

## ВОПРОСЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ЛЕГКОПЛАВКИХ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ\*

Легкоплавкие свинецсодержащие стекла находят широкое применение при пассивации, бескорпусной герметизации, межслойной изоляции, механической защите металлической разводки отдельных полупроводниковых приборов, а также групповой защите и герметизации сотен  $p-n$  переходов интегральных схем [1-3].

Синтезируются легкоплавкие стекла для микроэлектроники в свинцовоборатных, свинцовоборосиликатных и других системах [4]. В.З.Петровой с сотрудниками [5-6] получены легкоплавкие стекла в системе  $ZnO-PbO-B_2O_3-SiO_2$ . Стекла имели температуру начала размягчения  $460-510^\circ C$ , коэффициент термического расширения  $54-60 \cdot 10^{-7} \text{ гр}^{-1}$  и предназначались для межслойной изоляции пленочных микросхем.

Однако систематических исследований по изучению влияния отдельных компонентов свинцовоборосиликатных систем на свойства стекол ранее не проводилось.

Цель настоящей работы заключалась в изучении системы  $MgO(CaO, ZnO, CdO) - PbO - B_2O_3 - SiO_2$  при эквимолекулярной замене одного элемента второй группы другим. Исследовались стеклообразование, кристаллизационные свойства, коэффициент термического расширения и температура начала размягчения стекол.

Синтез опытных стекол осуществлялся в корундизовых тиглях емкостью 0,2 л в силитовой печи при температуре  $1100^\circ C$  с выдержкой в течение 1 ч.

Установлено, что степень и скорость провара опытных стекол регулируется содержанием в их составах окисей свинца, бора, кремния и практически мало зависит от вида окисла металла второй группы. Превалирующее влияние окисей свинца

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

и бора на легкоплавкость опытных стекол объясняется особым состоянием электронных оболочек ионов свинца и бора [7], способных легко поляризоваться [11] и образовывать асимметричные свинцово- и борокислородные полиэдры, объединяющиеся между собой слабыми связями [8], которые не могут обеспечить высокую термоустойчивость структуры стекла [4, 11]. В расплавленном состоянии опытные стекла характеризуются пониженной вязкостью.

Анализ результатов кристаллизационных свойств стекол показывает (рис. 1), что в изучаемой части систем имеется обширная область стекол, проявляющих высокую устойчивость к

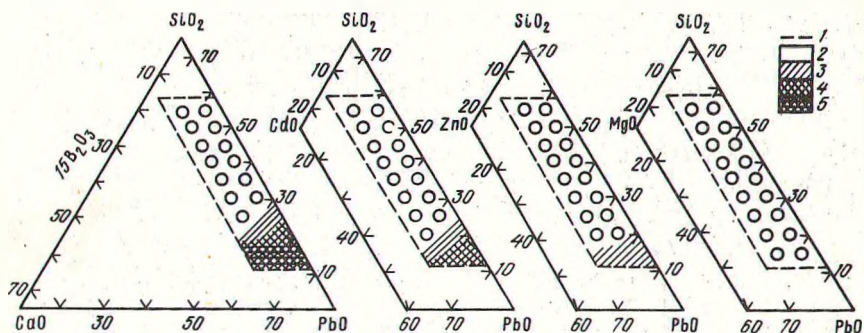


Рис. 1. Диаграмма кристаллизационных свойств стекол системы  $\text{MgO}$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ )— $\text{PbO}$ — $\text{V}_2\text{O}_5$ — $\text{SiO}_2$ : граница изученных составов (1), некристаллизующиеся стекла (2), кристаллизующиеся в виде: поверхностной пленки (3), поверхностной корки (4), объемной кристаллизации с деформацией образцов (5).

кристаллизации при одночасовой их термообработке в интервале  $300^\circ\text{C}$  (температуры отжига) +  $700^\circ\text{C}$  (температуры полного превращения в расплав).

При этом наибольшей устойчивостью характеризуются стекла магнийсодержащей системы, которые не кристаллизуются даже при введении в их состав 65  $\text{PbO}$  и менее 20 мол. %  $\text{SiO}_2$ .

Эквимолекулярная замена  $\text{MgO}$  на  $\text{CaO}$  приводит к образованию в стеклах системы при их термообработке поверхностных пленки и корки, а для низкокремнеземистого участка системы — объемнокристаллической структуры.

Низкокремнеземистые стекла цинксодержащей системы обнаруживают в тех же условиях на поверхности прерывистую пленку. Кадмийсодержащая система отличается кристаллизацией стекол в виде кристаллической корки и пленки. В ряду повыше-

ния устойчивости опытных стекол к кристаллизации изучаемые системы распределяются следующим образом: кальциевые → кадмиевые → цинковые → магниевые .

Анализ прочности связи элементов, их размеров и других структурных характеристик показывает, что ионы магния и цинка имеют преимущества перед остальными. Они отличаются высокой прочностью связи Me-O (соответственно 37 и 36 ккал/моль) [9], повышенными значениями потенциалов ионизации [7].

Встраиваясь в структурную сетку стекла, образованную полиэдрами кремния, бора и, возможно, свинца, ионы магния и цинка, очевидно, обеспечивают достаточно прочную связь полиэдров. Несмотря на то что ион цинка находится в побочной подгруппе и относится к d-элементам, он, в отличие от последних, характеризуется полным завершением  $d^{10}$ -электронной конфигурации и проявляет сходство с p-элементами больших периодов [7]. Повышенная энергия ионизации цинка обеспечивается за счет проникновения внешних  $ns^2$ -электронов под экран  $(n-1)d^{10}$ -конфигурации.

Ион кадмия по своей электронной структуре относится к типичным d-элементам [7]. Он уступает цинку по степени ковалентности, прочности связи, имеет большие размеры ( $0,99\text{Å}$ ) и более низкую энергию ионизации. Поэтому, очевидно, встраиваясь в структурную сетку стекла, ион  $Cd^{2+}$  не может обеспечить достаточно прочной связи полиэдров, и под воздействием термообработки в этих местах структуры происходят процессы перестройки и упорядочения ионов.

Аналогичным образом можно объяснить повышенную склонность к кристаллизации кальцийсодержащих стекол. Ион кальция имеет самые большие размеры ( $1,04\text{Å}$ ), низкие значения потенциалов ионизации и степени ковалентности связи. Перестройка структуры в кальцийсодержащих стеклах под действием термообработки протекает легче, чем в кадмиевых, цинковых и магниевых системах.

В результате изучения коэффициента термического расширения стекол и температуры начала размягчения установлена зависимость величин свойств от их химического состава, в том числе от содержания окислов металлов второй группы.

Как видно из рис. 2, изотермы температуры начала размягчения направлены в сторону углов с окислами кальция, магния, кадмия, цинка. Абсолютные значения температуры начала размягчения лежат в пределах  $300-440^\circ\text{C}$  и значительно понижаются при повышении содержания  $PbO$  и уменьшении  $SiO_2$ .

Заметно постепенное понижение величины температуры размягчения также при замене окисей кадмия на  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ .

Направление изолиний коэффициента термического расширения (КТР) идентично таковому для температуры начала размягчения. Величины КТР стекол находятся в широком диапазоне ( $65 \pm 115$ )  $\cdot 10^{-7}$   $\text{гр}^{-1}$ . Понижение их значений наблюдается при переходе от кальциевых к кадмиевым, магниевым, цинковым системам. При этом абсолютные значения КТР кадмиевых стекол являются более близкими к КТР кальциевых, а КТР магниевых – к КТР цинковых стекол.

Аналогичным образом окислы элементов второй группы распределяются по величинам парциальных чисел для КТР, предложенных А.А.Аппеном [10].

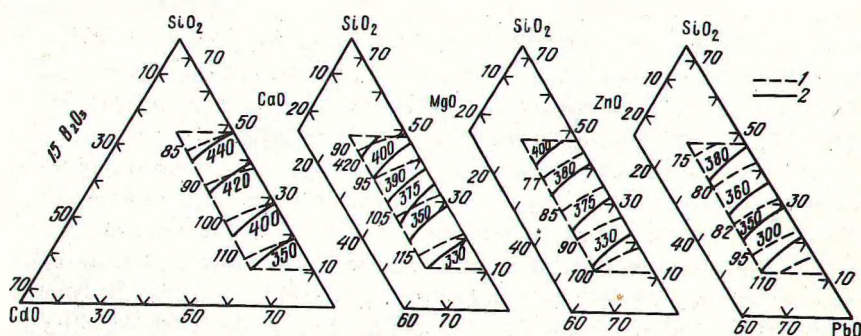


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения (1) и температуры начала размягчения (2) стекол системы  $\text{MgO}(\text{CaO}, \text{ZnO}-\text{CdO})$  от их химического состава.

В результате проведенного исследования системы  $\text{MgO}(\text{CaO}, \text{ZnO}, \text{CdO})-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  разработаны легкоплавкие, устойчивые против кристаллизации стекла с широким диапазоном коэффициента термического расширения ( $65-115 \cdot 10^{-7}$   $\text{гр}^{-1}$ ) и температуры начала размягчения ( $300-440^\circ\text{C}$ ), которые могут представлять интерес для микроэлектроники в качестве припоев, легкоплавкой части диэлектрических паст, изолирующих покрытий полупроводниковых приборов и т.д.

Исследование стекла 3-29 с коэффициентом термического расширения  $91,8 \cdot 10^{-7}$   $\text{гр}^{-1}$  и температурой размягчения  $360^\circ\text{C}$  в качестве припоя при герметизации металло-стеклянного корпуса интегральной схемы показало, что температура спаивания чистой корпуса с опытным припоем составляет  $420 - 440^\circ\text{C}$ . Спай является достаточно прочным и дает герметичное соединение.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработаны легкоплавкие стекла с широким диапазоном коэффициента термического расширения ( $65-115 \cdot 10^{-7} \text{гр}^{-1}$ ) и температуры начала размягчения ( $300-440^\circ\text{C}$ ) для использования их в микроэлектронике в качестве припоев, легкоплавкой части диэлектрических паст, изолирующих покрытий полупроводниковых приборов.

### Л и т е р а т у р а

1. Горяинов С.А. Диэлектрическая изоляция элементов интегральных схем. - М., 1975.
2. Афанасьев В.Я., Дорохова Л.Б., Петрова В.З. Исследование возможности применения легкоплавких стекол для межслойной изоляции пленочных микросхем. - В сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. хим-технол. М., 1972, вып. УШ, с. 102-108.
3. Петрова В.З. Неорганические диэлектрики и покрытия в микроэлектронике. - Там же, с. 61-71.
4. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970.
5. Петрова В.З. Синтез и исследование стекловидных диэлектриков для целей микроэлектроники. - В сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. хим. М., 1972, вып. УШ, с. 7-17.
6. К вопросу синтеза и исследования свойств легкоплавких стекол для микроэлектроники/ В.З.Петрова, А.К.Журавлев, Н.Н.Ануфриева, А.И.Ермолаева - В сб. науч.тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. техн. М., 1969, вып. 2, с. 333-340.
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М., 1975.
8. Тарасов В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевооборотных стекол - В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1964, 3, вып. 4, с. 112-119.
9. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. - М., 1970.
10. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., 1970.
11. Weye W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds. - Y. Phys.Chem., 1950, 59, N2, p. 147-151.

УДК 666.01

Н.Н.Ермоленко, В.Г.Михалевич

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Важнейшими свойствами стекла являются его малая газопроницаемость, высокое электрическое сопротивление, повышенная термостойкость и химическая устойчивость [1]. Благодаря сво-