

Н. М. Бобкова, Л. Ф. Папко, В. Н. Станишевский

СИНТЕЗ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
ДЛЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ПО СТАЛИ

Задачи создания гибридных интегральных схем на металлодиэлектрических подложках, имеющих ряд преимуществ по сравнению с применяемыми керамическими и стеклотекстолитовыми основаниями, требуют применения стекловидных материалов для формирования диэлектрических покрытий металлических оснований и межслойной изоляции. Разработка таких материалов предпринята нами в системе $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Введение двух энергетически неравноценных катионов щелочноземельных металлов должно оказывать благоприятное влияние на стеклообразование и физико-химические свойства стекловидных материалов.

При выборе экспериментальных составов стекол системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ использован метод математического планирования эксперимента. В исследованиях наибольшее применение получили симплекс-решетчатые планы Шеффе [1, 2]. Однако они предполагают изучение зависимости показателей свойств от состава во всей области изменения концентрации компонентов $- 0 < X < 1$, в то время как при решении практических задач материаловедения интерес представляют локальные участки диаграмм состояния. В связи с этим планирование эксперимента при синтезе стекол проводили по плану Дрейпера-Лоуренса, который позволяет исследовать зависимость свойств стекол от их состава на локальном участке диаграммы и аппроксимировать неизвестную поверхность отклика полиномами низких степеней [1].

В качестве независимых переменных X_1, X_2, X_3 выбраны молярные доли основных компонентов: оксидов кальция x_{CaO} , кремния x_{SiO_2} и бария x_{BaO} . Оксиды Al_2O_3 и B_2O_3 входят в состав стекол в качестве постоянных добавок. Область изучения представляет собой треугольник с вершинами X_1 (52,5; 25; 10), X_2 (7,5; 70; 10), X_3 (7,5; 25; 55).

Параметрами исследования являлись термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температура начала размягчения $T_{\text{н.р}}$, определяющие в значительной мере возможность применения стекла в качестве диэлектрического покрытия по металлу. Для обеспечения совместимости покрытия и стальной подложки ТКЛР должен быть в пределах $(100 \div 110) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. С температурой начала размягчения свя-

зан технологический процесс нанесения покрытий. Высокая температура начала размягчения (более 970 К) требует повышенной температуры вжигания.

По плану эксперимента (1, 3, 4) синтезированы стекла 13 составов. Опытные стекла хорошо провариваются при температуре (1773 ± 20) К, не кристаллизуются при выработке.

При расчете экспериментальных данных на ЭВМ ЕС-1033 получены адекватные эксперименту уравнения регрессии для двух независимых переменных $Y_1 = f(Z_1, Z_2)$. В натуральном масштабе уравнение регрессии для расчета ТКЛР имеет вид

$$Y_1 = 96,61 + 59,19 X_1 + 109,63 X_3 - 21,93 X_1 X_2 - 15,73 X_1 X_3 + \\ + 30,26 X_2 X_3 + 54,30 X_1 X_2 X_3 + 98,57 X_1 X_3 (X_1 - X_3) - 16,08 X_2 X_3 (X_2 - X_3).$$

Коэффициент множественной корреляции $R_x = 0,984$.

По результатам расчета согласно данному уравнению построены кривые равных значений ТКЛР исследуемой области составов. Как следует из рис. 1, при росте x_{SiO_2} ТКЛР снижается и область составов с заданным ТКЛР находится в низкокремнеземистой части системы ($x_{\text{SiO}_2} < 45\%$). Эквимолекулярная замена ВаО на СаО также вызывает снижение ТКЛР, что соответствует числовым значениям ТКЛР данных оксидов. Лишь при достаточной (не менее 20 %) доле ВаО ТКЛР достигает $90 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ и более.

Расчет экспериментальных данных по температуре начала размягчения показал, что составы низкокремнеземистой области имеют также довольно низкую $T_{\text{н.р}}$ (908–983 К). При постоянной суммарной доле щелочноземельных оксидов замена СаО на ВаО вызывает снижение $T_{\text{н.р}}$. Поскольку $T_{\text{н.р}}$ определяется прочностью химических связей катион – анион в структуре стекла, постольку уменьшение степени ковалентности связей металла с кислородом при введении Ba^{2+} , имеющего минимальную степень ковалентности связи Ва–О из числа катионов группы R^{2+} и, следовательно, минимальную прочность связи, вызывает снижение $T_{\text{н.р}}$.

По результатам метода математического планирования эксперимента синтезирована серия составов стекол, обладающих при $T_{\text{н.р}} = 933 \div 983$ К термическим коэффициентом линейного расширения $(95 \div 108) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$.

При разработке кристаллизующихся покрытий важное значение имеет оценка кристаллизационной способности исходных стекол. Основой для стекловидных покрытий могут быть лишь стекла с пониженной кристаллизационной способностью, причем температурные интервалы формирования пленочного покрытия и кристаллизации должны быть разделены.

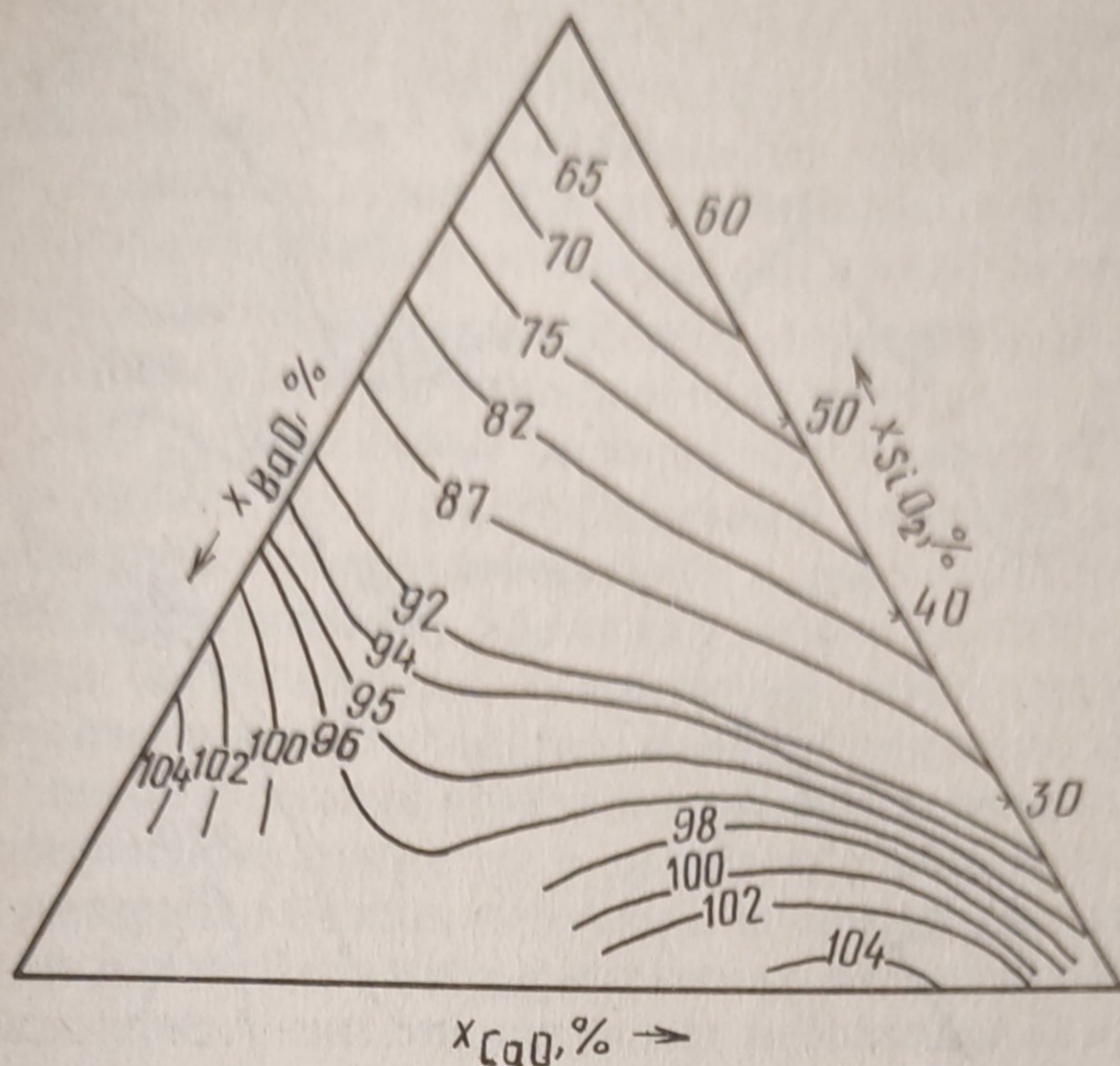


Рис. 1. Изолинии ТКЛР стекол системы $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Исследование кристаллизационной способности опытных стекол методом градиентной кристаллизации показало, что характер кристаллизации зависит как от x_{SiO_2} в их составе, так и от соотношения x_{BaO} и x_{CaO} . Стекла с $x_{\text{SiO}_2} < 30\%$ не пригодны для получения на их основе покрытий, так как для них характерна объемная кристаллизация. Стекла с $x_{\text{SiO}_2} > 25\%$ кристаллизуются с поверхности с образованием кристаллической пленки и далее – при температурах термообработки выше 1127 К – кристаллической корки. По мере повышения x_{CaO} за счет x_{BaO} отмечается снижение температуры начала кристаллизации $T_{\text{н.к}}$, т. е. увеличивается склонность к кристаллизации. Лишь для составов с повышенной долей BaO (не менее 40%) отмечается снижение температуры кристаллизации, причем кристаллизация предшествует оплавлению.

Данные градиентной кристаллизации подтверждаются дифференциально-термическим анализом порошков стекол (рис. 2). Размытость максимумов экзоэффектов на представленных термограммах свидетельствует о выделении в температурном интервале кристаллизации нескольких кристаллических фаз одновременно и о поверхностной кристаллизации опытных стекол. Кристаллизационная способность стекол с различной долей SiO_2 определяется прежде всего соотношением оксидов

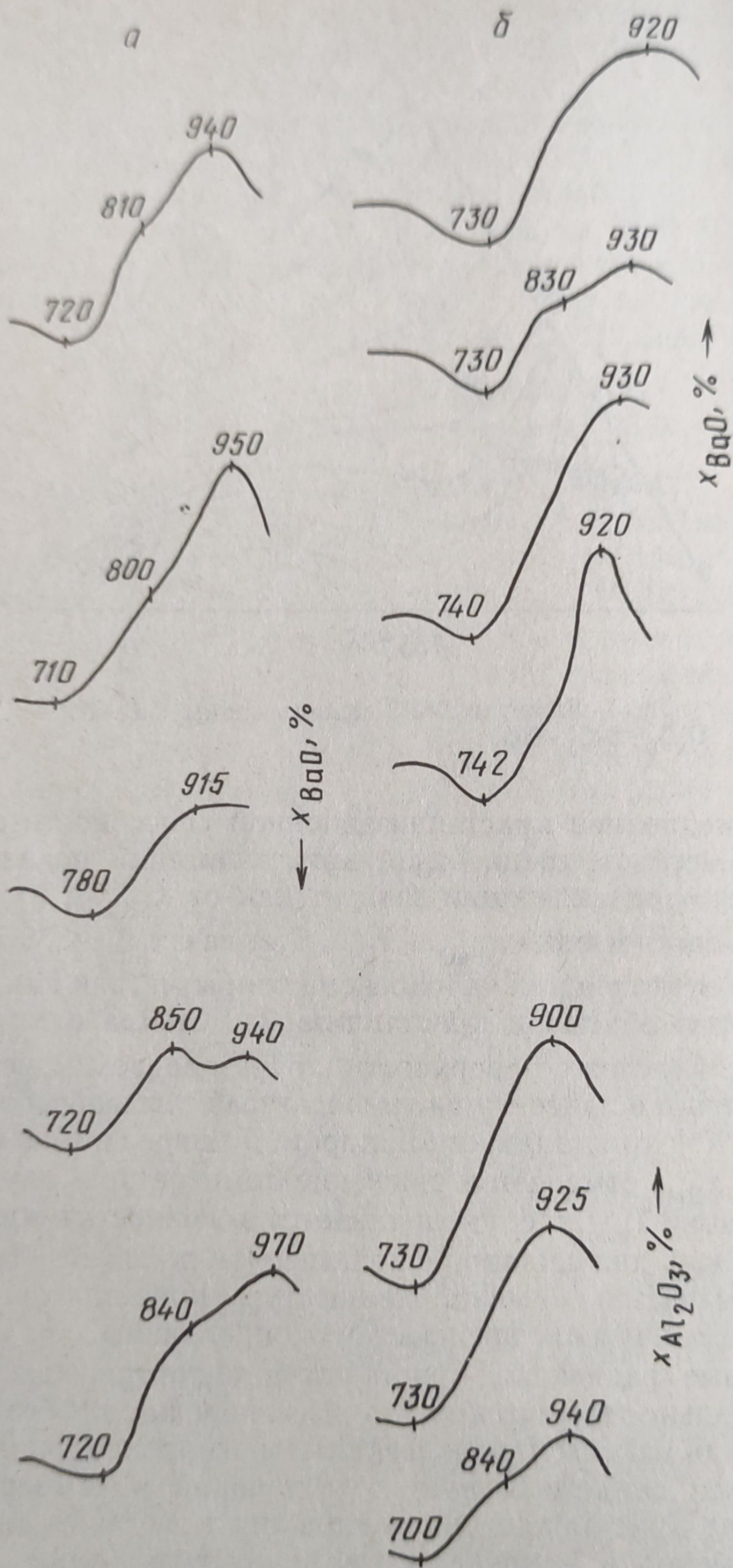


Рис. 2. Термограммы стекол системы $\text{CaO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$:
 а - 30% SiO_2 ; б - 45% SiO_2

BaO и CaO в их составе. По мере повышения x_{CaO} растет интенсивность пиков экзотермических эффектов на кривых ДТА. Для термограмм стекол с преобладающей долей CaO характерны высокие, острые пики. При этом стеклам с повышенной x_{SiO_2} свойственны сближение максимумов эндо- и экзоэффектов и изменение формы эндоэффекта от пологой, размытой к острой. Это означает уменьшение температурного интервала $\Delta T = T_{н.к} - T_{н.р}$. Поскольку по характеру кривых ДТА можно судить не только о кристаллизационной способности стекол, но и о растекаемости стеклопорошков и деформационных свойствах стеклоцементов [3], постольку можно сделать вывод об ухудшении растекаемости, уменьшении температурного интервала оплавления. Это подтверждают результаты испытаний данных стекол в составе кристаллизующихся покрытий. Плотные бездефектные покрытия в достаточно широком температурном интервале обжига получены на основе стекол с преобладающей долей BaO, на термограммах которых восходящая ветвь экзотермических пиков имеет небольшой наклон, а экзотермические пики – пологую форму.

По данным градиентной кристаллизации и ДТА выделены составы стекол системы CaO–BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂, на основе которых получены стекловидные покрытия при температурах обжига 1053–1173 К. На диаграмме состояния системы CaO–BaO–SiO₂ этим составам отвечают постоянные $x_{SiO_2} = 30\%$ и $x_{CaO} = 10 \div 20\%$. Очевидно, данным составам соответствует область пограничных кривых, разделяющих поля кристаллизации многокомпонентной системы CaO–BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂.

Для оценки влияния оксидов Al₂O₃ и B₂O₃ на свойства исследуемых стекол синтезирована серия составов стекол, доля B₂O₃ в которых изменялась от 5 до 15, Al₂O₃ – от 2,5 до 10%. По мере роста $x_{Al_2O_3}$ возрастает склонность стекол к кристаллизации, что связано с выделением в качестве основных алюминийсодержащих фаз, ухудшается растекаемость покрытий. Увеличение $x_{B_2O_3}$ при постоянной $x_{Al_2O_3}$ обуславливает снижение $T_{н.р}$ на 20–30 К, улучшение растекаемости, снижение ТКЛР. Лучшие технологические свойства обеспечиваются при преобладании $x_{B_2O_3}$ над $x_{Al_2O_3}$.

Таким образом, в результате проведенного исследования в системе CaO–BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ определены составы стекол с комплексом заранее заданных свойств, пригодные для формирования на их основе кристаллизующихся покрытий стальных подложек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М., 1985. — 324 с.
2. Рузинов Л. П., Слободчикова Р. И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. — М., 1980. — 279 с.
3. Роус Б. Стекло в электронике. — М., 1969. — 355 с.