RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **223773**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **401448**

(22) Data zgłoszenia: **02.11.2012**

(51) Int.Cl.
B24C 1/08 (2006.01)
C09G 1/02 (2006.01)
H01L 21/304 (2006.01)
C04B 35/581 (2006.01)

(54) **Sposób przygotowania powierzchni spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
24.06.2013 BUP 13/13

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.10.2016 WUP 10/16

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
PAWEŁ RUTKOWSKI, Gołuchowice, PL
DARIUSZ KATA, Kraków, PL
JERZY LIS, Skawina, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Patrycja Rosół

PL 223773 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób przygotowania powierzchni spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru do badań fazowych, mikrostrukturalnych i mikroskopowych.

Azotek glinu jest substancją nietoksyczną i może być otrzymywany z tanich oraz łatwo dostępnych substratów. Ma zastosowanie w wielu dziedzinach techniki np. w elektronice jako podłoża pod układy scalone lub w przemyśle zbrojeniowym jako elementy radarów o wysokiej mocy i częstotliwości. Technika prowadzenia badań mikrostrukturalnych polikryształów azotku glinu wymaga odpowiedniego przygotowania powierzchni próbek, ponieważ wynik analizy istotnie zależy od uwidocznionych granic międzyziarnowych i międzyfazowych. Dla drobnoziarnistego spieku azotku glinu otrzymanego metodami wysokociśnieniowymi, granice te są zbyt słabo widoczne przy obserwacjach pod mikroskopem świetlnym i powierzchnie próbek wymagają obserwacji na mikroskopie elektronowym. Jednak do tego typu badań materiał musi być dodatkowo napylany węglem, co przy słabo wytrawionej powierzchni może zakryć granice. Z kolei w przypadku gruboziarnistej mikrostruktury możliwa jest obserwacja próbek przy pomocy mikroskopu świetlnego, przy czym słabo widoczne granice wymagają użycia metody DIC (z ang. *Differential Interference Contrast*), która może zniekształcać uzyskany obraz.

Tradycyjne metody przygotowania powierzchni spieków z azotku glinu znane między innymi z publikacji Geng-fu Xu., Tayo Olorunyoleni, Otto C. Wilson i in., Microwave sintering of high-density, high thermal conductivity AIN, J. Mater. Res. 17 [11] (2002), polegają na ich polerowaniu mechanicznym z użyciem materiału ściernego na bazie diamentu oraz następującego po nim polerowaniu mechaniczno-chemicznym w obecności środków trawiących np. drobnej zawiesiny tlenku glinu, czy też koloidalnej krzemionki.

Znany jest również z amerykańskiego opisu patentowego nr US 7037838 sposób obróbki powierzchni monokryształu azotku glinu obejmujący polerowanie przy użyciu zawiesiny diamentowej, a następnie trawienie chemiczne za pomocą zawiesiny ściernej sporządzonej z krzemionki i wodorotlenku potasu lub amoniaku, o pH powyżej 10.5, przy prędkości polerowania próbki w zakresie 13 do 18 m/sek.

Inny, znany z amerykańskiego zgłoszenia wynalazku nr US 20100062601 sposób polerowania podłoży z azotku glinu, polega na szlifowaniu jego powierzchni przy użyciu wodnej kompozycji o pH około 10, zawierającej medium polerskie np. krzemionkę koloidalną w ilości 1–25% wagowych oraz środek utleniający np. nadtlenek wodoru w ilości 0.1–2.5% wagowy. Kompozycja może zawierać dodatkowo sól lub octan potasu. Polerowanie powierzchni spieku azotku glinu wyłącznie przy użyciu medium polerskiego w postaci zawiesiny diamentowej, może powodować zarysowania powierzchni próbek, a także usuwać z nich ziarna azotku glinu. Z kolei w przypadku tych spieków zawierających dodatek tlenku itru, tradycyjna obróbka może powodować usuwanie powstających faz typu YAP($YAlO_3$), YAG($Y_3Al_5O_{12}$) oraz YAM($Y_4Al_2O_9Al$), które wywierają istotny wpływ na mikrostrukturę, w szczególności rozrost i kształt ziaren spieku, a co za tym idzie zmniejszenie ilości granic międzyziarnowych i w konsekwencji podwyższenie wartości przewodnictwa cieplnego. Precyzyjna jakościowa identyfikacja oraz analiza ilościowa obecnych w próbce faz jest niezbędna do określenia właściwej ilości wprowadzanego tlenku itru do azotku glinu, tak aby uzyskać korzystnie jak najwyższe przewodnictwo cieplne polikryształu. Dodatkowe polerowanie za pomocą koloidalnej krzemionki pozwala na uzyskanie dobrze widocznych granic międzyziarnowych i międzyfazowych, pod warunkiem, że zostaną zastosowane odpowiednio długie czasy obróbki. Należy także mieć na uwadze fakt, iż koloidalna krzemionka szybko krystalizuje i również może powodować zarysowania powierzchni oraz usuwanie z niej ziaren faz ceramicznych. Nieoczekiwanie okazało się, że tych problemów można uniknąć, prowadząc proces obróbki powierzchni spieków ceramicznych z zachowaniem specjalnych warunków.

Sposób przygotowania powierzchni spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru, według wynalazku, polega na polerowaniu mechanicznym próbek z użyciem materiału ściernego na bazie diamentu oraz następującym po nim polerowaniu mechaniczno-chemicznym przy użyciu krzemionki koloidalnej. Istotą rozwiązania jest to, że podczas polerowania mechanicznego, powierzchnie próbek poleruje się z użyciem tarczy diamentowej o gradacji od 80 do 1200, przy prędkości obrotowej od 300 do 600 obr/min i nacisku od 35 do 40 N przez okres od 30 do 60 minut, aż do usunięcia widocznych gołym okiem wad, po czym poddaje mechaniczno-chemicznemu polerowaniu. Proces prowadzi się na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej od 100 do 200 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 30 minut do 3 godzin, przy użyciu koloidalnej

krzemionki o średnicy cząstek od 0,02 do 0,15 μm, z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, zaś w końcowym etapie wypolerowane powierzchnie co najmniej dwukrotnie oczyszcza się z resztek koloidalnej krzemionki, korzystnie przy pomocy płuczki ultradźwiękowej.

Sposób według drugiego wariantu wynalazku charakteryzuje się tym, że podczas polerowania mechanicznego, powierzchnie próbek poleruje się z użyciem tarczy diamentowej o gradacji od 80 do 1200, przy prędkości obrotowej od 300 do 600 obr/min i nacisku od 35 do 40 N przez okres od 30 do 60 minut, po czym dociera się zawiesiną diamentową o uziarnieniu od 0,25 do 3 μm, na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej od 150 do 300 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 10 do 30 minut, a następnie poddaje mechaniczno-chemicznemu polerowaniu. Proces prowadzi się na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej od 100 do 200 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 15 minut do 1,5 godziny, przy użyciu koloidalnej krzemionki o średnicy cząstek od 0,02 do 0,15 μm, z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, zaś w końcowym etapie wypolerowane powierzchnie co najmniej dwukrotnie oczyszcza się z resztek koloidalnej krzemionki, korzystnie przy pomocy płuczki ultradźwiękowej.

Sposób przygotowania powierzchni według niniejszego wynalazku umożliwia wykonanie wysokiej jakości badań fazowych, mikrostrukturalnych i mikroskopowych spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru. Pozwala także na jednoczesne przygotowanie powierzchni większej ilości próbek, nawet jeżeli są one otrzymane różnymi metodami np. bezciśnieniowego spiekania swobodnego, prasowania na gorąco lub spiekania impulsowo-plazmowego. Dzięki zastosowaniu długich czasów obróbki i słabych nacisków uzyskuje się bardzo wyraźne granice międzyfazowe oraz międzyziarnowe. Ponadto podczas prowadzenia obserwacji powierzchni próbek przy pomocy mikroskopu świetlnego nie ma potrzeby wzmacniania optycznie kontrastu polaryzacyjną metodą DIC, która może zniekształcać uzyskany obraz.

Sposób według wynalazku ilustrują bliżej poniższe przykłady, nie ograniczające jego zakresu.

P r z y k ł a d 1

Przygotowano trzy zestawy spiekanych swobodnie próbek, o różnym składzie fazowym, po dwie z każdego rodzaju, a mianowicie: polikryształ azotku glinu z dodatkiem 1% wagowego tlenku itru, polikryształ azotku glinu z dodatkiem 4% wagowych tlenku itru oraz polikryształ azotku glinu z dodatkiem 8% wagowych tlenku itru. Następnie przygotowane zestawy umieszczono w uchwycie automatu szlifiersko-polerskiego RotoForce -1 firmy Struers i jednocześnie poddano obróbce. Najpierw, w celu wyrównania powierzchni próbek, polerowano je mechanicznie z użyciem tarczy diamentowej MD--Piano firmy Struers o gradacji 120, przy prędkości obrotowej 600 obr/min i nacisku 35 N, przez okres 7 minut. Później użyto tarczy o gradacji 600 i polerowano powierzchnie próbek przez kolejne 10 min, przy nacisku 35 N, po czym kontynuowano obróbkę z użyciem tarczy o gradacji 1200 przez 40 minut, przy nacisku 35 N, aż do usunięcia zarysowań i innych widocznych wad powierzchni. Następnie próbki poddano mechaniczno-chemicznemu polerowaniu, na pokrytej krótkowłosym suknem MDNap polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej 150 obr/min i nacisku 25 N przez 2 godziny, przy użyciu koloidalnej krzemionki OP-U Suspension o średnicy cząstek 0,04 μm, z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, która wspomaga proces trawienia. W końcowym etapie wypolerowane powierzchnie dwukrotnie oczyszczono z resztek koloidalnej krzemionki przy pomocy płuczki ultradźwiękowej.

Efekt uzyskany w wyniku zastosowania sposobu według niniejszego wynalazku został przedstawiony na rysunku, na którym widoczne są wypolerowane powierzchnie polikryształu azotku glinu z dodatkiem 1% wagowego tlenku itru (fig. 1a), 4% wagowych tlenku itru (fig. 1b) oraz 8% wagowych tlenku itru (fig. 1c).

P r z y k ł a d 2

Przygotowano trzy zestawy spiekanych swobodnie próbek, o różnym składzie fazowym, po dwie z każdego rodzaju, a mianowicie: polikryształ azotku glinu z dodatkiem 1% wagowego tlenku itru, polikryształ azotku glinu z dodatkiem 4% wagowych tlenku itru oraz polikryształ azotku glinu z dodatkiem 8% wagowych tlenku itru. Następnie przygotowane zestawy umieszczono w uchwycie automatu szlifiersko-polerskiego RotoForce -1 firmy Struers i jednocześnie poddano obróbce. Najpierw, w celu wyrównania powierzchni próbek, polerowano je mechanicznie z użyciem tarczy diamentowej MD--Piano firmy Struers o gradacji 80, przy prędkości obrotowej 600 obr/min i nacisku 35 N, przez okres 5 minut. Później użyto tarczy o gradacji 600 i polerowano powierzchnie próbek przez kolejne 10 min przy nacisku 35 N, po czym kontynuowano obróbkę z użyciem tarczy o gradacji 1200 przez 40 minut, przy nacisku 35N. Dalej próbkę polerowano zawiesiną diamentową o uziarnieniu 1 μm, na pokrytej suknem polerskim MDNap tarczy, przy prędkości obrotowej 300 obr/min i nacisku 25 N przez 20 mi-

nut, aż do usunięcia zarysowań i innych widocznych pod mikroskopem świetlnym wad powierzchni. Następnie próbki poddano mechaniczno-chemicznemu polerowaniu, na pokrytej krótkowłosym suknem polerskim MDNap tarczy, przy prędkości obrotowej 150 obr/min i nacisku 25 N przez 1 godzinę, przy użyciu koloidalnej krzemionki OP-U Suspension o średnicy cząstek 0,04 μm, z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, która wspomaga proces trawienia. W końcowym etapie wypolerowane powierzchnie dwukrotnie oczyszczono z resztek koloidalnej krzemionki przy pomocy płuczki ultradźwiękowej. Podobnie jak w przykładzie 1, wypolerowane powierzchnie charakteryzują się dobrze widocznymi granicami międzyziarnowymi i międzyfazowymi.

Przykład 3

Przygotowano trzy próbki spieków o jednakowym składzie fazowym, otrzymane różnymi metodami, a mianowicie: polikryształ azotku glinu z dodatkiem 10% wagowych tlenku itru otrzymany metodą bezciśnieniowego spiekania swobodnego, prasowania na gorąco oraz spiekania impulsowo-plazmowego. Każda próbka charakteryzowała się inną powierzchnią. Próbki umieszczono w uchwycie automatu szlifiersko-polerskiego RotoForce -1 firmy Struers i jednocześnie poddano obróbce. Najpierw, w celu wyrównania powierzchni próbek polerowano je mechanicznie z użyciem tarczy diamentowej MD-Piano firmy Struers o gradacji 120 przy prędkości obrotowej 600 obr/min i nacisku 35 N przez okres 5 minut, a następnie przez kolejne 5 minut z użyciem tarczy o gradacji 220 i nacisku 35 N. Później użyto tarczy o gradacji 600 i polerowano powierzchnie próbek przez kolejne 10 min przy nacisku 35 N, po czym obróbkę prowadzono z użyciem tarczy o gradacji 1200 przez 20 min, przy nacisku 35 N. Dalej próbkę polerowano zawiesiną diamentową o uziarnieniu 1 μm, na pokrytej suknem polerskim MDNap tarczy, przy prędkości obrotowej 300 obr/min i nacisku 25 N, przez 20 minut, aż do usunięcia zarysowań i innych widocznych pod mikroskopem świetlnym wad powierzchni. Następnie próbki poddano mechaniczno-chemicznemu polerowaniu, na pokrytej krótkowłosym suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej 150 obr/min i nacisku 25 N, przez okres 25 minut, przy użyciu koloidalnej krzemionki OP-U Suspension o średnicy cząstek 0,04 μm z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, która wspomaga proces trawienia. W końcowym etapie wypolerowane powierzchnie dwukrotnie oczyszczono z resztek koloidalnej krzemionki przy pomocy płuczki ultradźwiękowej. Efekt uzyskany w wyniku zastosowania sposobu według niniejszego wynalazku został przedstawiony na rysunku, na którym widoczne są wypolerowane powierzchnie próbek otrzymanych metodami bezciśnieniowego spiekania swobodnego (fig. 2a), prasowania na gorąco (fig. 2b) oraz spiekania impulsowo-plazmowego (fig. 2c). Bez względu na zastosowaną metodę otrzymywania polikryształów, ich powierzchnie po obróbce charakteryzują się wyraźnymi granicami międzyziarnowymi oraz międzyfazowymi i są jednakowo dobrze przygotowane do prowadzenia badań fazowych, mikrostrukturalnych i mikroskopowych.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przygotowania powierzchni spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru, polegający na polerowaniu mechanicznym próbek z użyciem materiału ściernego na bazie diamentu oraz następującym po nim polerowaniu mechaniczno-chemicznym przy użyciu krzemionki koloidalnej, **znamienny tym**, że podczas polerowania mechanicznego, powierzchnie próbek poleruje się z użyciem tarczy diamentowej o gradacji od 80 do 1200, przy prędkości obrotowej od 300 do 600 obr/min i nacisku od 35 do 40 N przez okres od 30 do 60 minut, po czym poddaje mechaniczno-chemicznemu polerowaniu, na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej od 100 do 200 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 30 minut do 3 godzin, przy użyciu koloidalnej krzemionki o średnicy cząstek od 0,02 do 0,15 μm z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, zaś w końcowym etapie wypolerowane powierzchnie co najmniej dwukrotnie oczyszcza się z resztek koloidalnej krzemionki, korzystnie przy pomocy płuczki ultradźwiękowej.

2. Sposób przygotowania powierzchni spieków ceramicznych z azotku glinu zawierających dodatek tlenku itru, polegający na polerowaniu mechanicznym próbek z użyciem materiału ściernego na bazie diamentu oraz następującym po nim polerowaniu mechaniczno-chemicznym przy użyciu krzemionki koloidalnej, **znamienny tym**, że podczas polerowania mechanicznego, powierzchnie próbek poleruje się z użyciem tarczy diamentowej o gradacji od 80 do 1200, przy prędkości obrotowej od 300 do 600 obr/min i nacisku od 35 do 40 N przez okres od 30 do 60 minut, po czym dociera się zawiesiną diamentową o uziarnieniu od 0,25 do 3 μm, na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obro-

towej od 150 do 300 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 10 do 30 minut, a następnie poddaje mechaniczno-chemicznemu polerowaniu, na pokrytej suknem polerskim tarczy, przy prędkości obrotowej od 100 do 200 obr/min i nacisku od 25 do 30 N, przez okres od 15 minut do 1,5 godziny, przy użyciu koloidalnej krzemionki o średnicy cząstek od 0,02 do 0,15 μm z jednoczesnym nawilżaniem tarczy wodą destylowaną, zaś w końcowym etapie wypolerowane powierzchnie co najmniej dwukrotnie oczyszcza się z resztek koloidalnej krzemionki, korzystnie przy pomocy płuczki ultradźwiękowej.

Rysunki

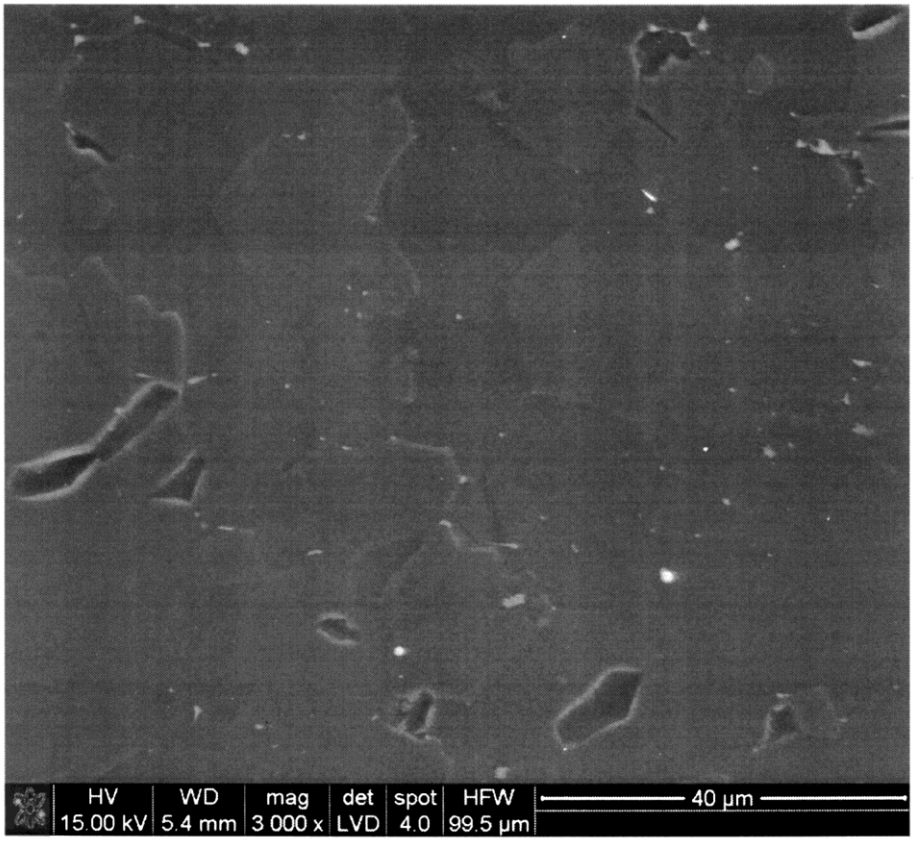

Fig. 1 a

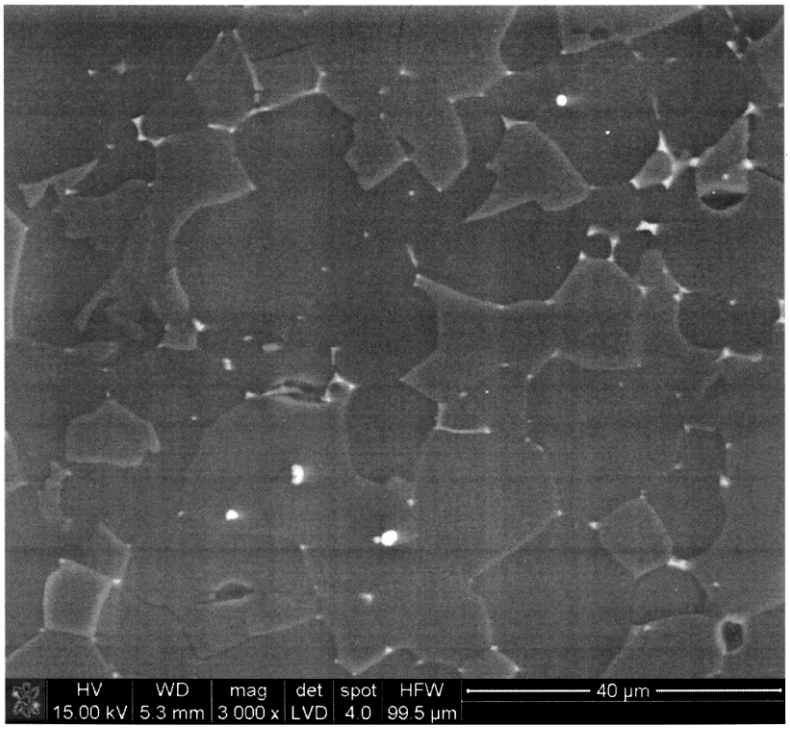
HV
15.00 kV
WD
5.3 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
40 µm

Fig. 1 b

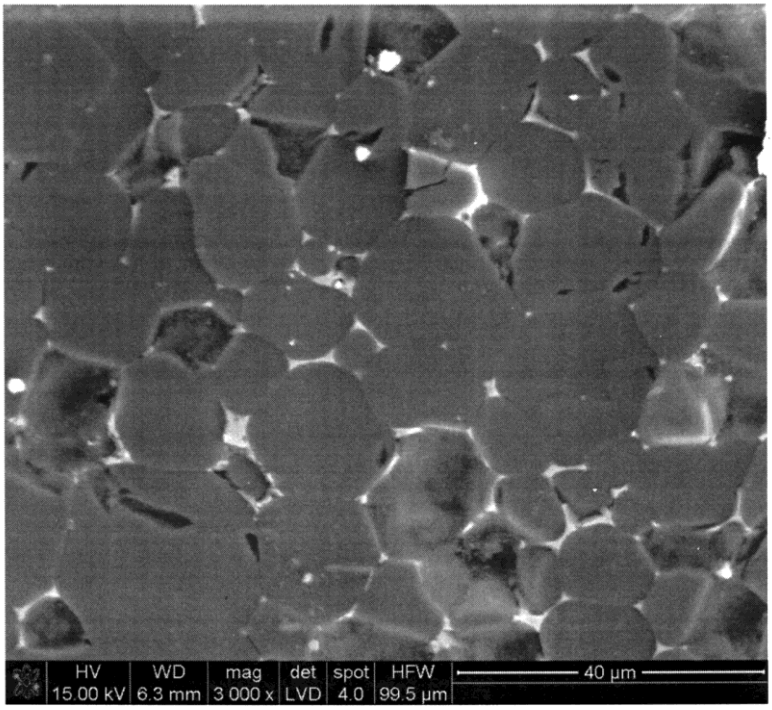
HV
15.00 kV
WD
6.3 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
40 µm

Fig. 1 c

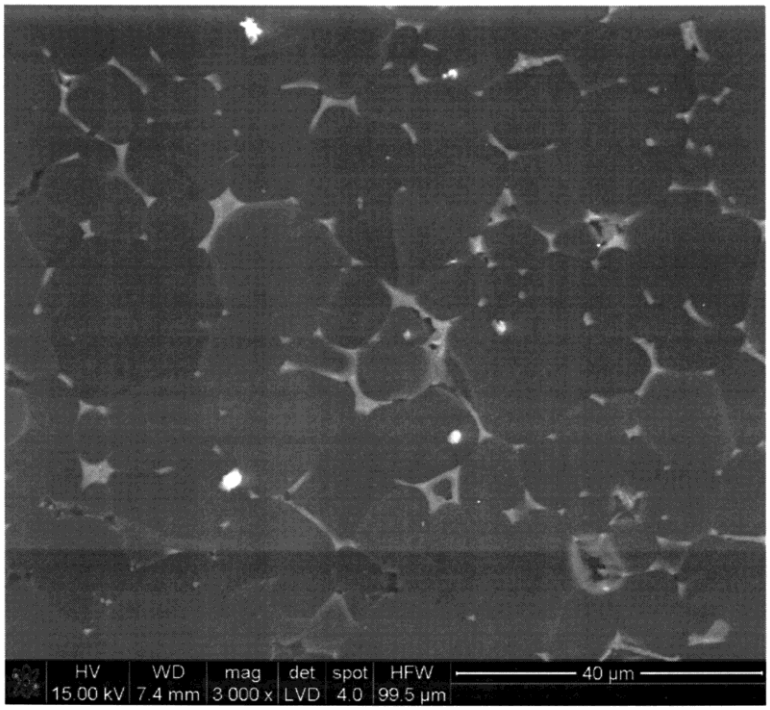
HV
15.00 kV
WD
7.4 mm
mag
3 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
99.5 µm
40 µm

Fig. 2 a

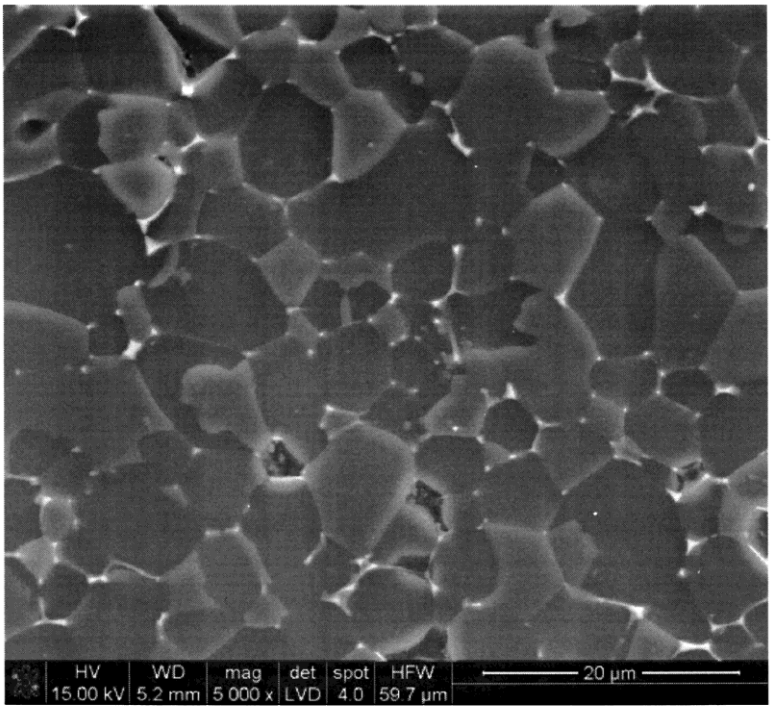
HV
15.00 kV
WD
5.2 mm
mag
5 000 x
det
LVD
spot
4.0
HFW
59.7 µm
20 µm

Fig. 2 b

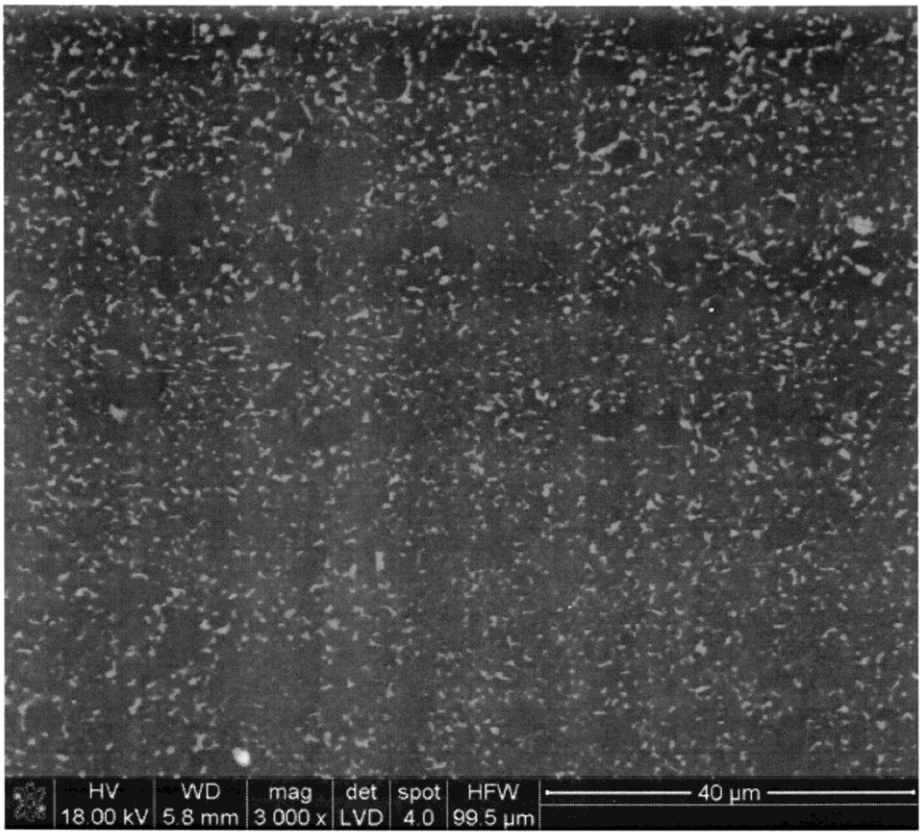

Fig. 2 c

Departament Wydawnictw UPRP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)