

З.Н.ШАЛИМО, А.П.МОЛОЧКО, И.Л.РАКОВ,  
канд-ты техн.наук, Н.П.СОЛОВЕЙ, Е.В.ГОРБАЧЕВА (МРТИ)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗАЦИИ

Развитие микроэлектроники в значительной степени определяется успехами в создании новых стеклообразных электроизоляционных материалов с повышенными физико-химическими свойствами.

Для обеспечения эффективной герметизации интегральных схем и полупроводниковых приборов к стеклам предъявляется ряд требований: отсутствие примесей легкоподвижных катионов щелочных металлов; относительно небольшие значения термического коэффициента линейного расширения и температуры оплавления; удовлетворительная водоустойчивость и повышенные диэлектрические свойства. Поэтому при разработке легкоплавких герметизирующих стекол необходимы такие изменения их химического состава, которые позволили бы максимально снизить температуру оплавления при незначительном увеличении ТКЛР и сохранении диэлектрических свойств.

В данном сообщении представлены результаты изучения стеклообразования и некоторых свойств стекол в системе  $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5-5\text{MoO}_3$  с целью синтеза на их основе составов для герметизации интегральных схем.

Варка стекол проводилась в корундизовых тиглях в электрической печи при температурах  $1300-1350^\circ\text{C}$  (в зависимости от их химического состава). Область стеклообразования исследуемой системы представлена на рис. 1. Как следует из рисунка, поле стеклообразующих составов расположено вблизи бинарной линии  $\text{PbO}-\text{SrO}$  и ограничено следующим интервалом концентраций компонентов (мол.дол.%):  $x\text{SrO}-y\text{PbO}-z\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5-5\text{MoO}_3$ , где  $x - 10 \div 35$ ;  $y - 5 \div 35$ ;  $z - 5 \div 25$ .

Установлено, что при увеличении в составах содержания  $\text{PbO}$  за счет  $\text{SrO}$  область прозрачных, не кристаллизующихся при выработке стекол расширяет-

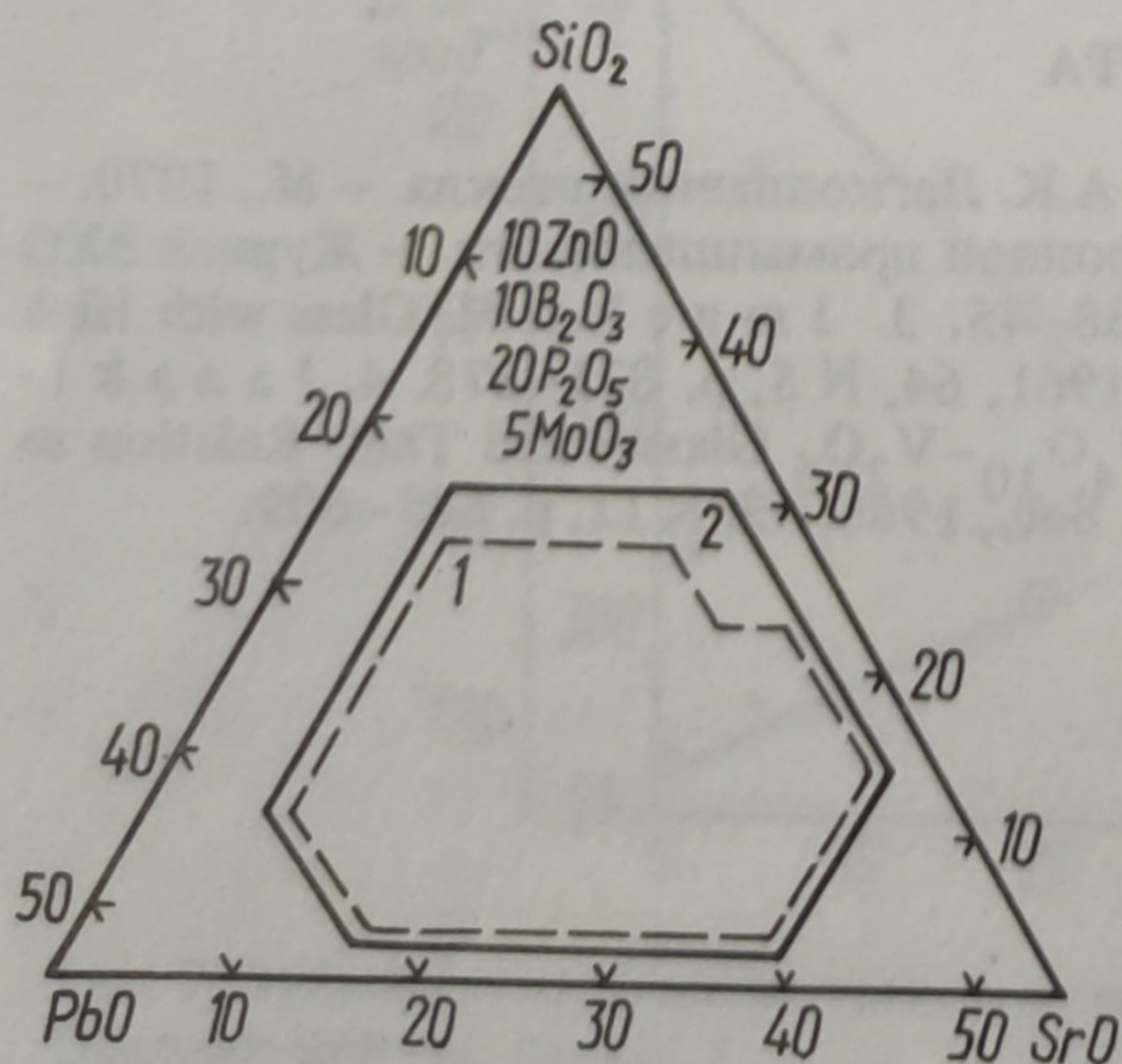


Рис. 1. Стеклообразование в системе  $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5-5\text{MoO}_3$ :

1 — граница области прозрачных стекол;  
2 — граница области изученных составов.

ся и смещается в сторону снижения концентрации  $\text{SiO}_2$ . Это объясняется, по-видимому, увеличением содержания в стеклах сильно поляризующихся катионов  $\text{Pb}^{2+}$  за счет уменьшения содержания катионов  $\text{Sr}^{2+}$  с меньшей степенью поляризации [1].

Изучение кристаллизационной способности исследуемых стекол в температурном интервале 400–1000 °С при экспозиции 1 ч показало, что с повышением концентрации  $\text{PbO}$  от 5 до 35 мол.дол.% за счет  $\text{SrO}$  и  $\text{SiO}_2$ , склонность к кристаллизации возрастает. При этом прослеживается смещение нижнего предела видимой кристаллизации в сторону более низких значений температуры. В зависимости от химического состава начало видимой кристаллизации находится в интервале температур 600–700 °С.

Характер кристаллических фаз, образующихся в результате термообработки стекол при 850 °С в течение 2 ч, определяется в основном содержанием оксидов стронция, свинца и кремнезема. Так, по данным рентгенофазового анализа, с увеличением содержания  $\text{PbO}$  от 10 до 25 мол.дол.% вместо  $\text{SrO}$  при 10 мол.дол.%  $\text{SiO}_2$  наряду с основной кристаллической фазой  $\text{PbMoO}_4$  обнаруживаются соединения  $\text{Pb}_4\text{V}_2\text{O}_7$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Повышение содержания оксида свинца за счет  $\text{SiO}_2$  при неизменной концентрации  $\text{SrO}$  оказывает менее существенное влияние на характер выкристаллизовывающихся фаз в процессе термообработки образцов.

Температура начала размягчения в зависимости от химического состава стекол находится в пределах 460–560 °С. С повышением содержания  $\text{PbO}$  взамен  $\text{SiO}_2$  наблюдается плавное изменение температуры начала размягчения стекол в сторону меньших значений (рис. 2, а). По-видимому, с понижением концентрации  $\text{SiO}_2$  в стеклах ослабляется прочность структурного каркаса. Зависимость температуры начала размягчения с увеличением содержания  $\text{PbO}$  в стеклах взамен  $\text{SrO}$  при постоянной концентрации  $\text{SiO}_2$  имеет более сложный характер (рис. 2, б). С повышением количества  $\text{PbO}$  вместо  $\text{SrO}$  от 10 до 25–30 мол.дол.% в стеклах исследуемой системы прослеживается тенденция к снижению температуры начала размягчения. С увеличением содержания  $\text{PbO}$  свыше 30 (кривая 1) и 25 мол.дол.% (кривая 2) наблюдается повышение температуры начала размягчения стекол. Наличие перегиба на кривых зависимости температуры начала размягчения стекол от химического состава объясня-

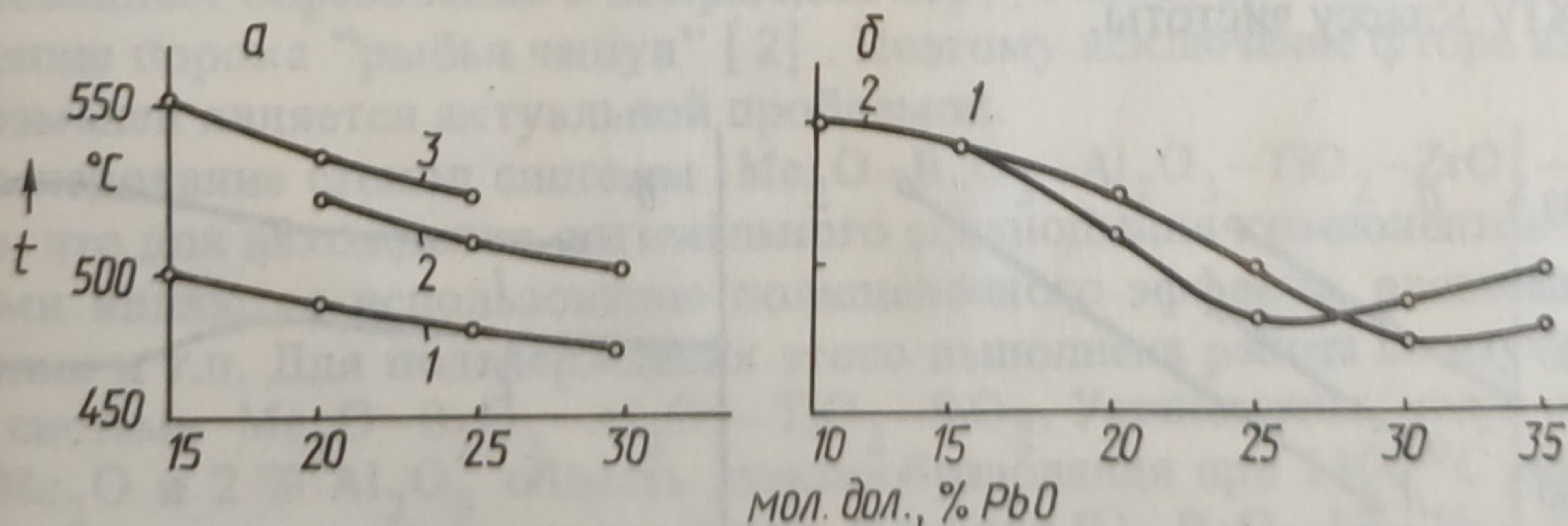


Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения стекол системы  $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3-20\text{P}_2\text{O}_5-5\text{MoO}_3$  от состава:  
 а – при замене  $\text{SiO}_2$  на  $\text{PbO}$  и содержании  $\text{SrO}$  (мол.дол. %): 20 (1), 25 (2), 30 (3); б – при замене  $\text{SrO}$  на  $\text{PbO}$  и содержании  $\text{SiO}_2$  (мол.дол. %): 5 (1), 10 (2).

ется, очевидно, двойной ролью иона свинца в структуре стекла в зависимости от его содержания [2].

ТКЛР стекол изменяется в широком диапазоне  $(87,7-112) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , а характер зависимости определяется в основном соотношением  $PbO/SrO/SiO_2$  (рис. 3). Как видно из рисунка, более существенное влияние на изменение термического коэффициента линейного расширения стекол оказывает эквивалентная замена  $SiO_2$  на  $PbO$  (по сравнению с заменой на  $SrO$ ).

Как и следовало ожидать, увеличение содержания оксида свинца от 10 до 30 мол.дол.% взамен  $SiO_2$  при неизменной концентрации  $SrO$  (20, 25 и 30 мол.дол.%) приводит к значительному повышению значений ТКЛР стекол (рис. 3, а). Это объясняется тем, что замена малого с большой силой поля иона  $Si^{4+}$  на большой с малой силой поля ион  $Pb^{2+}$  ведет к ослаблению связи и увеличению средней длины термического колебания частиц [3]. Из рис. 3, б следует, что повышение концентрации  $PbO$  от 10–15 до 25–30 мол.дол.% взамен  $SrO$  при 5 мол.дол.%  $SiO_2$  (кривая 1) и 10 мол.дол.% (кривая 2) незначительно влияет на увеличение ТКЛР исследуемых стекол. Дальнейшее увеличение содержания  $PbO$  вместо  $SrO$  сопровождается понижением ТКЛР. Эта аномалия объясняется тем, что при содержании 30–35 мол.дол.%  $PbO$  ион свинца, характеризующийся более высоким, чем  $Sr^{2+}$ , значением прочности связи  $Me-O$  и потенциала ионизации, встраиваясь в структурный каркас стекла, упрочняет его [4,5]. Удельное электрическое сопротивление в зависимости от химического состава стекол изменяется от  $10^{10}$  до  $10^{11}$  Ом·м при 200 °С.

Разработанные стекла обладают повышенной влагостойкостью и принадлежат к I гидролитическому классу.

На основе оптимальных составов стекол системы  $SrO-PbO-SiO_2-10ZnO-10B_2O_3-20P_2O_5-5MoO_3$  синтезировано легкоплавкое стекло с температурой варки 1200 °С. Температура начала размягчения 480 °С; ТКЛР в интервале 20–300 °С  $83 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ; удельное электросопротивление при 100 °С  $1,31 \cdot 10^9$  Ом·м;  $tg \delta \cdot 10^{-4}$  при частоте  $10^6$  Гц равен 23. Стекло не кристаллизуется в интервале температур 650–700 °С, по водостойкости относится к I гидролитическому классу. Из него были изготовлены образцы в виде дисковых мишеней диаметром 150 мм и толщиной 10 мм. С целью получения равномерной толщины пленки рабочая поверхность мишеней обрабатывалась по XIV классу чистоты.

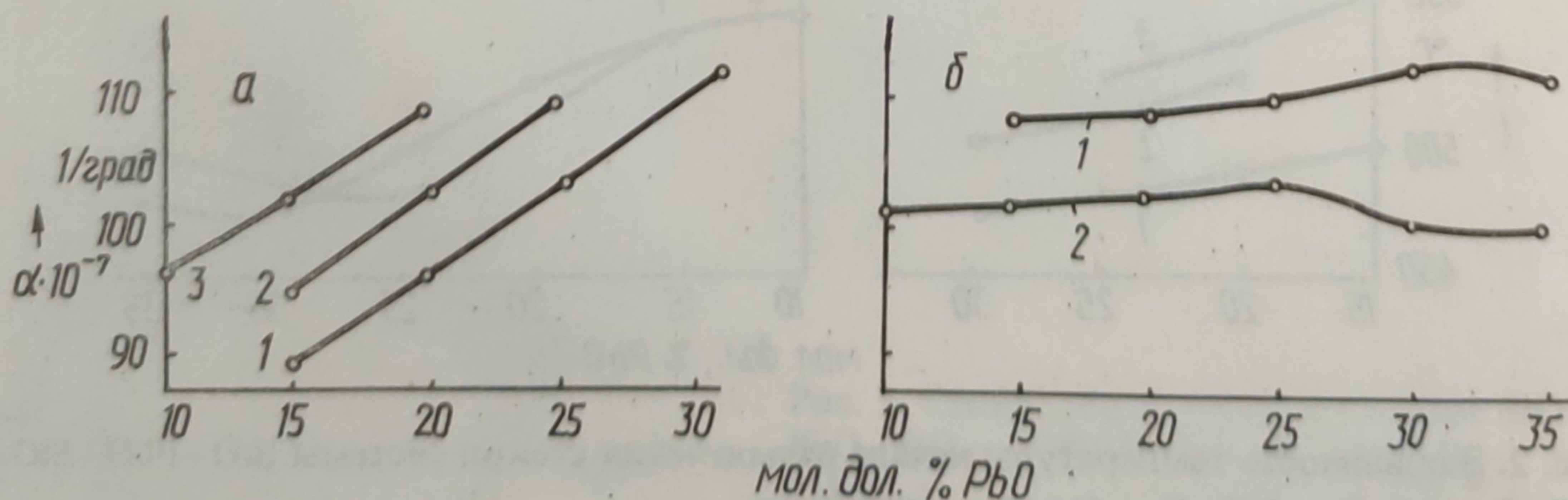


Рис. 3. Зависимость термического коэффициента линейного расширения стекол системы  $SrO-PbO-SiO_2-10ZnO-10B_2O_3-20P_2O_5-5MoO_3$  от состава. Обозначения см. на рис. 2.

Методом ионно-плазменного распыления получены стеклопенки со следующими характеристиками: удельное электрическое сопротивление  $10^9$  Ом·м; пористость  $(1-3) \cdot 10^4$  м<sup>-2</sup>; химическая устойчивость — I гидролитический класс; хорошая литографируемость в р-травителе. Стеклопенка обеспечивает снижение поверхностного заряда с  $1,8 \cdot 10^{-3}$  до  $1,1 \cdot 10^{-3}$  К·м<sup>-2</sup> и уменьшает токи утечки. Состав стеклопенки соответствует составу исходной мишени стекла (по данным ИК-спектров).

Полученные результаты позволяют рекомендовать разработанное стекло для герметизации интегральных схем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А п п е н А.А. Химия стекла. — М., 1974, с. 280–286.
2. П е т р о в а В.З., Е р м о л а е в а А.И. Исследование некоторых свойств легкоплавких стекол системы PbO–ZnO–V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. — В кн.: Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержание стекла. Рига, 1973, с. 74–75.
3. Тепловое расширение стекол /О.В.Мазурин, А.С.Томеш, М.В.Стрельцина и др. — Л., 1969, с. 99–105.
4. Р о у с о н Т. Неорганические стеклообразные системы [Пер. с англ.] — М., 1970, с. 216.
5. Краткий справочник физико-химических величин/ Под ред. К.П.Мищенко, А.А.Равделя. — Л., 1972. — 147 с.