

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ВАКУУМНО-ОСАЖДЕННЫМИ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ПЛЕНКАМИ**

**INVESTIGATION OF THERMOPHYSICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COATINGS BASED ON ANODIC  
ALUMINA MODIFIED BY VACUUM-DEPOSITED DIELECTRIC FILMS**

Шиманович Д.Л.<sup>1</sup>, Яковцева В.А.<sup>1</sup>, Шиманович А.Д.<sup>1</sup>, Беспрозванный Е.Д.<sup>2</sup>,  
Алясова Е.Е.<sup>2</sup>

Shimanovich D.L., Yakovtseva V.A., Shimanovich A.D., Besprozvanny E.D., Alyasova E.E.

<sup>1</sup> Беларусь, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, e-mail: ShDL@tut.by

<sup>2</sup> Россия, ООО «Русалокс», e-mail: edb@rusalox.ru

Поскольку толстослойный анодный  $Al_2O_3$ , сформированный электрохимическим анодированием на основаниях из алюминиевых сплавов [1-2], обладает развитой пористой структурой с показателем 18-30%, то важным фактором для улучшения эксплуатационных свойств несущих подложек и многокристалльных модулей является необходимость перекрытия пор анодного  $Al_2O_3$  с эффектом их захлопывания при использовании дополнительных диэлектрических материалов с оптимальными значениями температурного коэффициента линейного расширения и адгезионных параметров.

Задачами проводимых исследований являлись исследование технологических методов, отработка соответствующих режимов и моделирование формирования дополнительных неорганических диэлектрических пленок методом вакуумного напыления на пористых алюмооксидных основаниях с целью получения модифицированных многослойных структур, обладающих закрытой пористостью и приводящих к улучшению теплофизических и электрофизических свойств конечных диэлектрических покрытий на алюминиевых основаниях: параметров теплопередачи (эффективности теплоотвода) и электроизоляционной прочности.

На рис.1 представлено схематическое изображение модели распределения испаряемого материала, т.е. начальной, промежуточной и заключительной стадий вакуумного осаждения диэлектрических пленок на пористую поверхность алюмооксидных оснований с эффектом захлопывания пор. Общеизвестно, что испарение диэлектрических материалов в вакууме происходит на атомарном уровне, и поэтому при попадании таких частиц в поры наноструктурированного пористого  $Al_2O_3$  их движение в каналах таких пор можно уподобить движению газовых частиц. Подавляющее большинство атомов испаренного материала, входящих в каналы пор, претерпевают столкновения со стенками пор  $Al_2O_3$ . До момента захлопывания поры на ее стенках и дне происходит конденсация атомов и рост слоя диэлектрической пленки.

В качестве групп тестовых образцов использовались варианты, полученные при различных электрохимических условиях анодирования: алюмооксидные подложки размером 48×60 мм из сплавов Al (АМг-2; АМг-3; АМг-5) толщиной ~1; 2; 3 мм с покрытиями на основе структурно-модифицированного пористого анодного оксида алюминия толщиной ~50-100 мкм с каналами нанопор диаметром ~15-65 нм.

Для формирования на пористых алюмооксидных поверхностях дополнительных диэлектрических пленок ( $Al_2O_3$ ;  $SiO_2$ ; композита на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$ ) с целью модификации пористой структуры (с перекрытием и захлопыванием пор) для различных вариантов образцов осуществлялось вакуумное осаждение  $Al_2O_3$  из мишени поликора (BK100-1),  $SiO_2$  из мишени кварца (C5-1) и композита на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  из мишени керамики (22ХС) методом электронно-лучевого испарения.

Выбор толщины тонких диэлектрических пленок определялся на основании теоретического моделирования. Режимы осаждения диэлектриков следующие:

- для осаждения  $Al_2O_3$  из мишени поликора (BK100-1): ток  $I \sim 0,5-0,7$  А; напряжение  $U \sim 6-8$  кВ;

температура  $T \sim 100-150$  °C; скорость осаждения  $v \sim 2,22$  нм/с; время напыления  $t \sim 135-900$  с; толщина  $Al_2O_3 \sim 300-2000$  нм;

- для осаждения  $SiO_2$  из мишени кварца (С5-1): ток  $I \sim 0,4-0,5$  А; напряжение  $U \sim 5-6$  кВ; температура  $T \sim 100-150$  °C; скорость осаждения  $v \sim 1,85$  нм/с; время напыления  $t \sim 162-1080$  с; толщина  $SiO_2 \sim 300-2000$  нм;

- для осаждения композита на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  из мишени керамики (22ХС): ток  $I \sim 0,5-0,7$  А; напряжение  $U \sim 6-8$  кВ; температура  $T \sim 100-150$  °C; скорость осаждения  $v \sim 2,82$  нм/с; время напыления  $t \sim 106-710$  с; толщина композита  $\sim 300-2000$  нм.

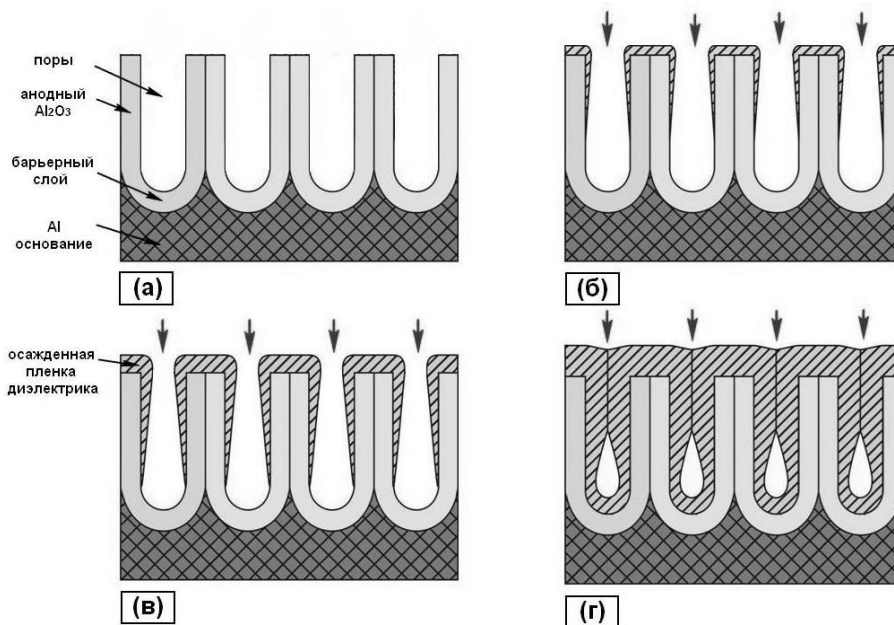


Рис.1 Схематическое изображение стадий вакуумного осаждения диэлектрических пленок на пористую поверхность алюмооксидных оснований:

а – исходная поверхность пористого  $Al_2O_3$ ; б – начальная стадия осаждения;

в – промежуточная стадия осаждения; г – заключительная стадия осаждения (захлопывание пор).

На рис.2 приведены результаты исследований, проведенных с помощью растровой электронной микроскопии (Philips XL 30 S FEG).

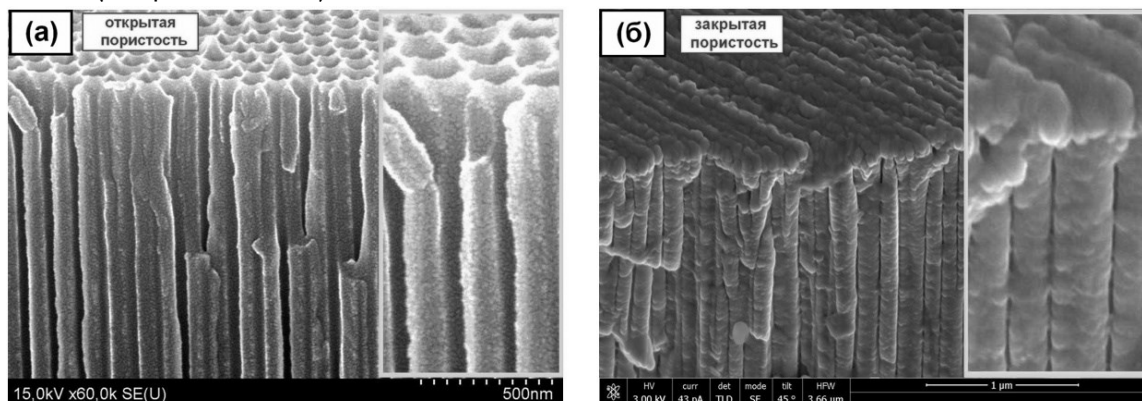


Рис.2 РЭМ-фото пористой  $Al_2O_3$ -структуры алюмооксидных оснований до (а) и после (б) модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе  $Al_2O_3$ , полученными вакуумным осаждением из поликорровой мишени.

РЭМ-фото характеризуют эффект достижения закрытой пористости, полученной на исходных  $Al_2O_3$ -структурах тестовых образцов толщиной  $\sim 70$  мкм с диаметром пор  $\sim 50-55$  нм ( $5\% H_2C_2O_4$  при  $U \sim 60$  В) после их модификации дополнительными диэлектрическими пленками на основе  $Al_2O_3$  толщиной  $\sim 1000$  нм при их

вакуумном осаждении методом электронно-лучевого испарения из поликоровой мишени (ВК100-1). Поверхность конечных  $Al_2O_3$ -покрытий полностью перекрыта сплошным слоем напыленного диэлектрика, хотя внутреннее структурно-морфологическое строение показывает наличие нитевидных каналов диаметром  $\sim 5$  нм, что подтверждает результаты теоретического моделирования, представленные выше.

Теплопроводность пористых материалов зависит от вида вещественного состава материала, показателя пористости и характера пор, влажности и температуры, при которой протекает процесс теплопередачи. Для определения теплопроводности пористых материалов на основе оксида алюминия необходимо учитывать влияние структурно-модифицированных характеристик на теплопроводность. Поскольку поры полученных материалов на основе анодного оксида алюминия имеют нанометровые размеры ( $\sim 15-65$  нм), то при исследовании теплопередачи можно пренебречь тепловым излучением и конвекцией, и теплопроводность будет определяться кондуктивным переносом тепла через две фазы. Известно, что значения коэффициента теплопроводности алюминиевых сплавов достаточно высокие и лежат в диапазоне  $\sim 120-225$  Вт/м·К, а параметры теплопередачи анодного оксида алюминия варьируются в диапазоне  $\sim 5-25$  Вт/м·К и значительным образом определяются коэффициентом пористости, т.к. пористая  $Al_2O_3$ -структура содержит газовую фазу с воздушным наполнением и составляющей адсорбированных на стенках пор водяных паров, коэффициенты теплопроводности которых влияют на теплопроводность твердофазной алюмооксида и составляют  $\sim 0,022$  Вт/м·К для воздуха и  $\sim 0,6$  Вт/м·К для воды.

На рис.3 продемонстрировано влияние толщины пористых анодных  $Al_2O_3$ -покрытий на Al-основаниях из сплава АМг-2 толщиной  $\sim 2$  мм на параметры теплопередачи после осуществленной процедуры модификации пористой поверхности анодного  $Al_2O_3$  при вакуумном осаждении диэлектрических пленок в виде  $Al_2O_3$  (толщиной  $\sim 1$  и  $2$  мкм);  $SiO_2$  (толщиной  $\sim 1$  и  $2$  мкм); композита на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  (22ХС) (толщиной  $\sim 1$  мкм).

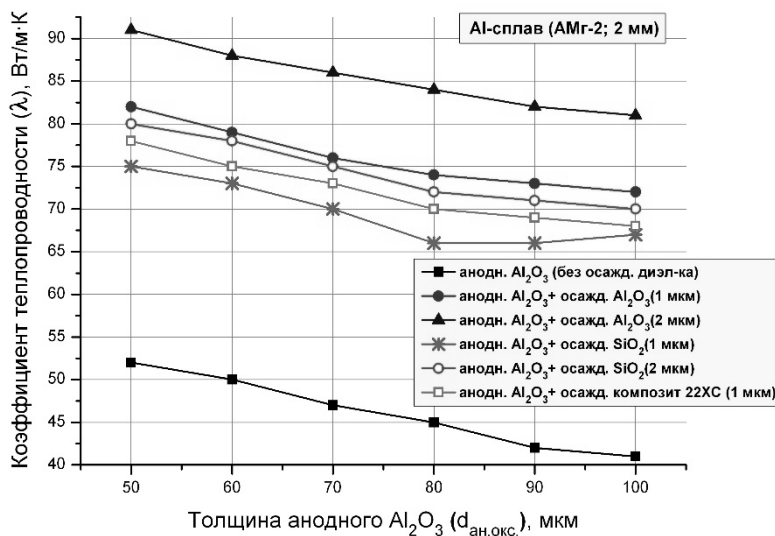


Рис.3 Влияние толщины пористых анодных  $Al_2O_3$ -покрытий, модифицированных осажденными диэлектрическими пленками ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , композит на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  (22ХС)), на параметры теплопередачи.

Как и для немодифицированных покрытий, в случае модифицированного (уплотненного) анодного  $Al_2O_3$  наблюдается увеличение коэффициента теплопроводности многослойной структурной системы «несущий Al – анодный  $Al_2O_3$  – осажденный диэлектрик» при уменьшении толщины такой составляющей этой системы, как анодный  $Al_2O_3$  (от  $\sim 100$  до  $\sim 50$  мкм), однако процедура модификации осажденными диэлектриками позволила

увеличить значения коэффициента теплопроводности для одной и той же исходной толщины пористого  $Al_2O_3$ . Видно, что для толщины пористого  $Al_2O_3$  ~50 мкм значения коэффициента теплопроводности возрастают с ~82 до ~91 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени поликора (BK100-1))  $Al_2O_3$  от ~1000 до ~2000 нм; значения коэффициента теплопроводности возрастают с ~75 до ~80 Вт/м·К соответственно при увеличении значений толщины осажденного (из мишени кварца (C5-1))  $SiO_2$  от ~1000 до ~2000 нм; значение коэффициента теплопроводности составляет ~78 Вт/м·К для толщины осажденного композита ~1000 нм на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  (из мишени керамики (22XC)), в то время как параметр теплопередачи для немодифицированного пористого  $Al_2O_3$  такой же толщины (~50 мкм) составляет ~52 Вт/м·К. Сравнительный анализ показывает, что аналогичные увеличения значений коэффициента теплопроводности для уплотненных структур по сравнению с немодифицированными наблюдаются и для всего исследуемого диапазона толщины (~50-100 мкм) анодного  $Al_2O_3$ .

Предварительно была определена зависимость электроизоляционной прочности немодифицированных анодных  $Al_2O_3$ -покрытий от их толщины при различных вариантах токопроводящего контакта и термообработки. При толщинах анодного  $Al_2O_3$  от ~50 до ~100 мкм на Al-сплаве АМг-2 (~2 мм) значения  $U_{пр}$  варьируются от ~1,6 кВ до ~3,3 кВ для прижимного контакта и без термообработки образцов. Был проведен сравнительный анализ (рис.4) и установлено влияние толщины осажденных диэлектрических пленок ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , композита на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$ ), модифицирующих пористую поверхность алюмооксидных оснований с различной толщиной анодного  $Al_2O_3$  (~60 и 100 мкм), на пробивные напряжения многослойных покрытий. Показано, что при толщине осажденных диэлектриков ( $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ ) ~2000 нм электроизоляционная прочность покрытий составляет от ~2,9 кВ до ~4,3 кВ, т.е. процедура модификации и перекрытия пор повышает пробивные напряжения на  $\geq 1$  кВ.

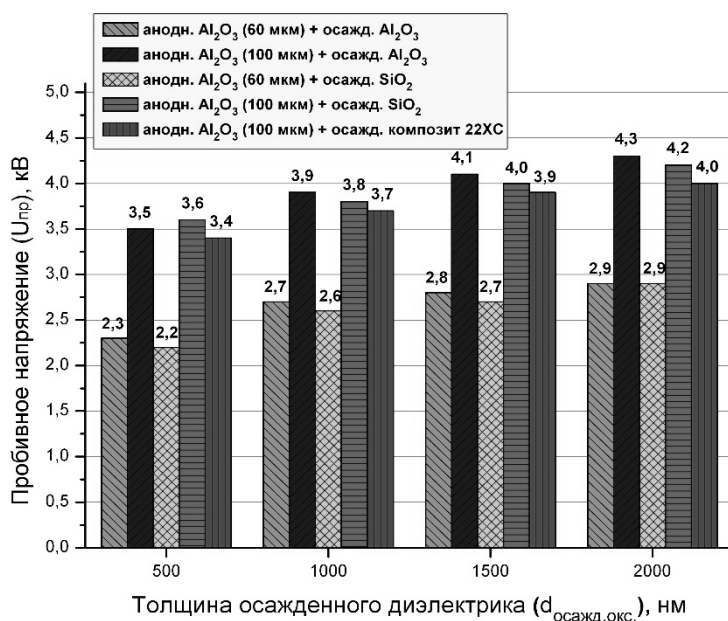


Рис.4 Гистограмма влияния толщины осажденных диэлектрических пленок ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , композит на основе  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $MnO$  (22XC)), модифицирующих пористую поверхность алюмооксидных оснований с различной толщиной анодного  $Al_2O_3$  (~60 и 100 мкм), на пробивные напряжения покрытий.

Таким образом, были разработаны и оптимизированы технологические методы модификации пористых алюмооксидных покрытий посредством вакуумного осаждения дополнительных диэлектрических пленок, обладающих максимальным заполнением и закрытой структурой объема каналов пор и приводящих к

увеличению коэффициента теплопроводности и улучшению электроизоляционной прочности конечных структур.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Шиманович Д.Л. Оптимизация методов формирования толстослойных диэлектрических покрытий на основе анодного оксида алюминия при электрохимическом анодировании широкоформатных Al-подложек и теплопроводящих оснований с радиаторами // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения*, 2016, том 16. № 3. С. 116-119.
2. Шиманович Д.Л. Электрохимические методы формирования наноструктурированных толстослойных Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-покрытий для создания эффективных теплопроводящих оснований // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сборник научных трудов*, 2016, вып. 8. С. 410-417.

#### ПОЛУЧЕНИЕ SiC КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

#### PREPARATION OF SiC CERAMICS BY SPARK PLASMA SINTERING FROM NATURAL RENEWABLE RAW MATERIALS

Шичалин О.О.<sup>1,2</sup>, Шапкин Н.П.<sup>2</sup>, Завьялов А.П.<sup>2</sup>, Буравлев И.Ю.<sup>1,2</sup>, Папынов Е.К.<sup>1,2</sup>

Shichalin O.O., Shapkin N.P., Zavjalov A., Buravlev I.Yu., Papynov E.K.

<sup>1</sup> *Россия, Институт химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук*

<sup>2</sup> *Россия, Дальневосточный федеральный университет*

Керамика на основе карбида кремния (SiC) и его композитных форм занимает передовой интерес в производстве высокотемпературных керамических изделий (ВКИ), критически важных для промышленности [1–4]. Несмотря на широкие возможности современной науки и высокотехнологичных производств, открытым остается вопрос об эффективности всего технологического цикла получения ВКИ, в первую очередь, это связано с доступностью и пригодностью исходного сырья. В ряде исследований [5–8] указано, что перспективным сырьевым источником SiC может являться рисовая шелуха (РШ), являющаяся отходами сельскохозяйственного производства. Основной областью применения высокодисперсного порошка SiC, получаемого из РШ, является создание абразивных материалов, а также покрытий для улучшения трибологических свойств изделий. При этом сведения о получении керамических изделий напрямую из РШ в литературе представлены в ограниченном объеме.

В настоящей работе исследована возможность реализации реакционного синтеза в системе SiO<sub>2</sub>-C, как основных компонентов РШ, с применением технологии искрового плазменного спекания (ИПС) с целью получения керамического SiC высокой конструкционной прочности.

Рисовая шелуха отжигалась при температуре 900 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч. Полученный в результате этой операции продукт использовался в качестве шихты для получения керамического материала методом ИПС. Шихта помещалась в графитовую пресс-форму и спекалась в вакууме (6 Па) на установке SPS-515S (Dr\*Sinter-LAB™, Япония). Режим был выбран на основании имеющегося у коллектива опыта [1–4]. Средняя скорость нагрева составила 100 °С/мин, максимальная температура спекания 1800 °С, время выдержки при максимальной температуре 5 мин, давление прессования было постоянным в течении всего процесса и составляло 25,4 МПа.