

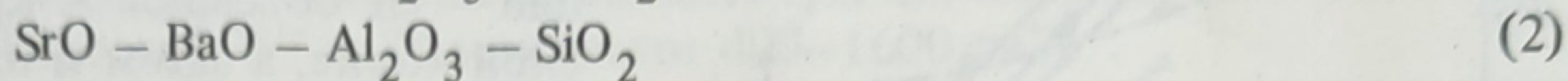
УДК 660.01

М.П.ГЛАСОВА, Г.Г.СКРИПКО,
Л.Г.ДАЩИНСКИЙ, канд-ты техн.наук,
С.П.РЖЕВСКАЯ (БПИ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ
БЕСЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ
ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ**

Перспективы развития микроэлектроники настоятельно требуют создания интегральных схем на подложках нового типа — стальных пластинах. В связи с этим возникает задача разработки составов эмалей для изоляции металличе-

ской подложки от проводящей части схем. Поиск таких составов наиболее целесообразен в области стеклокристаллических покрытий, имеющих более высокую температуру начала размягчения, механическую прочность, температурную стабильность физико-химических свойств по сравнению с соответствующими стекловидными. Исходя из литературных источников и наших предварительных опытов, в качестве объекта исследования были выбраны системы:



Условия синтеза, технологические и отдельные физико-химические свойства стекол системы (1) рассмотрены нами ранее [1].

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу свойств стекол систем (1) и (2), а также ИК-спектроскопическому изучению опытных стекол.

Из сравнения областей стеклообразования (рис. 1) видно, что в системе (1) область стеклообразования включает составы с меньшим содержанием SiO_2 (40 мол.дол. %). В системе (2) при одинаковом с системой (1) содержании кремнезема устойчивые стекла образуются при более низкой концентрации BaO . Смещение области стеклообразующих составов в сторону малокремнеземистых в системе (1) может быть связано с благоприятным влиянием на стеклообразование совместного присутствия двух катионов с сильно различающимися ионными радиусами (Ba^{2+} и Mg^{2+}), что отмечалось в работе [2].

Определение физико-химических свойств стекол и их структурных особенностей осуществлялось по стандартным методикам и ГОСТ.

Изучение кристаллизационной способности проводилось с целью выявления области стекол, кристаллизующихся с поверхности. Именно эти стекла могут служить основой для получения толсто пленочных покрытий с мелкокристаллической структурой методом порошковой технологии. Объемно кристаллизующиеся стекла при термообработке в по-

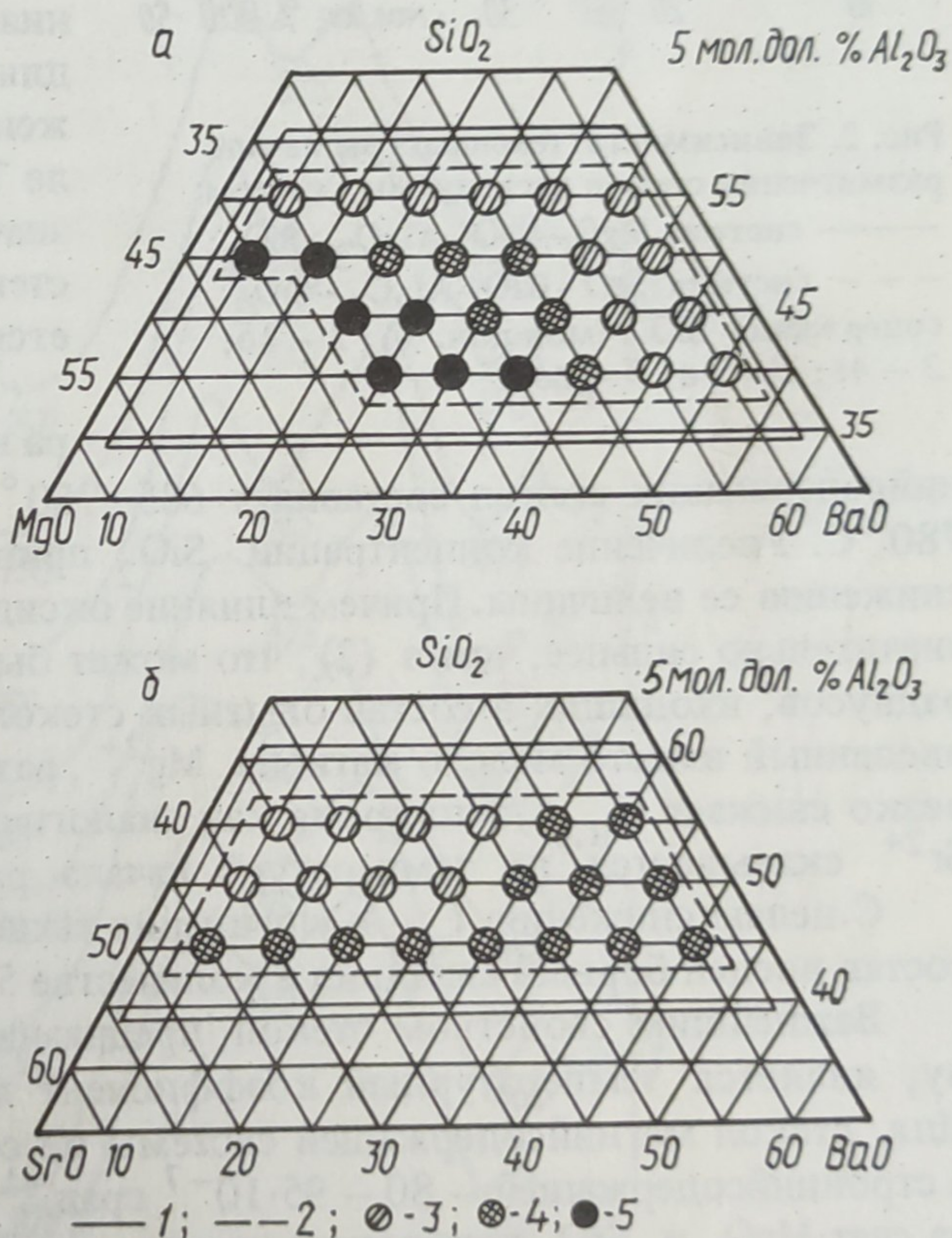


Рис. 1. Диаграммы стеклообразования и кристаллизационная способность стекол систем: а - $\text{MgO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; б - $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. 1 - граница области изученных стекол; 2 - изотермы стеклообразования при 1500°C ; 3 - кристаллическая пленка; 4 - кристаллическая корка; 5 - объемная кристаллизация.

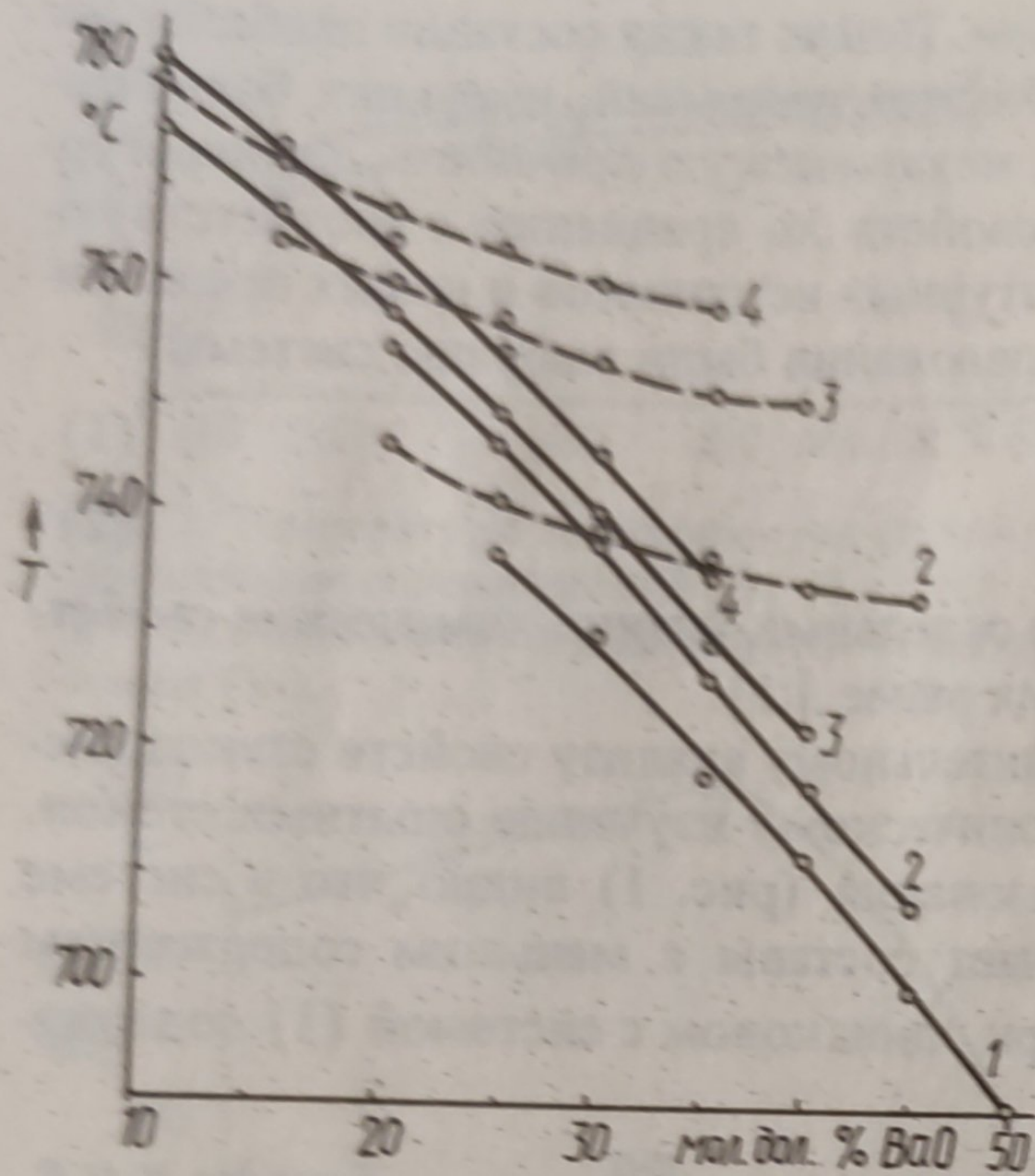


Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения стекол исследуемых систем:
 — система $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
 - - - система $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$;
 содержание SiO_2 (мол. дол. %): 1 - 40;
 2 - 45; 3 - 50; 4 - 55.

магнийсодержащих стекол составляет $685-750^\circ\text{C}$, стронцийсодержащих — $730-780^\circ\text{C}$. Увеличение концентрации SiO_2 приводит к повышению, а BaO — к снижению ее величины. Причем влияние оксида бария в системе (1) выражено значительно сильнее, чем в (2), что может быть объяснено различием ионных радиусов, входящих в состав опытных стекол ионов. Крупный катион Ba^{2+} , введенный вместо малого катиона Mg^{2+} , разрыхляет сетку стекла и поэтому резко снижает $t_{\text{н.р}}$, в то время как аналогичная замена им крупного катиона Sr^{2+} сказывается на температуре начала размягчения значительно слабее.

С целью снижения $t_{\text{н.р}}$ и улучшения технологических свойств стекол в их состав введен борный ангидрид в количестве 5 мас. дол. % сверх 100 %.

Важнейшим свойством стекол, предназначенных для покрытий по металлу, является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Для стекол магнийсодержащей системы он составляет $65-100 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$, а стронцийсодержащей — $80-95 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Повышение концентрации BaO за счет MgO и SrO приводит к увеличению ТКЛР стекол обеих систем. Однако действие оксида бария резче проявляется в магний-, чем в стронцийсодержащей системе, что также связано с величиной радиуса катиона, который замещается барием (Mg^{2+} или Sr^{2+}).

Важным свойством опытных стекол является их электрическое сопротивление. Удельное объемное электрическое сопротивление стекол изученных систем при 350°C составляет 10^7-10^{10} Ом·м. С ростом концентрации SiO_2 оно увеличивается, а с повышением содержания BaO — уменьшается.

рошке имеют грубокристаллическую структуру. Как видно из рис. 1, кристаллизационная способность стекол в обеих исследуемых системах уменьшается с увеличением содержания SiO_2 . При этом меняется характер кристаллизации — от объемной к кристаллической корке, а затем к пленке. Причем в системе (1) стекла с поверхностной кристаллизацией в виде пленки расположены в правой части диаграммы, т.е. включают составы с высокой концентрацией BaO , в (2) содержание оксида бария в таких стеклах значительно ниже.

Температура начала размягчения ($t_{\text{н.р}}$) стекол, предназначенных для эмалирования стальных подложек, должна находиться в интервале $700-750^\circ\text{C}$. При более высоких значениях $t_{\text{н.р}}$ хорошее растекание стекла по подложке не обеспечивается.

Как следует из рис. 2, температура начала размягчения опытных маг-

Водоустойчивость стекол исследуемых систем определялась выборочно для отдельных составов. Установлено, что с ростом концентрации SiO_2 она возрастает, а BaO — уменьшается. Как показали экспериментальные данные, водоустойчивость в зависимости от химического состава изменяется от 0,09 до 0,34 %.

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование стекол системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, содержащей 5 мас. дол. % B_2O_3 , позволило установить их некоторые структурные особенности. ИК-спектры поглощения были сняты на спектрометре "Specord-75" в области частот $400-1600\text{ см}^{-1}$.

Полученные спектры представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, они характеризуются полосами поглощения в областях $1500-1400\text{ см}^{-1}$, $1250-800$, $770-600$ и $600-400\text{ см}^{-1}$.

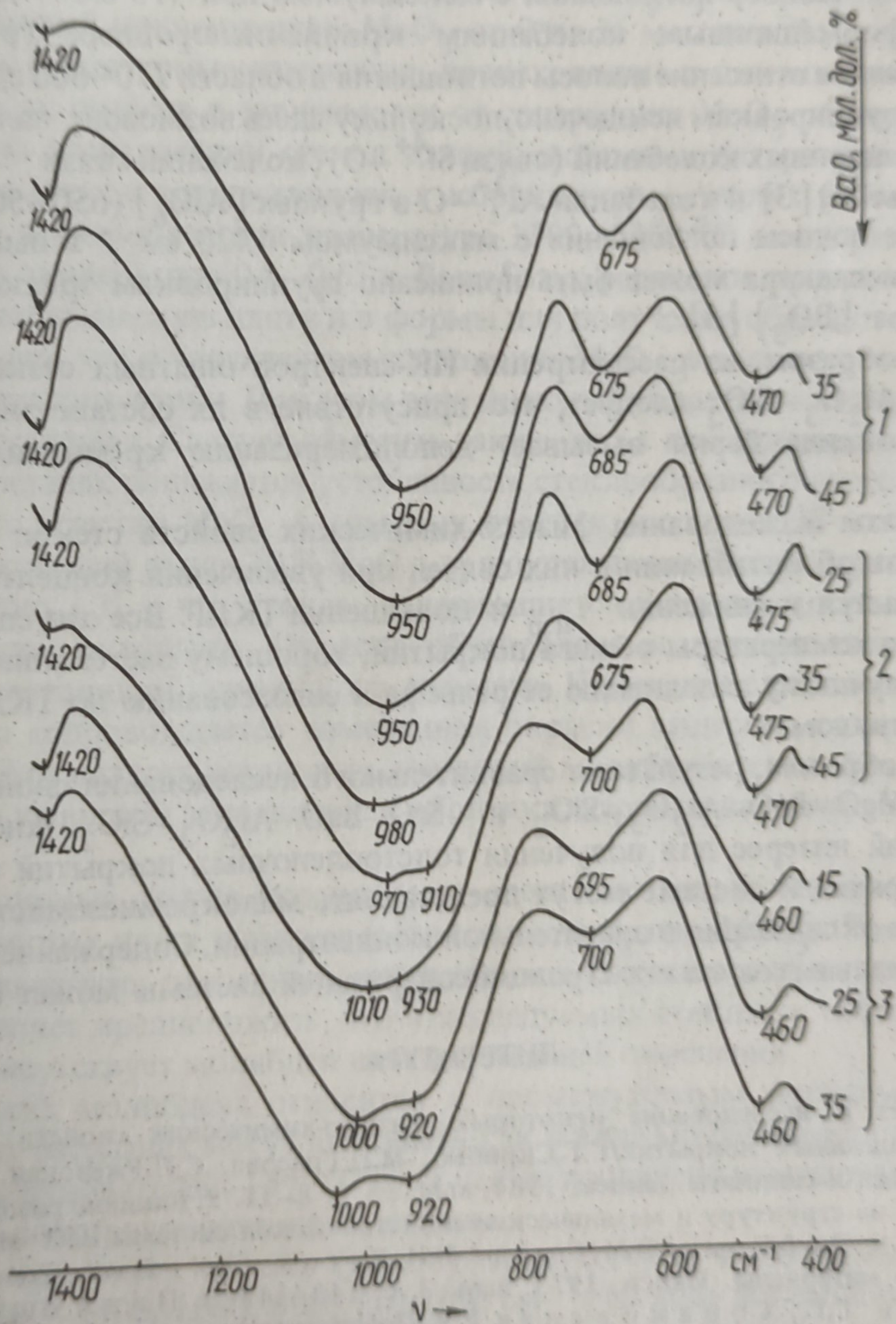


Рис. 3. ИК-спектры опытных стекол системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Содержание SiO_2 (мол. дол. %):
 1 — 40; 2 — 45; 3 — 55.

Широкая полоса $1250-800 \text{ см}^{-1}$ имеет основной максимум 1000 см^{-1} и более слабо выраженный максимум -930 см^{-1} . Она может быть отнесена к валентным колебаниям кремнекислородных группировок. Смещение ее максимума в низкочастотную область спектра у стекол I серии, содержащих SiO_2 в невысокой концентрации (40 мол. дол. %), может быть вызвано снижением степени ковалентности структурных группировок. Последнее, возможно, является следствием разрыва кремнекислородного каркаса магниевыми или бариевыми группировками и появлением в результате этого цепочечных группировок типа мета- или ортосиликатов [3].

Положение основного максимума этой полосы в спектрах опытных стекол, характеризующихся значительной концентрацией BaO , свидетельствует о преобладании в структуре стекол таких группировок над группировками каркасного типа. Полосу поглощения с максимумом при 470 см^{-1} можно отнести к деформационным колебаниям кремнекислородных группировок.

Однозначное отнесение полосы поглощения в области $770-600 \text{ см}^{-1}$ к определенным группировкам исключено, поскольку здесь возможно наложение полос деформационных колебаний (связи $\text{Si}^{4+}-\text{O}$), колебаний связи $\text{Mg}^{2+}-\text{O}$ ($700-550 \text{ см}^{-1}$) [3] и колебаний $\text{Al}^{3+}-\text{O}$ в группах $[\text{AlO}_6]$ ($650-500 \text{ см}^{-1}$) [4].

Наличие полосы поглощения с максимумом 1420 см^{-1} в высокочастотной области спектра может быть приписано группировкам трехкоординированного бора $[\text{BO}_3]$ [3].

Таким образом, из рассмотрения ИК-спектров опытных стекол системы $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ следует, что присутствие в их составе значительных количеств оксида бария вызывает деполимеризацию кремнекислородного каркаса.

Результаты исследования физико-химических свойств стекол также свидетельствуют об ослаблении в них связей при увеличении концентрации BaO , что проявляется в снижении $t_{\text{н.р}}$ и повышении ТКЛР. Все это способствует уменьшению температуры обжига покрытий, хорошему растеканию стекол по подложке, лучшему заполнению ее рельефа и согласованию по ТКЛР с эмаллируемым металлом.

Таким образом, результаты сравнительного исследования свойств стекол систем $\text{MgO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показали, что практический интерес для получения толстопленочных покрытий по стали в магнийсодержащей системе могут представлять малокремнеземистые стекла, содержащие оксид бария в значительной концентрации. Содержание оксида бария в оптимальных составах стронцийсодержащей системы может быть ниже.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование некоторых физико-химических свойств стекол для электроизоляционных покрытий/Г.Г.Скрипко, М.П.Гласова, С.П.Ржевская. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1984, вып. 13, с. 8-11.
2. Влияние различного соотношения RO на структуру и механические свойства стекол системы $\text{BaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ /Н.М.Бобкова, Л.М.Силич, В.И.Русак и др. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1973, вып. 3, с. 140-143.
3. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М., 1970. — 510 с.
4. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 189 с.