

И. К. Немкович, Л. Г. Ясинский

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТУГОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ SiO_2 — Al_2O_3 — MgO

Силикатные диэлектрики, имеющие ряд существенных преимуществ перед органическими, нашли достаточно широкое применение в электронной технике. Поскольку в настоящее время одним из актуальнейших направлений в микроэлектронике с точки зрения надежности и долговечности полупроводниковых приборов является бескорпусная герметизация последних, вопросу применения стекол для этой цели уделяется сейчас серьезное внимание как в нашей стране, так и за рубежом.

Требования, предъявляемые к силикатным материалам для бескорпусной защиты полупроводниковых приборов, определяются технологией производства приборов и физико-химическими свойствами микросхемы. В зависимости от технологии производства интегральных схем используемые диэлектрики должны иметь различную температуру деформации. Это стекла с высокой (1100 — 1200°C) температурой деформации, если изоляция является начальной стадией изготовления прибора, и низкой ($\text{не} > 550^\circ\text{C}$) в случае выполнения операции изоляции как завершающей стадии. Важными свойствами используемых для бескорпусной герметизации материалов являются также коэффициент теплового расширения, электрические свойства, химическая устойчивость к различным реагентам [136].

Отсутствие в настоящее время данных о наличии тугоплавких стекол для герметизации интегральных схем указывает на важность постановки вопроса синтеза таких стекол.

Анализ литературных данных по зависимости свойств стекол от их химического состава показывает, что в системах SiO_2 — Al_2O_3 — MgO , SiO_2 — B_2O_3 , SiO_2 — Al_2O_3 — B_2O_3 возможно получение стекол с высокой температурой размягчения.

Система SiO_2 — Al_2O_3 — MgO исследована рядом авторов [74, 88, 133—135] в области составов SiO_2 —45—65 мол. %, Al_2O_3 —5—20 мол. %, MgO —25—45 мол. %. В области указанных составов температура начала размягчения не превышает 850 — 860°C , а коэффициент теплового расширения в поле форстерита находится в пределах $(51,0$ — $55,5) \times 10^{-7}$ град $^{-1}$. При этом увеличение тем-

пературы начала размягчения и уменьшение коэффициента теплового расширения стекол наблюдается при увеличении в стеклах содержания SiO_2 и Al_2O_3 [88]. Логично предположить, что в области системы с более высоким содержанием SiO_2 и Al_2O_3 возможен синтез тугоплавких стекол с комплексом требуемых свойств.

Настоящее исследование посвящено изучению высококремнеземистой области системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ с целью выяснения

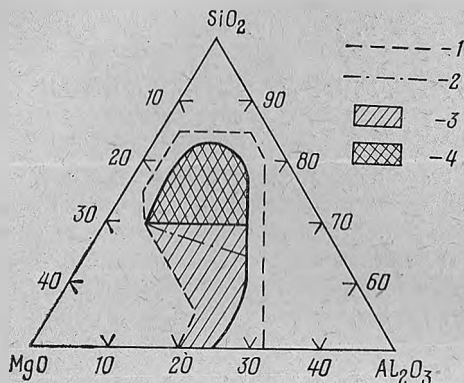


Рис. 1. Стеклообразование в высококремнеземистой области системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$:

1— граница области изученных составов; 2— нижняя граница области составов с температурой размягчения $> 900^\circ\text{C}$; 3— область стеклообразования при температуре варки 1600°C ; 4— область стеклообразования при температуре варки 1700°C .

возможности синтеза стекол с высокой температурой начала размягчения для бескорпусной защиты полупроводниковых приборов.

Опытные составы стекол находились в пределах $\text{SiO}_2\text{—}50\text{—}85$ мол.%, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}2,5\text{—}35$ мол.%, $\text{MgO—}2,5\text{—}37,5$ мол.%. Стекла варились в пламенной и высокочастотной печах соответственно при температурах 1600°C и 1700°C в корундизовых тиглях емкостью 50—100 мл. Выдержка при максимальной температуре составляла от 1 до 4 часов.

Область стеклообразования исследуемых стекол при температуре варки 1600°C (рис. 1) ограничивается 70 мол.% SiO_2 . Увеличение температуры варки до 1700°C расширяет область стеклообразования до 82,5 мол.% SiO_2 . Экспериментальные данные показывают, что при содержании Al_2O_3 до 5 мол.% находится область опаловых стекол, а при содержании Al_2O_3 свыше 27,5 мол.% — область кристаллизующихся составов. В поле устойчивости муллита область некристаллизующихся стекол лежит вблизи пограничной линии муллита — кордиерит, муллита — кристобалит.

Кристаллизационная способность опытных стекол изучалась методом градиентной кристаллизации в интервале температур $600\text{—}1200^\circ\text{C}$. Нижний предел кристаллизации находится в интервале $840\text{—}1140^\circ\text{C}$, верхний предел — выше 1200°C (рис. 2). Стекла кристаллизуются объемно с образованием крупнозернистой структуры.

Температура начала размягчения опытных стекол определялась методом погружения острия металлического стержня под нагрузкой 80 г.

Установлено, что увеличение температуры начала размягчения и уменьшение коэффициента теплового расширения исследованных стекол происходит при увеличении в стеклах содержания SiO_2 и Al_2O_3 , что согласуется с данными других авторов [88, 134] по исследованию системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$.

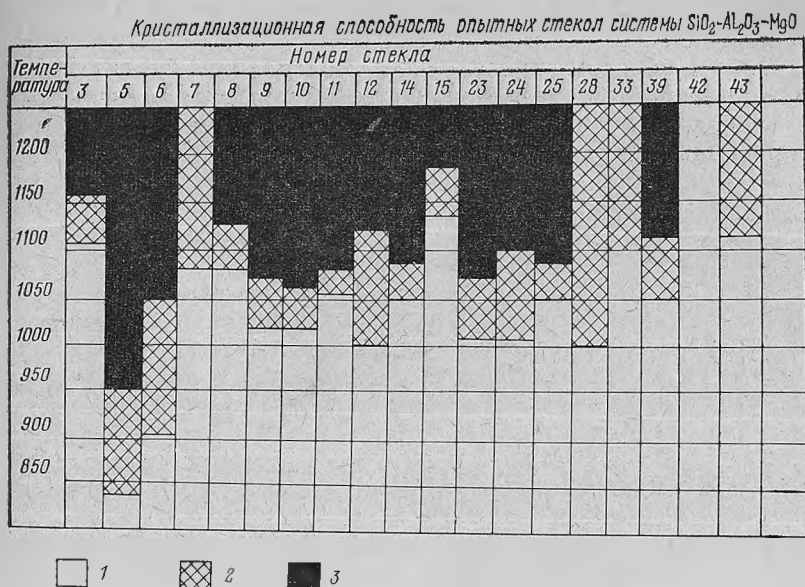


Рис. 2. Кристаллизационная способность опытных стекол:
1— кристаллизации нет; 2— кристаллическая корка; 3— полная (сплошная) кристаллизация.

В результате исследования получены стекла с температурой начала размягчения $880\text{—}1020^\circ\text{C}$ и коэффициентом теплового расширения $\text{КТР } (17,7\div 30,4) \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (табл. 1).

Табл. 1. Образцы стекол

Номер стекла	Температура начала размягчения, $^\circ\text{C}$	КТР $\alpha \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$
3	880	24,9
5	900	30,4
7	900	28,4
8	910	27,2
12	880	27,9
28	920	24,2
33	1020	18,9
39	980	21,4
42	990	18,2
43	980	17,7

Как видно из таблицы, стекла с температурой начала размягчения $980-1020^{\circ}\text{C}$ имеют коэффициент теплового расширения $(17,7 \div 21,4) \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Так как стекло для герметизации интегральных схем по коэффициенту теплового расширения должно сочетаться с монокристаллическим кремнием, К. Т. Р. которого равен $\sim 30 \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, то синтезированные составы тугоплавких стекол требуют корректировки коэффициента теплового расширения.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность синтеза тугоплавких стекол в высококремнеземистой области исследуемой системы для бескорпусной защиты полупроводниковых приборов.