діелектричного (товщиною 80–120 мкм), резистивного (товщиною 50–90 мкм) та захисного (товщиною 40–60 мкм) шарів у конвеєрних печах [9]. Ця технологія, окрім переваг, пов'язаних з простотою технологічного процесу виготовлення ПНЕ та швидким налагодженням масового виробництва, має і істотні недоліки. Вони пов'язані з різницею коефіцієнтів теплопровідності скла і металу, а швидке нагрівання резистора супроводжує істотний градієнт температур захисного, ізоляційного шару і матеріалу підкладки. На межі поділу системи «скло-метал» виникають термомеханічні напруження, що під час нагрівання можуть зумовлювати утворення тріщин. Ще небезпечнішим є нерівномірне охолодження окремих елементів ПНЕ, при цьому виникають напруження розтягування, що

призводить до розтріскування та короблення виробу [9]. У результаті багаторазового спікання під час виготовлення ПНЕ відбувається його прогин, що зумовлює труднощі під час монтування та значно понижує ККД. Варто відзначити, що діелектричні та резистивні пасти, які традиційно використовуються для виготовлення ПНЕ, мають високу вартість через дефіцитність складників та трудомісткість виготовлення. Усі ці моменти спонукають до пошуку шляхів вирішення цих проблем та використання альтернативних технологій для виготовлення ПНЕ.

Зазначимо, що плоскі електронагрівачі не потребують додаткових установок (паливних баків, приладів для спалювання палива тощо). Проте перші плоскі нагрівачі були доволі об'ємними, мали велику вагу, а їх нагрівання здійснювали дуже нерівномірно. У побутових електронагрівних приладах з окремими елементами (трубчаті або відкриті електронагрівачі з дротом опору) важко забезпечити рівномірність температури робочої зони. Такі нагрівні елементи не відповідають всім вимогам техніки безпеки [6].

На відміну від ТЕН, плоскі нагрівачі особливо вигідні у разі контактної передачі тепла до об'єкта нагрівання. Досвід виготовлення високотемпературних резистивних і діелектричних паст, а також відпрацьована технологія ізоляції металу методом електрохімічного оксидування і трафаретного друку на підкладках великого розміру створюють основу для розроблення конструкції плоских нагрівачів для побутових і промислових цілей.

Вартість ПН співвимірна з вартістю трубчастих нагрівачів, а відносна простота технологічних процесів виготовлення ПН, можливість використання групових методів під час електрохімічного оксидування і трафаретного друку компенсують доволі високу вартість витратних матеріалів.

Формулювання мети дослідження. Мета роботи – створити спосіб отримання діелектричної плівки Al_2O_3 стабільного хімічного складу, яка б мала високе значення діелектричної міцності, що дасть можливість використовувати їх для виготовлення діелектричних покриттів на нагрівних елементах.

Викладення основного матеріалу дослідження. Відомі різні методи інженерії поверхні для синтезування поверхневих шарів різного функціонального призначення [1]. Останнім часом діелектричні шари на твердотільних підкладках одержують методами іонно-променевих технологій. У роботі [2] розглядається можливість використання методу сублімації для отримання плівки Al_2O_3 .

Зокрема одним із найкращих методів випаровування тугоплавких оксидів є нагрівання електронним пучком, що перевищує температуру плавлення, змінюючи стехіометричний склад поверхневих шарів. Цим методом були отримані плівки MgO , BeO , Al_2O_3 , SiO_2 [2]. Однак з практики термічного випаровування відомо, що для інтенсивного випаровування необхідно підтримувати тиск випаровуваної речовини близько 10^{-2} мм.рт.ст., що для багатьох металів досягається за температур, нижчих від температури плавлення, коли відбувається випаровування з твердого стану. Цей метод відомий як методика сублімації [2]. До прикладу хром (Cr), температура плавлення якого становить $1600\text{ }^\circ\text{C}$, випаровується (сублімує) при $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Під час термічного випаровування металів основним видом частинок у газовій фазі являються поодинокі атоми і лише невелику частку (менше 0,1 %) становлять двоатомні молекули [2]. Процес випаровування сполук супроводжується дисоціацією молекул. Для випаровування більшості оксидів необхідно їх нагрівати до температур, що не перевищують $1500\text{ }^\circ\text{C}$. У роботі [3] була показана можливість випаровування оксиду алюмінію Al_2O_3 із вольфрамового чи молібденового тигля при температурі $1850\text{ }^\circ\text{C}$, тобто методом сублімації, оскільки температура плавлення Al_2O_3 становить $2030\text{ }^\circ\text{C}$. У роботі [4] показано, що плівки Al_2O_3 , синтезовані із вольфрамового тигля, мають невеликий дефіцит кисню під час дисоціації, про що свідчить рівень парціального тиску, який за температури $1780\text{ }^\circ\text{C}$ становить $P_{O_2}=1,5\cdot 10^{-18}$ мм.рт.ст. Ці міркування взято нами за основу під час формування діелектричної плівки Al_2O_3 методом термічного випаровування за допомогою дозаторного пристрою.

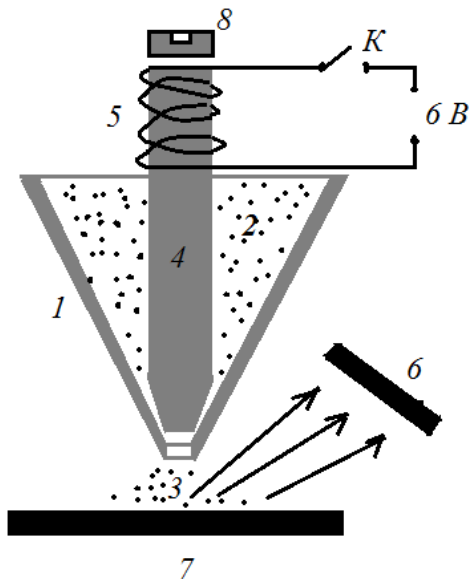


Рис. 1. Конструкція дозатора для термічного випаровування:

- 1 – бункер; 2 – порошок Al_2O_3 ; 3 – отвір;
 4 – стержень; 5 – катушка; 6 – підкладка;
 7 – випаровувач; 8 – гайка

Частинки порошку Al_2O_3 , розміром 50 мкм відбиралися ситовим аналізом. Випаровування на підкладку зі сталі 40X13 проводилося дискретним методом з молібденового і вольфрамового випаровувача. [3]. Для цього був виготовлений пристрій, показаний на рис. 1. У бункер 1 засипався порошок Al_2O_3 . Подавання порошку виглядало так. Ключ «К» замикався з частотою 1 Гц, а отвір 3 відкривався при такій же частоті і на випаровувач 7 подавалася відповідна порція порошку залежно від підняття стержня 4, висота підняття якого регулювалась гайкою 8.

Температура випаровування становила близько 1900 °С. За цієї температури відбувалася сублімація Al_2O_3 . Осадження плівок відбувалося на металічну підкладку 6. У разі швидкої подачі порошку на випаровувач оксид алюмінію спікався і випаровування відбувалося практично з тигля Al_2O_3 .

Отже, можна вважати, що в подальшому випаровування відбувалося із спеченого порошку Al_2O_3 . При цьому опір плівки Al_2O_3 становив

порядку $2 \cdot 10^{10}$ Ом. Подальше нагрівання плівок оксиду алюмінію на повітрі до температури 600 – 700 °С сприяло зростанню їх опору до 10^{12} Ом в результаті доокиснення.

Висновки. У роботі показано, що метод термічного випаровування є ефективним для синтезування плівок оксиду алюмінію на підкладку зі сталі 40X13. Доокиснення в результаті нагрівання їх на повітрі до температури 600 – 700 °С дало змогу отримати діелектричні плівки Al_2O_3 стабільного хімічного складу з високим значенням діелектричної міцності.

1. Дурягіна З.А. Фізика та хімія поверхні. Монографія. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2009. – 208 с. 2. Л. Майсел, Р. Гленча. Технологія тонких плінок: Справочник / под ред. М.И. Элинсана, Г.Г. Смолка, – М.: Соврауно, 1977. – Т. 1. – 644 с. 3. С. Дешмон. Научные основы вакуумной техники. – М.: Мир, 1964. 4. Холлэнд Л. Нанесение тонких плінок в вакууме. – М.: Госэнергиздат, 1963. 5. Аверьянов Справочник по анодуванню. – С. 126–137. 6. Плоский електронагревательный элемент: заявка 2261976 Япония, МКИ H05B 3/14, H05 B 3/201/Эмида Каууюми, Фудзихара Хирохино. – № 63213177; опубл. 1.3.90 // Кокай Топпе кохо. Сер.7(1). – 1990. – 21. – С. 441–443. 7. Дурягіна З.А., Беспалов С.А. Дослідження діелектричних шарів на конструкційних матеріалах, сформованих гібридною іонно–плазмовою розрядною системою. 8. Тельминов А.И. Проблемы создания металлодиэлектрических подложек с высокой плоскостностью // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1993. – № 3–4. – С. 13–14. 9. Гроссман Б.С. Толстопленочные плоские нагреватели // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 1992. – № 4, вып. 1.