

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СТЕКОЛ ЛИТИЙМЕТАФОСФАТНОЙ СИСТЕМЫ

А.А. Зангинян¹, М.А. Погосян²

¹*Институт общей и неорганической химии НАН РА*

²*Российско-Армянский (Славянский) университет*

Представлены результаты исследования области стеклообразования системы NaF – Al₂O₃ – LiPO₃ и некоторых важных свойств стекол этой системы для создания диэлектрического покрытия на подложке из алюминия и его сплавов. Определены температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура начала деформации, плотность, мольный объем и химическая устойчивость стекол по разрезу с постоянным молекулярным соотношением Al₂O₃/NaF = 30/70, что наиболее оптимально для решения поставленной задачи. Проведены дериватографические и рентгенофазовые исследования наиболее интересных составов стекол. В результате разработан состав стекла с высоким значением ТКЛР и химической устойчивости, который образует хорошее диэлектрическое покрытие на алюминии и его сплавах.

Ключевые слова: область стеклообразования, плотность, мольный объем, тепловое расширение, химическая устойчивость, алюминий, диэлектрическое покрытие.

Введение. Металлические подложки с диэлектрическим покрытием применяют в целях получения высокой теплопроводности для создания малогабаритных нагревательных элементов и нанесения на них тонкопленочных интегральных микроструктур. Однако сложность изготовления такой конструкции состоит в том, что достаточно трудно получить изоляционный слой, сочетающийся по значению ТКЛР с металлом самой подложки [1].

Металлы имеют несравненно более высокие значения ТКЛР по сравнению со стеклами и стеклокерамическими материалами. Например, таким металлом может быть алюминий. Благодаря своим замечательным свойствам (малый удельный вес, высокие пластические и коррозионные свойства, высокие тепло- и электропроводность, высокая отражательная способность) и широкой доступности, алюминий и его сплавы находят применение почти во всех отраслях промышленности (авиационной, машиностроительной, электронной, электротехнической, строительной, химической, автомобильной и т.д.). Однако ТКЛР алюминия и его сплавов находится в пределах $(220...250) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ и

выше, и подобрать соответствующее стекло и стеклокерамическое покрытие весьма проблематично. Кроме того, алюминий и его сплавы имеют специфические свойства, затрудняющие их спайку со стеклами (например, высокая чувствительность структуры сплавов к термической обработке, газонасыщенность и т.д.).

Сплавы на основе алюминия содержат в растворенном состоянии много водорода. Например, в сплаве АМГ6 содержание водорода в среднем доходит до $0,55 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ [2]. Наличие водорода является одним из наиболее неприятных факторов при спайке сплавов со стеклом или при эмалировании. Водород выделяется в процессе спайки, и спай получается “пузырным”.

Таким образом, основная проблема заключается в разработке состава стекла или стеклокерамического материала с высоким значением ТКЛР.

Целью данной работы является разработка состава стеклокерамического покрытия для алюминиевой подложки. Решение этой задачи весьма перспективно, поскольку позволит расширить область применения алюминия в микроэлектронике.

Известно ограниченное число работ [3, 4], где предлагаются стекла силикатных и вольфраматных систем для этой цели. Широко применяется эмалирование алюминия и его сплавов. Анализ имеющихся малочисленных работ показывает, что наиболее подходящим при разработке покрытий для алюминия и его сплавов являются щелочные фторфосфатные стеклообразующие системы. Нами в качестве основы выбрана стеклообразующая система $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiPO}_3$, которая мало изучена и, по нашему мнению, лучше подходит для решения поставленной задачи.

Методы исследования. В работе использованы следующие методики исследования. Область стеклообразования определялась путем отливки расплавов с температурой $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ на холодную металлическую плиту. В качестве варочных сосудов служили стеклоуглеродистые тигли. Время выдержки расплавов при максимальной температуре составляло $15 \dots 20 \text{ мин}$. В качестве сырьевых материалов использовались промышленные реактивы марок “ч”, “хч” и “осч”.

Плотность стекол (d) определялась гидростатическим взвешиванием монолитных образцов в дистиллированной воде.

Молярный объем стекол рассчитывался по формуле

$$V_{\text{ст.}} = (\sum M_i \cdot \gamma_i) / d \text{ (см}^3/\text{моль)},$$

где M_i - молекулярный вес компонентов, входящих в состав стекол; γ_i - содержание этих компонентов в стекле в молярных долях; d - плотность, $\text{г}/\text{см}^3$.

ТКЛР измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-4А.

Воспроизводимость результатов ТКЛР в интервале 20...300 °С составляла $\pm(5...7) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, а воспроизводимость дилатометрической температуры начала деформации ($t_{нд}$) – $\pm 7...10 \text{ }^\circ\text{C}$.

Химическую стойкость стекол определяли методом порошка путем определения процента потерь веса гранул образца после кипячения в дистиллированной воде в течение часа.

Дериватографические исследования проводились на дериватографе марки Q-1500. Навеска образцов составила 700...1000 мг, скорость нагрева -10...15 °С/мин до температур 800...850°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) закристаллизованных образцов стекол был проведен с использованием дифрактометра ДРОН-1,5 при комнатной температуре. Использовалось медное излучение ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$), отфильтрованное через Ni – фильтр. Скорость счетчика составляла 2°/мин.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рис. 1 представлена область стеклообразования в системе NaF – Al₂O₃ – LiPO₃. Как видно, в двухкомпонентных системах NaF – LiPO₃ и Al₂O₃ – LiPO₃ области стеклообразования ограничены содержанием NaF и Al₂O₃ 52 и 10 мол.% соответственно. В трехкомпонентной системе при совместном введении NaF и Al₂O₃ удается в принятых условиях варки стекол ввести до 15 мол.% Al₂O₃. Малое количество концентрации Al₂O₃, вероятно, связано с его высокой тугоплавкостью, о чем свидетельствуют исследования, результаты которых опубликованы в работах [5, 6].

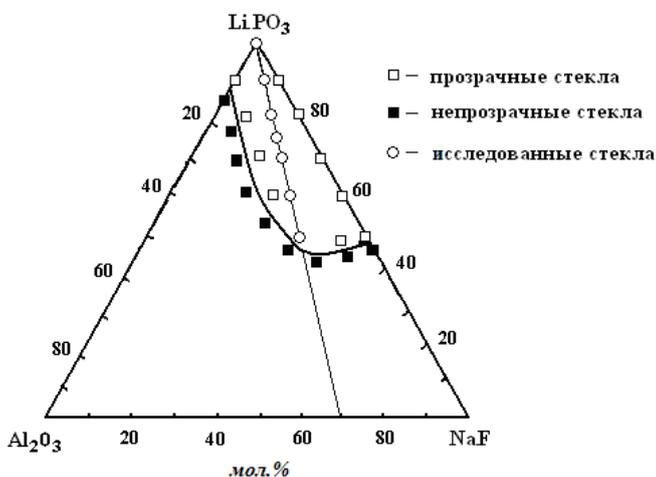


Рис. 1. Область стеклообразования в системе NaF – Al₂O₃ – LiPO₃

Визуальное исследование устойчивости стекол к кристаллизации при определении стеклообразования показало, что менее чувствительны к

кристаллизации стекла разреза с постоянным молекулярным соотношением $Al_2O_3/NaF = 30/70$. Стекла этого разреза нами были приняты как основные для дальнейших исследований.

На рис. 2 представлены изменения ТКЛР стекол вышеуказанного разреза.

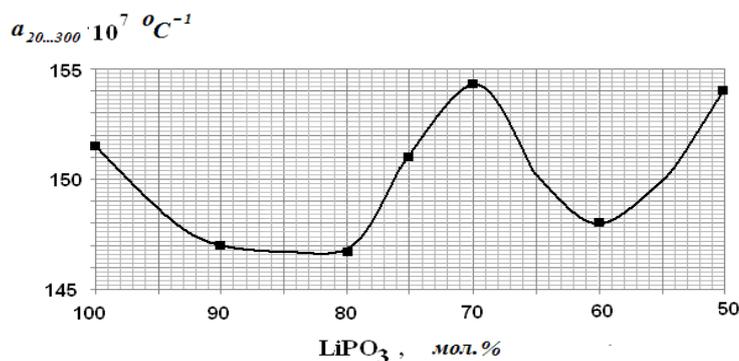


Рис. 2. Изменение ТКЛР стекол системы $NaF-Al_2O_3-LiPO_3$ по разрезу с постоянным молекулярным соотношением $Al_2O_3/NaF = 30/70$

Как видно, стекло на основе чистого метафосфата лития имеет ТКЛР $151,5 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Введение и постепенное увеличение концентраций Al_2O_3 и NaF при молекулярном соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$ до 20 мол. % приводит к понижению ТКЛР до $148 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Это можно объяснить различным влиянием Al_2O_3 и NaF на структуру фосфатной матрицы. Как известно из приведенной выше литературы, введение NaF приводит к образованию концевых фосфатных группировок $P-O-Na$ и $P-O-F$, которые укорачивают непрерывные фосфатные цепи, что должно было привести к увеличению интенсивности групповых тепловых колебаний возникающих концевых группировок и, соответственно, увеличению значения ТКЛР. Однако этого не происходит, и наоборот, несколько уменьшается ТКЛР, по всей вероятности, обратным действием ионов алюминия, которые не разрывают, а сшивают более короткие цепи. Равновесное действие этих двух компонентов в указанных пределах их соотношения приводит к картине, которая наблюдается на рис. 2.

Дальнейшее увеличение концентраций Al_2O_3 и NaF приводит сначала к увеличению ТКЛР до 152,5 единиц, потом к его снижению до величины $147,5 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ при концентрации $Al_2O_3 + NaF = 40 \text{ мол. \%}$. При увеличении концентраций $Al_2O_3 + NaF$ до 50 мол. % значение ТКЛР снова увеличивается и принимает величину $154 \cdot 10^7 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

На рис. 3 представлены изменения температур начала деформации для стекол указанного разреза, полученные из кривых термического расширения.

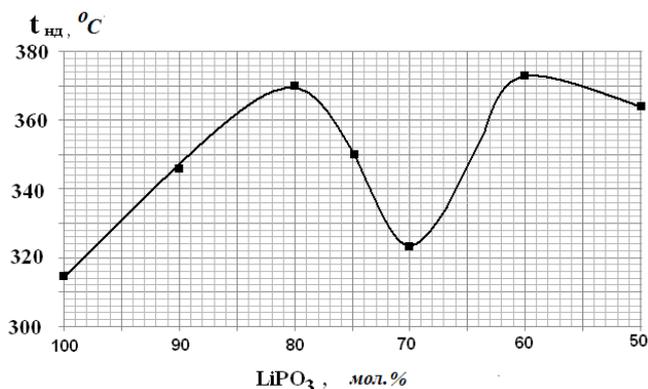


Рис. 3. Изменение температур начала деформации стекол системы $\text{NaF-Al}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ по разрезу с постоянным молекулярным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 30/70$

Как видно, закономерность изменения сохраняется, только в обратном порядке (сначала температура деформации увеличивается, потом уменьшается, далее снова увеличивается), что вполне согласуется с характером изменения ТКЛР стекол.

На рис. 4 представлено изменение плотности, а на рис. 5 – изменение мольного объема стекол.

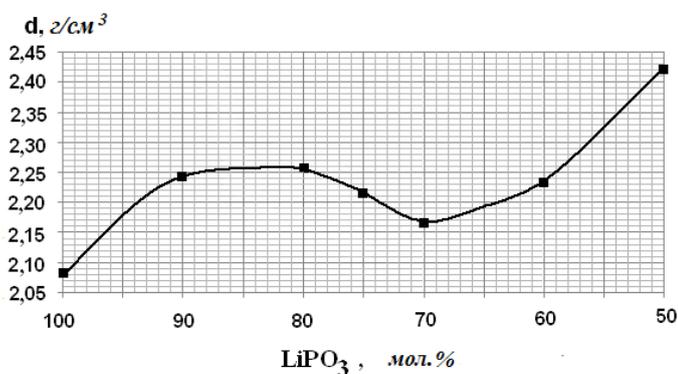


Рис. 4. Изменение плотности стекол системы $\text{NaF-Al}_2\text{O}_3\text{-LiPO}_3$ по разрезу с постоянным молекулярным соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 30/70$

Как видно, закономерности, наблюдаемые на кривых ТКЛР и температуры начала деформации, сохраняются. Сначала до содержания Al_2O_3 и NaF при молекулярном соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 30/70$ до 20 мол.% плотность стекол возрастает. Соответственно, в этом диапазоне концентраций происходит уменьшение мольного объема стекол. Это вполне согласуется с характером

изменения ТКЛР и температуры начала деформации, что связано с разрыхляющим действием введённого NaF и уплотняющим противодействием Al_2O_3 . В результате происходит более плотная упаковка структурных элементов, соответственно плотность увеличивается, а мольный объем уменьшается. Сказанное подтверждается и тем, что хотя мы заменяем более тяжелый компонент $LiPO_3$ с молекулярной массой 86 единиц на компоненты Al_2O_3+NaF с молекулярным соотношением $Al_2O_3/NaF = 30/70$, имеющие молекулярную массу 60,3 единицы, что значительно меньше массы $LiPO_3$, однако плотность вместо того, чтобы уменьшаться, наоборот, увеличивается.

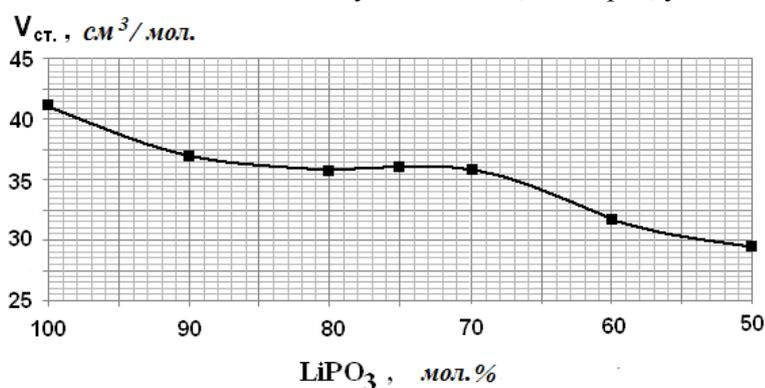


Рис. 5. Изменение мольного объема стекол системы $NaF-Al_2O_3-LiPO_3$ по разрезу с постоянным молекулярным соотношением $Al_2O_3/NaF = 30/70$

В последующем при увеличении концентрации Al_2O_3+NaF от 20 до 30 мол.% плотность уменьшается, а мольный объем почти остается постоянным. Этот факт, вероятно, можно объяснить тем, что плотность упаковки структурных элементов не увеличивается, однако поскольку более тяжелый компонент $LiPO_3$ заменяется более легкой композицией Al_2O_3+NaF , то происходит уменьшение плотности. В этом случае решающим становится суммарный аддитивный вклад компонентов Al_2O_3+NaF в изменение плотности стекол. Здесь не без оснований можно предположить, что такое поведение свойств стекол (ТКЛР, $t_{нд}$, плотность, мольный объем) при содержании $Al_2O_3+NaF = 30$ мол.%, вероятно, связано с появлением в стекле структурных мотивов, повторяющих структуру кристаллических фаз аналогичного химического состава.

В дальнейшем с увеличением суммарного содержания Al_2O_3+NaF при молекулярном их соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$ с 30 до 50 мол.% плотность продолжает увеличиваться, а мольный объем уменьшается. То есть продолжается уплотнение структурного строения стекла вопреки замене более тяжелого компонента на более легкие.

Для выяснения некоторого несоответствия изменений плотности и мольного объема стекол с изменением ТКЛР и температуры начала деформации нами были продолжены исследования с использованием дериватографических и рентгенографических методов.

На рис. 6 представлена кривая дериватографического анализа (ДТА) стекла с содержанием $Al_2O_3 + NaF - 30 \text{ мол.}\%$ при молекулярном их соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$.

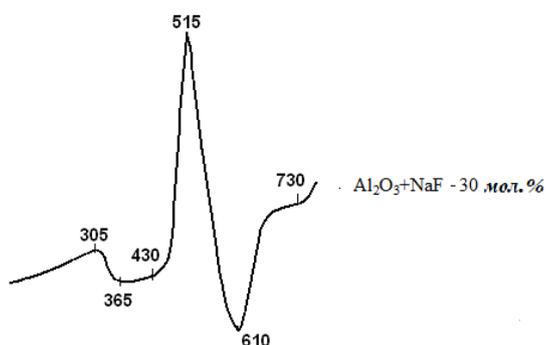


Рис. 6. Кривая ДТА стекла с содержанием Al_2O_3+NaF 30 мол.% при молекулярном их соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$

Максимум при температуре 305 °C соответствует дериватографической температуре стеклования. Далее имеется неглубокая эндотермическая яма с двумя характеристическими температурами при 365 и 430 °C, соответствующими дериватографическим температурам начала деформаций. Такой вид эндотермического минимума может свидетельствовать о ликвационном характере данного состава стекла [7].

Далее на кривой ДТА стекла с содержанием $Al_2O_3+NaF - 30 \text{ мол.}\%$ наблюдается экзотермический максимум при температуре 515 °C, что свидетельствует о кристаллизации фазы, которая далее расплавляется при температуре 610 °C (на кривой ДТА эндотермический эффект).

Для выяснения состава выделяющейся кристаллической фазы стекло в количестве 2...3 г было измельчено и просеяно через сито с размером отверстий 40 мкм, после чего подвергнуто термообработке в муфельной печи при температуре 515 °C в течение 3-х часов. Далее полученный спекшийся материал снова был измельчен и исследован методом РФА. Рентгенограмма полученного образца представлена на рис. 7.

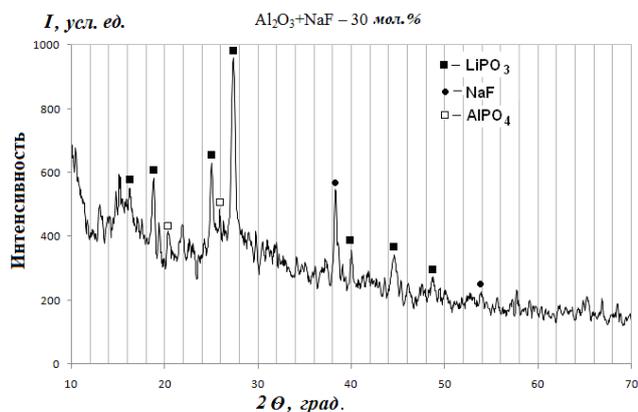


Рис. 7. Рентгенограмма закристаллизованного при температуре 515 °С образца стекла с содержанием $Al_2O_3+NaF - 30$ мол. %

Как видно, основной фазой, которая выпадает при кристаллизации в указанных условиях, является метафосфат лития. Наряду с этим в продуктах кристаллизации появляются маленькое количество фтористого натрия и, вероятно, следы фосфата алюминия. Наличие в продуктах кристаллизации в основном метафосфата лития говорит о том, что хотя введение Al_2O_3+NaF до 30 мол. % приводит к некоторому изменению структуры стекол, но структурные мотивы метафосфата лития остаются определяющими.

На рис. 8 представлена кривая ДТА стекла с суммарным содержанием $Al_2O_3+NaF = 40$ мол. % при их молекулярном соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$.

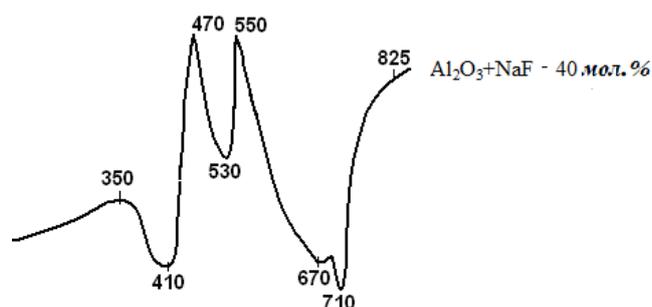


Рис. 8. Кривая ДТА стекла с содержанием Al_2O_3+NaF 40 мол. % при молекулярном их соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$

Первый эндотермический эффект при температуре 410 °С связан с температурой начала деформации. Далее имеются два экзотермических максимума при температурах 470 и 550 °С, связанные с процессами

кристаллизации. Эндотермические эффекты при температурах 670 и 710 °С связаны с плавлением этих фаз.

Кривая ДТА стекла с суммарным содержанием $Al_2O_3+NaF = 50 \text{ мол.}\%$ при их молекулярном соотношении $Al_2O_3/NaF = 30/70$ не отличается от кривой ДТА предыдущего стекла.

На рис. 9 представлена рентгенограмма образца стекла с суммарным молекулярным содержанием $Al_2O_3+NaF = 50 \text{ мол.}\%$ при молекулярном соотношении $Al_2O_3/NaF=30/70$, закристаллизованного при температуре первого экзотермического эффекта 470 °С.

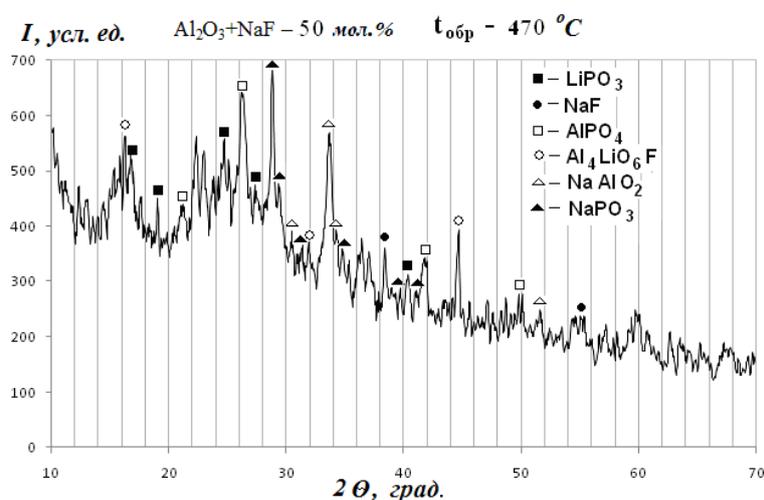


Рис. 9. Рентгенограмма закристаллизованного при температуре 475 °С образца стекла с содержанием $Al_2O_3+NaF = 50 \text{ мол.}\%$

Как видно из рентгенограммы, рефлексы, отвечающие за присутствие в продуктах кристаллизации метафосфата лития, значительно ослаблены, а его главный пик при угле отражения 27,3 градуса вообще отсутствует. Это свидетельствует о переходе в структуре стекла метафосфатных структурных мотивов на другие, которые связаны с появлением в продуктах кристаллизации новых фаз.

Как видно из рис. 9, в составе новых фаз с большей вероятностью могут присутствовать такие соединения, как $AlPO_4$, $NaPO_3$, Al_4LiO_6F и $NaAlO_2$. Температуры плавления этих фаз $AlPO_4$ (2000 °С), $NaAlO_2$ (1570 °С), $NaPO_3$ (620 °С) слишком высоки, и их структурные мотивы приводят к появлению более крепких химических связей и, соответственно, увеличению тугоплавкости стекла.

Рентгенограмма стекла, термообработанного при температуре 570 °С, существенно не отличается от рентгенограммы того же стекла предыдущей термообработки.

Заключение. Анализируя результаты проведенных исследований, приходим к выводу, что некоторые аномальные изменения ТКЛР (ТКЛР увеличивается), температуры начала деформации и плотности (они уменьшаются) при совместном мольном содержании $Al_2O_3+NaF = 30$ мол.%, вероятно, можно связать с наличием эвтектик, что и отражается на поведении данных составов стекол.

Химическая устойчивость выбранного базового стекла состава 25 мол.% Al_2O_3+NaF при молекулярном их соотношении 30/70 и 75 мол.% $LiPO_3$ составила 1,5%. Введением оксидов CaO, MgO, Co_2O_3 , ZnO и ZrO_2 сверх 100% 2, 2, 2, 4 и 4 мас.% соответственно удалось увеличить ее до значения 0,15%, что вполне достаточно для обеспечения нормальной работы покрытия. При этом величина ТКЛР стекла составила $146 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, что обеспечило образование покрытия на алюминии и его сплавах и удовлетворительно согласуется со всеми необходимыми требованиями.

Литература

1. Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. - Л., 1980.- 148 с.
2. Арчакова З.Н., Балахонцев Г.А., Басова И.Г. Структура и свойства полуфабрикатов из алюминиевых сплавов: Справочник.- М.: Металлургия, 1974.- 432 с.
3. А.с. СССР № 420581. Стекло для соединения с металлом / Э.И. Вайхброт, В.Ф. Чижов и др. - 10.11.1974.
4. Роус Б. Стекло в электронике. - М.: Советское радио, 1969. - 346 с.
5. Электрические свойства и строение стёкол системы $NaF-Al_2O_3-P_2O_5$ /Г.И. Евстропьева, И.А. Соколов, Ю.П. Тарлаков и др. // Физика и химия стекла. – 1998.- Т. 24, № 6.-С. 785 -794.
6. Халилев В.Д. Фторфосфатные стекла // Свойства и разработка новых оптических стекол: Сб. трудов, посвященных памяти К.С. Евстропьева. – Л.: Машиностроение, 1977. - С. 62-90.
7. Погосян М.А. Ликвационные явления в железоборатных ферромагнитных стеклах//Сборник научн. ст. Пятой год. научн. конф. Российско-Армянского (Славянского) университета. - Ереван, 2010. - С. 76-82.

Поступила в редакцию 01.03.2016.
Принята к опубликованию 20.09.2016.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՀԱՄԱՁՈՒԼՎԱԾՔՆԵՐԻ ՎՐԱ ԴԻԷԼԵԿՏՐԻԿ ԾԱԾԿՈՒՅԹՆԵՐԻ
ՄՇԱԿՈՒՄԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԼԻԹԻՈՒՄ-ՄԵԹԱՖՈՍՖԱՏԱՏՅԻՆ
ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Ա.Ա. Զանգինյան, Մ.Ա. Պողոսյան

Ներկայացված են $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiPO}_3$ համակարգի ապակեգոյացման և ստացված ապակիների մի շարք հատկությունների ուսումնասիրության արդյունքները՝ այլումինի և նրա համաձուլվածքների վրա դիէլեկտրիկ ծածկույթներ ստանալու նպատակով: Որոշված են $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 30/70$ մոլ % հարաբերությամբ հատույթով ապակիների ջերմային ընդարձակման գծային գործակիցները (ՋԸԳԳ), դեֆորմացման սկզբի ջերմաստիճանները, խտությունները, մոլյար ծավալները և քիմիական կայունությունները: Կատարված են նաև դերիվատոգրաֆիկական և ռենտգենֆազային հետազոտություններ՝ ապակիների հատկությունների փոփոխման օրինաչափությունների պարզաբանման նպատակով: Արդյունքում՝ մշակվել է ապակու բաղադրություն, որն առաջացնում է պահանջված հատկություններով դիէլեկտրիկ ծածկույթ այլումինի և նրա համաձուլվածքների վրա:

Առանցքային բաներ. ապակեգոյացման տիրույթ, խտություն, մոլյար ծավալ, ջերմային ընդարձակում, քիմիական կայունություն, այլումին, դիէլեկտրիկ ծածկույթ:

**RESEARCH AND DEVELOPMENT OF DIELECTRIC COATING BASED ON
LITHIUM METAPHOSPHATIC SYSTEM GLASSES ON A SUBSTRATE OF
ALUMINIUM AND ITS ALLOYS**

A.A. Zanginyan, M.A. Poghosyan

The investigation results of the glass-forming region of the system $\text{NaF} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{LiPO}_3$ and some important properties of glasses of this system to create a dielectric coating on a substrate of aluminium and its alloys are presented. The coefficient of linear expansion, the temperature of the beginning of deformation, density, molar volume, and chemical resistance of glasses in the section with a constant molecular ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 30/70$, being the most optimal for the task have been determined. A differential thermal analysis and an X-ray phase analysis of the most interesting compositions of glasses have also been conducted. As a result, we have developed a glass composition with a high coefficient of linear expansion and chemical resistance, forming a good dielectric coating on aluminium and its alloys.

Keywords: glass-forming region, density, molar volume, thermal expansion, chemical resistance, aluminium, dielectric coating.