

钌系厚膜电阻重烧变化特性的研究

罗 慧, 李世鸿*, 刘寄松, 金勿毁

(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 采用高温熔融-水淬法制备玻璃相, 固相法制备导电相 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 、 CaRuO_3 和 BaRuO_3 , 水浴溶解法制备有机载体, 配制成电阻浆料后印制成电阻, 经烘干、烧结后测算其重烧变化率。研究了玻璃组成中硼硅比例 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 、混合玻璃粉比例以及导电相对重烧变化率的影响。提出了改善电阻重烧变化率的几种办法。制备出的几种电阻浆料重烧变化率较小, 可满足使用要求。

关键词: 复合材料; 厚膜电阻; RuO_2 ; CaRuO_3 ; BaRuO_3 ; 重烧变化率

中图分类号: TG146.3⁺8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0033-05

Research on the Change of Resistance of Refired Ru-based Thick-film Resistors

LUO Hui, LI Shihong*, LIU Jisong, JIN Wuhui

(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Six glass powders were prepared by conventional melting-quenching method. Conducting phases $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, CaRuO_3 and BaRuO_3 were prepared through solid-phase reaction. The organic matter was also prepared by dissolution. Thus, a series of thick-film pastes were formed by mixture of conducting phases, glass powder and organic matter. The pastes were printed on 96% Al_2O_3 substrates to form resistors and then dried and fired. The change of resistance values of each resistor after refiring were measured and calculated. The influences of $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, the ratio of two glass powders and the ratio of two conductive phases on the change of resistance value were studied. Several ways to bring down the change of resistance value were proposed.

Key words: composite; thick-film resistor; RuO_2 ; CaRuO_3 ; BaRuO_3 ; change of resistance value after refiring

厚膜电阻浆料是由导电相、玻璃相、有机载体和其它氧化物组成的复合材料体系, 广泛用于集成电路中^[1]。厚膜电阻的导电机制与其导电相的体积分数有关, 当导电相粒子的体积分数较高时, 导电相粒子可相互接触, 形成连续的导电通路, 导电机制为金属链导电; 当导电相粒子的体积分数较低时, 导电相粒子之间并不是直接互相接触, 而是由一层极薄的玻璃层隔开, 此时的导电机制为隧道效应导电^[2-4]。导电相材料为二氧化钌或钌酸盐的钌系厚膜电阻浆料以其优良的电气性能、工艺重复性以及稳

定性好、阻值范围宽和可在大气中烧成等一系列优点^[1, 5-6], 成为应用最广泛的厚膜电阻浆料。

钌系厚膜电阻浆料采用的导电相通常是超细的脱水氧化钌、钌酸盐及其衍生物等^[7-8], 对导电相的基本要求是要有适当的电阻率和高度的稳定性, 在高温烧结时不发生分解, 也不与玻璃相反应^[9-11]。玻璃相可采用硼硅铅玻璃、硼硅铝玻璃等, 为调节玻璃的粘度和稳定性常加入少量的 ZnO 、 Al_2O_3 、 CaO 等氧化物^[3, 6, 12]。适用于电阻浆料的无铅玻璃也在研究当中, 主要成分为: SiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、

收稿日期: 2012-01-13

基金项目: 国家科技支撑项目(2012BAE06B00)资助。

第一作者: 罗 慧, 女, 硕士研究生, 研究方向: 无铅厚膜电阻浆料。E-mail: Estron@126.com

*通讯作者: 李世鸿, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属电子浆料研发。E-mail: lsh@ipm.com.cn

Al_2O_3 、 ZnO 、 BaO 等^[13]。对玻璃相的基本要求包括: 较低的软化点, 能在 850°C 烧结; 热膨胀系数与基板材料相近或略小于基板的热膨胀系数^[14-16]; 适当的表面张力和化学性质稳定等^[9, 14-15]。有机载体一般采用乙基纤维素-松油醇体系, 并添加适量的邻苯二甲酸二丁酯、氢化蓖麻油、卵磷脂、松节油、柠檬酸三丁脂、司班 85 等。有时为便于印刷还视浆料情况加入少量流平剂和表面活性剂, 对有机载体的要求是能浸润固体粉料, 并使之形成一定粘度的均匀的膏状物, 易流平和便于印刷^[2, 5, 17-19]。此外, 为调节电阻的电性能如电阻温度系数, 还需要加入一些其它氧化物, 常用的如 MnO_2 、 CuO 、 Nb_2O_5 、 V_2O_5 等^[16, 20]。

厚膜电阻的制备一般是通过丝网印刷把电阻浆料印制在预先印制和烧结好导体带的基板上, 再经流平、烘干、烧结和激光调阻制成^[10]。由于有时需要印制不止一种浆料, 事先烧结、调阻好的电阻就要被再次烧结。此外, 在电阻元件的包封中, 也会再次进行烧结。电阻在重烧时其阻值一般会发生变化, 若阻值变化过大则会影响到电阻的正常使用。因此, 研究电阻的重烧变化有实际意义。

目前, 电阻阻值重烧变化尚无很具体的研究, 阻值重烧变化率是电阻稳定性的重要参数之一。但是电阻的重烧稳定性与其它的稳定性能如常温存放稳定性、耐湿稳定性、耐热稳定性、浸锡稳定性等又有很大的不同。一般要求重烧 2 次后的变化率小于 10%。本研究尝试用实验和理论相结合的方法, 探究厚膜电阻重烧变化的规律及改善途径。

1 实验部分

1.1 导电相的制备

本研究采用的导电相为钽酸铋($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)、钽酸钡(BaRuO_3)和钽酸钙(CaRuO_3)。导电相的合成分别采用超细脱水氧化钽(RuO_2 , 贵研铂业股份有限公司生产)与氧化铋(Bi_2O_3)、碳酸钡(BaCO_3)和碳酸钙(CaCO_3)在 $800\sim 900^\circ\text{C}$, 经 12~24 h 高温固相反应制得, 再经球磨细化得到。经 XRD 测试结果表明, 所得到的是较为纯净的钽酸铋、钽酸钡和钽酸钙, 球磨后钽酸铋的 D_{50} 为 $0.06\ \mu\text{m}$, 钽酸钡的 D_{50} 为 $0.49\ \mu\text{m}$, 钽酸钙的 D_{50} 为 $0.41\ \mu\text{m}$, 激光粒度分析测试结果分别见图 1~3。

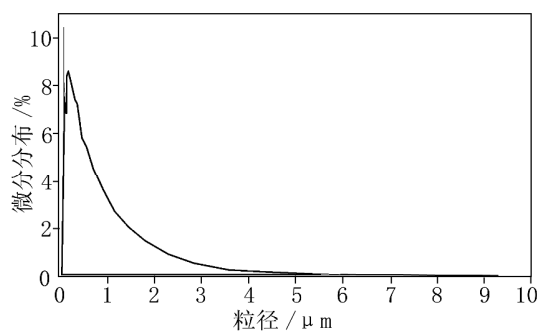


图 1 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 粒度分布图

Fig.1 Size distribution curve of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

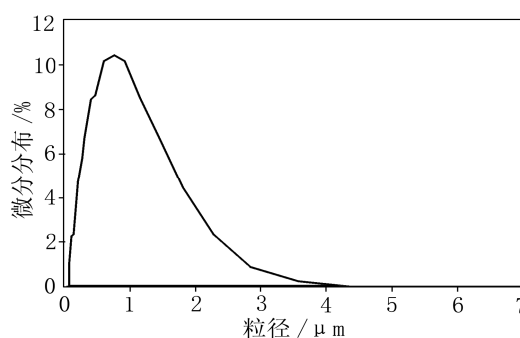


图 2 BaRuO_3 粒度分布图

Fig.2 Size distribution curve of BaRuO_3

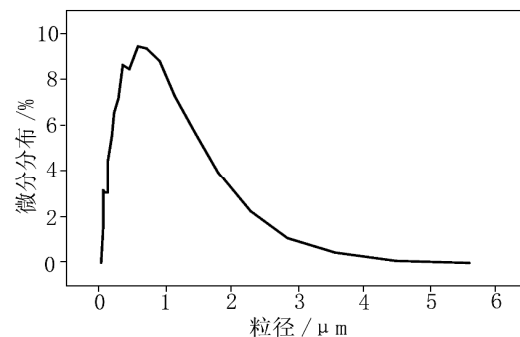


图 3 CaRuO_3 粒度分布图

Fig.3 Size distribution curve of CaRuO_3

1.2 玻璃相的制备

玻璃相的制备采用高温熔融-水淬球磨法。

第一组玻璃样品编号 GA1~GA4 为 B-Si-Ca-Al 系玻璃。按质量百分比 B_2O_3 (以 H_3BO_3 引入): 20%~40%, SiO_2 : 10%~40%, CaO (以 CaCO_3 引入): 20%~30%, Al_2O_3 : 10%~20%, MgO : 0%~5%。玻璃 GA1~GA4 中 CaO 、 Al_2O_3 、 MgO 的含量相同, B_2O_3 和 SiO_2 的质量百分比分别为 1:1、2:1、3:1 和 4:1。

第二组玻璃样品编号 GB1、GB2 为 B-Si-Al-Ba-Zn 系玻璃。按质量百分比 SiO_2 : 10%~15%, B_2O_3 (以 H_3BO_3 引入): 30%~50%, Al_2O_3 : 0%~10%, BaO (以 BaCO_3 引入): 20%~30%, ZnO : 10%~15%。GB1 和 GB2 中 B_2O_3 、 SiO_2 的含量不相同, 其它成分含量相同。

按配方称取原料后, 在研钵中磨细、混合均匀装入坩埚, 在 1100~1300℃ 熔制 30~60 min, 熔融的玻璃液倒入去离子水中水淬后装入球磨罐中球磨 48 h。制得的玻璃粉过 400 目标准筛后, 在烘箱中 75℃ 烘干。取适量烘干的玻璃粉末, 用 Netzsch STA 409 PG/PC 热分析仪对玻璃粉进行差热分析(DSC), 升温速率为 25℃/min, 参比样为 Al_2O_3 , 其中 GB1、GB2 的玻璃化转变温度分别为 744.6℃ 和 691.5℃, 见图 4、图 5。

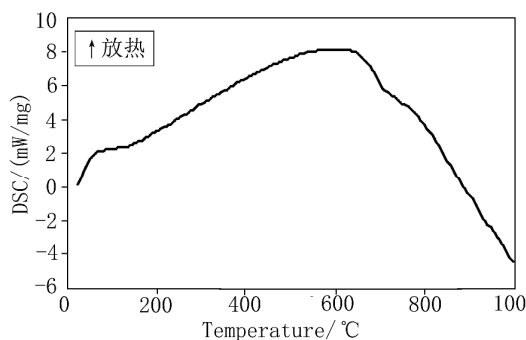


图 4 GB1 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curve of GB1

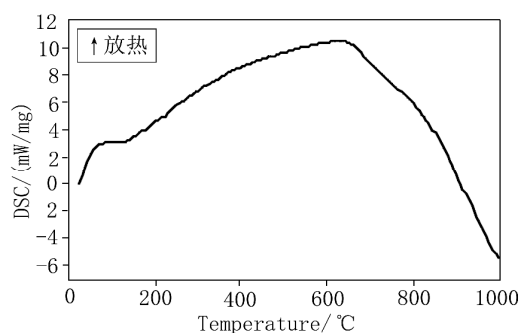


图 5 GB2 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of GB2

1.3 有机载体的制备

有机载体采用乙基纤维素-松油醇体系, 并添加一定量的丁基卡必醇、司班 85、蓖麻油和邻苯二甲酸二丁酯。将各组分按配方称好置于烧杯中, 于 80℃ 水浴溶解。所制得的载体流动性好, 粘度适中。用 Brookfield DV-II+Pro 粘度计测得其粘度为 5.8 Pa·s (20 r/min, 25±0.5℃, 25 号轴)。

1.4 浆料的配制

按一定比例称取相应的导电相、玻璃粉末和少量其它氧化物, 将称好的各组分在玛瑙钵中充分研磨、混匀后, 加入有机载体调制成流动性好的均一的膏状物, 为便于印刷加入少量松油醇调节浆料的粘度在 200~300 Pa·s (0.2 r/min, 25±0.5℃, 25 号轴) 之间。用刮板细度计测量浆料的细度小于 20 μm。

浆料 PA1~PA4 采用的玻璃粉分别为 GA1~GA4, 玻璃相占固体粉料(玻璃、导电相和其它氧化物, 下同)的 56%; 导电相为 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, 占固体粉料的 40%; 另添加 4% 的其它氧化物以调节浆料的印刷性能。有机载体按浆料固含量为 70% 计算后加入。

浆料 PB1~PB3 分别采用玻璃粉 GB1:GB2 = 4:1、2:1、1:1 的混合粉, 玻璃粉占固体粉料的 36%; 导电相为 BaRuO_3 , 占固体粉料的 60%; 另添加 4% 的 MnO_2 。有机载体按浆料固含量为 70% 加入。

浆料 PC1~PC5 采用的玻璃粉为质量比 GB1:GB2 = 4:1 的混合粉, 玻璃相共占固体粉料的 36%。导电相为 CaRuO_3 以及不同比例的 CaRuO_3 和 BaRuO_3 的混合粉, 共占固体粉料的 60%。另添加 4% 的 MnO_2 调节电阻温度系数。有机载体按浆料固含量为 70% 计算后加入。

1.5 电阻的印制、烧结及阻值的测试

将配制好的电阻浆料印制在 96% Al_2O_3 陶瓷基片上, 基片上已经预先印制、烧结好银浆导体带。印制好的电阻经流平、烘干后置于烧结炉中经 850℃、18 min 烧结, 所用的烧结炉为合肥恒力电子有限公司生产的 RSK-2005 型烧结炉。电阻的重烧在同样条件下进行, 烧结后的电阻经冷却后用电阻仪测量其阻值 R_1 。电阻烧结 2 次后测得的阻值 R_2 , 计算其重烧变化率, 按第一次重烧变化率 ρ_1 :

$$\rho_1 = (R_2 - R_1) / R_1 \times 100\%$$

共印制 12 片电阻, 计算后取其平均值, 第一次重烧变化率 ρ_1 见表 1~3。

电阻烧结 3 次后测得的阻值 R_3 , 按下式计算其 2 次重烧变化率 ρ_2 :

$$\rho_2 = (R_3 - R_1) / R_1 \times 100\%$$

共印制 12 片电阻, 计算后取其平均值, 第二次重烧变化率 ρ_2 见表 1~3。

2 结果与讨论

表 1 为浆料 PA1~PA4 的组成及性能表。浆料 PA1~PA4 采用的导电相为 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; 玻璃相为 B_2O_3 和 SiO_2 , 质量比分别为 1:1、2:1、3:1 和 4:1 的

B-Si-Ca-Al 玻璃;浆料的制备、印刷、烧结条件均相同。从表 1 可以看出,随着玻璃相中硼硅比逐渐增大, ρ_1 逐渐由正向负方向变化。硼硅比在 1:1 到 2:1 之间,对重烧变化率的影响很大, ρ_1 由 31.62 变为 2.30, ρ_2 由 62.63 变为 4.84;硼硅比在 2:1 到 3:1 之间时,对重烧变化率的影响较小。因此,采用 B-Si-Ca-Al 玻璃作为厚膜电阻的玻璃相时,其硼硅比在 2:1~3:1 之间较为适宜。

表 1 浆料 PA1~PA4 组成及性能

Table 1 Compositions and properties of pastes PA1 to PA4

No.	导电相/%		玻璃相		重烧变化率/%	
	Bi ₂ Ru ₂ O ₇		硼/硅	玻璃相	ρ_1	ρ_2
			质量比	含量/%		
PA1	40		1:1	56	31.62	62.63
PA2	40		2:1	56	2.3	4.84
PA3	40		3:1	56	0.22	-1.76
PA4	40		4:1	56	-11.87	-10.64

表2为浆料PB1~PB3的组成及性能表。浆料PB1~PB3采用的导电相为BaRuO₃,玻璃相为2种B-Si-Al-Ba-Zn系玻璃GB1和GB2的混合粉,其中GB1和GB2的比例分别为4:1、2:1、1:1。由表2可以看出浆料PB1印制的电阻重烧变化率较大, ρ_1 和 ρ_2 分别为-19.20和-32.64;随着GB1的含量逐渐降低,重烧变化率也逐渐降低,当GB1:GB2=1:1时, ρ_1 和 ρ_2 分别为-7.15和-8.94,小于10%,可满足使用要求。经测试GB1、GB2的玻璃化转变点分别为744.6℃和691.5℃。浆料PB1中高软化点的玻璃组分比例越高,在烧结时和导电相的反应越不完全,再次烧结时反应会继续进行,使电阻的微观结构发生变化,从而引起电阻值较大的改变。随着玻璃相中高软化点组分比例下降,初次烧结时电阻体内各组分反应越充分,再次烧结后阻值变化较小。

表 2 浆料 PB1~PB3 组成及性能

Table 2 Compositions and properties of pastes PB1 to PB3

No.	导电相/%	玻璃相*	重烧变化率/%	
	BaRuO ₃	GB1:GB2	ρ_1	ρ_2
PB1	60	4:1	-19.20	-32.64
PB2	60	2:1	-14.44	-23.15
PB3	60	1:1	-7.15	-8.94

*玻璃相占固体含量的 36%。

表3为浆料PC1~PC5的组成及性能表。对比PB1(表2)和PC1(表3)的重烧性能可知,当玻璃相采用GB1:GB2=4:1的混合粉时,导电相为BaRuO₃,电阻重烧变化率为负;若用CaRuO₃作导电相,则重烧变化率为正。由此可推知,将BaRuO₃和CaRuO₃按一定比例混合作为导电相可得到重烧变化很小(近于0)的浆料。

表 3 浆料 PC1~PC5 组成及性能

Table 3 Compositions and properties of pastes PC1 to PC5

No.	导电相*		玻璃相**	重烧变化率/%	
	BaRuO ₃	CaRuO ₃	GB1:GB2	ρ_1	ρ_2
PC1	0	60	4:1	62.34	224.34
PC2	58.76	1.24	4:1	-14.74	-18.13
PC3	54.12	4.88	4:1	-37.68	-47.33
PC4	48.41	9.59	4:1	-11.10	-17.50
PC5	47.60	12.40	4:1	1.71	2.54

*导电相占固体含量的60%; **玻璃相占固体含量的36%。

图 6 示出了 BaRuO₃:CaRuO₃ 在 58.76:1.24 到 47.60:12.40 之间(PC2~PC5)变化时, ρ_1 、 ρ_2 的变化情况。当 BaRuO₃:CaRuO₃=47.60:12.40 时, ρ_1 为 1.71, ρ_2 为 2.54,两值均很小,作为厚膜电阻十分理想。

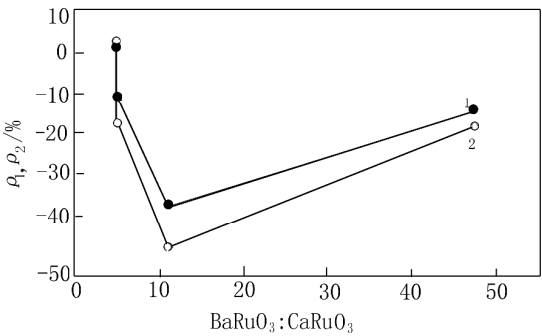


图 6 两种导电相混合比例对重烧变化率的影响

Fig.6 Influence of the ratio of conducting particles on the change of resistance values after refiring

3 结 论

(1) 电阻的烧结过程中,由于高温时间较短(通常不超过10 min),因此电阻器中各组分并未完全反应,各组分只是停留在一个亚平衡状态。在重新加热时这个亚平衡状态将被打破,电阻的微观状态发生变化,从而引起阻值的变化。电阻的微观状态与玻璃和导电相密切相关,玻璃的结构、软化点以及不同的导电相对电阻的重烧变化率有很大的影响。

(2) 玻璃的结构主要与玻璃中硼硅之比有关, 一般来说, 硼含量越高, 玻璃软化点越低, 制成厚膜电阻后重烧时玻璃的流动性大, 使电阻的微观结构发生较大变化; 而硅含量越高, 玻璃的软化困难, 烧结时不易烧透, 重烧后电阻的微观结构也易发生较大变化。因此选择合适的硼硅比, 对厚膜电阻的重烧变化率有很大的影响。对于本研究中采用的B-Si-Ca-Al系玻璃, 其适宜的硼硅比为2:1~3:1。

(3) 在制备厚膜电阻时, 为了能同时满足几个性能指标, 常采用2种或者更多的玻璃粉。在采用混合玻璃粉时, 软化点高的玻璃比例较大时重烧后电阻的微观结构变化越大, 从而引起电阻值较大的改变, 电阻的重烧变化率越大。合理选择玻璃粉的比例可降低重烧变化率。

(4) 电阻的重烧变化情况与导电相密切相关。不同的导电相重烧变化情况有很大的不同, 在制备电阻时可通过选择2种重烧变化性质相反(一正一负)的导电相, 调节2种导电相的比例可制得重烧变化率很小的电阻浆料。

参考文献:

- [1] Butterfass J, Hirzinger G, Knock S. DLR's multisensory articulated hand, part I: Hard and software architecture[C]//Lenven. Belgium: Proceedings of the IEEE International Conference on Robotics and Automation, 1998: 2081-2086.
- [2] 张晓民. 钌基厚膜电阻器传导机理述评[J]. 电子元件与材料, 1994, 13(3): 1-7.
- [3] Pike G E, Seager C H. Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors[J]. Applied Physics, 1977, 48(12): 5152-5169.
- [4] Gabani S, Flachbart K, Pavlik V. Microstructural analysis and transport properties of RuO₂-based thick film resistors[C]// Kosice: Proceedings of the CSMAG' 07 Conference, 2007: 9-12.
- [5] 陈章其. 钌系厚膜电阻器阻值受烧结温度影响机理的探讨[J]. 电子器件, 1995, 18(4): 239-248.
- [6] 曲喜新. 电子元件材料手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 1988.
- [7] Rane S, Prudenziati M, Morten B. Structural and electrical properties of perovskite ruthenate-based lead-free thick film resistors on alumina and LTCC[J]. Materials in Electronics, 2005, 16(10): 687-691.
- [8] Pike G E, Seager C H. Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick-film (cermet) resistors[J]. Applied Physics, 1977, 48(12): 5152-5169.
- [9] Licznarski B W. Thick-film cermets, their physical properties and application[J]. Electronics, 1990, 69(1): 79-86.
- [10] Gurunathan K, Vyawahare N, Amalnerkar D P. Synthesis and characterization of CaRuO₃ and SrRuO₃ for resistor paste application[J]. Materials in Electronics, 2005, 16(1): 47-53.
- [11] Gulmurza Abdurakhmanov, Gulbahor S, Lutfullo X Tursunov. Interaction of RuO₂ and lead-silicate glass in thick-film resistors[J]. Condensed Matter Physics, 2011, 1(3): 1-5.
- [12] Andrzej Kusy. Classical percolation threshold and resistance versus temperature behaviour of RuO₂-glass films[J]. Condensed Matter Physics, 1997, 240(3): 226-241.
- [13] Prudenziati M, Zanardi F, Morten B. Lead-free thick film resistors: an explorative investigation[J]. Materials in Electronics, 2002, 13(1): 31-37.
- [14] Osamu Abe, Yoshiaki Taketa, Miyoshi Haradome. Effects of substrate thermal expansion coefficient on the physical and electrical properties of thick film resistors[J]. Thin Solid Films, 1988, 162(1): 7-12.
- [15] Setina J, Akishins V. Effect of glass composition on the properties of thick film resistors[J]. Equipment and Container Manufacture Welding, 2004, 23(10): 304-308.
- [16] Toshio Inokuma, Yoshiaki Taketa. Control of electrical properties of RuO₂ thick film resistors[J]. Active and Passive Electronic Components, 1987, 12(3): 155-166.
- [17] Hrovat M, Samardzija Z, Holc J. The development of microstructural and electrical characteristics in some thick-film resistors during firing[J]. Materials Science, 2002, 37(12): 2331-2339.
- [18] Osamu Abe, Yoshiaki Taketa, Miyoshi Haradome. Microstructure and electrical conduction in RuO₂ thick-film resistors[J]. Electrical Engineering in Japan, 1990, 110(1): 21-30.
- [19] Smith D P H, Anderson J C. Electrical conduction in thick-film paste resistors[J]. Thin Solid Films, 1980, 71(1): 79-89.
- [20] Alessandrini A, Valdre G, Morten B. Electric force microscopy investigation of the micro-structure of thick film resistors[J]. Applied Physics, 2002, 92(8): 4705-4711.