

- лавль, 1973, вып. 3, с. 180-185. 4. Paul A., Vpret G. EPR and optical absorption of Cr^{3+} in binary $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. - J.Mat. Sci., 1975, v.10, p.1149-1153. 5. Яфаев Н.Р. Применение электронного парамагнитного резонанса ионов переходных металлов к изучению строения стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 251-254. 6. Альтшуллер С.М., Козырев Л.М. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. - М., 1972, с. 672.

УДК 666.01

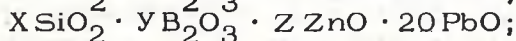
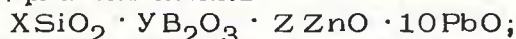
Е.Ф.Карпович, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
Н.Г.Саевич, мл. науч. сотр. (БТИ)

СИНТЕЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ С НИЗКИМ ТКЛР ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ*

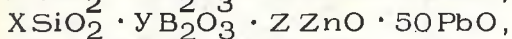
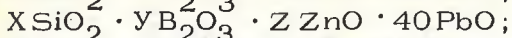
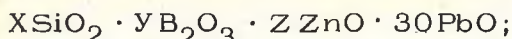
Современный этап развития полупроводниковой микроэлектроники характеризуется созданием широкой номенклатуры и массовым выпуском интегральных микросхем, для исполнения которых необходимы диэлектрические материалы с повышенными свойствами, к которым относятся неорганические стекла и стекломатериалы. К таким неорганическим стеклам, находящим широкое применение в современной микроэлектронике, относятся легкоплавкие стекла с низким ТКЛР. Их синтез осуществляется в основном в системах, содержащих окислы свинца, бора, щелочно-земельных и щелочных элементов с добавками окислов переходных и редкоземельных металлов.

Известны стекла [1-4], разработанные в системе $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которые применяются в микроэлектронике, однако по своим свойствам не совсем удовлетворяют требованиям современной техники. В связи с этим нами была поставлена цель провести исследование данной системы на основе метода построения диаграмм многокомпонентных систем [5] и синтезировать стекла с заданными свойствами.

Опытные составы находились в пяти сечениях системы $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (рис. 1) и характеризовались следующим содержанием окислов:



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



где $X = 20-25$ мол. % SiO_2 ; $Y = 10-35$ B_2O_3 ; $Z = 5-40$ мол. % ZnO .

Для составления шихт применялись химически чистые компоненты и кварцевый песок. Варка исследуемых стекол осуществлялась в корундизовых тиглях при температуре 1400°C в электрической селитовой печи.

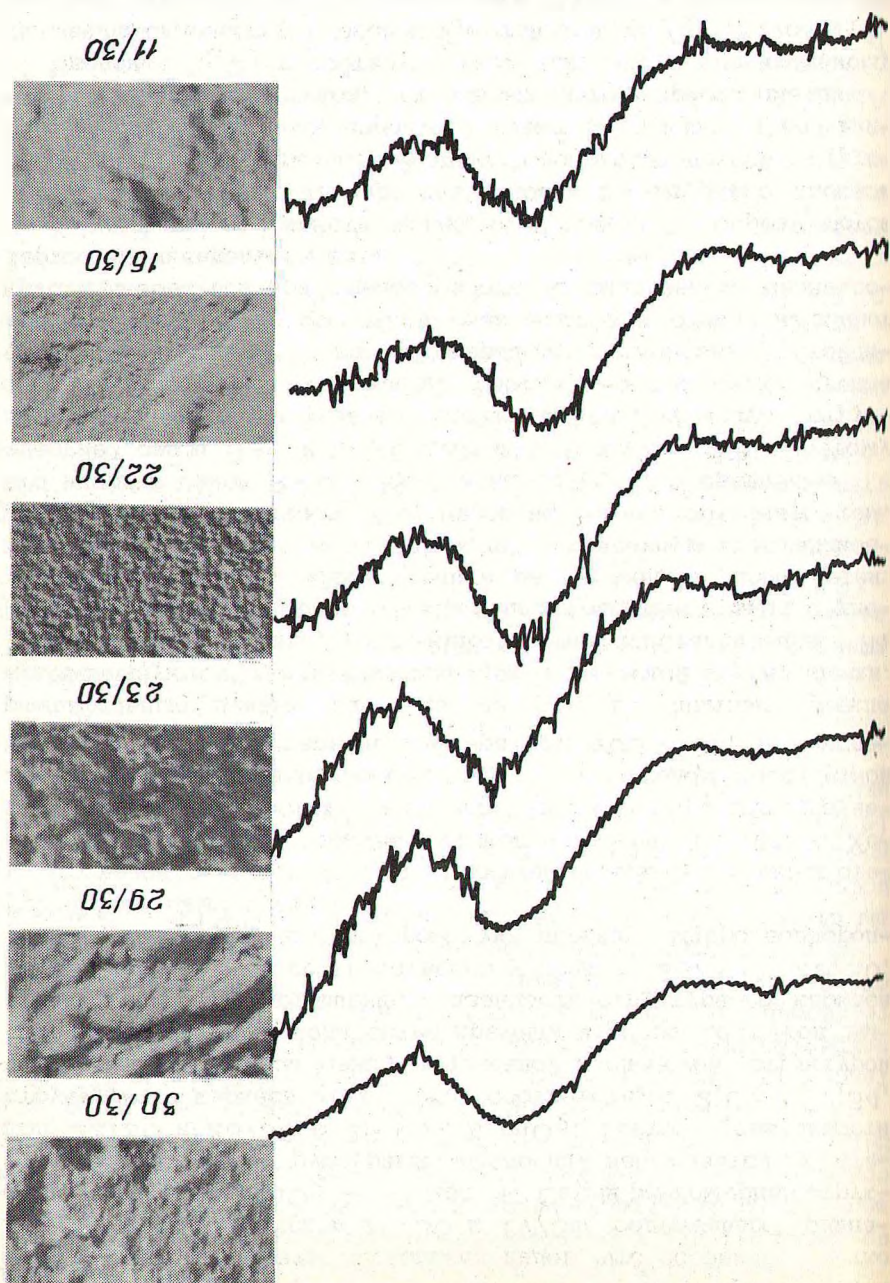
Изотермы стеклообразования стекол данной системы были нанесены на диаграммы сечений (см. рис. 1). Область стеклообразования расширяется по мере увеличения в составах окиси свинца. При этом если она в сечении с 10 мол. % PbO ограничивается небольшой областью стекол, содержащих 10 мол. % B_2O_3 , то с увеличением в составах окиси свинца область стеклообразования расширяется. В сечениях же с 40 и 50 мол. % PbO все опытные стекла хорошо провариваются и осветляются. Полученные стекла обладают настолько низкой вязкостью, что выработка образцов может осуществляться только методом литья или прессования.

Существенное влияние на стеклообразование стекол исследуемой системы оказывает окись свинца, с увеличением количества которой область прозрачных стекол расширяется в сторону более высокого содержания как B_2O_3 , так и SiO_2 . Сильное флюсующее действие окисей свинца и бора, приводящее к образованию легкоплавких стекол, объясняется [6] высокой поляризуемостью ионов, которая Вейлем рассматривается [7] как способность их деформировать свою электронную оболочку таким образом, чтобы сохранилось оптимальное экранирование ядра. Состояние электронных оболочек иона свинца и его связь со стеклообразованием обсуждались М.Мидлером и Н.Крейдлом [8]. Ими подчеркивалось особое значение асимметрии кислородного окружения Pb^{2+} , существующей в PbO и сохраняющейся в стекле.

Для изучаемых стекол сделан расчет величины среднего фактора связанности структурного каркаса U по формуле [5] и установлено, что он находится в пределах 2,43–3,84. Следовательно, для большинства изученных стекол характерно слоистокаркасное и слоистоцепочечное строение.

Электронно-микроскопическое исследование образцов исходных стекол системы (рис. 2) показывает наличие в их структуре микронеоднородностей, расположенных статически по поверхности образцов. В данном случае приведены стекла сечения

Fig. 2. Electron-microscopic and X-ray diffraction patterns of optical glasses.



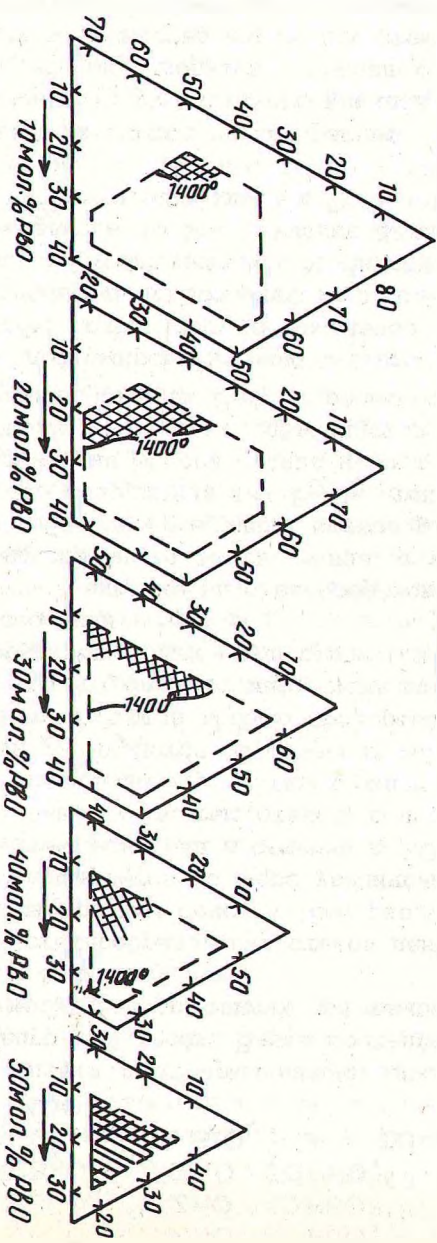


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол $\text{PbO-ZnO-B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

1 — граница области изученных стекол; 2 — некристаллизующиеся стекла; 3 — стекла с кристаллической пленкой; 4 — стекла с кристаллической коркой.

с 30 мол. % PbO . При этом в исходных стеклах хорошо видны структурные фрагменты нескольких видов, что особенно четко прослеживается у стекол 16/30 и 17/30, содержащих одинаковое количество SiO_2 – 30 мол. %. Самая равномерная структура без видимых структурных расслоений наблюдается у стекол 22/30 и 23/30 с 25 мол. % SiO_2 . Фактор связанности структурного каркаса этих стекол соответствует 2,69 и 2,54, что является средним между цепочечной и слоистой структурой стекол. Уменьшение количества кремния в составах стекол вызывает небольшое повышение связанности структурного каркаса (2,54; 2,61; 2,66 соответственно у стекол 28/30; 29/30; 30/30), что ведет к некоторому укрупнению микронеоднородностей исходных стекол.

Проведен рентгенофазовый структурный анализ исходных стекол. Рентгенограммы опытных стекол приведены на рис. 2. Установлено, что все стекла являются рентгеноаморфными. Изучена кристаллизационная способность стекол методом градиентной кристаллизации в интервале температуры 400–800°C. Экспериментальные данные нанесены на рис. 1. Опытные стекла кристаллизуются с образованием кристаллической корки, пленки. Также имеются стекла, устойчивые против кристаллизации. Из рис. 1 следует, что область некристаллизующихся стекол с увеличением количества окиси свинца до 40 мол. % расширяется. Дальнейший его рост вызывает более интенсивную кристаллизацию исследуемых стекол. Это, вероятно, можно объяснить тем, что энергия связи $R-O$ у PbO мала (39) по сравнению с энергией связи $B-O$ и $Si-O$ (89 и 109 ккал) [8]. Поэтому насыщенные свинцом участки составляют слабые места структуры и в случае многосвинцовых составов, когда сетка стекла состоит в основном из свинецсодержащих полиэдров, устойчивость стекловидного состояния уменьшается и стекла начинают кристаллизоваться при термообработке с выделением свинецсодержащей минеральной фазы.

Характерно, что кристаллизующиеся стекла определяются значениями среднего фактора связанности структурного каркаса $U < 3$ и предположительно обладают слоистоцепочечной структурой. Это наблюдение, вероятно, может быть принято во внимание при синтезе стекол, устойчивых против кристаллизации.

Введение B_2O_3 в составы стекол приводит к значительному снижению склонности стекол к кристаллизации. По Г.Роусону [9], высокая устойчивость борсодержащих стекол к кристаллизации заключается в аномально большой величине отношения прочности связи в борном ангидриде к температуре плавления.

На диаграмме (см. рис. 1) отчетливо выделяется область устойчивых против кристаллизации стекол, которые остаются прозрачными при термообработке во всем температурном интервале. Область некристаллизующихся стекол расположена на диаграмме в правом верхнем участке, приближающемся к стороне $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_3$ в области стеклообразования.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в данной системе имеются области прозрачных некристаллизующихся стекол. Устойчивость стекол против кристаллизации зависит от химсостава, а именно - от природы оксида двухвалентного металла.

В результате проведенного исследования разработаны составы стекол, пригодных для использования в качестве защитных покрытий приборов для микроэлектроники, которые характеризуются следующими физико-химическими характеристиками: ТКЛР (40,7-61,2) - 10^{-7} град $^{-1}$, температура начала размягчения 460-580°C.

Л и т е р а т у р а

1. Петрова В.З. Перспективы использования силикатных диэлектриков в микроэлектронике. - В сб.: Научн. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. техн. М., 1969, вып. 2, с. 10-13.
2. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970, с. 4-145.
3. Сасова И.А., Петрова В.З., Федорова Л.Ф. Изучение химической устойчивости стекол в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-ZnO-PbO}$. - В сб.: Научные труды по проблемам микроэлектроники. Сер. хим. М., 1974, вып. XIХ, с. 142-147.
4. Петрова В.З., Ермолаева А.И. Исследование некоторых свойств стекол системы $\text{PbO-V}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$: Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол, на их основе". - М., 1971, с. 130-133.
5. Ермоленко Н.Н., Ламбин Л.Н. Метод построения диаграмм многокомпонентных систем и использование его при синтезе новых стекол. - Минск, 1959, с. 5-16.
6. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 5-12.
7. Weyl W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds. - J. Phys. Chem., 1955, 59, N 2, p. 147-151.
8. Мидлер М., Крейдл Н. Свинцовосиликатные стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1971, с. 139-144.
9. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Пер. с англ. яз. - М., 1970. - 312 с.