



Галина Евстихиевна Рачковская
Ведущий научный сотрудник, кандидат технических наук



Галина Борисовна Захаревич
Младший научный сотрудник

ФОРМИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПАЕВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

Г. Е. Рачковская, Г. Б. Захаревич

Белорусский государственный технологический университет

Создание вакуум-плотных спаев, пассивация и герметизация корпусов приборов остается одной из актуальных проблем в приборостроении. Тенденция к уменьшению массы и габаритов приборов требует использования при их конструировании таких нетрадиционных материалов, как алюминий, медь и их сплавы, а также монокристаллический кварц и пьезокварц. Это, в свою очередь, вызывает необходимость создания новых припоечных стекломатериалов, обеспечивающих защиту от коррозии,

изоляция и герметичность как отдельных элементов микросхем, так и корпусов приборов.

Эпоксидные смолы и органические клеи, применяемые для указанных целей, не удовлетворяют требованиям по прочности, вакуум-плотности и надежности, кроме того, они невлагоустойкие и нетермостойкие. При работе прибора в жестких условиях (повышенная влажность и высокие температуры) такие материалы для спаев, пассивации и герметизации приборов вообще не пригодны. Наиболее перспективны неорганические стекла и стеклоцементы, которые обладают преимуществами по сравнению с органическими диэлектриками в отношении влагонепроницаемости и прочности и способны выдерживать воздействие более высоких температур.

Как известно, процесс соединения стекла с металлом проходит по двум этапам. Первый — смачивание поверхности металла стеклом. После полного растекания стекла по металлу и проявления сил адгезии наступает второй этап — сцепление с образованием переходного слоя и изменением концентрации исходных компонентов у границы раздела. Прочное сцепление стекла с металлом достигается за счет физико-химического взаимодействия между контактирующими фазами, приводящего к формированию переходного слоя.

Немаловажный фактор для получения прочного соединения стекла с металлом — соблюдение соответ-

ствия их ТКЛР [1]. Невыполнение этого условия ведет к отколу спая, развитию трещин и других пороков, связанных с механическим нарушением целостности покрытия, повышению напряжений, возникающих в стекле при спаивании его с металлом. При равных или малоразличающихся ТКЛР стекла и металла формируется согласованный спай.

Цель нашей работы — изучение процесса формирования низкотемпературных спаев и стекловидных покрытий на основе легкоплавких свинцово-теллуридных стекол.

Ранее были синтезированы легкоплавкие свинцово-теллуридные стекла в четырехкомпонентной системе $PbO - ZnO - B_2O_3 - TeO_2$ [2]. Оценка варочных и выработочных свойств опытных стекол показала, что при температуре 950 °С образуется обширная область прозрачных стекол и стекол, кристаллизующихся в процессе термической обработки, что позволило прогнозировать составы как прозрачных стеклоприпоев, так и стеклокристаллических цементов. В результате были разработаны и оптимизированы составы легкоплавких свинцово-теллуридных стекол для спаев и стекловидных покрытий по алюминию, монокристаллическому кварцу и пьезокварцу.

На основе разработанных легкоплавких стекол получены низкотемпературные спаи стекла с алюминием и стекла с монокристаллическим кварцем и пьезокварцем.

Технология получения спая и стекловидного покрытия состоит из следующих основных циклов: помол стеклогранулята до удельной поверхности 2500 см²/г, приготовление водной суспензии на основе стеклопорошка, нанесение ее на подложку и формирование спая по разработанному температурно-временному режиму.

Для изучения переходного слоя спая стекло — алюминий и стекло — кварц использован микрорентгено-спектральный анализ (электронно-зондовый микроанализатор MS-46 фирмы "Самес"). Исследования проводили на тщательно приготовленных шлифах с отполированной плоской поверхностью, чтобы сохранить топографию и химию поверхностного слоя.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа распределения элементов в спае стекла с алюминием приведены на рис. 1. Анализ спектральных линий спая

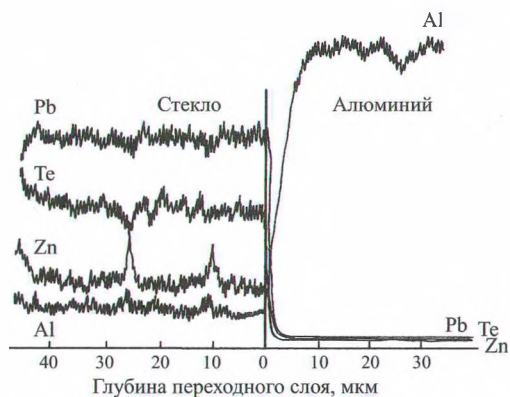


Рис. 1. Распределение элементов в спаяе стекло – алюминий

показал, что в процессе спаивания происходит диффузия ионов металла в расплав стекла. В свою очередь, ионы расплава диффундируют в алюминий.

При контакте металла с расплавленным стеклом на границе раздела формируется двойной электрический слой [3]. Обычно отрицательно заряжается металл, что обусловлено окислением его поверхности и переходом ионов металла в расплав. Скачок потенциала на межфазовой границе способствует возникновению токов обмена между металлом и расплавом стекла, что выражается в виде протекающих окислительно-восстановительных, электрохимических реакций. Особая роль в этих процессах принадлежит элементам переменной валентности. Исследуемые стекла содержат оксиды свинца. Следовательно, находящиеся в расплаве ионы свинца как ионы элемента переменной валентности будут активизировать окислительно-восстановительные процессы между стеклом и алюминием.

Пленка Al_2O_3 , образующаяся на металле, препятствует глубокому проникновению ионов расплава в алюминий, в результате чего они концентрируются на поверхности металла. Как видно из рис. 1, кривые концентрационного распределения ионов Zn^{2+} , Te^{4+} , Pb^{2+} (Pb^{3+}) в алюминии проходят близко к нулевой отметке. На поверхности контакта расплава стекла с алюминием для всех элементов наблюдается резкий концентрационный переход, обусловленный разным химическим составом контактирующих материалов и свидетельствующий об отсутствии реакционной зоны между стеклом и металлом. По-видимому, сцепление стекла и алюминия происходит за счет окислительно-восстановительных и диффузионных процессов. Толщина переходного слоя, который образуется между контактирующими фазами, составляет примерно 5 мкм. В отличие от ионов расплава стекла ионы алюминия проникают в расплав на некоторую глубину, поэтому можно предположить, что переходный слой формируется в направлении стекла. Невысокая температура спаивания (менее 500 °C) и малая выдержка не дают, по-видимому, в достаточной степени развиваться процессу диффузии и расширить контактирующую зону.

Следует отметить, что прочность сцепления зависит от размеров переходного слоя. При малой его толщине не удастся получить прочный спай. Слишком

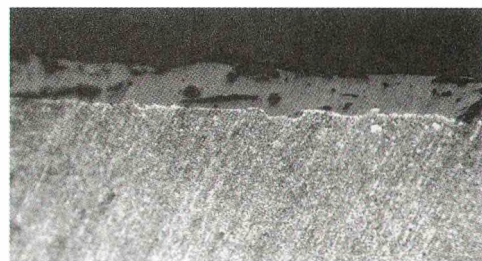


Рис. 2. Металлографический снимок спая стекло – алюминий ($\times 200$)
1 — алюминиевая подложка; 2 — переходный слой; 3 — стекло

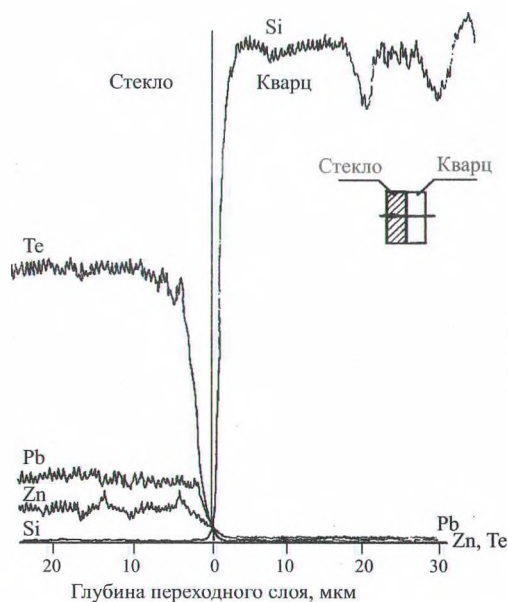


Рис. 3. Распределение элементов в спаяе стекло – кварц

толстый переходный слой обычно имеет низкую механическую прочность и может явиться концентратором опасных напряжений. В большинстве металлостеклянных спаяв оптимальный размер переходного слоя не должен превышать 5 – 10 мкм.

Поскольку разработанное стекло образует прочное сцепление с алюминиевой подложкой, можно предположить, что толщины сформированного переходного слоя достаточно для прочного спая стекла с алюминием. Появление переходного слоя при спаивании стекла с алюминием подтверждено металлографическим анализом. На металлографическом снимке (рис. 2) между контактирующими фазами стекло – алюминий расположена полоса, которую можно интерпретировать как переходный слой.

Из рис. 3 видно, что кривые распределения элементов спая стекло – кварц несколько отличаются от кривых для спая стекло – алюминий. Элементы контактирующих фаз стекла (Zn^{2+} , Te^{4+} , Pb^{2+}) и кварца (Si^{4+}) концентрируются на поверхности стекло – кварц в зоне контакта. Переходной слой в этом случае, если и образуется, то незначительного размера. Диффузия ионов кремния из монокристаллического кварца затруднена. В данном случае мы имеем систему кристалл – стеклофаза – расплав, каждая составляю-

щая которой различается коэффициентом диффузии и энергией активации этого процесса. Кристалл кварца, для которого характерны упорядоченная структура и высокая прочность связи в узлах кристаллической решетки, обладает наименьшим коэффициентом диффузии и наибольшей энергией активации процесса диффузии по сравнению со стеклом. Поскольку диффузия является термически активированным процессом и для ее развития в кристаллическом веществе требуются высокая температура и длительная выдержка [4], можно предположить, что в гетерофазной системе стекло – монокристалл кварца диффузионные процессы при низкой температуре спаивания (менее 500 °C) идут преимущественно за счет легкоплавкого стекла. И, следовательно, прочное сцепление стекла с монокристаллическим кварцем будет, вероятно, достигаться за счет контактного плавления.

Таким образом, формирование прочного спаев стекла с алюминием происходит в результате окислительно-восстановительного и диффузионного процессов, сопровождающихся образованием переходного слоя.

Спай стекла с кварцем формируется, по-видимому, в результате контактного плавления.

В настоящее время легкоплавкие свинцово-теллуритные стекла используются в качестве герметизирующих покрытий и спаев с монокристаллическим кварцем, пьезокварцем в производстве датчиков физических величин, в частности кварцевых баро- и термочувствительных резонаторов и акселерометров, на предприятии “СКТБ ЭлПА” (г. Углич).

Разработанные стекла могут быть использованы для пассивации, а также для спаев и герметизирующих покрытий в производстве микросборок и интегральных схем на алюминиевой подложке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роус Б. Стекло в электронике. — М., 1969. — 356 с.
2. Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б. Стеклообразование, свойства и структура свинцово-теллуритных боратных стекол // Стекло и керамика. — 2002. — № 4. — С. 13 – 16.
3. Кузнецов А. И. Стекла и стеклокристаллические материалы для спаев с металлами. — СПб, 1992. — 78 с.
4. Аппен А. А. Температуροустойчивые неорганические покрытия. — Л.: Химия, 1976. — 296 с.



Вниманию подписчиков!

Подписаться на журнал “Стекло и керамика” можно в любом отделении связи по ОБЪЕДИНЕННОМУ КАТАЛОГУ “ПРЕССА РОССИИ”
Том 1: Российские и зарубежные газеты и журналы

Индекс журнала **70881** (см. стр. 382)

Журнал в розничную продажу не поступает

Для вашего удобства мы предлагаем возможность подписки через редакцию с любого номера.

Адрес редакции: 125480, Россия, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 3, к. 302
Тел./факс: (095) 495-39-76. E-mail: st.ceram@rctu.ru. www.glass-ceramics.ru

Вниманию зарубежных подписчиков журнала “Стекло и керамика”

Подписка журнала (на русском языке) за рубежом оформляется через фирмы-партнеры ЗАО “МК – Периодика” или непосредственно в ЗАО “МК-Периодика” по адресу:

129110, Москва, ул. Гиляровского, 39, ЗАО “МК-Периодика”

Тел.: (095) 681-91-37, 681-97-63 Факс: (095) 681-37-98

E-mail: info@periodicals.ru

Internet: http://www.periodicals.ru

To effect subscription it is necessary to address to one of the partners of JSC “Mezhdunarodnaya kniga – Periodica” in your country or to JSC “МК-Periodica” directly.

Address: Russia, 129110 Moscow; 39, Gilyarovsky Street, JSC “МК-Periodica”

Tel.: (095) 681-91-37, 681-97-63

Fax: (095) 681-37-98

E-mail: info@periodicals.ru

Internet: http://www.periodicals.ru