

## МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

## SENSOR MATERIALS

---

---

УДК 546:548

### ЛЕГКОПЛАВКИЕ ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА

*Ш.Д. Курмашев, Т.Н. Бугаева, Т.И. Лавренова, П.Ю.Марколенко<sup>1</sup>,  
Н.Н.Садова, А.Н.Софронков<sup>2</sup>, Н.М. Вакив<sup>3</sup>*

*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,  
65082, г. Одесса, ул. Дворянская 2, тел. (0482) – 746-66-58.*

*<sup>1</sup>Одесская национальная академия связи им. А.С.Попова*

*<sup>2</sup>Ополевский технический университет, г. Ополе, Польша*

*<sup>3</sup>НПП «Карат», г. Львов*

*e-mail: kurt@mail.css.od.ua*

### ЛЕГКОПЛАВКИЕ ВИСМУТОСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА

*Ш.Д. Курмашев, Т.Н. Бугаева, Т.И. Лавренова, П.Ю.Марколенко,  
Н.Н.Садова, А.Н.Софронков, Н.М. Вакив*

**Аннотация:** Исследованы процессы стеклообразования, кристаллизации, изучены физико-химические свойства системы  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$  при различных концентрациях исходных компонентов. Предложены оптимальные составы легкоплавких стекол для припоев, резистивных и проводниковых толстопленочных элементов электроники.

**Ключевые слова:** стекло, композиты, пайка, толстые пленки

### ЛЕГКОПЛАВКІ ВІСМУТОВМІЩУЮЧІ СТЕКЛА

*Ш.Д. Курмашев, Т.М. Бугаева, Т.І. Лавренова, П.Ю.Марколенко,  
Н.М.Садова, О.Н.Софронков, М.М.Вакив*

**Анотація:** Досліджено процеси склоутворення, кристалізування, вивчено фізико-хімічні властивості системи  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$  при різних концентраціях вихідних компонентів. Запропоновано оптимальні склади легкоплавких стекол для припоїв, резистивних і провідникових товсто плівкових елементів електроніки.

**Ключові слова:** скло, композити, паяння, товсті плівки

## FUSIBLE BISMUTHCONTAIN GLASSES

*Sh.D. Kurmashev, T.N. Bugaeva, T.I. Lavrenova, P.Yu. Markolenko,  
N.N.Sadova, A.N.Sofronkov, N.M.Vakiv*

**Abstract:** The processes of glass-making, crystallizations were investigated. The physical and chemical properties of the system  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$  at the different concentrations of initial components are studied. The optimal compositions of fusible glasses for solders, resistance and conductive thick-film elements of the electronics are offered.

**Keywords:** glass, composite materials, soldering, thick-films

### Введение

Толсто пленочная технология является одним из основных методов комплексной миниатюризации радиоэлектронной аппаратуры. В качестве изоляционной составляющей композиционных резисторов, керамических конденсаторов, компонентной межслойной изоляции гибридных интегральных схем используются неорганические стекла. Они имеют достаточно высокую температуру плавления. Для обеспечения высокой проводимости резисторов возникает необходимость в ограничении содержания стекла в составе керамики. С этим связана необходимость повышения температуры термообработки, что в ряде случаев приводит к нарушению технологического цикла изготовления полупроводниковых приборов. Возникает проблема создания более легкоплавких стекол, способных в полной мере выполнять функции составной части композиционного материала. Легкоплавкие стекла (температура размягчения их ниже  $600^\circ\text{C}$ ) применяются для герметизации полупроводниковых приборов, в качестве припоя в вакуумной технике и электронике, как защитные покрытия терморезисторов, транзисторов. Они позволяют осуществить спаи различных материалов при низких температурах, что предотвращает окисление и деформацию металлических деталей, которые находятся в области спаивания. Для синтеза бесщелочных и малощелочных стекол выбираются силикатные системы, включающие оксиды цинка, бария и др.

В литературе приводятся сведения по использованию оксида висмута при синтезе стекол, стеклоприпоев и керамических композиций [1]. Стекла на основе висмутсодержащих систем характеризуется высокой легкоплавкостью, что является важным качеством для технологии интегральных схем. Оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  не взаимодействует с токопроводящими элементами интегральных

схем и вводится в состав стеклофритты как нейтральный в этом отношении материал. Он способствует улучшению смачивания и адгезии стекла к подложке. В стеклах с высоким содержанием висмута оксид  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  участвует в построении сетки в качестве стеклообразователя [2]. На основе висмута возможно получение покрытий, не вызывающих коррозии полупроводниковых элементов. Тем не менее, сведения о роли  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в структуре стекол с большим его содержанием часто противоречивы.

Определялись границы области стеклообразования в ряде двойных систем с  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Так, в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  нижняя граница достигается при 9.0 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , тогда как верхняя доходит до 56 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [3]. Другими авторами в той же системе верхняя граница определена в 40 [2] и 46 [4] мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В работе [5] область стеклообразования ограничена 25 и 65 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  область стеклообразования простирается до 34 мол. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  [4], в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  стекла образуются при максимальном содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  до 29 [3] или до 40 мол. % [6].

Внимания заслуживают трехкомпонентные системы, содержащие висмут [7]. На основании исследования системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  сделан вывод о том, что оксид висмута входит в сетку стекла в качестве модификатора при суммарном содержании оксидов висмута и натрия до 25 мол. %. Модификаторами являются в данном случае оксиды металлов, которые сами не стеклообразуют, но, будучи добавленными к оксиду-стеклообразователю, сохраняют или даже увеличивают его стеклообразующую способность, во всяком случае сильно изменяют (модифицируют) его макроскопические свойства. Эти изменения, однако, сами зависят от природы оксида-стеклообразователя.

При содержании  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от 25 до 37 мол. % ионы висмута становятся прочно связанными с тремя ионами кислорода, хотя каждый из этих ионов

висмута все еще окружен 6-ю ионами кислорода. Прозрачные стекла получены в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{PbO}$  [1].

Появление новой кристаллизованной фазы, в частности, кристобалита  $\text{SiO}_2$  (кубическая или гексагональная кристаллическая форма) в стеклофазе зависит от режимов спекания, состава стекла и соотношения исходных компонентов. Кристаллизующая фаза влияет непосредственно на свойства композита и определяет долю, состав и свойства остаточного стекла. Определение соотношения компонентов в таком материале возможно лишь после определения величины объемной доли новой фазы.

На основе висмутосодержащих систем синтезировано большое количество многокомпонентных составов стекол, применяемых в качестве припоечных стекол, оптических стекол с высоким показателем преломления, легкоплавких глазурей и эмалей, в производстве стеклоэмалевых конденсаторов.

### Результаты и их обсуждение

Целью настоящей работы было исследование процессов стеклообразования, кристаллизации, а также изучение физико-химических свойств системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{BaO}$  при различных концентрациях исходных компонентов с целью выбора оптимальных составов стекол для резистивных и проводниковых толсто пленочных элементов интегральных схем.

Стекла варились путем плавления шихты тигельным способом в электрической муфельной печи в интервале температур  $T_{\text{вар}} = (900...1400)$  °С. В состав шихт входили кварцевый песок, химически чистые углекислый барий, борная кислота, диоксид висмута. На протяжении всего процесса варки в печи поддерживалась нейтральная атмосфера. Отжиг образцов осуществлялся в электрическом муфеле при температуре (300-350) °С в течение часа. Охлаждение проводилось инерционно вместе с печью на протяжении суток.

Экспериментально кристаллизационная способность стекол определялась градиентным методом в интервале (600...1000) °С при двухчасовой экспозиции. Температура в градиентной печи поддерживалась автоматически. Температура верхней и нижней границ кристаллизации при изучении кристаллизационной способности определялась визуально. Температуру начала размягчения  $T_{\text{нр}}$  измеряли методом погружения

острия стержня-индентора в стекло под нагрузкой 100 г. Начало размягчения фиксировалось индикатором с ценой деления 2 мкм. Коэффициент теплового расширения измерялся dilatометрическим методом в интервале температур (20...400) °С.

Химическую стойкость образцов стекол определяли ускоренным методом определения стойкости порошка стекла по отношению к действию воды, щелочи и кислот.

Синтез стекол в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{ZnO}$ - $\text{BaO}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  проводился для следующих составов:

состав 1 -  $x\text{SiO}_2 \times y\text{V}_2\text{O}_5 \times 10\text{ZnO} \times z\text{BaO}$ ;

состав 2 -  $x\text{SiO}_2 \times y\text{V}_2\text{O}_5 \times 10\text{ZnO} \times z\text{BaO}$ ;

состав 3 -  $x\text{SiO}_2 \times y\text{V}_2\text{O}_5 \times z\text{ZnO} \times 10\text{BaO} \times 5\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;

состав 4 -  $x\text{SiO}_2 \times y\text{V}_2\text{O}_5 \times z\text{ZnO} \times 10\text{BaO} \times 10\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;

состав 5 -  $x\text{SiO}_2 \times y\text{V}_2\text{O}_5 \times z\text{ZnO} \times 10\text{BaO} \times 15\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Здесь  $x$  менялось от 30 до 60 мол. %,  $y$  — от 5 до 10 мол. %,  $z$  — от 10 до 40 мол. %. Стекла состава 1 варились в печи при температуре  $T_{\text{вар}} = 1300$  °С без выдержки при максимальной температуре. Были получены молочные стекла (стекло непрозрачное, когда основная масса шихты остекловалась полностью, но настолько не осветлилось, что имеет пористое строение). Стекла состава 2 варились при температуре  $T_{\text{вар}} = 1430$  °С с выдержкой 1.5 часа. Стекла составов 3, 4, 5 варились при  $T_{\text{вар}} = 1450$  °С с выдержкой 1 час. Отмечено, что с увеличением температуры  $T_{\text{вар}}$  с 1300 °С (состав 1) до 1450 °С (составы 3, 4, 5) варочные свойства значительно улучшаются, область составов прозрачных стекол увеличивается.

Кристаллизационная способность стекол изучалась также исследованием диаграмм состава стекол. Метод построения диаграмм многокомпонентных систем основан на графическом изображении сечений многомерных фигур (многомерные симплексы), изображающих системы в многомерном пространстве, гиперплоскостями с заданным процентным содержанием одного или более компонентов [8]. Такой метод графического построения диаграмм пяти- и шестикомпонентных систем позволяет проводить широкое изучение зависимости свойств стекол от их химического состава. Наличие вновь образуемой кристаллической фазы выявляли с помощью качественного рентгенофазового анализа. При синтезе стекла нас интересовали составы, наименее склонные к кристаллиза-

ции. На рис.1 представлены диаграммы состава пятикомпонентных стекол с постоянным содержанием BaO (10 мол. %) и изменяющимся содержанием оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . В сечении системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -BaO стекла, содержащие  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , кристаллизуются с образованием кристобалитов в объеме пленки и частичной кристаллизацией корки на поверхности. При этом увеличение в составе компонента  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  от 5 масс. % (серия 3) до 15 масс. % (серия 5) усиливает кристаллизационную способность стекол. В составах с 15 масс. %  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (серия 5) все стекла кристаллизуются с образованием кристаллической корки. Данные по кристаллизационной способности стекол, полученные изучением диаграмм состава, удовлетворительно соответствуют экспериментальным результатам.

В результате исследования системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -BaO были отработаны составы легкоплавких прозрачных стекол, в большинстве случаев кристаллизующиеся в области температур (550-1000) °С. Благоприятное влияние на улучшение процессов стеклообразования (снижение температуры варки до 900 °С) оказывает введение оксида кадмия.

Для объяснения влияния оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  на свойства стекол следует иметь ввиду, что он обладает полиморфизмом и может находиться в четырех формах. Устойчивыми является моноклинная и кубическая формы с температурой превращения 730°С. Тетрагональная и объемно-центрированная кубическая фазы образуются метастабильно из охлажденного состава, причем для чистого  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  они совсем не обнаруживаются, но появляются во многих двухкомпонентных системах. Особенно это касается объемно-центрированной кубической фазы. Добавление посторонних ионов приводит к уменьшению размеров элементарной

ячейки  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и образованию метастабильной объемно-центрированной кубической фазы. Чем меньше размеры примесных ионов, тем меньше размеры ячейки, что создает предпосылки к образованию стабильной объемно-центрированной кубической фазы. Это соответствует призматической структуре, в которой центральный катион окружен сферой атомов с приблизительным составом  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{20}$  [9, 10].

При разработке новых составов легкоплавких стекол обычно используют одновременно несколько приемов синтеза. Так в разрабатываемых стеклах, относящихся к системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -BaO, увеличено отношение числа ионов кислорода к числу катионов-стеклообразователей, введены сильно поляризующиеся ионы. Оксид висмута в сочетании с оксидами кремния и бора образует достаточно устойчивые стекла, в которых ионы висмута в виде фрагментов типа  $\text{BiO}_{3,2}$  встраиваются в структурную сетку мостиковых связей с образованием системы двумерных каркасов, что способствует его непрерывности и разветвленности. Такие стеклоприпои обладают низкой температурой размягчения порядка (350-450) °С, не склонны к расстекловыванию, технологичны в изготовлении.

Как видно из приведенных выше данных, степень связанности кислород-кремниевой структуры составляет не менее 4, кислород-борной - не менее 3.5, то есть группы  $\text{SiO}_4$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  находятся в стекле в изолированном состоянии [2]. Таким образом,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  должен способствовать образованию протяженных структур, необходимых для получения стекла. Подобное поведение иона  $\text{Bi}^{3+}$  уже отмечалось ранее. При этом предполагалось, что в углах тетраэдров  $\text{SiO}_4$  между ионами висмута и кислорода образуются прямые

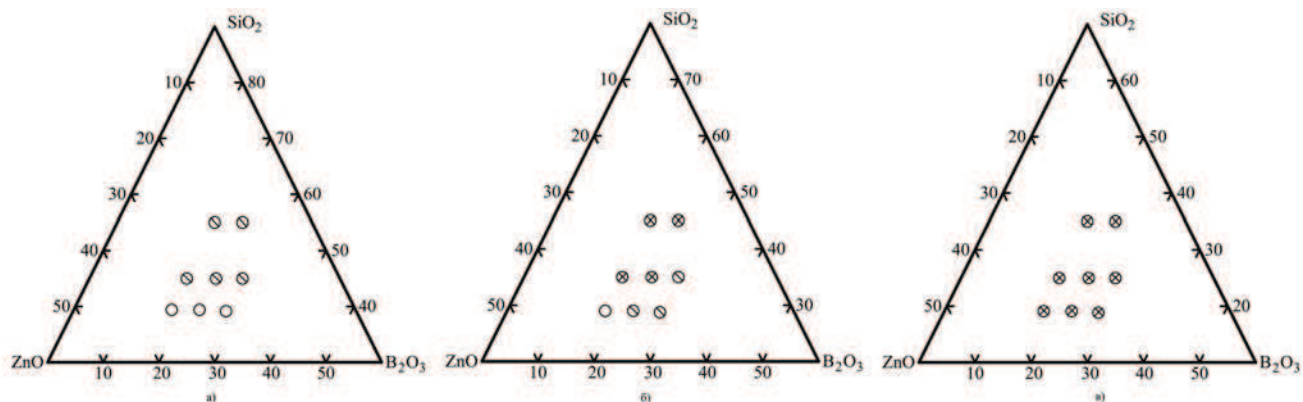


Рис. 1. Диаграммы состава стекол в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ -BaO (содержание BaO -10 мол. %): а -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 5 мол. %; б -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 10 мол. %; в -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 15 мол. %. Обозначения: ○ - прозрачные стекла, ⊙ - кристаллическая пленка, ⊗ - кристаллическая корка.

ковалентные связи, что определяет возможность образования структурных цепочек. Образование прямых связей обусловлено высокой поляризуемостью иона  $\text{Bi}^{3+}$ , что определяет его деформацию под действием внешнего электрического поля. Это способствует образованию асимметричных групп [11]. Вероятно, что ионы  $\text{Bi}^{3+}$  образуют несимметричные октаэдры  $\text{BiO}_6$ , которые создают пространственную структурную сетку. В висмут-содержащих стеклах ионы висмута участвуют в разветвлении непрерывного структурного каркаса в соответствии со своими размерами, зарядом и степенью ковалентности связей.

Одним из критичных свойств сварочных стекол является температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). Именно по этой характеристике подбирают стеклообразующие системы. Особо важное значение ТКЛР имеет для легкоплавких стекол, применяемых в качестве припоев, покрытий и при склеивании материалов. Установлено, что абсолютные значения ТКЛР увеличиваются по мере повышения содержания в стеклах  $\text{V}_2\text{O}_3$  и уменьшаются с ростом содержания  $\text{ZnO}$ .

Как указывалось, важное значение имеет температура начала размягчения  $T_{\text{нр}}$ , позволяющая определить степень плавкости стекла. Одним из основных факторов, способствующих снижению температуры плавления (растекания), является введение модификаторов с более высоким ионным потенциалом (отношение валентности к ионному радиусу) и увеличение числа модификаторов. Температура  $T_{\text{нр}}$  и ТКЛР стекол зависят от их химического состава и определяются валентностью катионов, входящих в структурную сетку стекла.

Для снижения  $T_{\text{нр}}$  в систему  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$  был введен оксид  $\text{CdO}$ , а  $\text{BaO}$  был заменен оксидом  $\text{MgO}$ . Опытные стекла состава  $x\text{SiO}_2 \times y\text{B}_2\text{O}_3 \times z\text{ZnO} \times 2.4\text{MgO} \times 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 10\text{CdO}$  хорошо провариваются и освещаются. Они устойчивы против кристаллизации и остаются прозрачными при термообработке в широком интервале температур. Температура  $T_{\text{нр}}$  их лежит

в пределах (400–600) °С. Она возрастает по мере увеличения содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ , что согласуется с литературными данными. Эти оксиды обладают более высокими по сравнению с другими валентностью и степенью ковалентности связей, что способствует участию в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла.

Изучение водоустойчивости исследованных стекол показало, что разрушающее действие воды повышается при увеличении содержания в их составах оксида  $\text{V}_2\text{O}_3$  и уменьшения  $\text{ZnO}$ .

На основании изучения стеклообразования, кристаллизационных и физико-химических свойств (ТКЛР,  $T_{\text{нр}}$ , удельное сопротивление  $\rho$ , химическая устойчивость) были выбраны оптимальные составы стекол для толсто пленочных элементов интегральной электроники при следующем содержании компонентов (масс. %):  $\text{SiO}_2$  - 1.5-7.5;  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 7.5-8.0;  $\text{ZnO}$  - 8.5-11;  $\text{MgO}$  - 0.5-1.0;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 68-74;  $\text{CdO}$  - 5.0-7.5. Полученные стекла обладают высокой водоустойчивостью (II гидролитический класс). Физико-химические свойства стекол приведены в таблице.

Стекла могут быть использованы при получении толсто пленочных элементов для работы в высоковольтной аппаратуре с напряжением (10 - 25) кВ.

## Выводы

Предложены оптимальные составы легкоплавких стекол для припоев, резистивных и проводниковых толсто пленочных элементов.

Определены области стеклообразования, изучены кристаллизационные и физико-химические свойства стекол на основе систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-BaO}$ .

При создании стекловидных материалов для резистивных и конденсаторных элементов по своим технологическим и физико-химическим свойствам одними из лучших являются стекла системы  $\text{SiO}_2 \times \text{B}_2\text{O}_3 \times \text{ZnO} \times \text{MgO} \times \text{Bi}_2\text{O}_3 \times \text{CdO}$ .

Температура варки, °С	$T_{\text{нр}}$ , °С	ТКЛР ( $L_{20-300} \times 10^{-7}$ град <sup>-1</sup> )	$\rho$ , при 20°С, Ом×см	Кристаллизационные свойства, (300 ... 900) °С
900...1000	400 ... 430	86 ... 90	$10^{14}$	не кристаллизуются

Таблица 1.

## Литература

1. Корякова З., Битт В.. Легкоплавкие стекла с определенным комплексом физико-механических свойств//Компоненты и технологии.-2004. - №5 - С. 126-130.
2. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. – М.: Мир.-2000. – 312 с.
3. V.V. Iankirama Rao. Dielectric properties of glass in the systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CdO-CeO}_2$ .- *Physics and Chemistry of Glass*. 2002.- №11.- P. 555-633.
4. Imaoka M. Glass – formation range and glass structure // *Advances in Glass Technology*. Abstr. XI Intern. Gongress. – 2002. - p.149-164.
5. Шабанова Э.Б. Исследование некоторых свойств стекол бинарных систем, содержащих  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Тр. Горьковского политехнического ин-та. – 1999. –Т. XXXIII, №4 – С. 38-45.
6. Пат. №12849 Україна, МПК СОЗС14/00 НО1С 17/06. Скло для товстоплівкових резисторів // Вікулін І.М., Пучкова Н.С., Сидорець Р.Г., Смирнов А.М. (Україна). - Оубл.15.03.2006.
7. Пат. №20814 Україна, МПК СОЗС 14/00. Скло для високовольтних товстоплівкових резисторів // Вікулін І.М., Пучкова Н.С., Сидорець Р.Г., Смирнов А.М. (Україна). - Оубл. 15.02.2007.
8. Н.Н.Ермоленко. Метод построения диаграмм многокомпонентных систем и использование их при синтезе новых стекол. Минск: Наука.-1999.- С. 20-33.
9. Levin E. M., Roth R.S. Polymorphism of bismuth oxide. // *Journal of Research of the National Burean of Standards – A. Physics and Chemistry*. – 2001. – V. 88A, №2. P. 197-206.
10. Bishocy A., Maghrabi C. Properties of bismuth glasses in relation to structure // *Physics and Chemistry of Glass*. – 2000. – V. 40, №1. - P. 1-11.
11. Самуйлова В.Н., Манченко З.Ф. Синтез и исследование висмутсодержащих легкоплавких стекол. Стекло, ситаллы и силикаты. Минск: изд. ВПИ. – 2001.– с. 39-45.