

Н.М.БОБКОВА, д-р техн.наук,  
Г.Е.РАЧКОВСКАЯ, канд.техн.наук,  
А.Г.СМОЛОНСКАЯ (БТИ)

## ЛЕГКОПЛАВКИЕ СТЕКЛА ДЛЯ ФОЛЬГОВЫХ РЕЗИСТОРОВ

В электронной технике особый интерес вызывают легкоплавкие стекла и стеклоцементы с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР)  $120-140 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  и низкой температурой спаивания ( $450^\circ\text{C}$ ), которые перспективно использовать для производства фольговых резисторов, в частности, из нихромовых и никельмолибденовых сплавов. Основное назначение стеклоцемента в фольговом резисторе — одновременно выполнять роль подложки и диэлектрика, изолирующего нихромовую разводку. В связи с этим к материалу предъявляется ряд требований, основными из которых являются: согласованность стекла и нихромовой (никель-молибденовой) фольги по ТКЛР в пределах  $120-140 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  в интервале температур  $20-200^\circ\text{C}$ ; температура спаивания не выше  $450^\circ\text{C}$ ; удельное объемное электро-сопротивление  $10^{13}$  Ом·см; химическая устойчивость стекла к травильному реагенту.

Разработка стекол и стеклоцементов производственного назначения осуществлялась нами в четырехкомпонентной системе  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{SiO}_2$ , выбор которой обоснован высокими значениями ТКЛР свинцово-теллуридных стекол, низкой температурой их оплавления и высокими диэлектрическими характеристиками [1, 2].

Синтез стекол проводился в электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре варки  $900-950^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 15–20 мин. В качестве сырьевых материалов использовались кварцевый песок, борная кислота, оксид теллура и сурик. Стекла варились в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л.

Синтезированные стекла прозрачные, от светло-желтого до янтарного цвета (в зависимости от содержания оксида свинца).



Изучение опытных стекол показало, что все они характеризуются устойчивостью стеклообразного состояния и относятся к некристаллизующимся. В их составах содержатся два классических стеклообразователя  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  и оксиды теллура и свинца, которые также могут выполнять роль стеклообразователей. Благодаря легкоплавности оксидов свинца и теллура, а также флюсующему действию борного ангидрида процесс стеклообразования протекает очень легко, при низких температурах и в течение непродолжительного времени.

Температура начала размягчения опытных стекол находится в пределах  $280\text{--}370^\circ\text{C}$ , ТКЛР равен  $116\text{--}162 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . На кривых зависимости температуры начала размягчения и ТКЛР стекол от содержания в их составах  $\text{PbO}$  имеются изломы, соответствующие концентрации  $\text{PbO}$   $30\text{--}35$  мол.дол.% в зависимости от содержания  $\text{SiO}_2$  (рис. 1,2).

При эквимолекулярной замене  $\text{TeO}_2$  оксидом свинца кривые зависимости "состав—свойство" проходят через экстремумы. Температура начала размягчения и ТКЛР в экстремальных точках соответственно равны  $280\text{--}315^\circ\text{C}$  и  $140\text{--}162 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . Рост содержания  $\text{SiO}_2$  сдвигает точки в область пониженной концентрации  $\text{PbO}$ .

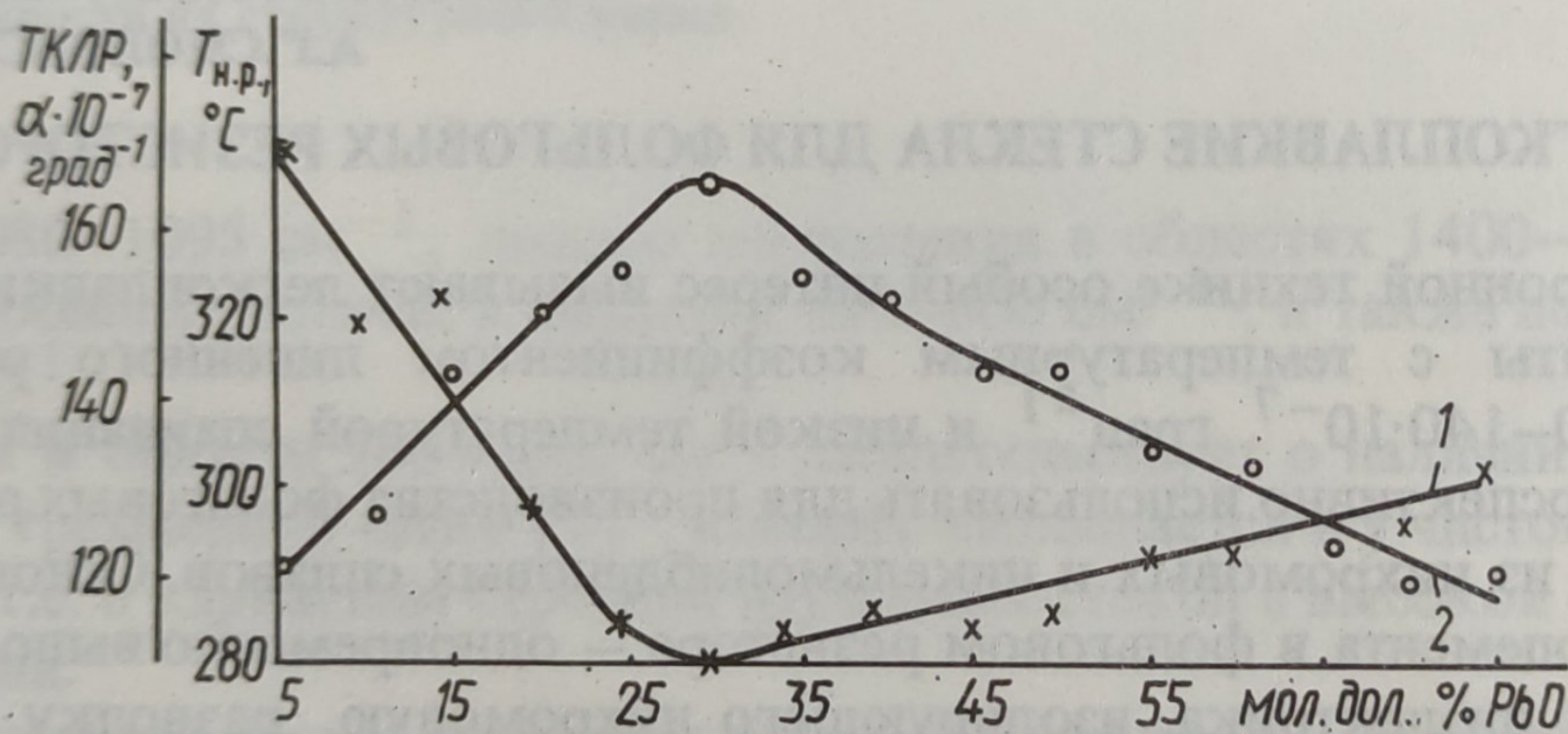


Рис. 1. Зависимость свойств стекол от концентрации  $\text{PbO}$  ( $\text{SiO}_2 = \text{const} = 10$  мол.дол. %): 1 — температура начала размягчения; 2 — ТКЛР.

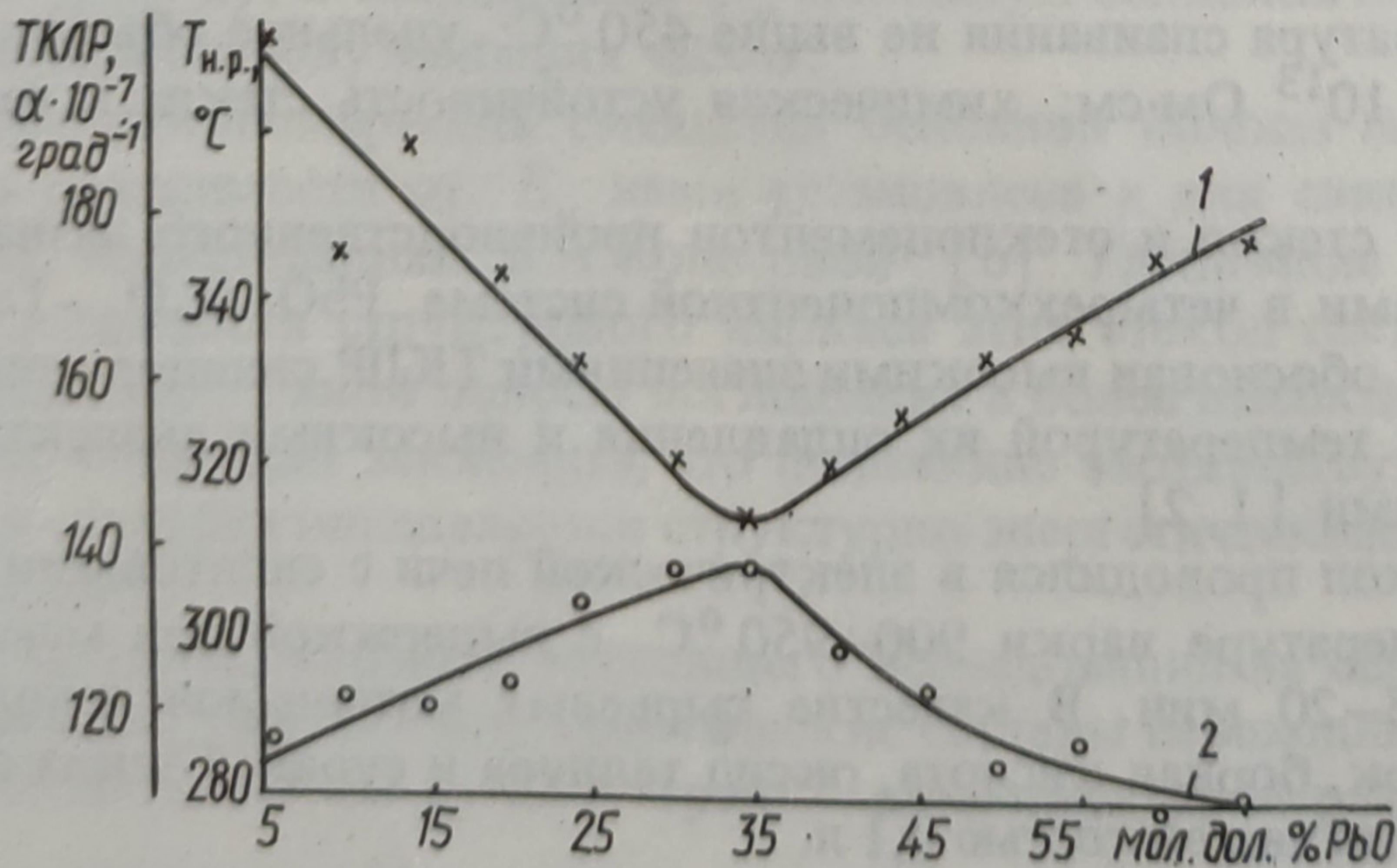


Рис. 2. Зависимость свойств стекол от концентрации  $\text{PbO}$  ( $\text{SiO}_2 = \text{const} = 20$  мол.дол. %). Обозначения см. на рис. 1.



Излом на кривых зависимости свойств от содержания PbO связан, по-видимому, с изменением координационного состояния ионов свинца. Известно [3, 4], что последние присутствуют в стекле в двухвалентном состоянии и при малых концентрациях PbO имеют октаэдрическую координацию. При высоких концентрациях PbO происходит изменение координационного состояния ионов свинца до октаэдрического. Четырехкоординированные ионы свинца принимают участие в построении структурной сетки стекла, выполняя роль стеклообразователя. Концентрационный порог, выше которого проявляется действие ионов свинца как стеклообразователей, колеблется от 20 до 50 мол.дол.%.

Сопоставляя результаты наших исследований с литературными данными, можно предположить, что изменение координационного состояния ионов свинца в опытных стеклах происходит при концентрации PbO 30–35 мол.дол.%. Этим обусловлен излом на кривых зависимости "состав–свойство" в пределах указанных концентраций PbO .

Исследование химической устойчивости опытных стекол к травильному реагенту, в качестве которого использовался раствор надсернистого аммония, серной кислоты и алюмокалиевых квасцов, показало, что наибольшей химической устойчивостью к указанному реагенту обладают малосвинцовистые стекла.

На основании результатов изучения физико-химических свойств стекол выбраны оптимальные составы с целью выявления пригодности их для производства фольговых резисторов. В условиях предприятия проведено спекание оптимального стекла 13-2 с биметаллическими фольговыми заготовками с вытравленным рисунком в нихромовом слое. Спекание проводилось в интервале температур 320–440 °С в конвейерной печи СК-10. В результате получены удовлетворительные спаи стекла с фольговой заготовкой резистора из нихромового сплава Х20Н75Ю, отвечающие основным требованиям по согласованности ТКЛР, химической устойчивости и электроизоляционным свойствам.

Испытания в условиях предприятия фольговых заготовок резисторов, спаянных с разработанным стеклом, подтвердили перспективность использования стекол системы  $PbO-V_2O_3-TeO_2-SiO_2$  для производства фольговых нихромовых резисторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. – М., 1970. – 145 с.
2. Журавлев Г.И. Стекла для электронной промышленности. – Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева, 1982, т. XXVII, № 5, с. 38–45.
3. I m a s k a M. Glass with High Bismuth – Lead Contents. – J. Chem. Soc. Japan, 1961, 64, N 5, p. 871–878.
4. J a n a k i - R a o Bn.V. Infrared Spectra of  $GeO_2-P_2O_5-V_2O_5$  Glasses and Their Relation to Structure and Electronic Conduction. – J. Amer. Cer. Soc., 1966, 49, N 11, p. 605–609.