

Г.Е.РАЧКОВСКАЯ, Л.Г.ШИШКАНОВА,
канд-ты техн.наук (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕСЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ

Ранее проведенными исследованиями [1] было установлено, что система $BaO-ZnO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ является перспективной для получения изоляционных стеклокристаллических покрытий с целью межслойной изоляции МДМ-структур (металл-диэлектрик-металл) интегральных схем, так как не содержит щелочных оксидов и оксидов металлов переменной валентности.

Анализ литературных данных [2-4] показал практически полное отсутствие сведений о процессе кристаллизации стекол данной системы.

В настоящей работе проведено детальное исследование влияния термообработки на фазовый состав и кристаллизационную способность опытных стекол, что необходимо для формирования качественных изолирующих стеклокристаллических покрытий. Процесс образования кристаллических фаз в системе изучался комплексным методом, включающим рентгенофазовый и дифференциально-термический анализы, взаимодополняющие друг друга.

Дифференциально-термический анализ опытных стекол (ДТА) позволил судить об интенсивности процесса кристаллизации, определить температуру образования отдельных кристаллических фаз, выбрать соответствующие режимы термообработки стекла при получении стеклокристаллического покрытия.

В результате исследования нами установлено, что наиболее ощутимое вли-

яние на процесс кристаллизации опытных стекол оказывает изменение концентрации оксида бария.

На рис. 1 представлены термограммы опытных стекол с увеличивающимся за счет SiO_2 содержанием BaO от 5 до 35 мол.дол. % при постоянном содержании Al_2O_3 , B_2O_3 и ZnO . На каждой из них имеются экстремальные точки, отвечающие эндо- и экзотермическим процессам, которые протекают в тонкодисперсном порошке стекла при термообработке.

Исследование кристаллизационной способности показало, что склонность стекол к кристаллизации вначале падает, а затем усиливается по мере повышения в их составах содержания BaO ; при этом характер термограмм различен.

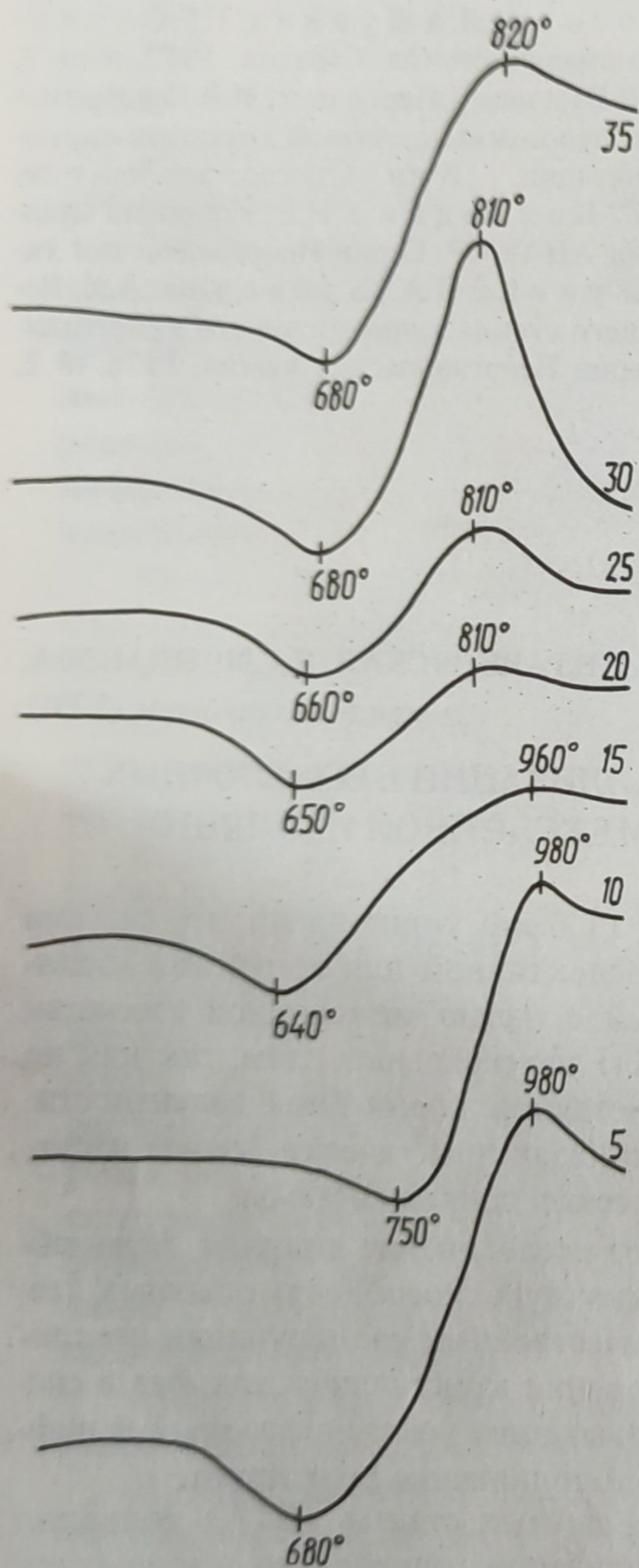


Рис. 1. Термограммы опытных стекол системы в зависимости от содержания BaO (номера кривых соответствуют содержанию BaO , мол.дол. %).

При малых концентрациях оксида бария (5–10 % мол.дол.%) идет интенсивный процесс кристаллизации стекла. Пики экзоэффектов находятся в области достаточно высоких температур (980°C). Для монолитных образцов стекла с 5 % BaO , выдержанных в градиентной печи в течение 1 ч, характерна объемная крупнокристаллическая структура. Монолитные образцы стекла с 10 мол.дол.% BaO практически не кристаллизуются в интервале $600\text{--}1100^\circ\text{C}$.

При переходе к более высоким концентрациям BaO (15–25 мол.дол.%) характер кристаллизации резко меняется. Вытянутые по высоте высокотемпературные пики преобразуются в широкие пики с малой высотой, смещенные в область более низких температур. Согласно данным [5], это указывает

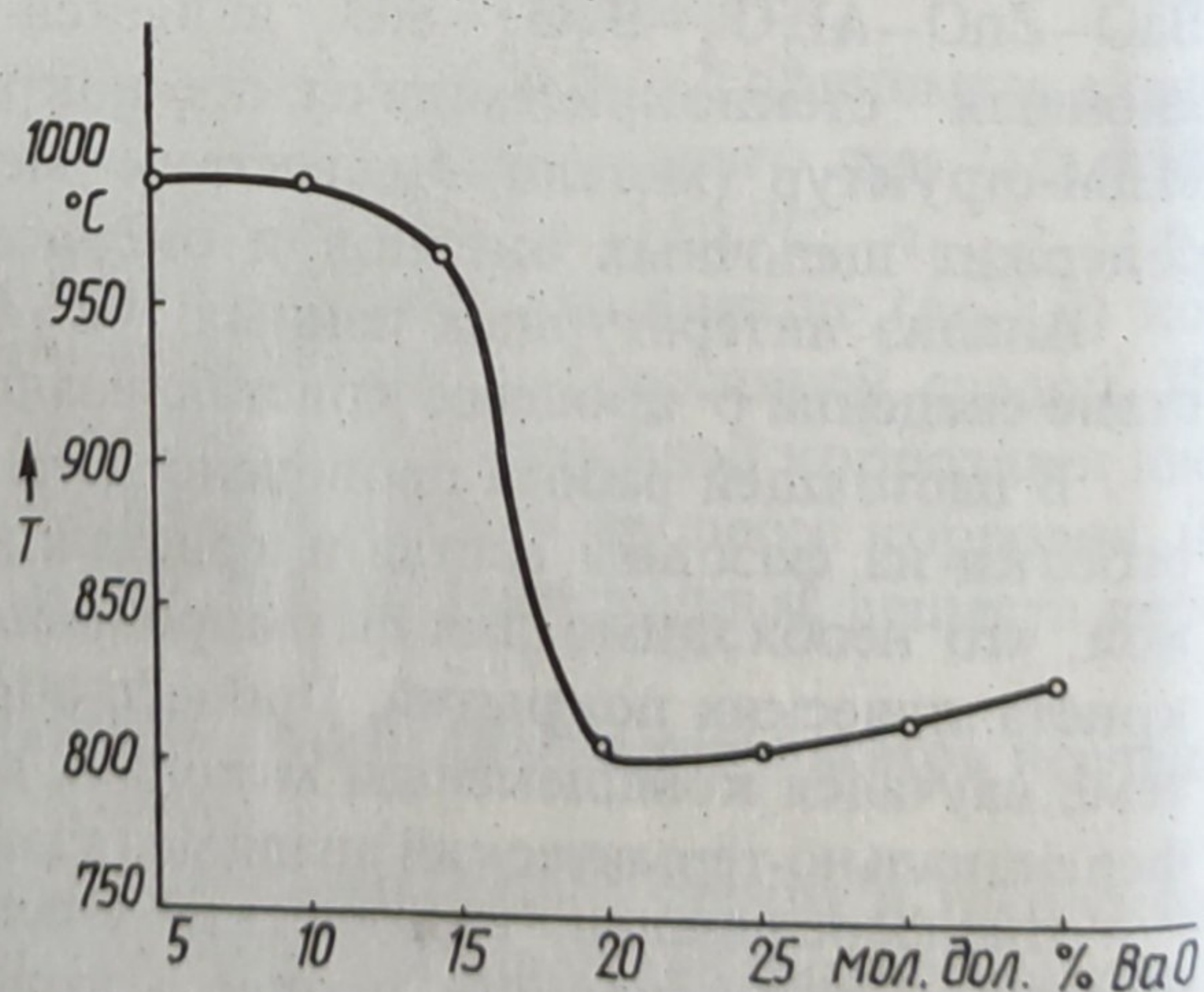


Рис. 2. Зависимость температуры экзоэффекта опытных стекол от содержания BaO .

на понижение скорости кристаллизации и образование более крупных кристаллов. Резкое снижение температуры экзоэффекта (рис. 2) свидетельствует о том, что на данном этапе в качестве первичной кристаллической фазы выделяется другой тип кристаллов.

Наиболее интенсивный процесс кристаллизации характерен для стекол, содержащих 30 мол.дол. % ВаО. Крутой подъем и острый пик экзоэффекта указывают на увеличение скорости кристаллизации. При повышении концентрации ВаО до 35 мол.дол. % скорость кристаллизации несколько снижается. Для монолитных образцов этих стекол, выдержанных в градиентной печи, характерно наличие поверхностной пленки (15 мол.дол. % ВаО), переходящей в поверхностную грубодисперсную корку (до 25), а затем в сплошную кристаллизацию по всему объему (30–35).

Для термограмм стекол, содержащих 15–20 мол.дол. % ВаО (см. рис. 1), характерна вытянутая форма эндоэффекта, охватывающая довольно широкий интервал температур (от 620 до 720 °С) и указывающая на то, что стекло в этой области размягчается, оплавляется и растекается до момента выделения кристаллической фазы. Данные термограммы типичны для стекол, применяемых в качестве пленочных покрытий. При таком виде эндоэффекта процессы начала формирования пленочного покрытия и кристаллизации разделены по температуре. В результате стекло успевает оплавиться и равномерным слоем распределиться по поверхности, а затем и закристаллизоваться. Таким образом, характер кривых ДТА опытных стекол дал возможность технологически выделить два процесса – оплавление и кристаллизацию и установить оптимальный температурный режим получения стеклокристаллических покрытий.

Для установления характера фазовых превращений в исследуемой системе был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) стекол, закристаллизованных в порошке с высокой удельной поверхностью (300 м²/кг). Температура обработки 800–900 °С, продолжительность 1 ч и величина удельной поверхности порошков стекла были выбраны в соответствии с технологическими особенностями нанесения толсто пленочных покрытий методом шелкографии, а также с результатами дифференциально термического исследования стекол.

На дифрактограммах опытных стекол при малом содержании ВаО – 5 мол.дол. % (рис. 3) – наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям ганита $ZnAl_2O_4$ (2,86; 2,438; 1,855 Å).

При увеличении содержания ВаО до 10 мол.дол. % на дифрактограммах наряду с уменьшенными по интенсивности пиками ганита появляются небольшие по величине дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям двух модификаций цельзиана $BaAl_2Si_2O_8$; β-цельзиана (3,35; 3,46; 3,02) и α-гексацельзиана (3,95; 2,97; 2,637; 1,85). Стекла с таким содержанием ВаО отличаются наименьшей кристаллизационной способностью и в монолите практически не кристаллизуются. На этих составах четко проявляется вероятность перехода стекол из поля кристаллизации ганита в поле кристаллизации цельзиана, чем обусловлен перегиб на кривой рис. 2.

В опытных стеклах с содержанием ВаО 20 мол.дол. % ганит практически не образуется, а в качестве основной кристаллической фазы выделяется цельзиан.

При повышенном содержании ВаО (> 15 мол.дол. %) наряду с β-цельзи-

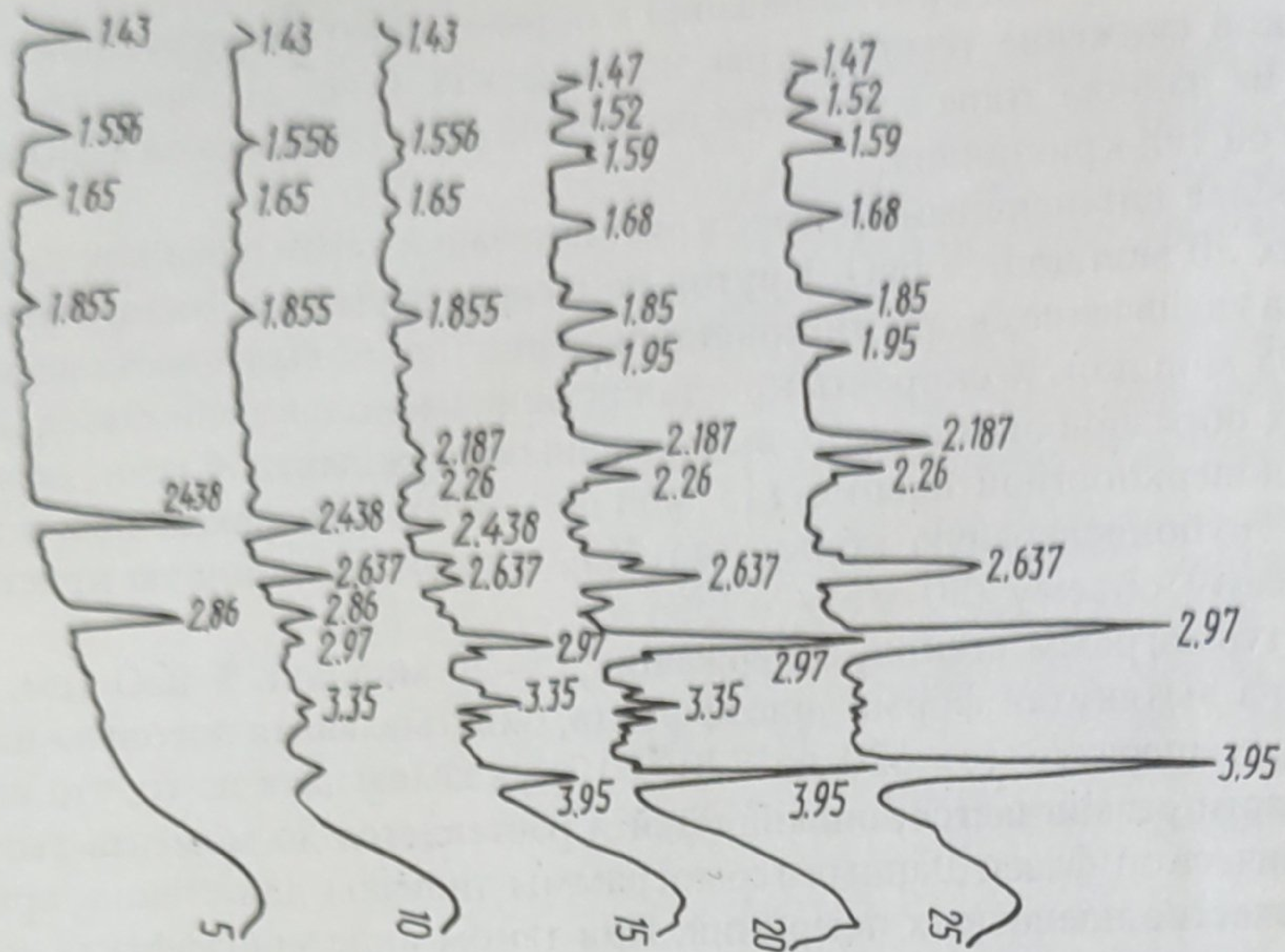


Рис. 3. Дифрактограммы термообработанных порошков опытных стекол системы (номера соответствуют содержанию BaO, мол.дол. %).

аном и α -гексацельзианом формируются кристаллические соединения силикатов бария $BaO \cdot 4SiO_2$ (межплоскостные расстояния: 3,55; 3,61; 2,91; 2,05) и $Ba_2Si_3O_8$ (3,8; 3,35; 2,26).

Поскольку формирование кристаллической фазы — цельзиана обеспечивает материалу высокие диэлектрические свойства и их стабильность в восстановительной атмосфере, которая необходима при изоляции медной разводки МДМ-структур, для создания стеклокристаллических толсто пленочных изоляционных покрытий нами были выбраны стекла с содержанием BaO ~ 15 мол.дол. %.

Таким образом, в результате проведенного исследования выбраны составы стекол для межслойной изоляции и определены температуры их термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова Н.М., Манченко З.Ф., Шишканова Л.Г. Исследование некоторых свойств бесщелочных силикатных стекол для межслойной изоляции полупроводниковых структур. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, вып. 12, 1983, с. 20–23.
2. Тыкачинский Н.Д., Найденов А.П. Исследования области стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $SiO_2-Al_2O_3-BaO$. — Стекло (Труды ГИСа), 1963, № 1, с. 47–57.
3. Кузнецов А.И. Некоторые физико-химические свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол. — Там же, 1968, т. 3, с. 76–81.
4. Варгин В.В., Иванов В.А., Мишель В.Э. Изучение физико-химических свойств стекол системы $ZnO-Al_2O_3-SiO_2$. — Тезисы докладов к всесоюзному совещанию "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". — М., 1971, с. 154–157.
5. Матвиенко В.Н., Баринюв Ю.Д. Термографическое изучение влияния состава на кристаллизацию титановых стекол. — В кн.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 83–90.