

Г.К. ВОРОНОВ, канд. техн. наук, доц. НТУ «ХПИ»

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С НИЗКИМ ТКЛР В СИСТЕМЕ $PbO-ZrO_2-R_2O_3-SiO_2$

В статье рассмотрена возможность создания стеклоприпоев с низким коэффициентом линейного расширения и температурой наплавления для спаивания деталей микроэлектроники с высоким содержанием кремния. Установлены области стеклообразования в системе $PbO-B_2O_3-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ и характер распределения значений коэффициента линейного расширения стекла. Синтезированы образцы стекол, определена их способность к кристаллизации. Получены образцы стеклоприпоев и исследованы их технологические свойства. Сделаны выводы о возможности практического применения синтезированных стеклоприпоев.

Ключевые слова: стеклоприпой, стеклоформирующая система, кристаллическая фаза, коэффициент расширения температура спаивания.

Введение. В настоящее время легкоплавкие стекла, стеклоприпои и стеклоцементы широко используются в электронной технике, микроэлектронике и других областях науки и техники для изготовления различных приборов. Легкоплавкие стеклоцементы и композиционные припоечные материалы используются также для склеивания конуса к экрану электронно-лучевых трубок различного назначения, где в качестве экрана используются такие материалы, как лейкосапфир, волоконнооптические пластины и т.д. В качестве материала конуса используются различные составы электровакуумных стекол, алюмооксидная керамика и т.д. Легкоплавкие стекла с высоким показателем преломления используются для изготовления стекломикрочашичек в производстве разноцветных светоотражающих пленочных материалов для дорожной сигнализации. Большая область их применения в качестве эмалей и покрытий декоративного назначения на изделия из фарфора, фаянса, керамики, стекла и эмальпосуды. Одной из важнейших сфер применения легкоплавких стеклоприпоев является область создания гибридных интегральных микросхем (ГИС), где эти стекла используются в составах изоляционных, резистивных и проводниковых паст. Диэлектрическая изоляция элементов интегральной схемы обеспечивает радиационную устойчивость, а также

© Г.К. Воронов. 2014

устраняет взаимодействия между элементами. В настоящее время существует несколько методов диэлектрической изоляции в микроэлектронике. Способ изоляции определяется типом электронного прибора, его назначением, техническими характеристиками его работы, и, соответственно, от вида изоляции зависит выбор материала диэлектрика. Таким образом, широкое применение легкоплавких многосвинцовых стекол обуславливает их важность в деле развития различных областей науки и техники [1–2]. Основой этих материалов, в большинстве случаев, являются стекла систем $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2$. Известен ряд составов легкоплавких стекол, используемых для получения прозрачных диэлектрических покрытий и спаев для различных материалов с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) $(40\div 120)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ [3–4]. Между тем анализ составов этих материалов указывает на то, что они разработаны, в основном, в очень узких областях указанных стеклообразующих систем где содержание токсичного компонента – окиси свинца – находится в пределах 60–90 масс. %. Такие стекла используются, главным образом, для спаивания керамических материалов и металлов, и наряду с низкой температурой спаивания имеют достаточно высокий ТКЛР, что не позволяет использовать в некоторых областях конструирования микроэлектроники.

Экспериментальная часть. В работе было рассмотрено применение стеклоприпоев при использовании метода «слоистых структур», который заключается в спаивании пластин кремния в многослойные «сендвичи», что используется при конструировании тензодатчиков, применяемых в различных областях техники [5]. Для реализации указанного метода необходимо было создание стеклоприпоя со следующими требованиями: ТКЛР стекла должно быть не выше $35\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; температура спаивания стеклоприпоя не выше 600 °С. Для решения этой задачи были выбраны 2 системы: $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. С учетом данных научно-технической и патентной литературы в этих системах были выбраны области в виде псевдотройных систем – $\text{PbO}+\Sigma\text{-B}_2\text{O}_3+\Sigma\text{-SnO}_2+\Sigma$ и $\text{PbO}+\Sigma\text{-B}_2\text{O}_3+\Sigma\text{-ZrO}_2+\Sigma$ (где $\Sigma \text{ Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2 = 20$ мас. %) с ограниченным содержанием основных компонентов, в кото-

рых симплекс-решетчатого метода планирования определен характер распределения коэффициентов линейного расширения – рис. 1.

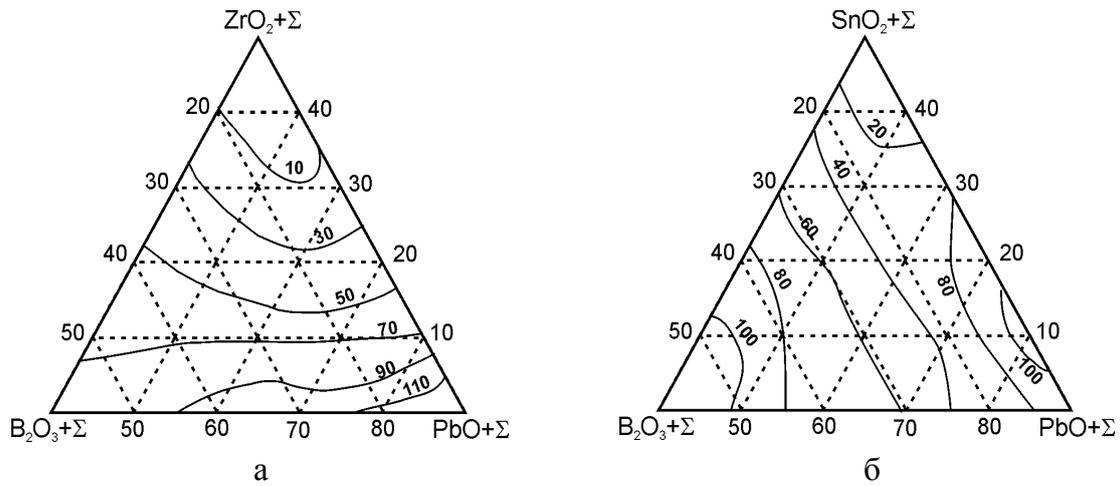


Рис. 1. Распределение ТКЛР в псевдотройных системах: а – $PbO+\Sigma-B_2O_3+\Sigma-SnO_2+\Sigma$ (где Σ - $Al_2O_3+SiO_2$); б – $PbO+\Sigma-B_2O_3+\Sigma-ZrO_2+\Sigma$ (где Σ - $Al_2O_3+SiO_2$)

Как показывает анализ приведенных данных в системе $PbO+\Sigma-B_2O_3+\Sigma-SnO_2+\Sigma$ стекла имеют необходимые значения ТКЛР в области с содержанием SnO_2 выше 30 мас. %, приводит к кристаллизации стекол при варке. В связи с этим для дальнейших исследований и использовались только стекла системы $PbO+\Sigma-B_2O_3+\Sigma-ZrO_2+\Sigma$ (рис. 2).

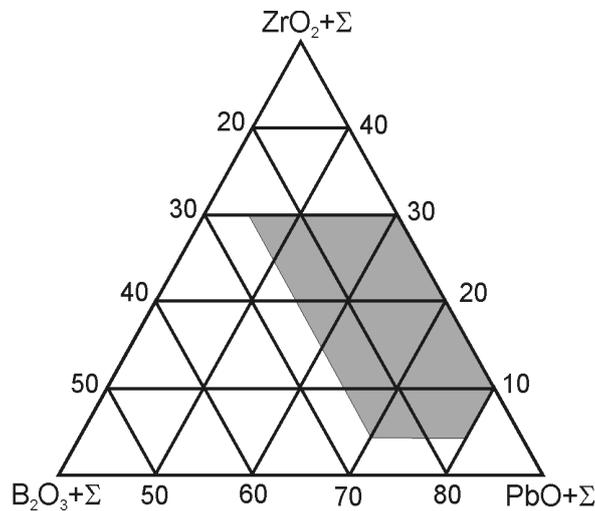


Рис. 2. Область составов синтезированных стекол в псевдотройной системе $PbO+\Sigma-B_2O_3+\Sigma-ZrO_2+\Sigma$

Варку стекол производили в лабораторной электрической печи с карборундовыми нагревателями при температуре 1250–1270 °С. Оценку

наличия кристаллической фазы в стеклах оценивали визуально под микроскопом и с помощью рентгено-дифракционного анализа (РФА) – рис. 3.

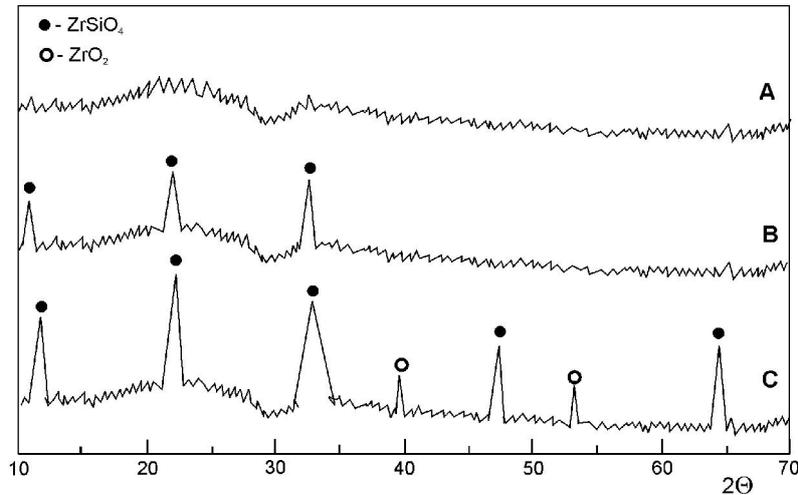


Рис. 3. Дифрактограмма экспериментальных стекол с различным содержанием оксида циркония: А – стекла с содержанием ZrO_2 5-10 мас. %; В – стекла с содержанием ZrO_2 10-20 мас. %; С – стекла с содержанием ZrO_2 20-30 мас. %

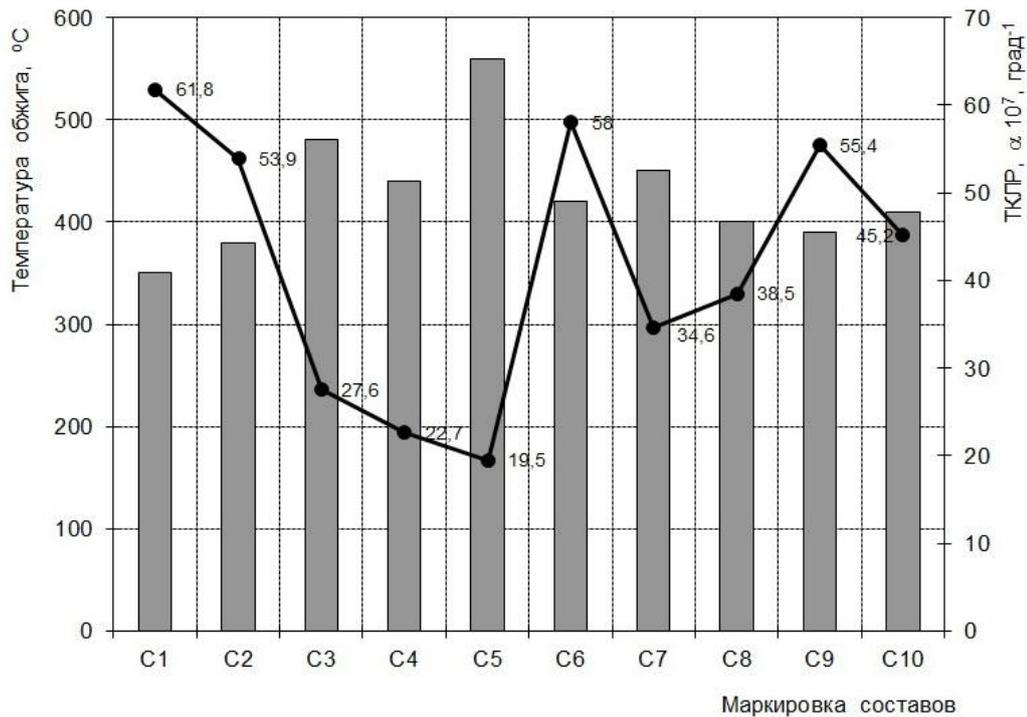


Рис. 4. Соответствующие значения коэффициента линейного расширения и температуры размягчения синтезированных стекол

Как показывают данные РФА в стеклах с содержанием ZrO_2 выше

12 мас. % наблюдается присутствие кристаллической фазы в виде циркона, наличие которой не фиксируется визуально. Стекла с содержанием ZrO_2 выше 20 мас. % имеют после варки хорошо видимую под микроскопом кристаллическую фазу циркона и кристаллического оксида циркония. ТКЛР готовых стекол контролировали dilatометрическим методом, а температуру размягчения стекол на приборе конструкции Новочеркасского политехнического института. Результаты этих исследований показаны на рис. 4.

Заключение. По результатам приведенных данных в качестве конечного образца было выбрано стекло С4, которое имеет ТКЛР ниже $25 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ и температуру размягчения 440 °С.

В виде стеклоприпоя для спаивания кремниевых элементов тензодатчиков был использован порошок из указанного стекла с тониной помола 80–120 мкм.

Испытания припоя показали его пригодность для спаивания деталей микроэлектроники с высоким содержанием SiO_2 в составе (низким собственным ТКЛР) при относительно низких температурах пайки и отсутствие напряжений в напаянном слое.

Список литературы: 1. Стучебников В.М. Микроэлектронные датчики за рубежом. // Приборы и системы управления, 1993, № 1, с.18–21. 2. Раскин А.А. Технология материалов электронной техники / А.А. Раскин, А.А. Картушина, Н.В. Баровский // М.: МИЭТ, 1999. 3. Бачин В.А. Диффузионная сварка стекла и керамики с металлами / В.А. Бачин // М.: Машиностроение, 1986. – 184 с. 4. Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом / М.Л. Любимов // М. Энергия, 1968. 280с. 5. Ваганов В.И. Интегральные тензопреобразователи / В.И. Ваганов В.И. // М.: Энергоатомиздат, 1983, 137 с.

Bibliography (transliterated): 1. Stuchebnikov V.M. Mikrojelektronnye datchiki za rubeschom. Pribory i sistemy upravlenija, 1993, No. 1, P. 18–21. 2. Raskin A.A. Tehnologija materialov jelektronnoj tehniky / A.A. Raskin, A.A. Kartubina, N.V. Barovskij. Moscow: MIJeT, 1999. 3. Bachin V.A. Diffuzionnaja svarka stekla i keramiki s metallami / V.A. Bachin. Moscow: Mashinostroenie, 1986. – 184 p. 4. Ljubimov M.L. Spai metalla so steklom / M.L. Ljubimov. Moscow: Jenergija 1968. – 280 p. 5. Vaganov V.I. Integral'nye tenzopreobrazovateli / V.I. Vaganov V.I. Moscow: Energoatomizdat, 1983, – 137 p.

Надійшла (received) 5.10.14