

СТЕКЛОБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКЛОЛ В СИСТЕМАХ $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ И $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$

Развитие микроэлектроники требует создания новых технологических методов получения интегральных схем. Повышение надежности, долговечности и радиационной устойчивости микросхем достигается при использовании в технологии их изготовления защитных диэлектрических покрытий. Наиболее перспективными материалами для защитных покрытий являются неорганические силикатные диэлектрики, которые по сравнению с органическими обладают более высокой термостойкостью, механической и электрической прочностью, высокой стабильностью параметров.

Защитные покрытия на основе стекла должны иметь минимально возможную температуру оплавления, а величина коэффициента термического расширения должна быть близкой к величине КТР полупроводникового прибора. Из литературных данных известно, что при получении защитных покрытий на кремниевых подложках при толщине покрытия 1,5 мкм различие в КТР должно быть не более чем в 2 раза [1].

Исследование свойств защитных и стабилизирующих покрытий показало, что наилучшими свойствами обладают свинцовые стекла. Фосфатные же превосходят свинцовые по стабилизирующим параметрам [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования стеклообразования и кристаллизационной способности стекол в системах $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ и $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ с содержанием B_2O_3 10 и 15 мол. %.

При составлении шихт использовались сырьевые материалы марки "х.ч." и "ч.д.а.": однозамещенный фосфат аммония, карбонат стронция, трехокись молибдена и борный ангидрид.

Синтез стекол осуществлялся в корундизовых тиглях емкостью 100 мл в лабораторной силитовой печи по методике, общепринятой для фосфатных стекол. Температура варки в зависимости от состава равнялась 900–1200°C. Время выдержки при максимальной температуре до полного провара и осветления определялось составом стекла и составляло 0,5–1 час.

Области стеклообразования и составы стекол в мол. % в системе $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, область прозрачных стекол довольно обширна и примыкает к бинарной линии $\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$. Эта область ограничена следующим содержанием компонентов (мол. %): 10–50 SrO , 5–75 MoO_3 , 10–50 P_2O_5 . К области прозрачных стекол примыкает область кристаллизующихся при выработке стекол.

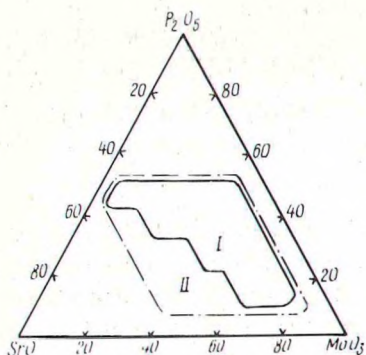


Рис. 1. Стеклообразование в системе $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$:
I — область прозрачных стекол; II — изученных составов.

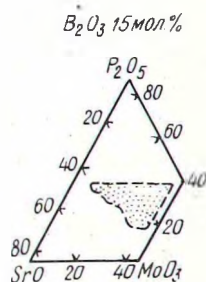
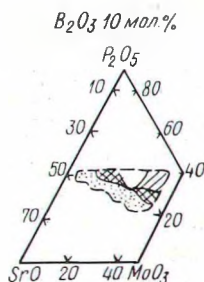
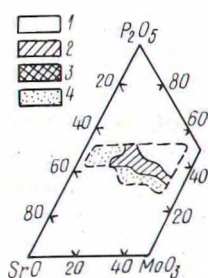


Рис. 2. Стеклообразование в системе $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ (обозначения рис. 1).

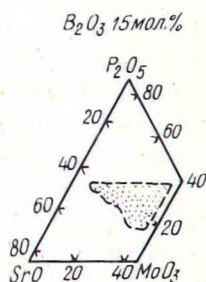
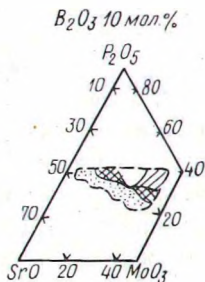
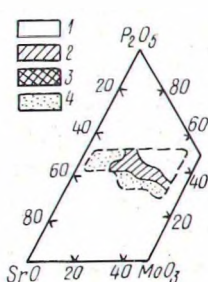


Рис. 3. Кристаллизационная способность стекол систем $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ и $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$:

1 — стекло; 2 — кристаллическая пленка; 3 — кристаллическая корка; 4 — объемная кристаллизация.

Синтез стекол, содержащих P_2O_5 свыше 50 мол. %, не проводился вследствие высокой способности фосфорного ангидрида к улетучиванию. Как показали результаты варки и выработки стекол, увеличение MoO_3 в их составе сдвигает границу области прозрачных стекол в сторону меньшего содержания P_2O_5 . При содержании в стекле 65–75 мол. % MoO_3 минимальное количество P_2O_5 достигает 10 мол. %. При этом температура варки снижается до $900^\circ C$.

Факт существования стекол с содержанием MoO_3 75 мол. % при 10 мол. % P_2O_5 позволяет предположить, что трехокись молибдена в благоприятных условиях способна выступать в роли стеклообразователя. Данное предположение согласуется с высказыванием авторов [3] при исследовании системы $BaO - P_2O_5 - WO_3$, в которой также получены стекла с содержанием WO_3 65 мол. % при 5 мол. % P_2O_5 .

Следует отметить, что с увеличением содержания MoO_3 при уменьшении количества P_2O_5 склонность стекол к кристаллизации при выработке увеличивается. По-видимому, в многофосфатных составах создание каркаса стекла обеспечивается типичным стеклообразователем P_2O_5 , а в малофосфатных — в создании каркаса участвует и промежуточный в этом отношении окисел MoO_3 . Повышенная склонность к кристаллизации стекол, богатых MoO_3 , объясняется, по-видимому, тем, что MoO_3 , являясь нетипичным стеклообразователем, не может создать устойчивую структуру стекла [4].

Стекла, содержащие MoO_3 свыше 45 мол. %, характеризуются низкой вязкостью, и для дальнейших исследований ограничили область составов (мол. %) : 10–50 SrO , 5–40 MoO_3 , 30–50 P_2O_5 .

Поскольку фосфатные стронцийсодержащие стекла обладают высокими значениями КТР [5], представляло интерес изучить систему $SrO - P_2O_5 - MoO_3 - V_2O_3$ с содержанием V_2O_3 10 и 15 мол. %. Авторами [5] было установлено, что увеличение количества борного ангидрида более 15 мол. % приводит к резкому увеличению кристаллизационной способности и уменьшению водоустойчивости стронцийсодержащих фосфатных стекол.

Результаты изучения стеклообразования в данной системе представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, введение в состав 10, 15 мол. % V_2O_3 увеличивает склонность к кристаллизации стекол с повышенным содержанием SrO .

Введение борного ангидрида изменяет также и предельное содержание P_2O_5 в стеклах. В трехкомпонентной системе минимальное содержание P_2O_5 при 40 мол. % MoO_3 составило 35 мол. %. В четырехкомпонентной системе с 10 и 15 мол. % V_2O_3 минимальное содержание P_2O_5 — 25 и 20 мол. % соответственно.

Можно предположить, что с введением в состав стекла борного ангидрида происходит замещение фосфорно-кислородных тетраэдров на борокислородные, что приводит к расширению области прозрачных стекол в сторону меньшего количества фосфорного ангидрида.

Кристаллизационная способность стекол определялась политермическим методом в градиентной печи в интервале температур 400–1000°C при экспозиции 1 ч (рис. 3).

В системе SrO–P₂O₅–MoO₃ установлена область не кристаллизующихся во всем температурном интервале стекол, ограниченная содержанием компонентов (мол. %): 10–25 SrO, 40–50 P₂O₅ и 25–40 MoO₃. Таким образом, некристаллизующиеся стекла отвечают составам, обогащенным P₂O₅. При уменьшении же количества фосфорного ангидрида область некристаллизующихся стекол сдвигается в сторону составов с содержанием MoO₃ более 30 мол. %. Эти результаты подтверждают высказанное предположение о роли P₂O₅ и MoO₃ в создании структурного каркаса стекла. В фосфатной стеклообразующей среде при высоком содержании P₂O₅ доминирующим стеклообразующим элементом являются фосфорно-кислородные группы [PO₄], образующие в присутствии определенного количества щелочноземельных металлов сравнительно прочные полимерно-молекулярные структуры [6]. При содержании P₂O₅ менее 40 мол. % некристаллизующихся стекол не обнаружено даже при максимальном количестве MoO₃, что еще раз подтверждает предположение о невозможности создания устойчивой структуры стекла нетипичным стеклообразователем.

Кристаллизационная способность стекол усиливается и при увеличении содержания SrO. Максимальное его содержание в некристаллизующихся стеклах составляет 25 мол. %. По-видимому, в стеклах с 10–25 мол. % SrO преобладают высокополимеризованные группировки метафосфатов [Me (PO₃)₂]. Увеличение же количества SrO уменьшает степень полимеризации метафосфатной структуры и приводит к образованию низкополимеризованных пирофосфатов (Me₂P₂O₇), резко увеличивающих кристаллизационную способность стекол [6].

С введением в систему SrO–P₂O₅–MoO₃ борного ангидрида в количестве 10 мол. % кристаллизационная способность стекол увеличивается. Область некристаллизующихся составов значительно уменьшается (см. рис. 3). С увеличением содержания В₂O₃ до 15 мол. % все стекла кристаллизуются.

Можно предположить, что в стеклах с содержанием В₂O₃ до 10 мол. % происходит замещение фосфорно-кислородных тетраэдров на борокислородные, которые слабо связаны между собой. Увеличение содержания В₂O₃ выше указанного количества приводит, по-видимому, к разрушению метафосфатных цепей и резкому повышению кристаллизации вследствие образования низкотемпературных пиро- и ортофосфорных группировок [7].

Таким образом, введение в состав трехкомпонентной системы 10–15 мол. % В₂O₃ увеличивает склонность стекол к кристаллизации.

Л и т е р а т у р а

1. Кабанова Л.А. Бескорпусная герметизация полупроводниковых приборов стеклянными пленками сложного состава. — Обзоры по электронной технике. Сер.

Полупроводниковые приборы. — М., 1973, вып. 12, с. 171. 2. Карпеченко В.Г., Иноземцев С.А., Лойцнер Э.М. Защитные и стабилизирующие свойства фосфатных и свинцовых стекол. — Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы — М., 1969, вып. 2, с. 84. 3. Шулъц И.А., Семалис У.Я., Бука Я.А. Область стеклообразования и химическая устойчивость стекол систем $WO_3-P_2O_5-SiO_2$ и $WO_3-P_2O_5-SiO_2-RO$. — В сб.: Физика и химия стеклообразных систем. Рига, 1977, вып. 5, с. 38–49. 4. Белис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $BaO-P_2O_5-WO_3$. — В сб.: Физика и химия стеклообразных систем. Рига, 1977, вып. 5, с. 50–59. 5. Синтез силикофосфатных и силикованадатных стекол и изучение их свойств /ЗН. Шалимо, А.П. Молочко, И.Л. Раков, Е.В. Горбачова. — В сб.: Новые неорганические стекла. Рига, 1979, с. 10–12. 6. Ушаков Д.Ф., Баскова Н.Ф. Стеклообразование в бесщелочных борофосфатных системах. — Физика и химия стекла, 1976, т. 2, № 1, с. 42–46. 7. Ушаков Д.Ф., Баскова Н.Ф., Тарлаков Ю.П. Особенности структуры бесщелочных борофосфатных стекол. — Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по стеклообразн. состоянию. Л., 1975, с. 120–123.

УДК 666.112.2.016

В.И.РУСАК, Л.М.СИЛИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ В ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $MgO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Система $MgO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ привлекает внимание исследователей с точки зрения возможности синтеза в ней стеклокристаллических материалов с комплексом повышенных физико-механических и диэлектрических свойств, а также повышенной жаропрочностью.

Стеклообразование в данной системе установлено ранее авторами [1] при температуре синтеза $1500^{\circ}C$, в которой область стеклообразующих составов ограничивалась содержанием Al_2O_3 от 5 до 15 мол. %.

С целью выяснения возможности получения технологичных стеклокристаллических материалов с высокой жаропрочностью данная система исследовалась при более высоких температурах синтеза.

Области стеклообразования устанавливали в высокоглиноземистой части системы $MgO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ в сечениях с постоянным содержанием TiO_2 и переменными BaO от 5 до 20 и MgO от 2,5 до 20 мол. %.

При синтезе стекол использовали химически чистые реактивы и обогащенный кварцевый песок Лоевского месторождения. Стекла варили в корундовых тиглях емкостью 50 мл в газовой печи при температуре $1600^{\circ}C$ с выдержкой от 1 до 3 ч в зависимости от состава. Результаты исследования показали, что в сечении с 5 мол. % BaO стекла образуются в ограниченной области составов при содержании MgO свыше 2,5 мол. %. Для большинства стеклообразующих составов этого сечения характерно преобладание окиси магния над окисью бария. При переходе к сечению с 10 мол. % BaO область стеклообразования значительно расширяется за счет увеличения в составах содержания