

二氧化钌厚膜电阻涂层电阻温度特性

李君哲^{1,2}, 姜如³, 刘海韬¹, 黄丽华¹, 黄文质¹, 田浩⁴

(1. 国防科技大学 空天科学学院 新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073)
(2. 沈阳飞机设计研究所, 辽宁 沈阳 110000)
(3. 湖南科技大学 物理与电子科学学院, 湖南 湘潭 411201)
(4. 北京航空工程技术研究中心, 北京 100076)

摘要: 以二氧化钌为导电相的厚膜电阻涂层具有电阻稳定性好和电阻温度系数低等优点, 被广泛应用于厚膜集成电路。本研究分别以连续铝硅酸盐纤维增强二氧化硅(AS_f/SiO_2)复合材料和氧化铝陶瓷为基材, 采用丝网印刷工艺在2种基材表面印制了二氧化钌电阻涂层, 并通过数字图像相关法、有限元分析法和XRD应力测定法系统研究了25~700 °C范围内电阻涂层和基材之间的热匹配特性, 分析了涂层的电阻温度特性。结果表明, 由于电阻涂层的热膨胀系数大于 AS_f/SiO_2 复合材料, 导致烧结其上的电阻涂层在室温状态受到残余拉应力, 高温状态下该拉应力被释放, 导电颗粒间的距离减小, 势垒电阻减小, 宏观表现为涂层电阻随测试温度升高而减小, 呈现负的电阻温度特性。相反, 由于电阻涂层的热膨胀系数小于氧化铝陶瓷, 烧结其上的电阻涂层在室温状态受到残余压应力, 高温状态压应力释放导致导电颗粒间的距离增大, 势垒电阻增加, 电阻涂层呈现正的温度特性。

关键词: 二氧化钌电阻涂层; AS_f/SiO_2 复合材料; 热失配; 残余应力

中图法分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1679-06

二氧化钌系厚膜电阻浆料具有工艺性能好、成膜后电阻稳定性好、电阻温度系数低等优点, 被广泛应用于厚膜集成电路、厚膜电阻器等电子元器件。基材是厚膜电阻的载体, 对厚膜电阻的电性能有着显著影响。目前基材常用的材料为氧化铝、氮化铝等单体陶瓷, 但单体陶瓷脆性大, 对裂纹敏感, 不能适用于高冲击循环载荷、冷热交变频繁的工作环境。连续纤维增强陶瓷基复合材料具有高比强度、高比模量、高韧性等优点, 其中连续铝硅酸盐纤维(aluminosilicate, AS)增强二氧化硅(AS_f/SiO_2)复合材料的密度低、韧性高^[1], 可承受载荷的循环冲击, 具有优良的耐高低温交变性能, 能够提高电阻涂层的使用寿命。以 AS_f/SiO_2 复合材料为基材, 电阻涂层在高温环境中更加稳定。此外, 氧化铝的介电常数为9~10, AS_f/SiO_2 复合材料的介电常数为3.5~4, 后者有着更低的介电常数, 在实际应用中更易实现介电特性匹配。未来 AS_f/SiO_2 复合材料在厚膜集成电路基材领域有着较为广阔的应用前景。

电阻温度系数是反映厚膜电阻稳定性的重要参数。目前, 二氧化钌系厚膜电阻主要以氧化铝为基材^[2],

对其电阻温度特性的研究仅限于-272~300 °C温度范围内^[3-7]。例如, Pike等人研究了钌基电阻涂层在-272~127 °C范围内电阻与温度的关系^[3]; Abe等人研究了二氧化钌体积分数对电阻涂层在-100~300 °C范围内的电阻温度特性的影响, 并提出了相应的理论模型^[4]; Roman等人在氧化铝基材上制备了二氧化钌电阻涂层, 并采用隧道势垒模型阐述了涂层在低于127 °C范围内的电阻温度特性^[6]。从当前的研究现状看, 厚膜电阻的温度特性研究工作仅限于300 °C以下, 更高温度的研究工作鲜见相关报道。同时, 目前电阻涂层主要以单体陶瓷为基材, 以陶瓷纤维增强复合材料为基材的研究工作鲜见报道。

本实验分别以 AS_f/SiO_2 复合材料和氧化铝为基材, 研究二氧化钌系电阻涂层在25~700 °C范围内的电阻温度特性, 重点采用数字图像相关法、有限元分析法和XRD应力测定法系统分析热失配问题对涂层电阻温度系数的影响, 并从势垒电阻角度阐述不同基材表面涂层电阻温度特性的变化机制。

1 实验

收稿日期: 2020-05-30

作者简介: 李君哲, 男, 1980年生, 博士生, 国防科技大学空天科学学院新型陶瓷纤维及其复合材料重点实验室, 湖南 长沙 410073, 电话: 0731-84574578, E-mail: 1539557191@qq.com

以 AS_f/SiO₂ 复合材料和氧化铝陶瓷为基材，其中 AS_f/SiO₂ 复合材料由溶胶-凝胶法制备得到^[1]。电阻浆料是以二氧化钌为导电相，并含有玻璃粘结剂和有机溶剂等成分。采用丝网印刷工艺在 2 种基材表面印制了二氧化钌电阻涂层，其中丝网目数为 250 目(<60 μm)；随后在 150 °C 中干燥 30 min，接着以 1000 °C 为烧结峰值温度，保温 10 min，随炉冷却，即得到电阻涂层。

采用实验室自制装置测试了涂层的高温电阻。装置以氧化铝陶瓷为夹具，以铂丝为导线，测量时分别将样品的端头电极和铂丝紧固在相应端头的夹具间，然后将夹具和样品置于程序控温箱式炉中，将铂丝导线延伸出高温区，并与电阻测试仪相连接。测试温度范围 25~700 °C，升温速率 10 °C/min，实时记录不同温度对应的电阻值。

采用 Bruker D8 ADVANCE 高温 X 射线衍射仪(Cu 钨，工作电压 40 kV，工作电流 40 mA， $2\theta=20^\circ\sim90^\circ$) 测试电阻涂层在高温状态的物相组成，采用 LynxEye 阵列探测器，PtPh 直接加热，加热温度范围为 25~700 °C，升温速率为 20 °C/min。

采用数字图像相关法(digital image correlation, DIC)实时采集电阻涂层和基材在升温过程中的位移；根据基材和电阻涂层的应变，采用非齐边两层结构体系剪滞模型理论判定涂层在升温过程中所受应力(变)状态^[7]。DIC 法的测量方法和原理：首先在样品观察区域表面喷涂一层随机的高温离散斑点，利用 CCD(charge couple device) 相机实时采集观察区域的数字图像，采用相应软件分析观察区域变形前后数字图像的灰度值数据，根据变形前后的灰度变化获得观察区域的位移^[8-11]。计算时将观察区域划分为大小相等的虚拟网格，通过跟踪虚拟网格区域的大小可快速获得观察区域内任意点的位移信息。测试温度范围为 25~700 °C。CCD 相机每 50 °C 采集一次图像，每次 10 张，1 张/秒。采用 GOM 公司配套的 ARAMIS-2M 商业计算软件对数字图像进行处理。

采用 Proto LXRD 型 X 射线应力测定仪测试不同基材表面上的电阻涂层所受应力。选取 Mn_K-Alpha 钨 X 光管，狭缝尺寸为 3 mm×1 mm，波长为 2.10314 nm，根据公式计算残余应力^[12]。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观形貌

图 1 是 AS_f/SiO₂ 复合材料表面电阻涂层的微观形貌。由高倍表面形貌图可知，涂层呈多孔结构，这主要是由于浆料经烧结后有机成分挥发，同时涂层存在

一定的收缩。由截面微观形貌可知，涂层厚度约为 10 μm，且厚度较为均匀。

2.2 涂层的电阻温度特性

为方便分析涂层的电阻温度特性，对涂层阻值进行归一化处理：

$$R_{\text{Normalized}} = \frac{R(T) - R_0}{R_0} \quad (1)$$

其中， $R(T)$ 为涂层在温度 T 时电阻值， R_0 为涂层在参考温度 θ 时测试的电阻值，本研究的参考温度为 25 °C。

图 2 为不同基材表面上二氧化钌电阻涂层的电阻温度特性曲线。由图可知，以 AS_f/SiO₂ 复合材料为基材，涂层电阻随温度升高而减小，电阻值约下降 20%，

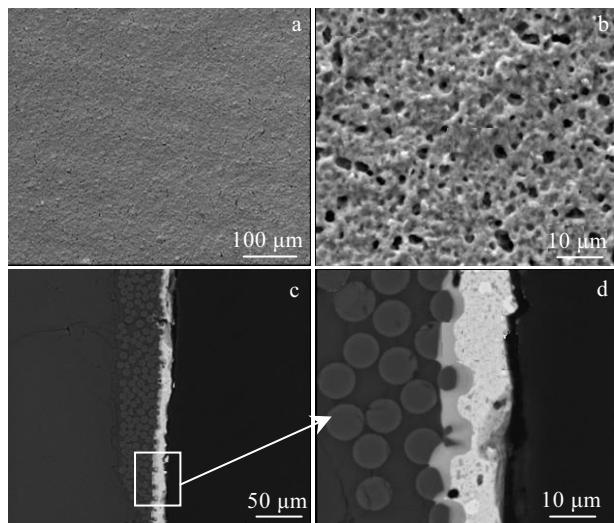


图 1 AS_f/SiO₂ 复合材料上的电阻涂层微观形貌

Fig.1 Surface (a, b) and cross-section (c, d) morphologies of the resistive coating fabricated on AS_f/SiO₂ composite substrate

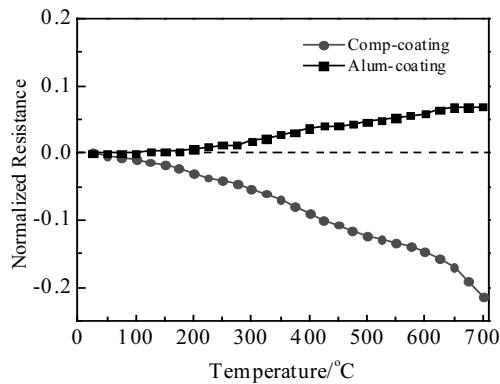


图 2 不同基材表面涂层的电阻温度特性曲线

Fig.2 Resistance-temperature response of resistive coatings on different substrates

电阻温度系数为负; 而以氧化铝为基材, 涂层电阻随温度升高而增大, 电阻值约增大 6%, 电阻温度系数为正。需要指出的是, 虽然在 2 种基材上烧结的电阻涂层呈现出不同的电阻温度特性, 但本研究制备的电阻涂层电阻温度系数相对锰酸锶镧等传统电阻材料显著偏小^[13-15]。

2.3 涂层导电机理

电阻涂层由导电相颗粒和玻璃基体组成。玻璃相的作用是在烧结过程中连接、拉紧、固定导电相粒子, 并使得整个涂层与基材牢固地粘结在一起。当浆料中的玻璃相含量改变时, 涂层的电性能会发生改变。玻璃基体中的导电颗粒存在 2 种不同的接触状态, 1 种是导电颗粒之间的直接接触状态, 另 1 种是导电颗粒之间被玻璃层隔开, 处于一种间接接触状态^[16-19]。目前, 一般认为电阻涂层的微观结构是由许多微小串联或并联的导电链组成的三维导电网络, 导电链是由许多导电粒子组成。

当导电粒子直接接触时, 电子可以在导电粒子之间自由传输; 而当导电颗粒之间被玻璃层阻隔时, 电子不能在导电颗粒之间自由传输, 存在阻碍势垒, 从能量观点出发, 这种阻碍作用称为势垒电阻。根据量子力学, 当势垒宽度较窄时, 电子的波动性使电子可以贯穿势垒, 从而实现电子传输, 这种现象称为隧道效应^[3]。图 3 描述了电子传输的隧道势垒模型。

基于电阻涂层的导电链结构, 其电阻由导电颗粒本身电阻 R_m 和势垒电阻 R_b 组成, 二者的表达式分别为:

$$R_m(T) = R_{m0} \cdot (1 + \alpha T) \quad (2)$$

$$R_b(T) = \frac{1}{2} R_{b0} \cdot \left(\frac{\sin(bT)}{bT} \right) \cdot \left[1 + \exp\left(\frac{E}{kT}\right) \right] \quad (3)$$

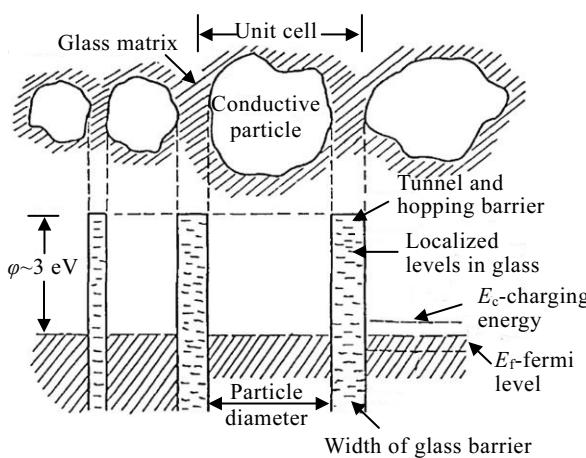


图 3 隧道势垒模型能量结构图

Fig.3 Energy-level diagram for the tunneling barrier model

式中, R_{m0} 为绝对零度下导电颗粒本体的电阻值; α 为导电颗粒本体的电阻温度系数; T 为绝对温度; R_{b0} 为势垒投射因数; b 与绝缘势垒高度有关; E 为激活能, 与导电颗粒间玻璃相的种类及距离有关; k 为波尔兹曼常数。

电阻涂层可以看成是由许多微小串联或并联的导电链组成的三维导电网络, 因此涂层的电阻主要由导电颗粒间的势垒电阻和导电颗粒本身电阻两部分组成。导电颗粒本身电阻与导电相种类及含量有关, 在导电相不变的情况下, 电阻与温度之间一般呈线性关系; 势垒电阻与玻璃相种类、绝缘势垒高度等有关。

基于以上分析可知, 电阻涂层的电性能主要与导电颗粒间势垒电阻以及导电颗粒本身电阻有关, 二者又与温度有关。因此, 本实验将主要研究影响导电颗粒间势垒电阻和导电颗粒本身电阻的因素, 如温度与基材等, 进而研究电阻涂层的电阻温度特性。

首先采用高温 XRD 表征了电阻涂层在高温环境中的物相组成, 如图 4 所示。由图可知, 涂层主要由 RuO_2 、 ZrSiO_4 以及玻璃相组成。当温度分别升高至 500 和 700 °C 后, 图谱中没有出现新的物相, 且衍射峰的强度也基本保持不变, 表明电阻涂层成分与物相在高温环境保持相对稳定。

由图 2 可知, 二氧化钌电阻涂层在不同基材表面呈现出相反的电阻温度特性, 这很可能是由于涂层与基材之间存在热失配而形成的残余热应力。确定电阻涂层在基材上承受的残余热应力最直接的方法是通过涂层和基材的热膨胀系数计算, 但由于电阻涂层厚度较薄, 无法从基材上剥离, 因而无法直接获取涂层的热膨胀系数。

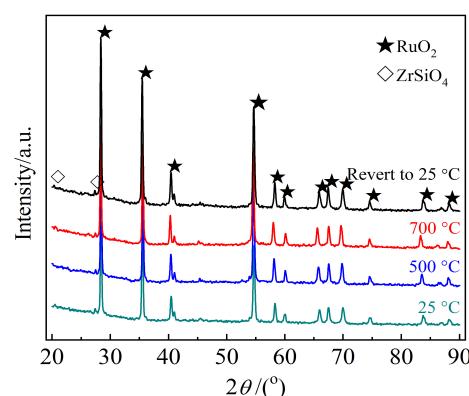


图 4 不同温度中电阻涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the resistive coating at different temperatures

为此,利用数字图像相关法(DIC 法)实时采集基材和电阻涂层在升温过程中的位移信息,然后根据得到的位移信息计算出基材和电阻涂层上对应相等的两段微区 $\Delta L/L_0$ 随温度的变化,最后根据两层结构体系剪滞模型结合有限元分析方法分析电阻涂层所受的应力状态。图 5 为 DIC 法测量样品表面位移时所选取的计算区域及对应的虚拟网格。根据 DIC 法采集到的位移信息,计算得到了电阻涂层和不同基材对应等距两段微区 $\Delta L/L_0$ 随温度的变化($L_0=4.2\text{ mm}$),如图 6 所示。由图可知,电阻涂层的膨胀量大于 AS_f/SiO_2 复合材料,而小于氧化铝。由此可知,电阻涂层的热膨胀系数大于 AS_f/SiO_2 复合材料,而小于氧化铝。

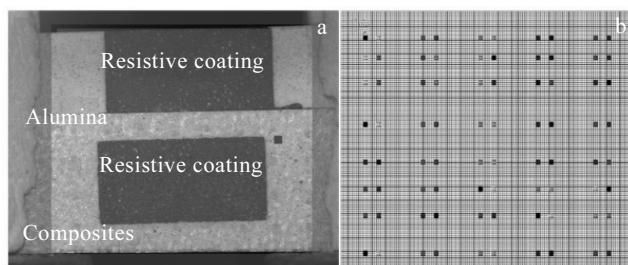


图 5 DIC 计算区域及虚拟网格

Fig.5 Calculation area (a) and virtual grid (b) of DIC

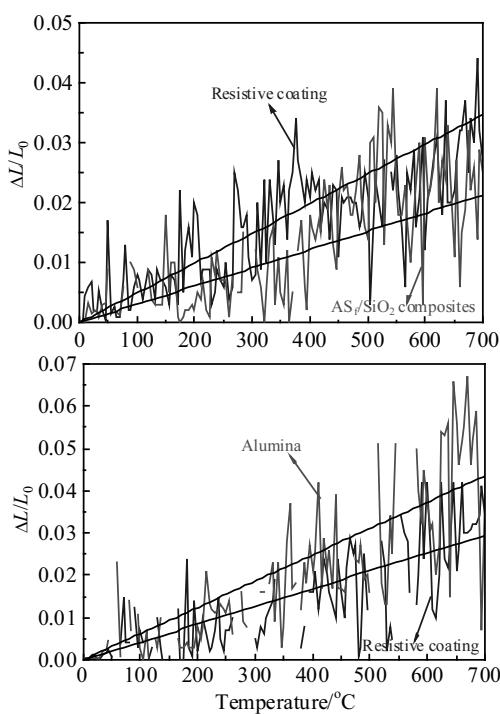


图 6 电阻涂层和 2 种基材 $\Delta L/L_0$ 随温度变化关系

Fig.6 Temperature dependence of the $\Delta L/L_0$ for the resistive coating and two substrates

根据 DIC 测试得到的结果,采用有限元分析方法计算了电阻涂层在升温过程中所受应力的状态。图 7 为所建立的几何模型。

图 8 为有限元计算结果。由图 8 可知,由于涂层的热膨胀系数大于 AS_f/SiO_2 复合材料,电阻涂层从烧结温度快速冷却至室温后,涂层受到残余拉应力,其值为 200.5 MPa。以氧化铝为基材,电阻涂层的热膨胀系数小于氧化铝,电阻涂层受到残余压应力,其值为 -65.7 MPa。

为验证有限元计算结果的正确性,采用 X 射线衍射仪分析了电阻涂层在 2 种基材上的残余应力。 X 射线衍射仪精扫电阻涂层中 RuO_2 导电相的某一特征峰,并与未烧结 RuO_2 相的特征峰进行比较。根据峰位的偏移,可定性地判断涂层所受的应力状态。选定 RuO_2 相(211)晶面 $2\theta=54.390^\circ$ 的特征峰为研究对象。

图 9 为在不同基材表面上电阻涂层物相中 RuO_2 相(211)晶面的特征峰。由图可知,当基材为 AS_f/SiO_2 复合材料时,电阻涂层中 RuO_2 相(211)晶面的特征峰峰位向高角度偏移($2\theta=54.513^\circ$),涂层受到残余拉应力;以氧化铝为基材,电阻涂层中 RuO_2 相(211)晶面的特征峰峰位向低角度偏移($2\theta=54.388^\circ$),涂层受残余压应力。

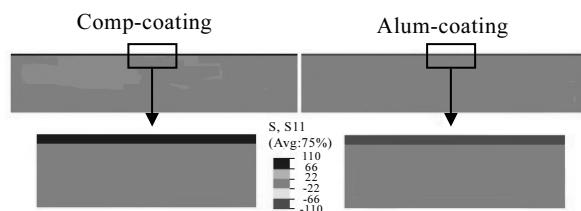


图 7 有限元分析法计算示意图

Fig.7 Schematic of the finite element analysis method

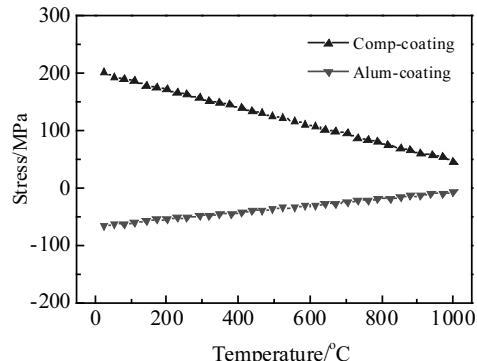


图 8 不同基材表面电阻涂层应力

Fig.8 Stress calculation results of the resistive coating by the finite element analysis

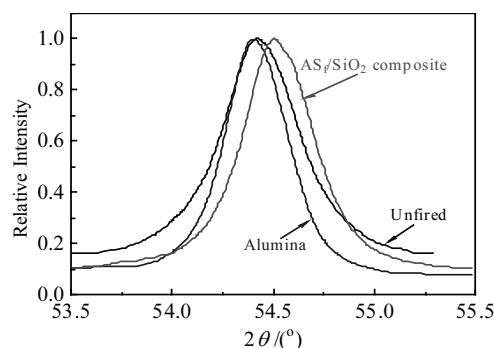


图9 不同基材上 RuO₂ 相(211)晶面 ($2\theta=54.390^\circ$) 的特征峰
Fig.9 RuO₂ (211) peak ($\sim 54.390^\circ$) by XRD of the resistive coating based on different substrates

采用X射线应力测定仪定量获取电阻涂层在不同基材上的残余应力。以AS₇/SiO₂复合材料为基材,涂层所受残余应力为(192.8 ± 51.7) MPa;以氧化铝为基材,涂层所受残余应力为(-64.3 ± 34.6) MPa。残余应力测试结果和有限元计算结果基本一致。

由于电阻涂层的热膨胀系数小于氧化铝,在氧化铝基材表面烧结的电阻涂层在室温状态受到残余压应力,压应力使涂层中导电颗粒间的距离减小,相应的势垒电阻降低。在进行高温电阻测试过程中,涂层所受残余压应力得到释放,导电颗粒间的距离增大,势垒电阻随之增加;同时,二氧化钌导电颗粒的电阻也随温度的升高而增加(见式(3)),因此,涂层电阻增大,呈现出正的电阻温度特性。

相反的,由于电阻涂层的热膨胀系数大于AS₇/SiO₂复合材料,在复合材料基材表面烧结的电阻涂层在室温状态受到残余拉应力,在拉应力的作用下,涂层中导电颗粒间的距离增加,相应的势垒电阻升高。在进行高温电阻测试过程中,电阻涂层中的残余拉应力得到释放,导电颗粒间的距离缩小,势垒电阻随之减小;同时,导电颗粒本身电阻随温度的升高而增大,但与导电颗粒电阻相比,势垒电阻对涂层电阻的影响更为显著。因此,涂层电阻随温度升高而减小,呈现出负的电阻温度特性。

通过以上分析,电阻涂层的电阻温度特性主要归因于2个方面:一是涂层中导电颗粒的本征电阻随温度的变化,这是导电颗粒的本质特性;二是由于基材和涂层之间的热失配,涂层受到残余应力,进而影响涂层的电阻温度特性。需要指出的是,导电颗粒的距离与玻璃相有关,这主要是与烧结成形过程中玻璃相的作用有关。当电阻涂层烧结成形后,导电颗粒的距

离得以确定,涂层的电阻温度特性则主要与基材有关,特别是二者间的热膨胀系数匹配程度。通过调控基材或者电阻涂层的材料组分实现基材与涂层的热匹配,进而减小或尽量消除残余热应力,这也将是后续研究工作的重点。

3 结 论

1) 由于电阻涂层的热膨胀系数大于AS₇/SiO₂复合材料,烧结在AS₇/SiO₂复合材料表面的电阻涂层在室温状态受到残余拉应力,导电颗粒间的距离最大;高温电阻测试过程中残余拉应力被释放,导电颗粒间的距离缩小,势垒电阻减小,宏观表现为涂层的电阻随测试温度升高而减小,呈现负的电阻温度特性。

2) 由于电阻涂层的热膨胀系数小于氧化铝,烧结在氧化铝表面的电阻涂层受到残余压应力,导电颗粒间的距离最小;高温电阻测试过程中残余压应力被释放,导电颗粒间的距离变大,势垒电阻增加,宏观表现为涂层电阻随测试温度升高而增加,呈现正的电阻温度特性。

参考文献 References

- [1] Wang Yi(王义). Thesis for Doctorate(博士论文)[D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2015
- [2] Abe Osamu, Taketa Yoshiaki. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 1991, 24(7): 1163
- [3] Pike Gordon, Seager Carleton. Journal of Applied Physics[J], 1978, 48(12): 5152
- [4] Abe Osamu, Taketa Yoshiaki, Haradome M. Electrical Engineering in Japan[J], 1990, 110(1): 21
- [5] Chiou Bi-Shiou, Sheu Jer-Yuan. Journal of Electronic Materials[J], 1992, 21(6): 575
- [6] Roman Jozef, Pavlik Valory, Flachbart Katie et al. Journal of Low Temperature Physics[J], 1997, 108(5): 373
- [7] Jeong Jeung-Hyun, Kwon Dongil. Journal of Adhesion Science and Technology[J], 1998, 12(1): 29
- [8] He Yihong, Makeev Andrew, Shonkwiler Brian. Composites Science and Technology[J], 2012, 73: 64
- [9] Canal Luis-Pablo, González Carlos, Molina-Aldareguía Jon et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2012, 43(10): 1630
- [10] Crammond George, Boyd Stephen, Dulieu-Barton Janice. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing[J], 2014, 61: 224
- [11] Zhang Dingquan(张定铨), He Jiawen(何家文). X-ray Diffraction Analysis and Action of Residual Stresses in

- Materials*(材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用)[M]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press, 2000
- [12] Mehtougui Farouk, Rached Djamel, Khenata Rabah *et al.* *Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2012, 15(4): 331
- [13] Chang Horong-Yi, Liu Kuoshuang, Lin Nan *et al.* *Journal of Applied Physics*[J], 1995, 78(1): 423
- [14] Jeong Doo-Seok, Ahn Kun-Ho, Park Woo-Young *et al.* *Journal of Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(1): 94
- [15] Zhu Xinde(朱新德). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Jinan: Shandong University, 2009
- [16] Chiang Yet-Ming, Silverman Lee, French Roger *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1994, 77(5): 1143
- [17] Weißmann Rudolf, Chong Wang. *Advanced Engineering Materials*[J], 2000, 2(6): 359
- [18] Vionnet Samuel, Maeder Thomas, Ryser Peter. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2004, 24(6): 1889
- [19] Ying Zejin, Guo Yundong, Li Jin *et al.* *Chinese Physics B*[J], 2010, 19(7): 488

Resistance-Temperature Characteristic of RuO₂-based Thick Film Resistor

Li Junzhe^{1,2}, Jiang Ru³, Liu Haitao¹, Huang Lihua¹, Huang Wenzhi¹, Tian Hao⁴

- (1. Science and Technology for Nation Defense on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)
- (2. Shenyang Aircraft Design and Research Institute, Shenyang 110000, China)
- (3. School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411021, China)
- (4. Beijing Aeronautical Technology Research Center, Beijing 100076, China)

Abstract: RuO₂-based thick film resistor is widely used in thick film integrated circuits because of its good resistance stability and low temperature coefficient of resistance. In the present study, the AS_f/SiO₂ composite and alumina ceramic were chosen as substrates, and the RuO₂-based thick films were fabricated on the two substrates by screen printing. The thermal mismatch between the thick film and substrates from 25 °C to 700 °C was analyzed by the digital image correlation method, finite element method and XRD stress measurement method, and then the resistance-temperature characteristic for thick film was investigated. The results show that the thermal expansion coefficient of the thick film is larger than that of AS_f/SiO₂ composites. The thick film fabricated on AS_f/SiO₂ composite substrate suffers residual tensile stress, which is released at high temperature. Thus, the distance between conductive particles is reduced, leading to the decrease of potential barrier resistance. Thick film prepared on AS_f/SiO₂ composite substrates presents negative resistance-temperature characteristic. On the contrary, the thermal expansion coefficient of the thick film is smaller than that of alumina ceramic. The thick film fabricated on alumina substrate suffers residual compressive stress, which is also released at high temperature. And then, the distance between conductive particles is rose, resulting in the increase of potential barrier resistance. The thick film prepared on alumina substrate exhibits positive resistance-temperature characteristic.

Key words: RuO₂-based resistance film; AS_f/SiO₂ composite; thermal mismatch; residual stress

Corresponding author: Liu Haitao, Ph. D., Associate Professor, Science and Technology for Nation Defense on Advanced Ceramic Fibers and Composites Laboratory, College of Aerospace Science, National University of Defense Technology, Changsha 410073, P. R. China, Tel: 0086-731-84574578, E-mail: htslht@163.com