

ПРИМЕНЕНИЯ ПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

План лекции

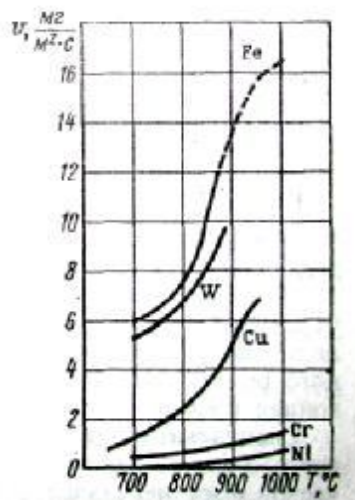
- 1.5.1 Металлы высокой проводимости и контактные материалы.
- 1.5.2 Сплавы высокого сопротивления.
- 1.5.3 Резистивные металлические плёнки.
- 1.5.4 Припой.

1.5.1 Металлы высокой проводимости и контактные материалы

К группе проводниковых материалов принято относить проводники с удельным электрическим сопротивлением в нормальных условиях не более $0,1 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$. Наиболее распространенными среди этих материалов являются медь и алюминий.

Преимущества меди, обеспечивающие её широкое применение в качестве проводникового материала, следующие:

- 1) малое удельное сопротивление (из всех металлов только серебро имеет несколько меньшее удельное сопротивление, чем медь);
- 2) достаточно высокая механическая прочность;
- 3) удовлетворительная в большинстве случаев стойкость к коррозии (даже в условиях повышенной влажности медь окисляется на воздухе значительно медленнее, чем, например, железо; интенсивное окисление меди происходит только при повышенных температурах (рис. 1.5.1);



- 4) хорошая обрабатываемость — медь прокатывается в листы, ленты и протягивается в проволоку, толщина которой может быть доведена до тысячных долей миллиметра;

- 5) относительная легкость пайки и сварки.

Медь применяют в электротехнике для изготовления проводов, кабелей, шин распределительных устройств, обмоток трансформаторов, электрических машин, токоведущих деталей приборов и аппаратов, анодов в гальваностегии и гальванопластике. Медные ленты используют в качестве экранов кабелей. Твердую медь употребляют в тех случаях, когда необходимо обеспечить особенно высокую механическую прочность, твердость и сопротивляемость истиранию, например, для изготовления изолированных проводов. Если же требуется хорошая гибкость и пластичность, а предел прочности на растяжение не имеет существенного значения, то предпочтительнее мягкая медь (например, для монтажных проводов и шнуров). Из специальных электровакуумных сортов меди изготавливают детали клистронов, магнетронов, аноды мощных генераторных ламп, выводы энергии приборов СВЧ, некоторые типы волноводов и резонаторов. Кроме того, медь используют для изготовления фольгированного гетинакса и применяют в микроэлектронике в виде осажденных на подложки пленок, играющих роль проводящих соединений между функциональными элементами схемы.

Несмотря на большой коэффициент линейного расширения по сравнению с коэффициентом расширения стекол, медь применяют для спаев со стеклами, поскольку она обладает рядом замечательных свойств: низким пределом текучести, мягкостью и высокой теплопроводностью. Для впаивания в стекла медному электроду придают специальную форму в виде тонкого рантика, благодаря чему такие спаи называют рантовыми.

Вторым по значению (после меди) проводниковым материалом является алюминий — металл серебристо-белого цвета, важнейший из так называемых легких металлов. Удельное сопротивление алюминия в 1,6 раза больше удельного сопротивления меди, но алюминий в 3,5 раза легче меди. Благодаря малой плотности обеспечивается большая проводимость на единицу массы, т. е. при одинаковом сопротивлении и одинаковой длине алюминиевые провода в два раза легче медных несмотря на большее поперечное сечение. К тому же по сравнению с медью алюминий намного больше распространен в природе и характеризуется меньшей стоимостью. Отмеченные обстоятельства обуславливают широкое применение алюминия в электротехнике.

Пленки алюминия широко используют в интегральных микросхемах в качестве контактов и межсоединений. Последние обеспечивают связь между отдельными элементами схемы и внешние присоединения. Нанесение пленок на кремниевые пластинки обычно производят методом испарения и конденсации в вакууме. Требуемый рисунок межсоединений создается с помощью фотолитографии. Преимущества алюминия как контактного материала состоит в том, что этот материал легко напыляется, обладает хорошей адгезией к кремнию и плёночной изоляции из SiO_2 , широко используемой в полупроводниковых интегральных схемах, обеспечивает хорошее разрешение при фотолитографии. К тому же алюминий образует хорошие омические контакты с кремнием.

Недостатком алюминия является значительная подверженность электромиграции, что приводит к увеличению сопротивления или даже разрыву межсоединения, также у алюминия низкая механическая прочность. Отожженный алюминий в три раза менее прочен на разрыв, чем отожженная медь.

К контактными металлам относятся наиболее химически стойкие металлы: золото, серебро, платина, палладий. Они встречаются в природе в виде самородков и в различных рудах. В результате металлургической, химической и электролитической переработки удается получить металлы очень высокой чистоты:

золото — 99,998%; серебро — 99,999%;
платина — 99,9998%; палладий — 99,94%.

Золото — блестящий металл желтого цвета, обладающий высокой пластичностью. В электронной технике золото используют как контактный материал, материал для коррозионно-устойчивых покрытий резонаторов, внутренних поверхностей волноводов. Существенным преимуществом золота как контактного материала является его стойкость против образования сернистых и окисных пленок в атмосферных условиях как при комнатной температуре, так и при нагревании. Тонкие пленки золота применяются в качестве полупрозрачных электродов в фоторезисторах и полупроводниковых фотоэлементах, а также в качестве межсоединений и контактных площадок в плёночных микросхемах. В последнем случае из-за плохой адгезии к диэлектрическим подложкам плёнки золота наносят обычно с адгезионным подслоем (чаще всего хрома). В контактах золота с

алюминием происходит постепенное образование ряда интерметаллических соединений, обладающих повышенным удельным сопротивлением и хрупкостью. Поэтому контакты тонких плёнок золота и алюминия ненадёжны.

Ещё одним представителем контактных материалов является серебро. Серебро – белый блестящий металл, стойкий к окислению при нормальной температуре, от других металлов отличается наименьшим удельным сопротивлением. Серебро является более прочным материалом, чем золото.

Серебро применяется в широкой номенклатуре контактов в аппаратуре разных мощностей. Высокие значения удельных теплоемкости, теплопроводности и электрической проводимости серебра обеспечивают по сравнению с другими металлами наименьший нагрев контактов и быстрый отвод теплоты от контактных точек. Серебро применяют также для непосредственного нанесения на диэлектрики, в качестве электродов, в производстве керамических и слюдяных конденсаторов. Для этого применяют метод вжигания или испарения в вакууме. Серебром покрывают внутренние поверхности волноводов для получения слоя высокой проводимости. С этой же целью серебрению подвергают проводники высокочастотных катушек.

Недостатком серебра является склонность к миграции внутрь диэлектрика, на который оно нанесено, в условиях высокой влажности, а также при высоких температурах окружающей среды. По сравнению с другими благородными металлами серебро обладает пониженной химической стойкостью. В частности, серебро обладает склонностью к образованию непроводящих темных пленок сульфида Ag_2S в результате взаимодействия с сероводородом, следы которого всегда присутствуют в атмосфере. Наличие влаги ускоряет протекание реакции. Поэтому серебряные контакты не рекомендуется применять по соседству с резиной, эбонитом и другими материалами, содержащими серу. Серебро хорошо паяется обычными припоями. Широкое применение серебра сдерживается его большим природным дефицитом.

К контактным материалам также относят и платину. Платина – белый металл, практически не соединяющийся с кислородом и весьма стойкий к химическим реагентам. Платина прекрасно поддается механической обработке, вытягивается в очень тонкие нити и ленты. В отличие от серебра

платина не образует сернистых пленок при взаимодействии с атмосферой, что обеспечивает платиновым контактам стабильное переходное сопротивление. Она практически не растворяет водород, пропуская его через себя в нагретом состоянии. После отжига в водороде платина сохраняет свои свойства. Однако при прокаливании в углеродосодержащей среде платина науглероживается и становится хрупкой.

Платину применяют для изготовления термопар, рассчитанных на рабочие температуры до 1600 С. Особо тонкие нити из платины диаметром около 0,001 мм для подвесок подвижных систем в электрометрах и других чувствительных приборах получают многократным волочением биметаллической проволоки платина - серебро с последующим растворением наружного слоя серебра в азотной кислоте (на платину азотная кислота не действует).

Вследствие малой твердости платина редко используется для контактов в чистом виде, но служит основой для некоторых контактных сплавов. Наиболее распространенными являются сплавы платины с иридием; они не окисляются, имеют высокую твердость, малый механический износ, допускают большую частоту включений, однако дороги и применяются в тех случаях, когда необходимо обеспечить высокую надежность контактов.

Палладий по ряду свойств близок к платине и часто служит ее заменителем, так как дешевле ее в 4–5 раз. Использование палладия в электровакуумной технике обусловлено его способностью интенсивно поглощать водород.

Последний в отличие от других газов диффундирует в палладий при сравнительно низких температурах (150–300°C) и избыточном давлении 0,015 – 0,1 МПа, а затем вновь выделяется в чистом виде при нагревании палладия в вакууме до температур 350–500°C. Твердый палладий поглощает более чем 850-кратный объем водорода по отношению к собственному объему. Выделенным из палладия чистым водородом наполняют некоторые типы газоразрядных приборов. Палладий и его сплавы с серебром и медью применяют в качестве контактных материалов. В отожженном состоянии палладий обладает весьма хорошими механическими свойствами: предел прочности при растяжении – порядка 200 МПа, относительное удлинение при разрыве – до 40%.

1.5.2 Сплавы высокого сопротивления

При изготовлении реостатов и нагревательных элементов используют сплавы с высоким удельным сопротивлением. Сплавами высокого сопротивления называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее $0,3 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$. Их применяют при изготовлении электроизмерительных приборов, образцовых резисторов, реостатов и электронагревательных устройств. При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α а также малая термо-э.д.с. относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°C . Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе - манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Манганин – основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра $0,02 \text{ мм}$. Из манганина изготавливают также ленту толщиной $0,01 - 1 \text{ мм}$ и шириной $10 - 300 \text{ мм}$.

Для получения малого α и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке – отжигу при $350 - 550^\circ\text{C}$ в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

Константан – сплав меди и никеля. Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α для сплавов $\text{Cu} - \text{Ni}$. Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение α константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает $400-450^\circ\text{C}$.

При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка окисла, которая обладает

электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную плёнку окисла, требуется быстрый (не более 3с) нагрев проволоки до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо – э.д.с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э.д.с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах.

Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1 x 1,0 мм и более.

Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

Скорость окисления металлов в значительной степени зависит от свойств образующегося окисла. Если окисел летуч, то он удаляется с поверхности металла и не может защитить оставшийся металл от дальнейшего окисления. Так, окислы вольфрама и молибдена легко улетучиваются, а потому эти металлы не могут эксплуатироваться в накаливаемом состоянии при доступе кислорода. Если же окисел металла не летуч, то он образует слой на поверхности металла.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и

расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и происходит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении быстро нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее чем в случае непрерывного режима нагрева (температура нагрева одна и та же в обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в 20-30 раз).

Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твёрдую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

1.5.3 Резистивные металлические плёнки

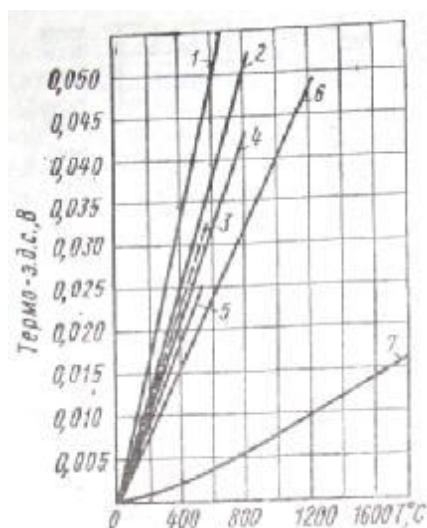
Окисные пленки на поверхности нихрома имеют небольшие и стабильные в широком интервале температур контактные сопротивления даже при малых контактных усилиях. Благодаря этому тонкая пластичная нихромовая проволока используется для изготовления миниатюрных высокоомных переменных резисторов с хорошими техническими характеристиками.

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, получаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Поэтому состав конденсата зависит от многих технологических факторов: скорости осаждения, температуры и материала подложки, давления остаточных паров в камере и др.

Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R_{\square} = 50 - 300 \text{ Ом}$ и α_r , изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10$ до $+2 \cdot 10 \text{ К}$. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

Сплавы для термопар. Хотя многие неметаллические материалы (в первую очередь полупроводники) имеют большие потенциальные возможности для успешного применения в термоэлектрической термометрии, технология их изготовления является недостаточно совершенной. Поэтому подавляющее большинство термопар изготавливают из металлических компонентов. Наиболее часто применяют следующие сплавы: 1) копель (56% Cu и 44% Ni); 2) алюмель (95% Ni, остальные – Al, Si и Mn); 3) хромель (90% Ni и 10% Cr); 4) платинородий (90% Pt и 10% Rh).

На рис. 1.5.2 приведены зависимости термо - э.д.с. от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребительных термопар.



Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термо-э. д. с. Однако это не лимитирует точности измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.

Термопары можно применять для измерения следующих температур: платинородий – платина до 1600 С; медь – константан и медь – копель до 350°С; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600°С;

хромель – алюмель до $900 - 1000^{\circ}\text{C}$. Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-э.д.с. при данной разности температур имеет термопара хромель – копель. Знак термо-э.д.с. у приведенных на рис. 1.4.6 термопар таков, что в холодном спае ток направлен от первого названного в паре материала ко второму (т. е. от хромеля к копелю, от меди к константану и т. д.), а в горячем спае – в обратном направлении.

Большинство термопар устойчиво работает лишь в окислительной среде. В процессе длительной эксплуатации может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-э. д, с. Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-э. д. с. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

1.5.4 Припой

Сплавы, применяемые при пайке металлов, называют припоями. Пайку осуществляют или с целью создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припой принято делить на две группы – мягкие и твердые. К мягким относятся припои с температурой плавления до 300°C, к твердым – выше 300°C. Кроме того, припои существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16 – 100 МПа, твердые – 100 – 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спая, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя.

В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими припоями являются оловянно-свинцовые сплавы (ПОС) с содержанием олова от 10 (ПОС -10) до 90% (ПОС-90), остальное свинец. Проводимость таких припоев составляет 9-15% проводимости чистой меди, а $\alpha = (26 \text{ } 27) \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega \cdot \text{м}$. Большое количество оловянносвинцовых припоев содержит небольшой процент сурьмы (например, от ПОС-61-05 до ПОС-8-3, остальное свинец).

Наиболее распространёнными твёрдыми припоями являются медноцинковые и серебряные с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надёжной пайки называют флюсами. Они должны: 1) растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов; 2) защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления; 3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя; 4) улучшать растекаемость припоя и смачиваемость им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп.

Активные, или кислотные, флюсы готовят на основе активных веществ – соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно, высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти

флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков.

При монтажной пайке электрорадиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

Бескислотными флюсами называют канифоль и флюсы, приготовляемые на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина).

Активированные флюсы готовят на основе канифоли с добавкой активизаторов – небольших количеств солянокислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

Антикоррозийные флюсы получают на основе фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей, а также на основе органических кислот. Остатки флюсов не вызывают коррозии.

Вопросы для самопроверки

1. Каковы критерии деления проводниковых материалов на низкоомные и высокоомные?
2. Каковы преимущества меди как проводникового материала?
3. Каково место алюминия в интегральных микросхемах?
4. Назовите свойства металлов, необходимые для их применения в качестве контактных материалов?
5. Назовите металлы и сплавы, применяемые для изготовления элементов высокого сопротивления?
6. Каково основное практическое применение сплавов высокого сопротивления?
7. Каковы назначение и свойства припоев?
8. Назовите основные типы припоев.
9. Каковы назначение и свойства флюсов?
10. Назовите на какие группы подразделяются флюсы?