

ионами четырех- и пентавалентного ванадия, находящимися в равноценных октаэдрах $[VO_6]$. Структура групп $[VO_6]$ меняется от ленточной к слоистой, далее к цепочечной, в зависимости от числа ионов кислорода, участвующих в образовании этих групп. Ленты, слои и цепочки обеспечивают пути проводимости для электронов. Причем большей электропроводностью обладают стекла, в которых отношение $V^{4+} / V^{5+} \approx 0,5\%$. С ростом этого отношения электропроводность стекол резко снижается [5].

Анализируя полученные результаты исследования электрических свойств опытных стекол, логично предположить, что с ростом содержания V_2O_5 (в пределах рассматриваемых концентраций) увеличивается число ионов V^{4+} и V^{5+} . Однако, вероятно, их отношение (V^{4+} / V^{5+}) не должно превышать 0,5%. Сравнивая влияние Nb_2O_5 на свойства стекол [1], приходим к выводу, что если Nb_2O_5 оказывает косвенное влияние на электропроводность стекол и ионы ниобия непосредственного участия в электропереносе не принимают, ионы ванадия занимают доминирующее положение в обеспечении полупроводниковых свойств опытных стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Рачковская Г.Е., Хомич Э.В. Влияние пятиокси ниобия на физико-химические свойства ванадийсодержащих фосфатных стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 72—76.
2. Китайгородский И.И., Карпеченко В.Г. Синтез и исследование некоторых ванадиевых стекол. — Стекло и керамика, 1958, № 6, с. 8—10.
3. Kumar S. Magnetic and spectrophotometric Studies on glasses containing vanadium. — Physics and Chem. Classes, 1964, v. 5, № 4, p. 107—110.
4. Janakirama — Rao. V. Structure and Mechanism of Conduction of Semiconductor Glasses. — Journal of American Ceramic Society, 1965, 48, №6, p. 311—319.
5. Kennedy T.N., Mackenzie J.D. Role of the network former in semi-conducting oxide glasses. — Physics and Chem. of Glasses, v. 8, № 5, 1967, p. 169—173.

УДК 660.01

З.Ф.МАНЧЕНКО, Н.Г.САЕВИЧ

ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИХ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВИНЕЦ- И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ*

Легкоплавкие свинец- и висмутсодержащие стекла представляют интерес для защиты и изоляции полупроводниковых приборов и интегральных схем, а также в качестве припоев в спаях с металлами, стеклами, керамикой.

Во всех случаях, как правило, используется не монолитное стекло, а тонкоизмельченный порошок, который оплавляется до стеклообразного состо-

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

нения и в виде тонкого слоя (пленки) выполняет свои технологические функции.

В работе проведено исследование условий формирования пленочных покрытий на основе устойчивых к кристаллизации стекол, разработанных в свинец- и висмутсодержащих системах [1–2]. В качестве подложек использованы пластины стекла с температурным коэффициентом линейного расширения $90 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Подготовка опытных стекол осуществлялась путем их тонкодисперсного измельчения (удельная поверхность 5–6 тыс. см 2 /г) и последующего смешивания с изопропиловым спиртом до жидкотекучего состояния.

Покрытие наносилось с помощью кисточки, затем просушивалось при температуре 100–110 $^{\circ}$ C и далее оплавлялось в пленку.

На рис. 1 показана зависимость температуры формирования пленочного покрытия толщиной ~ 100 –200 мкм от температуры начала размягчения монокристаллических стекол. На рисунке видно, что между этими температурами существует значительный интервал, составляющий для висмутсодержащих стекол 80–120 $^{\circ}$ C, свинцовых – 140–160 $^{\circ}$ C, т.е. градиент температуры между началом размягчения стекол и началом оплавления их в пленку является более узким для висмутсодержащих образцов. В частности, при температуре начала размягчения 380–390 $^{\circ}$ C висмутсодержащие стекла превращаются в пленочное покрытие в области 500 $^{\circ}$ C, в то время как свинцовые – переходят в пленку при более высокой температуре (~ 530 –540 $^{\circ}$ C). Однако висмутсодержащие стекла характеризуются более высокой температурой начала раз-

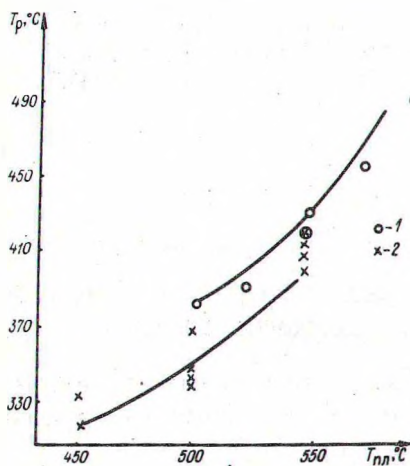


Рис. 1. Взаимосвязь температур начала размягчения и формирования пленочных покрытий на основе висмут- (1) и свинецсодержащих (2) стекол.

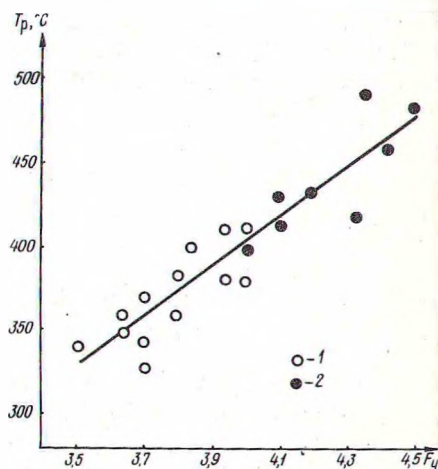


Рис. 2. Зависимость температур начала размягчения свинец- (1) и висмутсодержащих (2) стекол от средней силы связанности структурного каркаса стекла.

размягчения (380–500°C) по сравнению со свинцовыми (300–420°C). Это позволяет получать легкоплавкие покрытия в свинцовых системах как в области 600°C, так и в более низкой (450–400°C). Минимальная температура формирования покрытий из опытных висмутсодержащих стекол составляет 490–500°C.

Получить висмутсодержащие стекла с более низкими температурами начала размягчения и оплавления в пленку не удалось, несмотря на то что варились они при такой же температуре, как и свинцовые (1000–1050°C). Температуры начала размягчения последних 300–350°C.

Ответить на этот вопрос в некоторой степени позволило сопоставление значений температур начала размягчения стекол и рассчитанной математическим путем средней силы связанности их структурного каркаса (F_y). При этом расчет производился по формулам, разработанным ранее [3–4] для относительно высококремнеземистых силикатных систем (содержание $\text{SiO}_2 > 35$ мол. %). В составах опытных свинец- и висмутсодержащих стекол концентрация кремнезема лежит в области 5–20 мол. %. Основными компонентами в опытных стеклах являются в одних случаях окись свинца, в других — окись висмута.

Между температурой начала размягчения и средней силой связанности структурного каркаса стекол существует прямолинейная зависимость, которая в одинаковой степени является характерной для свинец- и висмутсодержащих стекол (рис. 2). Экспериментальные точки температуры размягчения для обоих видов стекол легли на одну прямую или вблизи нее. Причем точки для висмутсодержащих стекол расположились в верхней части прямой, как имеющие более высокую температуру начала размягчения и характеризующиеся более высокой средней силой связанности пространственно-непрерывного каркаса мостиковых связей.

Полученная закономерность позволяет сделать вывод о том, что высокие температуры начала размягчения висмутсодержащих стекол и оплавления в пленочное покрытие обусловлены повышенной прочностью структурного каркаса по сравнению с таковой для аналогичных свинцовых стекол.

В результате проведенных исследований разработаны составы легкоплавких покрытий, которые характеризуются блестящей равномерной поверхностью и имеют неодинаковую степень заглуженности. При этом свинецсодержащие покрытия отличаются от висмутсодержащих большей прозрачностью. Среди них имеются составы, дающие прозрачные бесцветные покрытия, сливающиеся с подложкой и являющиеся на ней незаметными. Покрытия висмутсодержащих стекол имеют желтоватый цвет и в большинстве своем непрозрачны.

С помощью электронно-микроскопического и рентгенофазового методов изучена структура исходных монолитных стекол и их пленочных покрытий.

Как видно на электронно-микроскопических снимках (рис. 3), структура монолитных свинецсодержащих стекол 14–22 и 8–31 является микронеоднородной. В ней имеются как отдельные мелкие, так и собранные в агрегаты

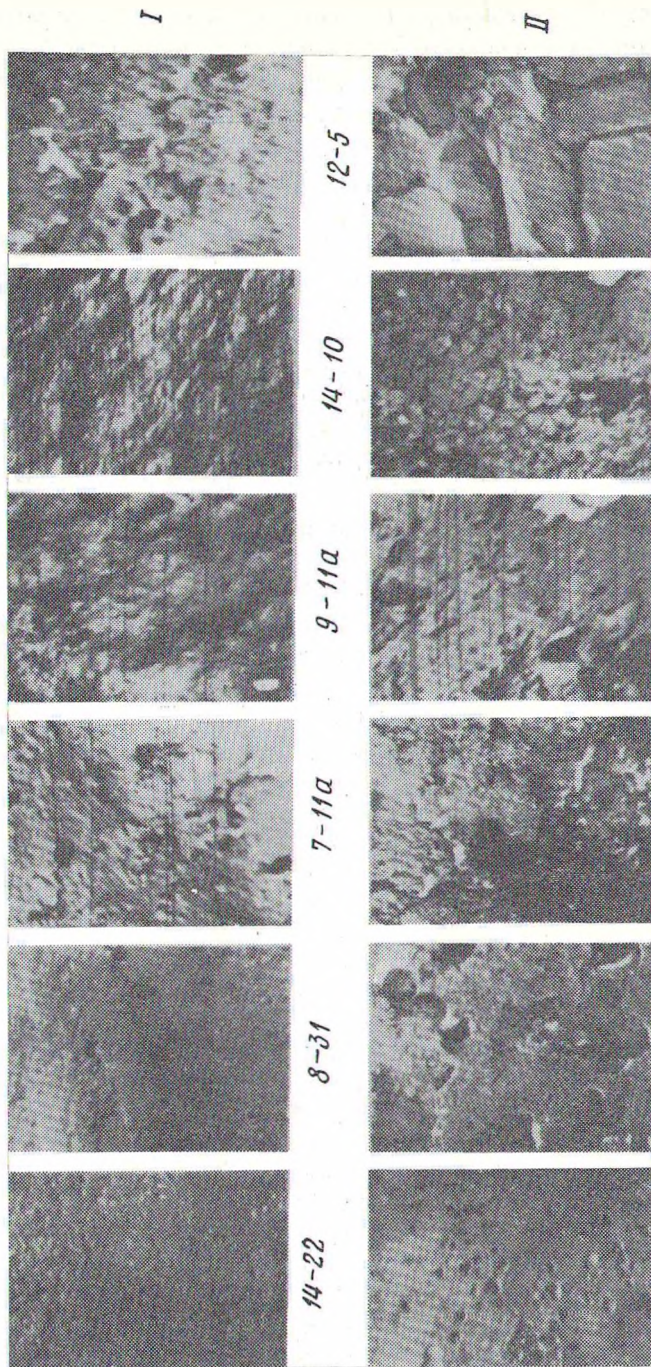


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки структуры:
 I — монокристаллического свинца (14-22; 8-31) и висмутосодержащих (7-11а; 9-11а; 14-10 и 12-5) стекол и II — их пленочных покрытий.

флуктуационные микронеоднородности. Стекло при этом отличается особой прозрачностью, которая сохраняется при одночасовой градиентной его термообработке в интервале температуры 300–700°C.

В структуре висмутсодержащих стекол 7–11а, 9–11а, 14–10 и 12–15 микронеоднородности имеют более крупные размеры. Значительно увеличено также их количество.

Визуально висмутсодержащие монолитные стекла также являются прозрачными, имеют красновато-желтый цвет и сохраняются такими после градиентной термообработки в области 300–700°C.

Микроструктура пленочных покрытий свинецсодержащих стекол характеризуется наличием отдельных микрообразований, которые почти равномерно распределяются по поверхности пленки. Грани их оформлены достаточно четко. Однако по внешнему виду они не могут быть отнесены к кристаллам. Пленка при этом остается прозрачной. В рентгеновском спектре этих образцов (рис. 4), полученном с поверхности пленки, отсутствуют конкретные дифракционные максимумы. Вместе с тем в области межплоскостных расстояний 2,00–3,5 имеет подъем, позволяющий судить о том, что произошло упорядочение структуры, и состояние стекла стало близким к кристаллическому.

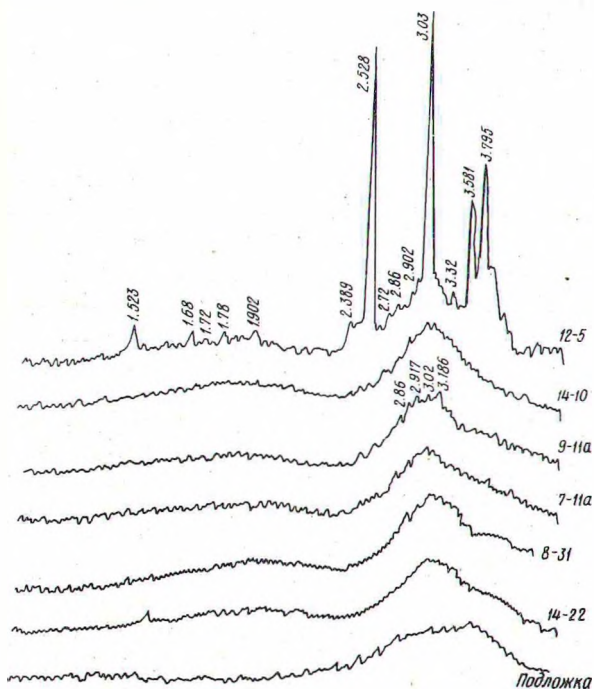


Рис. 4. Дифрактограммы подложки и пленочных покрытий опытных стекол.

На микрофотографиях висмутсодержащих покрытий 7–11а имеются микронеоднородности неопределенной формы, характер которых визуально является аморфным. Дифрактограмма этого покрытия (см. рис. 4) имеет сходство с таковыми для свинцовых образцов. В спектре покрытий составов 9–11а и 14–10, отличающихся изменением содержания в стеклах окисей кремния, цинка и кадмия, появляются небольшие максимумы, характеризующие присутствие небольших количеств кристаллических образований.

На электронных снимках этих образцов заметна некоторая дифференциация структуры, сопровождающаяся дроблением микронеоднородностей и более четким их оформлением по сравнению с их изображением на электронных снимках монолитных образцов.

Структура покрытия на основе стекла 12–5, содержащего в своем составе только 4 компонента (SiO_2 , Bi_2O_3 , B_2O_3 , ZnO), является аморфно-кристаллической. При этом кристаллы достигают значительных размеров и имеют четко оформленные грани. Рентгеновский спектр характеризуется наличием дифракционных максимумов высокой интенсивности, таких, как 2,528; 3,03; 3,58; 3,795, которые не поддаются расшифровке. Несмотря на это, становится очевидным, что покрытие является аморфно-кристаллическим и его непрозрачность связана с процессами кристаллизации, хотя в монолите это стекло отличается высокой устойчивостью к ним.

Повышенная склонность легкоплавких пленочных покрытий к кристаллизации объясняется, согласно [5], наличием в структуре пленок дефектов, образующихся в результате нагревания порошкообразного стекла до температуры оплавления. Одной из основных причин склонности стекол к кристаллизации в пленках, по-видимому, является их развитая поверхность, полученная в результате измельчения стекла до тонкодисперсного состояния [5].

В результате исследования разработаны легкоплавкие висмут- и свинецсодержащие пленочные покрытия, формирующиеся в заданном интервале температур и характеризующиеся высокими физико-химическими свойствами.

Л и т е р а т у р а

1. Манченко З.Ф., Самуйлова В.Н. Синтез и исследование свойств висмутсодержащих легкоплавких стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 18–24.
2. Синтез и исследование свойств бесщелочных легкоплавких стекол / Н.Н. Ермаolenko, З.Ф. Манченко, В.Н. Самуйлова, В.И. Шамкалович. — В сб.: Вопросы радиоэлектроники. Сер. Технология производства и оборудование. М., 1978, вып. 2, с. 75–79.
3. Ермаolenko Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5–12.
4. Ермаolenko Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3–9.
5. Петрова В.З., Дорохова Л.Б., Чиликина Т.Д. Воспроизводимость свойств легкоплавких стекол в пленках, полученных методом центрифугирования. — Сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Химико-технологическая сер. — М., 1975, вып. XX1, с. 170–174.