

钽掺杂的钌基厚膜电阻导电相和 玻璃相颗粒尺寸效应的研究

巨 新

(中国科技大学近代物理系 合肥 230026)

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

杨 建 红

(华东微电子研究所 合肥 230031)

摘要 本文报道了钽掺杂钌基厚膜电阻制备过程中导电相和玻璃相颗粒尺寸效应的实验研究结果。当导电相和玻璃相颗粒尺寸分别达到 25 和 50 nm 时,电阻阻值和电阻温度系数也随之发生显著变化,并尝试根据厚膜电阻导电机理对其产生的原因进行定性的分析。

关键词 钌基厚膜电阻,颗粒尺寸效应,厚膜电阻导电机理,电阻温度系数

1 引言

厚膜电阻是混合集成电路的最重要组成部分之一。其制备方法是均匀弥散在有机载体中的导电相和玻璃相材料,通过丝网印刷在基片上烧成。在烧结过程中,有机载体被除去,玻璃相熔化后与导电相融合形成导电网络,阻值的调节可通过改变两相材料的相对比例实现。通常用作导电相的材料主要是 Ru 的氧化物,如 RuO_2 , $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$; 玻璃相则是硼硅酸铅。在以往的研究中,多集中于厚膜电阻的微结构和导电机理^[1,2]; 也有少数文章^[3-5]对上述材料进行了两相颗粒尺寸对阻值和电阻温度系数(TCR)影响的研究,但是多限于工艺分析。而对于掺杂 *n* 或 *p* 型氧化物半导体的导电相材料还没有人从物理角度对尺寸效应进行研究。本研究小组曾经报道了对厚膜电阻导电相材料钽钌酸铅颗粒尺寸对电阻性能影响的初步研究成果^[6],本文则是在进一步实验的基础上,对导电相和玻璃相的颗粒尺寸效应研究结果的总结。

2 样品的制备

导电相的制备是按摩尔比 $\text{PbO}:\text{RuO}_2:\text{Ta}_2\text{O}_5/2 = 1:(1-x):x$, 加乙醇经不同时间研磨,压块烘干,用马佛炉在 750℃ 下烧结合成钽钌酸铅 $[\text{Pb}(\text{Ta}_x, \text{Ru}_{2-x})\text{O}_{6+\delta}]$ 。然后随炉自然降温,研磨粉碎备用;玻璃相材料采用硼硅酸铅玻璃并适当掺杂 MgO , Al_2O_3 等,在 1360℃ 高温熔制并保温半小时;水淬砸碎,经不同时间研磨备用。两相的颗粒尺寸变化由研磨的方式和时间加以控制,颗粒尺寸由透射电子显微镜(TEM)测定。

1993-10-15 收到, 1994-08-24 定稿

巨 新 男, 1962 年生, 博士后, 主要从事团簇和纳米材料物理的同步辐射应用研究工作。

杨建红 女, 1963 年生, 工程师, 主要从事微电子材料和感光化学方面的研究工作。

厚膜电阻的制备是取上述导电相和玻璃相粉粒按 1:1 的比例混合均匀, 加乙醇球磨 2h 并烘干, 加载体调浆。将配好的浆料用 200 目的尼龙丝网印刷在 96% Al_2O_3 基片上, 该基片有预先印刷烧成的 Pd-Ag 电极端头, 放置 15min., 流平后, 在红外灯下烘烤 15 min, 最后, 于链式炉内在 825, 850 和 875 $^{\circ}\text{C}$ 三个不同温区中烧成, 每种两个平行样品。

3 实验结果

表 1 列出了根据 TEM 测定的烧结前两相样品的平均颗粒尺寸。图 1 和图 2 分别给出了厚膜电阻颗粒尺寸效应的测量结果。从中可以看出, 当导电相颗粒尺寸减小到 25nm 左右时, 电阻阻值明显下降, 而 TCR 明显增加; 而玻璃相的结果是当颗粒尺寸增大到 50—55nm 时, 电阻阻值明显下降, 而 TCR 明显增加; 至于噪声的数据则起伏较大, 似无明显规律性。

从实时观察的扫描电子显微镜照片中可以看出导电相颗粒在电阻膜中分布均匀, 呈网状连接形式。从电阻膜结构考虑, 在烧结过程中, 玻璃相颗粒熔化并包围导电相颗粒,

表 1 烧结前导电相和玻璃相材料的制备条件和平均颗粒尺寸

样品号	研磨时间 (h)		平均颗粒尺寸 (nm)	
	球磨	手磨	导电相	玻璃相
1	0.5	--	80	100
2	1.0	--	35	80
3	2.0	--	25	70
4	4.5	--	22	40
5	6.0	--	20	35
6	8.0	--	15	--
7	10.0	--	12	--
8	--	0.5	100	--
9	--	1.0	40	60
10	--	2.0	30	--

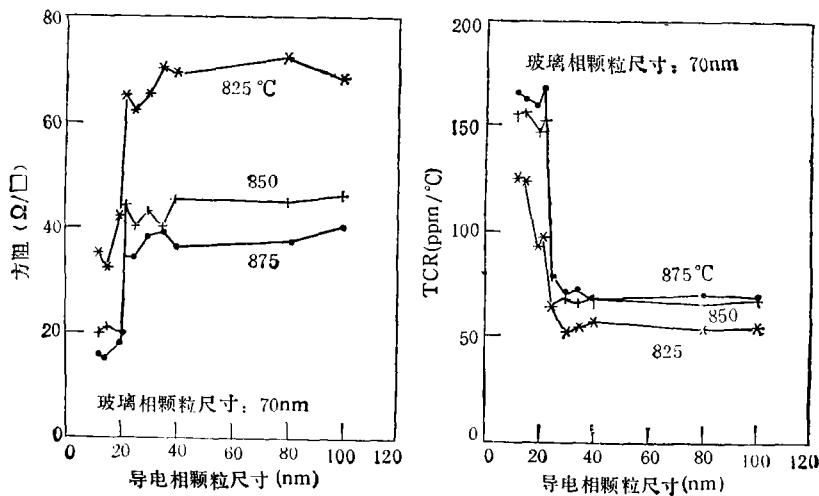


图 1 厚膜电阻阻值和 TCR 与导电相颗粒尺寸的关系

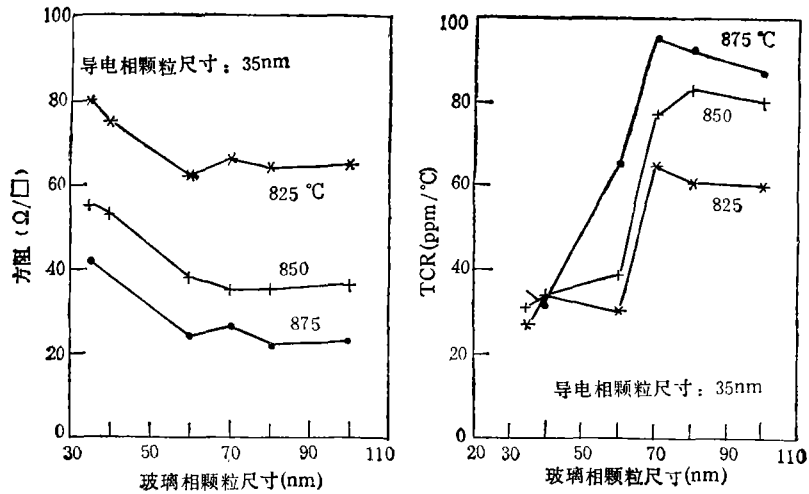


图 2 厚膜电阻阻值和 TCR 与玻璃相颗粒尺寸的关系

致使其在该过程中基本不长大,但玻璃相颗粒大小直接影响导电相颗粒之间的距离大小;另外,导电相颗粒是均匀分布在玻璃相中的,它们在电学上是彼此绝缘的,这样,将厚膜电阻看作“非连续”的金属薄膜是合理的。因此,对玻璃相颗粒尺寸效应的讨论可转化为对导电相颗粒间距的讨论。从薄膜的电导理论^[7]分析,厚膜电阻的导电过程主要涉及以下两种机制:(1)热电子发射,在室温(300K)下,由于外加电场的作用,当颗粒间距大于10nm时,该过程将有重要作用;(2)隧道效应,此种过程对应于颗粒间距大约在几个nm的情况。对于热电子发射,它所遵循的关系式在某种程度上类似于金属至真空的 Richardson 方程,即

$$\sigma_e = \frac{BeT}{k} d \times \exp \left\{ -\frac{\varphi - Ce^2T/d}{kT} \right\}. \quad (1)$$

这里, φ 是大块材料的逸出功, C 和 B 是常数, k 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度, e 是电子电荷。上式的变化特点是电流值随 $1/T$ 作指数变化,由于该机制主要是通过金属-电介质势垒起作用,颗粒间距 d ,也意味玻璃相的大小将影响有效逸出功的值,从而对材料的电性能产生影响。

对于隧道效应,应用准经典处理方法,当电子穿越高度为 Φ 、宽度为 a 的势垒时,理论给出的电导率 σ_t 为

$$\sigma_t = \frac{e^2 \sqrt{2am\Phi}}{r h^2} \exp \left\{ -\frac{e^2}{\epsilon r k T} - \frac{4\pi a}{h} \sqrt{2m\Phi} \right\}, \quad (2)$$

其中, h 是 Planck 常数, m 是有效电子质量,势垒参数 Φ 和 a 表征了颗粒间距的效应。从中可以看出电导率也是随 $1/T$ 作指数变化,并在低压端遵循欧姆定律。如果认为导电相颗粒均匀分布,当颗粒间距一定,势垒参数 Φ 和 a 亦随之确定,此时, σ_t 强烈地依赖于颗粒尺寸 r 。

在图3中,我们将两种机制的电导率与颗粒间距和尺寸的理论关系表达出来,可以看出,当颗粒间距大于10nm时,热离子发射占主导地位,若在2—5nm之间,则隧道效应

起主要作用;对介于两者之间的尺寸,两种机制均有贡献。实际上,由于多种因素的影响,所观察到颗粒尺寸效应发生的区域要大于上述两种机制之和所提供的值。但是,实验和理论的变化规律是一致的,即颗粒小,表面积大,颗粒尺寸与间距的相对比值变大,隧道效应增强。而当颗粒间距或说势垒参数 ϕ 和 a 一定,在温度 T 下,热离子发射是一个常数,隧道效应伴随颗粒尺寸减小而增强,则厚膜电阻阻值下降;反之,当颗粒尺寸一定,颗粒间距增加时,若处于中介区域时,两种机制贡献的比例开始变化,但两者之和变化不大;若间距大于某一临界值时,热电子发射开始逐渐增强并达到饱和,此时,在一定尺寸范围内,电导率增加。

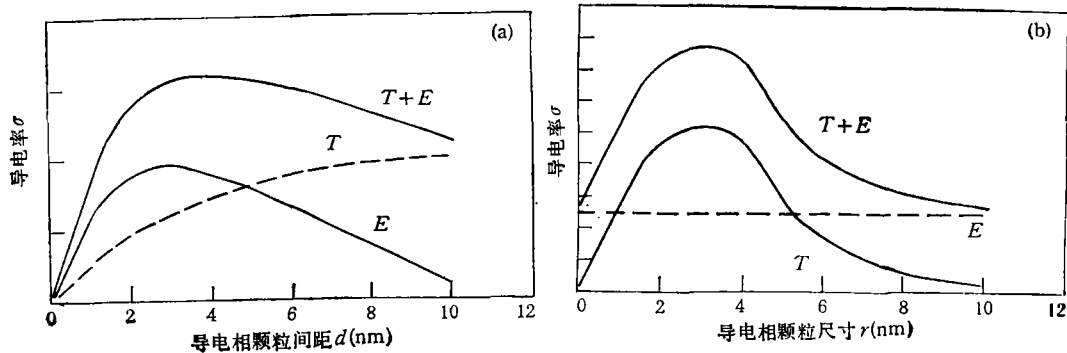


图 3 厚膜电阻电导率与颗粒间距和尺寸的理论关系
(热电子发射和隧道效应分别用 E 和 T 代表)

TCR 的实验规律也可以根据上述得到解释,在实验中,当导电相颗粒尺寸小于 20nm 时,TCR 开始变大。可以认为此时隧道效应起主导作用,考虑电导率伴随温度的变化趋势,已知 $TCR \propto |d\sigma/dT|$, 对(2)式求导,得 $|d\sigma/dT| \propto 1/r^2$ 。显然,当颗粒尺寸减小时,TCR 变大,与实验结果相同。此时,若间距不变,导电相颗粒尺寸继续增大,热电子发射占主导地位,TCR 则基本保持不变。同理,若导电相颗粒尺寸不变,而玻璃相颗粒尺寸增加,即导电相颗粒间距增大时,对(1)式求导, $|d\sigma/dT| \propto d$, 也就是玻璃相颗粒尺寸越大,TCR 也越大,到达某一临界值时,将产生饱和而不在变化。

据上述讨论,我们认为上述二种导电过程基本定性地描述了厚膜电阻颗粒尺寸效应的产生原因。当然在实际情况中,仍有许多制约因素,如基片材料对尺寸效应的贡献,在我们对 Al_2O_3 , AlN 等基片材料的初步研究中发现,当其他制备条件均相同时,仅改变基片材料的颗粒尺寸,也可以引起电阻性能的规律变化。另外,通过陷阱和缺陷造成的隧穿也将对电流有贡献^[7]。再者纳米材料具有异于大块材料的热学性质,热导率较高是其中之一。因此,伴随绝对温度 T 升高,可以预料颗粒尺寸,尤其是导电相颗粒间距会有变化,进而使隧道贯穿几率产生变化,提供给电子的热电子能亦随之而变化,从而可能对电阻膜性能产生影响。

4 结论

根据上述实验结果和讨论,我们可以得到以下结论:在厚膜电阻的制备过程中,存在着由导电相和玻璃相颗粒尺寸变化引起的阻值和 TCR 等电阻性能改变的尺寸效应,其

产生机制可根据热电子发射和隧道效应导电过程得到定性的解释。

参 考 文 献

- [1] Inokuma T. *Denki Kagaku*, 1982, 50: 785—788.
- [2] Inokuma T. *Denki Kagaku*, 1983, 51: 721—726.
- [3] Boonstra A H, Mutsaers C A H A. *Thin Solid Film*, 1980, 67: 13—20.
- [4] Inokuma T, *et al.*, *IEEE Trans. on CHMT*, 1985, CHMT-8(3): 372—373.
- [5] Carciq P F, *et al.* *J. Appl. Phys.*, 1982, 53(7): 5282—5287.
- [6] 巨 新,等. *电子学报*,1993,21(5): 96—98.
- [7] 埃克托瓦 L. *薄膜物理学*,北京: 科学出版社,1986,164—178.

STUDY ON THE PARTICLE SIZE EFFECT OF Ta-DOPED Ru-BASE THICK FILM RESISTOR

Ju Xin

*(University of Science and Technology of China, Hefei 230026;
Institute of High Energy Physics, Academia Sinica, Beijing 100039)*

Yang Jianhong

(Institute of Microelectronics of Eastern China, Hefei 230031)

Abstract This paper reports the particle size effect on the resistance and TCR of Ta-doped Ru-base thick film resistor, which occurs when the particle sizes of two phases reach critical values (conductive phase $\approx 25\text{nm}$, glass phase $\approx 50\text{nm}$). And it can be explained qualitatively with the conduction mechanism of thick film resistor.

Key words Ru-base thick film resistor, Particle size effect, Conductive mechanism of thick film resistor, Temperature coefficient of resistance