

ных в зависимости от состава: 700–1100 – для легкоплавких и 700–1300 °С – для тугоплавких составов. Результаты экспериментов позволили установить разнообразный характер кристаллизации опытных стекол: объемно кристаллизующиеся во всем интервале температур, и слабо (поверхностно) кристаллизующиеся с образованием пленки, корки. Обнаружены составы, изменяющие характер кристаллизации в зависимости от температуры. Ряд стекол при кристаллизации опалесцировали. Стекло, устойчивых к кристаллизации во всем интервале температур, не наблюдалось.

Таким образом, ZrO_2 , Al_2O_3 , а частично и B_2O_3 способствуют кристаллизации, улучшая глушение опытных стекол.

Предварительное наплавление в температурном градиенте составов, обнаруживающих хорошую белизну, свидетельствует о том, что данная система перспективна для разработки тугоплавких и легкоплавких составов повышенной белизны.

Л и т е р а т у р а

1. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $SiO_2 - ZrO_2 - B_2O_3 - Na_2O$ – В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 6. Минск, 1977. с. 12–16.
2. Линдинь Л.Ф. Канд. дис. Рига, 1972.
3. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974.
4. Беляев Г.И. – В сб.: Эмаль и эмалирование металлов. М., 1959, с. 121.
5. Хейфец В.С. Зависимость некоторых свойств циркониевых стекол и эмалей от их состава. Автореф. канд. дис. Л., 1965.

УДК 666.01

З.Ф.Манченко, В.Н.Самуйлова, В.И.Шамкалович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ*

Непрерывно развивающаяся интегральная электроника выдвигает на передний план ряд новых дополнительных требований к свойствам материалов, применяемых для защиты отдельных уз-

Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н.Ермоленко

лов и приборов интегральных схем. Соответственно повышаются требования к легкоплавким покрытиям, получаемым на основе стекла и используемым для изоляции участков схемы с легкоплавкими токоведущими дорожками [1].

Легкоплавкие покрытия синтезируются, как правило, на основе стекол свинцовых, свинцовоборатных и свинцовоборосиликатных систем [2].

Многосвинцовые легкоплавкие стекла являются недостаточно устойчивыми к механическому истиранию, а в случае содержания высоких концентраций B_2O_3 и к агрессивному действию окружающей среды.

Настоящая статья посвящена разработке бесщелочных легкоплавких стекол, обладающих повышенной износостойкостью, химстойкостью, низкими температурами размягчения и коэффициентом термического расширения, которые можно использовать в качестве покрытий отдельных блоков интегральных схем, находящихся в контакте с движущимися элементами (бумагой и др.).

В основу исследований положена висмутсодержащая система $CdO - ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ в сечении с 30 мол. % Bi_2O_3 . Кроме того, в систему вводились небольшие количества Al_2O_3 , которая заменялась на MgO и TeO_2 . Диаграмма состояния выбранной системы не изучалась. Частично исследованы двух- и трехкомпонентные системы [8-10]; в которых содержание Bi_2O_3 повышалось до 90%.

Зарубежные данные свидетельствуют о возможности получения на основе окиси висмута изолирующих покрытий, не вызывающих коррозии токоведущих дорожек интегральной схемы [3-4].

Опытные стекла варились из материалов марок х.ч. и ч.д.а. в силитовой печи в корундизовых тиглях при температуре 950-1000°C. При достижении максимальной температуры варки все составы быстро проваривались и превращались в прозрачные красновато-коричневые стекла. С технологической точки зрения они характеризовались пониженной вязкостью и узким температурным интервалом выработки, в результате чего образцы из опытных стекол могут вырабатываться только методом отливки.

На рис. 1 представлены результаты двухчасовой кристаллизации стекол в интервале температур 300-1000°C, откуда следует, что стекла системы $CdO - ZnO - Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ характеризуются высокой устойчивостью к кристаллизации. В системе отсутствуют стекла, образующие при термообработке объемнокристаллическую структуру.

В сечении с 2,5 Al_2O_3 , 30 Bi_2O_3 и 10 мол.% CdO стекла кристаллизуются с образованием на поверхности кристаллической корки (при содержании V_2O_5 до 20 мол.%). С повышением содержания борного ангидрида повышается и устойчивость стекол к кристаллизации. Последние остаются прозрачными на протяжении всего температурного диапазона обработки вплоть до полного расплавления. По Роусону [7], устойчивость к кристаллизации борсодержащих стекол связана с аномально высокой величиной отношения прочности связи к температуре плавления.

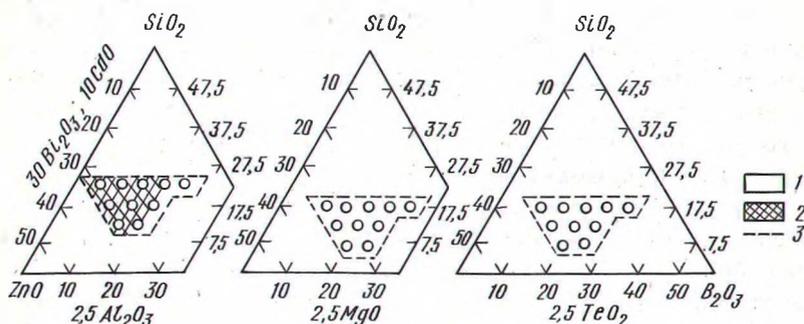


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол системы $\text{CdO-ZnO-Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$: 1 — некристаллизующиеся стекла; 2 — кристаллизующиеся с образованием кристаллической корки; 3 — граница изученных составов.

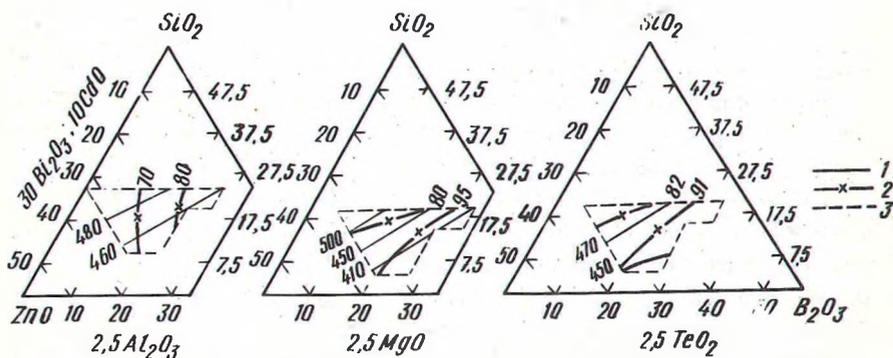


Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения (1) и коэффициента термического расширения (2) стекол системы $\text{CdO-ZnO-Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ от их химического состава. Граница изученных составов (3).

Замена окиси алюминия на MgO (сечение с $2,5 MgO$) приводит к повышению устойчивости стекловидного состояния. В изученном участке системы все стекла остаются прозрачными при двухчасовой кристаллизации. Это может служить подтверждением положения [4] о том, что окись магния принимает участие в формировании структурной сетки стекла.

В сечении с $2,5 TeO_2$ все изучаемые стекла также не кристаллизуются. Отсутствуют видимые признаки кристаллизации даже на стеклах, содержащих относительно невысокие концентрации борного ангидрида (10–15 мол.%). Таким образом, несмотря на то, что чистая окись теллура стекол не образует [5], в висмутсодержащих силикатных стеклах она способствует процессам стеклообразования. Можно предположить, что заряд, размеры и степень ковалентности связей теллура позволяет ему участвовать в построении структурного каркаса стекла в качестве стеклообразователя.

На рис. 2 представлены результаты изучения коэффициента термического расширения и температуры начала размягчения стекол системы. Изотермы начала размягчения во всех сечениях располагаются идентично. Везде прослеживается повышение температуры начала размягчения с увеличением содержания в стеклах окиси кремния и снижением борного ангидрида. Влияние окиси цинка по сравнению с указанными окислами более слабое.

Абсолютные величины температуры начала размягчения стекол лежат в пределах $380-500^\circ C$. Следует отметить, что в случае замены $2,5 Al_2O_3$ на MgO и TeO_2 температура начала размягчения понижается в большей степени у стекол магнийсодержащего сечения. Это в некоторой степени доказывает, что прочность структурного каркаса теллурсодержащих стекол выше, чем магниевых. Подтверждением могут служить более высокие электроотрицательность теллура и соответственно степень ковалентности связи $Te-O$ [6]. Расчет средней силы связанности структурной сетки стекла [6] показал, что температура начала размягчения стекла повышается соответственно с ростом величины средней силы связанности, а следовательно, и прочности структурного каркаса стекла в целом.

Изолинии коэффициента термического расширения в системе с $2,5 Al_2O_3$ располагаются в основном в зависимости от содержания ZnO . С увеличением его концентрации в стекле величины коэффициента термического расширения понижаются, что, очевидно, объясняется малым парциальным числом ZnO .

Абсолютные величины КТР опытных стекол лежат в пределах $70-85 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Замена Al_2O_3 на MgO и TeO_2 приводит к некоторому изменению направления изолиний коэффициента термического расширения и расположению их в большей зависимости от SiO_2 , чем от ZnO . Кроме того, абсолютные величины КТР также заметно повышаются и составляют $80-100 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Таким образом, наглядно видно, что несмотря на небольшие количества Al_2O_3 , MgO и TeO_2 (2,5 мол.%), они оказывают влияние на коэффициент термического расширения стекол. Следовательно, путем введения в систему небольших количеств соответствующих окислов можно в определенных пределах регулировать коэффициент термического расширения стекол.

В результате проведенного исследования влияния химического состава на свойства стекол в системе $CdO-ZnO-Bi_2O_3-V_2O_3-SiO_2$ синтезированы некристаллизующиеся стекла с широким диапазоном коэффициента термического расширения ($70-100 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹) и температуры размягчения $380-500^\circ C$.

Изучена устойчивость указанных стекол к механическому истиранию. Для сравнения были синтезированы свинцовые стекла путем замещения в выбранных висмутсодержащих стеклах окиси висмута на окись свинца. Из стекол обеих серий изготовлены образцы $70 \times 70 \times 7$ мм. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 6140-70. Степень износа стекол определялась по потерям веса образца после прохождения на шлифовальном круге 150 м, отнесенным к 1 см^2 поверхности.

В результате экспериментальных исследований установлено, что износ висмутсодержащих стекол составляет 0,3-0,7, а свинцовых - 2,4-3 г/см².

По химической устойчивости опытные стекла относятся к I гидrolитическому классу. Потери веса образцов после 5-часового кипячения в воде не превышали 0,05%, а для малоборных высокоцинковых составов - 0,01%.

Таким образом, установлено, что висмутсодержащие легкоплавкие бесщелочные стекла обладают высокой химстойкостью и почти в 6 раз более высокой износоустойчивостью. Эти стекла могут представлять интерес как износостойкие легкоплавкие покрытия в электронно-вычислительных устройствах для защиты отдельных блоков интегральных схем, находящихся в контакте с движущимися деталями приборов.

В ы в о д ы

В результате изучения стеклообразования и кристаллизации -онной способности стекол системы $\text{CdO-ZnO-Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ с добавками $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{TeO}_2$ в ней установлены области прозрачных легкоплавких стекол, устойчивых к кристаллизации. На диаграмму системы нанесены изолинии коэффициента термического расширения и температуры начала размягчения стекол. Установлена взаимосвязь между температурой размягчения и расчетной средней силой связанности структурного каркаса стекла.

Благодаря исследованию износоустойчивости определено, что висмутсодержащие легкоплавкие стекла обладают почти в 6 раз более высокой устойчивостью к механическому истиранию.

В результате проведенного исследования разработаны некристаллизующиеся легкоплавкие стекла с широким диапазоном коэффициентов термического расширения ($70-100 \cdot 10^{-7} \text{град}^{-1}$) и температуры начала размягчения ($380-500^\circ\text{C}$), которые могут представлять интерес для защиты покрытий интегральных схем.

Л и т е р а т у р а

1. Горяинов С.А. и др. Вопросы защиты бескорпусных полупроводниковых приборов и интегральных схем. - В сб.: Микроэлектроника, вып. 4. М., 1971, с. 141.
2. Цимдиньш Р.А. и др. Свойства и структура свинцовоборатных стекол и покрытий для защиты интегральных микросхем. - В сб.: Неорганические стекла, покрытия и материалы, вып. 2. Рига, 1975, с. 137.
3. Патент США, кл. 117-215, № 325352.
4. Ермоленко Н.Н. Стеклообразование и некоторые свойства стекол в системе $\text{SiO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 6. Минск, 1977, с. 7.
5. Яхкинд А.К. Физико-химические свойства и структура щелочотеллуритных стекол. - Стеклообразное состояние. Труды 5-го Всесоюзного совещания. Л., 1971, с. 100.
6. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 5. Минск, 1976, с. 3.
7. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы, М., 1970.
8. Heynes M.S.R., Rawson H. Bismuth trioxide glasses. - J. Soc Glass Technol., 1957, 41, p. 347-349.
9. Brechovskich S.M. Synthese und Eigenschaften einiger neuer Wismut-Cadmium-Barium and Bleioxydnaltiger Gläser - Glastechn. Ber., 1959, 32, N 11, p. 437.
10. Levin

Е.М., Mc Daniel С. The System Bismuth Oxide - Boric Oxide. - J. Amer. Ceram. Soc., Bulletin, 1961, 40, N 4, p. 199.

УДК 666.01

Н.Н.Ермоленко, З.Ф.Манченко, В.И.Шамкалович,
Б.В.Чеблуква

ВОПРОСЫ СИНТЕЗА БЕСЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРИБОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Непрерывное развитие электронной техники выдвигает чрезвычайно жесткие требования к приборам в отношении механической прочности, надежности, долговечности и стабильности параметров в течение всего срока их службы. В свою очередь повышаются требования и к используемым в приборах материалам, в том числе металлам, стеклам, композициям на их основе.

С положительной стороны зарекомендовали себя такие материалы, как сплав 47НД, 38НКД и др. [1]. Незаменимым чистым конструкционным материалом в различных металлостекляных блоках электронной аппаратуры является титан, который имеет высокую прочность, малый удельный вес, хорошую штампуемость и исключительно высокую коррозионную устойчивость [1, 2]. Однако использование титана до настоящего времени ограничено вследствие практически полного отсутствия стекол, способных образовывать с ним вакуумплотные герметичные спаи.

Известные электровакуумные стекла в нейтральной среде почти не смачивают титан. Разработанные в последние годы специальные стекла [3], относящиеся к аллоборосиликатной системе, характеризуются неплохой смачиваемостью на титане. Однако из-за отсутствия взаимодействия их с титаном прочного вакуумплотного спая не образуется.

Широко распространенное в электронной технике стекло С65-1 [4] вступает с титаном во взаимодействие только при высоких температурах (1100-1200°С), при которых в самом титане идет процесс структурных перестроек с выделением большого количества пузырей, что приводит к потере герметичности и прочности спая [2].

В настоящей работе преследовалась цель синтеза стекол с пониженной температурой размягчения, способных служить в ка-