

## VLASTNOSTI HRUBOVRSTVOVÝCH RuO<sub>2</sub> REZISTOROV PRIPRAVENÝCH MODIFIKOVANOU TECHNOLOGIOU

### (PROPERTIES OF RuO<sub>2</sub> RESISTORS PREPARED BY MODIFIED TECHNOLOGY)

\*Slavomír KARDOS, \*Miloš SOMORA, \*\*Karol FLACHBART,  
\*\*Slavomír GABÁNI, \*\*Vladimír PAVLÍK, \*\*\*Jarmila TRPČEVSKÁ

\*Katedra technológií v elektronike, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach,  
Letná 9, 042 00 Košice, tel. 055/602 3211, E-mail: Slavomir.Kardos@tuke.sk

\*\*Ústav experimentálnej fyziky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 47,  
043 53 Košice, tel. 055/622 8158, E-mail: flachb@kosice.upjs.sk

\*\*\*Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta Technickej univerzity v Košiciach,  
Letná 9, 042 00 Košice, tel. 055/602 2422, E-mail: kk@hfnov.tuke.sk

#### SUMMARY

*The paper deals with properties of RuO<sub>2</sub> based thick-film resistors prepared by a modified (different to standard) manufacturing technology. It was shown that the received temperature dependence of the resistance  $R(T)$  of these resistors can be strongly influenced by the manufacturing baking profile. Both the increase of baking temperature and baking time shift the resistance of RuO<sub>2</sub> resistors to lower values. Moreover, under these conditions the  $R(T)$  dependence of resistors changes and its typical resistance increase towards low temperatures is less expressive. The modification of manufacturing technology thus enables to adapt and "tune" the resistance and the temperature dependence of RuO<sub>2</sub> based resistors, and prepare them as low temperature sensors with appropriate or desired properties.*

**Keywords:** RuO<sub>2</sub> based resistors, thick-films, low temperature sensors

#### 1. ÚVOD

Hrubovrstvové rezistory sú komplexné systémy pozostávajúce z elektricky vodivých častíc veľkosti desiatok nm, v zhlukoch veľkosti do niekoľko um, rozptýlených v dielektrickej sklenenej matrici. Predmetom značného záujmu sa stali najmä v dôsledku ich aplikácií v hybridnej mikroelektronike a pri výrobe rôznych senzorov. Záujem o hrubovrstvové RuO<sub>2</sub> rezistory, ktoré sú predmetom štúdia tohto príspevku, je v poslednom období spojený hlavne s ich uplatnením sa ako bolometerov a sekundárnych nízkoteplotných teplomerov (senzorov), ktoré je možné relatívne jednoducho a lacno vyrobiť, a vykazujú nízku magnetorezistenciu, dobrú stabilitu a citlivosť [1-3].

Značná pozornosť bola v prípade RuO<sub>2</sub> rezistorov venovaná tiež experimentálnemu a teoretickému štúdiu prenosu elektrického náboja. Bolo ukázané, že priebeh teplotnej závislosti elektrickej vodivosti v týchto systémoch môže byť v nízkoteplotnej oblasti popísaný niekoľkými modelmi, napr. na základe preskokovej vodivosti a tunelovania elektrónov [1, 4, 5]. Žiadny z týchto modelov však s dostatočnou presnosťou nesúhlasí so získanými experimentálnymi výsledkami. Príčiny tohto nesúhlasu možno hľadať predovšetkým v ich veľmi komplexnej heterogénnej štruktúre, ktorá je zložená zo zhlukov (klastrov) rozmerov 100-1000 nm, ktoré obsahujú veľké množstvo vodivých RuO<sub>2</sub> častíc o rozmeroch 10-30 nm, medzi ktorými sú veľmi úzke dielektrické vrstvy [5]. Navyše sa ukazuje, že v procese výroby, hlavne v procese vypaľovania týchto rezistorov, časť vodivého materiálu (mikročastice) z povrchu RuO<sub>2</sub> častíc difunduje do dielektrických oblastí medzi časticami

a zhlukmi. To môže viesť k tomu, že v niektorých častiach tejto štruktúry (predovšetkým v zhlukoch) nie sú splnené podmienky dielektrického režimu, pre ktorý boli teoretické modely odvodené.

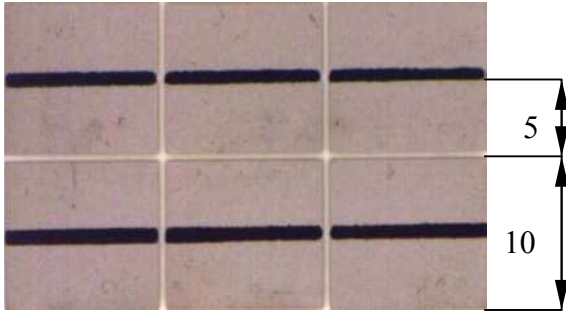
V doterajšom štúdiu bola v oblasti nízkych teplôt skúmaná elektrická vodivosť RuO<sub>2</sub> rezistorov vyrobených štandardnou technológiou (spravidla doporučenou výrobcom) z rôznych sieťotlačových pást, t.j. pást obsahujúcich rôznu koncentráciu vodivých RuO<sub>2</sub> častíc v dielektrickej matrici.

Cieľom predloženej práce bolo, na rozdiel od doterajších prác, štúdiom elektrického odporu RuO<sub>2</sub> rezistorov vyrobených z jedného typu odporovej pasty, avšak s modifikovanou technológiou prípravy. Modifikácia sa týka predovšetkým teploty a času vypaľovania rezistorov, ktoré vedú k zmene difúzie vodivých RuO<sub>2</sub> mikročastíc do dielektrickej matrice ako aj prvkov vodivej kontaktovnej vrstvy do RuO<sub>2</sub> štruktúry, a tým k zmene elektrickej vodivosti resp. odporu rezistora. Bude ukázané, že modifikácie vypaľovacej teploty a vypaľovacieho času v procese výroby umožňujú v oblasti nízkych teplôt výrazne ovplyvniť teplotnú závislosť elektrického odporu  $R(T)$ , a takto do určitej miery meniť, prípadne "nastaviť", požadovaný  $R(T)$  priebeh RuO<sub>2</sub> rezistora. Táto skutočnosť otvára nové aplikačné možnosti pre tieto rezistory najmä v nízkoteplotnej oblasti, kde umožňuje výrobu sekundárnych teplomerov s vhodným odporom a definovanou citlivosťou.

#### 2. PRÍPRAVA VZORIEK, ZÍSKANÉ VÝSLEDKY A ICH DISKUSIA

Vzorky RuO<sub>2</sub> rezistorov boli vyrobené z komerčnej RuO<sub>2</sub> pasty 9,4 kΩ/□ firmy Tesla Lanškroun, ČR, pozostávajúcej z vodivých RuO<sub>2</sub>

častíc, častíc borosilikátového skla a organického nosiča. Po nanosení pasty sieťotlačou na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrát bola veľmi tenká, približne 10 μm vrstva (Obr. 1), zasúšená v statickej peci pri teplote 150 °C a následne vypálená v tunelovej peci s 60 a 90 minútovými vypaľovacími profilmi, s výpalom pri teplotách 800 a 850 °C a s 10 a 15 minútovým vrcholom.



**Obr. 1** Vyrobené RuO<sub>2</sub> rezistory veľkosti 10 x 10 mm. Čierne vodorovné pásy predstavujú samotnú odporovú RuO<sub>2</sub> vrstvu o rozmeroch 10 x 0.5 mm. Sivé časti sú kontaktné plochy vyrobené z Ag-Pd pasty.

**Fig. 1** Manufactured RuO<sub>2</sub> resistors with dimensions 10 x 10 mm. Black horizontal stripes present the very resistive RuO<sub>2</sub> layer with a size of 10 x 0.5 mm. Grey parts are contact pads made of an Ag-Pd paste.

Parametre vypaľovacích profilov jednotlivých vzoriek sú uvedené v Tab. 1.

Teplota vrcholu [°C]	800		850	
Doba výpalu [min]	60	90	60	90
Doba vrcholu [min]	10	10	10	15
Priem. rezistivita [Ω]	315	157	178	60

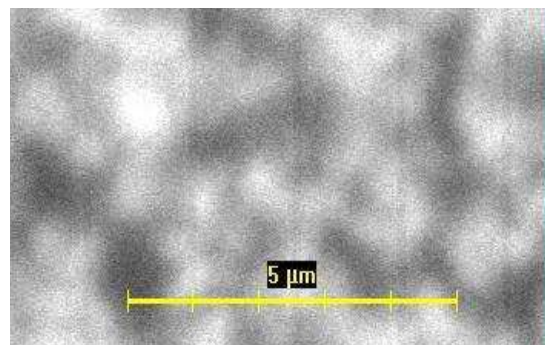
**Tab. 1** Parametre vypaľovacích profilov a priemerné rezistivity vzoriek vypálených pri daných podmienkach

**Tab. 1** Parameters of baking profiles and average resistivities of resistors prepared under these conditions

Vzhľadom na použitú rezistorovú pastu 9,4 kΩ/□ a rozmery aktívnej časti rezistora (šírka 10 mm, dĺžka odporovej vrstvy 0,5 mm, jej hrúbka 10 μm) je očakávaná rezistivita vzoriek asi 450 Ω. Pripravené vzorky, aj tie, ktorých vypaľovacie parametre sú blízke štandardným (teplota vrcholu 800 °C, doba výpalu 60 min., doba vrcholu 10 min.), však vykazujú priemerné hodnoty, ktoré sú podstatne nižšie. Dôvodom môže byť zvýšená koncentrácia atómov Ag a Pd, ku ktorej dochádza z vodivej

(kontaktovej) Ag-Pd vrstvy do RuO<sub>2</sub> rezistora v dôsledku tepelne aktivovanej difúzie pri vypaľovacom procese. Prudký pokles rezistivity je zjavný najmä u profilu s teplotou maxima 850 °C a dobou výpalu 90 min., v ktorej pravdepodobne dochádza až k predifundovaniu týchto prvkov z vodivej kontaktovej vrstvy do celej dĺžky rezistívnej RuO<sub>2</sub> vrstvy. Nezanedbateľný vplyv na pokles elektrického odporu rezistorov má zrejme aj v úvode uvedená difúzia vodivého materiálu (mikročastíc) z povrchu RuO<sub>2</sub> častíc do dielektrickej sklenenej matrice ako aj zmena štruktúry klastrov (napr. degradácia dielektrickej vrstvy obklopujúcej jednotlivé RuO<sub>2</sub> častice), ktoré sú tiež závislé na vypaľovacom profile. Vzhľadom nato, že v rámci našich meraní boli použité iba vzorky s jednou hodnotou šírky štrbiny (0.5 mm), nebolo možné vplyv difúzie z Ag-Pd vrstvy a z RuO<sub>2</sub> častíc, ako aj vplyv degradácie, kvantitatívne rozlíšiť.

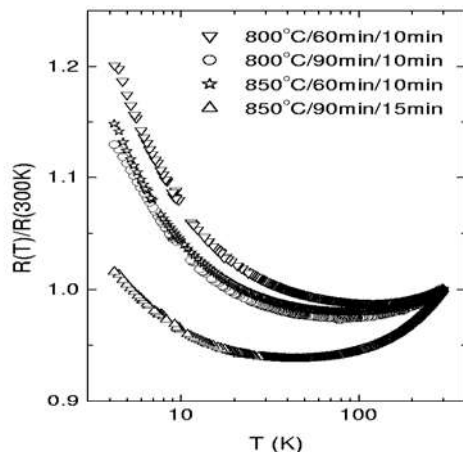
Štruktúra niektorých vybraných vzoriek bola vyšetrená pomocou skanovacieho elektrónového mikroskopu a čiarovou analýzou určená ich mikroštruktúra. Na Obr. 2 je znázornená štruktúra RuO<sub>2</sub> rezistora s vypaľovacím profilom 800 °C / 60 min., ktorá je tvorená zhlukmi RuO<sub>2</sub> častíc (svetlé časti) rozptýlených v sklenenej matrici. Bolo ukázané, že zvyšovaním vypaľovacích parametrov sa táto štruktúra stáva viac rozmazanou.



**Obr. 2** REM koncentrácie RuO<sub>2</sub> častíc v sklenej dielektrickej matrici vzorky rezistora s teplotným vypaľovacím profilom 800°C / 60 min

**Fig. 2** SEM of RuO<sub>2</sub> particle concentration in the dielectric glass matrix of the resistor with an 800°C / 60 min baking profile

Merania teplotnej závislosti elektrického odporu  $R(T)$  vyrobených rezistorov boli realizované v <sup>4</sup>He kryostate v teplotnej oblasti 4,2 až 300 K. Odpor vzoriek bol meraný priamou metódou pomocou zdroja konštantného prúdu Keithley 220 a nanovoltmetra Keithley 181 (Keithley Inc., USA). Teplota bola určovaná na základe kalibrovaných teplomerov firmy Lake Shore Cryotronics, USA, pomocou nízko-frekvenčného mostíka VS-3 firmy Instruments for Technology, Fínsko. Získané teplotné závislosti elektrického odporu spracované do pomerných  $R(T)/R_{300K}$  závislostí sú zobrazené na Obr. 3.



**Obr. 3** Pomerné teplotné závislosti RuO<sub>2</sub> rezistorov s rôznymi vypaľovacími profilmi

**Fig. 3** Relative temperature dependencies of resistors with various baking profiles

Z tvaru  $R(T)/R_{300K}$  závislostí na Obr. 3 je vidieť, že zvyšovanie vypaľovacej teploty a vypaľovacieho času mení priebeh teplotnej závislosti odporu RuO<sub>2</sub> rezistorov. Pri teplotách 300 K - 50 K dochádza u vzoriek s vyššími vypaľovacími parametrami k zvýrazneniu kovovému charakteru  $R(T)$  ich závislostí, t.j. k výraznejšiemu poklesu ich odporu so znižovaním teploty. Najväčší vplyv je pritom pozorovateľný na vzorke s najdlhšou dobou a najvyššou teplotou vypaľovania. Výrazný vplyv vypaľovacích parametrov je však možné pozorovať aj v oblasti najnižších teplôt, v ktorej sa uplatňujú aktivačné mechanizmy elektrickej vodivosti (napr. tunelovanie elektrónov medzi RuO<sub>2</sub> časticami cez dielektrickú bariéru). V tejto oblasti dochádza pri zvyšovaní vypaľovacích parametrov k poklesu strmosti rastu elektrického odporu so znižovaním teploty. Keďže oblasť nízkych teplôt je z hľadiska aplikácií RuO<sub>2</sub> rezistorov najdôležitejšia, je vidieť, že zmena vypaľovacích parametrov môže práve v tejto oblasti výrazne ovplyvniť ich správanie sa, t.j. teplotnú závislosť elektrického odporu. Zmena parametrov technológie výroby teda umožňuje urobiť zmenu, resp. určité „nastavenie“ teplotnej závislosti RuO<sub>2</sub> rezistorov, čo spolu s voľbou vhodnej geometrie umožňuje pripraviť senzory s požadovanými  $R(T)$  charakteristikami. Je zrejme, že pozorované zmeny závislostí súvisia s už vyššie uvedeným vplyvom difúzie Ag a Pd atómov, resp. RuO<sub>2</sub> mikročastíc do sklenenej dielektrickej matrice rezistora, ako aj degradáciou dielektrických vrstiev medzi časticami, resp. zhlukmi, ktoré sa so zvyšovaním teploty a doby vypaľovania stávajú výraznejšími.

## ZÁVER

V predloženej práci bol študovaný vplyv vypaľovacieho profilu (teploty a doby vypaľovania) v procese technológie výroby na vlastnosti hrubovrstvových RuO<sub>2</sub> rezistorov. Dosiagnuté výsledky ukázali, že zvyšovanie teploty a doby vypaľovania vedie k zníženiu strmosti  $R(T)$  závislosti týchto rezistorov pri nízkych teplotách. Táto skutočnosť umožňuje pomocou voľby parametrov vypaľovania rezistorov meniť, resp. „nastaviť“ ich vlastnosti, a takto spolu s vhodnou voľbou geometrických rozmerov pripraviť senzory s požadovanými  $R(T)$  parametrami. Zodpovednou za zmenu pozorovaných vlastností rezistorov je difúzia vodivých častíc (Ag a Pd atómov, a RuO<sub>2</sub> vodivých mikročastíc) do dielektrickej sklenenej matrice. Pre rozlíšenie vplyvu jednotlivých difúzných procesov na zmenu vlastností týchto rezistorov však bude v budúcnosti potrebné vyšetrovať vzorky rôznou dĺžkou RuO<sub>2</sub> vrstvy medzi vodivými kontaktoými ploškami.

## LITERATÚRA

- [1] Baťko I., Flachbart K., Somora M., Vanický D.: Design of RuO<sub>2</sub> - based thermometers for the milikelvin temperature range, *Cryogenics* 35, 1995, pp. 105-108.
- [2] Rubin L. G.: Cryogenic thermometry, *Cryogenics*, 37, 1997, pp. 341-356.
- [3] Affronte M., Campani M., Morten B., Prudenziati M., Laborde O.: Magnetoresistance of RuO<sub>2</sub> based resistors, *J. Low Temperature Physics*, 112, 1998, pp. 353-370.
- [4] Bobran K., Kusy A., Stadler A. W., Wilczynski G.: Conduction in RuO<sub>2</sub> thick films, *Int. J. of Electronics*, 78, 1995, pp.113-119.
- [5] Flachbart K., Pavlík V., Tomašovičová N., Adkins C.J., Somora M., Leib J., Eška G.: Conduction mechanism in RuO<sub>2</sub>-based thick films, *physica status solidi (b)*, 205, 1998, pp. 399-404.

## BIOGRAPHY

**Slavomír Kardoš** started his Ph.D. study at the Department of hybrid Microelectronics after defending his diploma thesis "Assembly and Interconnection Techniques in Microelectronics" in 1998. The topic of his present work is oriented to interconnection techniques and fine thick film technologies. He is preparing to defense his Ph.D. degree.