

Д.А. ГЕОДАКЯН, Б.В. ПЕТРОСЯН, С.В. СТЕПАНЯН,
Р.А. ВАРДАНЯН, К.Д. ГЕОДАКЯН

ЛЕГКОПЛАВКИЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ СТЕКЛА

Синтезированы и исследованы стекла в системах $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Zn}(\text{BO}_2)_2$, $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ с различными добавками. Экспериментально доказана возможность получения легкоплавких некристаллизующихся стекол с высокими растекающими и диэлектрическими свойствами, пригодных для использования в качестве стеклоосновы низкотемпературных ($\leq 460^\circ\text{C}$) припоечных материалов.

Ключевые слова: легкоплавкое стекло, стеклооснова, растекаемость, некристаллизующееся стекло.

Деление стекол на легкоплавкие и тугоплавкие является условным. Под легкоплавкими обычно подразумевают стекла, температура размягчения которых не превышает 600°C . Компонентами, обуславливающими легкоплавкость стекол, могут быть ионы некоторых тяжелых металлов, ионы с внешней электронной оболочкой, содержащей 18 и более электронов, крупные легкодеформируемые ионы и ионы с малыми зарядами [1-3].

В настоящее время для покрытия, спаивания и герметизации различных материалов применяют легкоплавкие стекла: свинецсодержащие, боратные, фосфатные, ванадатные, висмутсодержащие. Наиболее перспективными из них являются свинцовосиликатные, силикофосфатные и свинцовоборатные [4]. Во многих легкоплавких составах стекол в качестве необходимого компонента применяют оксид свинца, который может входить в состав стекла в очень больших количествах. Для получения легкоплавких припоечных стекол в качестве основы нами исследовались системы: $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Zn}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ и $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$ с разными добавками. Работы в этих системах проводились с целью получения стекол, обладающих следующими свойствами:

- степень поверхностной кристаллизации $\leq 5\%$ после выдержки 1 час при 400°C ;
- температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) $\leq 115 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ при $50 \dots 200^\circ\text{C}$;
- температура начала деформации ($t_{\text{н.д.}}$) $\leq 350^\circ\text{C}$;
- растекаемость $\geq 13 \text{ мм}$ после выдержки 20 или 60 мин при 400°C ;
- диэлектрическая проницаемость (ϵ) $\leq 18,5$ при 20°C и 10^6 Гц .

Каждая конкретная область применения легкоплавкого стекла определяется его свойствами. Полученные стекла могут быть использованы в микроэлектронике, в вакуумной и электронной технике в качестве защитного покрытия, изоляции выводов, стеклоосновы в легкоплавких припоечных композициях для низкотемпературной ($\leq 460^\circ\text{C}$) вакуум-плотной герметизации стеклокерамических корпусов интегральных микросхем и т.д.

Для синтеза стекол в качестве сырьевых материалов использовали реактивы квалификации “чда”, “ч”, “хч”, “осч”. Варку стекол проводили в

платиновых тиглях емкостью от 100 до 500 мл в электрической муфельной печи с корбундовыми нагревателями, с досыпкой шихты, без механического перемешивания стекломассы. В зависимости от состава стекла температуру варки варьировали в пределах 900...1200 °С. Продолжительность варки в зависимости от количества стекломассы составляла 30...120 мин. Для измерения ТКЛР и диэлектрической проницаемости сваренную стекломассу отливали в соответствующие графитовые или стальные формы. Оставшееся количество стекломассы отливали на плиту из нержавеющей стали. Получившиеся пластинки стекла измельчали до удельной поверхности 1500...1600 см²/г.

ТКЛР измеряли по ОСТ 11.027.037.79 на кварцевом dilatометре марки ДКВ-4 в интервале температур 50...200 °С. Растекаемость стекол определяли на прессованных образцах массой 2 г, диаметром Ø 8 мм при температурах 400, 425 °С с выдержкой 20 или 60 мин.

Диэлектрические потери ($\text{tg } \delta$) и проницаемость измеряли при комнатной температуре на приборе “Измеритель добротности Е 4-7” при частоте 10⁶ Гц.

Кристаллизационную способность исследовали методом дифференциального термического анализа (DTA) в динамическом режиме на шестипозиционном термоанализаторе марки Т-6 [5] со скоростью 10 К/мин. По кривым DTA определяли температуры стеклования ($t_{\text{ст}}$), размягчения ($t_{\text{разм}}$), начала, максимальной скорости и интенсивности процесса кристаллизации ($t^{\text{кр-нач}}$, $t^{\text{кр-мах}}$, высота пика), а также температуру плавления кристаллов ($t_{\text{пл}}$) [6].

Степень поверхностной кристаллизации стекол определяли под микроскопом “ПОЛАМ Р-312” в отраженном свете при 400х увеличении на образцах, прошедших тест на растекаемость, после их дополнительной выдержки 60 мин при температурах 400 и 425 °С.

Составы и свойства стекол системы PbO-P₂O₅ с добавками (сверх 100 %) SiO₂, Al₂O₃, ZnO приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Составы стекол системы PbO-P₂O₅ с добавками

№	Состав, масс %				
	PbO	P ₂ O ₅	SiO ₂	ZnO	Al ₂ O ₃
1	75	25	–	–	–
2	70	30	–	–	–
3	60	40	–	–	–
4	50	50	–	–	–
5	50	50	2	–	–
6	50	50	6	–	–
7	50	50	–	2	–
8	50	50	–	6	–
9	50	50	–	10	–
10	50	50	–	–	2
11	50	50	–	–	4
12	50	50	–	–	6

Таблица 2

Свойства стекол системы PbO-P₂O₅ с добавками

№ ^{*)}	Результаты DTA						Дилатометрические данные		ε при 10 ⁶ Гц и 25 °C	tg δ ·10 ⁴ при 10 ⁶ Гц и 25 °C
	t _{ст} , °C	t _{раз} , °C	t ^{кр} _{нач} , °C	t ^{кр} _{мах} , °C	t _{пл} , °C	Высота пика, мм	ТКЛР, α ·10 ⁻⁷ K ⁻¹ при 50...200 °C	t _{н.д.} , °C		
1	кристаллизация при отливке									
2	333	383	394	412	627	100	148	328	22,0	33,2
3	293	318	331	366	667	100	144	318	13,9	40,8
4	209	249	263	291	567	40	142	280	12,0	26,6
5	322	365	–	567	–	100	118	–	12,3	24,0
6	340	389	–	617	–	100	115	–	12,7	23,3
7	290	322	–	504	–	100	133	–	12,2	21,5
8	310	344	–	560	–	100	125	–	12,5	22,0
9	316	347	–	590	–	100	120	–	13,0	20,5
10	430	448	–	585	–	100	117	–	14,0	19,5
11	357	407	–	570	–	100	102	–	14,5	18,8
12	404	463	–	608	–	100	94	–	15,0	20,0

^{*)} Нумерация соответствует нумерации табл. 1.

Как следует из табл. 2, ТКЛР стекол в системе PbO-P₂O₅ высоки. Минимальным значением ТКЛР обладает стекло, соответствующее составу метафосфата свинца (№ 4, табл. 1, 2). Введение добавок позволяет снизить значение ТКЛР метафосфата свинца на 22...48 единиц. Для метафосфата свинца минимальны также дилатометрические и DTA температуры, кристаллизационная способность и диэлектрическая проницаемость. Добавки Al₂O₃, SiO₂, ZnO ухудшают легкоплавкость и повышают кристаллизационную способность стекла, однако значительно снижают ТКЛР и продвигают t^{кр}_{мах} в сторону высоких температур.

Исследованы также стекла, полученные в системах Pb(PO₃)₂-Zn(BO₂)₂ и Pb(PO₃)₂-V₂O₅. Составы и физико-химические свойства этих стекол представлены в табл. 3.

Таблица 3

Составы и свойства стекол, полученных в системах

Pb(PO₃)₂-Pb(BO₂)₂ и Pb(PO₃)₂-V₂O₅

№	Состав, масс %			Результаты DTA						ТКЛР, α · 10 ⁻⁷ K ⁻¹ при 50...200 °C	ε при 10 ⁶ Гц и 25 °C	tg δ · 10 ⁴ при 10 ⁶ Гц и 25 °C
	Pb · (PO ₃) ₂	Zn · (BO ₂) ₂	V ₂ O ₅	t _{ст} , °C	t _{раз} , °C	t ^{кр} _{нач} , °C	t ^{кр} _{мах} , °C	t _{пл} , °C	высота пика, мм			
1	95	5	–	345	385	485	522	577	40	126	15,0	25,2
2	90	10	–	350	400	514	577	637	42	109	16,1	26,0
3	85	15	–	420	460	569	624	742	100	–	14,5	22,0
4	80	20	–	440	480	518	552	582	17	–	14,0	20,3
5	95	–	5	365	397	533	580	640	14	117	17,0	27,1
6	90	–	10	404	428	714	738	–	5	–	18,0	26,5
7	85	–	15	420	440	725	750	–	10	–	19,5	28,2

Согласно табл. 3, стекла в системах $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-Zn}(\text{BO}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2\text{-V}_2\text{O}_5$ обладают сравнительно низкой кристаллизационной способностью, однако несколько менее легкоплавки по сравнению со стеклами системы $\text{PbO-P}_2\text{O}_5$.

Исследования свойств стекол, полученных в системе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, проводили в следующих областях: 1 - содержание PbO 57,5...85,0, B_2O_3 11,5...15 масс %, в качестве добавок использованы ZnO , ZnF_2 , PbF_2 , BaO , Al_2O_3 , SiO_2 ; 2 - содержание PbO 80...85, B_2O_3 10,5...13 масс %, в качестве добавок введены SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , BaO , V_2O_5 , WO_3 , NiO_2 , MoO_3 .

В свинцово-боратной системе исследованы и синтезированы более сорока составов стекол. В табл. 4-7 приведены составы и свойства стекол, характеризующихся максимальной легкоплавкостью, минимальной кристаллизационной способностью и сравнительно невысоким значением ТКЛР.

Составы и свойства стекол в системе $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$, соответствующих первой области, представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Составы стекол системы PbO 57,5...85, B_2O_3 11,5...15 масс % с добавками

№	Состав, масс %							
	PbO	B_2O_3	ZnO	ZnF_2	PbF_2	BaO	Al_2O_3	SiO_2
1	57,5	14,0	6,0	—	15,0	5,0	2,5	—
2	65,0	14,4	9,0	—	9,0	1,0	—	1,6
3	64,0	13,0	—	6,0	15,0	—	—	2,0
4	77,5	14,0	—	6,0	—	—	—	2,5
5	77,5	11,5	—	6,0	—	—	—	5,0
6	80,0	14,0	—	6,0	—	—	—	—
7	85,0	15,0	—	—	—	—	—	—
8	57,5	14,0	6,0	—	20,0	—	2,5	—
9	75,0	16,5	8,5	—	—	—	—	—
10	62,5	14,0	6,0	—	15,0	—	2,5	—

Таблица 5

Свойства стекол системы PbO 57,5...85, B_2O_3 11,5...15 масс % с добавками

№ ^{*)}	Дилатометрические данные		Растекаемость при выдержке 20 мин, мм		Степень поверх. кристаллиз. при 400 °C с выдерж. 1 час, %	ϵ при 10^6 Гц и 25 °C	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$ при 10^6 Гц и 25 °C
	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ при 50...200 °C	$t_{\text{н.д.}}$, °C	400 °C	425 °C			
1	103,3	355	9,1	12,6	100	15,2	15,8
2	100,4	350	9,2	12,5	100	17,1	17,3
3	110,6	333	12,4	14,0	0	19,5	18,2
4	106,8	347	10,7	14,4	0	18,0	18,5
5	98,3	350	9,4	13,2	0	17,8	18,8
6	111,3	318	14,8	17,0	100	18,4	19,0
7	108,7	347	12,5	15,4	100	17,0	21,5
8	108,0	340	10,8	11,2	100	17,4	16,5
9	81,5	349	7,1	10,2	100	15,6	18,1
10	100,4	348	11,0	14,7	100	16,8	17,5

^{*)} Нумерация соответствует нумерации табл. 4.

Стекла этой серии экспериментов имели низкие значения ТКЛР, температуры начала деформации и диэлектрической проницаемости. Три из десяти составов стекол (№ 3-5) не кристаллизовались после выдержки 1 час при температуре 400 °С. Однако из-за низкой растекаемости их нельзя использовать в качестве легкоплавкой стеклоосновы в припоечных композициях.

Составы и свойства стекол в системе PbO-B₂O₃, соответствующих второй области, представлены в табл. 6 и 7.

Таблица 6

Составы стекол системы PbO 80...85, B₂O₃ 10,5...13,5 масс % с добавками

№	Состав, масс %					
	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZnO	RxOy ^{*)}
1	83,0	12,0	1,1	0,9	3,0	–
2	80,0	13,5	1,1	0,9	4,5	–
3	84,0	12,0	0,7	0,8	2,5	–
4	84,0	11,5	0,8	1,7	2,0	–
5	83,0	13,5	1,1	0,9	1,5	–
6	84,0	11,5	0,8	0,7	3,0	–
7	84,0	10,5	1,3	1,6	2,7	–
8	84,0	10,5	0,8	1,7	3,0	–
9	84,5	10,5	1,1	1,4	2,5	–
10	85,0	10,5	0,8	1,7	2,0	–
11	83,0	12,5	1,1	0,9	1,5	1,0
12	83,0	10,5	1,1	0,9	1,5	3,0
13	80,0	13,5	1,1	0,9	1,5	3,0
14	83,0	13,5	1,1	0,9	1,5	2,0
15	83,0	13,5	1,1	0,9	1,5	2,0

^{*)} RxOy соответствуют компонентам BaO, V₂O₅, WO₃, NiO, MoO₃ в образцах № 11-15 в порядке возрастания нумерации.

Таблица 7

Свойства стекол системы PbO 80-85, B₂O₃ 10.5-13.5 масс % с добавками

№ ^{*)}	Результаты DTA					Дилатометр. данные		Растекаемость при 400 °С с выдержкой 20 мин, мм	Степень поверхност. кристаллиз. при 400 °С с выдержкой 20 мин, %	ε при 10 ⁶ Гц и 25 °С	tg δ · 10 ⁴ при 10 ⁶ Гц и 25 °С
	t _{ст} , °С	t _{раз} , °С	t _{кр.нач} , °С	t _{кр.мах} , °С	высота пика, мм	ТКЛР, α · 10 ⁻⁷ К ⁻¹ при 50...200 °С	t _{н.д.} , °С				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	308	342	–	–	–	108,0	341	12,1	–	17,0	18,5
2	318	361	–	–	–	101,5	341	10,3	–	17,2	18,6
3	306	341	412	436	10	113,4	336	8,0	100	18,3	15,2
4	–	–	–	–	–	108,0	327	10,9	5...6	17,9	19,2
5	295	324	–	–	–	108,0	324	13,4	1...2	18,5	22,8
6	293	323	410	460	15	111,8	319	12,4	100	17,9	25,2
7	302	330	–	–	–	111,3	317	13,2	1...2	17,0	19,5
8	294	330	–	–	–	112,0	315	13,4	1...2	17,8	25,3
9	293	330	–	–	–	114,5	313	14,1	3...5	18,0	20,8

Продолжение табл. 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
10	297	333	410	460	29	117,3	297	12,7	50...80	18,3	21,5
11	307	345	425	469	11	105,7	348	11,2	20...40	11,2	18,7
12	281	297	340	377	52	133,4	291	8,0	50...70	8,0	14,4
13	325	350	424	470	70	104,6	348	8,0	70...80	8,0	13,5
14	330	365	470	522	33	128,7	288	9,0	50...70	9,0	15,5
15	323	359	428	463	79	116,4	347	10,0	50...70	10,0	16,3

^{*)} Нумерация соответствует нумерации табл. 6.

Исследования показали, что при содержании PbO 80...85 и В₂O₃ 10,5...13,5 масс % путем варьирования количества добавок ZnO от 1,5 до 4,5; SiO₂ 0,7...1,3; Al₂O₃ 0,7...1,7 масс % можно получить стекла практически без следов кристаллизации (№ 1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, табл. 7). Поскольку основными критериями качества легкоплавкой стеклоосновы являются растекаемость и кристаллизационная способность, из указанной серии экспериментов были выбраны четыре состава (№ 5, 7, 8, 9, табл. 6) и повторно определены растекаемость и кристаллизационная способность при 400 °С с выдержкой 1 час.

Результаты приведены в табл. 8.

Таблица 8

Свойства стекол, сваренных на основе кварцевой муки, глинозема и аморфного кремнезема, гидроокиси алюминия

№	Растекаемость и степень поверхностной кристаллизации при 400 °С с выдержкой 1 час стекол, сваренных на основе кварцевой муки, глинозема (I) и аморфного кремнезема, Al(OH) ₃ (II)			
	I		II	
	растекаемость, мм	степень поверх. кристаллизации, %	растекаемость, мм	степень поверх. кристаллизации, %
5	13,4	10...20	13,7	≤ 1
7	13,6	30...50	13,7	8...10
8	14,1	30...40	14,5	1...3
9	13,7	50...80	13,9	10...15

^{*)} Нумерация соответствует нумерации табл. 6.

В табл. 8 приведены также результаты степени поверхностной кристаллизации и растекаемости этих же стекол, сваренных на основе аморфного кремнезема и гидроокиси алюминия.

На основе полученных результатов в качестве стеклоосновы для припоечных композиционных материалов нами выбраны стекла № 5 и № 8 (табл. 6), сваренные из аморфного SiO₂ и гидроокиси алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом. – М.: Энергия. Сер. Электронное материаловедение, 1968. – 279 с.
2. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М.: Энергия, 1970. – 145 с.
3. Nagy-Szabo I. and Kalman A. Die Struktur des $K_2Pb_2Si_2O_7$ und der Bleiglaser // Silikattechnik. – 1961. – Vol. 12. – P. 316-318.
4. Цимбинью Р.А., Кобзарь С.И., Седмало Г.П. и др. Свойства и структура свинцовоборатных стекол и покрытий для защиты интегральных схем // Неорганические стекла, покрытия и материалы / РПИ. – Сб. 13. – 1975. – Вып. 2. – С. 137-143.
5. А.с. СССР № 99760, кл. С-01.
6. Геодакян Дж.А., Костанян К.А. Унанян Л.Г., Степанян С.В. К вопросу о контроле качества стеклоприпоев методом DTA // Электронная техника. Сер. Материалы. – 1981. – Вып. 1(150), № 6. – С. 63-67.

НПП Материаловедения РА.

Материал поступил в редакцию 08.09.2006.

Ջ.Ա. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ, Բ.Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Ս.Վ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ,
Ռ.Ա. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Կ.Զ. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ

ԿԱՊԱՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԴՅՈՒՐԱԿԱԼ ԱՊԱԿԻՆԵՐ

Մինթեզվել և ուսումնասիրվել են տարբեր հավելանյութեր պարունակող $PbO-B_2O_3$ համակարգերի ապակիներ: Փորձականորեն ապացուցվել է բարձր հոսունությամբ և դիէլեկտրիկական հատկություններով օժտված դյուրահալ, չբյուրեղացող ապակիների ստացման հնարավորությունը, որոնք կարող են օգտագործվել որպես ապակյա հենք ցածր ջերմաստիճանային ($\leq 460^\circ C$) զոդանյութերում:

Առանցքային բառեր. դյուրահալ ապակի, ապակյա հենք, հոսունություն, չբյուրեղացող ապակի:

J.A. GEODAKYAN, B.V. PETROSYAN, S.V. STEPANYAN,
R.A. VARDANYAN, K.J. GEODAKYAN

LOW MELTING GLASSES WITH PLUMB INSERTION

Glasses in the $PbO-P_2O_5$ systems, with different insertions are synthesized and inspected. The opportunity to get an easily flowing and non-crystallizing glasses with high melting capability and with dielectric qualities which are to be used for glass foundation in low temperatures ($\leq 460^\circ C$) solder substances is experimentally proved.

Keywords: low-melting glass, glass base, flowability, noncrystallized glass.