

Легкоплавкие стекла

с определенным комплексом физико-механических свойств

Легкоплавкие стекла (стекла, температура размягчения которых находится ниже 600 °С) применяются для герметизации полупроводниковых приборов с целью защиты их от механических воздействий и химической коррозии, попадания влаги и примесей, ухудшающих их электрические характеристики. В некоторых случаях применение легкоплавкого стекла вызвано ограничениями, накладываемыми на допустимую максимальную температуру спаивания, например, при изготовлении экранов и трубок цветных телевизоров.

Легкоплавкие стекла также нашли применение в качестве припоя в вакуумной технике и электронике, как составная часть легкоплавких глазурей и эмалей и как защитные покрытия для терморезисторов, транзисторов, миниатюрных контуров.

**Зинаида Корякова,
к. т. н.,
Валентина Битт**

ckbrm@nm.ru

По сравнению с органическими диэлектриками, применяемыми для бескорпусной герметизации полупроводниковых приборов, неорганические стекла обладают несомненными преимуществами в отношении влагонепроницаемости и стойкости к термоудару.

Легкоплавкие стекла выдерживают воздействие более высоких температур, по сравнению с органическими диэлектриками, коэффициент термического расширения (ТКЛР) стекол меньше коэффициентов расширения органических лаков и компаундов, что увеличивает надежность защиты полупроводниковых приборов в условиях резких перепадов температур.

Легкоплавкие стекла позволяют осуществлять спай различных материалов при низких температурах. Низкая температура спаивания предотвращает окисление и деформацию металлических деталей, которые находятся в области спаивания и могут быть повреждены при повышенных температурах. Спаи с помощью легкоплавких стекол однородны и при соответствующем подборе коэффициентов термического расширения свободны от напряжений.

Современное состояние техники делает достаточно рентабельным изготовление методом пайки таких деталей приборов, как уровнемеры, проходные изоляторы, смотровые окна к герметизированным приборам, крупные зеркала для оптических приборов и др.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по значениям ТКЛР и температур размягчения стекол, получаемых в многочисленных стеклообразующих системах. Однако в литературе отсутствуют обобщающие данные о связи указанных свойств с составом и структурой стекол. Существующее предположе-

ние о соотношении $T_{нр} = 2/3 T_{пл}$ (где $T_{нр}$ — температура начала размягчения, $T_{пл}$ — температура плавления) для оценки температуры плавления (спаивания) стекол является весьма приблизительным вследствие неоднозначности (условности) понятия температуры плавления стекла. Поэтому при разработке стекол с заданными свойствами, в частности, с заданным температурным интервалом плавления (растекания), необходимо учитывать особенности химической природы всех взаимодействующих ионов в расплаве стекла и их количественные соотношения.

Основные факторы, способствующие снижению температуры плавления (растекания):

- увеличение числа ионов кислорода к числу катионов стеклообразователей при изменении состава стекла;
- замещение в структурном каркасе стекла тетраэдров (SiO_4) на треугольники (B_2O_3);
- частичная замена одного стеклообразователя другим с большим размером атома или более низкой валентностью;
- введение модификаторов с более высоким ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу) и увеличение числа модификаторов;
- замещение иона кислорода одновалентным анионом;
- введение легкополяризуемых ионов.

Оксиды свинца, бора и кремния являются основой большинства легкоплавких стекол. Оксид свинца, содержащий высокополяризуемый катион, способствует снижению температуры плавления и существенному понижению вязкости расплава; оксиды бора и кремния в зависимости от их соотношения способны существенно изменить температу-

ру размягчения стекла, повышая или понижая ее.

Наряду со свинцовоборосиликатными и свинцовоцинкоборатными стеклами достаточно широкое применение получила в качестве основы легкоплавких стекол система $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$. По мере увеличения концентрации PbO область стеклообразования расширяется как в сторону более высокого содержания B_2O_3 , так и SiO_2 . В указанной области были разработаны составы стекол, обладающие ТКЛР $(40-60)10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ с температурой размягчения 460–580 °С.

Проблема создания сварочных стекол с требуемым комплексом физико-механических свойств в первую очередь связана с выбором стеклообразующих систем. Круг стеклосистем значительно сужается с учетом требований экономического порядка (исключение остродефицитных компонентов) и существующим уровнем технологии получения стекол.

Припоечные (сварочные) стекла, как правило, имеют сложные составы, что обусловлено необходимостью обеспечения оптимального сочетания физико-химических и технологических свойств таких стекол.

Доминирующим свойством сварочных стекол является температурный коэффициент линейного расширения, именно по этой характеристике подбирают стеклообразующие системы.

Наиболее применяемым для стекол является интервал температур 20–300 °С. Этот интервал регламентирован ГОСТ 10978-83 и достаточно четко характеризует низкотемпературное расширение стекол.

Зона значений ТКЛР разрабатываемых легкоплавких стекол лежит в пределах $(60-130)10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что позволяет спаивать широкую гамму материалов: стекло, керамика, ферриты, металлы.

На температурный коэффициент расширения стекол в твердом состоянии оказывает влияние прочность и количество связей между слагающими стекло атомами и ионами в единице объема.

Процесс охлаждения стекла, начиная с температуры, при которой оно находилось в равновесном состоянии, приводит к тому, что слабые связи оказываются обычно в растянутом состоянии, а прочные — в сжатом. При регулировании ТКЛР следует учитывать, что влияние отдельных оксидов на указанное свойство определяется структурой стекла, степенью ее связанности, координационно-зарядным состоянием ионов в радикалах и соотношением мостиковых и немостиковых ионов кислорода.

При разработке новых составов легкоплавких стекол обычно используют одновременно несколько приемов синтеза. Так, в разрабатываемых стеклах, относящихся к системам $SiO_2-B_2O_3-Bi_2O_3-PbO$ и $TeO_2-B_2O_3-PbO$ увеличено отношение числа ионов кислорода к числу катионов-стеклообразователей и введены сильно поляризующиеся ионы.

Оксиды теллура и висмута в сочетании с оксидами кремния, бора, алюминия и некоторыми другими образуют достаточно устойчивые стекла, в которых ионы теллура

и висмута в виде фрагментов типа $TeO_{4/2}$, $BiO_{3/2}$, встраиваются в структурную сетку мостиковых связей с образованием трех- и двухмерных каркасов, что способствует его непрерывности и разветвленности.

Однако чаще всего при разработке составов низкоплавких стеклоприпоев используется система $PbO-B_2O_3-SiO_2-M_nH_m$ с различными добавками. Такие стеклоприпой обладают низкой температурой размягчения порядка 350–450 °С и при этом не склонны к расстекловыванию, технологичны в изготовлении. Снижение вязкости стекла достигается введением минерализаторов, таких, как оксид меди. В целях предотвращения восстановления свинца используют оксиды марганца и никеля; снижение температуры размягчения стекла достигается введением фтора.

Синтез легкоплавких стекол производился в системе $PbO-SiO_2-B_2O_3-M_nH_m$, где $M_nH_m-Al_2O_3, Si_3N_4, AlN, PbF_2$.

В процессе изготовления стекол большое внимание уделялось подготовке сырьевых материалов, из которых составляется шихта. Гигроскопичные порошки высушивают, все остальные компоненты просеивают. Основную массу порошка должны составлять частицы с размером зерна 10–30 мкм.

При такой дисперсности шихты ускоряются процессы силикато- и стеклообразования, получается более однородная стекломасса.

Указанные процессы интенсифицировали, вводя в шихту щелочные и щелочно-земельные металлы в виде карбонатов, оксид бора — через борную кислоту, а оксид алюминия — через гидрат окиси.

В расчетах количества вводимых компонентов учитывали их летучесть в процессе плавления шихты. На улетучивание борной кислоты следует брать 15%, PbO — 1,5%, nO — 4%, фторидов — 50%.

Плавление шихты осуществляли тигельным способом в электропечах в воздушной среде.

Главным недостатком тигельного способа варки является наличие пузырей. В связи с этим для улучшения качества стекла (освобождения его от пузырей) в шихту вводили технологическую добавку азотнокислого аммония и производили выдержку стекломассы при максимальной температуре.

В целях снижения температуры плавления стекол использовали фторид свинца. Изучение влияния количества вводимого фторида свинца на температуру растекания свинцово-боро-силикатных стекол проводили на составах, где содержание оксидов кремния и бора оставалось постоянным и соответствовало 20% масс. Увеличение содержания фторида свинца осуществляли за счет оксида свинца, в сумме данные компоненты составляли 80%.

При исследовании синтезированных стекол было обнаружено, что при введении фторида свинца в количестве, превышающем 12% масс., у стекол появляется склонность к кристаллизации, что отрицательно сказывается на их технологических свойствах.

Зависимость температуры растекания стекол от содержания фторида свинца приведена

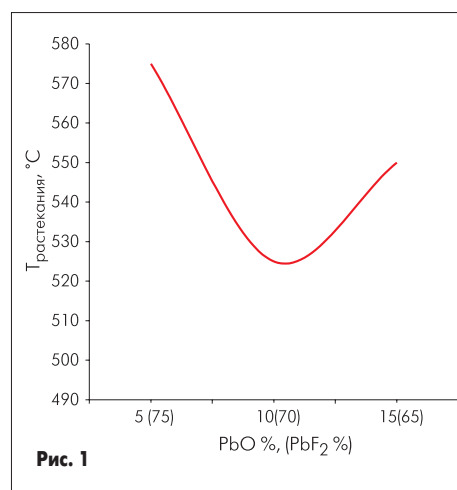


Рис. 1

на рис. 1, где ясно видно, что она минимальна при концентрации Pb_2 , равной 10% масс.

Регулирование ТКЛР с целью получения заданных величин проводили путем увеличения содержания оксида свинца за счет содержания оксида кремния и бора, следующие составы приведены в таблице 1.

Таблица 1

Компоненты	Содержание компонентов, % масс.			
	Состав № 1	Состав № 2	Состав № 3	Состав № 4
PbO	70,0	72,0	76,0	78,0
B_2O_3	15,0	13,0	11,0	10,0
O_2	5,0	5,0	3,0	2,0
Pb_2	10,0	10,0	10,0	10,0

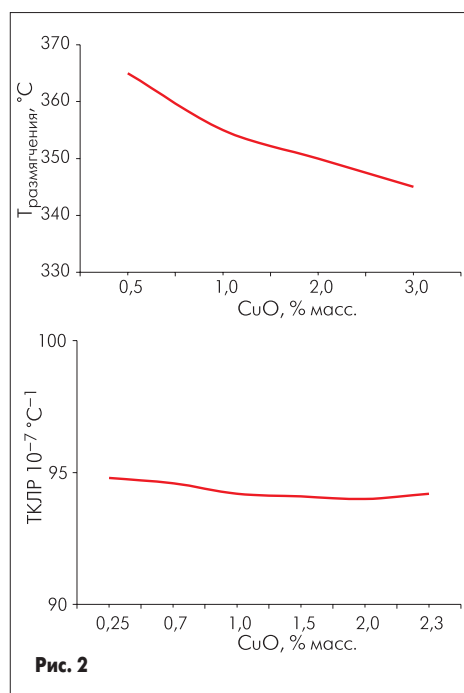
Было установлено, что при содержании в стеклах PbO более 76% масс. происходит восстановление свинца.

С целью предотвращения восстановления свинца и снижения температуры размягчения в состав стекол вводили оксид меди в количестве от 0,5 до 4,0%. Оксид меди легко входит в структуру высокосвинцового стекла, снижает температуру размягчения без заметного изменения ТКЛР. Ионы оксида меди образуют сильно ассиметричные группы в свинцовом стекле, которые интенсифицируют поглощение инфракрасного излучения, тем самым уменьшая время, требуемое для размягчения стекла.

Анализ полученных результатов показал, что введение оксида меди в заданных количествах снижает температуру размягчения на 15 °С, практически не изменяя значения ТКЛР (рис. 2).

Таким образом, введение в состав свинцово-боросиликатного стекла фторида свинца в количествах от 5 до 12% масс. в сочетании с оксидом меди в пределах от 0,5 до 4% масс. при определенном соотношении остальных компонентов позволяет снизить температуру размягчения и вязкость стекла, улучшить его смачивающую способность, увеличить стабильность.

Улучшение прочностных свойств проводилось за счет введения добавок оксида нитрида алюминия. Даже небольшое количество указанных соединений резко сказывается на технологических и прочностных свойствах стекол. Так, введение 0,5% масс. оксида алюминия и 0,1% масс. нитрида алюминия увеличивает микротвердость с 3,4 до 3,7 ГПа.



Дальнейшее повышение содержания нитрида и оксида алюминия нарушает полученную

Таблица 2

Марка стекла	Химический состав, % масс.											
	PbO	Li ₂ O	B ₂ O ₃	Pb	TeO ₂	CuO	Al ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Al	B ₁₂ O ₃	K ₂ O	nO
БС – 60	41,6	20,0	24,4			1,0	3,0				1,0	9,0
БС – 70	33,6	18,0	22,4	10,0		1,5	2,0		0,5		2,5	10,0
БС – 80	72,0	5,0	15,0			0,1	2,0	0,5	0,5	4,9		
БС – 90	72,0	10,0	6,0				2,5	2,4	0,1	7,0		
БС – 100	60,0	9,4	5,0			0,1	0,3	0,1	0,1	25,0		
БС – 120	29,9	2,0	2,5		62,6						3,0	

стабильность высокосвинцовой стекломассы, а также значительно снижает ТКЛР.

В результате проведенных исследований разработаны составы стекол, наиболее полно отвечающие заданным требованиям (табл. 2).

На образцах синтезированных стекол определяли комплекс физико-механических свойств, позволяющих оценить их пригодность для спаивания материалов. Было установлено, что стекла с наиболее низкими температурами размягчения обладают повышенной микротвердостью и повышенным ТКЛР.

Результаты измерений физико-механических свойств стекол, составы которых приведены выше, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Марка стекла	Температура начала размягчения, °C	Температурный коэффициент линейного расширения, 10 ⁻⁷ °C ⁻¹	Микротвердость, ГПа	Температура пайки, °C
БС – 60	428	60	4,8	560
БС – 70	406	70	4,6	550
БС – 80	400	80	3,8	530
БС – 90	385	90	3,64	500
БС – 100	360	100	3,47	480
БС – 120	480	120	3,7	580

Разработанные легкоплавкие стекла выпускаются ФГУП «ЦКБ РМ» (www.ckbrm.nm.ru) в виде порошков различного гранулометрического состава (величина зерна от 3 до 200 мкм).