

Тема 1. Электрорадиоматериалы радиоэлектронных средств

Лекция 2. Проводниковые материалы. Металлы

Вопросы:

- 2.1 Классификация и основные свойства проводников.
- 2.2 Металлы высокой проводимости. Сплавы высокого сопротивления
- 2.3 Неметаллические проводниковые материалы.
- 2.4 Основные металлы и сплавы, используемые в интегральных микросхемах

Литература

1. Петров К.С. Радиоматериалы и радиокомпоненты.

2.1 Классификация и основные свойства проводников

Основными из применяемых в электротехнике твердых материалов являются металлы и их сплавы. По удельному электрическому сопротивлению ρ металлические проводниковые материалы можно разделить на две группы:

- материалы высокой проводимости, у которых при нормальной температуре $\rho < 0,05 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$;
- металлы и сплавы с высоким сопротивлением, имеющие при тех же условиях $\rho > 0,03 \text{ мкОм} \cdot \text{м}$.

Особую группу составляют криопроводники и сверхпроводники, которые обладают ничтожно малым удельным электрическим сопротивлением при температурах, близких к нулю.

К электрическим характеристикам проводниковых материалов можно отнести

- *удельное сопротивление* ρ или обратную величину – удельную проводимость $\sigma = 1/\rho$;

$$\sigma = qNb. \quad (2.1)$$

Здесь q - заряд частицы; N - число находящихся в единице объема вещества носителей заряда [м^{-3}]; b - коэффициент пропорциональности, называемый

подвижностью частицы и связывающий между собой направленную скорость частицы u и напряженность электрического поля E . Измеряется данный показатель на практике в $[м^2/(В \cdot с)]$;

- контактную разность потенциалов
- термоэлектродвижущую силу (термоЭДС);
- работу выхода электронов из металла.

По своему строению металлические проводники представляют собой вещества поликристаллического строения, т.е. они состоят из множества мелких кристаллов. В связи с этим удельное сопротивление проводников ρ зависит от сопротивления, обусловленного тепловыми колебаниями решетки $\rho_{тепл}$, и удельного сопротивления, вызванного наличием дефектов в кристаллической решетке $\rho_{ост}$:

$$\rho = \rho_{тепл} + \rho_{ост}. \quad (2.2)$$

Характерная зависимость удельного сопротивления от температуры приведена на рисунке 2.1. При температурах, превышающих температуру Дебая Θ , которая для металлов составляет 400..800 градусов Цельсия, удельное сопротивление возрастает линейно и обусловлено в основном усилением тепловых колебаний решетки. В области низких (криогенных) температур удельное сопротивление почти не зависит от температуры и определяется только сопротивлением, обусловленным наличием дефектов в кристаллической решетке $\rho_{ост}$.

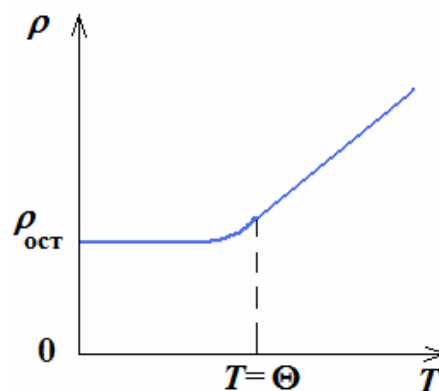


Рисунок 2.1 – Зависимость удельного сопротивления ρ от температуры

Изменение удельного сопротивления металлических проводников с температурой принято характеризовать **температурным коэффициентом удельного сопротивления $TK\rho$ или α_ρ** (K^{-1}). Если температура изменяется

в узких пределах, то пользуются средним температурным коэффициентом удельного сопротивления:

$$\alpha_{\rho} = \frac{\rho_1 - \rho_0}{\rho_0(T_1 - T_0)}, \quad (2.3)$$

где ρ_0 - удельное сопротивление при температуре T_0 , принятой за начальную; ρ_1 - удельное сопротивление при температуре T_1 .

Для металлов α_{ρ} составляет $4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а для сплавов значительно меньше $10^{-4} \dots 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

К металлическим проводниковым материалам предъявляются требования:

- высокой электропроводности;
- механической прочности;
- пластичности (тонкие провода, фольга);
- стойкости против окисления.

Металлы классифицируются по электрическим характеристикам, в качестве которых используются удельное сопротивление ρ и проводимость

Основной характеристикой, определяющей механическую прочность проводников, является **предел прочности при растяжении** (σ_p).

Характеристикой, определяющей пластичность, может быть **относительное удлинение материала при растяжении**.

Примеси, растворимые в металле, заметно увеличивают его удельное сопротивление, т.е. уменьшают его электропроводность (очищают от серы, фосфора, азота, кислорода и других примесей до сотых долей процента).

Для увеличения удельного сопротивления ρ проводников применяют сплавы нескольких металлов.

2.2 Металлы высокой проводимости. Сплавы высокого сопротивления

Металлы и сплавы высокой проводимости должны иметь высокую прочность, пластичность, коррозионную стойкость, хорошо свариваться и подвергаться пайке. В радиоэлектронике большое применение находят цветные металлы:

- алюминий и его сплавы (в основном как конструкционные материалы);
- медь и её сплавы (латунь – сплав с цинком; бронзы – сплавы с алюминием, бериллием, фтором). Используются и как конструкционные материалы и как материалы для создания электрорадиоэлементов;
- цинк – самостоятельно не применяется, а используется как основной компонент или как покрытие для стальных изделий;
- благородные металлы золото, серебро, платина, палладий – используются в основном для покрытия контактных устройств, где требуется высокая проводимость и надежность контакта;
- олово и свинец – составные части припоев. Олово используется для покрытия металлов, свинец – в качестве оболочки кабелей;
- ртуть – для создания катодов, для ртутных контактов;
- все остальные металлы, как правило, используются в виде компонентов различных сплавов, придающих им особые свойства.

Рассмотрим более подробно используемые цветные металлы и их состав.

Медь – температура плавления равна 1083°C . Характеризуется

- высокой пластичностью;
- высокой электропроводностью;
- высокой механической прочностью.

Применяется:

Для изготовления проводниковых изделий применяют медь марок М0 и М1.

М0 – кислорода не более 0,02%; примеси – более 0,05%;

М1 – кислорода не более 0,05%; примеси – более 0,1%;

$TK\rho=0,004\ 1/^{\circ}\text{C}$ – для всех марок меди.

Для проводов очень малого диаметра (0,01мм), предназначенных для работы при высоких температурах применяют проволоку из бескислородной меди (марка М00), содержание примесей более 0,01%.

Медь получают путем переработки сульфитных руд. При изготовлении проволоки болванки (80-90 кг) подвергают горячей прокатке в катанку диаметром 6,5-7,2 мм, которую затем протягивают без подогрева до нужного диаметра.

Алюминий – температура плавления равна 658°C . Характеризуется

- высокой электропроводностью;
- доступностью;
- стойкостью к атмосферной коррозии.

Проводниковый алюминий выпускается тринадцати марок с различной степенью чистоты.

Применяется:

Проволоку для проводов изготавливают из алюминия с примесями более 0,05% (марка АЕ). Из алюминия с примесями более 0,005-0,05% изготавливают электроды электромагнитных конденсаторов, фольгу.

Проволоку выпускают диаметром 0,08-10 мм;

TK_{ρ} для всех марок алюминия равно $0,00423\text{ }1/\text{C}^{\circ}$.

Серебро – температура плавления равна 960°C .

Окисление серебра начинается с температуры 200°C . Характеризуется

- наивысшей электропроводностью;
- высокой теплопроводностью;
- стойкостью к окислению;
- механические характеристики близки к меди.

Применяется:

Для выполнения слабо нарушаемых контактов, обкладок конденсаторов, припоя, защитных слоев на медных жилах.

Различают две марки серебра по чистоте. Сr999,9 и Сr999 (цифры обозначают количество чистых долей серебра на 1000 объема).

Золото – температура плавления равна 1063° . Характеризуется тем, что

- не окисляется даже при высоких температурах;
- имеет высокую пластичность;

- позволяет получать проволоку диаметром до 0,01мм, фольгу толщиной до 0,005 мм.

Выпускается двух марок: Зл 999,9, Зл 999.

Применяется:

- для выполнения контактных покрытий;
- для коммутации малых токов в микросхемах;
- для покрытия стенок волноводов и резисторов СВЧ.

По электро- и теплопроводности уступает серебру и меди, по механическим и технологическим свойствам близко к алюминию. Не растворяется в серной, азотной кислотах и щелочах.

Хром – температура плавления равна 1903⁰С.

Применяется:

- тонкопленочные микроэлектронные схемы. Хорошая адгезия;
- тонкопленочные резисторы.

Железо:

- высокая механическая прочность;
- высокое удельное сопротивление (даже для чистого железа ρ составляет порядка 0,1 мкОм м);
- малая коррозионная стойкость.

Бронза:

- медь и олово – оловянная бронза;
- медь и алюминий – алюминиевая бронза;
- медь и бериллий – бериллиевая бронза

Марки бронзы:

Бр 010 - 10% олова;

БрОФ 6,5 –0,15 - 6-7% олова и 0,15% фосфора;

Бр А7 - 6-8% алюминия;

БрБ2 – 2-2,2% бериллия и 0,2-0,5% никеля.

Применяется:

токопроводящие пружины, проволока, контактные части.

В отношении электропроводности, бронза уступает меди, но превосходит ее по механической прочности, упругости, коррозионной стойкости.

Латунь: медь и цинк (наибольшее содержание цинка может составлять 45%).

Марки латуни:

Л62 - 60-63% меди + 40-37% цинка;

Л80 - 79-81% меди + 21-19% цинка.

Применение:

Зажимы, контакты, прижимные детали.

Сплавы высокого сопротивления

1. Манганин : Cu=85%, Mn=12%, Ni=3%;

$$\rho = 0,42 \div 0,48 \text{ мкОм} \cdot \text{м};$$

$$TK\rho = 6 - 50 \cdot 10^{-6} K^{-1}.$$

Может вытягиваться в проволоку диаметром до 0,02 мм.

Применяется:

Для изготовления датчиков гидростатического давления (R манганиевой проволоки линейно возрастает с ростом давления от 0 до 1 ГПа).

2. Константан: Cu=60%, Ni=40%.

$$\rho = 0,48 \div 0,52 \text{ нкОм};$$

$$TK\rho = 5 \div 25 \cdot 10^{-6} K^{-1} \text{ - этим объясняется название.}$$

Применяется:

Для изготовления реостатов, электронагревательных элементов.

Сплавы высокого сопротивления на основе *Fe* применяют, в основном, для электронагревательных приборов.

Контактные материалы подразделяются на разрывные, скользящие и неподвижные. Поскольку качество зажимного (неподвижного) контакта определяется способностью материала к пластической деформации, то контактные поверхности покрываются мягким коррозионно-стойким металлом: оловом, серебром, кадмием и др.

Для размыкающих контактов предъявляются требования устойчивости к коррозии, стойкости к свариванию и действию электрической эрозии, стойкости к действию сжимающих и ударных нагрузок, высокие проводимость и теплофизические свойства. Все это определяет выбор материалов: чистые ту-

гоплавкие металлы (вольфрам, молибден), а также благородные металлы (платина, золото, серебро) и их сплавы.

Для скользящих контактов выдвигаются требования высокой стойкости к истирающим нагрузкам. В связи с этим применяются бронза и латунь.

2.3 Неметаллические проводниковые материалы

Твердые неметаллические материалы – это материалы на основе углерода, называемые электроугольные изделия.

Сырье для их изготовления – сажа, графит или антрацит. В качестве связки используют каменноугольную смолу или жидкое стекло.

Угольные заготовки проходят процесс обжига при температуре до 2200°C .

Угольные электроды – для работы при высоких температурах (температура обжига до 3000°C);

$TK\rho$ - отрицательный.

Щетки - для образования скользящего контакта.

Размеры от 4×4 до $35\times 35\text{ мм}^2$, высота 12-70 мм.

Различают щетки:

- Т и УТ – угольно-графитные;
- Г – графитные;
- ЭГ - электрографитированные;
- М и МГ – меднографитные.

Угольные порошки (изготавливают из антрацита). Применяют для микрофонов. Удельное электрическое сопротивление ρ зависит от крупности зерен, режима обжига, плотности засыпки.

Выпускают двух типов:

- мелкозернистые (проходящие через сито с 52 отверстиями на 1 см^2);
- крупнозернистые (проходящие через сито с 45 отверстиями на 1 см^2).

ρ мелкозернистого порошка 0,4 Ом м.

Порошки не должны слеживаться с течением времени и сжиматься с ростом температуры.

Непроволочные резисторы – природный графит, сажа, кирипический углерод, бороуглеродистые пленки.

2.4 Основные металлы и сплавы, используемые в интегральных микросхемах.

В настоящее время широкое применение нашли интегральные схемы, выполняемые на основе полупроводников и пленок.

Гибридные интегральные структуры (ГИС) широко применяются в высокочастотных и сверхвысокочастотных изделиях электронной техники; для создания высокопрецизионных тонкопленочных резисторов (в том числе терморезисторов с высоким температурным коэффициентом сопротивления); в качестве подложек с токопроводящими дорожками для гибридных интегральных схем. Данные схемы могут включать в себя комбинации различных элементов: омические (проводники, сопротивления, контактные площадки); реактивные (индуктивности, полосковые фильтры, согласователи); комбинированные аттенюаторы; резонаторы; металлизированные переходные отверстия.

Технология производства ГИС основана на применении вакуумного (магнетронного) напыления различных металлов на диэлектрическую подложку с последующим формированием методами фотолитографии, гальванического осаждения и химического травления проводящих структур заданной конфигурации. При этом учитываются требования сборочных техноло-

гий, таких как посадка кристаллов на эвтектику, термокомпрессионная сварка, пайка различными припоями, защита от внешней среды и другие.

В качестве материалов *проводящих слоев* используется медь (Cu), никель (Ni), алюминий (Al), золото (Au), платина (Pt).

В качестве *резистивных слоев* применяются никель / хром (Ni / Cr), а также резистивные сплавы: РС 3710 кремний / хром / никель (Si – 53% / Cr – 37% / Ni – 10%); РС 2005 кремний / титан / церий (Si – 75% / Ti – 20% / Ce – 5%); РС 1004 кремний / никель / железо (Si – 85% / Ni – 10% / Fe – 5%).

Для создания *барьерных слоев* применяются титан (Ti); никель (Ni).

Адгезионные слои образуются путем применения хрома (Cr); титана (Ti); ванадия (V); никеля / хрома (Ni / Cr).

Однако при уменьшении размеров возникли проблемы термодинамической несовместимости данного металла с двуокисью кремния. Требовался металл с более высокой проводимостью.

Для формирования в интегральных схемах проводящих слоев, пригодных в технологии приборов высокого уровня интеграции по методу нанотехнологии, применяются различные варианты метода химического осаждения из газовой фазы с использованием летучих металлоорганических соединений: импульсный MOCVD, CVD с УФ стимуляцией и атомное послойное нанесение (ALD). В настоящее время получены как металлические пленки и покрытия из иридия Ir, рутения Ru, меди Cu, золота Au, так и наночастицы золота Au и меди Cu. В качестве исходных соединений для осаждения металлических слоев рутения, иридия и меди были использованы летучие комплексы металлов с бета-дикетонатными производными, для осаждения пленок и наночастиц золота – карбоксилаты и салицилальдиминаты диметилзолота. Кроме того, канадскими учеными предложен процесс формирования нанонитей и их плазменной обработки, показанный на рисунке 2.2. На кремниевую подложку наносится ряд тонких (до 15 нанометров в поперечном сечении) линий из полимера PS-P2VP, которые образовались в процессе самосборки (рисунки 2.2,а-с). Далее путем химической металлизации доменов по-

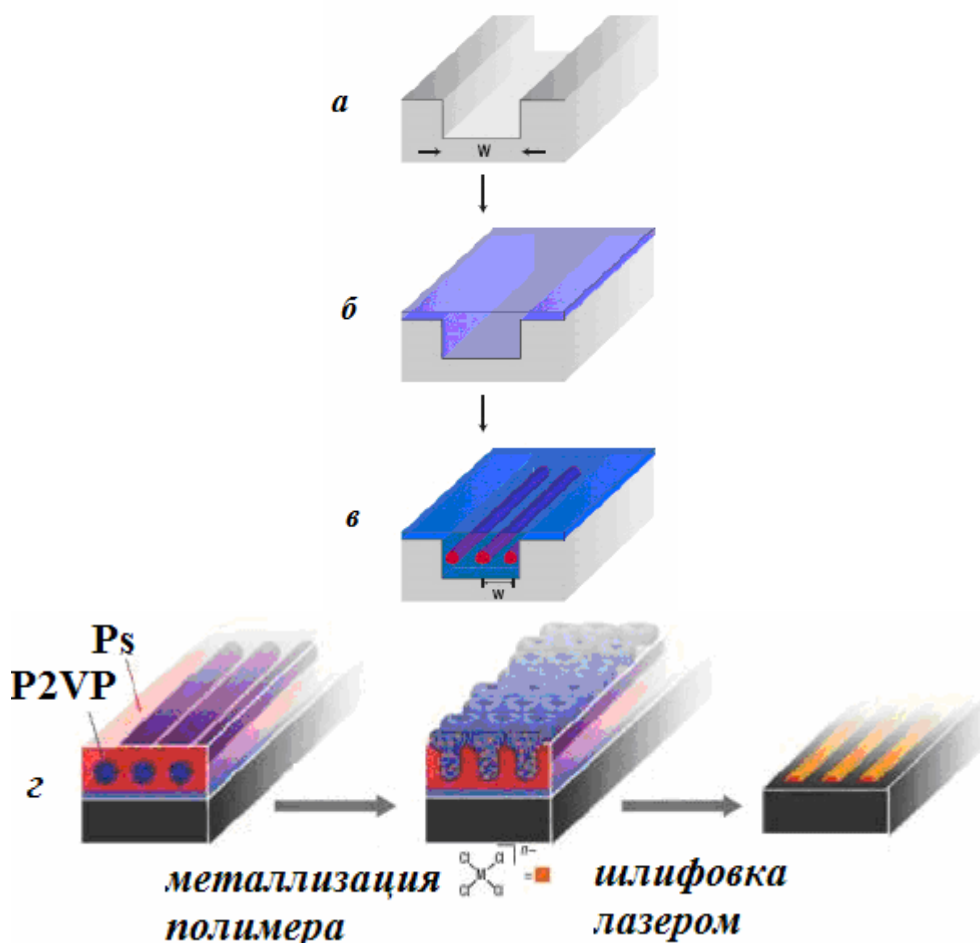


Рисунок 2.1 – Формирование нанонитей и плазменная обработка

лимера после добавления кислоты формируются домены нанонитей, как показано на рисунке 2.2,г. После удаления с помощью плазменной обработки полимера нанонити сформированы цельной наноструктурой на поверхности кремния. Матрица нанопроводников при такой технологии имеет ширину всего 10 нанометров, что делает ее пригодной для микроэлектронных элементов. В настоящее время получены матрицы нанонитей из платины, золота и палладия. Возможно распространение данной технологии и на магнитные сплавы.