

Л. Г. Шишканова, Г. Е. Рачковская, Н. М. Бобкова

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ  
ПОКРЫТИЙ ПО КЕРАМИКЕ

Актуальность разработки защитных герметизирующих покрытий на основе стекол, сочетающих такие свойства, как легкоплавкость и низкий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), высокую химическую устойчивость и хорошие диэлектрические характеристики, в настоящее время не снижается.

Анализ разработок в области легкоплавких кристаллизующихся стекол [1—3] и стекол с ТКЛР, близким к ТКЛР керамики [4—6], показал, что группа рассмотренных стекол отличается большим разнообразием свойств и областей применения. В зависимости от назначения стекла имеют хорошую адгезию к различным материалам, газонепроницаемы, отличаются термостойкостью и химической устойчивостью. Однако практически все эти стекла высокосвинцовые и щелочесодержащие, в связи с чем характеризуются большой диэлектрической проницаемостью. Легкоплавкие стекла имеют, как правило, повышенные значения ТКЛР, что делает их непригодными для покрытий по керамике.

Основными требованиями к стеклам с точки зрения получения защитных покрытий по керамике являются: температура вжигания не более  $470^\circ\text{C}$ ,  $\text{ТКЛР} \leq \leq 70 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ , влагостойкость не ниже II гидролитического класса. Исследования показали, что на основе алюмоборосиликатной системы с введением двухвалентных катионов цинка и кадмия и пониженным содержанием оксида свинца возможно получение стеклокристаллических цементов с вышеназванными свойствами. Оксиды кадмия, свинца и цинка эффективно снижают вязкость и температуру начала размягчения.

Критерием выбора области составов для исследования послужил ТКЛР — один из ведущих показателей разрабатываемых герметизирующих покрытий по керамике. Расчет ТКЛР производился по формулам аддитивности, предложенным А. А. Аппеном [7]. В результате расчетных данных были выбраны составы, для которых ТКЛР находился в пределах  $(60 \div 65) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ .



Оценка варочных и выработочных свойств стекол исследуемой системы показала, что в процессе варки при  $1000^\circ\text{C}$  все стекла прозрачны, хорошо провариваются, свободны от газовых включений.

Кристаллизационная способность опытных стекол изучена методом градиентной кристаллизации в интервале температур  $300\text{—}700^\circ\text{C}$  при экспозиции 1 ч.

При получении защитных покрытий вследствие более развитой поверхности частиц, служащих зародышами кристаллизации, стекла в порошке имеют более высокую кристаллизационную способность, чем в монолите. Поэтому для получения частично закристаллизованных покрытий были выбраны опытные стекла, кристаллизующиеся в монолите с образованием поверхностной пленки. На дифрактограммах стекол, термообработанных при температуре вжигания покрытия ( $470^\circ\text{C}$ ), наблюдаются дифракционные максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям  $\beta$ -бората кадмия  $\beta\text{-}3\text{CdO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$ . Формирование небольшого количества одной кристаллической фазы обеспечивает стабильность покрытия по ТКЛР и хорошее растекание по подложке.

Разрабатываемые герметизирующие защитные пленки должны прочно закрепляться на поверхности керамической подложки и противостоять действию различных газообразных веществ и водяных паров. Исследование химической устойчивости стекол показало, что по отношению к воде опытные стекла системы относятся к I—II гидролитическому классу (потери массы менее  $0,12\%$ ).

В результате исследования температуры начала размягчения  $t_{\text{н.р}}$  опытных стекол системы установлено, что ее абсолютные значения находятся в пределах  $390\text{—}420^\circ\text{C}$  и определяются в первую очередь оксидами с низкой прочностью связи R—O (ZnO, PbO, CdO). Согласно задаче исследования для получения защитных покрытий при температуре ниже  $470^\circ\text{C}$   $t_{\text{н.р}}$  опытных стекол должна быть  $340\text{—}360^\circ\text{C}$ .

Для корректировки состава с целью дальнейшего снижения  $t_{\text{н.р}}$  в опытные стекла системы сверх  $100\%$  (массовая доля  $\omega$ ) были введены следующие добавки:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CuO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ . Как показали результаты измерений (рис. 1 и 2), оксид висмута, существенно снижая температуру начала размягчения, значительно повышает ТКЛР. Оксиды церия и марганца практически не влияют на  $t_{\text{н.р}}$  опытных стекол, уменьшают температурный



коэффициент линейного расширения. Оксид меди, снижая  $t_{н.р}$  опытных стекол, вызывает незначительное повышение ТКЛР.

Анализируя результаты исследований по выявлению влияния вышеназванных добавок на температуру начала размягчения и ТКЛР, можно заключить, что наиболее эффективны следующие добавки: 5%  $Mn_2O_3$ , 2,5%  $CuO$ .

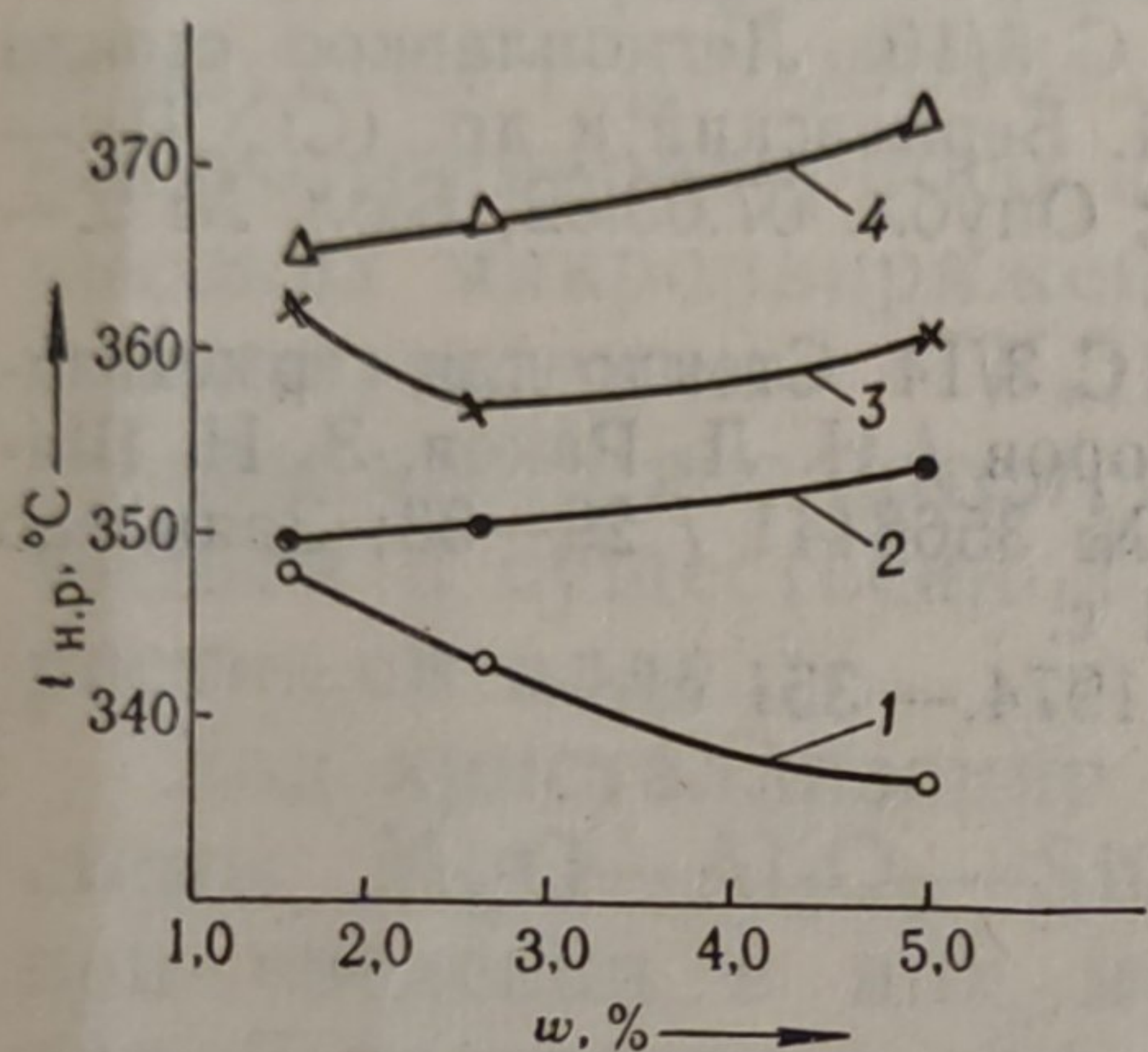


Рис. 1. Влияние добавок на ТКЛР стекла:  
1 —  $CeO_2$ ; 2 —  $Mn_2O_3$ ; 3 —  $CuO$ ; 4 —  $Bi_2O_3$

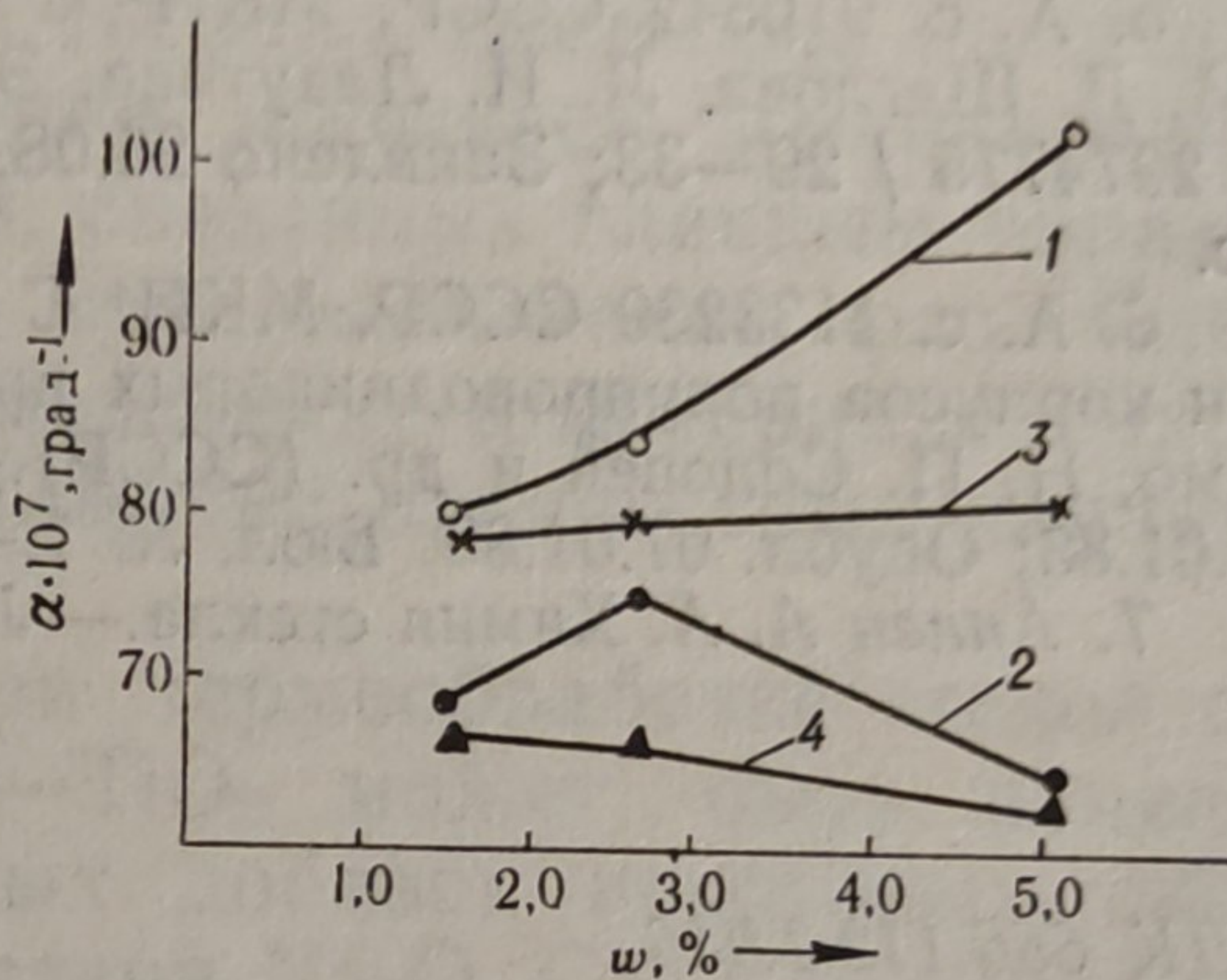


Рис. 2. Влияние добавок на  $t_{н.р}$  стекла:  
1 —  $Bi_2O_3$ ; 2 —  $Mn_2O_3$ ; 3 —  $CuO$ ; 4 —  $CeO_2$

Таким образом, при изменении вида и количества вводимых добавок были получены стекла с пониженной до  $350^\circ C$  температурой начала размягчения, ТКЛР, близким к ТКЛР керамики, обладающие хорошей химической стойкостью (не ниже II гидролитического класса). Испытания стекол оптимальных составов показали, что на их основе можно получить качественные защитные герметизирующие покрытия на керамических подложках. Температура вжигания покрытий составляет  $470^\circ C$ .

Применение новых низкотемпературных кристаллизующихся стекол позволит повысить надежность и технический уровень корпусов при защите и герметизации интегральных схем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. 450782 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 С 3/10. Припоечное стекло / Ю. Н. Погожев и Г. П. Клыкова (СССР).— № 1862590 / 29—33; Заявлено 25.12.72; Опубл. 25.11.74, Бюл. № 43.— 1 с.



2. А. с. 876574 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 С 3/22. Стекло для стеклокристаллического цемента / Л. В. Кондакова, В. А. Михайлова, В. Н. Полухин и др. (СССР).— № 2829483 / 29—33; Заявлено 18.10.79; Оpubл. 30.10.81, Бюл. № 40.— 1 с.

3. А. с. 881028 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 С 3/12. Стекло для защиты полупроводниковых приборов / П. Ф. Рза-заде, Н. С. Шустер, К. Л. Ганф (СССР).— № 2851081 / 29—33; Заявлено 21.12.79; Оpubл. 15.11.81, Бюл. № 42.— 1 с.

4. А. с. 512181 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 С 3/08. Стекло для соединения с коваром / М. Д. Щеглова и Э. Я. Берковский (СССР).— № 2076289 / 29—33; Заявлено 18.11.74; Оpubл. 30.04.76, Бюл. № 16.— 1 с.

5. А. с. 910542 СССР, МКИ<sup>3</sup> С 03 С 3/10. Легкоплавкое стекло / М. Д. Щеглова, Л. И. Лазутова, Э. Я. Берковский и др. (СССР).— № 2974775 / 29—33; Заявлено 25.08.80; Оpubл. 07.03.82, Бюл. № 9.— 1 с.

6. А. с. 1133239 СССР, МКИ<sup>4</sup> С 03 С 3/14. Стекло для герметизации корпусов полупроводниковых приборов / И. Л. Раков, З. Н. Шалимо, Н. П. Соловей и др. (СССР).— № 3568441 / 29—33; Заявлено 07.01.83; Оpubл. 07.01.85; Бюл. № 1.— 1 с.

7. *Аппен А. А.* Химия стекла.— Л., 1974.— 351 с.