



Рис. 2. Образцы интегральных сенсоров влажности

обеспечения стабильности характеристик пленки во времени был проведен ряд технологических операций ускоренного старения.

Для проведения исследований пластина с пленкой разделялась на отдельные кристаллы, которые собирались в металлостеклянные корпуса (рис. 2).

Исследования показали, что полученная наноструктурированная композитная пленка позволяет со-

здавать интегральные сенсоры влажности с высокой чувствительностью, со стабильными во времени характеристиками, с линейной зависимостью емкости от относительной влажности практически во всем диапазоне изменения последней (от 3 до 100%) и сохраняющие работоспособность при низких температурах вплоть до  $-35^{\circ}\text{C}$ .

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Технология тонких пленок (справочник) / Под ред. Л. Майсела, Р. Глэнга.— М.: Сов. радио, 1977.
2. Заявка на винахід № а2009 03672. Интегральный сенсор вологості / Коваленко К. Л., Шаран Н. Н. Севастьянов В. В.— 15.04 2009.
3. Коваленко К. Л., Шаран М. М., Севастьянов В. В. та ін. Вдосконалення плівок оксиду алюмінію інтегральних сенсорів вологості // Матер. XI міжнар. конфер. «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». Т. 1.— Україна, м. Івано-Франківськ.— 2007.— С. 183.

К. ф.-м. н. М. В. ДМИТРИЕВ, к. т. н. И. Н. ЕРИМИЧОЙ,  
к. т. н. Л. И. ПАНОВ

Украина, Одесский национальный политехнический университет  
E-mail: panov.leonid@gmail.com

Дата поступления в редакцию  
19.06 2009 г.

Оппонент д. х. н. В. Н. ТОМАШИК  
(ИФП им. В. Е. Лашкарёва, г. Киев)

## СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДОЛИ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКОМ ДИЭЛЕКТРИКЕ

*Предложен комплексный метод количественной оценки доли кристаллов в композиционной стеклокерамике, полученной при разном времени ее спекания, базируемый на определении диэлектрической проницаемости композита.*

Стеклокерамические композиционные материалы (СКМ), получившие широкое распространение в 1980-е годы [1—4], выгодно заменяют используемую в изделиях радиоэлектроники тугоплавкую алюмооксидную керамику.

По сравнению с обычными композитами СКМ обладают дополнительными потенциальными возможностями для реализации более широкого диапазона способов влияния на свойства синтезированного материала и для реализации энергосберегающих технологий [5—13].

СКМ получают экспрессным жидкофазным спеканием гомогенизированной порошковой смеси наполнителя и матричного стекла. По сравнению с алюмооксидной керамикой СКМ спекают в десятки раз быстрее при вдвое меньшей температуре: для заготовки объемом порядка  $1\text{ см}^3$  время выдержки при  $900^{\circ}\text{C}$  составляет всего одну минуту [5—7]. Не меньший эффект достигается и при спекании крупногабаритных изделий, когда необходимо увеличивать продолжительность нагрева для обеспечения равномерной по объему усадки и исключения нарушений за-

данной геометрии и появления внутренних напряжений в готовом изделии [11].

В условиях удорожания энергоресурсов возможность реализовывать энергосберегающие технологии изготовления стеклокерамических изделий приобретает важную практическую значимость. Благодаря этому и другим преимуществам СКМ открывается возможность для создания прогрессивных, наукоемких и быстросменяемых технологий производства конкурентоспособных изделий.

Важное место в ряду применяемых материалов занимает диэлектрический СКМ с кристаллизующимся стеклом и тугоплавким наполнителем. При достаточно длительном спекании структура такого материала и зависящие от нее свойства претерпевают изменения. Это вызвано превращением первичного стекла в композит из кристаллического компонента и остаточного стекла с отличающимися параметрами.

Объемная доля кристаллов определяет вклады компонентов в параметр композита [11]. Технологические приемы (подбор времени и температуры спекания, применяемых материалов компонентов и др.) — это лишь средство для достижения определенного значения объемной доли компонентов. Поэтому поиск оптимального для конкретной задачи состава композита, полученного при определенных технологических условиях, в конце концов сводится к установлению связи между его свойствами и объемными долями компонентов.

Количественная оценка объемной доли кристаллов особенно необходима, потому что только после ее определения можно рассчитать объемные доли остальных компонентов композита, также необходимые для оценки его свойств [11].

Определить объемную долю кристаллов в исследуемом композиционном диэлектрике можно известными инструментальными методами, однако они трудоемки, длительны, высокочувствительны, имеют ограничения и сложноприменимы в условиях производства изделий. Использование количественного рентгенофазового анализа имеет ограничения при малой доле кристаллов, затруднено сложностью наблюдаемых спектров при наличии смеси разных кристаллов [14, с. 34] (в нашем случае вторым кристаллом является наполнитель), осложнено необходимостью использования вакуума и создания эталонов стекол [15, с. 192]. Существенны затруднения и при использовании ИК-спектров поглощения [14, с. 34].

Перечисленные факты обусловили необходимость создания альтернативного, свободного от применения трудоемких и сложных инструментальных методов, способа определения доли кристаллов в диэлектрическом композите для широкого диапазона длительности спекания.

Способ достижения поставленной цели базируется на рассмотрении процессов, происходящих при спекании композита и определяющих его структуру и свойства.

Увеличение времени спекания приводит к росту кристаллов и к изменению состава остаточного стекла из-за расходования его оксида на кристаллообразование. Из-за различия плотности и диэлектрической проницаемости всех оксидов стекла, расходование оксида-кристаллообразователя сказывается на изменении относительной доли оксидов и диэлектрической проницаемости остаточного стекла [9]. Доля тугоплавкого наполнителя остается неизменной на протяжении всего процесса спекания. Поэтому на диэлектрическую проницаемость композита влияет происходящее по мере увеличения продолжительности спекания изменение отношения долей кристаллов и остаточного стекла, имеющих разную диэлектрическую проницаемость.

В определенный момент при спекании процесс кристаллизации завершается — достигается максимально возможная доля кристаллической фазы, поскольку кристаллообразующий оксид стекла расходуется без остатка. Дальнейшее спекание не ведет к изменению структуры и свойств как стекла, так и всего СКМ.

Факт наступления стабилизации свойств СКМ и образования максимальной доли кристаллов проявляется в прекращении изменения диэлектрической проницаемости композита при дальнейшем увеличении времени спекания. Это происходит благодаря прекращению изменения долей компонентов стеклофазы и их диэлектрической проницаемости.

Продолжительность спекания, после которой прекращается такое изменение, зависит от скорости роста кристаллов, количественного и качественного состава оксидов стекла, в том числе от материала и доли оксида-кристаллообразователя.

Исследование влияния на свойства композита продолжительности спекания и объемной доли кристаллов позволило выработать один из способов количественной оценки такого влияния.

Решение поставленной задачи осуществлялось комплексным методом, сочетающим первичный (измерительный) и вторичный (вычислительный) эксперименты. Упрощение было достигнуто за счет того, что экспериментальную часть ограничили определением только диэлектрической проницаемости изготовленных образцов СКМ, что всегда осуществляется при разработке и производстве любых диэлектриков, а измерение объемных долей кристаллов заменили вычислением.

### Первичный (измерительный) эксперимент

Эксперимент проводили на свинцовоборосиликатном стекле следующего состава (в мас.%):  $\text{SiO}_2$  — 38;  $\text{PbO}$  — 19;  $\text{B}_2\text{O}_3$  — 13;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 12;  $\text{ZnO}$  — 5;  $\text{MgO}$  — 6;  $\text{CaO}$  — 7.

В качестве наполнителя был выбран глинозем ГН-1 (ГОСТ 6912–87 ТУ), имеющий 95% тугоплавкого кристаллического  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (температура плавления  $2050^\circ\text{C}$ ). СКМ с таким же составом использовался и в [8] в качестве некристаллизующегося композита, поскольку время его спекания (10 мин) было меньше времени формирования в нем зародышей кристаллизации (25 мин) [15, с. 10].

Методика изготовления образцов СКМ из перечисленных исходных компонентов идентична приведенной в [8]. Исключение составляет температура и время спекания. Отношение массовых долей стекла  $m_c$  и наполнителя  $m_n$  составляло 0,45:0,55, а время спекания несколько превышало время, при котором прекращается наблюдаемое изменение диэлектрической проницаемости. Это давало возможность убедиться в завершении процесса кристаллизации.

Зависимость скорости роста кристаллов от температуры нагрева описывается кривой с максимумом при определенной температуре [15, с. 84, 105]. Как было установлено в [11], при спекании СКМ указанного состава в диапазоне температуры  $800\text{—}970^\circ\text{C}$  материалом кристаллической фазы является кристобалит — кристаллическая модификация диоксида кремния. Его объемная доля становится максимальной при  $950^\circ\text{C}$ . Эта температура и была выбрана для эксперимента, т. к. скорость кристаллообразования близка к максимально возможной и процессы изменения структуры и свойств СКМ проявляются в большей степени, чем при других значениях температуры.

В изготовленных образцах определялось эффективное значение относительной диэлектрической проницаемости СКМ  $\epsilon$  по величине электрической емкости, которую измеряли на частоте 1 МГц при температуре  $25^\circ\text{C}$  в соответствии с ОСТ 110303–86 с соблюдением требуемых размеров и количества образцов для каждого значения продолжительности их спекания  $t$ . Измерение емкости выполнено измерителем Е7–12.

Результаты определения средних значений  $\epsilon$  с отклонениями  $\pm 0,01$  для различного времени спекания

Таблица 1  
Диэлектрическая проницаемость СКМ, полученного при различном времени спекания  $\tau$

$\tau$ , ч	0,5	1,0	2,0	3,5	4,5	5,0	6,0	6,5	7,0	7,4	7,8	8,2
$\epsilon$	7,92	8,30	8,21	7,90	7,77	7,75	7,72	7,71	7,70	7,70	7,70	7,70

приведены в табл. 1. Диапазон  $\tau=4,5—8,2$  ч дополняет диапазон времени, исследованный ранее в [11].

Из табл. 1 видно, что начиная примерно с семи часов спекания, диэлектрическая проницаемость в исследуемом стеклокерамическом композиционном диэлектрике перестает изменяться. Это время соответствует времени образования максимальной доли кристобалита в стекле диэлектрика  $\tau_m$ . При  $\tau > 7$  ч доли кристобалита и остаточного стекла, а также их диэлектрическая проницаемость остаются постоянными. Не изменяется также и диэлектрическая проницаемость наполнителя.

Полученные результаты первичного (измерительного) эксперимента использовались в качестве исходных данных при проведении дальнейших вычислений.

**Вторичный (вычислительный) эксперимент**

Для выполнения вычислений объемной доли кристаллов при разной длительности спекания использовалась формула, связывающая долю кристаллов со временем спекания и интенсивностью кристаллообразования [9]:

$$y_{\text{фс}} = y_{\text{фс max}} [1 - e^{-B(\tau - \Delta\tau)}], \tag{1}$$

- где  $y_{\text{фс}}$  — объемная доля кристаллов в стекле СКМ;
- $y_{\text{фс max}}$  — максимально возможная объемная доля кристаллов в стекле (при этом  $e^{-B(\tau - \Delta\tau)} = 0$ );
- $B$  — коэффициент, зависящий от скорости роста кристаллов и температуры спекания;
- $\tau$  — время от момента достижения максимальной температуры спекания до начала ее снижения;
- $\Delta\tau$  — отрезок времени от значения  $\tau=0$  до начала кристаллизации стекла.

В течение времени  $\Delta\tau$ , которое называют инкубационным периодом, образуются ядра или зародыши кристаллизации. Согласно [15, с. 10],  $\Delta\tau$  равно примерно 0,4 ч.

Формула (1) позволяет оценить зависимость коэффициента  $B$  от времени спекания  $\tau_m$ , при котором объемная доля кристаллов в стекле достигает максимального значения  $y_{\text{фс max}}$  по завершении кристаллообразования. С достаточно высокой степенью точности равенство

$$1 - e^{-B(\tau_m - \Delta\tau)} \approx 1, \tag{2}$$

полученное из (1) при  $\tau = \tau_m$ , выполняется, если величина отличия от единицы в (2) составляет 0,1%, что сопоставимо с отклонением значений  $\epsilon$  в табл. 1 от приведенных средних значений. При этом

$$e^{-B(\tau_m - \Delta\tau)} \approx 10^{-3}, \tag{3}$$

откуда следует, что

$$-B(\tau_m - \Delta\tau) \approx \ln(10^{-3}), \tag{4}$$

$$B \approx \frac{\ln(10^{-3})}{\tau_m - \Delta\tau} = \frac{6,9}{\tau_m - \Delta\tau} = \frac{6,9}{7 - 0,25} = 1,02. \tag{5}$$

В (5) значение  $\Delta\tau$  принято равным 0,25 вместо 0,4 ч, т. к. в нашем случае начало ядрообразования происходит на 0,15 ч раньше, чем достигается температура 950°C [9].

Найденное значение коэффициента  $B$  позволяет оценить с помощью формулы (1) объемную долю кристаллов в стекле СКМ  $y_{\text{фс}}$  для любой продолжительности спекания.

Значения  $y_{\text{фс}}$  позволяют определить значения объемных долей кристаллов в стеклокерамическом композите  $y_{\text{фк}}$ , используя их взаимосвязь:

$$y_{\text{фк}} = y_{\text{фс}} y_c, \tag{6}$$

где  $y_c$  — объемная доля стекла в составе композита.

Значение  $y_c$  для рассматриваемого диэлектрика, вычисленное с помощью известной формулы [16, с. 33], составляет 0,505. При вычислениях использовались массовые доли  $m_c = 0,45$ ,  $m_n = 0,55$  и значения плотности стекла  $\rho_c = 2,97 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и наполнителя  $\rho_n = 3,7 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [11].

С учетом (6) и (1), объемная доля кристобалита в диэлектрике составит

$$y_{\text{фк}} = y_{\text{фс max}} y_c [1 - e^{-B(\tau - \Delta\tau)}]. \tag{7}$$

Значение  $y_{\text{фс max}}$  в стекле композита, согласно [9, 11], составляет 0,50. Подставив в (7)  $y_{\text{фс max}} = 0,50$ ,  $y_c = 0,505$ ,  $B = 1,02$  и  $\Delta\tau = 0,25$  ч, получим формулу для вычисления  $y_{\text{фк}}$  при разных значениях  $\tau$ :

$$y_{\text{фк}} = 0,50 \cdot 0,505 [1 - e^{-1,02(\tau - 0,25)}]. \tag{8}$$

Значения  $y_{\text{фк}}$ , вычисленные с помощью (8), приведены в табл. 2 для выбранных из диапазона 0,5—8,25 ч значений  $\tau$ .

Таблица 2  
Объемные доли кристобалита в СКМ при разной длительности спекания

$\tau$ , ч	$y_{\text{фк}}$	$\tau$ , ч	$y_{\text{фк}}$	$\tau$ , ч	$y_{\text{фк}}$
0,50	0,057	3,50	0,243	6,00	0,252
1,00	0,135	4,00	0,247	6,50	0,252
1,50	0,182	4,50	0,249	7,00	0,252
2,00	0,210	5,00	0,250	7,50	0,252
2,50	0,227	5,50	0,251	8,00	0,252
3,00	0,237	5,75	0,252	8,25	0,252

**Обсуждение результатов**

Предложенный альтернативный способ количественной оценки доли кристаллов при разной длительности спекания одной из разновидностей диэлектрического СКМ — гетерофазной трехкомпонентной структуры с катализированным зарождением кристаллической фазы — относительно прост и свободен от ограничений, присущих существующим методам. Состав и свойства такой структуры определяются тугоплавким кристаллическим наполнителем и стекло-

образной и кристаллической фазами, которые зависят от температуры и длительности спекания.

Базовая формула, доступная для инженерных расчетов при разработке материала и в процессе производства изделий из него, позволяет по значениям измеренной диэлектрической проницаемости композита оценить как эффективность кристаллообразования при выбранной температуре спекания, так и объемные доли кристаллов при любой продолжительности синтеза материала. Знание же объемной доли кристаллов позволяет прогнозировать диэлектрические и другие технические параметры СКМ с разным соотношением исходных компонентов диэлектрика и с разным содержанием кристаллической фазы. Такое прогнозирование позволяет существенно сократить дорогостоящие и длительные эксперименты при разработке СКМ, выбрать оптимальный вариант прогнозируемой характеристики, особенно для габаритных изделий, время спекания которых увеличивают для сохранения их геометрии.

Примером улучшения свойств диэлектрика является повышение его прочности за счет выбора оптимального состава и реализации такого режима синтеза, при котором удачно сочетаются геометрически упорядоченные прочные кристаллы с менее упругим аморфным остаточным стеклом [15, с. 189—190]. При таком сочетании снижающие прочность трещины появляются только при высоких разрушающих нагрузках. Увеличению прочности способствует и введение в СКМ более прочного наполнителя, препятствующего передвижению разрушающих дислокаций [17, с. 9].

Метод количественной оценки доли кристаллов может использоваться и для материалов без наполнителя, изготавливаемых методами литья стекла или порошковой металлургии.

#### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Композиционные материалы / Под общ. ред. Л. Браутмана, Р. Крока. Том 3. Применение композиционных материалов в технике / Под ред. Б. Нотона.— М.: Машиностроение, 1978.

2. Shimada Y., Utsumi K., Nakayama M. Firing low temperature multilayer glass-ceramics substrate // IEEE transaction of components, hybrids and manufacturing technology.— 1983.— Vol. 6, N 4.— P. 382—386.

3. Лаймен Д. Главная тема конференции по электронным компонентам // Электроника.— 1983.— Т. 56, № 1.— С. 72—74.

4. Pat. 2172282A GB. Toughened glass-ceramics / G. Partridge, M. I. Budd.— 1986.

5. Дмитриев М. В. Композиционная радиостеклокерамика // Труды Одесского политехнического университета.— 1999.— Вып. 2 (8).— С. 209—211.

6. Дмитриев М. В. Стеклокерамические основания резисторов // Труды Одесского политехнического университета.— 1999.— Вып. 1 (7).— С. 89—91.

7. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И., Панова Е. Л. Стеклокерамические основания конденсаторов // Тр. 9-й Междунар. науч.-практич. конф. «СИЭТ-2008».— Одесса.— 2008.— Т. II.— С. 84.

8. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И., Панова Е. Л. Прогнозирование диэлектрических свойств некристаллизующейся моноармированной полиматричной стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2008.— № 5.— С. 58—62.

9. Дмитриев М. В., Еримичой И. Н., Панов Л. И. Оценка параметров моноармированной стеклокерамики со стеклокристаллической матрицей // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2009.— № 2.— С. 51—57.

10. Дмитриев М. В. Влияние концентрации компонентов и пор на диэлектрическую проницаемость стеклокерамики // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 1997.— № 4.— С. 34—39.

11. Дмитриев М. В. Влияние режимов спекания на параметры стеклокерамики с кристаллизуемым стеклом // Технология и конструирование в электронной аппаратуре.— 2000.— № 1.— С. 36—39.

12. А. с. 1782947 СССР. Стеклокерамический композиционный материал / Л. В. Буран, М. В. Дмитриев, В. Д. Лемза, Л. Н. Тартаковская.— 1992.— Бюл. № 3.

13. Пат. 34585 України. Спосіб виготовлення стеклокерамічного виробу / М. В. Дмитрієв, І. М. Єрмічой, Л. І. Панов.— 11.08.08.

14. Безбородов М. А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол.— Минск: Наука и техника, 1981.

15. Безбородов М. А. Стеклокристаллические материалы.— Минск: Наука и техника, 1982.

16. Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов.— Л.: Энергия, 1974.

17. Композиционные материалы / Под ред. В. В. Васильева и Ю. М. Тарнапольского.— М.: Машиностроение, 1990.

#### НОВЫЕ КНИГИ

**Симонов Б. М., Заводян А. В. Технологические основы микроэлектроники. Ч. 2 / Под ред. С. П. Тимошенко.— М.: МИЭТ, 2009.— 164 с.**

Вторая часть пособия включает сведения о технологиях создания селективно легируемых областей в полупроводнике, формирования рисунка в функциональных слоях СБИС, а также о требованиях к чистоте помещений и поверхностей полупроводников в субмикронной технологии. Представлены наиболее важные теоретические положения, раскрывающие сущность рассматриваемых процессов и направлений их развития.

Материал пособия может быть полезен студентам, аспирантам и специалистам, занятым в сфере микроэлектроники, в частности субмикронных технологий.

