

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайлевич С.А., Бобкова Н.М., Городецкая О.Г. Исследование структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, с. 7–10. 2. Варгин В.В., Хейфец В.С. Процессы кристаллизации в циркониевых стеклах и эмалях. — Стекло и керамика, 1965, № 2, с. 26–28. 3. Демкина Л.И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. — М., 1958. — 239 с. 4. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых ситаллов/ А.А. Врубель, Л.А. Жунина, Н.Г. Гришина и др. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 235–240.

УДК 660.01

Н.М. БОБКОВА, докт. техн. наук, З.Ф. МАНЧЕНКО, канд. ты техн. наук (БПИ),
Л.Г. ШИШКАНОВА (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Замена драгметаллов в производстве интегральных схем (ИС), резистивных и конденсаторных композиций на недефицитные и недорогостоящие металлы, такие как медь, сталь, выдвинула повышенные требования к свойствам стекловидных материалов, применяемых для межслойной изоляции полупроводниковых структур.

Известные [5–9] изоляционные стекловидные материалы, в основном ситалло- и стеклоцементы, содержат в своих составах окислы переходных металлов, которые в защитных средах способны к восстановлению до металлического состояния или до низших окислов, что приводит к изменению электрических свойств материала.

Щелочесодержащие стекло- и ситаллоцементы [9] являются малопригодными из-за низких диэлектрических свойств.

В настоящей работе исследованы свойства стекол системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, являющейся перспективной для получения ситаллоцементов с повышенными заданными свойствами, как не содержащей щелочных окислов и окислов металлов переменной валентности. Изучены кристаллизационная способность монокристаллических стекол и полученных на их основе толстопленочных покрытий, температура начала размягчения, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол в зависимости от их химического состава и структуры.

Установлено, что стекла системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ могут быть некристаллизующимися или кристаллизоваться с образованием поверхностной пленки, корки, а также объемной крупнодисперсной структуры. При этом прослеживается следующая закономерность: склонность стекол к кристаллизации значительно усиливается по мере увеличения в них содержания BaO и снижения SiO_2 и B_2O_3 .

Увеличение концентрации окиси цинка от 10 до 15 мол. % приводит к повышению устойчивости опытных стекол к кристаллизации. В зоне повышенных концентраций B_2O_3 и SiO_2 появляется область прозрачных стекол,

не кристаллизующихся при 2-часовой термообработке в интервале 500–1100 °С стекол. Кроме того, на участке повышенного содержания BaO с увеличением концентрации ZnO исчезают объемно кристаллизующиеся стекла. Здесь обнаруживается поверхностная кристаллизация с толщиной корки 1 мм.

Анализ прочности связи Ba^{2+} и Zn^{2+} , их размеров и других структурных характеристик показывает, что ион цинка имеет большие преимущества по сравнению с ионами бария.

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 [1].

Кроме того, внешние nS^2 -электроны у иона цинка проникают под экран $(n-1)d^{10}$ -конфигурации, что обеспечивает повышенную энергию его ионизации, малые размеры и высокую прочность связи.

Встраиваясь в структурную сетку стекла, образованную полиэдрами кремния, бора и алюминия, ионы цинка, очевидно, обеспечивают достаточно прочную связь полиэдров.

Ион бария имеет большие размеры, низкие значения энергии ионизации и степени ковалентности связи. В силу своих структурных данных Ba^{+2} не может обеспечить достаточно прочной связи полиэдров, и под воздействием термообработки в этих местах структуры происходят процессы перестройки и упорядочения ионов. Аналогичные закономерности влияния ионов Ba^{2+} и Zn^{2+} на процесс кристаллизации прослеживаются при кристаллизации стекол других бесщелочных систем [2–3].

Следует отметить, что поверхностная кристаллизация, характерная для опытных стекол в сечении с 15 мол. % ZnO, появляется, как правило, после их оплавления, т.е. когда в стекле становится возможной достаточная подвижность ионов.

Увеличение содержания в стекле суммы окислов двухвалентных металлов (сечение с 20 мол. % ZnO) за счет таких компонентов, как SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , приводит к некоторому снижению устойчивости стекол к кристаллизации. Область некристаллизующихся составов располагается на диаграмме в виде узкой полосы, параллельной стороне концентрационных содержаний SiO_2 . Многобариевые стекла при этом кристаллизуются объемно с образованием грубодисперсной структуры.

Изучение ДТА отдельных поверхностно кристаллизующихся стекол показало (рис. 1), что на многих термограммах эндотермический эффект имеет вид вытянутой площадки, охватывающей достаточно широкий интер-

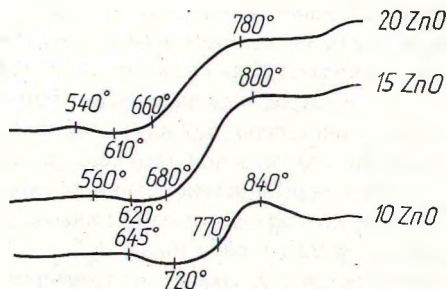


Рис. 1. Термограммы стекол системы $ZnO-BaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$

вал температур (40 °С и более). Кроме того, несмотря на поверхностный характер кристаллизации, на термограммах опытных стекол имеются экзотермические эффекты с достаточно четкими максимумами, которые в соответствии с данными рентгенофазового анализа обусловлены кристаллизацией в стекле α -цельзиана.

Поскольку опытные стекла используются в виде покрытий по керамике, предназначенных для межслойной изоляции полупроводниковых структур, проведено исследование кристаллизационных свойств на толстопленочных покрытиях.

Покрытия изготавливались следующим образом. Стеклогранулят подвергался помолу в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния (удельная поверхность 6–7 тыс. см²/г). Порошок методом трафаретной печати наносился на предварительно обезжиренную керамическую подложку. Пленочное покрытие формировалось путем предварительной сушки (при 100 °С с выдержкой 1 ч) и термообработки в печи при температурах растекания стекла в виде пленки по подложке и последующей ее кристаллизации.

Анализ показал, что стекла, кристаллизующиеся в монолите поверхностно с образованием корки, дают в покрытиях закристаллизованный матовый слой, на котором заметны отдельные поры, пустоты и другие дефекты.

При этом температура начала формирования пленочного покрытия (растекание стекла в пленку) и кристаллизации совпадают. В результате почти одновременного протекания этих процессов стекло не успевает расплавиться и равномерным слоем распределиться по поверхности. С появлением жидкой фазы в нем идет интенсивное формирование кристаллического каркаса, который препятствует деформации и растеканию стекла в покрытие. Под влиянием этих факторов, очевидно, появляются указанные выше дефекты в толстопленочных покрытиях, образуемых опытными кристаллизующимися стеклами.

Пленочные покрытия из некристаллизующихся в монолите стекол отличаются хорошей растекаемостью, равномерностью и блестящей поверхностью. Рост температуры их обработки выше температуры формирования пленок приводит к кристаллизации образовавшихся покрытий, но в отличие от первого случая поверхность является гладкой, сплошной и в зависимости от степени кристаллизации матовой или имеющей незначительный стекловидный блеск. Стекла, кристаллизующиеся в монолите в виде поверхностной оплавленной пленки, также создают сплошное толстопленочное покрытие, имеющее стекловидный блеск, который с повышением температуры обработки исчезает. Однако качество покрытия сохраняется высоким.

В процессе исследования температуры начала размягчения стекол системы установлено, что ее абсолютные значения лежат в пределах 630–680 °С. В результате изучения температурного коэффициента линейного расширения опытных стекол установлена зависимость его значений от химического состава этих стекол. Абсолютные значения ТКЛР повышаются с увеличением содержания ВаО и снижением В₂О₃. ТКЛР экспериментальных стекол хорошо согласуются с данными, полученными расчетным путем по методу А.А. Аппена [4]. Отклонения экспериментальных и расчетных величин составляют +1,5–2 %.

Таким образом, результат проведенного исследования исходных стекол

и полученных на их основе толстопленочных покрытий показал, что стекла системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обладают свойствами, которые отвечают требованиям на материалы для межслойной изоляции, и могут служить основой для получения толстопленочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия. — Л., 1979, с. 720.
2. Манченко З.Ф. Исследование системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с целью синтеза легкоплавких стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 18—24.
3. Манченко З.Ф. Вопросы синтеза и исследования свойств легкоплавких свинецсодержащих стекол для микроэлектроники. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 3—7.
4. Апен А.А. Химия стекла. — Л., 1974, с. 351.
5. Пат. США № 2889952, 1956.
6. Пат. ФРГ № 1085305, 1961.
7. Пат. Англии № 863500, 1961.
8. Пат. США № 3063198, кл. 189, 36, 5, 1962.
9. Пат. Англии № 968277, C1M, 1960.

УДК 660.01

Н.Н.ЕРМОЛЕНКО, докт.техн.наук,
З.Ф. МАНЧЕНКО, канд.техн.наук,
Е.Ф. КАРПОВИЧ, канд.техн.наук,
Н.Г. САЕВИЧ (БПИ),
В.И. КОРЕНЕВ (директор электролампового
завода г. Смоленск)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА НА БЕССВИНЦОВОЕ СТЕКЛО В ПРОИЗВОДСТВЕ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

В изготовлении источников света получение стеклянных деталей осуществляется обычно из разнородных стекол. В частности, штенгельная ножка формируется из свинецсодержащего стекла СЛ93-1, а тарелка — из более тугоплавкого бессвинцового стекла СЛ97-1. Использование разных стекол обусловлено спецификой технологического процесса спаивания тарелки с помещенным внутри штенгелем (спай разогревается со стороны тарелки, в результате чего наружное стекло неизбежно подвергается действию более высоких температур по сравнению с внутренним). Применение для внутреннего штенгеля более легкоплавкого стекла приводит к одновременному размягчению обоих стекол в момент их спаивания. Однако такие спай не лишены внутренних напряжений, вызванных неизбежным различием величин температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в температурном интервале спаивания 20—300 °С. Величины коэффициентов линейного расширения обычно служат критерием выбора стекол для спаев.

В настоящей работе проведено исследование дилатометрического размягчения и ТКЛР стекол СЛ93-1 и СЛ97-1 в интервале температуры 20 °С — температура стеклования T_g и изучена возможность перехода на один бессвинцовый состав стекла СЛ97-1 при производстве люминисцентных ламп с оптимальными режимами спаев.

Температура начала размягчения и ТКЛР стекол определялись на дилатометре системы "Шевенар" с записью кривой расширения на фотобумаге.