

Polikrystaliczna ceramika korundowa

Coraz większe wymagania, jakie stawia się przed wyrobami stosowanymi w elektro-
niece, powodują konieczność poszukiwania nowych materiałów oraz doskonalenia ma-
teriałów już znanych i powszechnie stosowanych.

Do takich materiałów należy spiekany tlenek glinu, używany do mikroukładów sca-
lonych w postaci płytek podłożowych.

Wiadomo, że w miarę zmniejszania się fazy szklistej, własności cieplne i dielektry-
czne spieków korundowych polepszają się i stabilizują, co wiąże się z maksymalną
czystością wyjściowego tlenku glinu. Nieobecność domieszek w surowcu zapobiega
tworzeniu się fazy szklistej podczas wypalania, a ponadto pozwala na otrzymanie cera-
miki korundowej prawie całkowicie bez porów.

Najlepsze własności, bliskie własnościom monokrystalicznego tlenku glinu /sztucz-
nego leukosafiru/, posiadają jednofazowe, polikrystaliczne tworzywa typu LUCALOX.
Taka ceramika przepuszcza do 90% widma widzialnego i promieniowania podczerwo-
nego, jest odporna na pary metali alkalicznych oraz posiada parametry elektryczne
i cieplne lepsze od innych rodzajów ceramiki korundowej. Dobra własności polikrysta-
licznego tlenku glinu uwarunkowane są jego gęstą monomineralną strukturą i prawie
zupełnym brakiem zamkniętych porów.

W przypadku wysokiej czystości wyjściowego tlenku glinu istnieje możliwość efekty-
wnego wpływania na proces spiekania za pomocą małych dodatków mineralizatorów
i zmian jego własności w pożądanym kierunku. Ponieważ spiekanie ceramiki korundowej
zachodzi w fazie stałej poprzez dyfuzję, dla otrzymania minimalnej porowatości duże
znaczenie ma skład granulometryczny tlenku wyjściowego. Konieczna dla rekrystaliza-
cji ruchliwość jonów posiada swoje źródło w zapasie swobodnej energii, który jest tym
większy, im większe jest rozdrobnienie wyjściowego tlenku glinu. Wielu badaczy usta-
liło, że rekrystalizacyjne spiekanie korundu w fazie stałej możliwe jest tylko przy roz-
miarze cząstek nie większych od 2 μm , a najlepiej poniżej 1 μm .

Stwierdzono że likwidacja porów wewnątrzziarnowych następuje w wyniku dyfuzji
objętościowej, a zanikanie porów międzyziarnowych w rezultacie tak dyfuzji powierz-
chniowej, jak i objętościowej. Ponieważ szybkość dyfuzji objętościowej jest znacznie
mniejsza od szybkości dyfuzji powierzchniowej, usuwanie porów zamkniętych wewnątrz
kryształów następuje bardzo wolno i nie zawsze do końca. Toteż w polikrystalicznej
ceramice korundowej spotykane są pory wewnątrzziarnowe.

W końcowym etapie zagęszczania ceramiki szczególne znaczenie ma atmosfera, w której następuje spiekanie [1,2]. Całkowite usunięcie porów międzyziarnowych może nastąpić zarówno przy spiekaniu w próżni, jak i w atmosferze wodoru lub innych gazów, które w wysokich temperaturach stosunkowo łatwo dyfundują w sieć krystaliczną korundu. Do powstawania dyfuzji powierzchniowej i objętościowej w jednofazowej ceramice korundowej potrzebne są wysokie temperatury rzędu 1700–1950°C [2–4].

Spieki z polikrystalicznego tlenku glinu mają już od kilku lat różnorodne zastosowanie, m. in. jako obudowa lamp sodowych, noże tnące, łopatki turbin, a także płytki podłożowe dla mikroukładów scalonych i hybrydowych.

W celu otrzymania płytek podłożowych do mikroukładów scalonych o wyższej jakości, w ONPMP – Warszawa opracowano rekrytalizowaną ceramikę korundową typu LUCALOX.

Surowcem wyjściowym był produkowany przez Zakład Doświadczalny przy Hucie Aluminium w Skawinie tlenek glinu, otrzymywany z prażenia ałunu glinowego.

Skład chemiczny tlenku przedstawia się następująco:

SiO_2 - 0,002, Fe_2O_3 - 0,005, TiO_2 - 0,004, MgO - 0,003, CaO - 0,0004, K_2O - 0,005, Na_2O - 0,015.

Skład granulometryczny oraz ciężar właściwy i powierzchnia właściwa wyjściowego tlenku glinu, po kalcynacji w temp. 1400°C, podaje Tab. 1.

Tabela 1

CHARAKTERYSTYKA STOSOWANEGO TLENKU GLINU

Oznaczony parametr	Jednostka miary	%
uziarnienie		
0,5	μm	11,7
0,5–1,0	"	20,1
1,0–1,5	"	34,3
1,2–2,0	"	20,6
-2,0	"	11,8
średnia wielkość ziaren ^x	μm	1,1
ciężar właściwy	g/cm^3	3,94
powierzchnia właściwa ^{xx}	m^2/g	0,680

^x uziarnienie oznaczono na Quantimecie - 701

^{xx} powierzchnię właściwą oznaczono metodą Blaine'a

W charakterze mineralizatorów wprowadzono Y^{+3} i Mg^{+2} w postaci tlenków w ilości 0,3% wag. Z masy ceramicznej, zarobionej z plastyfikatorem, prasowano płytki o wymiarach 20x30 i 30x50 mm na prasie hydraulicznej, stosując ciśnienie prasowania 2000 kG/cm². W celu pozbycia się plastyfikatora płytki wypalano wstępnie w atmosferze powietrza w temperaturze 1300°C.

Spiekanie końcowe odbywało się w próżni w temperaturze 1850°C z 60 minutowym przetrzymaniem w tej temperaturze. Tak otrzymane tworzywo miało własności technologiczne, fizyczne i elektryczne przedstawione w Tab. 2. Dla porównania przytoczono własności analogicznych tworzyw produkowanych w ZSRR a także w firmie Feldmühle /RFN/ oraz tworzywa AL-99 /zawartość Al_2O_3 = 99,5% - tlenek odzyskiwany ze szlamów po trawieniu AL, tworzywo opracowano w Zakładzie Ceramiki ONPMP/.

Tabela 2

PODSTAWOWE WŁASNOŚCI TWORZYWA "EKOR" W PORÓWNANIU Z INNYMI TWORZYWAMI PODOBNEGO TYPU

Lp.	Badane parametry	Jednostka	Tworzywo EKOR /typu Lukalox/ ONPMP-Warszawa	Tworzywo Polikor I	Tworzywo E-37 Feldmühle	Ceramika AL-99 ONPMP-Warszawa
1	Zawartość Al_2O_3	%	99,7	99,7	99,7	99,5
2	Nasiakliwość	%	0	0	0	0
3	Ciężar objętościowy	g/cm ³	3,99±0,1	3,98±0,1	3,99	3,86
4	Współczynnik rozszerzalności liniowej w zakresie temperatur 20- 300 20- 700 20- 900 20-1500	10 ⁻⁶ /°C	6,4 7,6 8,0 8,3		6,7 7,3 8,5 -	6,8 8,0 8,4 -
5	Wytrzymałość na zginanie	kG/cm ²	3200	-	-	-
6	Wytrzymałość na ściskanie	kG/cm ²	2300	-	-	-
7	Przeświecalność bezwzględna	%	50,0	-	-	-
8	Przewodność cieplna	cal/cm·S·°C	≥ 0,09	0,08	0,1	0,06
9	Odporność termiczna	°C/5 cykli	200	-	-	175
10	Przenikalność dielektryczna ε - 10 GHz	-	9,88	9,9±0,1	9,0	9,3
11	Współczynnik stratności dielektrycznej tgδ - 10 GHz	-	3,5 × 10 ⁻⁵	1 × 10 ⁻⁴	2 × 10 ⁻⁴	2,3 × 10 ⁻⁴
12	Oporność skrośna w 25°C	Ω·cm	2,5 × 10 ¹⁷	-	10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁶
13	Średnia wielkość ziarn	μm	5,6	22,2	-	3

Jak widać z przedstawionego zestawienia, opracowane przez nas tworzywo typu LUCALOX o nazwie EKOR nie odbiega swoimi parametrami od własności podobnych tworzyw firm zagranicznych, ma natomiast lepsze własności od tworzywa AL-99.

Gęstość tworzywa, osiągająca 99,2% teoretycznej gęstości, świadczy o bardzo dobrym upakowaniu cząstek Al_2O_3 i braku porów międzyziarnowych, co zostało potwierdzone przez prowadzone badania strukturalne.

Szczególnie ważna jest również wysoka/przewodność cieplna EKORU – ponad dwukrotnie wyższa od Al-99.

Tworzywo zostało opracowane pod kątem zastosowania na płytki podłożowe do mikroukładów scalonych i jest tworzywem nowym – dotychczas nie stosowanym w Polsce.

Literatura

1. Cohoon H. P., Christiansen K. J.: J. Am. Cer. Soc. 10, 1956
2. Masťovská J. W. Kiriřova T. K.: Elektronnaja Tiechnika 26, 1972
3. Jorgensen P. J.: J. Am. Cer. Soc. 4, 1965
4. Jorgensen P. J., Westbrook: J. Am. Cer. Soc. 7, 1967
5. Katalog firmy Feldmühle /RFN/
6. Rutkowska H.: Opracowanie tworzywa wysokokorundowego o zawartości Al_2O_3 powyżej 99%. Sprawozdanie ONPMP 1973
7. Rodziszewska-Kęпка E.: Opracowanie technologii produkcji płytek podłożowych do MUS z rekrytalizowanego tlenku glinu. Sprawozdanie ONPMP 1974.