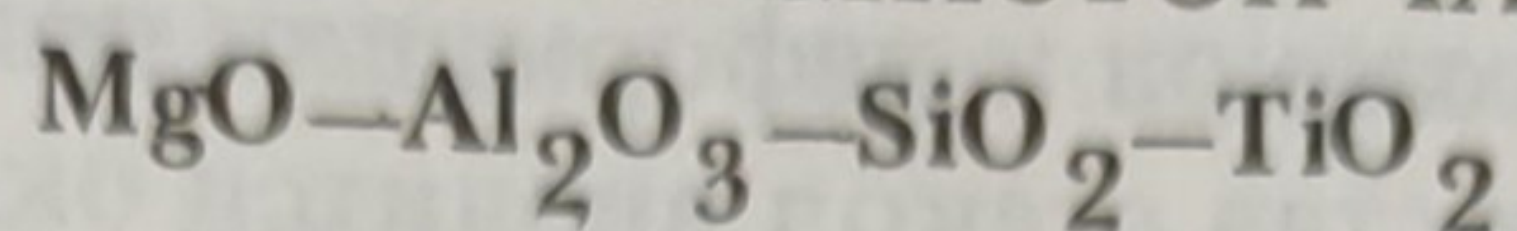


Л.М.СИЛИЧ, канд.техн.наук,
Л.Ф.ПАПКО, Н.И.СЧАСНАЯ,
Г.А.ГАЛКИНА (БТИ)

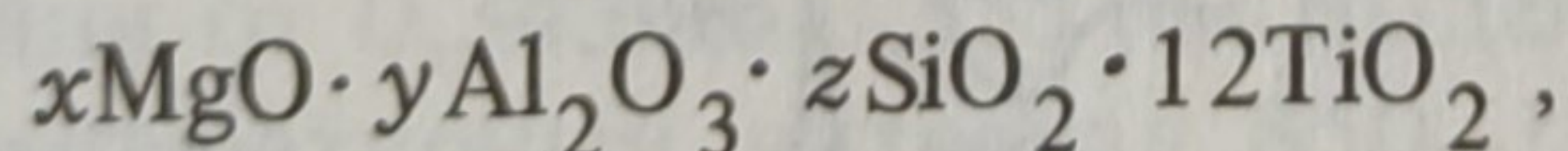
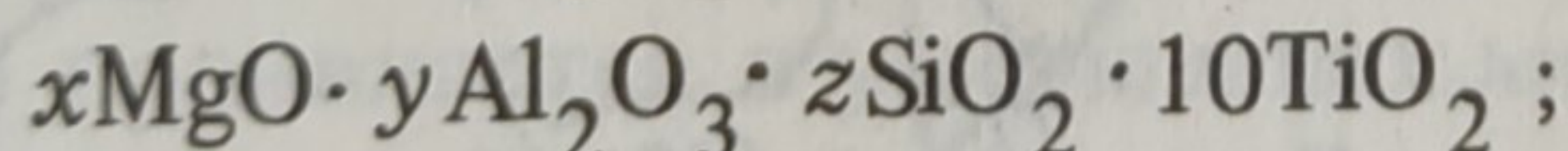
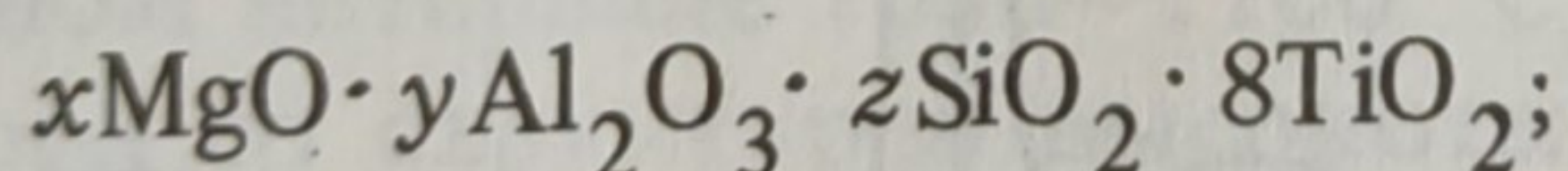
СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ НИЗКОКРЕМНЕЗЕМистой ЧАСТИ СИСТЕМЫ



Важным вопросом электронного материаловедения является создание диэлектрических материалов с комплексом заданных свойств. В настоящее время при производстве интегральных схем по толсто пленочной технологии в качестве материала основания плат используется керамика 22ХС — дорогостоящий и энергоемкий материал. В этой связи цель данного исследования — разработка стеклокристаллического материала, который может быть использован в качестве подложек взамен керамики. Такой материал для обеспечения совместимости подложки и наносимых на нее материалов должен обладать, наряду с высокими термическими, диэлектрическими, механическими свойствами, ТКЛР, равным $65-70 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$

Изучение литературы в области синтеза бесщелочных ситаллов, анализ свойств, кристаллических фаз, формирующихся при кристаллизации бесщелочных стекол, позволили заключить, что для достижения поставленной задачи целесообразно проводить исследования в низкокремнеземистой части системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. Желательными фазами, отличающимися ТКЛР, близким к заданному, высокими прочностными характеристиками, являются алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 и сапфирин $\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$.

Исследование стеклообразования проводили в следующих сечениях системы:



где x изменяется от 10 до 40; y — от 10 до 30; z — от 30 до 55 мол.дол.%. Стекла варили в газовой печи в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л при температуре 1550°C с выдержкой от 1 до 3 ч в зависимости от состава. Для синтеза стекол использовали химически чистые реактивы и обогащенный кварцевый песок.

Результаты показали, что удовлетворительными технологическими свойствами обладают составы с содержанием основных оксидов: SiO_2 40–55; Al_2O_3 15–25; MgO 15–30 мол.дол.%. Составы, содержащие менее 37,5 мол.дол.% SiO_2 , не удалось получить в виде однородных стекол вследствие быстрой кристаллизации при выработке с выделением алюмомагнезиальной шпинели.

Выбор сечений системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ основан на данных авторов [1,2] о влиянии концентрации TiO_2 на ситаллообразование в системах с катионом малого ионного радиуса. Установлено, что изменение содержания диоксида титана от 8 до 12 мол.дол.% не оказывает существенного влияния на

стеклообразование. Лучшими технологическими в сочетании с хорошими кристаллизационными свойствами, которые оценивали по данным градиентной кристаллизации, обладают составы с содержанием TiO_2 10 мол.дол. %. Результаты исследования стеклообразования в данном сечении системы представлены на рис. 1. Стекла с содержанием TiO_2 12 мол.дол. % характеризуются повышенной склонностью к кристаллизации при выработке. Введение 8 мол.дол. % TiO_2 приводит к сокращению температурного интервала кристаллизации и снижает устойчивость стекол к деформации при кристаллизации.

Вследствие того что в состав стекол вводится оксид переменной валентности, важно соблюдение определенных окислительно-восстановительных условий варки. По данным автора [3], синтез титансодержащих стекол с целью получения на их основе ситаллов-диэлектриков целесообразно проводить в

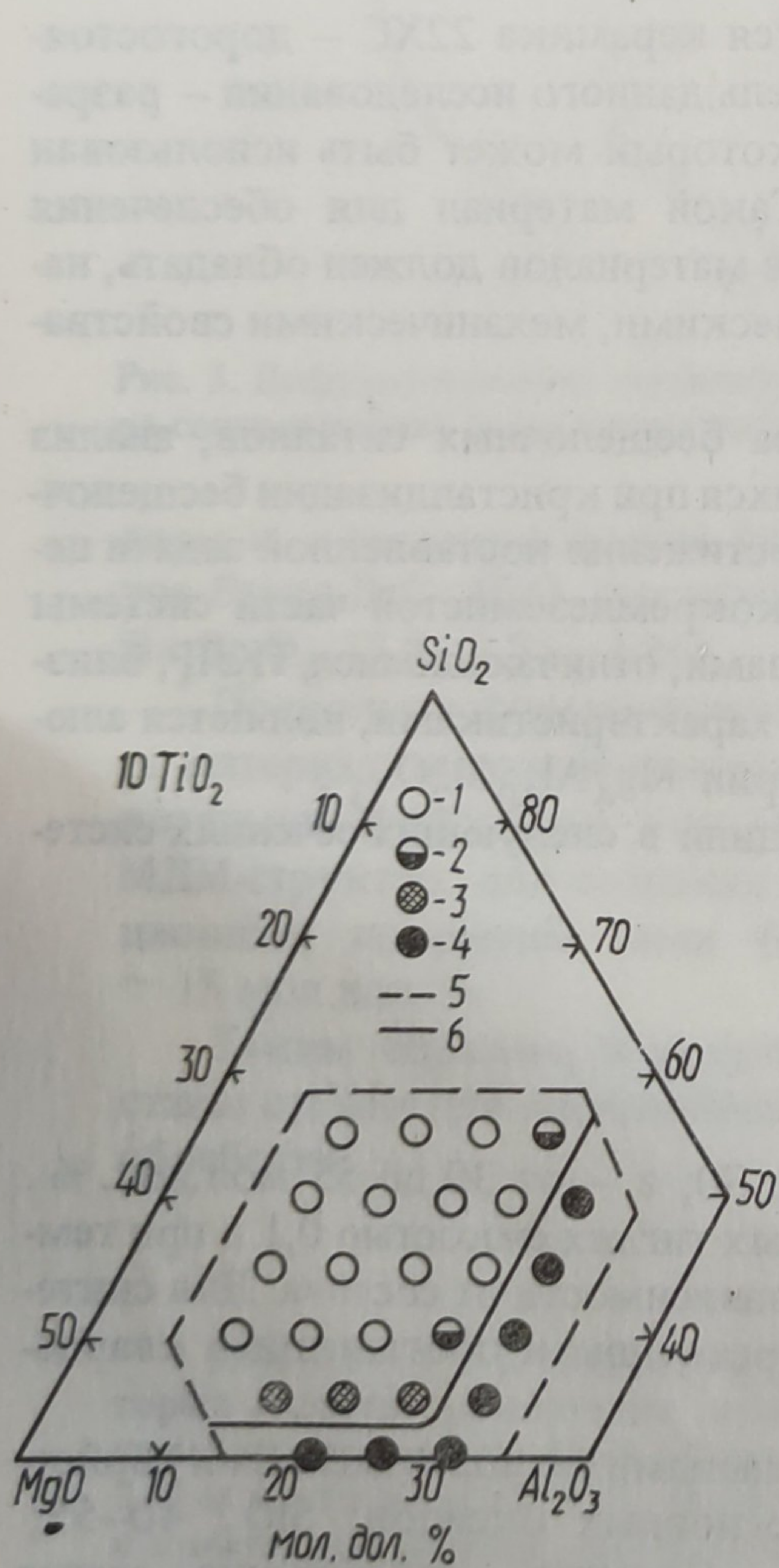


Рис. 1. Стеклообразование в низкокремнеземистой части системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$:
1 — стекло; 2 — частичная кристаллизация при выработке; 3 — полная кристаллизация; 4 — спек; 5 — граница области изученных составов; 6 — граница области стеклообразования при $1550^\circ C$.

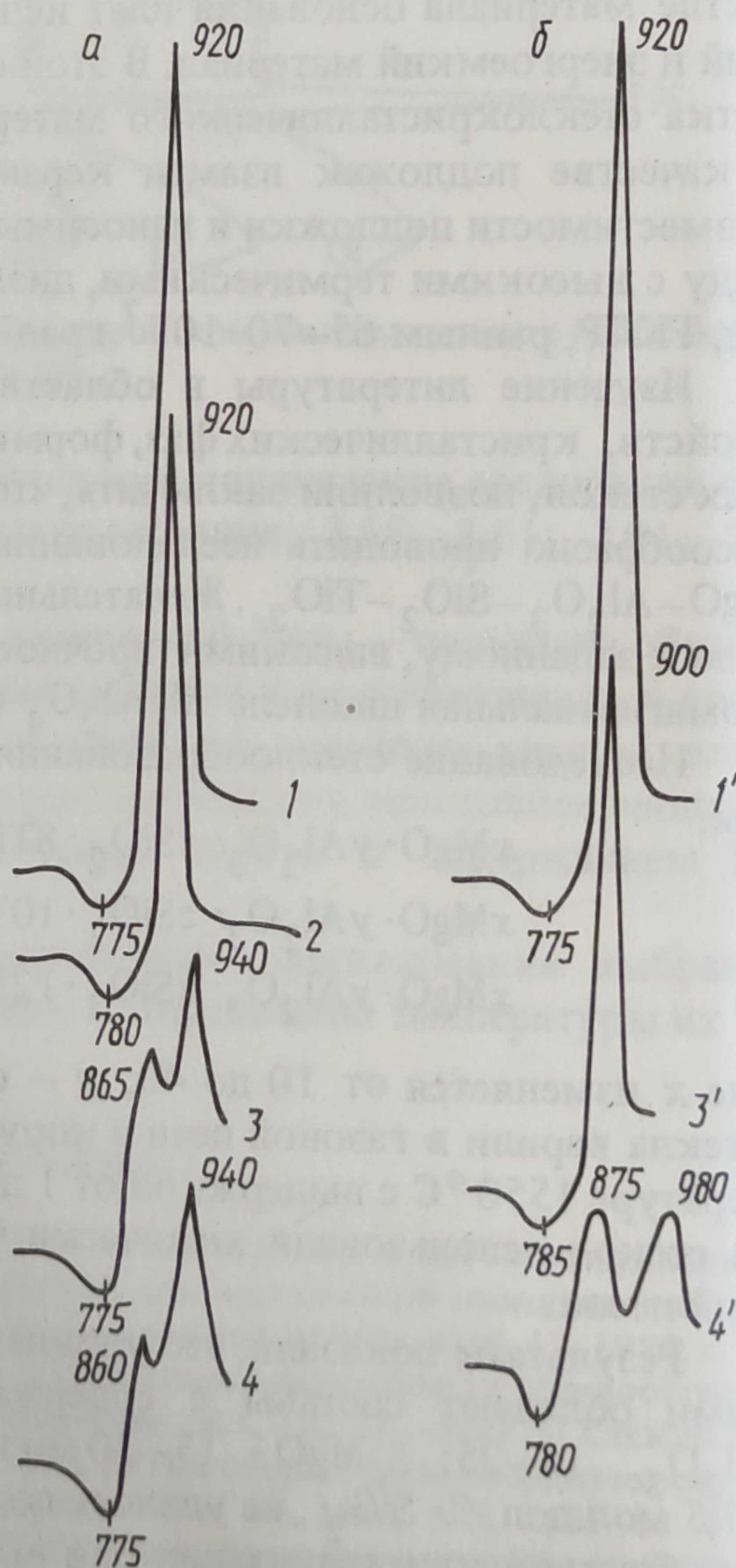


Рис. 2. Термограммы стекол с постоянным содержанием:
 SiO_2 (а); MgO (б). Содержание Al_2O_3 (мол.дол. %):
1,1' — 25; 2 — 22,5; 3,3' — 20; 4,4' — 15.

окислительной среде. Электрические характеристики стеклокристаллического материала обуславливаются определенным соотношением Ti^{4+}/Ti^{3+} , высокие диэлектрические свойства ситаллов связаны с присутствием Ti^{4+} .

Стекла, синтезированные в окислительных условиях, имеют лучшие технологические свойства. Визуальная оценка окраски стекол показала, что цвет их может меняться от светло-желтого до темно-коричневого. Стекла же, синтезированные в восстановительных условиях, имеют черную окраску и обладают большей склонностью к кристаллизации при выработке. По мнению авторов [1, 4], хромоформными центрами в титансодержащих стеклах являются железотитановые комплексы, в которых осуществляются связи $Fe^{II}-O-Ti^{IV}$ или $Fe^{III}-O-Ti^{IV}$, т.е. желтая окраска стекол обусловлена координационным состоянием титана и наличием примеси оксида железа в сырьевых материалах.

Кристаллизационную способность стекол исследовали комплексным методом с использованием данных градиентной кристаллизации, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа.

Результаты градиентной кристаллизации показали, что все стекла исследуемой области составов обладают склонностью к объемной кристаллизации. Однако энергия активации процесса кристаллизации, об относительной величине которой можно судить по высоте экзотермических пиков ДТА, в основном зависит от состава стекол и снижается при замене MgO , SiO_2 на Al_2O_3 . Это означает, что Al_2O_3 значительно повышает их кристаллизационную способность (рис. 2). Составы, в которых отношение $Al_2O_3 : MgO \geq 1$, характеризуются большой скоростью структурных превращений.

Процесс кристаллизации при термообработке стекол изучаемой части системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ отличается сложными фазовыми превращениями, ход которых зависит от положения состава на диаграмме состояния (рис. 3). Одной из первичных фаз, выделяющихся при термообработке, являются твердые растворы со структурой высокотемпературного кварца. В температурном интервале $1050-1100^\circ C$ происходит перекристаллизация твердого раствора со структурой высокотемпературного кварца в низкотемпературный, что проявляется в уменьшении межплоскостных расстояний наиболее сильной линии от $0,343$ до $0,335$ нм. Выделению алюмомагнезиальной шпинели отвечает температурный интервал $850-1050^\circ C$. По мнению авторов [5], MgO и Al_2O_3 при повышении температуры постепенно выходят из структуры твердых растворов, образуя шпинель. В интервале $1050-1100^\circ C$ шпинель $MgAl_2O_4$ перекристаллизовывается в сапфирин $Mg_2Al_4SiO_{10}$. Выше $1150^\circ C$ происходит разложение и перекристаллизация сапфирина с образованием кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Это проявляется в уменьшении интенсивности дифракционных максимумов, соответствующих сапфиру и кварцу.

Наряду с кварцеподобными твердыми растворами в качестве титансодержащей фазы выделяются твердые растворы титаната алюминия и дититаната магния, которые при температуре $1050^\circ C$ начинают распадаться с выделением рутила.

Фазовые превращения при термообработке стекол низкокремнеземистой части системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ в основном соответствуют ходу кристаллизации стекла состава кордиерита, описанному в работе [6]. Однако снижаются температуры образования и расширяются температурные интервалы устойчивости метастабильных фаз. В частности, значительно расширяется

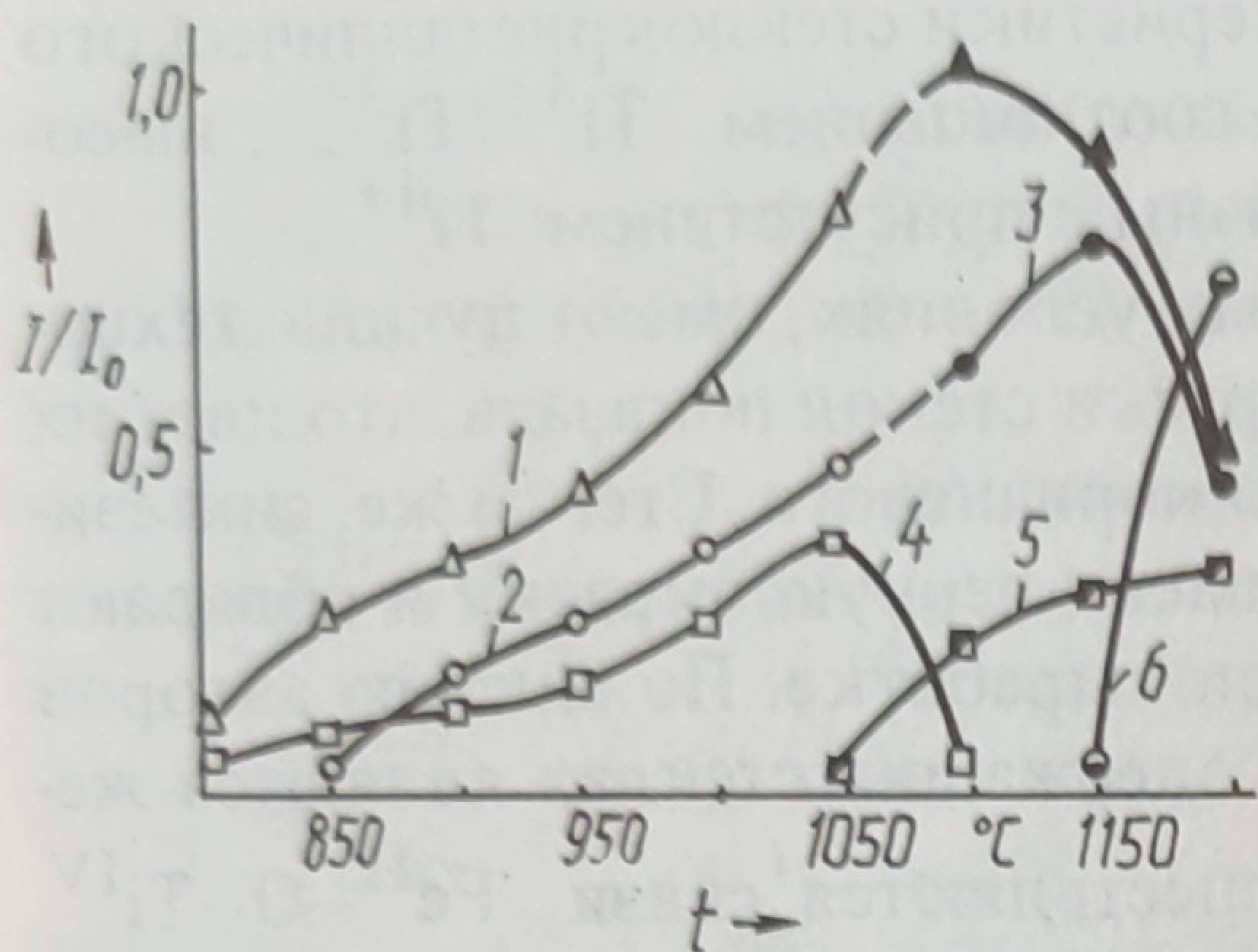


Рис. 3. Фазовые превращения при кристаллизации стекла состава $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0,43\text{TiO}_2$:
 1 — кварцеподобные твердые растворы; 2 — шпинель; 3 — сапфирин; 4 — алюмотитанаты магния; 5 — рутил; 6 — кордиерит.

интервал устойчивости алюмомagneзиальной шпинели: от 900–950 °С в стеклах состава кордиерита до 850–1050 °С в низкокремнеземистой части системы.

Таким образом, в результате исследования определена область стеклообразующих составов, обладающих удовлетворительными технологическими свойствами и характеризующихся высокой скоростью структурных превращений при термообработке. На основе данных составов может быть получен стеклокристаллический материал, содержащий в качестве основной кристаллической фазы шпинель или сапфирин, обеспечивающий необходимую прочность и заданный ТКЛР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаковская Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. — М., 1978. — 284 с.
2. Zurgesteuten. Kristallisation im Glas/ E. Heidenreich, F-D. Doepnitz, R. E h r t etc. — Silikattechnik, 1974, 25, № 7, p. 225–226.
3. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. — М., 1969. — 240 с.
4. В а р г и н В.В. Окрашенность титановых стекол. — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1955, т. 103, № 1, с. 105–106.
5. Х о д а к о в с к а я Р.Я., П а в л у ш к и н Н.М. О структуре и свойствах метастабильных фаз в ситаллах системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{TiO}_2$. — Известия АН СССР. Серия Неорганические материалы, 1967, т. 23, № 10, с. 1908–1915.
6. К и т а й г о р о д с к и й И.И., Х о д а к о в с к а я Р.Я., А р т а м о н о в а М.В. Фазовые превращения в процессе каталитической кристаллизации стекла в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. — Доклады АН СССР, 1964, т. 155, № 2, с. 370–373.