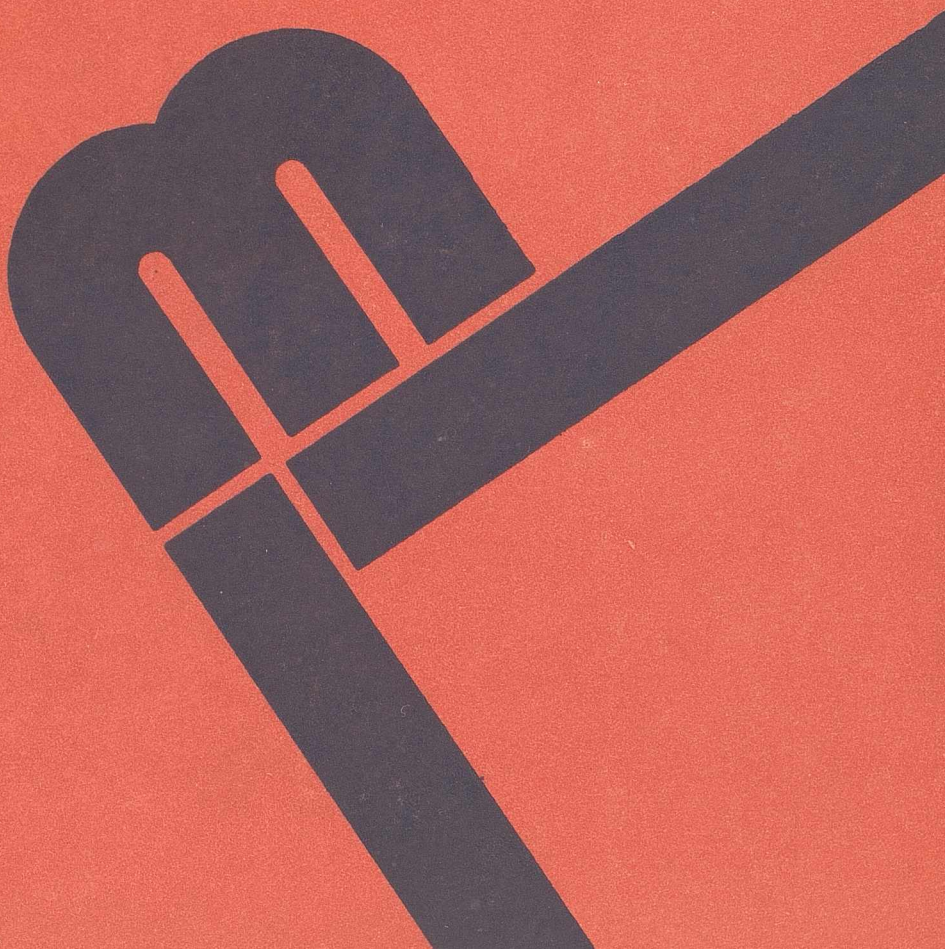


Leszek Golonka

Cermetowe rezystory grubowarstwowe

Wrocław 1991

A 4134 I
Magorzy



PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Electron Technology

No. 40

of the Technical University of Wrocław

No. 40

Monographs

No. 15

1991

Leszek GOLONKA

Thick film cermet resistors

Prace Naukowe Instytutu Technologii Elektronowej
Politechniki Wrocławskiej

40

Seria:
Monografie

15

Leszek Golonka

Cermetowe rezystory grubowarstwowe



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1991

Recenzenci

Andrzej JAKUBOWSKI
Sławomir KOŃCZAK

Redaktor naukowy

Witold SŁÓWKO

Opracowanie redakcyjne i korekta

Janina SURMACZYŃSKA

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1991

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISSN 0084-280X

Nakład 150+70 egz. Ark. wyd. 8,5. Ark. druk. 7¼. Papier offset. kl. III, 70 g. B1.
Oddano do druku w czerwcu 1991 r. Druk ukończono w lipcu 1991 r.
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 708/91.

*Warstwa gruba, rezystor,
model przewodnictwa,
własności elektryczne*

Leszek GOLONKA*

CERMETOWE REZYSTORY GRUBOWARSTWOWE

Omówiono podstawowe własności cermetowych rezystorów grubowarstwowych. Analizowano wpływ czynników technologicznych na te własności oraz korelację między zjawiskami zachodzącymi w czasie tworzenia warstwy i parametrami elektrycznymi rezystorów. Badania autora, wykonane oryginalnymi metodami, dostarczyły wielu nowych informacji na temat przewodnictwa elektrycznego i zjawisk zachodzących w czasie procesu wypalania warstwy. Przedstawiono krytyczny przegląd istniejących modeli opisujących charakterystyki zależności rezystancji od zawartości fazy przewodzącej w warstwie ($R-v$) i rezystancji od temperatury ($R-T$). Zaprezentowano nowe modele bardziej odpowiadające rzeczywistej budowie warstwy rezystywnej i uwzględniające wpływ podłoża na charakterystyki temperaturowe rezystancji.

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

- a_i - stała zależna od mechanizmu starzenia,
- B - stała materiałowa,
- CWR - ciśnieniowy współczynnik rezystancji,
- d - grubość warstwy,
- EMT - teoria ośrodka efektywnego,
- E_T - energia aktywacji,
- F - funkcja celu,
- GF - współczynnik czułości odkształceniowej rezystancji,
- k - stała Boltzmanna,
- l - długość rezystora,

* Instytut Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Scientific Papers of the Institute of Electron Technology		
No. 40	of the Technical University of Wrocław	No. 40
Monographs	No. 15	1991

Leszek GOLONKA

Thick film cermet resistors

- n_i - stała zależna od mechanizmu starzenia,
- NWR - napięciowy współczynnik rezystancji,
- P_D - frakcja materiału dielektrycznego (model EMT),
- P_M - frakcja materiału metalicznego (model EMT),
- P_p - dopuszczalna gęstość mocy na powierzchni płytki podłożowej,
- P_r - dopuszczalna gęstość mocy rozproszonej w warstwie rezystywnej,
- P - moc rozproszona w warstwie,
- P_d - minimalna moc niszcząca rezystor (metoda impulsowa),
- r_c, r_m - promień ziaren przewodzących,
- r_g - promień ziaren szkła w paście,
- R - rezystancja,
- R_D - rezystywność materiału dielektrycznego (model EMT),
- R_{DM} - efektywna rezystywność dwuskładnikowej mieszaniny materiału metalicznego i dielektrycznego (model EMT),
- R_H - równoważna rezystancja przewodnictwa skokowego,
- R_M - równoważna rezystancja przewodnictwa metalicznego,
- R_T - równoważna rezystancja przewodnictwa tunelowego,
- $R_\square$ - rezystancja powierzchniowa warstwy,
- s - odległość między ziarnami przewodzącymi,
- $s(f)$ - moc widmowa szumów,
- s_r - powierzchnia warstwy rezystywnej,
- t - czas (lub stała we wzorze perkolacyjnym),
- t_f - czas przetrzymywania warstwy w temperaturze T_f ,
- T - temperatura,
- T_f - maksymalna temperatura wypalania,
- T_{min} - temperatura, w której charakterystyka temperaturowa rezystancji osiąga minimum,
- T_o - stała charakterystyczna dla przewodnictwa skokowego,
- T_s - temperatura mięknięcia szkła,
- TWR - temperaturowy współczynnik rezystancji,
- v - zawartość objętościowa fazy przewodzącej w paście,
- v_c - krytyczna zawartość objętościowa fazy przewodzącej,
- v_p - zawartość objętościowa porów w warstwie,
- w - szerokość rezystora,
- α - temperaturowy współczynnik rezystancji fazy przewodzącej,
- γ - współczynnik rozszerzalności cieplnej,
- γ_f - współczynnik rozszerzalności cieplnej warstwy rezystywnej,
- γ_s - współczynnik rozszerzalności cieplnej podłoża,
- ΔE_i - energia aktywacji procesu starzenia,
- Δf - pasmo częstotliwości,
- ϵ - względna przenikalność dielektryczna ośrodka między ziarnami,
- ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni,

- ϑ - współczynnik rozszerzalności cieplnej obszaru między ziarnami przewodzącymi w warstwie,
- ρ - rezystancja właściwa materiału rezystywnego,
- ρ_c - rezystancja właściwa materiału przewodzącego w warstwie rezystywnej,
- σ - konduktywność zmiennoprądowa,
- ϕ - bariera potencjału,
- ω - pulsacja.

1. WSTĘP

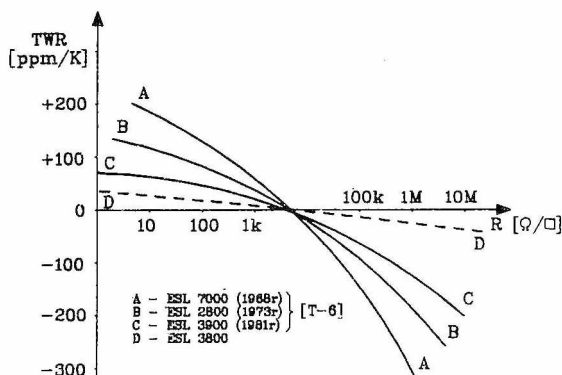
Początki technologii grubowarstwowej sięgają lat czterdziestych. W roku 1945 wykonano w USA pierwszy układ na podłożu steatytowym do radiowych zapalników zbliżeniowych [31]. Rezystory składały się z proszku grafitowego zawieszonego w żywicy fenolowej. Własności elektryczne bardzo się różniły od dzisiejszych ($TWR \approx -2000$ ppm/K, stabilność $\Delta R/R \approx 30\%$ dla 1000 h w temperaturze 100°C). Dopiero w roku 1959 uzyskano znacznie lepsze własności rezystorów grubowarstwowych, stosując mieszaninę proszku PdAg/PdO i szkła ołowiowo-boro-krzemowego ($TWR \approx \pm 300$ ppm/K, $\Delta R/R \approx 5\%$ dla 1000 h w temperaturze 100°C). Idea zastoso-
wania szkła narodziła się w roku 1947 [72], ale praktyczny użytek z patentu zrobiono dopiero po kilkunastu latach [193].

Następny przełom nastąpił w roku 1966. Zamiast reaktywnej w czasie procesu wypalania kompozycji PdAg/PdO zastosowano RuO_2 , charakteryzujący się doskonałą stabilnością w powietrzu w stosowanych temperaturach wypalania. Zmniejszono wpływ parametrów procesu wypalania na własności rezystora oraz uzyskano znacznie lepsze parametry elektryczne ($TWR \leq \pm 100$ ppm/K, $\Delta R/R < 0,25\%$ dla 1000 h w temperaturze 100°C).

Przez ostatnie 20 lat ulepszano własności rezystorów, stosując oprócz RuO_2 nowe związki rutenu ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, BaRuO_3) lub IrO_2 oraz wprowadzając specjalne dodatki do pasty obniżające TWR i zmniejszające dyfuzję materiału elektrod. Poza głównym nurtem rozwój technologii grubowarstwowej szedł w kierunku stosowania nowych podłoży (stal pokryta warstwą izolacyjną, ceramika AlN), wytwarzania systemów rezystorów wypalanych w atmosferze azotu, dostosowanych do współpracy z warstwami przewodzącymi Cu, rezystorów wytwarzanych na warstwie dielektrycznej, rezystorów polimerowych.

Na rys. 1.1 przedstawiono efekt poprawy własności past, w ciągu ostatnich 20 lat, na przykładzie cermetowych rezystorów grubowarstwowych firmy Electro Science Labs. (USA).

Bardzo interesujący jest fakt, że w przypadku technologii grubowarstwowej główne parametry procesu wytwarzania (suszenie w temperaturze 130 °C, wypalanie 850 °C w czasie 10 min), podłoże (ceramika 96% Al_2O_3) oraz rodzaj użytego szkła (ołowiowo-boro-krzemowe) pozostały prawie niezmiennie w ostatnich trzydziestu latach. Zasadniczy postęp, umożliwiający stosowanie tego samego typu prostej aparatury, został osiągnięty przez producentów past drogą wieloletnich badań nad nowymi materiałami oraz dzięki pracom badawczym nad mechanizmami przewodnictwa elektrycznego rezystorów.

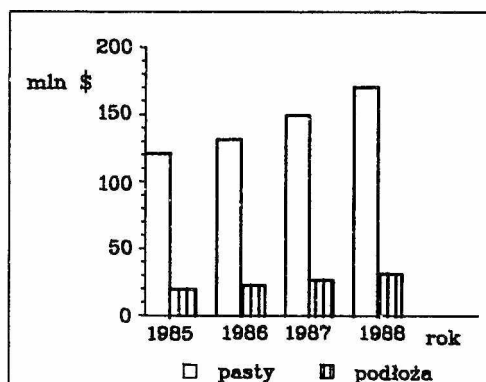


Rys. 1.1. Efekt poprawy jakości past firmy Electro Science Labs.
Fig. 1.1. Effect of increasing quality of Electro Science Labs. inks

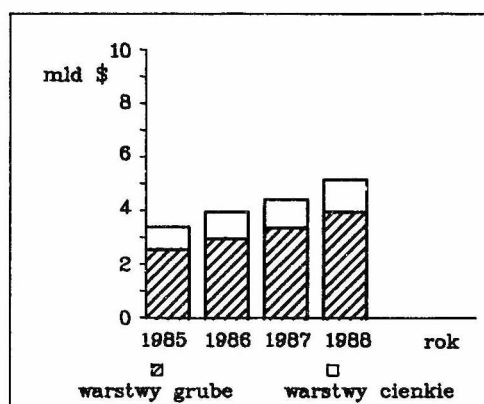
Produkcja i wartość wytworzonych w świecie układów hybrydowych oraz zainteresowanie nimi systematycznie zwiększają się. Ogólnoswiatowa wartość wytworzonych układów hybrydowych wynosiła w roku 1976 około 1 mld \$ [165], w 1980 2 mld \$ [179], w 1986 4 mld \$, a w roku 1989 9 mld \$ [260]. Rynek układów grubowarstwowych jest zdominowany przez firmy amerykańskie. Wartość past i podłoży użytych do wytworzenia grubowarstwowych układów hybrydowych w USA w latach 1985-1988 przedstawiono na rys. 1.2, a wartości wytworzonych w tym samym czasie różnymi technikami układów hybrydowych na rys. 1.3 [162]. Łączna produkcja past w USA w roku 1987 wynosiła około 66 ton [162].

Prace nad poprawą parametrów rezystorów grubowarstwowych są bardzo ważne, ponieważ rezystory stanowią jeden z najczęściej wytwarzanych elementów grubowarstwowych układów hybrydowych.

W Polsce pasty rezystywne są opracowywane i produkowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Badania aplikacyjne past prowadzi się w Ośrodku Badawczo Rozwojowym Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów w Krakowie. Prace z zakresu rezystorów grubowarstwowych są również prowadzone w kilku ośrodkach akademickich. Na



Rys. 1.2. Koszty materiałów stosowanych do wytworzenia grubowarstwowych układów hybrydowych w USA w latach 1985-1988 [162]
 Fig. 1.2. The value of inks and substrates used for production of thick film hybrids in the USA [162]



Rys. 1.3. Wartość układów hybrydowych wytworzonych w USA w latach 1985-1988 [162]

Fig. 1.3. Production of hybrid circuits in the USA [162]

Politechnice Gdańskiej jest analizowany problem niezawodności układów [62]; na Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie bada się pracę rezystorów w zakresie mikrofal [69] i optymalizację procesu wypału [181]; na Politechnice Rzeszowskiej prowadzi się badania szumów [136-138], mechanizmów przewodnictwa warstw rezystywnych [139,140,186,187,189] i efektu piezorezystywnego [188,190].

W Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej prowadzono prace nad rezystorami grubowarstwowymi w ramach współpracy z Instytutem Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Od początku współpracy, w roku 1982, wykonano we Wrocławiu 11 opracowań na temat past własnych oraz past przekazanych do badań z ITME. Oprócz typowych pomiarów rezystorów (pomiar TWR, charakterystyki $R = f(T)$ w zakresie temperatur $-196^{\circ}\text{C} + 125^{\circ}\text{C}$; ocena niezawodności) wykonano oryginalne badania oraz opracowania teoretyczne. Prace wniosły istotny wkład w poznanie rzeczywistej budowy warstwy, przyczyn uszkodzeń, mechanizmów przewodnictwa elektrycznego oraz wpływu czynników technologicznych na własności rezystorów. Wśród prowadzonych w ITE Politechniki Wrocławskiej badań do unikalnych można zaliczyć:

- kompleksową analizę procesu wypalania (pomiar rezystancji warstwy w czasie procesu wypalania [A7,A24]*, pomiary elektryczne i obserwacje mikroskopowe warstw pocienianych metodą trawienia jonowego [A14,A18, A19], analizę własności warstwy rezystywnej w różnych momentach procesu wypalania [A24], ocenę wpływu wielkości ziaren szkła i materiału przewodzącego na parametry elektryczne [A7,A17,A20],
- nowy sposób (metodą impulsową) szybkiej oceny niezawodności [A20,A22, A35,A36,119-121],
- badania wysokociśnieniowe "perełek" materiału rezystywnego [A16],
- opracowania teoretyczne dotyczące mechanizmów przewodnictwa elektrycznego rezystorów oparte na nowych modelach uwzględniających rzeczywistą budowę warstwy oraz wpływ podłoża [A5,A12,A14,A15,A17,A21,A23 A25,A27,A34,154,158],
- badania nad nowymi pastami rezystywnymi $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [A4,A13, A30,A32] i termorezystywnymi NiP [A1,A29,93],
- opracowanie, we współpracy z Instytutem Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, nowego typu podłoży do układów grubowarstwowch (stal pokryta cienką warstwą izolacyjną Al_2O_3 wytworzoną metodą natryskiwania plazmowego) [A11,A28].

W ITE opracowano ponadto pasty oparte na materiałach znanych z zastosowań do wytwarzania rezystorów grubowarstwowch (IrO_2 [65], MoO_2 [A6]) oraz prowadzono prace nad nietypowym zastosowaniem pasty rezystywnej do ogrzewania czujników wilgotności [122].

Badania prowadzone na Politechnice Wrocławskiej bardzo wysoko ocenił prof. Vest w swoim sprawozdaniu z pobytu w Polsce [261].

Ideą przedstawionych w niniejszej pracy badań było poznanie praw rządzących tworzeniem się struktury i przewodnictwem elektrycznym rezystorów grubowarstwowch w celu wzbogacenia podstaw inżynierii materiałów niejednorodnych.

* Takim zapisem autor wyróżnił własne publikacje.

W rozdziale 2 dokonano przeglądu literatury dotyczącej materiałów przewodzących stosowanych w rezystorach grubowarstwowych. Omówiono rezystory wypalane w wysokich temperaturach.

W rozdziale 3 podano definicje i wartości podstawowych parametrów elektrycznych rezystorów grubowarstwowych. Do parametrów takich zaliczono: rezystancję powierzchniową warstwy ($R_{\square}$), temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR), napięciowy współczynnik rezystancji (NWR), obciążalność, dopuszczalne natężenie pola elektrycznego, stabilność, wskaźnik szumów, gęstość widmowa szumów prądowych, współczynnik czułości odkształceniowej. Ponadto zamieszczono wyniki oryginalnych badań własnych wykonanych niekonwencjonalnymi metodami. Badania te dotyczyły pomiarów stabilności warstw metodą impulsową, własności piezorezystywnych (metoda ciśnieniowa) i własności warstw rezystywnych w polach zmiennych.

W rozdziale 4 omówiono wpływ czynników decydujących o własnościach elektrycznych rezystorów. Zamieszczono przegląd literatury dotyczącej roli składników pasty, procesu wypalania, podłoża oraz elektrod. Zaprezentowano wyniki oryginalnych badań własnych, związanych głównie z rezystorami zawierającymi rutenian bizmutu. Autor określił rolę szkła w procesie przewodnictwa elektrycznego rezystora. W tym celu porównano własności typowego rezystora z własnościami warstwy wykonanej z samego materiału przewodzącego bez szkliwa. Określono również wpływ wielkości ziaren proszku szkła w paście na własności elektryczne rezystorów. Autor wykonał ponadto prace, których celem była analiza procesów zachodzących w czasie wypalania warstwy. Badania obejmowały pomiar rezystancji warstwy rezystywnej w czasie procesu wypalania, określenie własności elektrycznych i budowy warstwy rezystywnej "zamrożonej" w różnych momentach procesu wypalania (pomiar charakterystyk R-T i obserwacje mikroskopowe szybko schładzanych próbek). Bardzo ciekawych informacji na temat jednorodności warstwy dostarczyły pomiary elektryczne i obserwacje mikroskopowe warstw rezystywnych pocienianych metodą trawienia jonowego.

W rozdziale 5 analizowano charakterystyki R-v (v - zawartość objętościowa fazy przewodzącej) rezystorów cermetowych, dokonując krytycznego przeglądu istniejących modeli. Porównano dokładność opisu przez różne modele charakterystyk eksperymentalnych, wykonując obliczenia dla własnych danych eksperymentalnych (rezystory $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) oraz danych z literatury (IrO_2 , RuO_2). Autor zmodyfikował najlepszy z modeli, wprowadzając parametr związany z wielkością oraz kształtem ziaren przewodzących i szkliwa.

Przegląd literatury dotyczącej modeli opisujących charakterystykę temperaturową rezystancji (R-T) zamieszczono w rozdziale 6. Zaprezentowano nowe modele bardziej odpowiadające rzeczywistej budowie warstwy rezystywnej i uwzględniające wpływ podłoża na własności elektryczne rezystora (perkolacyjny model wielofazowy, model oparty na teorii ośrodka efektywnego oraz elektryczne układy zastępcze).

W zakończeniu (rozdział 7) podsumowano wyniki przeprowadzonych przez autora badań. Szczególną uwagę zwrócono na zależności występujące pomiędzy czynnikami technologicznymi i własnościami rezystorów oraz mechanizmami przewodnictwa elektrycznego w warstwie.

2. PRZEGLĄD MATERIAŁÓW PRZEWODZĄCYCH STOSOWANYCH W REZYSTORACH GRUBOWARSTWOWYCH

W zależności od zastosowanych materiałów rezystory grubowarstwowe można podzielić na [A3]:

- cermetowe,
- oparte na związkach metaloorganicznych,
- polimerowe.

Rezystory cermetowe i metaloorganiczne w czasie procesu wytwarzania wypala się w temperaturach wysokich (najczęściej 850 °C), natomiast rezystory polimerowe są utwardzane w temperaturach niskich (80-250 °C).

Rezystory cermetowe stanowią mieszaninę proszków związków metali (głównie tlenków) oraz proszków szkła w nośniku organicznym. Największe zastosowanie mają tlenki platynowców ze względu na bardzo dobre własności elektryczne wytworzonych rezystorów oraz łatwy proces technologiczny. Podejmowane są próby zastąpienia metali szlachetnych innymi związkami lub metalami, stwarza to jednak większe problemy technologiczne.

Wprowadzenie kompozycji przewodzących opartych na miedzi i wypalanych w atmosferze azotu spowodowało konieczność wytworzenia kompatybilnych z nimi past rezystywnych. W ich skład wchodzi azotki lub borki metali.

Rezystory metaloorganiczne są wykonywane z kompozycji zawierających mieszaninę żywiczanych różnych metali [14,215]. Czasem zawierają dodatek fryty szklanej.

W rezystorach polimerowych czynnikiem zapewniającym przyczepność do podłoża są zamiast szkła różnego rodzaju związki organiczne (żywice epoksydowe [74], poliimidowe [76], fenolowe [265], systemy typu kopolimerów

lub terpolimerów [150,265]). Niska temperatura utwardzania warstwy umożliwia stosowanie podłoży z tworzyw sztucznych. Tego typu kompozycje są zastosowane w tanich układach elektronicznych. Własności elektryczne rezystorów polimerowych w dużym stopniu zależą od rodzaju podłoża [98, 99,114,150,265].

2.1. Rezystory cermetowe oparte na tlenkach platynowców

Obecnie powszechnie wykorzystuje się systemy oparte na szklawie ołowiowo-boro-krzemowym i na prostych lub złożonych przewodzących tlenkach platynowców. Są one przeznaczone do wypalania w atmosferze powietrza.

Jako forma przewodząca mogą być użyte:

- tlenki o strukturze rutylu: RuO_2 , IrO_2 , OsO_2 ,
- złożone tlenki o strukturze perowskitu typu ABO_3 ,
gdzie: A - Ba, Ca, Sr; B - Ru, Ir, Os [257],
- złożone tlenki o strukturze pirochloru $(\text{M}'_x \text{Bi}_{2-x})(\text{M}''_y \text{M}'''_{z-y})\text{O}_{7-z}$,
gdzie: M - Y, Th, In, Ca, Pb,
M' - Pt, Ti, Cr, Rh, Sn,
M'' - Ru, Ir; $0 \leq x, y, z \leq 1$ [24,77],
- inne tlenki, np. $\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$, $\text{BaRh}_6\text{O}_{12}$.

Własności elektryczne stosowanych tlenków przedstawiono w tabeli 4.1.1, natomiast warstw rezystywnych w tabeli 2.1.1. Największe zastosowanie w praktyce mają tlenki RuO_2 i $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Własności rezystorów, w których wykorzystano te tlenki, omówiono w dalszych rozdziałach pracy.

2.2. Rezystory cermetowe oparte na tlenkach metali pospolitych

Początkowo duże nadzieje wiązano z rezystorami na bazie tlenku talu Tl_2O_3 , o własnościach elektrycznych niemal identycznych jak warstw na bazie platynowców [50,73]. Ze względu na dużą toksyczność tlenku talu nie znalazły one zastosowania na skalę przemysłową.

Wykorzystanie CdO jako fazy przewodzącej umożliwia uzyskiwanie $R_{\square} = 10^3 \div 10^6 \Omega/\square$ i TWR rzędu -500 ppm/K [75,145], natomiast zastosowanie jako modyfikatora niewielkich ilości RuO_2 lub $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ kilkakrotnie zmniejsza rezystywność i powoduje zmianę znaku TWR. Przez dobór stosunku CdO/RuO_2 można otrzymać TWR o wartościach bliskich zeru i $R_{\square}$ z zakresu $10 \div 10^5 \Omega/\square$. Wymaga to jednak za każdym razem stosowania odpowiedniej temperatury wypalania [142,146,269].

Własności elektryczne rezystorów cermetowych

Tlenek	Seria	$R_{\square}$ [$\Omega/\square$]	TWR [ppm/K]	Uwagi
RuO ₂	ESL2900	$10 \div 10^6$	± 200	[111]
	SRD	$10 \div 10^7$	± 200	[111]
	DP1700	$10 \div 10^4$		
	R4000	$3 \div 100$	± 100	
	ESL2700	$10 \div 10^7$	± 200	[32]
	TFS Powerohm		± 100	[256]
	ENGA3000			[32]
IrO ₂	ESL3800	$1 \div 10^7$	± 50	[111]
	DP1700	$10^5 \div 10^7$		[32]
	CERM4000	$10 \div 100$		[48]
Bi ₂ Ru ₂ O ₇	DP1400	$10 \div 10^6$	± 100	[111]
	A3600	$3 \div 10^7$	± 50	[111]
	R310	$30 \div 10^6$	± 250	ITME W-wa
	DP1300		± 250	[32, 256]
	DP4800			[32]
	CERM831			[32]
	CERM500		± 50	[32, 256]
Pb ₂ Ru ₂ O ₆	CERM500	$100 \div 10^6$	± 50	[111]
Pb ₂ Ru ₂ O ₇	CERM861			[32]
	ENGA3051			[32]
BaRuO ₃	R4000B		± 100	[111, 250]
	CERM	$10^3 \div 10^5$		[48]
CaIr _x Ti _{1-x} O ₃		300	± 20	[A30, A32]
Pb ₃ Rh ₇ O ₁₅		$40 \div 10^7$	$-1000 \div -2000$	[109]
BaRh ₆ O ₁₂		500	± 100	+Pb ₂ Ru ₂ O ₇ [21]
		$10^2 \div 10^6$	± 100	+Pb ₃ Rh ₇ O ₁₅ [23]
MoO ₂ (*)	ERAR1000	$30 \div 10^5$	$-350 \div +200$	[26]
LaB ₆ (*)	DP6400D	$10 \div 10^4$	± 250	[59, 60]
SnO ₂ (*)	DP6410D	$10^4 \div 10^6$	± 200	[59, 61]
TaN(*)	CERM7000	$100 \div 10^4$	$-350 \div +200$	[207]

(*) Pasty wypalane w azocie

Wytrącanie MoO_2 podczas wypalania mieszaniny MoO_3 ze szkłem kadmowo-glino-borowym zostało wykorzystane przez brytyjską firmę ERA Technology do wytworzenia serii R 1000 ($R_{\square} = 30 \Omega/\square \div 100 \text{ k}\Omega/\square$, $\text{TWR} = +150 \div -300 \text{ ppm/K}$). Charakteryzujący się metalicznym przewodnictwem MoO_2 jest zabezpieczony przez roztopione szkliwo przed powtórny utlenieniem w atmosferze pieca [A6,26,111].

Warstwy oparte na SnO_2 wypalane w atmosferze powietrza umożliwiają uzyskanie dużych wartości rezystancji ($10^4 \div 10^{11} \Omega/\square$), niestety mają one dużą ujemną wartość TWR (około -2000 ppm/K). Rezystory systemu TanTin ($40 \div 60\%$ obj. SnO_2 ; $1 \div 10\%$ Ta_2O_5 ; $35 \div 55\%$ fryty szklanej i $0 \div 8\%$ modyfikatorów) wypalane w kontrolowanej atmosferze azotu pozwalają uzyskać $R_{\square} = 1 \text{ k}\Omega/\square \div 2 \text{ M}\Omega/\square$ i $\text{TWR} = \pm 200 \text{ ppm/K}$ [263].

2.3. Rezystory cermetowe oparte na materiałach przeznaczonych do wypalania w azocie

Rezystory te są przeznaczone do współpracy z warstwami przewodzącymi miedzianymi.

W firmie Du Pont opracowano systemy past 6400 D i QP 60 obejmujące zakres rezystancji $10 \Omega/\square \div 1 \text{ M}\Omega/\square$ o parametrach zbliżonych do własności rezystorów cermetowych wypalanych w powietrzu ($\text{TWR} = \pm 100 \div \pm 250 \text{ ppm/K}$). Pasty niskoomowe ($10 \Omega/\square \div 10 \text{ k}\Omega/\square$) wykonane są na bazie LaB_6 , pasty wysokoomowe ($6 \text{ k}\Omega/\square \div 1 \text{ M}\Omega/\square$) zawierają domieszkowany SnO_2 . Silnie redukujące własności LaB_6 wymagają stosowania w paście specjalnego szkła $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ [59,61].

W firmie Cermalloy opracowano serię past 7000 umożliwiającą uzyskanie $R_{\square} = 1 \Omega/\square \div 1 \text{ M}\Omega/\square$ [30,111]. Fazą przewodzącą jest tu mieszanina tantalu i jego azotków.

3. PARAMETRY ELEKTRYCZNE REZYSTORÓW

W rozdziale podano informacje o podstawowych własnościach elektrycznych rezystorów grubowarstwowych.

3.1. Rezystancja warstwy ($R_{\square}$)

Rezystancja powierzchniowa, nazywana również rezystancją na kwadrat ($R_{\square}$), wyraża się wzorem:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{d} \quad [\Omega/\square] \quad (3.1.1)$$

gdzie:

ρ - rezystancja właściwa materiału rezystywnego,

d - grubość warstwy rezystywnej.

$R_{\square}$ zależy od rodzaju pasty rezystywnej, materiału elektrod, podłoża, gęstości sita, parametrów procesu sitodruku i wypalania (rozdz. 4). Zakres uzyskiwanych rezystancji mieści się w granicach od kilku do $10^7 \Omega/\square$. Grubości typowych warstw wynoszą 10-20 μm .

3.2. Temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR)

Parametr charakteryzuje zmiany rezystancji w funkcji temperatury. Współczynnik temperaturowy definiowany jest następująco:

$$\text{TWR} = \frac{(R_2 - R_1) 10^6}{R_1 (T_2 - T_1)} \quad [\text{ppm/K}] \quad (3.2.1)$$

gdzie:

R_1 - rezystancja w temperaturze T_1 ,

R_2 - rezystancja w temperaturze T_2 .

W praktyce dla rezystorów grubowarstwowych podaje się tzw. "zimny" TWR ($T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = -55^\circ\text{C}$) lub "gorący" TWR ($T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 125^\circ\text{C}$). Charakterystyka temperaturowa rezystancji jest nieliniowa i pełną informację daje dopiero pomiar całej charakterystyki R-T (rys. 6.4.3). TWR bardzo dobrych rezystorów zawiera się w granicach ± 50 [ppm/K]. Typowe wartości TWR i $R_{\square}$ rezystorów grubowarstwowych wykonanych z past różnych firm przedstawiono w tabeli 2.1.1. Zależność TWR od wielu parametrów procesu technologicznego przedstawili w swoich pracach Cote i Pierce [51] oraz Leven [151].

3.3. Napięciowy współczynnik rezystancji (NWR)

Współczynnik związany jest z nieliniowością charakterystyki prądowo-napięciowej rezystora

$$\text{NWR} = \frac{100 (R_2 - R_1)}{0,9 U R_1} \quad [\%/V] \quad (3.3.1)$$

gdzie:

U - wyższe napięcie przyłożone do rezystora (na ogół równe napięciu znamionowemu),

R_2 - rezystancja przy napięciu U ,

R_1 - rezystancja przy napięciu $0,1 U$.

Istnieje wyraźna zależność współczynnika NWR od długości rezystora. Wartość współczynnika NWR rezystorów wysokonapięciowych DP9400 i DP9600 firmy Du Pont wynosi od -1 do $-4,1$ [%/V] (pole $10-100$ V/mm) [111].

3.4. Obciążalność (p_r)

Parametr określa maksymalną gęstość mocy jaka może być rozproszona w warstwie rezystywnej bez pogorszenia jej właściwości. Dla scharakteryzowania obciążalności warstw rezystywnych podaje się parametr p_r , definiowany jako dopuszczalna gęstość mocy rozproszonej w warstwie rezystywnej:

$$p_r = \frac{P}{s_r} \quad [\text{W/cm}^2] \quad (3.4.1)$$

gdzie:

p_r - gęstość mocy w warstwie,

s_r - powierzchnia warstwy rezystywnej,

P - moc rozproszona w warstwie.

Ponadto nie może być przekroczona dopuszczalna gęstość mocy na powierzchni całej płytki podłożowej (p_p). Dla nie zabezpieczonych rezystorów grubowarstwowych wykonanych na podłożach alundowych chłodzonych swobodnie przyjmuje się na ogół $p_r = 8$ [W/cm²] i $p_p = 0,25$ [W/cm²] [87,246].

3.5. Dopuszczalne natężenie pola elektrycznego

Parametr ten jest określany dla past przeznaczonych do pracy w układach wysokonapięciowych. Wpływ natężenia pola na parametry elektryczne jest wyraźny w rezystorach krótkich, wykonanych z past wysoko-omowych. Badania przeprowadza się w polach stałych lub stosując narażenia impulsowe [81,97,200,225,241,243]. Rezystancja maleje ze zwiększaniem ilości lub amplitudy przykładanych impulsów [97, 241, 246]. Trwałe zmiany rezystancji są związane z przebicciem napięciowym barier istniejących między cząstkami przewodzącymi [97]. Odwracalne zmiany rezystancji obserwowane w czasie trwania impulsu (niezależne od temperatury otoczenia w zakresie $77 \text{ K} + 400 \text{ K}$) wskazują na dominującą rolę przewodnictwa tunelowego lub skokowego [225]. Najlepsze własności w wysokich polach elektrycznych mają rezystory, w których wykorzystano RuO_2 [90,200].

Rezystory wysokonapięciowe wykonane z past firmy Du Pont DP9400 ($100 \text{ k}\Omega/\square \div 1 \text{ M}\Omega/\square$) charakteryzują się zmianami rezystancji mniejszymi od 0,1% po przyłożeniu napięcia stałego 400 V (na 1 mm długości rezystora) przez 20 godzin. Przy pracy impulsowej (napięcie 7 kV, 10 impulsów/min, rezystor długości 4 mm) zmiany rezystancji po 100 impulsach zawierają się w granicach $-2\% \div -4,7\%$ [111].

3.6. Stabilność

Dla określenia stabilności rezystorów grubowarstwowych stosuje się różnego rodzaju narażenia. Szczegółowy opis znajduje się w pracach [65, 175, 232, 247].

Zależność rezystancji od czasu i temperatury procesu starzenia jest opisywana wzorem empirycznym [47, 193]:

$$\frac{\Delta R}{R} = \sum_i a_i t^{n_i} \exp(-\Delta E_i/kT) \quad (3.6.1)$$

gdzie:

a_i - stała zależna od mechanizmu starzenia,

t - czas,

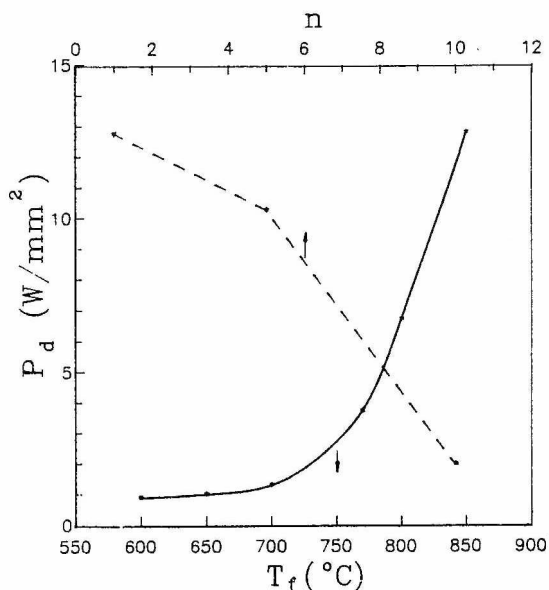
n_i - stała zależna od mechanizmu starzenia ($n \approx \frac{1}{2} \div \frac{1}{3}$) (procesy dyfuzyjne $n = 0,5$ [49], uwalnianie naprężeń $n = 0,33$ [228]),

T - temperatura otoczenia,

ΔE_i - energia aktywacji procesu ($\Delta E \approx 0,1 \div 0,5 \text{ eV}$).

Większość rezystorów grubowarstwowych charakteryzuje się zmianami rezystancji mniejszymi od 0,5% w czasie 20-letniej pracy w temperaturach $15^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$, przy wilgotności względnej 80% [232].

Własności rezystorów grubowarstwowych ($R < 10 \text{ k}\Omega/\square$) można szybko określić, badając wpływ elektrycznych impulsów o stałej mocy na rezystancję [A20, A22, A26, A36, 119, 121]. Metoda polega na obserwacji zmian rezystancji w czasie pojedynczego impulsu, określeniu rezystancji po serii impulsów lub wyznaczeniu minimalnej mocy niszczącej rezystor. Metoda może służyć do szybkiej oceny jakości różnych rezystorów, znacznie przyspieszając proces optymalizacji składu materiałów wyjściowych i warunków wytwarzania. Na rys 3.6.1 przedstawiono wykres zależności minimalnej mocy powodującej nieodwracalne zmiany rezystancji (po impulsie o czasie trwania równym 100 ms) rezystora o zawartości 61,8% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ od temperatury wypalania i liczby wypalań [A22]. Otrzymane wyniki zostały potwierdzone przez długotrwałe badania starzeniowe, przeprowadzone w czasie 1000 h, w temperaturze 70°C , przy obciążeniu 200 mW/mm^2 .



Rys. 3.6.1. Zależność minimalnej mocy (P_d) niszczącej rezystor od temperatury wypalania (T_f) i ilości wypałów (n) w temperaturze $T_f = 850$ °C (rezystor o zawartości 61,8% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) [A22]

Fig. 3.6.1. Minimal destroyed power (P_d) as a function of firing temperature (T_f) and number of firings (n) at $T_f = 850$ °C (resistor 61.8 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) [A22]

3.7. Szumy

Rezystory grubowarstwowe charakteryzują się, ze względu na swoją budowę wewnętrzną, znacznie większymi szumami niż rezystory cienkowarstwowe lub drutowe. Przez stosowanie modyfikatorów [73,186], odpowiedniego uziarnienia składników pasty [138] lub specjalnej topologii [130] można znacznie obniżyć poziom szumów. Wskaźnik szumów, wyrażony wzorami [180]

$$S = 20 \lg \frac{U_{sz}}{U} \quad (3.7.1)$$

$$S = 10 \lg B - 10 \lg (l w d)$$

gdzie:

U [V] - napięcie stałe przyłożone do rezystora,

U_{sz} [μV] - napięcie szumów,

B - stała materiałowa,

l, w, d - długość, szerokość i grubość rezystora,

wynosi od -35 dB do +30 dB [191]. Wskaźnik szumów jest odwrotnie proporcjonalny do objętości i przewodności elektrycznej rezystora oraz częstotliwości. Zwiększa się ze wzrostem przyłożonego napięcia stałego.

W rezystorach grubowarstwowych występują trzy rodzaje szumów: ciepłone, prądowe i wybuchowe. Największą wartość mają szumy prądowe. Szum ciepłny występuje we wszystkich elementach i nie mamy na niego żadnego wpływu. Szumy prądowe i wybuchowe zależą w istotny sposób od technologii wykonania rezystorów oraz metody korekcji.

Szumy ciepłne

Praktycznie nie zależą od częstotliwości. Nie mają istotnego znaczenia w przypadku rezystorów grubowarstwowych.

Średniokwadratowa SEM szumów $\bar{U}_T^2$ wyraża się wzorem [88]:

$$\bar{U}_T^2 = 4 k T R p(f) \Delta f \quad (3.7.2)$$

gdzie:

k - stała Boltzmanna,

T - temperatura,

R - rezystancja,

$p(f) \approx 1$ dla $f < 10^{10}$ Hz, $T = 300$ K,

Δf - pasmo częstotliwości.

Szumy prądowe (typu 1/f)

Składowa szumów dominująca w zakresie małych częstotliwości. Źródłem szumów 1/f są fluktuacje rezystancji bezpośrednich kontaktów cząstek przewodzących i/lub bardzo cienkich barier izolacyjnych między cząstkami przewodzącymi. Dla rezystorów, w których decydującą rolę odgrywają bezpośrednie styki cząstek przewodzących indeks szumów wyraża się wzorem $S = A + 30 \lg R_\square$; w przypadku izolowanych kontaktów $S = A + 10 \lg R_\square$ [55].

Gęstość widmowa S mocy szumów 1/f jest wyrażona wzorem [137,138]:

$$S_u = \frac{\bar{U}^2}{\Delta f} = C f^{-a} U^b \quad (3.7.3)$$

gdzie:

$\bar{U}^2$ - wartość średnia kwadratu napięcia szumów dla częstotliwości f w paśmie o szerokości Δf ,

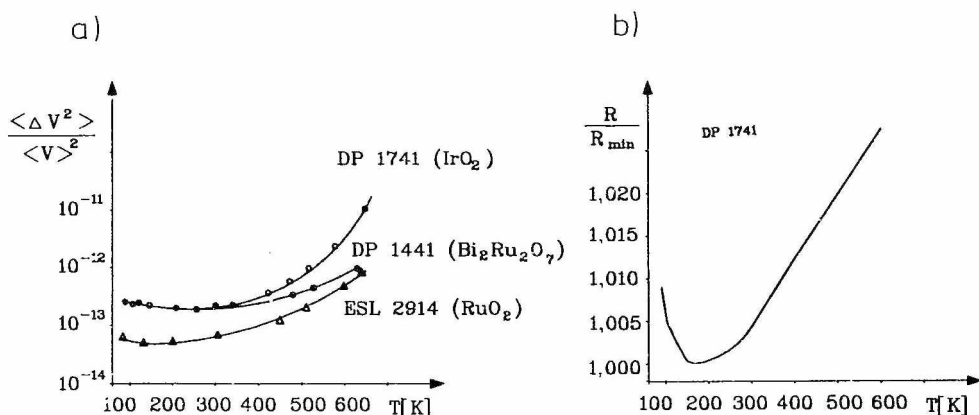
U - stałe napięcie polaryzacji,

C - stała zależna od materiału i rozmiarów warstwy,

a, b - stałe współczynniki ($a = 2,0 \pm 0,1$, $b = 1,0 \pm 0,2$)

a i b zależą od temperatury; $a < 1$ dla temperatur niskich, $a > 1$ dla temperatur wysokich [206].

Względna zmiana poziomu szumów 1/f z temperaturą jest znacznie większa niż zmiana rezystancji w tym samym zakresie temperatur [206] (rys. 3.7.1). Materiał przewodzący rezystora (RuO_2 , IrO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) ma

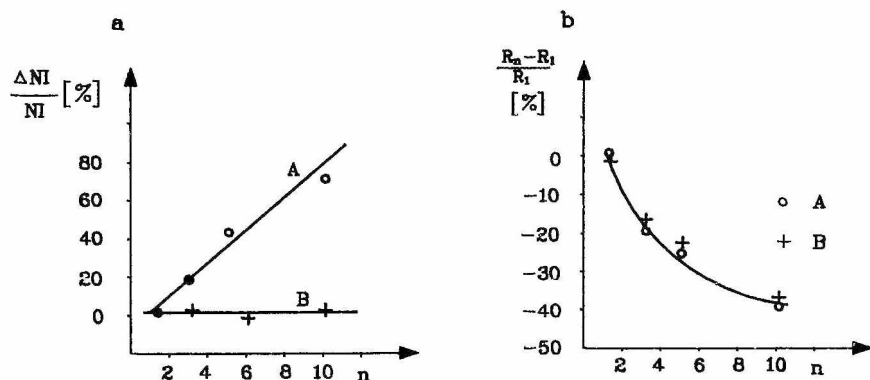


Rys. 3.7.1. Względny szum całkowity zmierzony w paśmie 2 Hz + 10 kHz (rys.a) oraz względne zmiany rezystancji (rys.b) w funkcji temperatury [206]

Fig. 3.7.1. Relative integral noise in the bandwidth from 2 Hz to 10 kHz (fig.a) and normalized resistance (fig.b) as a function of temperature [206]

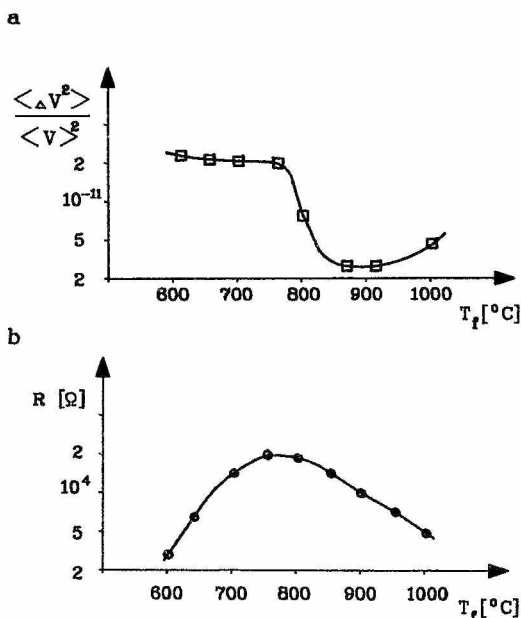
niewielki wpływ na zależność temperaturową. Jakościowo podobny charakter zmian szumów i rezystancji z temperaturą wskazuje na ich wspólne źródło fizyczne. W obu przypadkach główną rolę odgrywają cienkie warstwy izolacyjne między cząstkami przewodzącymi. Pellegrini [192] twierdzi, na podstawie częstotliwościowej i temperaturowej analizy szumów 1/f, że są one spowodowane emisją tunelową i/lub procesami termicznie aktywowanymi elektronów ze stanów zlokalizowanych. Występuje wtedy eksponencjalna zależność prawdopodobieństwa emisji od przypadkowych zmian odległości i energii aktywacji. W niskich temperaturach dominuje emisja tunelowa; w średnich i wysokich dwa termicznie aktywowane procesy. Pellegrini eksperymentalnie potwierdził istnienie głęboko zlokalizowanych stanów w rezystorach grubowarstwowych. Dzięki pomiarom szumów można otrzymać ilościową informację o tych stanach.

Inny mechanizm powstawania szumów 1/f w rezystorach zaproponował Shklovskii [231]. Według niego wkład we fluktuację dają nie wszystkie pułapki w warstwie dielektrycznej, a tylko te, które znajdują się w pobliżu nieskończonego klastra decydującego o przewodności. Szumy 1/f powstają w wyniku fluktuacji ilości ładunków na nieskończonym klastrze, która zależy od przypadkowego charakteru wymiany nośników ładunku między nieskończonymi i skończonymi klastrami rozmieszczonymi w porach klastra nieskończonego.



Rys. 3.7.2. Względne zmiany wskaźnika szumów NI (rys.a) i rezystancji powierzchniowej (rys.b) rezystorów Du Pont 1441 w funkcji ilości wypałów w temperaturze 850 °C ("o" - podłoże alundowe, "+" - podłoże berylowe) [203]

Fig. 3.7.2. Relative change of the noise level NI (fig.a) and sheet resistivity (fig.b) of Du Pont type 1441 as a function of the number of firing cycles at the temperature of 850 °C ("o" - alumina, "+" - beryllia substrate) [203]



Rys. 3.7.3. Zależność względnego szumu całkowego zmierzonego w paśmie 2 Hz ÷ 10 kHz (rys.a) oraz rezystancji (rys.b) od temperatury wypalania [167] (rezystor DP 1441 z elektrodami DP 9596 na podłożu alundowym)

Fig. 3.7.3. Relative integral noise in the bandwidth from 2 Hz to 10 kHz (fig.a) and resistance (fig.b) as a function of firing temperature [167] (DP 1441 resistor with DP 9596 terminations on alumina substrate)

Na rys. 3.7.2 i 3.7.3 przedstawiono zależność szumów rezystancji od ilości wypałów oraz temperatury wypału [203]. Zmiany rezystancji i szumów są jakościowo różne. Zmniejszenie rezystancji jest niezależne od rodzaju podłoża. Jest on związany z przemieszczaniem i modyfikacją mikrostruktury łańcuchów przewodzących w rezystorze, wskutek czego warstwa staje się bardziej zwarta i zawiera mniej defektów. Poziom szumów zależy od rodzaju podłoża. Wzrasta wskutek powstawania nowej fazy krystalicznej w rezystorach na podłożach alundowych. Nie stwierdzono zależności poziomu szumów od liczby wypałów ani tworzenia się nowej fazy w przypadku stosowania podłoży berylowych.

Wysoki poziom szumów występujący w rezystorach wypalanych poniżej temperatury 750 °C może być związany z obecnością różnych tlenków będących na niejednakowym stopniu utlenienia. Inną przyczyną jest nierówność powierzchni rezystora spowodowana małą lepkością szkła w tych temperaturach. Powyżej 750 °C domieszkowanie szkła pomaga w przejściu elektronów pomiędzy ziarnami, co powoduje spadek poziomu szumów. Częściowa krystalizacja (SiO_2) matrycy szklanej w temperaturach powyżej 850 °C jest źródłem dodatkowego rozpraszania nośników ładunku i ponownego wzrostu szumów [167].

Na rys. 3.7.4 przedstawiono zależność poziomu szumów i rezystancji od zawartości objętościowej fazy przewodzącej w rezystorach zawierających ziarna przewodzące RuO_2 o różnej wielkości (100 Å lub 3000 Å) [138,161]. W tym przypadku zmiany rezystancji i szumów są bardzo podobne jakościowo.

W pobliżu progu perkolacyjnego spełniona jest uniwersalna zależność mocy widmowej szumów od zawartości fazy przewodzącej [231]:

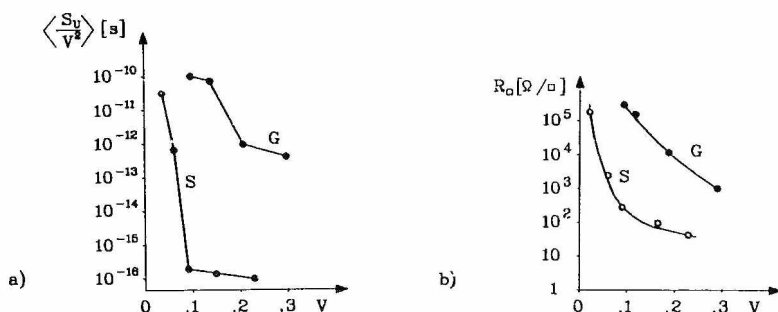
$$S(f) \sim (v - v_c)^{-1-\beta} \quad (3.7.4)$$

($\beta \approx 0,14$ dla układu 2D; $\beta \approx 0,4$ dla układu 3D)

Zachowanie się szumów w tym obszarze próbuje się wytłumaczyć na podstawie teorii ośrodka efektywnego [125,216].

Szumy wybuchowe

Szum wybuchowy charakteryzuje się prostokątnymi impulsami o przypadkowej szerokości i wysokości. Jest on nałożony na szum termiczny i prądowy. Wielkość szumu wybuchowego rośnie liniowo ze wzrostem napięcia prądu stałego przyłożonego do rezystora [38]. Metody pomiaru szumu wybuchowego przedstawiono w pracach [38,52,177]. Szum wybuchowy został wykryty w korygowanych rezystorach grubowarstwowych RuO_2 przez Chena i in. [40,41]. Dużą wartość szumu wykazują rezystory wypalane w atmosferze azotu [39]. W przypadku niektórych rezystorów grubowarstwowych szum wybuchowy może odgrywać decydującą rolę.



Rys. 3.7.4. Względna gęstość widmowa mocy szumów 1/f przy częstotliwości $f = 1$ Hz (rys.a [138]) i rezystancja powierzchniowa (rys.b) rezystorów RuO_2 w funkcji zawartości objętościowej dwutlenku rutenu (średnica ziaren RuO_2 : G - 3000 Å, S - 100 Å). Rys.b wykreślono na podstawie wyników zamieszczonych w pracy [161]

Fig. 3.7.4. 1/f noise relative power spectral density at $f = 1$ Hz (fig.a [138]) and sheet resistance (fig.b) vs volume fraction of RuO_2 (RuO_2 grain diameter: G - 3000 Å, S - 100 Å). Fig.b was plotted on the basis of the results presented in [161]

3.8. Własności piezorezystywne

Współczynnik czułości odkształceniowej (GF)

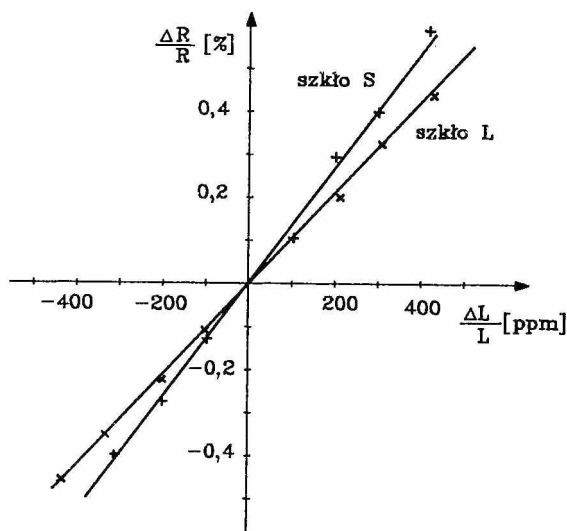
Własności piezorezystywne rezystora charakteryzuje współczynnik czułości odkształceniowej (GF):

$$GF = \frac{\frac{\Delta R}{R_1}}{\frac{\Delta l}{l_1}} \quad (3.8.1)$$

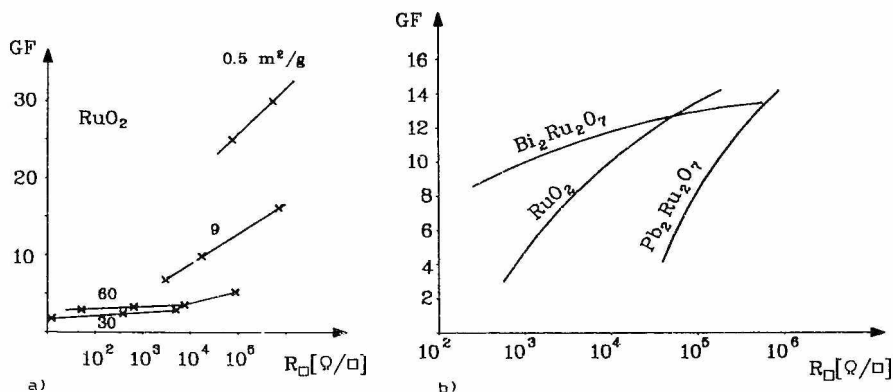
gdzie:

- ΔR - przyrost rezystancji,
- R_1 - rezystancja początkowa,
- Δl - przyrost długości,
- l_1 - długość początkowa.

Rezystory grubowarstwowe charakteryzują się dość dużą wartością GF. Powodem tego jest cienka warstwa izolacyjna między cząstkami przewodzącymi, przez którą zachodzi tunelowe przewodnictwo elektryczne. Rezystancja bariery zależy wykładniczo od jej grubości. Zależność rezystancji od zmian długości rezystora przedstawiono na rys. 3.8.1 [A17]. Współczynnik czułości odkształceniowej GF zależy od zawartości, rodzaju i wielkości ziaren materiału przewodzącego [2,32,33,191,213]. Powyższe zależności przedstawiono na rys. 3.8.2. Piezorezystywne własności rezystorów grubowarstwowych wykonanych zarówno na podłożach alundowych [171,



Rys. 3.8.1. Względne zmiany rezystancji w funkcji odkształcenia rezystora (rezystor o zawartości 30% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) [A17]
 Fig. 3.8.1. Relative change of resistance as a function of strain (resistor 30 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) [A17]



Rys. 3.8.2. Zależność wartości współczynnika czułości odkształceniowej GF od rezystancji powierzchniowej rezystora; rys.a - rezystory zawierające ziarna RuO_2 o różnej wielkości (na rys. podano stopień rozwinięcia powierzchni zmierzony metodą BET) [213], rys.b - rezystory wykonane z różnych materiałów przewodzących [32]

Fig. 3.8.2. Gauge factor GF vs. sheet resistance; fig.a - effect of RuO_2 grain size (surface area evaluated with BET measurements) [213], fig.b - resistors made from different conductive materials [32]

213,230], jak i emaliowanych [205,268] są powszechnie stosowane w różnego rodzaju czujnikach (czujnikach ciśnienia, przyspieszenia, ciężaru itp. [56,173,191,210]). Porównanie własności czujników piezorezystywnych wykonanych różnymi technikami zamieszczono w tabeli 3.8.1.

Ostatnio opracowane przez firmę Electro-Science Laboratories pasty rezystywne D3414A i D3114B pozwalają na wykonanie czujników piezorezystywnych o bardzo dobrych parametrach elektrycznych: $GF = 12 \pm 20$, $R_0 = 10 \text{ k}\Omega/\square$, $|TWR| < 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$, wskaźnik szumów $< -3 \text{ dB}$ [43,44].

Tabela 3.8.1

Porównanie parametrów elektrycznych czujników piezorezystywnych wykonanych różnymi technologiami

Technologia	GF	TWR [ppm/ $^\circ\text{C}$]	TWGF [ppm/ $^\circ\text{C}$]
Cienkie warstwy	2÷5	2	100
Grube warstwy	10÷20	100	300
Półprzewodniki	50	1500	2000

Ciśnieniowy współczynnik rezystancji (CWR)

Autor przeprowadził badania wpływu wysokich ciśnień hydrostatycznych na rezystancję. W celu wyeliminowania wpływu podłoża rezystory testowe wykonano w postaci perełek z past rezystywnych na elektrodach z drutu Pt. Perełki wypalano w procesie typowym dla technologii grubowarstwowej (850°C , 10 min). Wyniki pomiarów przeprowadzonych w atmosferze helu, w temperaturach ciekłego azotu i pokojowej przedstawiono na rys. 3.8.3 [A16]. Ze wzrostem ciśnienia rezystancja malała. Zmiany rezystancji zależały od rodzaju i zawartości materiału przewodzącego.

Dla oceny wpływu ciśnienia na rezystancję autor wprowadził nowy parametr - ciśnieniowy współczynnik rezystancji (CWR):

$$\text{CWR} = \frac{(R_1 - R_0)}{R_0} \frac{10^6}{(p_1 - p_0)} \quad [\text{ppm}/\text{Pa}] \quad (3.8.2)$$

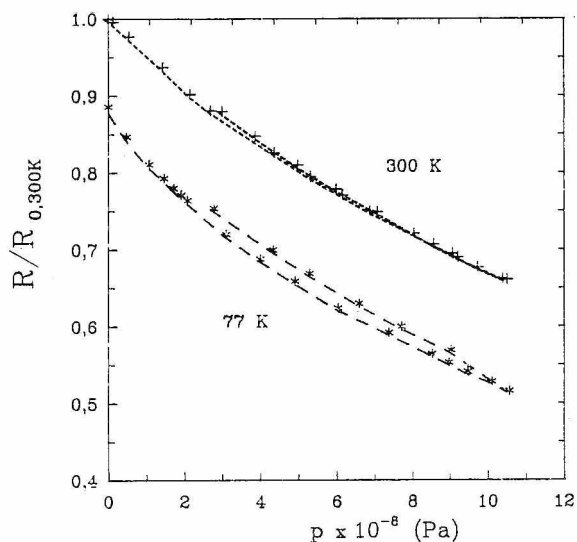
gdzie:

R_1 - rezystancja przy ciśnieniu $p_1 = 10^9 \text{ Pa}$,

R_0 - rezystancja przy ciśnieniu $p_0 = 0 \text{ Pa}$.

Wyznaczone współczynniki zamieszczono w tabeli 3.8.2.

Otrzymane zależności rezystancji od ciśnienia można wytłumaczyć występowaniem dwóch typów rezystancji w sieci rezystywnej: czułej na zmiany ciśnienia rezystancji bariery izolacyjnej między cząstkami przewodzącymi oraz słabo zależnej od ciśnienia małej rezystancji spieczonych cząstek przewodzących.



Rys. 3.8.3. Wykres względnych zmian rezystancji perełek z past rezystywnych (31% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) w funkcji ciśnienia. Pomiarzy wykonano w atmosferze helu w dwóch różnych temperaturach ($R_{0,300K}$ - rezystancja próbki przy ciśnieniu 0 Pa, w temperaturze 300 K)

Fig. 3.8.3. Relative change of bead resistance vs. pressure (31 wt % $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$). Measurements were carried out in helium atmosphere at two temperatures ($R_{0,300K}$ - sample resistance at the pressure of 0 Pa and the temperature of 300 K)

Tabela 3.8.2

Ciśnieniowy współczynnik rezystancji rezystorów wykonanych z różnych past rezystywnych

Zawartość objętościowa fazy przewodzącej [% wag.]	CWR $\cdot 10^5$ [ppm/Pa]
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 62	-17
31	-33
22	-35
RuO_2 62	-22
33	-51
12	-52

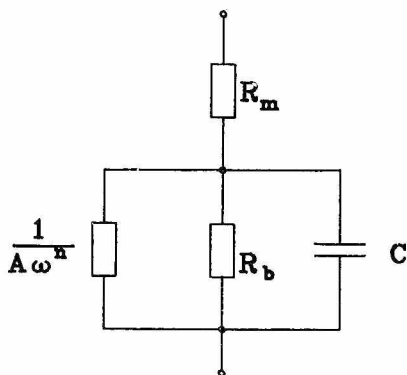
Rozwinięcie powierzchni proszku mierzone metodą BET:

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 5,4 m^2/g

RuO_2 27,0 m^2/g

3.9. Własności w polach zmiennych

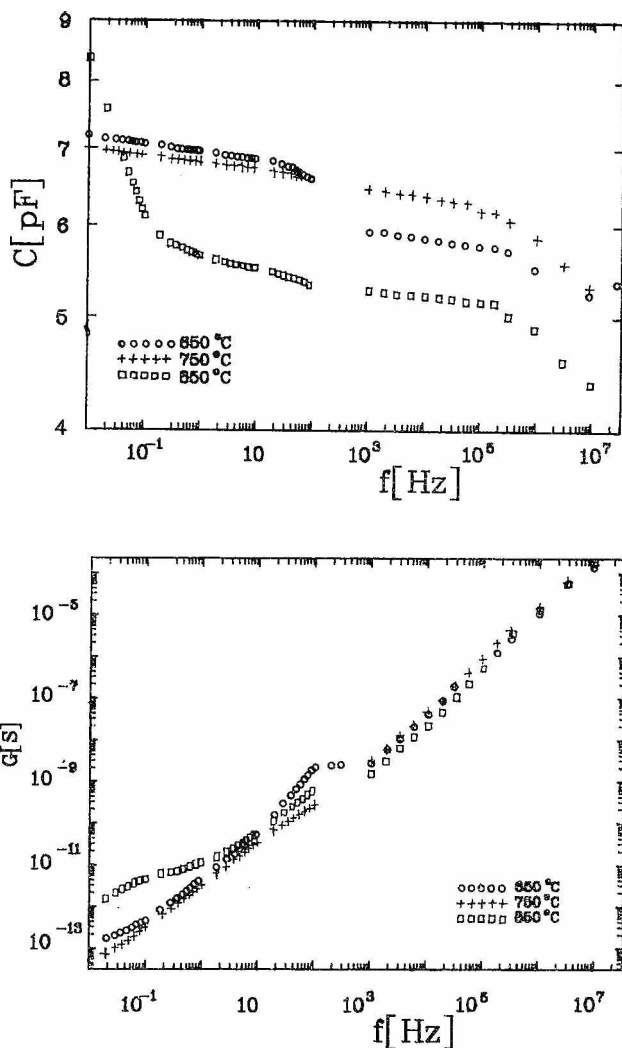
W literaturze można znaleźć wyniki pomiarów w zakresie częstotliwości 10^3 - 10^{10} Hz rezystorów grubowarstwowych wykonanych w układzie planarnym (DP1600 [253,254], DP1400 [204]) lub kondensatorowym [126,127]. Część rzeczywista i urojona impedancji maleje w zakresie wysokich częstotliwości (10^8 - 10^{10}), powyżej pewnej częstotliwości, która jest odwrotnie proporcjonalna do wartości R_0 . Stwierdzono, że zależność częstotliwościową impedancji można dobrze opisać elektrycznym układem zastępczym, zaproponowanym dla cienkich warstw nieciągłych przez Licznarskiego [153] (rys.3.9.1).



Rys 3.9.1. Elektryczny układ zastępczy rezystora grubowarstwowego (R_m - rezystancja cząstek przewodzących; R_b, C - niezależne od częstotliwości rezystancja i pojemność obszaru izolacyjnego między ziarnami przewodzącymi; $1/(A\omega^n)$ - część rezystancji obszaru izolacyjnego zależna od częstotliwości) [153]

Fig 3.9.1. Thick film resistor electric equivalent circuit [153] (R_m - resistance of conducting particles; R_b, C - resistance and capacitance of the insulating region between conducting grains which are independent of frequency; $1/(A\omega^n)$ - frequency dependent resistance part of the insulating region)

Autor wspólnie z A. Dziedzicem i K. Nitschem rozszerzył dotychczasowy zakres badań kompozycji grubowarstwowych o te, które zawierają bardzo małą ilość fazy przewodzącej (w pobliżu progu perkolacyjnego - zawartość $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 5+8% obj.) oraz o pomiary w zakresie częstotliwości 10^{-2} - 10^7 Hz [A8,A31]. Analizowano wpływ parametrów procesu technologicznego oraz topologii układu testowego (struktura planarna i kondensatorowa) na własności elektryczne. W zakresie bardzo małych



Rys. 3.9.2. Wykres zmiennoprądowej pojemności i przewodności w funkcji częstotliwości. Warstwa o zawartości 5% cbj. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [A31]

Fig. 3.9.2. A.c. capacitance and conductance as a function of frequency.

Thick film sample contains 5 vol. % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [A31]

częstotliwości (10^{-2} – 10^3 Hz) własności rezystorów określano na podstawie pomiarów w dziedzinie czasu, wykorzystując zbudowany w ITE Politechniki Wrocławskiej system umożliwiający pomiar prądu ładowania i rozładowania w zakresie 10^{-14} – 10^{-4} A w przedziałach czasu od 100 μs do 2000 s od

momentu przyłożenia lub usunięcia jednostkowego skoku napięcia. Zastosowanie transformaty Fouriera umożliwiło przejście w dziedzinę częstotliwości [19,20].

W pobliżu progu perkolacyjnego konduktywność zmiennoprądowa σ oraz stała dielektryczna ϵ podlegają uniwersalnym zależnościom potęgowym $\sigma(\omega, v_c) \propto \omega^x$ i $\epsilon(\omega, v_c) \propto \omega^{-y}$, gdzie $x + y = 1$ [10]. Krytyczna zawartość metalu (v_c) oraz wartości wykładników zależą od wymiarowości układu. Na podstawie teorii fraktali efektywny wymiar fraktalny D związany jest z wykładnikiem x zależnością $x = 1/(D-1)$ [183]. W badanych przez autora strukturach wynosił on odpowiednio 1,78, 2,16 i 2,67 dla warstw zawierających 5, 6 i 7% obj. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. W całym zakresie częstotliwości pomiarowych zaobserwowano małe zmiany pojemności i większe zmiany konduktywności G . W warstwach o zawartości rutenianu bizmutu większej od 5% obj. konduktywność praktycznie nie zmieniała się poniżej 1 kHz. Przy koncentracjach nie przekraczających 5% zmiany G w mierzonym zakresie wynosiły aż 9 rzędów (rys. 3.9.2), co wskazuje na występowanie różnych zjawisk fizycznych (hopping, dyfuzja i relaksacja ładunków [A10]). W zakresie 10^5 – 10^7 Hz wyznaczono wykładniki x i y z nachylenia charakterystyk $\sigma \propto \omega^x$ i $C \propto \omega^{-y}$. Otrzymano wartości $x \approx 1,25$, $y \approx 0,04$; $x \approx 0,85$, $y \approx 0,15$ i $x \approx 0,75$, $y \approx 0,25$ dla zawartości objętościowej rutenianu bizmutu odpowiednio 5, 6 i 7% obj. Wyznaczone wykładniki potwierdziły, że zmierzone systemy znajdują się w obszarze przejściowym, w pobliżu progu perkolacyjnego [160].

3.10. Inne własności

1. Magnetorezystancja jest bardzo mała, dodatnia. Wykazuje liniową zależność od kwadratu natężenia pola magnetycznego [197].

2. Współczynnik Halla bardzo mały, dodatni. Szacunkowa wartość $10^{-3} + 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [109,197,202].

3. Pomiary efektu termoelektrycznego rezystorów wypalonych w temperaturze 850°C dają wartość współczynnika Seebecka od +5 do +16 $\mu\text{V/K}$ [109,197,201]. Współczynnik Seebecka zmienia wartość od -3 $\mu\text{V/K}$ do +5 $\mu\text{V/K}$ przy zmianie temperatury wypalania od 500°C do 850°C [128]. Zmierzony współczynnik Seebecka polikrystalicznego rutenianu bizmutu wynosi -8 $\mu\text{V/K}$ [25,197], natomiast proszku rutenianu bizmutu uzyskanego z rezystorów grubowarstwowych po wytrawieniu szkła +8,8 $\mu\text{V/K}$ [197].

3.11. Podsumowanie

W rozdziale 3 podano definicje i wartości podstawowych parametrów elektrycznych rezystorów grubowarstwowych. Do parametrów takich zaliczono: rezystancję powierzchniową warstwy ($R_\square$), temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR), napięciowy współczynnik rezystancji (NWR), obciążal-

ność (p_r), dopuszczalne natężenie pola elektrycznego, stabilność, wskaźnik szumów (S), gęstość widmowa szumów prądowych (S_u), współczynnik czułości odkształceniowej (GF) i ciśnieniowy współczynnik rezystancji (CWR).

Rezystory grubowarstwowe, ze względu na swoją budowę wewnętrzną, charakteryzują się znacznie większym poziomem szumów niż rezystory cienkowarstwowe. Problem szumów potraktowano w rozdziale szerzej, zamieszczając przegląd literatury na temat rodzajów szumów występujących w rezystorach grubowarstwowych, ich źródeł oraz powiązania własności szumowych ze strukturą warstwy i parametrami procesu technologicznego.

Oprócz zebranych z literatury informacji o właściwościach elektrycznych rezystorów w rozdziale 3 zamieszczono wyniki pomiarów wykonanych niekonwencjonalnymi metodami przez autora. Dotyczyły one stabilności (rozdz. 3.6), własności piezorezystywnych (rozdz. 3.8) i własności w polach zmiennych (rozdz. 3.9).

Przedstawione w rozdziale własności elektryczne rezystywnych warstw grubych dają czytelnikowi podstawowe informacje o możliwościach zastosowania warstw cermetowych jako rezystorów lub innych elementów elektronicznych (czujników ciśnienia, siły, przepływu itp. [A9,56,191,205,210, 213]).

Różnorakie własności elektryczne, których opis znajduje się w rozdziale 3, zależą w niewielkim stopniu od rodzaju materiału przewodzącego znajdującego się w warstwie rezystywnej (IrO_2 , RuO_2 , $Bi_2Ru_2O_7$). W każdym przypadku można je wyjaśnić na podstawie modelu zbudowanego z przypadkowo rozłożonych łańcuchów przewodzących, w którym ziarna przewodzące są rozdzielone cienką warstwą izolacyjną szkliwa. Rola obu tych obszarów jest istotna i żaden z nich nie może być pominięty w analizie mechanizmów przewodnictwa elektrycznego (patrz rozdz. 5 i 6). Być może słaba zależność własności elektrycznych od rodzaju materiału rezystywnego spowodowana jest tym, że rezystor grubowarstwowy stanowi mieszaninę typu metal - izolator, znajdującą się w pobliżu progu perkolacyjnego [160]. W obszarze przejściowym własności elektryczne zależą w większym stopniu od wewnętrznej budowy warstwy i wymiarów geometrycznych poszczególnych obszarów aniżeli od rodzaju znajdujących się w rezystorze materiałów.

4. WPLYW SKŁADNIKÓW PASTY, PROCESU WYPALANIA, PODŁOŻA I ELEKTROD NA PODSTAWOWE WŁASNOŚCI REZYSTORÓW GRUBOWARSTWOWYCH

W rozdziale przedstawiono wpływ zasadniczych czynników decydujących o własnościach elektrycznych rezystorów. Omówiono rolę składników pasty, procesu wypalania, podłoża oraz elektrod.

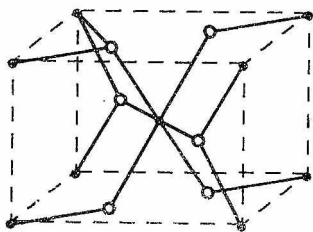
Rezystory grubowarstwowe stanowią skomplikowane, będące w stanie nierównowagi, układy niejednorodne. Oparte są one zasadniczo na dwóch składnikach nieorganicznych: materiale przewodzącym i szkliwie. Własności elektryczne rezystorów zależą od obu składników oraz od ich wzajemnego rozmieszczenia w objętości warstwy. Na mikrostrukturę warstwy istotny wpływ ma wielkość ziaren poszczególnych składników w paście oraz parametry procesu wypalania.

4.1. Składniki pasty

Pasta składa się z proszków przewodzących (o wielkościach ziaren rzędu ułamków μm), proszków szkła (pojedyncze μm), specjalnych dodatków oraz nośnika organicznego. Informacje o najważniejszych własnościach materiałów wchodzących w skład past zebrano w tabeli 4.1.1. O własnościach elektrycznych warstwy decyduje nie tylko rodzaj materiałów wchodzących w skład pasty, ale również wielkość i kształt ziaren.

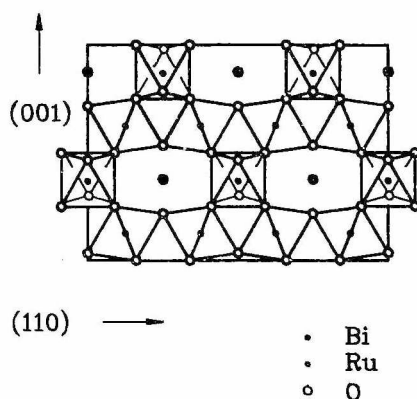
Materiał przewodzący

Stosowane materiały muszą mieć odpowiednie własności elektryczne, być stabilne w czasie procesu wypalania warstwy oraz dalszej pracy rezystora. Największe zastosowanie mają związki rutenu (RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) oraz dwutlenek irydu. Spośród nich najmniejszą zależnością rezystancji od temperatury charakteryzuje się rutenian bizmutu. Tlenki IrO_2 i RuO_2 charakteryzują się strukturą krystalograficzną typu rutyłu (rys. 4.1.1), natomiast $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ strukturą typu pirochloru (rys. 4.1.2). Metaliczny



- Ru
- O

Rys. 4.1.1. Struktura krystaliczna
 RuO_2 [229]
Fig. 4.1.1. RuO_2 crystal structure
[229]



Rys. 4.1.2. Struktura krystaliczna

 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [229]Fig.4.1.2. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ crystal structure [229]

Tabela 4.1.1

Własności materiałów składowych rezystora grubowarstwowego

Materiał	$\rho_{298\text{K}}$ [Ωm]	$\text{TW}\rho$ [ppm/K]	γ [ppm/K]	Lit.
RuO_2	$4 \cdot 10^{-7}$	+5000	4	[8]
IrO_2	$6 \cdot 10^{-7}$	+5000	5	[250]
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	+1100 [R-6]	11,5	[186]
$\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$	$3 \cdot 10^{-6}$	+100		
BaRuO_3	$6,5 \cdot 10^{-6}$			[250]
$\text{Pb}_3\text{Rh}_7\text{O}_{15}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	-300		[109]
$\text{BaRh}_6\text{O}_{12}$	10^{-6}	+1700		[21,23]
$\text{LaB}_6^{(*)}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	+2680	6,4	[59,60]
TaN	$1,8 \div 2,5 \cdot 10^{-6}$	-100		[207]
Szkło ołowiowo-boro-krzemowe	$>10^{12}$ [87]		6÷8	[8]
Podłoże 96% Al_2O_3	$>10^{12}$ [87]		6,4	[255]
Rezystor grubowarstwow	$10^{-4} \div 10^2$	∓ 100	5÷12	[244]

 ρ - rezystywność w temp. 298 K, $\text{TW}\rho$ - temperaturowy współczynnik rezystywności, γ - współczynnik rozszerzalności liniowej, $(*)$ - rezystory wypalane w azocie.

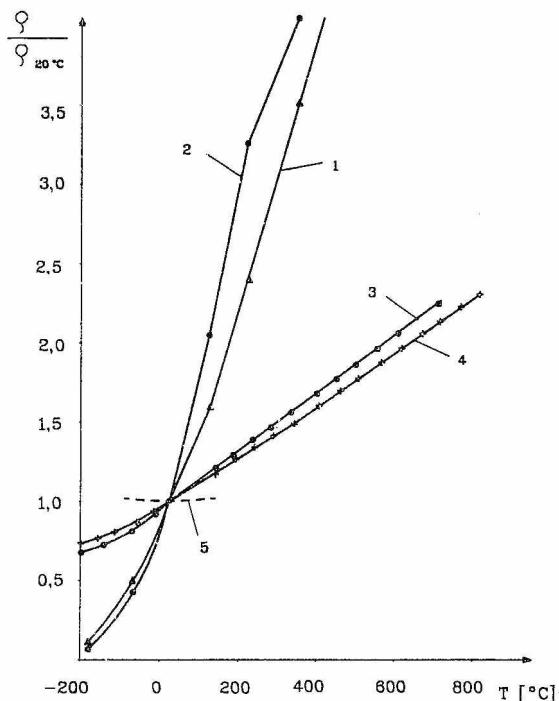
charakter przewodnictwa tlenku RuO_2 próbuje się wytłumaczyć silnym kowalentnym nakładaniem się rutenowych (Ru) d- i tlenowych (O_2) funkcji falowych s-p [229]. Ze względu na dość dużą odległość Ru-Ru funkcje falowe d atomów Ru nie powinny oddziaływać między sobą. Hybrydyzacja i częściowe wypełnienie pasma Ru-O π^* tłumaczy metaliczny charakter. Ryden i inni [220,221] twierdzą ponadto, że istotną rolę w charakterze przewodnictwa RuO_2 odgrywa wewnątrzpasmostowe rozpraszanie typu elektron - fonon i elektron - elektron.

Przewodnictwo rutenianu bizmutu jest bardziej skomplikowane i nie w pełni zrozumiałe [229]. Przyjmuje się, że występuje wiązanie typu s-p pomiędzy bizmutem i tlenem, co powoduje powstanie pasma przewodnictwa. Dzięki oddziaływaniu pasma przewodnictwa Bi-O z podsiecią Ru-O może wystąpić przewodnictwo metaliczne w rutenianie bizmutu. W tym przypadku występuje oddziaływanie ze zlokalizowanymi elektronami Ru lub hybrydyzacja z istniejącymi stanami RuO. Są to intuicyjne modele próbujące wyjaśnić przewodnictwo metaliczne $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [234].

Autor wspólnie z A.Dziedzicem [A7] zmierzył przewodnictwo elektryczne specjalnych warstw wykonanych techniką grubowarstwową z past zawierających wyłącznie ziarna materiału przewodzącego i nośnik organiczny. Wyeliminowano w ten sposób wpływ szkliwa na procesy zachodzące w czasie wypalania. Warstwy wypalano w temperaturze 850°C w ciągu 5 h. Przebadano tlenki irydu, rutenu oraz rutenian bizmutu o różnej wielkości ziaren. Zależności temperaturowe rezystancji tak wykonanych rezystorów przedstawiono na rys. 4.1.3 i 4.1.4. Ponadto na wykresach zaznaczono zależności temperaturowe rezystancji monokryształów IrO_2 , RuO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, polikryształu $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz typową charakterystykę R-T rezystorów grubowarstwowych ($\text{TWR} = 100 \text{ ppm/K}$). Z porównania wykresów widać jak istotny wpływ na własności elektryczne rezystorów grubowarstwowych ma szkliwo. Charakterystyki temperaturowe rezystorów zawierających szkliwo stają się bardzo podobne do siebie, pomimo że własności elektryczne wyjściowych materiałów przewodzących są różne. Na własności elektryczne wpływa w istotny sposób rozkład przestrzenny łańcuchów przewodzących oraz istnienie cienkich obszarów izolacyjnych szkliwa między ziarnami przewodzącymi. Procesy fizykochemiczne zachodzące w czasie procesu wypalania, w wyniku których powstaje ostateczna mikrostruktura warstwy, omówiono w rozdziale 4.2.

Szkło

Szkło dodawane w postaci proszku do pasty charakteryzuje się dużą rezystywnością elektryczną, odpornością na szoki termiczne i wpływ otoczenia, niską przenikalnością dielektryczną i strątnością, odpowiednią

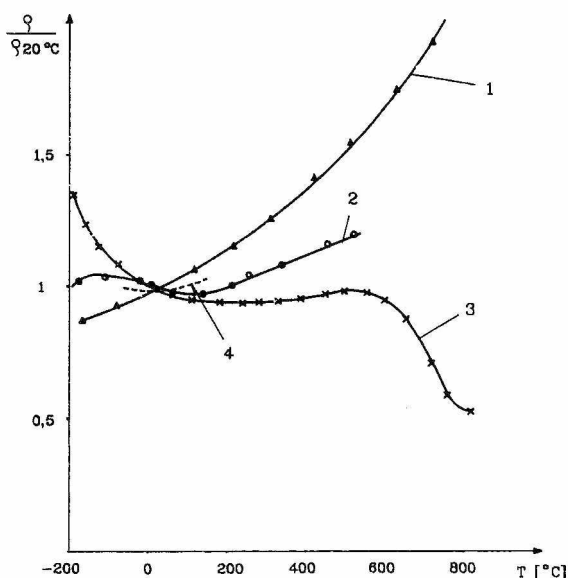


Rys. 4.1.3. Charakterystyki temperaturowe rezystancji monokryształów IrO_2 (1), RuO_2 (2) [221], warstwy rezystywnej wykonanej z samego proszku RuO_2 (3) lub IrO_2 (4) [A7] oraz typowego rezystora grubowarstwowego (5)
 Fig. 4.1.3. Temperature characteristics of resistance for IrO_2 (1) or RuO_2 (2) single crystals [221], thick film layers made from RuO_2 (3) or IrO_2 (4) oxides (without glass) [A7] and typical thick film resistor (5)

rozszerzalnością cieplną i zależnością lepkości i napięcia powierzchniowego od temperatury oraz nieznaczną reaktywnością względem podłoża i składników pasty [260].

Najczęściej stosuje się szkła boro-krzemowe z modyfikatorami typu: Al_2O_3 , Bi_2O_3 , PbO , CdO , ZnO , BaO , CaO . Typowa kompozycja zawiera 63% wag. PbO , 25% B_2O_3 i 12% SiO_2 . Elektryczne własności szkieł ołowiowo- i ołowiowo-glinowo-boro-krzemowych przedstawiono w pracy Buchanana i Zuegela [28].

Autor określił zależność własności elektrycznych rezystorów od wielkości ziaren szkła i materiału przewodzącego [A17, A20-A22]. Typowy wpływ wielkości ziaren na charakterystyki R-v przedstawiono na rys 4.1.5.



Rys. 4.1.4. Charakterystyki temperaturowe monokryształu (1) $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [219], polikryształu (2), warstwy rezystywnej wykonanej z proszku $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ bez szkła (3) [A7] oraz typowego rezystora grubowarstwowego (4) Fig. 4.1.4. Temperature characteristics of resistance for monocrystal (1) or polycrystal (2) of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, thick film layers (3) made from $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ powder (without glass) [A7] and typical thick film resistor (4)

Autor stwierdził, że dla ustalonej koncentracji v materiału przewodzącego rezystancja warstwy rosła ze zwiększaniem się wymiarów cząstek przewodzących lub malała, gdy stosowano większe ziarna szkła. Prawdliwość ta była słuszną dla rezystorów wykonanych z różnych materiałów; analogiczne charakterystyki uzyskano w przypadku rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [A17,A20,A21,34] oraz RuO_2 [22,34,45,100,101,224].

Badania przeprowadzone przez autora wykazały, że minimum charakterystyki R - T (rys. 4.1.6) przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, gdy są stosowane większe ziarna przewodzące, mniejsze ziarna szkła lub gdy zwiększa się zawartość szkła w paście [A17,A19-A22].

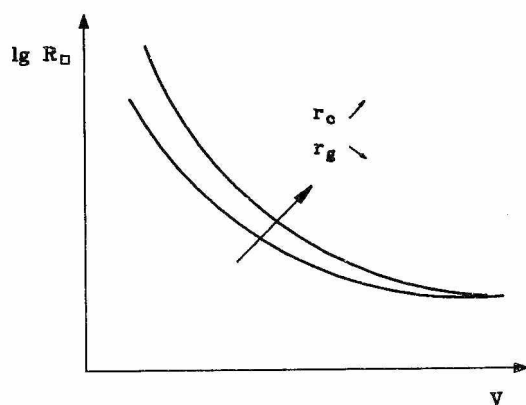
Zależność krytycznej koncentracji materiału przewodzącego v_c od wielkości ziaren przewodzących i szkła podał Kubovy [129]:

$$1/v_c = c_1 + c_2 r_g/r_c \quad 4.1.1$$

gdzie:

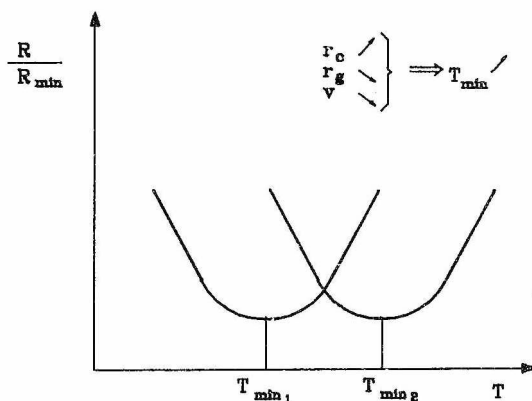
r_g - promień ziaren szkła w paście,

r_c - promień ziarna przewodzącego.



Rys. 4.1.5. Zależność rezystancji powierzchniowej rezystora grubowarstwowego od zawartości objętościowej fazy przewodzącej (r_c - średnica cząstek przewodzących, r_g - średnica ziaren szkła)

Fig. 4.1.5. Dependence of thick film resistor sheet resistance on conductive phase volume fraction (r_c - conductive particle diameter, r_g - glass particle diameter)

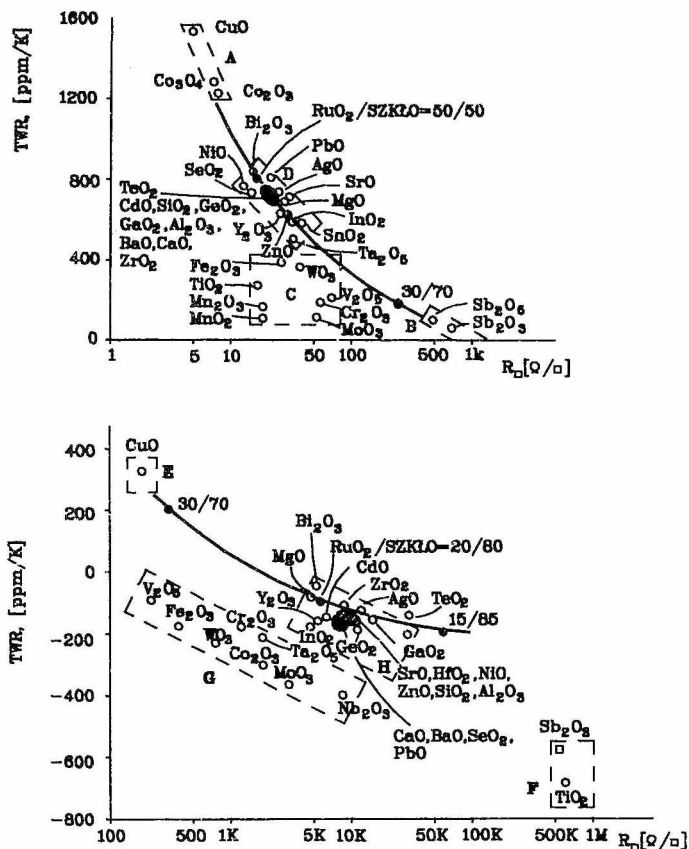


Rys. 4.1.6. Zależność temperaturowa rezystancji rezystora grubowarstwowego

Fig. 4.1.6. Dependence of thick film resistor resistance on temperature

Dodatki modyfikujące

Celem dodawania modyfikatorów jest poprawa własności rezystora (obniżanie TWR, poprawa stabilności) oraz polepszanie cech reologicznych pasty. Modyfikatory dodaje się albo w postaci proszku, albo związku me-



Rys. 4.1.7. Wpływ dodatków na charakterystykę $TWR = f(R_0)$ [103]

Fig. 4.1.7. Influence of additives on $TCR = f(R_0)$ characteristic [103]

taloorganicznego. W małych ilościach (do kilku % wag.) dodawane są takie materiały, jak: Au, Ag, CdO, ZrO₂, MnO₂, SnO, ZnO, Al₂O₃, MgO, TiO₂, Cr₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO [A2,8,73,102, 103,156,227,269].

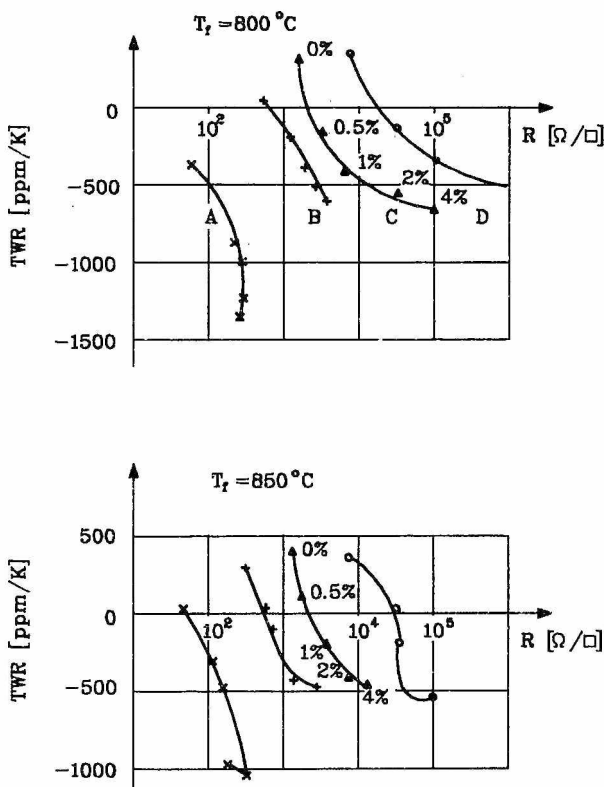
Na rys. 4.1.7 przedstawiono charakterystykę $TWR = f(R_0)$ uzyskaną dla różnych tlenków dodawanych w ilości 2 i 4% wagowo do rezystorów o stosunku wagowym RuO₂/szkło 50/50 i 20/80 [103]. Dodatek tlenku powodował:

- 1) zmniejszenie rezystancji i przesunięcie TWR w kierunku dodatnim (grupa A i E na rys. 4.1.7),
- 2) wzrost rezystancji i przesunięcie TWR w kierunku ujemnym (grupa B i F),
- 3) nieznaczny wpływ na rezystancję i przesunięcie TWR w kierunku ujemnym (grupa C i G),

4) nieznaczny wpływ zarówno na rezystancję, jak i TWR (grupa D i H). Niektóre z tlenków modyfikujących reagują ze szklivem, np. CdO wchodzi w skład szkliwa w czasie wypalania, zmieniając jego skład i własności fizyczne [186]. Może wystąpić również reakcja chemiczna pomiędzy modyfikatorem a materiałem przewodzącym. Rutenian ołowiu reaguje z WO_3 , w wyniku czego powstają nowe związki RuO_2 i PbWO_4 [170].

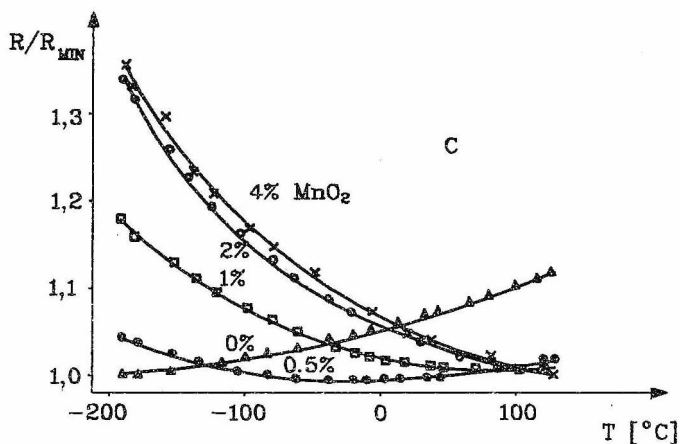
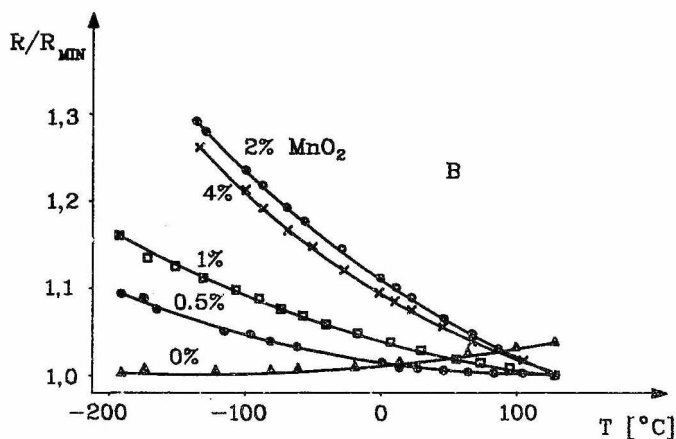
Autor stwierdził, że dodatek tlenku MnO_2 do rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ przesunął bardzo wyraźnie TWR w kierunku ujemnym przy nieznacznej zmianie rezystancji (rys. 4.1.8 [A2]). Charakterystyka R-T zależała w istotny sposób od ilości dodanego tlenku (rys. 4.1.9 [A2]).

Zadaniem metali szlachetnych dodawanych do pasty rezystywnej jest obniżenie rezystancji oraz zmniejszenie dyfuzji materiału elektrod w głąb rezystora. Dodatek Au hamuje dyfuzję Ag z elektrod, wiążąc migrujące jony Ag w postaci stopu AgAu [102].



Rys. 4.1.8. Zależność gorącego TWR od rezystancji powierzchniowej rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ zawierających różną zawartość MnO_2 w paście [A2]

Fig. 4.1.8. Hot TCR as a function of sheet resistance. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ resistors contain various amount of MnO_2 in the ink [A2]



Rys. 4.1.9. Charakterystyka temperaturowa rezystancji rezystorów

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o różnej zawartości MnO_2 w paście [A2]

Fig. 4.1.9. Temperature characteristics of the resistance of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ resistors containing various amounts of MnO_2 in the ink [A2]

4.2. Proces wypalania

Proces wypalania (szybkość narostu temperatury, temperatura maksymalna, czas przetrzymania w temperaturze maksymalnej) decyduje o wytworzonej mikrostrukturze warstwy, od której w głównym stopniu zależą własności elektryczne rezystora.

Vest [258] wyróżnia następujące etapy procesu wypalania warstwy:

- tworzenie mikrosieci cząstek przewodzących,

- połączenie mikrosieci w makrosieci,
- tworzenie ciągłych łańcuchów makrosieci przez cały rezystor,
- zmiany makrosieci wskutek wzrostu dużych cząstek przewodzących kosztem małych.

Z kinetyką tworzenia się mikrostruktury związane są następujące procesy fizyczne [258]:

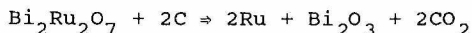
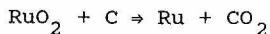
- spiekanie szkliwa,
- rozpływanie się szkliwa,
- przemieszczanie cząstek przewodzących w obecności ciekłego szkliwa,
- zagęszczanie szkliwa,
- spiekanie cząstek przewodzących w obecności szkliwa,
- zwiększenie się dużych cząstek przewodzących (proces rozpuszczania i wytrącania - "Ostwald ripening").

W czasie wypalania zachodzi również wiele innych procesów, które mogą mieć istotny wpływ na własności elektryczne wytworzonego rezystora grubowarstwowego. Ich wpływ zależy od rodzaju i koncentracji poszczególnych składników pasty oraz wielkości ziaren w paście.

W tabeli 4.2.1 zestawiono procesy fizykochemiczne zachodzące w czasie wypalania warstwy. Podano krótki opis procesu, zakres temperatur, w których proces odgrywa istotną rolę, wpływ na rezystancję warstwy oraz temperaturę T_{min} , w której charakterystyka temperaturowa rezystancji osiąga minimum (patrz rys. 4.1.6).

Na rys. 4.2.1 przedstawiono przekrój przez rezystor grubowarstwowy z zaznaczeniem elektrod, podłoża i obszarów przejściowych, o których mowa w tabeli 4.2.1.

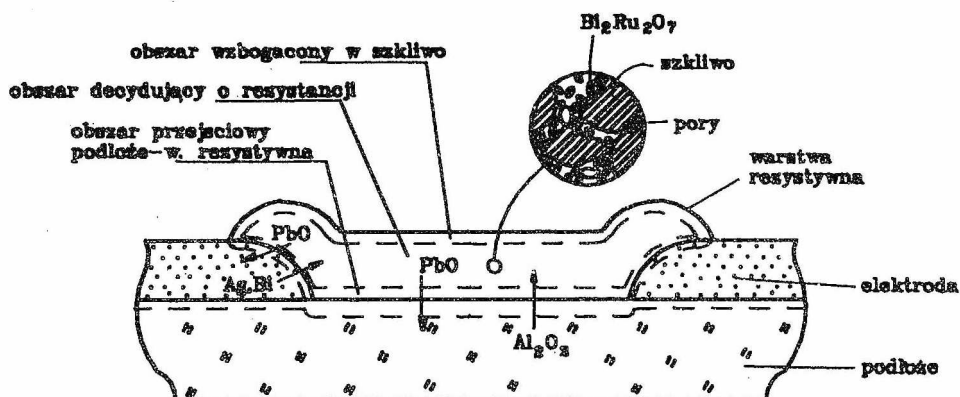
W czasie wypalania zachodzą procesy chemiczne, które zestawiono w tabeli 4.2.1. W temperaturach poniżej 400 °C, przy niedostatecznej ilości tlenu, we wnętrzu warstwy koniecznej do utlenienia składników organicznych pasty, może zachodzić rozkład [70,195]:



W temperaturze 450 °C, po wypaleniu składnika organicznego, zachodzi reakcja $\text{Ru} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_2$. W wyższych temperaturach, w obecności ciekłego szkliwa, zachodzi wymiana Bi z Pb między rutenianem bizmutu i szkłem [229]. Na ziarnach RuO_2 może pojawić się warstwa $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ lub $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, natomiast na ziarnach $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ warstwa roztworu stałego $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ - $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [91]. Ponadto może wystąpić redukcja RuO_2 i dyfuzja Ru do szkła [8].

Potwierdzenie hipotezy o istnieniu opisywanych powyżej reakcji chemicznych jest utrudnione, ponieważ zawartość ewentualnych produktów powstałych w wyniku reakcji nie przekracza kilku procent, co stanowi

granicę czułości pomiarów rentgenowskich. Gdy tworzy się rutenian ołowiu z $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, sytuacja jest dodatkowo skomplikowana, ponieważ oba związki mają ten sam układ krystalograficzny i niemal identyczne wartości stałych sieciowych [191].



Rys. 4.2.1. Przekrój przez rezystor grubowarstwowy
Fig. 4.2.1. Thick film resistor fracture

W najwyższych temperaturach zachodzi proces spiekania cząstek przewodzących. Procesowi temu przeciwdziałają ruchy Browna cząstek przewodzących w stopionym szklisku [262]. W typowym szklisku (23,5% wag. B_2O_3 , 6% Al_2O_3 , 11,3% SiO_2 , 59% PbO) czas τ_0 , w którym aglomerat RuO_2 opuszcza łańcuch przewodzący wskutek ruchów Browna, wynosi około 0,1 s (temp. 850 °C, RuO_2 o średnicy cząstek 28 nm), natomiast czas τ_s potrzebny do spiekania takich cząstek wynosi 6 s [262]. Czas spiekania τ_s jest porównywalny z czasem τ_0 w szkliskach o dużej rozpuszczalności RuO_2 .

Autor analizował procesy zachodzące w czasie wypalania warstwy rezystywnej, mierząc w sposób ciągły rezystancję warstwy wypalanej w piecu. Wykonano pomiary warstw z materiałów charakteryzujących się różną rezystywnością [A4, A7, A24]. Poniżej przedstawiono wyniki pomiarów rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (rys. 4.2.2, 4.2.3 i 4.2.5), natomiast na końcu rozdziału 4.2 rezystorów RuO_2 , IrO_2 , $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ oraz MoO_3 (rys. 4.2.10 - 4.2.13). Charakterystyki rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o różnej zawartości szkliska oraz różnej wielkości ziaren szkła i rutenianu w paście przedstawiono na rys. 4.2.2 i 4.2.3. Na prawej osi wykresów zaznaczono temperaturę wypalnego rezystora. Określone metodą BET rozwinięcia powierzchni materiałów użytych do wykonania rezystorów wynosiły odpowiednio 0,2 m²/g

Tabela 4.2.1

Procesy zachodzące w czasie wypalania rezystorów cermetowych

Proces	Zakres T [°C]	R _□	T _{min}	Uwagi
1. Wypalanie składnika organicznego	<450	↘	↘	
2. Spiekanie szkła (przemieszczanie cz. przewodzących wskutek zmiany odległości cz. szkła)	400÷500	↘	↘	
3. Zwilżanie cząstek przewodzących przez szkło	>400	↗	↗	
4. Przemieszczanie cz. przewodzących pod wpływem sił kapilarnych w obecności ciekłego szkła	>400	↘	↘	
5. Zagęszczanie szkła	>500	↘	↘	
6. Wydzielanie się pęcherzyków gazu	550÷750	↗	↗	uwalnianie gazu, ruch w kierunku powierzchni, wzrost wskutek łączenia i wzrostu ciśnienia wewnątrz
7. Spiekanie ziaren przewodzących	>800	↘	↘	
8. Wzrost dużych ziaren przewodzących (proces rozpuszczania i wytrącania)	>850	↗	↗ lub ↘	
9. Dyfuzja Ru z ziaren przewodzących do szkła	>800	↘	↘	tworzenie zlokalizowanych stanów w szkłe
10. Rozpuszczanie się małych ziaren przewodzących w szkłe	>650	↗	?	
11. Procesy na granicy elektroda - warstwa rezystywna		↘ lub ↗ ↘ lub ↗ ↗ ↗		a) dyfuzja materiału (Ag) przewodzącego z elektrod do warstwy rezystywnej i dyfuzja przeciwna (Al) b) dyfuzja Bi z elektrod c) dyfuzja szkła do elektrod d) tworzenie roztworu stałego Pd/Bi e) skurcz warstwy przewodzącej w obecności szklawa z warstwy rezystywnej
12. Procesy na granicy w. rezystywna - podłoże		↘ ↗		a) dyfuzja szkła do podłoża b) dyfuzja Al ₂ O ₃ do warstwy rezystywnej

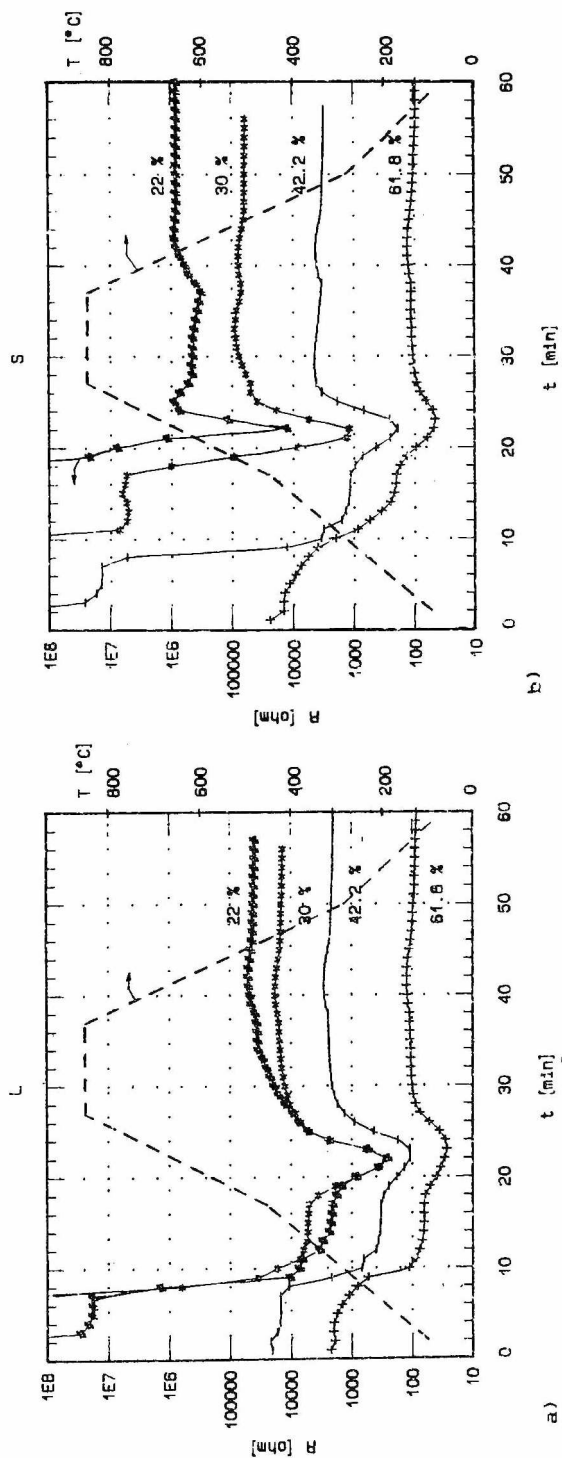
Proces	Zakres T [°C]	R _c T _{min}	Uwagi
13. Procesy na granicy w. rezystywna - w. zabezpieczająca			
14. Formowanie się naprężeń cieplnych w czasie chłodzenia			
15. Reakcje chemiczne w w. rezystywnej			
16. Proces sedimentacji ziaren przewodzących			

i 1,2 m²/g dla szkła typu L i S oraz 0,8 m²/g i 4,9 m²/g dla rutenianu bizmutu I i II. Na rys. 4.2.3 (wpływ wielkości ziaren Bi₂Ru₂O₇) przedstawiono jedynie wykresy dla rezystorów o największej zawartości rutenianu (61,8 % wag.). W tym przypadku zależność charakterystyki od wielkości ziaren Bi₂Ru₂O₇ jest największa. Charakter zmian rezystancji w czasie procesu wypalania jest jakościowo taki sam prawie we wszystkich przypadkach (wyjątek stanowi obszar "płato" temperatury dla rezystora 22 % Bi₂Ru₂O₇ zawierającego szkło o mniejszych rozmiarach typu S). Zakres zmian rezystancji w czasie pomiaru jest większy w rezystorach o dużej zawartości szklawa. W tych rezystorach uwidacznia się również bardziej wpływ wielkości ziaren szkła w paście.

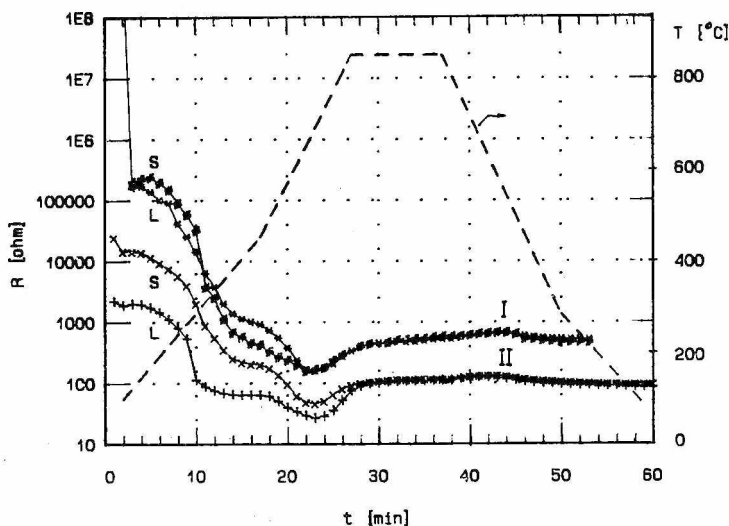
Na przedstawionych charakterystykach zmian rezystancji w czasie procesu wypalania można wyróżnić 6 typowych obszarów:

- | | |
|--------------------------------|-------------------|
| I) zakres temperatur do 400 °C | R ↗ |
| II) 400 °C < T < 450 °C | R prawie stałe |
| III) 450 °C < T < 620 °C | R ↘ |
| IV) 620 °C < T < 850 °C | R ↗ (b. szybko) |
| V) T = 850 °C (płato temp.) | R ↗ (powoli) |
| VI) T < 850 °C | chłodzenie układu |

Wykorzystując informacje zawarte w tabeli 4.2.1, można otrzymane charakterystyki wytłumaczyć następująco. Silne zmniejszenie się rezystancji w obszarze I jest spowodowane wypalaniem się składnika organicznego, w wyniku czego następuje zagęszczanie układu. Duża lepkość szklawa w zakresie temperatur 400-450 °C nie pozwala na zmianę konfiguracji cząstek, utrzymując prawie stałą wartość rezystancji. W obszarze III (450-620 °C) występuje drugie zagęszczanie układu związane ze spiekaniem szklawa. Gwałtowne zmniejszenie się rezystancji jest spowodowane zbliżaniem się ziaren rutenianu bizmutu w wyniku spiekania szklawa oraz zwilżania cząstek przewodzących przez stopione szklawo. Względna zmiana



Rys. 4.2.2. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów o różnej zawartości wagowej $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Temperaturę próbkiznaczono na prawej osi (rys. a - szkło typu L, rys. b - szkło typu S).
 Fig. 4.2.2. Resistance of the films containing various amount of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (in wt %) as a function of firing process time. The temperature of the sample is shown on the right-hand axis (fig. a - L type glass; fig. b - S type glass).



Rys. 4.2.3. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów zawierających 61.8% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, wytworzonych z materiałów o różnej wielkości ziaren

Fig. 4.2.3. Resistance of the films containing 61.8 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ and grain size of various components as a function of firing process time

odległości między centrami sąsiednich cząstek szkła ($\Delta L/L_0$) jest odwrotnie proporcjonalna do ich rozmiarów [258] (dla cząstek szkła o promieniu $r_g = 1\mu\text{m}$ odległość między centrami zmniejsza się o $450\text{ \AA}$, w czasie gdy przewężenie między nimi osiąga wartość $0,3\mu\text{m}$ [258]). W początkowym etapie zwilżania cząstek przewodzących przez roztopione szkliwo, w wyniku zjawiska kapilarnego, szkliwo wpływa pomiędzy cząstki, powodując gwałtowne zbliżenie cząstek przewodzących. Proces ten zachodzi do momentu całkowitego zwilżenia rutenianu bizmutu przez szkliwo [258]. Pomiędzy cząstkami przewodzącymi powstaje cienka warstwa stopionego szkliwa. Szybkość zbliżania się dwóch cząstek przewodzących zwiększa się wykładniczo ze wzrostem temperatury. W czasie wpływania ciekłego szkliwa między ziarna przewodzące może nastąpić niszczenie wcześniej powstałych styków przewodzących (co prowadziłoby do wzrostu R). Wydaje się jednak, że dominuje efekt zbliżania cząstek i zmniejszania oporności, ponieważ w zakresie temperatur, w którym następuje zwilżanie cząstek $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ przez stopione szkliwo na eksperymentalnej charakterystyce obserwuje się zmniejszanie rezystancji z temperaturą.

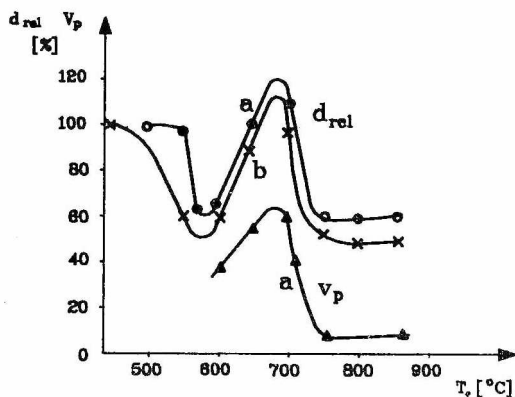
W obszarze IV (620-750 °C) występuje szybki wzrost rezystancji. Jest to spowodowane rozrywaniem najsłabszych odcinków wytworzonych łańcuchów przewodzących wskutek gwałtownego ruchu porów oraz rozpuszczania się lub dyfuzji do ciekłego szkliwa najmniejszych ziaren przewodzących [193,194] (obliczono, że w temperaturze 850 °C cząstka przewodząca o promieniu $r_m = 10$ nm dyfunduje na odległość $\approx 2,2 \mu\text{m}$ w czasie 10 min, natomiast cząstka o $r_m = 100$ nm na odległość $0,7 \mu\text{m}$ [193]). Na rys. 4.2.4 przedstawiono zależność grubości warstwy i liczby porów od temperatury wypalania warstwy.

W czasie przetrzymywania warstwy w najwyższej temperaturze ($T = 850$ °C, obszar V) tworzy się właściwa struktura warstwy. Procesy prowadzące do wzrostu rezystancji (dyfuzja małych ziaren $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, ruchy Browna cząstek w stopionym szkliwie, tworzenie roztworu stałego $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6\text{-Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [91], zwiększenie dużych ziaren $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) dominują nad procesami zmniejszającymi rezystancję (spiekanie ziaren przewodzących, dyfuzja atomów Ru do szkliwa). Wyjątkowe zmniejszanie się rezystancji w tym obszarze (22% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ szkło S) można wytłumaczyć dyfuzją Ag z elektrod, która ma szczególne znaczenie dla warstw o dużej rezystancji.

W czasie chłodzenia warstwy następuje zestalanie szkliwa, wytrącanie nadmiaru rozpuszczonych w nim ośrodków, tworzenie naprężeń cieplnych wywołanych niedopasowaniem temperaturowych współczynników rozszerzalności ośrodków tworzących warstwę i podłoże [191].

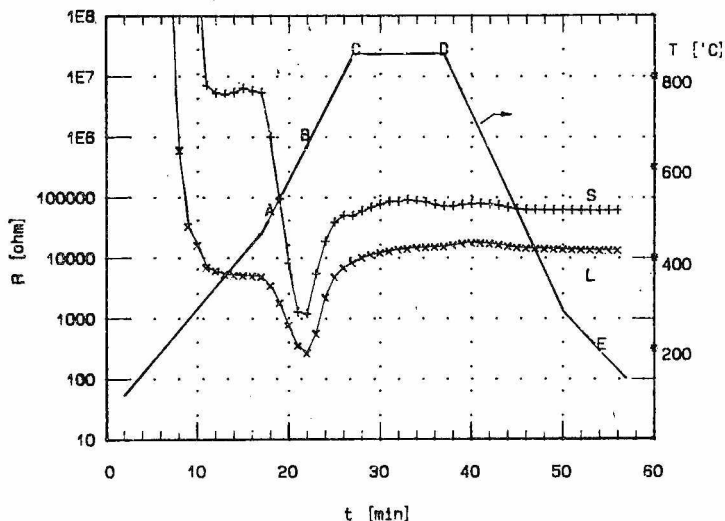
Dodatkowych informacji na temat zjawisk zachodzących w warstwie podczas wypalania dostarczają, wykonane przez autora [A24], pomiary charakterystyk elektrycznych i obserwacje przy pomocy mikroskopu skaningowego rezystorów wyjmowanych z pieca w różnych momentach cyklu wypalania (rys. 4.2.5 punkty A, B, C, D) i następnie szybko schładzanych. W wyniku tego uzyskano "zamrożone" struktury odpowiadające różnym etapom procesu wypalania. Temperaturowe charakterystyki rezystancji tak wykonanych rezystorów przedstawiono na rys. 4.2.6 i 4.2.7. Ze wzrostem temperatury wypalania charakterystyka temperaturowa rezystancji ma coraz bardziej metaliczny charakter ($T_{\min}^{\text{w}}$), pomimo że rezystancja się zwiększa. Powodem tego są omówione wcześniej procesy zachodzące w obszarze IV, w wyniku których słabsze ogniwa łańcuchów przewodzących ulegają zniszczeniu. Pozostaje mniej łańcuchów (R_{A}), ale "mocniejszych", o bardziej metalicznym charakterze ($T_{\min}^{\text{w}}$). Obserwacje mikroskopowe (rys. 4.2.8, 4.2.9) potwierdzają istnienie stopionego szkliwa już w temperaturze 620 °C. W temperaturze 850 °C wszystkie ziarna szkła są rozpuszczone. Więcej porów można zauważyć w warstwie wytworzonej ze szkła o mniejszych rozmiarach (typ S).

Na początku rozdziału 4.2 przedstawiono charakterystyki zmian rezystancji w czasie wypalania warstw wykonanych z materiału o struk-



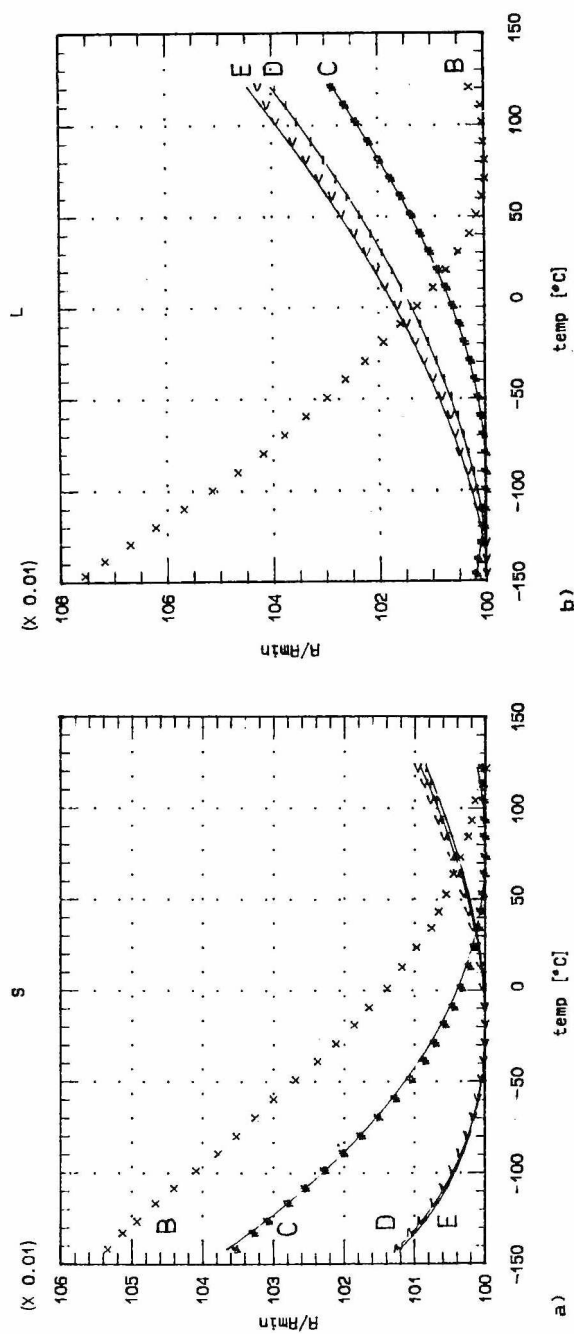
Rys. 4.2.4. Względna zmiana grubości warstwy (d_{rel}) i zawartości objętościowej porów (v_p) w zależności od temperatury wypalania [128]
(a - rezystor $Bi_2Ru_2O_7$, b - samo szkliwo)

Fig. 4.2.4. Relative thickness of the film and volume percentage of the pores vs. the firing temperature [128] (a - $Bi_2Ru_2O_7$ resistor; b - glass)



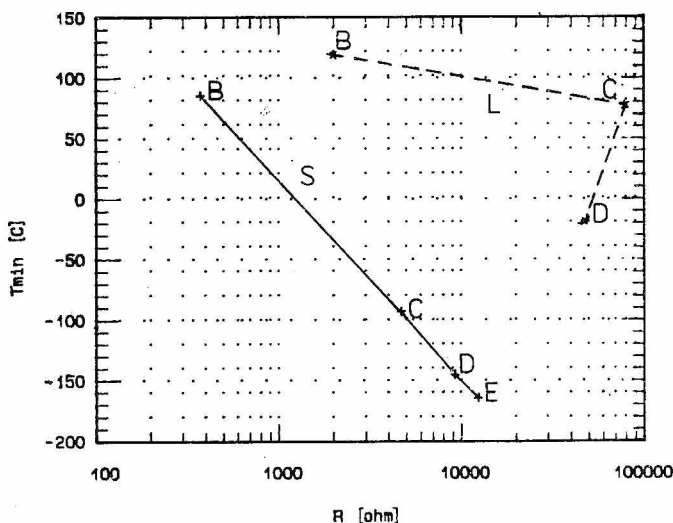
Rys. 4.2.5. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów o zawartości 30% wag. $Bi_2Ru_2O_7$ wytworzonych ze szkła o różnej wielkości ziaren w paście. Na wykresie zaznaczono punkty, w których wyjmowano próbki z pieca (A - 500 °C, B - 620 °C, C i D - 850 °C) [A24]

Fig. 4.2.5. Resistance of the films containing 30 wt % of $Bi_2Ru_2O_7$ and various glass grain size as a function of firing process time. Temperatures of the samples after removing from the oven are pointed (A - 550 °C, B - 620 °C, C and D - 850 °C) [A24]



Rys. 4.2.6. Charakterystyki temperaturowe rezystancji rezystorów o zawartości 30% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wyjmowanych z pieca na różnych etapach procesu wypalania (patrz rys. 4.2.5): a) szkło S (1,2 m²/g), b) szkło L (0,2 m²/g) [A24]

Fig. 4.2.6. Temperature characteristics of the resistance for various test resistors described in fig. 4.2.5: a) glass S (1.2 m²/g), b) glass L (0.2 m²/g) [A24]



Rys. 4.2.7. Zależność temperatury minimum krzywej rezystancji (patrz rys. 4.2.6) od wartości rezystancji powierzchniowej rezystorów 30% wag.

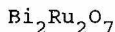
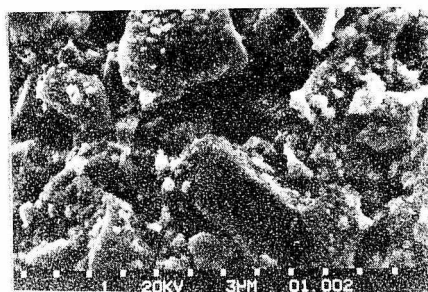
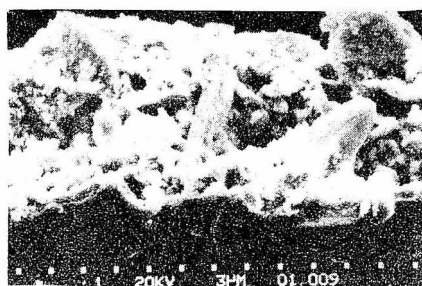


Fig. 4.2.7. Dependence of $T_{\min}$ (see fig. 4.2.6) on sheet resistance for resistors containing 30 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

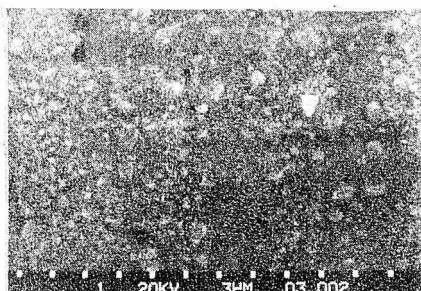
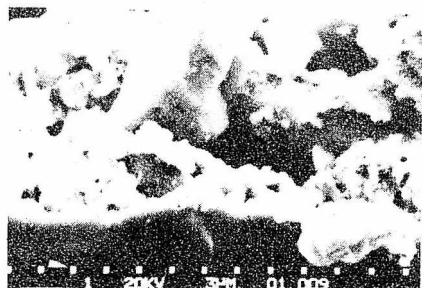
turze pirochloru ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$). Analogiczne charakterystyki rezystorów wykonanych z materiałów o strukturze rutylu (RuO_2 [54], IrO_2 [65]) i perowskitu ($\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [A4,65]) przedstawiono na rysunkach 4.2.10 i 4.2.11. Bardzo podobne charakterystyki mają związki nie ulegające rozkładowi w wysokich temperaturach, pomimo różnic w strukturze, rezystywności (tab. 4.1.1) i stopniu spieczenia [A7]. Świadczy to o bardzo ważnej roli szkliwa w czasie wypału (tworzenie się struktur łańcuchów przewodzących) i w przewodnictwie prądu elektrycznego (obszary szkliwa między ziarnami przewodzącymi). Autor nie stwierdził charakterystycznego wzrostu rezystancji w temperaturach powyżej 600 °C w warstwie nie zawierającej szkliwa [A36] (rys. 4.2.12). Efektu tego nie obserwowano również, gdy materiał wchodzący w skład warstwy rezystywnej ulegał rozkładowi na związek o dużo mniejszej rezystywności elektrycznej. Z badanego materiału o strukturze perowskitu ($\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}$) powstawał IrO_2 oraz związek o niezidentyfikowanej strukturze krystalicznej [A4,65]. W wyniku reakcji MoO_3 z borem, celowo wprowadzonym do pasty, powstawał MoO_2 , charakteryzujący się przewodnością elektryczną typu metalicznego (rys. 4.2.13) [A6].



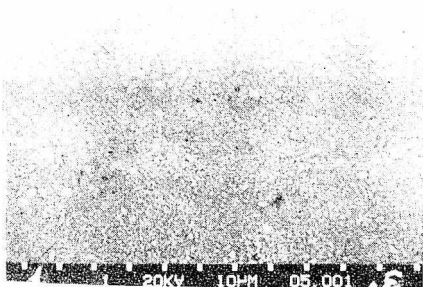
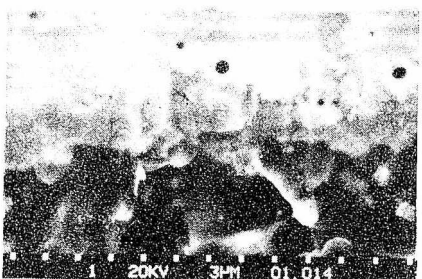
A



B

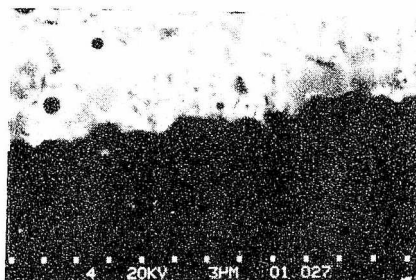


C



a)

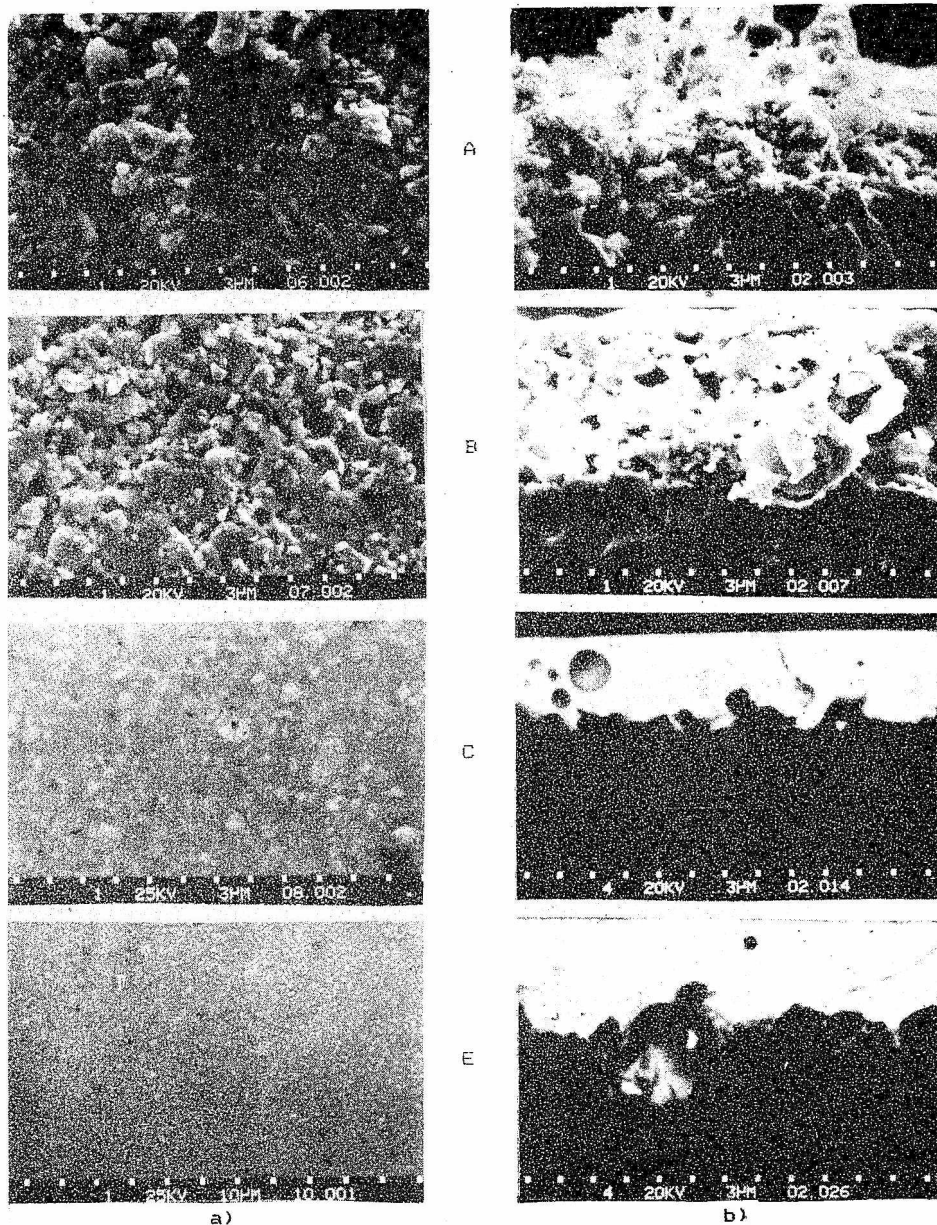
E



b)

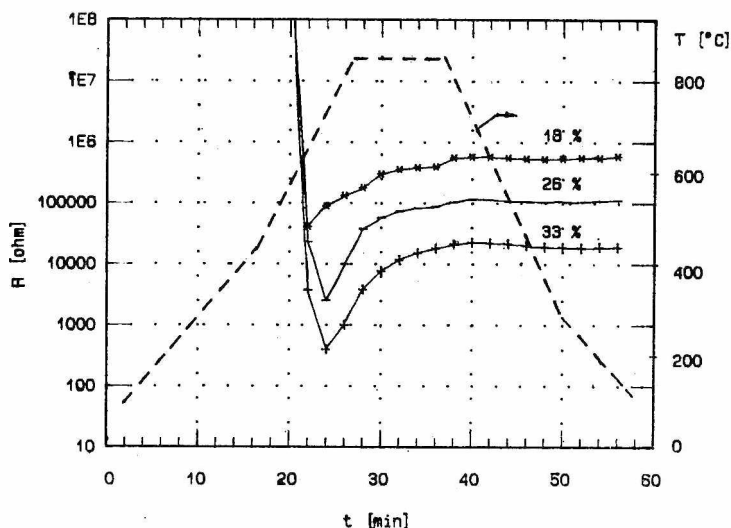
Rys. 4.2.8. Zdjęcia, wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego, powierzchni (rys.a) i przełomów (rys.b) rezystorów o zawartości 30% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wyjmowanych z pieca na różnych etapach procesu wypalania (patrz rys. 4.2.5). Szkło L ($0,2 \text{ m}^2/\text{g}$)

Fig. 4.2.8. Surface (fig.a) and fracture (fig.b) SEM picture of resistors containing 30 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Resistors were removed from the oven at different stage of firing process (see fig. 4.2.5). Glass L ($0.2 \text{ m}^2/\text{g}$)



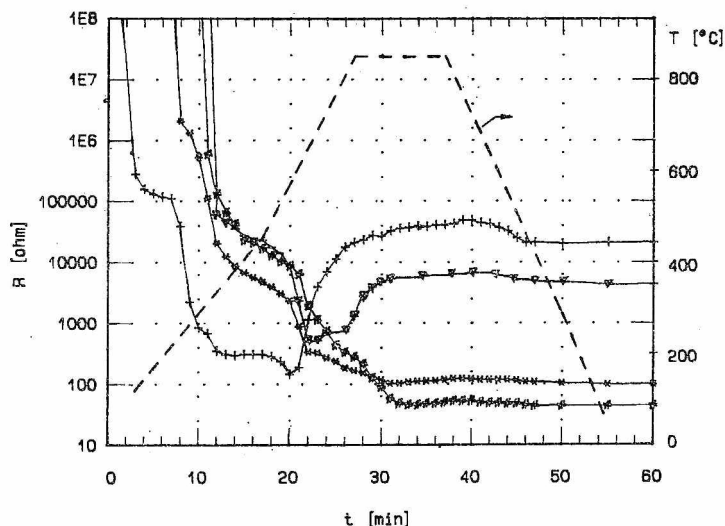
Rys. 4.2.9. Zdjęcia, wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego, powierzchni (rys.a) i przełamów (rys.b) rezystorów o zawartości 30% wag. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wyjmowanych z pieca na różnych etapach procesu wypalania (patrz rys. 4.2.5). Szkło S ($1,2 \text{ m}^2/\text{g}$)

Fig. 4.2.9. Surface (fig.a) and fracture (fig.b) SEM picture of resistors containing 30 wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Resistors were removed from the oven at different stage of firing process (see fig. 4.2.5). Glass S ($1.2 \text{ m}^2/\text{g}$)



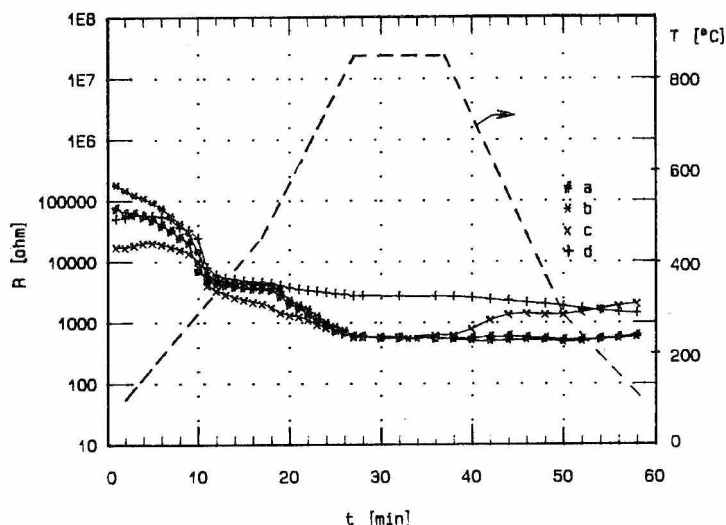
Rys. 4.2.10. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów o różnej zawartości wagowej RuO_2

Fig. 4.2.10. Resistance of the films containing various RuO_2 amounts (in wt %) as a function of the firing process time



Rys. 4.2.11. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów IrO_2 (+) oraz opartych na związku $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ("v" $x = 1$; "*" $x = 0,75$; "#" $x = 0,5$) [63]

Fig. 4.2.11. Resistance of the films as a function of firing process time. Resistors based on IrO_2 (+) or $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ("v" $x = 1$; "*" $x = 0.75$; "#" $x = 0.5$) [63]

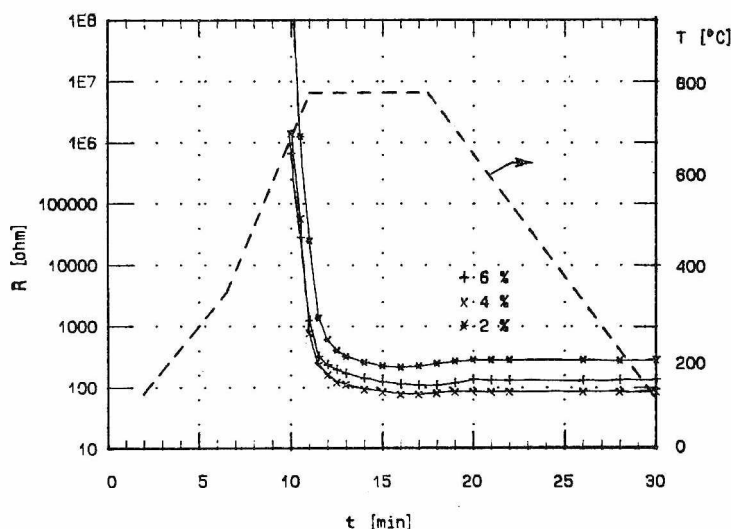


Rys. 4.2.12. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania warstw grubych składających się wyłącznie z proszków przewodzących ("+" IrO_2 ; "x" $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ I ($0,8 \text{ m}^2/\text{g}$); "*" $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ II ($4,9 \text{ m}^2/\text{g}$)) oraz proszku $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ II z dodatkiem 5% wag. szkła ("##") [A7]

Fig. 4.2.12. Resistance of the films containing only conducting powder (without glass) as a function of the firing process time ("+" IrO_2 ; "x" $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ I ($0.8 \text{ m}^2/\text{g}$); "*" $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ II ($4.9 \text{ m}^2/\text{g}$)); "##" $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ II + 5 wt % of glass) [A7]

W czasie wytwarzania układu hybrydowego zachodzi konieczność wielokrotnego wypalania warstwy rezystywnej. Autor przeprowadził badania, w celu określenia wpływu temperatury szczytowej wypalania oraz liczby wypałów na rezystancję powierzchniową (rys. 4.2.14) [A4], charakterystyki temperaturowe rezystancji (rys. 4.2.15) [A5,A13,A17,A20,A22] oraz stabilność (rozdz. 3, rys. 3.6.1) [A20,A22] warstwy rezystywnej. Wyniki tych badań pokazały jak istotną rolę odgrywa odpowiedni dobór składników pasty.

Zależność rezystancji i TWR rezystorów od czasu wypalania w temperaturze 850°C przedstawiono w pracach [149,198,199]. Kozłowski i Pitt [124] próbują wytłumaczyć powyższe zmiany w rezystorach serii DP HS 8000 spiekaniem się cząstek RuO_2 , rozważając spiekające się cząstki jako drut o zmieniającej się średnicy wzdłuż jego długości, do czego wykorzystali model przedstawiony w pracy [57].



Rys. 4.2.13. Zmiany rezystancji w trakcie procesu wypalania rezystorów MoO_2 o różnej zawartości wagowej boru [A6]

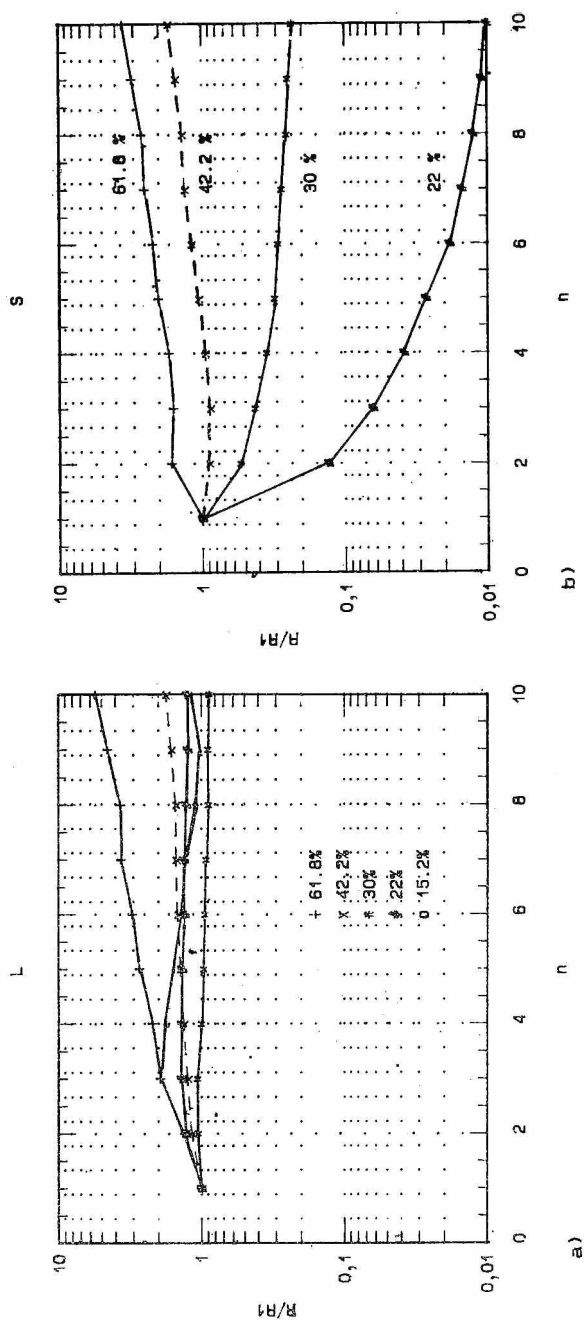
Fig. 4.2.13. Resistance of the films containing various MnO_2 amounts (in wt %) as a function of the firing process time

4.3. Podłoże

Rezystory grubowarstwowe najczęściej wykonuje się na podłożach alundowych ($96\% \text{Al}_2\text{O}_3$). Przegląd parametrów elektrycznych, cieplnych i mechanicznych różnych podłoży ceramicznych znajduje się w pracy Topfera [255].

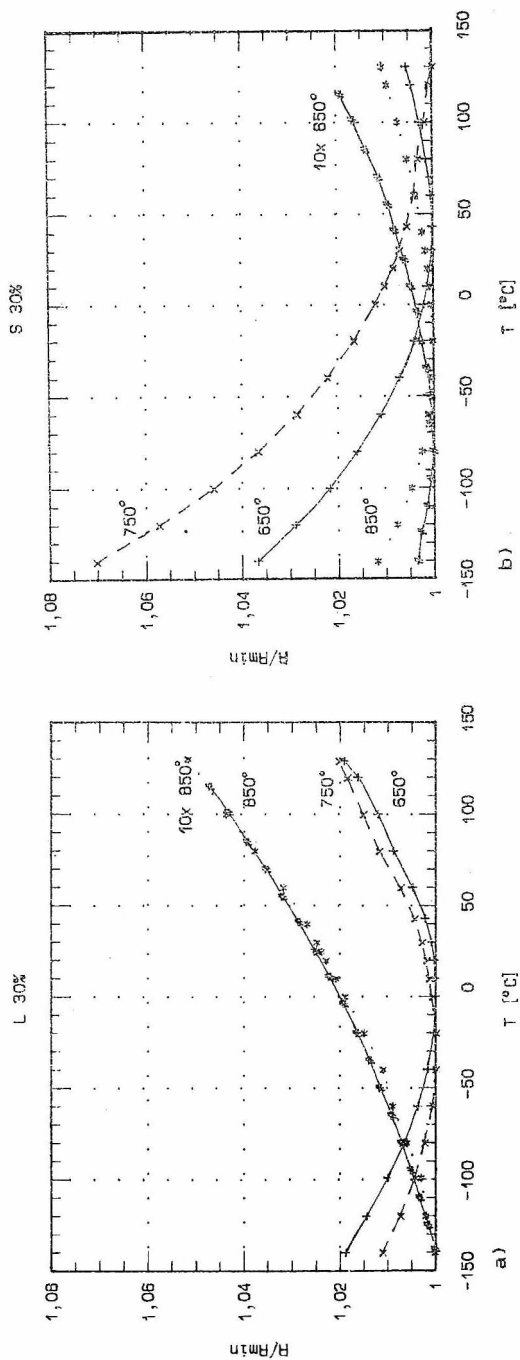
Podłoże w istotny sposób wpływa na strukturę rezystora grubowarstwowego, jego rezystancję, TWR oraz stabilność [A33,36,37,259]. Na granicy podłoże - warstwa rezystywna wytwarza się warstwa przejściowa o grubości kilku lub więcej μm [96,191,212,230,260]. W kierunku rezystora dyfunduje Al, natomiast szkliwo z warstwy przenika w głąb podłoża. Wartość dyfuzji Al zwiększa się ze zwiększaniem zawartości tlenków PbO i B_2O_3 w szkło warstwy rezystywnej [212]. Na rys. 4.3.1 przedstawiono typowy rozkład zawartości PbO i Al_2O_3 w strefie przejściowej [230].

Autor, wykorzystując metodę trawienia jonowego do pocieniania warstwy rezystywnej, stwierdził istotną zmianę własności elektrycznych warstwy w pobliżu podłoża [A14,A18,A19]. Na rys. 4.3.2 przedstawiono wartość rezystywności warstwy w zależności od odległości od podłoża, wyznaczoną na podstawie pomiarów rezystancji pocienianej warstwy. W pobliżu podłoża widać wyraźne zwiększenie rezystywności spowodowane wni-



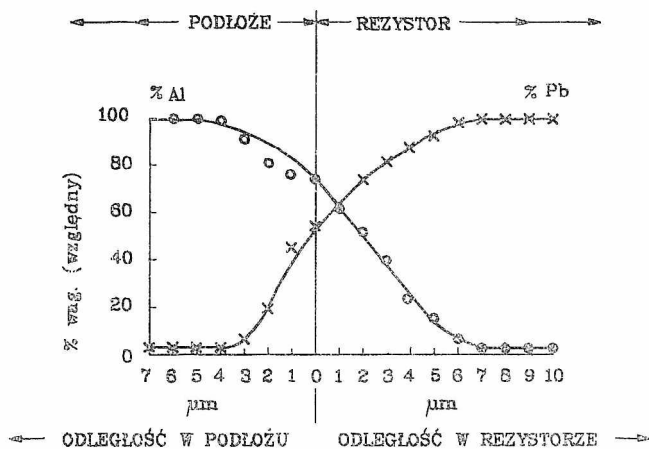
Rys. 4.2.14. Wpływ wielokrotnego wypalania na względne zmiany rezystancji powierzchniowej rezystorów o różnej zawartości wagowej $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (n - ilość wypałów w temperaturze 850°C ; R_1 - rezystancja po pierwszym wypale)

Fig. 4.2.14. Influence of the multifiring on the relative sheet resistance changes for resistors with various $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wt amounts (n - number of firings at $T_f = 850^\circ\text{C}$; R_1 - resistance after the first firing)



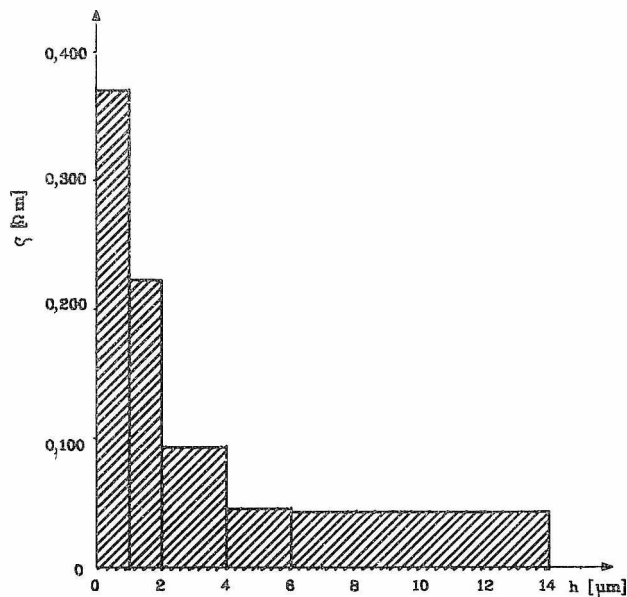
Rys. 4.2.15. Charakterystyki temperaturowe rezystancji rezystorów o zawartości 30% wag. $Bi_2Ru_2O_7$ wypalanych w różnych temperaturach

Fig. 4.2.15. Temperature characteristics of the resistance for the resistors containing 30 wt % of $Bi_2Ru_2O_7$ and fired at various temperatures



Rys. 4.3.1. Rozkład koncentracji Al_2O_3 i PbO w strefie przejściowej [230] (© 1980 IEEE)

Fig. 4.3.1. Concentration profiles showing dissolution of Al_2O_3 in resistor and diffusion of PbO in substrate [230] (© 1980 IEEE)



Rys. 4.3.2. Zależność rezystywności warstwy rezystywnej od odległości względem podłoża, wyznaczona na podstawie pomiarów rezystancji pocienianej warstwy

Fig. 4.3.2. Dependence of the film resistivity on the distance from the substrate calculated on the basis of the ion etched films resistance measurements

kaniem Al_2O_3 do warstwy. Obserwacje wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego wskazują ponadto na istnienie nieciągłości w warstwie rezystywnej, gdy jej grubość jest mniejsza od $1,5 \mu\text{m}$. Stwierdzono, że stopień dyfuzji Al_2O_3 oraz szkliwa zależą od składu chemicznego podłoża [A33].

Autor zmierzył również własności elektryczne rezystorów wykonanych na drutach platynowych w postaci "perełek" z typowego materiału rezystywnego [A16]. W porównaniu z własnościami rezystorów na podłożach alundowych otrzymano charakterystyki temperaturowe rezystancji o charakterze bardziej metalicznym (TWR bardziej dodatni), co można tłumaczyć brakiem obszaru przejściowego warstwa - podłoże, który powodował przesuwanie krzywej TWR w kierunku wartości ujemnych (rys. 4.3.3).

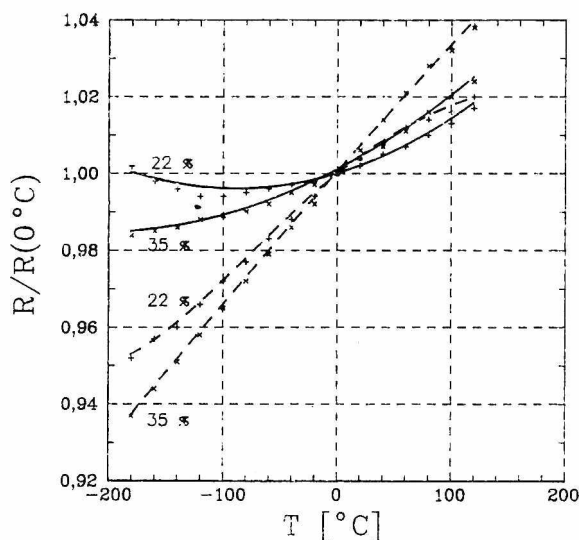
Oprócz omówionych powyżej zjawisk duży wpływ na własności temperaturowe rezystancji ma różnica współczynników cieplnych rozszerzalności liniowej (γ) warstwy i podłoża [A23,A34,1,104,244]. Autor przedstawił wpływ podłoży alundowych o różnej wartości współczynnika γ na charakterystyki temperaturowe rezystancji w pracach [A23,A34], tłumacząc ten efekt zmianami grubości warstwy izolacyjnej między ziarnami przewodzącymi wskutek zmian wymiarów podłoża z temperaturą. Szerzej omówiono to zjawisko w rozdziale 6.

Szczególnie wyraźnie widać wpływ rozszerzalności cieplnej podłoża na własności elektryczne rezystora w pracy Inokumy [104], przedstawiającej wyniki pomiarów rezystorów wykonanych na podłożach z różnych materiałów (rys. 4.3.4).

Oprócz podłoży alundowych stosowane są również podłoża stalowe pokryte warstwą izolacyjną. Ich zaletami są przede wszystkim: większa przewodność cieplna, duża wytrzymałość mechaniczna, niski koszt oraz łatwość wykonywania podłoży o dowolnych kształtach. Warstwę izolacyjną wykonuje się w różny sposób: jako emalię [6,223,242], warstwę nakładaną plazmowo [A11,A28] lub poprzez nakładanie sitodrukiem specjalnej kompozycji dielektrycznej [29,143,144].

Autor wspólnie z L. Pawłowskim badał rezystory na podłożach stalowych pokrytych warstwą Al_2O_3 wykonaną techniką natryskiwania plazmowego. W celu zmniejszenia naprężeń termicznych nanoszono najpierw pośrednią warstwę NiCr, a następnie Al_2O_3 . Przewodność cieplna wytworzonej warstwy Al_2O_3 (2-8 W/(m·K) [A28]) była znacznie większa niż warstwy emalii (1 W/(m·K) [113]). Pomimo istnienia warstwy pośredniej wpływ rozszerzalności termicznej podłoża na charakterystyki temperaturowe rezystancji był nadal wyraźny (rys.4.3.5). Największy dodatni TWR wykazywały rezystory na podłożach stalowych ($\gamma = 10 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$), mniejszy na kowarowych ($\gamma = 5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$) i alundowych ($\gamma = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$).

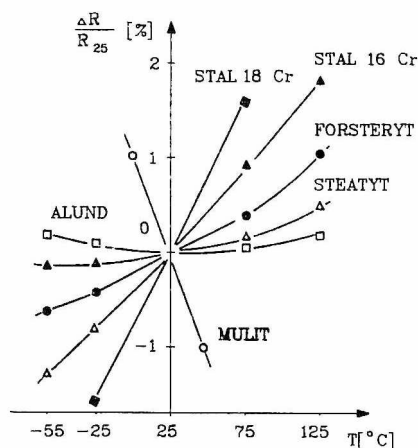
W literaturze znajduje się wiele informacji na temat własności rezystorów wykonanych na podłożach alundowych na warstwie dielektrycznej



Rys. 4.3.3. Charakterystyki temperaturowe rezystancji rezystorów grubo-warstwowych (krzywa ciągła) i "perełek" z materiału rezystywnego wykonanych na drutach platynowych. Na rysunku podano zawartość wagową

$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ w paście

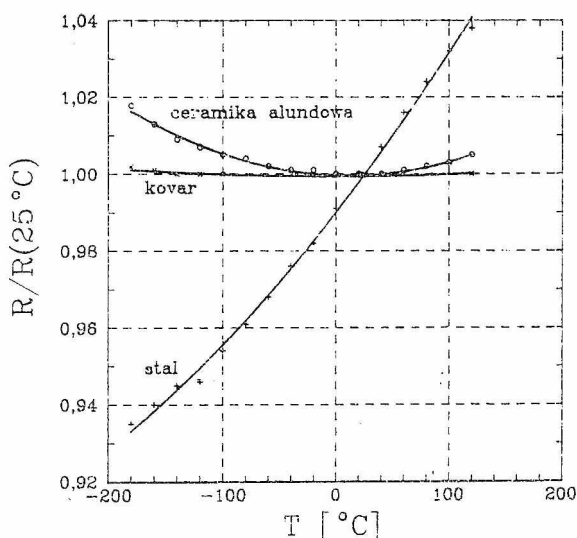
Fig. 4.3.3. Temperature characteristics of the resistance of thick film resistors (continuous line) and beads made from resistor material on Pt wires. Wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ in the ink are marked



Rys. 4.3.4. Charakterystyki temperaturowe rezystancji rezystorów grubo-warstwowych o zawartości 23% wag. RuO_2 wykonanych na różnych podłożach [104]

Fig. 4.3.4. Dependence of the thick film resistors made on various substrates resistance on temperature ($\text{RuO}_2/\text{glass} = 23/77$) [104]

[4,17,18,110,159,199,222], przykrytych warstwą dielektryczną [95] oraz na warstwie dielektrycznej dołączonych przez otwory w warstwie z elektrodami znajdującymi się na podłożu (tzw. via-terminating-resistors [108]). Parametry elektryczne tak wytworzonych rezystorów zależą w istotny sposób od procesów dyfuzji zachodzących na granicach warstw. Zmiany własności elektrycznych oraz składu chemicznego rezystorów naniesionych na niekryształizujących dielektrykach są dość małe w porównaniu ze zmianami na kryształizującym dielektryku, gdzie skład szklawa zmienia się w sposób istotny. Za zmiany te prawdopodobnie odpowiedzialny jest BaO zawarty w dielektryku [17,18].



Rys. 4.3.5. Charakterystyki temperaturowe rezystancji rezystorów grubowarstwowych R314 wykonanych na różnych podłożach

Fig. 4.3.5. Temperature characteristics of the resistance of R314 resistors made on various substrates

Niedawno pojawił się nowy typ podłoży wykonanych z azotku glinu (AlN) [16,58,68,105,106,131,132,178,271]. Podłoża AlN charakteryzują się dużą przewodnością cieplną, zbliżoną do przewodności podłoży berylowych, w przeciwieństwie do których AlN nie są toksyczne. Najważniejszą zaletą podłoży AlN jest ich rozszerzalność cieplna zbliżona do rozszerzalności krzemu. Dzięki temu nieobudowane elementy półprzewodnikowe mogą być bezpośrednio dołączane do podłoża. Porównanie termicznych i elektrycznych parametrów różnych podłoży zamieszczono w tabeli 4.3.1. Wadą podłoży AlN jest wyższa cena niż podłoży alundowych [9] oraz konieczność stosowania specjalnych past (np. pasty przewodzące ESL 8835 Au, 9633 PdAg, 9913 Ag,

Tabela 4.3.1

Własności termiczne i elektryczne podłoży z AlN i innych
ceramik [267]

Parametr	Ceramika	AlN	Al ₂ O ₃	BeO	SiC	Si ₃ N ₄	SiO ₂
Przewodność cieplna	[W/(m·K)]	140-170	10-35	150-250	90	10-40	0,1
Współczynnik cieplnej rozszerzalności liniowej	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]	2,65	5,5	5,4	3,13	3,1	0,51
Rezystywność elektryczna	[Ω·m]	4·10 ⁹	>10 ¹²	10 ¹¹ +10 ¹	>0,05	>10 ⁷	10 ¹⁶
Przenikalność elektryczna (1MHz)		10	9,5	7			

Shoei D4688 PdAg; pasty rezystywne ESL D3200, Shoei ANS1000 [68,112]). W przypadku wypalania na AlN typowych past dostosowanych do podłoży Al₂O₃ szkliwo nie wnika w głąb AlN, lecz reaguje z podłożem, tworząc na powierzchni pęcherze. W celu zapewnienia odpowiedniej przyczepności takich warstw powierzchnia AlN musi być specjalnie przygotowana przez wytworzenie na niej cienkiej warstwy Al₂O₃ i SiO₂ [133].

4.4. Elektrody

Elektrody rezystorów grubowarstwowych wykonuje się z past przewodzących, których głównym składnikiem jest srebro, złoto oraz ich stopy z Pd lub Pt. Najczęściej stosowanym materiałem jest stop PdAg. W przypadku elementów wypalanych w azocie stosuje się miedź lub nikiel. Przegląd parametrów elektrycznych i mechanicznych różnych warstw przewodzących znajduje się w pracach [152,169,226,255].

W czasie wypalania występuje wzajemne oddziaływanie warstwy rezystywnej i przewodzącej. W strefie kontaktu elektroda - rezystor mogą występować różne zjawiska:

- dyfuzja Ag i Bi z elektrod w kierunku warstwy rezystywnej oraz dyfuzja Al w przeciwną stronę [211,214],
- "uciekanie" szkliwa z warstwy rezystywnej do elektrody [3,85,86],
- zmniejszanie grubości warstwy przewodzącej w obszarze styku warstw [85,86],

- powstawanie pęcherzy w przypadku niewłaściwego doboru materiałów [85,86,233],
- spiekanie cząstek przewodzących w elektrodzie w obecności ciekłego szkliwa prowadzące do pęknięcia warstwy [85,191],
- pęknięcie warstwy przewodzącej w wyniku naprężeń powstających wskutek różnicy cieplnych współczynników rozszerzalności liniowej materiałów [3,85,191],
- krystalizacja metalu ze składników szkliwa warstwy rezystywnej [85].

Powyższe zjawiska powodują zmianę rezystancji na kwadrat [164,174,217], temperaturowego współczynnika rezystancji [147,163,174], stabilności [3,164,174] i szumów rezystora [85,147]. Wpływ elektrody na parametry elektryczne rezystora można szybko stwierdzić przez pomiar zależności $R_{\square}$ od długości rezystora [A33,3,217], charakterystyki temperaturowej rezystancji [A33,35,163,174] lub spadku potencjału wzdłuż rezystora [35,102,191].

Jednym z najważniejszych procesów zachodzących na granicy elektroda - rezystor jest dyfuzja do warstwy rezystywnej srebra pochodzącego z elektrod. Wyjaśnieniu dyfuzji Ag oraz jej wpływu na własności elektryczne rezystora poświęcono wiele prac. Stwierdzono, że ilość dyfundowanego srebra zależy od lepkości szkliwa w warstwie rezystywnej oraz od ilości i wielkości ziaren RuO_2 w tej warstwie. W szkliwach o mniejszej lepkości dyfuzja jest większa [214], podobnie jak w rezystorach o większej zawartości lub mniejszych ziarnach RuO_2 [214,270]. Droga dyfuzji Ag rośnie ze zwiększaniem zawartości szkliwa w warstwie [191]. Zależność ilości dyfundowanego Ag od zawartości RuO_2 w warstwie rezystywnej Prudenziati [214] tłumaczy polikrystalizacją szkła wokół ziaren RuO_2 i związaną z tym większą dyfuzją Ag, zachodzącą głównie po granicach ziaren, a nie w ich objętości. Dyfuzji Ag w głąb rezystora towarzyszy dyfuzja Al w przeciwnym kierunku, powodując zwiększenie rezystywności warstwy w pobliżu kontaktu elektroda - rezystor [214]. Dla rezystorów na podłożu berylowym (brak Al pochodzącego z podłoża Al_2O_3) nie stwierdzono powyższego efektu, pomimo obserwowanej dyfuzji Ag [172,214].

Inne wytłumaczenie zależności dyfuzji Ag od zawartości RuO_2 oraz zwiększenia rezystywności podaje Yamaguchi [270]. Tłumaczy on zwiększenie ilości dyfundowanego srebra neutralizacją jonów Ag elektronami pochodzącymi z RuO_2 . Natomiast zwiększenie rezystywności obszaru rezystora, w pobliżu styku elektroda - rezystor, zmniejszaniem koncentracji nośników ładunku, tj. elektronów RuO_2 , przez wiązanie ich z jonami Ag.

Inokuma [102] zaobserwował zależność rezystancji rezystora zawierającego RuO_2 od ilości Ag dodawanego do pasty rezystywnej. Przy niewielkim dodatku Ag rezystancja zwiększała się ze zwiększeniem zawartości Ag.

Powyżej 7% zawartości wagowej srebro tworzyło duże aglomeraty, a przy dalszym jego dodawaniu rezystancja malała. Hrovat [94] tłumaczy zwiększenie rezystywności obszaru przyelektrodowego, w rezystorach $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o małej $R_\square$, tworzeniem się cienkiej warstwy stopu Bi z Pd na granicy pomiędzy elektrodą i rezystorem.

Droga dyfuzji (L) srebra zależy w typowy sposób od temperatury (T_f) i czasu (t_f) wypału: $L = (D t_f)^{0,5}$ (D - współczynnik dyfuzji) [172]. W warstwach zawierających RuO_2 współczynnik D zwiększa się powyżej $T_f = 850^\circ\text{C}$ w niewielkim stopniu z temperaturą. Powodem tego jest zwiększenie ziaren RuO_2 , co zmniejsza wartość dyfuzji srebra [214]. W rezystorach zawierających 5% wag. RuO_2 , wypalanych w $T_f = 850^\circ\text{C}$, współczynnik dyfuzji srebra $D_{\text{Ag}} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (podłoże alundowe) i $D_{\text{Ag}} \approx 11 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ (podłoże berylowe) [214].

W praktyce, dzięki dodatkowi palladu do pasty przewodzącej, dyfuzja Ag jest bardzo ograniczona. Pallad skutecznie redukuje elektromigrację i dyfuzję srebra [209], powodując jednak zwiększenie rezystancji elektrody oraz zwiększenie kosztów pasty. Innym sposobem zabezpieczającym przed dyfuzją srebra jest dodatek złota do pasty rezystywnej w ilości 2÷4% wag. Złoto powoduje tworzenie stopu ze srebrem na powierzchni styku elektrody z rezystorem [102].

Po zastosowaniu elektrod Pt lub Au nie wykryto dyfuzji tych metali do rezystora [35]. Zamiast dyfuzji metalu można wtedy zaobserwować dyfuzję Bi. Bizmut odznacza się dużą stałą dyfuzji w warstwie rezystywnej ($D = 1,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ w $T_f = 850^\circ\text{C}$ [211]) oraz dużą rozpuszczalnością w macierzy rezystora. Odgrywa on rolę domieszki i może tworzyć centra rezonansowe dla tunelowania elektronów pomiędzy wyspami metalicznymi [211]. Obecność bizmutu powoduje zmniejszanie lepkości szkła w rezystorze w czasie procesu wypalania, co może prowadzić do zubożania w szklivo strefy kontaktowej [3,86,191,211].

W celu miniaturyzacji sprzętu elektronicznego wytwarza się rezystory grubowarstwowe o coraz mniejszych wymiarach geometrycznych. Stosując różne pasty i różne podłoża należy się spodziewać dość istotnej zależności $R_\square$ od wymiarów rezystora. Przy projektowaniu układu zachodzi wtedy konieczność uwzględnienia wpływu elektrod, podłoża i procesu sitodruku [13,164,217,240,252,264]. Autor zaproponował w pracy [A12] prostą zależność wiążącą $R_\square$ z wymiarami rezystora:

$$R_\square = \rho_s (a e^{-l} + b e^{-w} + 1) + \frac{c}{l} \quad (4.4.1)$$

gdzie:

ρ_s , a , b , c - stałe,

l , w - długość i szerokość rezystora.

Właściwy dobór materiałów past rezystywnych, przewodzących i podłoża umożliwia wytwarzanie rezystorów grubowarstwowych o długościach około 0,25 mm i mających bardzo dobre parametry elektryczne (pasty DP1711 i DP1600) [218].

4.5. Podsumowanie

W rozdziale 4 przedstawiono wyniki prac własnych oraz informacje literaturowe dotyczące wpływu składników pasty, procesu wypalania, podłoża oraz elektrod na własności elektryczne i strukturę rezystorów grubowarstwowych.

Zamieszczono wyniki oryginalnych badań zrealizowanych przez autora. Dostarczyły one informacji o procesach zachodzących w czasie wypalania, strukturze warstwy oraz mechanizmach przewodnictwa elektrycznego. Ważniejsze wnioski wynikające z tych badań są następujące:

- Obserwacje na mikroskopie skaningowym oraz pomiary rezystancji w szerokim zakresie temperatur warstw wykonanych wyłącznie z materiału rezystywnego (bez szkliwa) wykazały, że lepiej spiekają się ziarna tlenków o strukturze rutyłu (IrO_2 , RuO_2), znacznie gorzej materiał o strukturze pirochloru ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$).

- Szkliwo wchodzące w skład warstwy powoduje, że pomimo zdecydowanie różnych własności materiałów wyjściowych otrzymuje się rezystory grubowarstwowe o podobnych cechach elektrycznych.

- Wielu informacji na temat procesów zachodzących w czasie wypalania dostarczyły pomiary rezystancji warstw wykonane w trakcie tego procesu. Rezystancja warstw wykonanych z materiałów nie ulegających rozkładowi w wysokich temperaturach (RuO_2 , IrO_2 , $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) zmieniała się w czasie wypalania w sposób podobny jakościowo. Zmiany ilościowe zależały od wielkości ziaren szkła (większe ziarna $\rightarrow$ mniejsza rezystancja; analogiczne procesy zachodzą później), wielkości cząstek przewodzących (większe cząstki $\rightarrow$ większa rezystancja) oraz ilości szkła (więcej szkła $\rightarrow R_n$). Jakościowo inne charakterystyki otrzymano dla materiałów niestabilnych. W tym przypadku rezystancja zmniejszała się w miarę wzrostu temperatury, w wyniku powstawania faz o większej przewodności elektrycznej ($\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 \rightarrow \text{IrO}_2$, $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{MoO}_2$).

- Pomiary elektryczne ($R = f(T)$) i obserwacje przy pomocy mikroskopu skaningowego próbek wyciąganych z pieca i następnie szybko schładzanych dostarczyły informacji o "zamrożonej" strukturze oraz mechanizmach przewodnictwa elektrycznego po różnych etapach procesu wypalania.

- Wyniki pomiarów elektrycznych oraz obserwacji SEM warstw pociekniętych metodą trawienia jonami argonu wykazały istnienie w rezystorze

trzech różnych obszarów: obszaru o znacznej przewodze szkliva na górze, warstwy o największej przewodności elektrycznej w środku oraz warstwy o dużej rezystywności (bogatej w Al_2O_3 z podłoża) na dole.

- Specjalne rezystory wykonano z materiału rezystywnego w postaci perełek zawieszonych na drutach platynowych. Zależność temperaturowa tak wykonanych rezystorów miała charakter bardziej metaliczny niż typowych rezystorów grubowarstwowych na podłożu, co było spowodowane brakiem obszaru przejściowego rezystor/podłoże.

- Wpływ rozszerzalności termicznej podłoża na charakterystyki temperaturowe stwierdzono bardzo wyraźnie w przypadku rezystorów wykonanych na podłożach stalowych (pokrytych techniką natryskiwania plazmowego) cienką warstwą Al_2O_3 . Podłoże decydowało o wielkości temperaturowych zmian grubości warstwy izolacyjnej szkliva między ziarnami przewodzącymi.

Oprócz przedstawionych wyżej oryginalnych badań rozdział 4 zawiera zmierzone przez autora typowe charakterystyki elektryczne rezystorów grubowarstwowych:

- Zamieszczono charakterystyki R-v, R-T w zależności od wielkości ziaren przewodzących i szkła.
- Przedstawiono zależności TWR , $R_{\square}$ i charakterystyki R-T rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ od ilości domieszki MnO_2 .
- W rezystorach o różnej zawartości i wielkości ziaren szkła określono wpływ maksymalnej temperatury wypału oraz wielokrotnego wypalania warstwy rezystywnej na $R_{\square}$ i R-T.

Ponadto w rozdziale 4 zebrano wiadomości zaczerpnięte z literatury, aby całościowo przedstawić problem. W szczególności wiele informacji podano o:

- własnościach fizykochemicznych składników pasty,
- efektach dodatków modyfikujących własności elektryczne rezystora,
- procesach fizycznych i chemicznych w trakcie wypalania,
- stosowanych podłożach i własnościach rezystorów na warstwie dielektrycznej,
- zjawiskach występujących w strefie kontaktu elektroda - rezystor w czasie procesu wypalania,
- wpływie elektrod na parametry rezystora, uwzględniając dyfuzję srebra z kontaktów oraz stosowane sposoby zaradcze.

5. MODELE PRZEWODNICTWA OPISUJĄCE CHARAKTERYSTYKĘ R-V

Zależność rezystancji (R) od zawartości objętościowej fazy przewodzącej (v) jest podstawową charakterystyką każdego z systemów rezystorów grubowarstwowych. Mówi ona o tym jak łatwo można kontrolować rezystancję danego układu.

W literaturze przedstawia się wiele modeli opisujących zależność rezystancji mieszaniny materiałów przewodzących i izolacyjnych od składu. Charakterystyki te w istotny sposób zależą od metody wytworzenia mieszaniny [5,80,196] oraz od wielkości ziaren przewodzących i izolacyjnych [141].

Rezystory grubowarstwowe stanowią mieszaninę, w której wielkość obszarów szkliva jest znacznie większa od wielkości ziaren przewodzących. Występuje w związku z tym zjawisko segregacji. Ziarna przewodzące nie są równomiernie rozłożone w całej objętości, lecz znajdują się w przestrzeniach między dużymi obszarami szkliva. Powoduje to znaczne obniżenie krytycznej zawartości fazy przewodzącej v_c . Typowe charakterystyki R-v zamieszczono na rysunku 4.1.5.

Spotykane w literaturze modele opisujące zależność R-v rezystorów grubowarstwowych można podzielić na trzy grupy [67]:

- a) modele łańcuchów przewodzących, w których określa się prawdopodobieństwo powstania nieskończonych łańcuchów cząstek przewodzących [5,79, 134,135,224,258];
- b) modele perkolacyjne rozpatrujące również nieskończone łańcuchy cząstek przewodzących, ale w których charakterystyka R-v liczona jest według standardowych metod teorii perkolacji [53,80,117,166,184,235,239];
- c) teorie ośrodka efektywnego rozpatrujące typowy element mieszaniny jako umieszczony w homogenicznym medium efektywnym i określające własności ośrodka jako samouzgadniające się [78,168,236].

Modele te nie opisują z wystarczającą dokładnością całej krzywej R-v. Powodem tego są podstawowe zmiany mikrostruktury przy przejściu od bardzo małych do dużych zawartości fazy przewodzącej. Vest [262] badając rezystory RuO_2 stwierdził, dla konkretnych wielkości ziaren RuO_2 i szkliva, istnienie różnych typów mikrostruktury warstwy w zależności od zawartości objętościowej fazy przewodzącej (v):

- $v < 0,011$ - struktura niestabilna; nie połączone ze sobą pierścienie RuO_2 zawieszone w matrycy ze szkliva,
- $0,011 < v < 0,032$ - struktura zmienna; pierścienie RuO_2 w matrycy ze szkliva są większe od rozmiarów obszarów szkliva,
- $0,032 < v < 0,24$ - wymiary pierścieni RuO_2 skorelowane z rozmiarami cząstek szkliva; grubość pierścieni zależy od v ,

$0,24 < v < 0,38$ - rozmiary pierścieni RuO_2 zawieszonych w matrycy ze szkliwa są mniejsze od rozmiarów obszarów szkliwa; grubość łańcuchów RuO_2 niejednorodna,
 $0,38 < v$ - brak matrycy ze szkliwa; warstwa zawiera dużą ilość porów.

5.1. Model łańcuchów przewodzących

Model Scarisbricka [224], opisujący przewodnictwo mieszanin proszków węgla i polimeru, został zastosowany przez Kusego [134,135,137] i Vesta [258] do opisu zależności R - v rezystorów grubowarstwowych systemu PdO/PdAg , RuO_2 i $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. W modelu rozpatruje się prawdopodobieństwo wystąpienia łańcucha cząstek przewodzących w zależności od zawartości fazy przewodzącej. Dla układów o przypadkowym rozkładzie i kulistym kształcie cząstek ośrodka przewodzącego otrzymuje się zależność:

$$\rho = \frac{\rho_c}{v v^{-2/3} L^2(v)} \quad (5.1.1)$$

gdzie:

- ρ - rezystywność układu,
- ρ_c - rezystywność ośrodka przewodzącego,
- v - zawartość objętościowa fazy przewodzącej,
- $L(v)$ - stała ($3L^2 - 2L^3 = v$).

Do wzoru (5.1.1) Kusy [137] wprowadził funkcję uporządkowania ośrodka Φ uwzględniającą zmianę kształtu cząstek i typu uporządkowania. Wtedy

$$\rho = \frac{\rho_c}{v v^{-2/3} L^2 \Phi} \quad (5.1.2)$$

gdzie $0 < \Phi < 1$.

Funkcja Φ przyjmuje wartość 0 dla uporządkowanego ośrodka przewodzącego i wartość 1 dla przypadkowego rozkładu ośrodka przewodzącego.

5.2. Modele perkolacyjne

PIKE [196]

Pike zauważył po raz pierwszy, że zależność R - v dla rezystorów grubowarstwowych można opisać wzorem typowym dla układów perkolacyjnych:

$$R = R_0 (v - v_c)^{-t} \quad (5.2.1)$$

gdzie:

- R - rezystancja,
- R_0, t - stała,
- v - zawartość objętościowa fazy przewodzącej,
- v_c - zawartość krytyczna fazy przewodzącej.

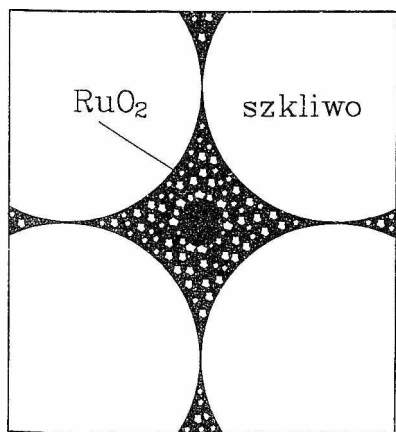
Obliczone wartości v_c i t wynosiły $v_c \approx 0,02$ i $3 < t < 7$. Model fizyczny Pike'a opierał się na uporządkowanym rozkładzie obszarów szkliva ($1+10 \mu\text{m}$) i materiału przewodzącego (ułamek μm). Zakładano, że cząstki szkliva tworzą w czasie wypalania sześciiany, natomiast sferyczne cząstki przewodzące układają się w prostopadłościennych łańcuchach wzdłuż krawędzi sześcianu. Rezystancję układu można wtedy opisać perkolacyjnym modelem połączeniowym, przyjmując, że prawdopodobieństwo powstania połączenia jest równe prawdopodobieństwu całkowitego zapełnienia łańcucha przez cząstki przewodzące. Model wyjaśnia bardzo małą wartość v_c (dla perkolacyjnego układu 3D $v_c \sim 0,15$, $t = 1,6+1,7$ [118,266]), lecz nie tłumaczy kształtu krzywej R-v, ponieważ powyżej v_c dodatek małej ilości fazy przewodzącej powodowałby jedynie zwiększenie grubości łańcuchów przewodzących i tym samym zwiększenie przewodnictwa proporcjonalne do v .

EWEN I ROBERTSON [67]

W przeciwieństwie do modelu połączeniowo-perkolacyjnego Pike'a model Ewena i Robertsona jest słuszny w całym użytecznym zakresie zawartości fazy przewodzącej. Występują w nim typowe dla perkolacyjnego układu 3D wartości współczynników $p_c = 0,24$ i $t = 1,7$.

Model sprawdzono z danymi eksperymentalnymi dla mieszaniny proszków szkło - RuO_2 , rezystorów grubowarstwowych RuO_2 oraz próbki litej wytworzonej przez wypalenie mieszaniny cząstek RuO_2 i szkliva.

Proponowany model zakłada uporządkowany ("segregated") rozkład mieszaniny nieprzewodzących cząstek szkliva i dużo mniejszych cząstek przewodzących. Cząstki przewodzące nie mogąc penetrować dużych cząstek szkliva są efektywnie wyłączone z dużych obszarów próbki i pozostają w małych obszarach przewodzących pomiędzy cząstkami szkliva (rys. 5.2.1).



Rys. 5.2.1. Schemat lokalnej mikrostruktury układu szkło - RuO_2 zawierającego uporządkowany rozkład cząstek [67]

Fig. 5.2.1. Microstructure of the glass - RuO_2 system with ordered distribution of the particles [67]

Rezystywność próbki jest określona przez ilość i rozmieszczenie cząstek przewodzących w tych obszarach. Oczywistym efektem uporządkowania jest zwiększenie koncentracji fazy przewodzącej w pewnych obszarach w porównaniu z całością próbki. Rezystancja R próbki jest opisywana typowym wzorem perkolacyjnym:

$$R = R_0 (p' - p_c)^{-1,7} \quad (5.2.2)$$

Dla wyrażenia zależności R od v (objętościowej zawartości fazy przewodzącej w całej próbce) p' jest zastępowane przez p według wzoru zaproponowanego przez autorów:

$$p' = (p^n + p_c^n)^{1/n} \quad (5.2.3)$$

gdzie:
$$p = \frac{v}{f_m(1-f_g)}$$

p' - frakcja zajętych węzłów w obszarze przewodzącym,

p - frakcja zajętych węzłów w całości próbki,

f_m - współczynnik wypełnienia fazy przewodzącej,

f_g - współczynnik wypełnienia fazy izolacyjnej,

n - stała mówiąca o wypełnieniu przez cząstki przewodzące obszaru przewodzącego.

Po podstawieniu powyższych zależności ostateczny wzór przyjmuje postać:

$$R = R_0 \left\{ \left[\left(\frac{v}{f_m(1-f_g)} \right)^n + p_c^n \right]^{1/n} - p_c \right\}^{-1,7} \quad (5.2.4)$$

VEST

W modelu zakłada się istnienie uporządkowanego rozkładu dużych cząstek szkliska i małych cząstek przewodzących [45]. Jest on oparty na podstawowym wzorze perkolacyjnym, w którym przyjęto typowe dla układu 3D wartości współczynników p_c i t . Model został sprawdzony dla rodziny rezystorów grubowarstwowych opartych na RuO_2 [42]. Vest wyznacza prawdopodobieństwo p znalezienia cząstki przewodzącej w obszarze przewodzącym warstwy ze wzoru (5.3.2) według Smitha i Andersona [236].

Za efektywną średnicę cząstki przewodzącej Vest przyjmuje wartość 8 razy większą od wyliczonej z pomiaru rozwinięcia powierzchni ziaren RuO_2 metodą BET na podstawie założenia, że cząstki tworzą aglomeraty w układzie f.c.c. Do wzoru perkolacyjnego wprowadzono również współczynnik v^n związany z efektywną rezystywnością łańcuchów przewodzących. Wykładnik n jest funkcją rozmieszczenia łańcuchów i kinetyki procesu spiekania ziaren przewodzących.

Ostateczny wzór Vesta ma postać:

$$R = \frac{R_0}{v^n} \left[\frac{v}{v + (1-v) \frac{8r_m}{r_g}} - p_c \right]^{-t} \quad (5.2.5)$$

gdzie:

$$p_c = 0,24,$$

$$t = 1,7,$$

$$R_0 = f(T_f, t_f, r_m, r_g),$$

$$n = f(T_f, t_f, r_m),$$

T_f - maksymalna temperatura wypalania,

t_f - czas przetrzymania próbki w T_f ,

r_m - promień cząstki przewodzącej,

r_g - promień cząstki szkła w paście.

Zaletą modelu Vesta jest mała liczba nieznanymi parametrów (R_0 , n) w porównaniu z innymi modelami.

Ostatnio Vest [262] zaproponował nowy model opisujący krzywą R-v rezystorów RuO_2 , w zakresie składów $0,032 < v < 0,24$, oparty na wzorze wyjściowym

$$\rho_m = \rho_{ch} / (G P_1 P_2 P_3) \quad (5.2.6)$$

gdzie:

ρ_{ch} - rezystywność łańcucha przewodzącego,

ρ_m - zmierzona rezystywność warstwy,

G - współczynnik geometryczny,

P_1 - prawdopodobieństwo, że dany łańcuch jest ciągły,

P_2 - prawdopodobieństwo, że dany segment łańcucha jest przewodzący,

P_3 - prawdopodobieństwo, że cząstka lub aglomerat RuO_2 jest ogniwem łańcucha.

Ostateczny wzór, wyprowadzony dla rezystorów RuO_2 o promieniach ziaren przewodzących $r_c = 14 \text{ nm}$ (promień aglomeratu $r_a = 0,11 \mu\text{m}$) i szkliva $r_g = 2 \mu\text{m}$, ma postać:

$$\rho_m = \frac{\rho_{ch}}{AGP_3 (0,13+3,61v)} \left[\frac{1,59 v}{1,59v + (1-v)(r_a/r_g)} - 0,25 \right]^{-1,6} \quad (5.2.7)$$

$$(\rho_{ch} = 6,84 \Omega/\square/25\mu\text{m}, A = 2)$$

Wzór dobrze opisuje krzywą R-v rezystorów grubowarstwowych zawierających nietypowe szklivo o dużej rozpuszczalności RuO_2 .

5.3. Teoria ośrodka efektywnego

Smith i Anderson [236-238] prezentują ilościową analizę przewodnictwa elektrycznego w rezystorach grubowarstwowych opartą na teorii ośrodka efektywnego (EMT).

Założenia teorii EMT zostały podane przez Bruggemana [27] i Landauera [148]. W teorii EMT zamienia się wszystkie cząstki mające różne przewodności (lub przewodności między cząstkami) na równoważny układ cząstek o przewodności σ_m każda (lub przewodności g_m między nimi). Ze znajomości pola elektrycznego daleko od cząstki wyznacza się σ_m (lub g_m). Kirkpatrick [116] rozwiązywał równania EMT, traktując zagadnienie jako problem połączeniowy, natomiast Bernasconi i Wiesmann [11] jako problem węzłowy.

Smith i Anderson zakładają w swoim modelu uporządkowany rozkład dużych cząstek szkła i mniejszych cząstek przewodzących oraz dyfuzję szkła w czasie procesu wypalania pomiędzy cząstki przewodzące. W wyniku dyfuzji cząstki przewodzące są otoczone przez cienką warstwę szkła o zmiennej grubości. Charakterystyka $R = f(v)$ zależy głównie od rozkładu rezystancji w obszarze pomiędzy cząstkami przewodzącymi.

Ostateczny wzór Smitha i Andersona ma postać:

$$R = \left\{ g_m \left[v + (1 - v) \frac{r_m}{r_g} \right] \right\}^{-1} \quad (5.3.1)$$

gdzie:

$$\left. \begin{aligned} g_m &= \beta \frac{G - G^{-1} \exp(x)}{\left(\frac{z}{2} - 1\right) [\exp(x) - 1]} \\ x &= \frac{2 \ln G}{3p}, \quad p = \frac{v}{v + (1 - v) \frac{r_m}{r_g}} \end{aligned} \right\} \quad (5.3.2)$$

$z = 6$ - liczba koordynacyjna,

p - prawdopodobieństwo wystąpienia fazy przewodzącej,

r_m - promień cząstki przewodzącej,

r_g - promień cząstki szklanej,

G - współczynnik określający szerokość rozkładu konduktywności kontaktu g (obszaru między ziarnami przewodzącymi),

β/G i βG - graniczne wartości konduktywności kontaktu.

5.4. Porównanie modeli

W celu porównania dokładności opisu punktów eksperymentalnych zależności $R = f(v)$ przez przedstawione modele autor wyznaczył parametry modeli dla rodzin past rezystywnych opartych na IrO_2 [63], RuO_2 [251] i $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [A21, A24]. Parametry modeli wyznaczano według równań (5.1.2) (Kusy), (5.2.1) (Pike), (5.2.4) (Ewen i Robertson), (5.3.1) (Smith, Robertson). W modelu Vesta autor wprowadził do wzoru (5.2.5) dodatkowy współczynnik θ uwzględniający różne kształty ziaren przewodzących i szklanej. Wzór (5.2.5) przybiera wtedy postać:

$$R = \frac{R_o}{v^n} \left[\frac{v}{v + (1 - v) \frac{8 r_m}{r_g} \theta} - 0,24 \right]^{-1,7} \quad (5.4.1)$$

W tabeli 5.4.1 zestawiono wartości funkcji błędu F wyznaczone dla poszczególnych modeli. Funkcję błędu wyliczano ze wzoru:

$$F^2 = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{R_{i \text{ eksp.}} - R_{i \text{ obl.}}}{R_{i \text{ eksp.}}} \right|^2 \quad (5.4.2)$$

gdzie:

- $R_{i \text{ eksp.}}$ - rezystancja zmierzona,
 $R_{i \text{ obl.}}$ - rezystancja obliczona według modelu.

Tabela 5.4.1

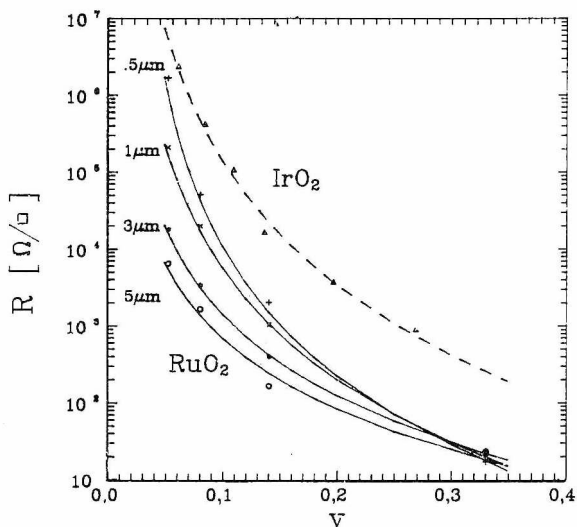
Wartości funkcji błędu uzyskane dla różnych modeli

Rezystor / Model	Kusy	Pike	Ewen	Vest	Smith
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ L $T_f = 850^\circ\text{C}$	0,580	0,484	0,490	0,291	0,457
	$5 \times 850^\circ\text{C}$ 0,515	0,303	0,383	0,128	0,360
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ S $T_f = 850^\circ\text{C}$	0,127	0,041	0,601	0,012	0,147
	$5 \times 850^\circ\text{C}$ 0,260	0,047	0,415	0,022	0,352
IrO_2 [63] 850°C	0,284	0,240	0,198	0,078	0,381
RuO_2 800°C $r_g = 0,5\mu\text{m}$	0,396	0,105	0,307	0,056	0,563
	[100] $1\mu\text{m}$ 0,349	0,040	0,196	0,019	0,505
	$3\mu\text{m}$ 0,149	0,035	0,071	0,018	0,342
	$5\mu\text{m}$ 0,186	0,194	0,145	0,104	0,225

Z porównania wyników obliczeń widać, że dla każdej rodziny past najlepsze przybliżenie otrzymano dla zmodyfikowanego modelu Vesta z wprowadzonym dodatkowym współczynnikiem θ . W tabeli 5.4.2 podano wyliczone wartości współczynników modelu Vesta dla różnych rezystorów. Na rys. 5.4.1 przedstawiono zależności $R = f(v)$ rezystorów IrO_2 i RuO_2 . Liniami ciągłymi zaznaczono krzywe wyliczone na podstawie zamieszczonych w tabeli 5.4.2 współczynników. Na rys. 5.4.2 i 5.4.3 przedstawiono analo-

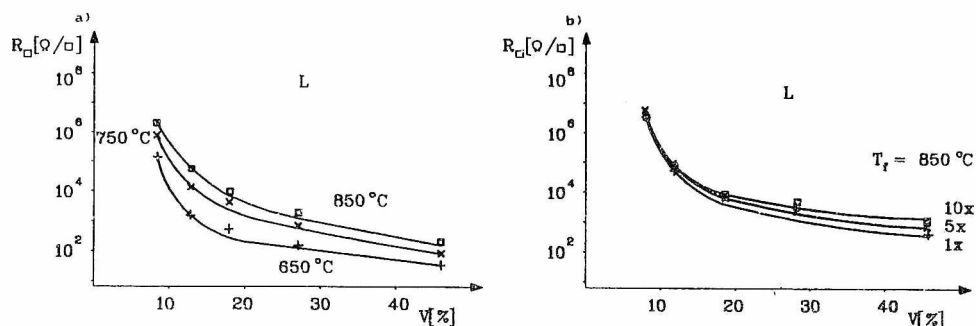
Parametry modelu Vesta

Rezystor / Parametr	R_o [$\Omega/\square$]	n	θ	F	r_m [μm]	r_g [μm]	
$Bi_2Ru_2O_7$ L	$T_f = 850^{\circ}C$	6,94	2,58	1,54	0,291	0,136	6,5
	$5 \times 850^{\circ}C$	22,72	2,01	1,61	0,128	0,136	6,5
$Bi_2Ru_2O_7$ S	$T_f = 850^{\circ}C$	0,82	4,48	0,41	0,012	0,136	1,1
	$5 \times 850^{\circ}C$	3,47	4,78	0,01	0,022	0,136	1,1
IrO_2 [63]	$850^{\circ}C$	0,59	4,94	0,10	0,078	0,074	2,0
RuO_2 800 $^{\circ}C$ [100]	$r_g = 0,5 \mu m$	0,07	4,17	0,20	0,056	0,037	0,5
	1 μm	0,09	4,24	0,15	0,019	0,037	1
	3 μm	0,39	3,16	0,26	0,018	0,037	3
	5 μm	0,48	2,84	0,25	0,104	0,037	5



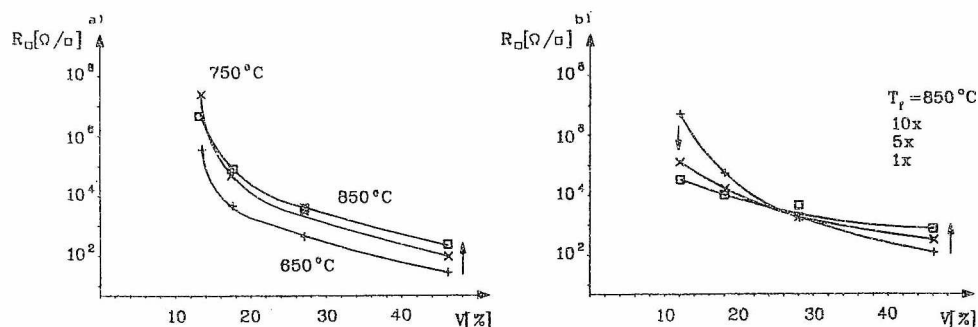
Rys. 5.4.1. Zależność rezystancji powierzchniowej od zawartości objętościowej fazy przewodzącej IrO_2 i RuO_2 . Liniami ciągłymi zaznaczono krzywe wyliczone na podstawie wzoru (5.4.1) oraz parametrów zamieszczonych w tabeli 5.4.2

Fig. 5.4.1. Sheet resistance as a function of the volume fraction of the conductive phase (IrO_2 or RuO_2). The solid lines are calculated on the basis of eq. (5.4.1) and the parameters from table 5.4.2



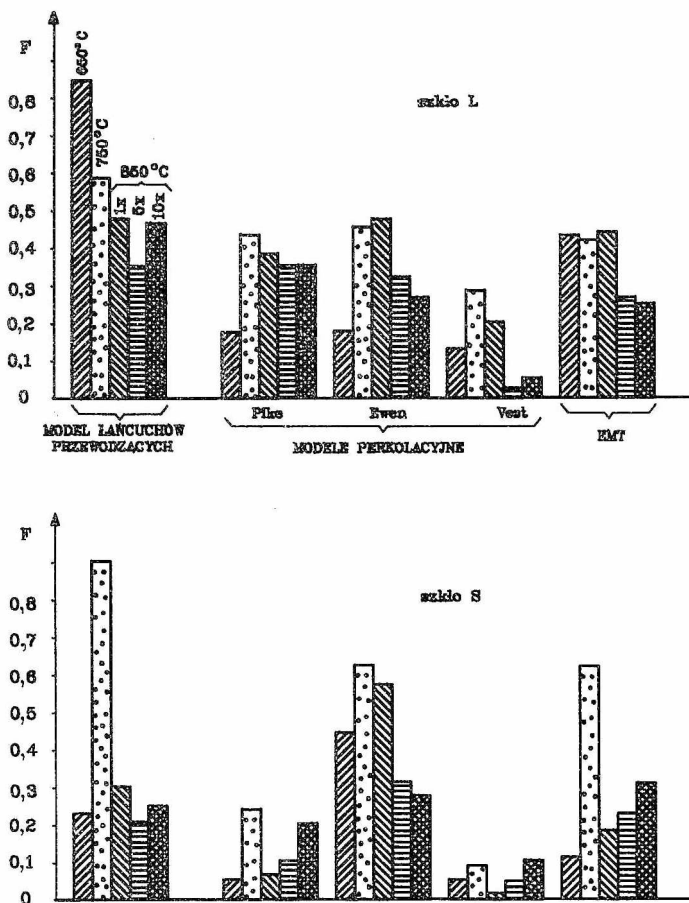
Rys. 5.4.2. Zależność rezystancji powierzchniowej od zawartości objętościowej $Bi_2Ru_2O_7$. Szkło typu L ($r_g = 6,5 \mu m$). Rys.a - rezystory wypalane w różnych temperaturach; rys.b - rezystory wypalane w $T_f = 850^\circ C$ różną ilość razy. Liniami ciągłymi zaznaczono krzywe wyliczone na podstawie wzoru (5.4.1) oraz parametrów zamieszczonych w tabeli 5.4.2

Fig. 5.4.2. Sheet resistance as a function of the volume fraction of $Bi_2Ru_2O_7$. Glass L ($r_g = 6.5 \mu m$). Fig.a - resistors fired at various temperatures; fig.b - resistors multifired at $T_f = 850^\circ C$. The solid lines are calculated on the basis of eq. (5.4.1) and the parameters from table 5.4.2



Rys. 5.4.3. Zależność rezystancji powierzchniowej od zawartości objętościowej $Bi_2Ru_2O_7$. Szkło typu S ($r_g = 1,1 \mu m$). Rys.a - rezystory wypalane w różnych temperaturach; rys.b - rezystory wypalane w $T_f = 850^\circ C$ różną ilość razy. Liniami ciągłymi zaznaczono krzywe wyliczone na podstawie wzoru (5.4.1) oraz parametrów zamieszczonych w tabeli 5.4.2

Fig. 5.4.3. Sheet resistance as a function of the volume fraction of $Bi_2Ru_2O_7$. Glass S ($r_g = 1.1 \mu m$). Fig.a - resistors fired at various temperatures; fig.b - resistors multifired at $T_f = 850^\circ C$. The solid lines are calculated on the base of eq. 5.4.1 and the parameters from table 5.4.2



Rys. 5.4.4. Wartości funkcji błędu F (patrz wzór (5.4.2)) wyznaczone na podstawie różnych modeli dla rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wypalanych w różny sposób. Rys.a- szkło typu L ($r_g = 6,5 \mu\text{m}$); rys.b- szkło typu S ($r_g = 1,1 \mu\text{m}$)
 Fig. 5.4.4. Mean square errors F (see eq. (5.4.2)) obtained for various models. $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ resistors fired at different temperatures. Fig.a - glass L ($r_g = 6.5 \mu\text{m}$); fig.b - glass S ($r_g = 1.1 \mu\text{m}$)

giczne wykresy (zmodyfikowany model Vesta) dla rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wykonanych z past o różnej wielkości ziaren szkła (S - $1,1 \mu\text{m}$, L - $6,5 \mu\text{m}$) [A24]. Wartości funkcji błędu F wyznaczone dla różnych modeli przedstawiono na rys. 5.4.4. Najmniejsze wartości funkcji błędu uzyskano w każdym przypadku dla zmodyfikowanego modelu Vesta.

6. MODELE PRZEWODNICTWA OPISUJĄCE CHARAKTERYSTYKĘ R-T

W rozdziale 6.1 zamieszczono literaturowy przegląd modeli opisujących charakterystykę temperaturową rezystancji. W dalszej części rozdziału szerzej omówiono modele opracowane w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej: perkolacyjny model wielofazowy (rozdz. 6.2), model oparty na teorii ośrodka efektywnego (rozdz. 6.3) oraz elektryczne układy zastępcze (rozdz. 6.4).

6.1. Przegląd modeli

Szczegółowy opis czynników wpływających na własności elektryczne rezystora grubowarstwowego zamieszczono w rozdziale 4. Typową charakterystykę R-T przedstawiono na rys. 4.1.6. Ponadto podsumowano najważniejsze wiadomości o strukturze warstwy rezystywnej, których znajomość jest konieczna do tworzenia modeli przewodnictwa elektrycznego.

Rezystywna warstwa gruba składa się z przewodzących ziaren tlenków metali rozmieszczonych w matrycy ze szkliwa. Ostateczna struktura powstaje w czasie procesu wypalania w temperaturze około 850 °C. Powstała sieć przewodząca zostaje jak gdyby "zamrożona" w szkliwie podczas chłodzenia. W zależności od współczynników cieplnej rozszerzalności liniowej podłoża (γ_s) i warstwy (γ_f) w rezystorze mogą wystąpić naprężenia ściskające ($\gamma_s > \gamma_f$) lub rozrywające ($\gamma_s < \gamma_f$) [104]. Istotną rolę odgrywa tu różnica grubości warstwy (~15 μm) i podłoża (~600 μm).

Różny wymiar cząstek przewodzących (10-100 nm) i ziaren szkliwa (1-10 μm) powoduje, że po wypaleniu struktura jest w pewien sposób uporządkowana - wokół dużych obszarów szkliwa tworzą się "pierścienie" cząstek przewodzących [15,45]. Rozkład wielkości "pierścieni" odpowiada rozkładowi wymiarów ziaren szkła w paście [45]. W wysokich temperaturach wypalania występują przemieszczenia cząstek przewodzących w ciekłej fazie szklistej wskutek ruchów Browna [258]. Największe cząstki tworzą "pierścienie", mniejsze dyfundują do szkliwa, rozpraszając "pierścienie" (cząstki o średnicy 10 nm mogą dyfundować na odległość około 2 μm [193]), najmniejsze rozpuszczają się w szkliwie. Cząstki przewodzące skupiają się w aglomeraty, spiekają się, lub występuje między nimi cienka izolacyjna warstwa szkliwa [176]. Spiekanie zachodzi znacznie łatwiej w przypadku ziaren RuO_2 i IrO_2 niż $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [A7]. W typowym szkliwie $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ procesowi spiekania skutecznie przeciwdziałają siły odrywające cząstki przewodzące od siebie. Siły te związane są z ruchami Browna cząstek w stopionym szkliwie. Czas τ_o potrzebny do oderwania cząstki RuO_2 od łańcucha jest znacznie krótszy od czasu τ_s koniecznego do spieczenia cząstek ($\tau_o \approx 0,1$ s, $\tau_s \approx 6$ s [262]). W związku z powyższym

dominującą rolę w przewodnictwie elektrycznym wydają się odgrywać łańcuchy przewodzące, w których pomiędzy cząstkami przewodzącymi występują cienkie warstwy szkliva.

W czasie procesu wypalania formowane są cztery podstawowe rodzaje kontaktów między cząstkami przewodzącymi [224]:

- a) bezpośredni kontakt dwóch cząstek w wyniku reakcji spiekania,
- b) stykanie dwóch cząstek bez procesu spiekania,
- c) występowanie cienkiej warstwy szkliva ($<100 \text{ \AA}$) między cząstkami,
- d) warstwa szkliva między cząstkami jest na tyle gruba, że nie występuje przewodnictwo elektryczne.

Geometrycznie rezystor grubowarstwowy składa się z trójwymiarowych łańcuchów cząstek przewodzących, między którymi występują wyżej wymienione rodzaje kontaktów. Ilość i typ kontaktów zależą od wielu parametrów: temperatury i czasu wypalania, wymiaru cząstek przewodzących, rozmiarów ziaren szkła w paście, rozpuszczalności cząstek przewodzących w szkło.

W przypadku spiekania dwóch cząstek (typ a) rezystancję kontaktu możemy wyznaczyć ze wzoru [92,140]:

$$R_C = \frac{\rho_C}{\pi} \left(\frac{1}{a} - \frac{1}{b} \right) + \rho_C \frac{c}{\pi a^2} \quad (6.1.1)$$

gdzie:

- ρ_C - rezystywność materiału przewodzącego,
- a - promień przewężenia,
- b - średnica cząstek przewodzących,
- c - długość przewężenia.

Jeśli wymiary cząstek są bardzo małe, należy uwzględnić rozpraszanie nośników [140]. Szczegółową analizę procesu spiekania ziaren RuO_2 przeprowadził Vest [185,258,262].

Zależność temperaturową rezystancji kontaktu dwóch ziaren (typ b) oraz mechanizmów tunelowania lub hoppingu (typ c) przedstawiono w tabeli 6.2.1.

Do opisu przepływu prądu przez cienką warstwę szkliva proponowane są następujące mechanizmy przewodnictwa [156]:

- hopping** - transport ładunku przez pułapki w szkliwie [7,8],
 - hopping zmiennozasięgowy pomiędzy ziarnami tlenków metali [71],
 - hopping do i z metalicznych ziaren i zlokalizowanych stanów w szkliwie [107],
- tunelowanie** - bezpośrednie tunelowanie elektronów pomiędzy bliskimi ziarnami wspomagane przez centra rezonansowe w szkliwie [197],
 - model tunelowania przez barierę rozpatrujący zależność temperaturową wysokości bariery i efektywnej szerokości [208],
 - tunelowanie aktywowane termicznie [158],

przewodnictwo w wąskim paśmie stanów zlokalizowanych ($\leq 10^{-4}$ eV) utworzonych przez domieszki w szklowie [89].

Najczęściej przyjmowanym mechanizmem jest tunelowanie Pike'a [197], gdzie centra rezonansowe w szklowie utworzone przez domieszki i/lub defekty wpływają na prawdopodobieństwo przejścia.

Autorzy modeli przewodnictwa rezystorów grubowarstwowych uważają, że różna jest rola poszczególnych obszarów warstwy w przewodnictwie (ziarno przewodzące - izolator - kontakt). Dwa skrajnie różne są modele,

Tabela 6.2.1

Temperaturowa zależność rezystancji i różniczkowego TWR dla mechanizmów występujących w rezystorach grubowarstwowych [158]

Proces	Temperaturowa zależność rezystancji	$TWR = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$
Przewodnictwo metaliczne	$R_M \sim (1 + \alpha T)$	$TWR_M = \frac{\alpha}{1 + \alpha T}$
Rezystancja kontaktu ziaren przewodzących	$R_C \sim (1 + \alpha T) (T_S - T)^{-\frac{1}{3}}$	$TWR_C = \frac{\alpha}{1 + \alpha T} + \frac{1}{3(T_S - T)}$
Tunelowanie	$R_T \sim \frac{\sin bT}{bT} s \exp(s\phi^{0,5})$	$TWR_T = \frac{1}{s} \frac{ds}{dT} (1 + s\phi^{0,5})$
Tunelowanie aktywowane termicznie	$R_T \sim \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right)$	$TWR_T = -\frac{E_T}{kT^2}$
Przewodnictwo skokowe	$R_H \sim T^{0,35} \exp\left(-\frac{T_O}{T}\right)^{0,25}$	$TWR_H = \frac{0,35}{T} - \frac{T_O^{0,25}}{4T^{1,25}}$

α - temperaturowy współczynnik rezystancji fazy przewodzącej,

T_S - temperatura mięknienia szkła,

s - odległość między ziarnami przewodzącymi,

ϕ - bariera potencjału,

E_T - energia aktywacji,

k - stała Boltzmanna,

T_O - stała charakterystyczna dla przewodnictwa skokowego,

$$(T_O = 2,31 \frac{2\alpha_h^3}{\pi N_T k})$$

$\frac{1}{\alpha_h}$ - stała zaniku fukcji falowej,

N_T - gęstość pułapek w jednostce objętości i energii [$\text{cm}^{-3} \text{eV}^{-1}$].

w których przyjmuje się, że o własnościach elektrycznych decydują tylko cząstki przewodzące [23] lub wyłącznie obszar izolacyjny między cząstkami przewodzącymi [208]. Z jednej strony Boonstra i Mutsaers [23] zakładają, że mechanizmem kompensacyjnym własności dwóch materiałów przewodzących o różnych charakterystykach temperaturowych rezystancji ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ i $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) można wyjaśnić kształt charakterystyki R-T. Z drugiej strony Prudenziati twierdzi w jednej ze swoich prac [208], że najważniejszą rolę odgrywa rezystancja szkliva i że zmienność wysokości i efektywnej szerokości bariery tunelowania z temperaturą wystarcza do opisu charakterystyki R-T.

W większości modeli przyjmuje się, że rezystancje ziaren przewodzących i warstwy szkliva są porównywalne. W pojedynczym segmencie cząstka - bariera - cząstka występuje kompensacja ujemnego TWR związanego z procesem tunelowania i dodatniego TWR metalicznych ziaren.

Do opisu charakterystyki R-T stosowane są również modele numeryczne. Kozłowski [121] zaproponował model oparty na analizie ścieżki perkolacyjnej, w której uwzględniono tunelowanie opisane przez Pike'a [197]. Jacoboni i inni [107] analizowali przewodnictwo hoppingowe do i z metalicznych ziaren i zlokalizowanych poziomów w szkliwie. Kusy i Listkiewicz [140] w swoich obliczeniach uwzględnili rezystancję obszaru przewężenia spieczonych cząstek przewodzących i rezystancję bariery, przez którą zachodzi termicznie aktywowane tunelowanie.

W wyżej opisanych modelach nie uwzględnia się istniejących w warstwie naprężeń, dyfuzji materiału podłoża i elektrod do warstwy ani zmiany składu warstwy z grubością.

W literaturze spotyka się informacje o wpływie podłoża na własności warstwy (patrz rozdz. 4) i próby wytłumaczenia wpływu różnicy współczynników rozszerzalności liniowej warstwy i podłoża na TWR [A34, 36, 115, 182, 190, 245, 248].

Dyfuzję materiału elektrod oraz istniejące w warstwie naprężenia uwzględnił Paszczyński [191]. Model jest jednak bardzo uproszczony - zakłada bowiem regularny układ łańcuchów przewodzących składających się z jednakowych kul przewodzących.

Fakt, że rezystory grubowarstwowe są kompozycjami niejednorodnymi o charakterze perkolacyjnym uwzględnia w swoim modelu Licznarski [A5, 154, 155, 158]. Perkolacyjny model wielofazowy Licznarskiego zawiera różne rodzaje mechanizmów przewodnictwa występujące w warstwie. Założenia modelu są spełnione w pobliżu progu perkolacyjnego.

Autor zamieścił w rozdziale 6.2 opis modelu perkolacyjnego wielofazowego. Model wykorzystano do analizy charakterystyk temperaturowych rezystorów IrO_2 i $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Uwzględniono w nim wpływ występujących w warstwie naprężeń.

Drugim modelem uwzględniającym strukturę warstwy jest model, w którym wykorzystano teorię ośrodka efektywnego (EMT) [188,269-271]. Teorię EMT do opisu charakterystyk temperaturowych rezystancji rezystorów grubowarstwowych zastosowali po raz pierwszy Smith i Anderson [236,238] oraz Licznarski [156]. Wzory podane przez Licznarskiego zostały wykorzystane przez autora w pracach [A19,A25,A34]. W modelu EMT Smith i Anderson [236] zakładają, że szkliwo dyfunduje pomiędzy cząstki przewodzące, tworząc obszary o założonym rozkładzie rezystancji. Smith i Anderson uwzględniają w swoim modelu jedynie przewodność warstwy szkliva rozdzielającej ziarna przewodzące w warstwie rezystywnej.

W rozdziale 6.3 zamieszczono opis modelu, w którym wykorzystano teorię ośrodka efektywnego, z uwzględnieniem rezystancji cząstek przewodzących, mechanizmów tunelowania i hoppingu między nimi oraz występujących w warstwie naprężeń.

Elektryczne układy zastępcze bardzo dobrze opisują charakterystykę R-T dla całego zakresu użytecznych zawartości fazy przewodzącej v [A14, A15,A19,A21,A24,82-84].

Autor w rozdziale 6.4 prezentuje różne układy zastępcze. Najlepsze przybliżenie do eksperymentalnych charakterystyk temperaturowych różniczkowego TWR uzyskano dla szeregowego połączenia rezystancji typu metalicznego ziaren przewodzących z połączonymi równolegle rezystancjami typu tunelowego i skokowego.

W rozdziałach 6.2-6.4 autor wykorzystywał do wyznaczania parametrów modeli wyniki pomiarów warstw wykonanych z własnych past o znanym składzie. Pasty nie zawierały żadnych domieszek. Wadą badań warstw wykonanych z past firmowych, które są często wykorzystywane przez innych autorów, jest nieznanomość składu oraz zawartości domieszek. Praktycznie uniemożliwia to prawidłową ocenę proponowanych modeli przewodnictwa.

6.2. Perkolacyjny model wielofazowy

W modelu zakłada się istnienie obszarów o różnym charakterze przewodnictwa, przypadkowo rozłożonych w obszarze rezystora. Występowanie przejścia metal - niemetal na charakterystyce temperaturowej wskazuje na pracę rezystora w pobliżu progu perkolacyjnego. W tym zakresie, w nieuporządkowanym układzie dwufazowym metal i dielektryk, obowiązuje prawo wykładnicze [66]:

$$G(x_c) = G_M^{1-s} G_D^s \quad (6.2.1)$$

gdzie:

$G(x_c)$ - krytyczna przewodność,

G_M, G_D - przewodność systemu perkolacyjnego, odpowiednio gdy wszystkie wiązania są obecne ($x=1$) lub usunięte ($x=0$).

W modelu wielofazowym, proponowanym przez Licznarskiego [154-158] do opisu charakterystyk temperaturowych rezystorów grubowarstwowych, rezystancja układu opisana jest wzorem:

$$R_{1...N} = \prod_{k=1}^N R_k^{z_k} \quad (6.2.2)$$

gdzie:

$$0 < z_1, \dots, z_N < 1 \quad \text{i} \quad z_1 + z_2 + \dots + z_N = 1.$$

Różniczkowy TWR jest równy:

$$\text{TWR} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = z_1 \frac{dR_1}{R_1 dT} + z_2 \frac{dR_2}{R_2 dT} + \dots + z_N \frac{dR_N}{R_N dT} \quad (6.2.3)$$

Przy opisie własności rezystora grubowarstwowego bierze się pod uwagę przewodnictwa elektryczne ziaren przewodzących, kontaktów ziaren i cienkiej warstwy szkliva między ziarnami. Temperaturowe zależności rezystancji i różniczkowego TWR dla występujących w modelu mechanizmów przedstawiono w tabeli 6.2.1 [158]. Perkolacyjny model wielofazowy bardzo dobrze opisuje charakterystyki temperaturowe rezystorów grubowarstwowych, dla których minimum rezystancji w funkcji temperatury występuje w pobliżu temperatury pokojowej. Dziedzic, Golonka i Licznarski uzyskali dużą zgodność modelu perkolacyjnego z wynikami eksperymentalnymi dla rezystorów IrO_2 [A5]. Na rys 6.2.1 liniami ciągłymi przedstawiono charakterystyki $\text{TWR} = f(T)$ wyliczone na podstawie modelu dla rezystorów o różnej zawartości wagowej IrO_2 . Punktami zaznaczono wyniki eksperymentalne. Wyniki obliczeń pokazały, że proces tunelowania przez cieńsze warstwy szkliva i przewodnictwa skokowego przez grubsze występuje w przypadku warstw o dużej rezystancji, podczas gdy procesy kontaktowe są bardziej prawdopodobne niż przewodnictwo skokowe w przypadku próbek o małej rezystancji. Wyniki obliczeń komputerowych przedstawiono w tabeli 6.2.2. Dla warstw o mniejszej rezystancji obliczenia prowadzono na podstawie modelu T-K-M:

$$\text{TWR}_{\text{T-K-M}} = z_M \text{TWR}_M + z_K \text{TWR}_K + z_T \text{TWR}_T \quad (6.2.4)$$

W przypadku warstw o większej rezystancji lepsze przybliżenie uzyskano w modelu H-T-M:

$$\text{TWR}_{\text{H-T-M}} = z_M \text{TWR}_M + z_T \text{TWR}_T + z_H \text{TWR}_H \quad (6.2.5)$$

(Sposób liczenia TWR_j przedstawiono w tabeli 6.2.1)

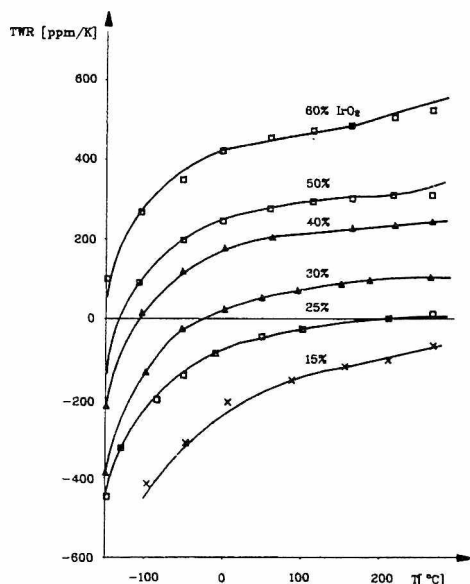
Model wielofazowy daje bardzo dobre przybliżenie do danych eksperymentalnych. Otrzymane parametry odpowiadają możliwemu do przyjęcia zakresowi fizycznemu. Jednakże najwięcej uwagi poświęcono analizie układów dwufazowych. W pracy [158] wykazano, że rezystancja elektryczna może być opisana zależnością:

$$R_{DM} = R_M^{z_M} R_D^{z_T} \quad (6.2.6)$$

gdzie $z_M + z_T = 1$

Parametr z_M jest zależny od koncentracji fazy metalicznej i może zmieniać się w granicach $0 < z_M < 1$. Na podstawie tego modelu pokazano, że rzeczywiste kompozycje grubowarstwowe mogą zawierać fazę metaliczną o koncentracji mniejszej i większej od krytycznej, a ich własności będą podobne.

Model dwufazowy posłużył też do obliczeń uwzględniających wpływ podłoża [A34,160].



Rys. 6.2.1. Zależność różniczkowego TWR rezystorów grubowarstwowych o różnej zawartości IrO_2 od temperatury. Symbolami zaznaczono punkty eksperymentalne, liniami ciągłymi zależności wyliczone z modelu perkolacyjnego wielofazowego [A5]

Fig. 6.2.1. Differential TCR as a function of temperature for thick film resistors with different content of IrO_2 . The points are experimental data, the solid lines are obtained from a fitting program

MODEL PERKOLACYJNY UWZGLĘDNIAJĄCY WPŁYW PODŁOŻA

Golonka, Licznarski i Storbeck [A34] zaproponowali model perkolacyjny, w którym uwzględniono wpływ rozszerzalności cieplnej podłoża na grubość obszaru izolacyjnego między ziarnami $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Założono w nim przewodnictwo elektryczne typu metalicznego w ziarnach $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ oraz tunelo-

wanie aktywowane termicznie poprzez cienką warstwę szkliva między ziarnami. Uwzględniono zmianę grubości (s) cienkiej warstwy izolacyjnej między ziarnami wraz ze zmianami temperatury. Model sprawdzono dla rezy-

Tabela 6.2.2

Parametry modelu wyznaczone komputerową metodą poszukiwania najlepszego przybliżenia do wartości eksperymentalnych TWR dla rezystorów opartych na IrO_2 [A5]

IrO_2 % wag.	60	50	40	30	25	15
$R_{\square}$ [kΩ]	0,14	0,80	2,50	20	110	1,1MΩ
Model	T-K-M	T-K-M	T-K-M	H-T-M	H-T-M	H-T-M
E_T [meV]	1,11	0,84	1,02	0,80	0,50	0,55
z_T	0,745	0,850	0,850	0,848	0,867	0,923
β [K^{-1}]	0,0012	0,0012	0,0010	-	-	-
z_K	0,254	0,115	0,147	-	-	-
T_O [K]	-	-	-	36000	60000	33750
z_H	-	-	-	0,030	0,048	0,077
z_M	0,001	0,005	0,003	0,122	0,085	0,0001

$$\beta = \frac{1}{T_S} \quad (T_S - \text{temperatura mięknienia szkła}),$$

$$\alpha_{\text{IrO}_2} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Tabela 6.2.3

Temperaturowe współczynniki rozszerzalności liniowej γ podłoży oraz składników warstwy rezystywnej [244]

Materiał	γ [ppm/K]	Zakres T [$^{\circ}\text{C}$]
Podłoże COORS-ADSF	7,96	25-300
Podłoże Kyocera A476	7,03	25-300
Podłoże AlSiMag 614	6,99	25-300
Podłoże Koszalin	6,72	25-300
Warstwa rezystywna ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ + szkło)	8,4	25-250
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	12,5	25-250
Szkło	6,0	25-250

storów wykonanych na podłożach typu Coors, Kyocera, AlSiMag i Kazel o różnych temperaturowych współczynnikach rozszerzalności (tabela 6.2.3) [A34]. Obliczenia parametrów modelu wykonano na podstawie wzorów (6.2.2), (6.2.3) oraz następujących równań:

$$R_M = R_{M_0} (1 + \alpha T) \quad (6.2.7)$$

$$R_T = R_{T_0} \exp\left(\frac{E_T}{kT}\right) \exp[A\phi^{0,5} s_0 (1 + \vartheta \Delta T)] \quad (6.2.8)$$

gdzie:

$$\alpha = 0,00113 \text{ [1/K] [219],}$$

R_{M_0} , R_{T_0} - stałe,

$$A = (2m)^{0,5} 4\pi \hbar^{-1},$$

s_0 - odległość między ziarnami $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$,

ϑ - temperaturowy współczynnik rozszerzalności liniowej warstwy między ziarnami (pozostałe oznaczenia jak w tabeli 6.2.1).

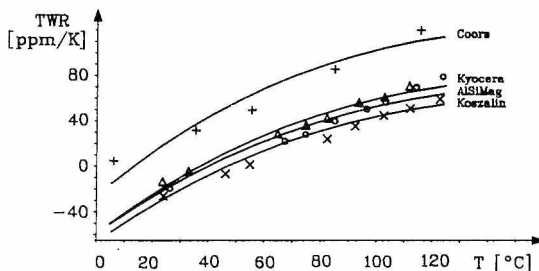
Najlepsze przybliżenia do danych eksperymentalnych uzyskano dla następujących wartości parametrów:

$$E_T = 0,003 \text{ [eV] ,}$$

$$z_1 = z_M = 0,3 \text{ ,}$$

$$z_2 = z_T = 0,7 \text{ .}$$

Na rys. 6.2.2 liniami ciągłymi przedstawiono charakterystyki $\text{TWR} = f(T)$ wyliczone na podstawie modelu dla rezystorów wykonanych na różnych podłożach. Punktami zaznaczono wyniki eksperymentalne.



Rys. 6.2.2. Zależność różniczkowego TWR rezystorów grubowarstwowych $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ wykonanych na różnych podłożach od temperatury. Symbolami zaznaczono punkty eksperymentalne, liniami ciągłymi zależności wyliczone z modelu perkolacyjnego uwzględniającego wpływ podłoża [A34]

Fig. 6.2.2. Differential TCR as a function of the temperature for $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ resistors made on various substrates. Points are experimental data, the solid lines are calculated on the basis of percolation model taking into consideration influence of the substrate [A34]

Przedstawiony powyżej model, oprócz dobrego opisu charakterystyki temperaturowej rezystancji, pozwala na proste wyznaczenie współczynnika czułości odkształceniowej GF_T obszaru między ziarnami przewodzącymi. Opierając się na wyjściowym wzorze (6.2.2), otrzymujemy [A34]:

$$GF = \frac{\frac{dR}{R}}{\frac{dl}{l}} = z_M GF_M + z_T GF_T \quad (6.2.9)$$

Znając GF_T można łatwo wyznaczyć odległość s między ziarnami przewodzącymi:

$$R_T = \text{const} \exp(A\phi^{0,5}s) \quad \text{dla } T = 25^\circ\text{C} \quad (6.2.10)$$

$$GF_T = A \phi^{0,5} s \quad (6.2.11)$$

gdzie:

$$A \approx 1,03 [\text{eV}^{-0,5} \text{\AA}^{-1}] \quad [32],$$

$$\phi \approx 1 \text{ eV} \quad [32],$$

$$GF_M \approx 1$$

Dla przedstawionych powyżej wartości parametrów modelu opisujących charakterystykę $TWR = f(T)$ oraz wyznaczonej eksperymentalnie dla podłoża AlSiMag wielkości $GF = 6,5$ [244] otrzymano $GF_D \approx 9$ i $s \approx 10 \text{\AA}$, co odpowiada wielkościom spotykanym w rzeczywistości.

6.3. Teoria ośrodka efektywnego

Symetryczna teoria ośrodka efektywnego Bruggemana [27] umożliwia precyzyjny opis dwuskładnikowej, dwuwymiarowej ciągłej mieszaniny:

$$p_M \frac{R_{DM} - R_M}{R_{DM} + R_M} = p_D \frac{R_D - R_{DM}}{R_{DM} + R_D}, \quad p_M + p_D = 1 \quad (6.3.1)$$

gdzie:

p_M i p_D - frakcje materiału metalicznego i dielektrycznego,

R_{DM} - efektywna rezystywność,

R_M, R_D - rezystywności materiału metalicznego i dielektrycznego.

Ze wzoru (6.3.1) można wyznaczyć R_{DM} rozwiązując równanie kwadratowe:

$$R_{DM} = \frac{(R_D - R_M)(1 - 2p_M)}{2} \left[1 + \left(1 + \frac{4R_D R_M}{(R_D - R_M)^2 (1 - 2p_M)^2} \right)^{0,5} \right] \quad (6.3.2)$$

Bernasconi [12,156] pokazał, że równanie to stanowi rozwiązanie dla nieskończonej sieci dwuwymiarowej z binarnym rozkładem rezystancji R_M, R_D .

Wzór (6.3.1) wykorzystano do analizy charakterystyk temperaturowych różniczkowego TWR rezystorów o zawartości 40% wag. rutenianu bizmutu i 60% szkliva $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ o różnej zawartości poszczególnych tlenków [A25, A34]. Przyjęto metaliczny charakter przewodnictwa ziaren $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Rozpatrywano różne możliwe mechanizmy przewodnictwa w obszarze izolacyjnym: tunelowanie, tunelowanie aktywowane termicznie, przewodnictwo skokowe oraz równoległe połączenie rezystancji typu skokowego i tunelowego, stosując wzory podane w tabeli 6.2.1. Dodatkowo, w celu uwzględnienia efektów naprężeniowych w warstwie rezystywnej, przyjęto, że w przypadku tunelowania odległość między ziarnami przewodzącymi zmienia się z temperaturą zgodnie ze wzorem (6.2.7).

Błędy dopasowania modelu EMT dla różnych przyjętych mechanizmów przewodnictwa, uzyskane w wyniku obliczeń komputerowych, zamieszczono w pracy [A34]. Zdecydowanie najlepsze wyniki uzyskano, gdy przyjęto mechanizm tunelowania zakładający zmienną odległość ziaren. Stwierdzono, że wartość współczynnika rozszerzalności termicznej α zależy w sposób liniowy od zawartości B_2O_3 w szkliwie.

Model oparty na teorii ośrodka efektywnego wydaje się być bardzo obiecujący. Jego wielką zaletą jest możliwość równoczesnego rozpatrywania zależności rezystancji rezystora grubowarstwowego od składu i temperatury oraz uwzględnienia rzeczywistej budowy warstwy rezystywnej składającej się z obszarów o różnej rezystywności.

6.4. Elektryczne układy zastępcze

Układy zastępcze bardzo dobrze opisują kształt charakterystyki temperaturowej rezystancji rezystorów o dowolnej koncentracji fazy przewodzącej. Układy pozwalają na wyciągnięcie ogólnych wniosków dotyczących mechanizmów przewodnictwa w warstwie.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki wykonanych przez autora obliczeń parametrów elektrycznych układów zastępczych opisujących charakterystyki rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o różnej wielkości ziaren szkła ("L" - 6,5 μm , "S" - 1,1 μm), wypalanych w temperaturze 850 $^{\circ}\text{C}$ [A21]. Założono występowanie przewodnictwa metalicznego w ziarnach rutenianu bizmutu oraz przewodnictwa tunelowego lub tunelowego i skokowego pomiędzy ziarnami poprzez oddzielającą je warstwę szkliva. Minimalizowano funkcję błędu F określoną wzorem:

$$F^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\text{TWR}_i \text{ eksp} - \text{TWR}_i \text{ obl}}{\text{TWR}_i \text{ eksp}} \right|^2 \quad \left. \vphantom{\sum_{i=1}^n} \right\} \quad (6.4.1)$$

dla $|\text{TWR}_i \text{ eksp}| \geq 100 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$

$$F^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{TWR_i \text{ eksp} - TWR_i \text{ obl}}{100} \right|^2 \quad (6.4.1)$$

dla $|TWR_i \text{ eksp}| < 100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$

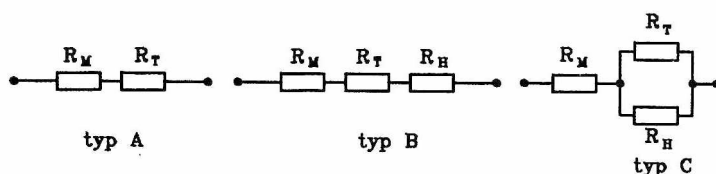
gdzie:

$TWR_i \text{ eksp}$ - wartość TWR wyliczona ze zmierzonej zależności rezystancji od temperatury,

$TWR_i \text{ obl}$ - wartość TWR wyznaczona na podstawie modelu,

n - liczba punktów pomiarowych.

Przyjęte do obliczeń układy zastępcze przedstawiono na rys. 6.4.1.



Rys. 6.4.1. Elektryczne układy zastępcze rezystora grubowarstwowego
Fig. 6.4.1. Electric equivalent circuits of thick film resistor

Równoważne rezystancje przewodnictwa metalicznego (R_M), tunelowego (R_T) i skokowego (R_H) licząco według poniższych wzorów:

$$\left. \begin{aligned} R_M &= R_{M_0} (1 + \alpha T) \\ R_H &= R_{H_0} T^{0,35} \exp(T_0/T)^{0,25} \end{aligned} \right\}$$

$$R_T = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Typ 1} & R_T = R_{T_0} [(\sin bT)/bT] [1 + \exp(E/kT)] \quad [197] \\ \text{Typ 2} & R_T = R_{T_0} \exp(E_T/kT) \quad [154] \\ \text{Typ 3} & R_T = R_{T_0} \quad [A15] \end{array} \right\} \quad (6.4.2)$$

gdzie:

$R_{M_0}, R_{H_0}, R_{T_0}$ - stałe,

α - temperaturowy współczynnik rezystancji ziaren $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$,

T_0 - wsp. skokowy Motta,

E, E_T - energia aktywacji,

$E = \frac{e^2}{4\pi \epsilon \epsilon_0 r K(r,s)}$ [197],

e - ładunek elektronu,

r - promień ziaren $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$,

ϵ - wzgl. przenikalność diel. ośrodka między ziarnami,
 ϵ_0 - przenikalność dielektryczna próżni,
 s - odległość ziaren rutenianu,
 $K(r,s)$ - funkcja słabo zależna od r i s ,
 k - stała Boltzmanna,
 b - parametr zależny od wysokości bariery ($b = 5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ [197]),
 T - temperatura [K].

Dla ułatwienia obliczeń komputerowych wprowadzono następujące oznaczenia (słuszne w temperaturze $T = 273 \text{ K}$):

$$\left. \begin{aligned} c_T &= \frac{R_T}{R_M} \\ c_H &= \frac{R_H}{R_M} \\ c_B = \frac{R_B}{R_M} &= \begin{cases} \text{Typ A} & c_B = \frac{R_T}{R_M} = c_T \\ \text{Typ B} & c_B = \frac{R_T + R_H}{R_M} = c_T + c_H \\ \text{Typ C} & c_B = \frac{R_T R_H}{(R_T + R_H) R_M} = \frac{c_T c_H}{c_T + c_H} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (6.4.3)$$

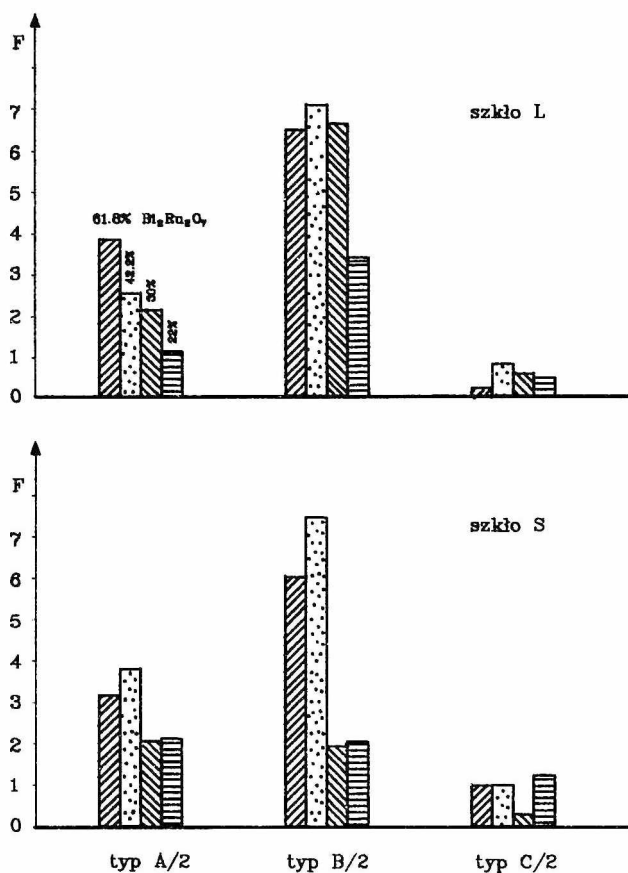
R_B - rezystancja obszaru między ziarnami przewodzącymi.

W pracy [A21] zestawiono wartości funkcji błędu F wyznaczone dla poszczególnych układów zastępczych (rys. 6.4.2). Najlepsze przybliżenie do wartości eksperymentalnych uzyskano dla typu C. W tabeli 6.4.1 zamieszczono wyznaczone wartości współczynników układów zastępczych typu C/2.

Tabela 6.4.1

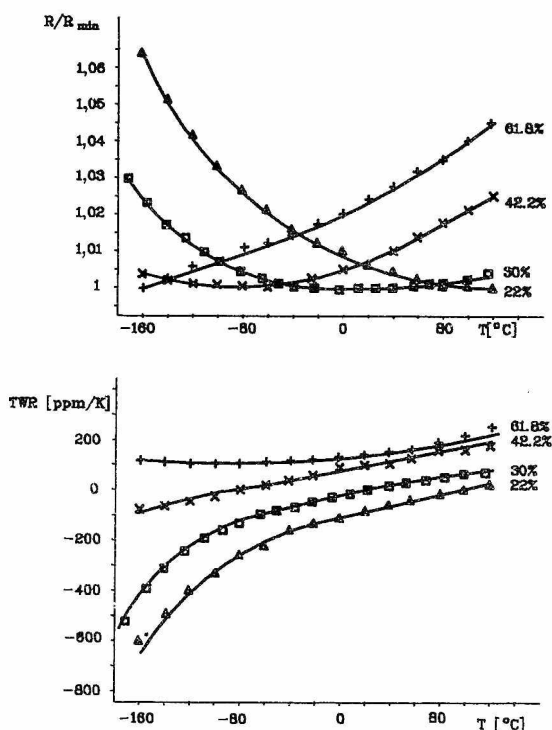
Wartości parametrów układu zastępczego typu C/2 wyznaczone dla rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$

Próbka	R_{Mo} [Ω]	c_T	c_H	c_B	E_T [meV]	T_0 [K]	F
L 61,8% $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	55,2	0,56	1,87	0,43	0,78	$18 \cdot 10^5$	0,020
42,2%	2073	0,52	1,77	0,40	0,70	$15 \cdot 10^5$	0,054
30%	8218	0,48	1,52	0,37	0,65	$14 \cdot 10^5$	0,046
22%	18260	0,74	4,51	0,63	0,63	$8 \cdot 10^5$	0,039
S 61,8%	42,1	0,56	1,78	0,43	0,21	$12 \cdot 10^5$	0,051
42,2%	2700	0,63	2,03	0,48	0,60	$10 \cdot 10^5$	0,056
30%	36900	1,01	5,27	0,85	1,07	$9 \cdot 10^5$	0,018
22%	505600	1,21	5,87	1,00	1,29	$10 \cdot 10^5$	0,070



Rys. 6.4.2. Wartości funkcji błędu F wyznaczone dla różnych układów zastępczych rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$. Na rysunku podano % wagowy rutenianu bizmutu
 Fig. 6.4.2. Mean square errors F obtained for various equivalent circuits (wt % of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ are marked)

Wartości funkcji błędu F są porównywalne dla układów typu C, niezależnie od sposobu liczenia R_T . Wyznaczone wartości energii E różnią się między sobą, co podważa zasadność stosowania wzoru Pike'a [197], ponieważ w przypadku rezystorów zawierających ziarna $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o jednakowej wielkości energia powinna mieć wartość stałą. Zaskakującym wnioskiem, który można wyciągnąć z analizy układów typu C, jest fakt, że rezystancja obszaru między ziarnami jest porównywalna z rezystancją ziaren ($c_B = 0,33 \pm 3,85$). Ze zwiększaniem o kilka rzędów rezystancji warstwy para-



Rys. 6.4.3. Zależności względnej rezystancji i różniczkowego TWR od temperatury zmierzone dla rezystorów $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ o różnej zawartości wagowej rutenianu. Liniami ciągłymi zaznaczono zależności wyliczone na podstawie układu zastępczego typu C/2 (szkło S) [A24]

Fig. 6.4.3. Normalized resistance and differential TCR as a function of temperature for the films containing various amounts of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (in wt %). The solid lines are calculated on the basis of equivalent circuit C/2 (glass S) [A24]

metr c_B nieznacznie zwiększa się, wobec prawie niezmienniej wartości T_0 . Może to oznaczać zmianę ilości łańcuchów przewodzących biorących udział w przewodnictwie prądu, przy niezmienniej ich budowie.

Na rys 6.4.3 przedstawiono charakterystyki temperaturowe $R = f(T)$ i $\text{TWR} = f(T)$ badanych próbek. Punktami zaznaczono krzywe eksperymentalne, natomiast linie ciągłe są wyznaczone na podstawie układu zastępczego typu C/2.

6.5. Podsumowanie

Model przewodnictwa elektrycznego w rezystywnych warstwach grubych pozostaje nadal sprawą otwartą. Autorzy publikacji w różny sposób próbują wyjaśnić ten problem (rozdz. 6.1).

Wyniki badań fizykochemicznych i elektrycznych dają coraz bardziej przejrzysty obraz struktury wewnętrznej rezystywnej warstwy grubej (rozdz. 3 i 4). Na podstawie badań można założyć, że o przewodnictwie elektrycznym decydują wytworzone w czasie procesu wypalania łańcuchy przewodzące składające się z cząstek przewodzących rozdzielonych cienką warstwą izolacyjną szkliva. Wydaje się, że najbardziej odpowiadają strukturze warstw grubych modele perkolacyjne i model oparty na teorii ośrodka efektywnego (EMT). Oba modele uwzględniają specyficzną budowę warstwy, w której znajdują się obszary o różnej rezystywności. Na podstawie wymienionych wyżej modeli autor przedstawił wyniki obliczeń charakterystyki temperaturowej. Za pomocą modelu opisywano zależność temperaturową różniczkowego TWR.

W analizowanych modelach określano możliwość wystąpienia różnych mechanizmów przewodnictwa przez cienką warstwę izolacyjną pomiędzy ziarnami przewodzącymi. Założono, że w cząstkach przewodzących występuje przewodnictwo typu metalicznego. Wyniki analizy modeli przedstawiono w rozdziałach 6.2 (model perkolacyjny) i 6.3 (model oparty na teorii EMT). Dodatkowo w rozdziale 6.4 zamieszczono wyniki obliczeń wykonane na podstawie elektrycznych układów zastępczych. Do analizy modeli wykorzystano wyniki eksperymentalne uzyskane z pomiarów rezystorów wykonanych z własnych past. Specjalnie do analizy modeli wykonano pasty o najprostszej składce, zawierające tylko szkło i materiał przewodzący.

Na podstawie wyników obliczeń (rozdz. 6.2-6.4) można wyciągnąć następujące wnioski:

- We wszystkich modelach istotną rolę odgrywają oba segmenty łańcuchów przewodzących (cząstki przewodzące i warstwa izolacyjna).

- Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem przewodnictwa przez warstwę izolacyjną jest tunelowanie i hopping. Wiele czynników sprzyja procesom tunelowania i hoppingu przez wytworzenie dodatkowych poziomów energetycznych w warstwie izolacyjnej (np. rozpuszczanie najdrobniejszych ziaren przewodzących w szklwie, dyfuzja materiału elektrod itp.).

- Perkolacyjny model wielofazowy jest odpowiedni dla rezystorów grubowarstwowych, których charakterystyki R-T wykazują przejście typu metal - niemetal (minimum charakterystyki w pobliżu temperatury pokojowej).

- Model oparty na teorii ośrodka efektywnego bardzo dobrze odzwierciedla rzeczywistą budowę rezystora grubowarstwowego zawierającego obszary o różnej rezystywności.

- Model EMT pozwala opisywać charakterystykę temperaturową w szerokim zakresie składów past (różne v).

- Zaletą modelu EMT jest równoczesne rozpatrywanie zależności rezystancji rezystora grubowarstwowego od składu i od temperatury.

- Uwzględnienie w modelach perkolacyjnym i EMT wpływu podłoża, poprzez uzmiennienie w mechanizmie tunelowania odległości ziaren przewodzących z temperaturą, w istotny sposób poprawia dokładność opisu charakterystyk przez te modele.

- Model perkolacyjny uwzględniający wpływ podłoża pozwala na wyznaczenie czułości odkształceniowej warstwy i efektywnej odległości między ziarnami.

- Elektryczne układy zastępcze bardzo dobrze opisują charakterystyki temperaturowe rezystancji niezależnie od składu warstwy. Najlepsze przybliżenie do danych eksperymentalnych uzyskano dla układu będącego szeregowym połączeniem rezystancji ziaren przewodzących typu metalicznego z rezystancją połączonych równolegle przewodnictw typu tunelowego i skokowego.

- Wydaje się, że model oparty na teorii ośrodka efektywnego, po odpowiednim dopracowaniu, będzie najlepiej reprezentował przewodnictwo elektryczne rezystywnych warstw grubych.

7. ZAKOŃCZENIE

Niniejsza praca zawiera wyniki badań autora oraz przegląd wiadomości literaturowych dotyczących cermetowych rezystorów grubowarstwowych. Szczególną uwagę zwrócono na wpływ różnych czynników procesu wytwarzania rezystora na jego własności elektryczne oraz na mechanizmy przewodnictwa elektrycznego w warstwie.

W rozdziale 1 podano krótką informację o technologii grubowarstwowej realizowanej w świecie oraz opisano prace z zakresu warstw grubych prowadzone w Instytucie Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej.

W rozdziale 2 dokonano przeglądu materiałów przewodzących stosowanych w rezystorach grubowarstwowych.

W rozdziale 3 podano definicje i wartości podstawowych parametrów elektrycznych rezystorów grubowarstwowych. Autor zamieścił wyniki pomiarów własnych, wykonanych niekonwencjonalnymi metodami. Pomiary te poszerzyły wiedzę o własnościach elektrycznych rezystorów. Dotyczyły one przyspieszonego pomiaru stabilności (rozdz.3.6), własności piezorezystywnych (rozdz. 3.8) oraz własności w polach zmiennych (rozdz. 3.9).

Rozdział 4 poświęcono zasadniczym czynnikom technologicznym decydującym o własnościach elektrycznych rezystorów grubowarstwowych. Zaprezentowano wyniki oryginalnych badań własnych, głównie rezystorów, w których wykorzystano rutenian bizmutu.

Przebadano własności samego materiału przewodzącego ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, RuO_2 i IrO_2) wykonanego w postaci warstwy grubej bez szkliwa. Porównano własności tak wykonanej warstwy z własnościami elektrycznymi (charakterystyka R-T) materiałów w postaci polikrystalicznej lub monokryształu. Stwierdzono, że ziarna tlenków o strukturze rutyłu (IrO_2 , RuO_2) spiekają się dużo lepiej niż ziarna związku o strukturze pirochloru ($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$). Wyniki badań wskazują na bardzo ważną rolę obszarów między ziarnami przewodzącymi.

Autor określił wpływ wielkości ziaren proszku szkła w paście na własności elektryczne rezystorów. Pokazano, że mikrostruktura warstwy, a tym samym i własności elektryczne rezystora, zależą od wielkości ziaren szkła. Poprzez odpowiedni dobór wielkości ziaren można uzyskać rezystory o wymaganych parametrach elektrycznych.

Przetestowano wpływ dodatku MnO_2 w paście na $R_{\square}$ i TWR rezystorów. Niewielka ilość MnO_2 w istotny sposób poprawia parametry elektryczne.

Autor wykonał wiele badań, które poszerzyły wiedzę o zjawiskach zachodzących w czasie wypalania warstwy rezystywnej:

- Zmierzono rezystancję warstwy w czasie procesu wypalania, analizując zachodzące w niej procesy.
- Określono zależności $R_{\square}$ od czasu, temperatury maksymalnej i liczby wypałów.
- Określono własności elektryczne i wykonano obserwacje przy pomocy mikroskopu skaningowego rezystorów będących w różnych stadiach procesu wypalania (badanie szybko schładzanych próbek).
- Analizowano mikrostrukturę warstwy, wykonując zdjęcia przy pomocy mikroskopu skaningowego warstw pocienianych metodą trawienia jonowego. Obserwacje mikroskopowe oraz wyniki pomiarów elektrycznych trawionych rezystorów wskazują na istnienie obszarów o różnych własnościach elektrycznych zależnie od odległości od powierzchni warstwy. Potwierdzono istnienie obszaru przejściowego na granicy podłoże - warstwa.

Mierzono własności elektryczne rezystorów na różnych podłożach. Autor we współpracy z L. Pawłowskim (Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej) opracował nowy typ podłoża stalowych z cienką warstwą Al_2O_3 wytworzoną techniką natryskiwania plazmowego.

W celu określenia wpływu podłoża przeprowadzono unikalne pomiary własności elektrycznych samego materiału rezystywnego (bez podłoża). Rezystory testowe wykonano w postaci perełek z pasty rezystyw-

nej na drutach platynowych, wypalając je w sposób typowy dla rezystorów grubowarstwowych.

Ponadto w rozdziale 4 podano uzupełniające informacje zaczerpnięte z literatury na temat własności składników pasty, procesów fizykochemicznych w trakcie wypalania, wpływu podłoża i elektrod.

W rozdziale 5 przedstawiono krytyczny przegląd modeli opisujących charakterystykę R-v rezystorów grubowarstwowych. Autor określił parametry modeli dla rodzin past rezystywnych opartych na IrO_2 , RuO_2 (wyniki eksperymentalne do obliczeń wzięte z literatury) i $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (własne dane). We wszystkich przypadkach najlepsze przybliżenie do danych eksperymentalnych otrzymano dla zmodyfikowanego przez autora modelu Vesta. Do modelu autor wprowadził współczynnik θ , uwzględniający kształt i wielkość ziaren.

W rozdziale 6 dokonano przeglądu znanych z literatury modeli opisujących charakterystykę R-T. Zaprezentowano nowe modele bardziej odpowiadające rzeczywistej budowie warstwy rezystywnej i uwzględniające wpływ podłoża na własności elektryczne rezystora (perkolacyjny model wielofazowy, model oparty na teorii ośrodka efektywnego oraz elektryczne układy zastępcze). Autor uważa, że budowie wewnętrznej warstwy grubej najlepiej odpowiada model perkolacyjny i model oparty na teorii ośrodka efektywnego (EMT). O przewodnictwie elektrycznym decydują wytworzone w czasie procesu wypalania łańcuchy przewodzące składające się z cząstek przewodzących rozdzielonych cienką warstwą izolacyjną szkliva. Analizowano możliwości wystąpienia różnych mechanizmów przewodnictwa przez cienką warstwą izolacyjną na podstawie wyników eksperymentalnych uzyskanych z pomiarów rezystorów wykonanych z własnych past o znanym składzie i znanej wielkości ziaren komponentów. Przeprowadzone obliczenia wskazują na istotną rolę obszaru szkliva między ziarnami przewodzącymi. Najbardziej prawdopodobnym mechanizmem przewodnictwa przez warstwą izolacyjną jest tunelowanie i hopping. Uwzględnienie w modelu perkolacyjnym wpływu podłoża pozwoliło na wyznaczenie współczynnika czułości odkształceniowej warstwy i efektywnej odległości między ziarnami przewodzącymi.

W rozdziale 6.4 autor przedstawił opis charakterystyk temperaturowych rezystancji za pomocą elektrycznych układów zastępczych. Charakterystyki najlepiej opisywał układ będący szeregowym połączeniem rezystancji ziaren przewodzących typu metalicznego z rezystancją połączonych równolegle rezystancji typu tunelowego i skokowego.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń wydaje się, że model oparty na teorii EMT, po odpowiednim dopracowaniu, będzie najlepiej reprezentował przewodnictwo elektryczne rezystywnych warstw grubych.

Przedstawione w pracy wyniki badań są próbą analizy czynników technologicznych decydujących o własnościach rezystorów grubowarstwowych.

W pracy podsumowano wyniki prowadzonych od wielu lat badań nad rezystorami grubowarstwowymi. Celem prowadzonych prac było poznanie praw rządzących tworzeniem się struktury i mechanizmów przewodnictwa elektrycznego rezystorów dla pogłębienia podstaw inżynierii materiałów niejednorodnych, umożliwiającą wytworzenie pasty o zadanych parametrach.

LITERATURA

I. Publikacje autora

- [A1] BARYCKA I., HOŁODNIK B., LICZNERSKI B., GOŁONKA L.J., MISIUK A., Sposób wytwarzania warstw przewodzących zwłaszcza dla grubowarstwowych mikroukładów hybrydowych, Patent P-118006, 1983.
- [A2] BOBER Z., DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., LICZNERSKI B., PECIO D., Influence of MnO_2 modifiers on electrical properties of $Bi_2Ru_2O_7$ based thick film resistors, Proc. of 12th Yugoslav Conf. on Micr., Niš, 1984, p. 388-94.
- [A3] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., Rezystory grubowarstwowe - materiały, wytwarzanie i właściwości elektryczne, Elektronika, XXIV, 1983, s. 17-21.
- [A4] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., LICZNERSKI B., NITSCH K., An effect of firing condition on electrical properties of thick resistive films based on $CaIr_xTi_{1-x}O_3$, Proc. of 12th Yugoslav Conf. on Micr., Niš, 1984, p. 379-87.
- [A5] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., LICZNERSKI B., Electrical conduction mechanism in thick film resistors, Proc. of 7th Czechosl. Conf. on Elec. and Vac. Phys., Bratislava, 1985, p. 855-60.
- [A6] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., MIELECKI P., NOWAKOWSKI T., Molybdenum thick film resistors, Proc. of 14th Yugoslav. Conf. on Microel., Beograd, 1986, p. 291-6.
- [A7] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., Electrical properties of conductive materials used in thick-film resistors, J. of Mat. Sci., 23, 1988, p. 3151-5.
- [A8] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., NITSCH K., Własności elektryczne grubowarstwowych systemów metal - izolator w pobliżu progu perkolacyjnego, Materiały konf. ELTE'90, Wrocław, 1990, s. 363-5.
- [A9] DZIEDZIC A., GOŁONKA L.J., Thick film sensors, Proc. of 14th ISHM Poland Chapter Conf., Warszawa, 1990, w druku.
- [A10] GOŁONKA L.J., NITSCH K., A. c. conduction in thick film dielectric composites, Thin Solid Films, 76, 1981, p. L25-6.

- [A11] GOLONKA L.J., PAWŁOWSKI L., Ceramic on metal substrates produced by plasma spraying for thick film technology, *Electrocomp. Sci. and Techn.*, 10, 1983, p. 143-50.
- [A12] GOLONKA L.J., Effect of thick film resistor dimension on sheet resistivity, *Int. J. for Hybr. Microel.*, 4, 1981, no. 2, p. 405-7.
- [A13] GOLONKA L.J., LICZNEKSKI B., NOWAKOWSKI T., $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ + glass - new composition for thick film resistors, *Proc. of 3rd Czechosl. Conf. on Microel.*, Bratislava, 1983, p. 74-8.
- [A14] GOLONKA L.J., LICZNEKSKI B., ŁUKASZEWICZ M., NITSCH K., Application of electrical conduction models to ion etched thick film resistors, *Proc. of Vith ISHM Poland Chapter Conf.*, Bystre, 1984, p. 95-102.
- [A15] GOLONKA L.J., LICZNEKSKI B., D.c. electric equivalent circuit analysis of thick film resistors, *Proc. of 29th Int. Sci. Coll.*, Ilmenau, 1984, p. 113-15.
- [A16] GOLONKA L.J., ACHMATOWICZ S., SZYMAŃSKI D., LITWIN-STASZEWSKA E., SUSKI T., High pressure investigation of thick film resistive materials, *Proc. of 13th Yugoslav Conf. on Micr.*, 1985, p. 203-10.
- [A17] GOLONKA L.J., Influence of glass particle size on electrical properties of thick film resistors, *Proc. of 4th Czechosl. Conf. on Microel. and Microsystem*, Bratislava, 1986, p. 46-8.
- [A18] GOLONKA L.J., ŁUKASZEWICZ M., Przewodnictwo elektryczne rezystywnych warstw grubych pocienianych jonowo, *Materiały konf. ELTE'87*, Poznań, 1987, p. 419-21.
- [A19] GOLONKA L.J., ŁUKASZEWICZ M., Electrical conduction of thick film resistors thinned with ion beam, *Mat. Sci.*, XIII, 1987, p. 205-11.
- [A20] GOLONKA L.J., KOZŁOWSKI J., NITSCH K., The influence of the chosen production parameters of thick film resistors on temperature characteristics and stab., *Proc. of XIth ISHM Poland Chapter Conf.*, 1987, p. 53-7.
- [A21] GOLONKA L.J., Glass particle size influence on fundamental characteristics of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ thick film resistors, *Proc. of 16th Yugoslav Conf. on Microel.*, Zagreb, 1988, p. 545-52.
- [A22] GOLONKA L.J., KOZŁOWSKI J., NITSCH K., Accelerated life test of thick film resistors, *Hybrid Circuits*, 1988, no. 16, p. 36-8.
- [A23] GOLONKA L.J., LICZNEKSKI B. W., STORBECK I., Analysis of substrate influence on temperature characteristic of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ thick-film resistors, *Proc. of XII Conf. ISHM Poland Chapter*, Sobieszewo, 1988, p. 55-8.
- [A24] GOLONKA L.J. Investigation of thick film firing process, *Proc. of 17th Yugoslav Conf. on Microel.*, Niš, 1989, p. 883-8.

- [A25] GOLONKA L.J., LICZNERSKI B. W., SEWERYN A., Wpływ składu szkła na naprężenia powstające w rezystorach grubowarstwowych, Materiały konf. ELTE'90, Wrocław, s. 360-2.
- [A26] GOLONKA L.J., LICZNERSKI B. W., Evaluation methods for the examination of thick film resistors, Proc. of 13th Spring Seminar on Electronics Techn., Göd, 1990, p. 111-6.
- [A27] GOLONKA L.J., LICZNERSKI B. W., SEWERYN A., Computer analysis of glass particle size influence on electrical properties of thick film resistors, Proc. of 14th ISHM Poland Chapter Conf., Warszawa, 1990, w druku.
- [A28] GÓRECKA-DRZAZGA A., GOLONKA L.J., PAWŁOWSKI L., FAUCHAIS P., Application of the plasma spraying process to the production of metal-ceramics substrate for hybrid microelectronics, Rev. Int. Hautes Temper. Refract. Fr., 1984, p. 153-65.
- [A29] HOŁODNIK B., GOLONKA L.J., LICZNERSKI B., New air fireable nickel phosphorus inks for thick film resistance temperature sensors, Proc. of Int. Microel. Symp ISHM USA, Philadelphia, 1983, p.542-6.
- [A30] JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA B., NOWAKOWSKI T., GOLONKA L.J., LICZNERSKI B., Resistive properties of $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -glass thick films, Thin Solid Films, 103, 1983, p. 249-52.
- [A31] NITSCH K., DZIEDZIC A., GOLONKA L.J., A. c. measurement of thick-film conductor-insulator system near the percolation threshold, Int. J. of Electronics, 70, 1991, no.3, p. 515-20.
- [A32] NOWAKOWSKI T., GOLONKA L.J., LICZNERSKI B., Kompozycja rezystywna, Patent 129990, 1985.
- [A33] Praca zbiorowa, Raport ITE Pol. Wrocław, Seria SPR 28, 1988.
- [A34] STORBECK I., GOLONKA L.J., LICZNERSKI B.W., SEWERYN A., Glass composition influence on electrical properties of $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ thick-film resistors, Proc. of 13th ISHM Poland Chapter Conf., Szklarska Poręba, 1989, p. 117-22.
- [A35] SZEŁOCH R.F., BRYDAK K., DZIEDZIC A., GOLONKA L.J., Impulsowe badanie trwałości rezystorów grubowarstwowych, Materiały konf. ELTE'87, Poznań, 1987, s. 505-7.
- [A36] SZEŁOCH R.F., BRYDAK K., BOREK R., DZIEDZIC A., GOLONKA L.J., Computer controlled step-stress method for thick film resistive layer testing, Proc. of Conf. RELECTRONIC, Budapest, 1988, p. 606-11.

II. Inne publikacje

- [1] ABE O., TAKETA Y., HARADOME M., Effects of substrate thermal expansion coefficient on the physical and electrical properties of thick film resistors, Thin Solid Films, 162, 1988, p. 7-12.

- [2] ABE O., TAKETA Y., HARADOME M., The effects of various factors on the resistance and TCR of RuO_2 thick film resistors - relation between the electrical properties and particle size of constituents, the physical properties of glass and firing temperature, Active and Passive Elec. Comp., 13, 1988, p. 67-83.
- [3] ACHMATOWICZ S., JAKUBOWSKA M., MARCZAK A., STROJEWSKA H., SZYMAŃSKI D., The influence of occurrence at resistor - conductor interface on thick-film resistors behaviour, Proc. XII ISHM Poland Chapter Conf., Sobieszewo 1988, p. 67-70.
- [4] ADIE G., HOŁODNIK B., PITT K., SEM/EDX analyses of some interactions between thick film resistors and dielectrics, Microelectronics J., 15, 1984, no. 2, p. 38-43.
- [5] AHARONI S.M., Electrical resistivity of a composite of conducting particles in an insulating matrix, J. Appl. Phys., 43, 1972, no. 5, p. 2463-5.
- [6] ALLINGTON T. R., COTE R. E., Characterization of thick film composition on porcelainized steel substrates, Solid State Techn., 1979, no. 1, p. 81-86.
- [7] ANSELL M.P., Conduction processes in thick film resistors Part I, Electr. Sci. and Techn., 3, 1976, p. 131-40.
- [8] ANSELL M.P., Conduction processes in thick film resistors Part II, Electr. Sci. and Techn., 3, 1976, p. 141-51.
- [9] BARNWELL P., Present and future trends in hybrids, Proc. of Internecon, Brighton, England, 1986, p.172-9.
- [10] BERGMAN D.J., IMRY Y., Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material, Phys. Rev. Lett., 39, 1977, p. 1222-25.
- [11] BERNASCONI J., WIESMANN H.J., Effective-medium theories for site disordered resistance networks, Phys. Rev. B, 13, 1976, no. 3, p. 1131-1139.
- [12] BERNASCONI J., SCHNEIDER W.R., WIESMANN H.J., Some rigorous results for random planar conductance networks, Phys. Rev. B, 16, 1977, no. 12, p. 5250-55.
- [13] BEYNE E., ROGGEN J., GOVAERTS R., Thick film resistor model, Proc. 6th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Bournemouth, 1987, p. 403-9.
- [14] BIESTERBOS J.W.M., Structure and d. c. electrical properties of a gold-rhodium glass thick-film system, J. Appl. Phys., 45, 1974, no. 1, p. 153-60.
- [15] BIGGERS J.V., MC KELVY J.R., SCHULZE W.A., Effect of glass-frit size distribution on the microstructure of RuO_2 -based thick-film resistors, J. Amer. Cer. Soc. 65, 1982, no. 1, p. C13-14.

- [16] BLUM J.B., ANZAI K., Aluminum nitride substrates for hybrid micro-electronics applications, *Hybrid Circuit Tech.*, 6, 1989, no. 8, p.7.
- [17] BOBER B., PITT K.E.G., Further studies of the interactions between thick film resistors and dielectric, *Microelectronics J.*, 18, 1987, no. 1, p. 35-48.
- [18] BOBER B., PITT K.E.G., LICZNEKSKI B.W., BOBER Z., The effect of constituent exchange on the conduction mechanisms of thick film resistors on dielectrics, *Mat. Sci.*, XIII, 1987, no. 3-4, p. 193-8.
- [19] BOBER Z., NITSCH K., Automatic measurement of electrical properties of MIM structures, *Proc. 5th and 6th Conf. ISHM Poland Chapter*, 1985, p. 115-123.
- [20] BOBER Z., Automatyzacja pomiarów odpowiedzi materiałów dielektrycznych na pobudzenie skokiem jednostkowym pola elektrycznego, *Praca doktorska, Politechnika Wrocławska*, 1990.
- [21] BOONSTRA A.H., MUTSAERS C.A.H.A., Small values of the temperature coefficient of resistance in lead rhodate thick films ascribed to a compensation mechanism, *Thin Solid Films*, 51, 1978, p. 287-96.
- [22] BOONSTRA A.H., MUTSAERS C.A.H.A., The effect of particle size on the temperature coefficient of resistance of thick film resistors, *Thin Solid Films*, 67, 1980, p. 13-20.
- [23] BOONSTRA A.H., MUTSAERS C.A.H.A., VAN DER KRUIJS F.N.G.R., Thick-film resistors with a small TCR value based on lead rhodate and a barium rhodate as conductive materials, *Bull. Am. Cer. Soc.*, 59, 1980, no. 8, p. 842-3.
- [24] BOUCHARD R.J., U.S. Patent no. 3583931, 1971.
- [25] BOUCHARD R.J., GILLSON J.L., New family of bismuth-precious metal pyrochlores, *Mat. Res. Bull.*, 6, 1971, no. 8, p. 669-79.
- [26] BROWNE E.K., WALTON B., An air firing base metal resistor and conductor system for low cost thick film circuit manufacture, *Electrocomp. Sci. and Technol.*, 8, 1981, p. 61-65.
- [27] BRUGGEMAN D.A.G., Dielektrizitäts konstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen, *Ann. Phys.*, 24, 1935, p. 636-79.
- [28] BUCHANAN R.C., ZUEGEL M.A., Electrical properties of glasses in the system $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *J. Amer. Cer. Soc.*, 51, 1968, no. 1, p. 28-31.
- [29] BUDWEIT M., Noble steel, a substrate for extended application in thick film technology?, *Proc. 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Stresa*, 1985, p. 447-53.
- [30] BUZAN F.E., GRIER J.D., BERTSCH B. E., THORYK H., A thick film base metal resistor and compatible hybrid system, *Electrocomp. Sci. and Technol.*, 5, 1978, p. 15-25.

- [31] CADENHEAD R.L., DECOURSEY D.T., The history of microelectronics, Int. J. for Hybr. Microel., 8, 1985, no. 3, p. 14-30.
- [32] CANALI C., MALAVASI D., MORTEN B., PRUDENZIATI M., TARONI A., Piezoresistive effects in thick-film resistors, J. Appl. Phys., 51, 1980, no. 6, p. 3282-8.
- [33] CARCIA P.F., SUNA A., A comparison of the conduction properties of RuO_2 and pyrochlore thick film resistors, Proc. of 33rd Electronic Comp. Conf., Orlando, 1983, p. 280-3.
- [34] CARCIA P.F., SUNA A., CHILDERS W.D., Electrical conduction and strain sensitivity in RuO_2 thick film resistors, J. Appl. Phys., 54, 1983, no. 10, p. 6002-8.
- [35] CATTANEO A., COCITO M., FORLANI F., PRUDENZIATI M., Influence of the metal migration from screen-and-fired terminations on the electrical characteristics of thick film resistors, Electrocomp. Sci. and Techn., 4, 1977, p. 205-11.
- [36] CATTANEO A., PIROZZI L., MORTEN B., PRUDENZIATI M., Influence of the substrate on the electrical properties of thick-film resistors, Electrocomp. Sci. and Techn., 6, 1980, p. 247-51.
- [37] CATTANEO A., PIROZZI L., MORTEN B., PRUDENZIATI M., Influence of the substrate on the electrical properties of thick-film resistors, IEEE Trans. on CHMT, 3, 1980, no 1, p. 181-6.
- [38] CHEN T.M., COTTLE J. G., Statistical properties of burst noise in thick film resistors, Proc. of Univ./Gov./Ind. Microelectronics Symp., College Station, 1983, p.139-43.
- [39] CHEN T.M., DJEU T. P., LI P. L., Excess noise in nitrogen fired thick film resistors, Int. J. for Hybrid Microel., 5, 1982, no. 2, p. 92-7.
- [40] CHEN T.M., GRIERSON M., RHEE J.G., Trimming patterns for low noise thick film resistors, Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, 1978, p. 238-44.
- [41] CHEN T.M., SU S. F., SMITH D., 1/f noise in Ru-based thick film resistors, Solid State Elec., 25, 1982, p. 821-7.
- [42] CHITALE S. M., Doctors dissertation, Purdue University, 1986.
- [43] CHITALE S., HUANG C., STEIN M., High gauge factor thick film resistors for strain gauges - part I, Hybrid Circuit Tech., 6, 1989, no. 5, p. 45-7.
- [44] CHITALE S., HUANG C., STEIN M., High gauge factor thick film resistors for strain gauges - part II, Hybrid Circuit Tech., 6, 1989, no. 6, p. 45-9.
- [45] CHITALE S. M., VEST R. W., Critical relationships between particle size composition and microstructure in thick film resistors, IEEE Trans. on CHMT, 11, 1988, no. 4, p. 604-10.

- [46] COLEMAN M.V., GURNETT G.E., Proc. 3rd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Avignon, 1981, p. 197-206.
- [47] COLEMAN M.V., Ageing mechanisms and stability in thick film resistors, Proc. 4th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Copenhagen, 1983, p. 20-30.
- [48] COLEMAN M.V., High performance thick film resistors, Invest. Rep., Stand. Telecom. Lab., 1983.
- [49] COLEMAN M.V., Thick film materials, processes and reliability, Proc. of Internepcon, Brighton, 1986, p. 180-9.
- [50] COLLINS F.M., REDMOUNT M.B., Thallium oxide resistive glazes, Proc. 2nd Symp. on Hybr. Microel. ISHM USA, 1967, p. 51-6.
- [51] COTE R.E., PIERCE J.W., Controlling the TCR of thick film resistors, Proc. of 34th Electronic Comp. Conf., 1984, p. 308-13.
- [52] COTTLE J.G., CHEN C.T.M., Computerized analysis of burst noise in thick film resistors, IEEE Trans. on CHMT, 6, 1983, no. 2, p. 163-7.
- [53] COUTTS T.J., Percolation conduction in mixed insulator - conductor system, Thin Solid Films, 38, 1976, no. 3, p. 313-21.
- [54] CYGAN P., Praca magisterska, Politechnika Wrocławska, 1985.
- [55] ČAJKOVSKIJ I. A., Geterogenne tolstoplenočne rezistory, Mikroelektronika, 17, 1988, no. 4, s. 291-304.
- [56] DELL'ACQUA R., Non-conventional applications of thick film technology, Hybrid Circuits, 12, 1987, p. 11-21.
- [57] DIMMICH R., WARKUSZ F., Electrical conductivity of thin wires, Active and Pass. Elec. Comp., 12, 1986, p. 103-9.
- [58] DJIPOOV N., RAHNEV P., PHILIPOV P., Polycrystal aluminum-nitride material for thermoconductive substrates, Proc. 17th Yugoslav Conf. on Microel. Niš, 1989, p. 909-12.
- [59] DONOHUE P.C., HORMADALY J., NEEDES C.R.S., HOROWITZ S.J., KNAAK J.F., Nitrogen - fireable resistors: emerging technology for thick film hybrids, IEEE Trans on CHMT, 12, 1987, no. 4, p.537-44.
- [60] DONOHUE P.C., HORMADALY J., NEEDES C.R.S., HOROWITZ S.J., KNAAK J.F., Nitrogen - fireable resistors: emerging technology for thick film hybrids - part 1, Hybr. Circuits Techn., 1988, p. 11-4.
- [61] DONOHUE P.C., HORMADALY J., NEEDES C.R.S., HOROWITZ S.J., KNAAK J.F., Nitrogen - fireable resistors: emerging technology for thick film hybrids - part 2, Hybr. Circuits Techn., 1988, p. 39-43.
- [62] DRAPELLA A., Prediction of the reliability of the hybrid IC on the ground of accelerated test results and a new accomplishment of the "sudden death" testing idea, Proc. of 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Stresa, 1985, p. 91-7.
- [63] DZIEDZIC A., Badanie struktury i elektrycznych własności rezystyw-

- nych warstw grubych IrO_2 /szkliwo oraz $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ /szkliwo, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1986.
- [64] DZIEDZIC A., IrO_2 - based thick film resistors: manufacturing conditions and percolation, *Mat. Sci.*, 13, 1987, no. 1-2, p. 199-204.
 - [65] DZIEDZIC A., Thick film resistors with IrO_2 and $\text{CaIr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ - the examples of chemically reactive and unreactive systems, *Microel. J.*, 19, 1988, no. 6, p. 24-42.
 - [66] EFROS A.L., SHKLOWSKII B.I., Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-nonmetal transition threshold, *Physica Status Solidi (b)*, 76, 1976, p. 475-85.
 - [67] EWEN P.J.S., ROBERTSON J.M., A percolation model of conduction in segregated systems of metallic and insulating materials: applications to thick film resistors, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 14, 1981, p. 2253-68.
 - [68] FEIL M., Experience with AlN substrate, *Hybrid Circuits*, 1989, no. 18, p. 29-34.
 - [69] FITT J., A. c. equivalent circuit of thick-film resistive layer and its application, *Proc. of 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Stresa*, 1985, p. 317-23.
 - [70] FLATTERY D.K., Rapid binder removal from thick film compositions, *Hybrid Circuit Techn.*, 3, 1986, no. 1, p. 19-24.
 - [71] FORLANI F., PRUDENZIATI M., Electrical conduction by percolation in thick film resistors, *Electrocomp. Sci. and Technol.*, 3, 1976, p. 77-83.
 - [72] FORREST J.S., Elec. properties of semiconducting ceramic glazes, *J. Sci. Instruments*, 24, 1947, no. 8, p. 211-17.
 - [73] FU S.L., LIANG J.M., SHIRAMATSU T., WU T.S., Effects of glass modifiers on the electrical properties of thallium oxide thick film resistors, *Mat. Res. Bull.*, 12, 1977, p. 569-76.
 - [74] FU S.L., LIANG M. S., SHIRAMATSU T., WU T.S., Electrical properties of high structure carbon black/resin thick film resistors, *Proc. 29 th Electronic Comp. Conf., Cherry Hill*, 1979, p. 286-9.
 - [75] FU S.L., LIN G.C., Effects of dopants on the sheet resistivity of cadmium thick film resistors, *Proc. Int. Microel. Symp. ISHM USA, Los Angeles*, 1979, p. 263-6.
 - [76] FU S.L., LIANG M.S., SHIRAMATSU T., WU T.S., Studies on the percentage variation of resistance of polymer thick film (PTF) resistors, *Electrocomp. Sci. and Technol.*, 9, 1981, p. 25-9.
 - [77] GĄSIOROWSKI Z., TYRLIK S., MAJEWSKI J., Wytwarzanie rutenianów bizmutu i ołowiu - materiałów elektronicznych, *Prace ITME, zesz. 29*, 1989, s. 1-33.

- [78] GRANQVIST C.G., HUNDEVI O., Conductivity of inhomogeneous materials: Effective medium theory with dipole-dipole interaction, *Phys. Rev. B*, 18, 1978, p. 1554-61.
- [79] GREKILA R.B., TIEN T.Y., Conductivity discontinuity in a two-phase system, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 1965, no. 1, p. 22-5.
- [80] GURLAND J., An estimate of contact and continuity of dispersions in opaque samples, *Trans. Metall. Soc. AIME*, 236, 1966, no.5, p. 642-6.
- [81] HAIN J.A., High voltage stable resistors on multilayer dielectric *Solid State Techn.*, 1979, p. 102-6.
- [82] HALDER N.C., Electron tunneling and hopping possibilities in RuO_2 thick films, *Electrocomp. Sci. and Techn.*, 11, 1983, p. 21-34.
- [83] HALDER N.C., SNYDER R.J., Measurement of the tunneling and hopping parameters in RuO_2 thick films, *Electr. Sci. and Tech.*, 11, 1984, p. 123-136.
- [84] HALDER N.C., Electronic conduction and tunneling in Ta-oxide and Sn-oxide thick films, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 100, 1987, p. 559-65.
- [85] HANKEY D.L., FISHER C.K., Development of a novel resistor system for nitrogen firing applications, *Proc. of 34th Electr. Comp. Conf.*, 1984, p. 336-42.
- [86] HANKEY D.L., GOLDMAN J.A., MORAN P.J., Structure/property relationships in experimental thick-film interfaces, *Solid State Techn.*, 1984, p. 268-73.
- [87] HARPER C.A., *Handbook of thick film hybrid microelectronics*, McGraw Hill Book Co., New York 1974.
- [88] HASSE L., SPIRALSKI L., *Szумы elementów i układów elektronicznych*, WNT, Warszawa 1981.
- [89] HILL R.M., Electrical transport in thick film resistors, *Proc. 2nd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Ghent*, 1979, p. 95-104.
- [90] HIMMEL R.P., High voltage sensitivity of a new generation of thick film resistor materials, *Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Orlando*, 1975, p. 273-8.
- [91] HOFFMAN L.C., An overview of thick film hybrid materials, *Bull. Am. Cer. Soc.*, 63, 1984, p. 572-6.
- [92] HOLM R., *Electric contacts*, Springer Verlag, 1958.
- [93] HOŁODNIK B., Wytwarzanie i badanie własności termorezystywnych warstw grubych na bazie NiP, *Praca doktorska*, Politechnika Wrocławska, 1982.
- [94] HROVAT M., JAN F., KOLAR D., The interaction between thick film conductors and low ohmic resistors, *Hybr. Circ.*, 10, 1986, p. 14-5.
- [95] HROVAT M., BELAVI D., Thick film multilayer circuits with "buried" resistors - resistors under multilayer dielectric, *Proc. of 6th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Bournemouth*, 1987, p. 305-12.

- [96] HROVAT M., KOLAR D., Interactions of some thick-film components with alumina substrates, *J. of Mat. Sci. Lett.*, 8, 1989, p. 961-2.
- [97] HUANG C., GELB A.S., STEIN S.J., Thick film resistor characteristics under severe voltage stress, *Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Baltimore, 1977*, p. 65-71.
- [98] HUANG C.Y.D., KELLY J.M., STEIN S.J., Polymer thick film materials, *Proc. of 3rd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Avignon, 1981*, p. 207-18.
- [99] HULKONEN R., JÄRVINEN E., SORTTI V., Experience about polymer thick film technology, *Proc. of 3rd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Avignon, 1981*, p. 219- 227.
- [100] INOKUMA T., TAKETA Y., HARADOME M., The microstructure of RuO_2 thick film resistors and the influence of glass particle size on their electrical properties, *IEEE Trans. on CHMT*, 7, 1984, no. 2, p. 166-75.
- [101] INOKUMA T., TAKETA Y., HARADOME M., Conductive and insulative particle size effects on the electrical properties of RuO_2 thick-film resistors, *IEEE Trans on CHMT*, 8, 1985, no. 3, p. 372-3.
- [102] INOKUMA T., TAKETA Y., HARADOME M., Preparation and properties of a new thick film system, *Active and Passive Elec. Comp.*, 12, 1986, p. 119-26.
- [103] INOKUMA T., TAKETA Y., Control of electrical properties of RuO_2 thick film resistors, *Active and Passive Electr. Comp.*, 12, 1987, no. 3, p. 155-66.
- [104] INOKUMA T., TAKETA Y., HARADOME M., The relationship between the electrical properties of thick film resistors and the thermal expansion coefficient of the substrates, *Active and Passive Elec. Comp.*, 12, 1987, p. 251-7.
- [105] IWASE N., ANZAI K., SHINOZAK K., HIRAO O., THANH T.D., SUGIURA Y., Thick film and direct bond copper forming technologies for aluminum nitride substrate, *IEEE Trans. on CHMT*, 8, 1985, no. 2, p. 253-8.
- [106] IWASE N., ANZAI K., SHINOZAKI K., Aluminum nitride substrates having high thermal conductivity, *Solid State Techn.*, 29, 1986, no. 10, p. 135-8.
- [107] JACOBONI C., PRUDENZIATI M., RIZZI A., A simulative approach of electron conduction in thick-film resistors, *Proc of 3rd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Avignon, 1981*, p. 11-8.
- [108] JAIN Y.K., PANDEY H.C., BHATNAGAR S.K., KHOKLE W.S., On refiring of via-terminating-resistor (VTR) structure, *Proc. of 7th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Hamburg, 1989*.

- [109] de JEU W. H., GEUSKENS R. W. J., PIKE G. E., Conduction mechanisms and $1/f$ noise in thick film resistors with $Pb_3Rh_7O_{15}$ and $Pb_2Ru_2O_7$, J. Appl. Phys., 52, 1981, no. 6, p. 4128-34.
- [110] JOSHI B., PITT K. E. G., WINSTER A. E., The properties of thick film resistors on dielectrics, Microel. J., 13, 1982, no.5, p. 4-11.
- [111] Katalogi firm Du Pont, Engelhard, Cermalloy, Plessey, ERA Technology.
- [112] Katalog firmy Electro-Science Labs. Inc. USA.
- [113] Katalog, Porcelain enameled metal substrates, Eric Ceramics Arts Co, USA.
- [114] KELLY J. M., HUANG C. Y. D., STEIN S. J., Low cost resin-based thick film materials, Int. J. for Hybrid Microel., 4, 1981, p 84-85.
- [115] KIRBY P. L., OWENS A., Residual stress in thick films, Proc. of 4th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Copenhagen, 1983, p. 31-7.
- [116] KIRKPATRICK S., Classical transport in disordered media: scalling and effective-medium theories, Phys. Rev. Lett., 27, 1971, no. 25, p. 1722-5.
- [117] KIRKPATRICK S., Percolation and conduction, Rev. of Modern Physics, 45, 1973, no. 4, p. 574-88.
- [118] KIRKPATRICK S., The geometry of the percolation threshold, AIP Conf. Proc., Columbus, 40, 1978, p. 99-117.
- [119] KOZŁOWSKI J.M., TAŃCULA M., The influence of electrical pulses on thick film Du Pont 1421 Birox resistors, Electrocomp. Sci. and Technol., 9, 1982, no. 3, p. 185-9.
- [120] KOZŁOWSKI J.M., Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, 1983.
- [121] KOZŁOWSKI J. M., The influence of microcracks on the temperature dependence of resistance in ruthenium based thick film resistors, Hybrid Circuits, 1984, no. 4, p. 10-14.
- [122] KOZŁOWSKI J., DZIEDZIC A., NITSCH K., SZEŁOCH R. F., Thick-film resistor as a heater, Hybrid Circuits, 1987, no. 2, p. 46-8.
- [123] KOZŁOWSKI J., PITT K. E. G., RAHNEV P., SPEARS C. J., The structure and composition of blended thick film resistors, Proc. 13th ISHM Poland Chapter Conf., Szklarska Poręba, 1989, w druku.
- [124] KOZŁOWSKI J., PITT K. E. G., Model zmian rezystywności powstałych w wyniku spiekania się cząstek RuO_2 w czasie wypalania rezystorów grubowarstwowych, Materiały Konf. ELTE'90, Wrocław, 1990, w druku.
- [125] KOLEK A., KUSY A., Szum $1/f$ w rezystorowych sieciach przypadkowych, X Krajowa Konf. Teoria Obwodów i Układy Elektr., Gdańsk, 1987, s. 321-6.

- [126] KUBOVY A., STEFAN O., Frequency dependence of the a. c. conductivity of resistive thick films, *Thin Solid Films*, 135, 1986, no. 1, p. L9-L12.
- [127] KUBOVY A., STEFAN O., Remark about the impedance Cole-Cole diagrams of thick-film resistors, *Czechoslovak J. of Phys.*, B36, 1986, p. 659-62.
- [128] KUBOVY A., HAVLAS I., The effect of firing temperature on the properties of model thick-film resistors, *Silikáty*, 32, 1988, p. 109-23.
- [129] KUBOVY A., The effect of firing temperature on the properties of model thick-film resistors, *Silikáty*, 32, 1988, p. 289-303.
- [130] KUO C. Y., BLANK H. G., The effects of resistor geometry on current noise in thick film resistors, *Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Rosmont*, 1968, p. 153-60.
- [131] KURIHARA Y., ENDOH T., YAMADA K., The influence of moisture on surface properties and insulation characteristics of AlN substrates, *IEEE Trans. on CHMT*, 12, 1989, no. 3, p. 330-4.
- [132] KUROKAWA Y., UTSUMI K., TAKAMIZA H., KAMATA T., NOGUCHI S., AlN substrates with high thermal conductivity, *IEEE Trans. on CHMT*, 8, 1985, no. 2, p. 247-52.
- [133] KUROMITSU Y., YOSHIDA H., MORINAGA K., Surface treatment of AlN substrate, *Proc. of 7th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Hamburg*, 1989.
- [134] KUSY A., On the structure and conduction mechanism of thick resistive films, *Thin Solid Films*, 37, 1976, p. 281-302.
- [135] KUSY A., Chains of conducting particles that determine the resistivity of thick resistive films, *Thin Solid Films*, 43, 1977, p. 243-50.
- [136] KUSY A., Szumy 1/f warstw rutenianowych, *Arch. Elektrotech.* XXVII, 1978, s.49-62.
- [137] KUSY A., Struktura, mechanizm przewodnictwa oraz szumy typu 1/f rezystywnych warstw grubych, *Politechnika Rzeszowska* 1979.
- [138] KUSY A., SZPYTMA A., On 1/f noise in RuO₂-based thick resistive films, *Solid State Electr.*, 29, 1986, no. 6, p. 657-65.
- [139] KUSY A., An equivalent network for resistance and temperature coefficient of resistance versus temperature and composition of thick resistive films, *J. Appl. Phys.*, 62, 1987 no. 4, p. 1324-34.
- [140] KUSY A., LISTKIEWICZ, Percolation network for thick resistive films, *Solid State Electr.*, 31, 1988, no. 5, p. 821-30.
- [141] KUSY R. P., TURNER D. T., Electrical resistivity of a polymeric insulator containing segregated metallic particles, *Nature Phys. Sci.*, 229, 1971, no. 2, p. 58-9.

- [142] KUŽEL R., BROUKAL J., Preparation and properties of thick film resistors containing cadmium glasses and cadmium oxide, Proc. of 2nd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Ghent, 1979, p. 263-70.
- [143] KUŽEL R., BROUKAL J., Enameled substrates for printed circuits, Proc. of 3rd Europ. Hybr. Micr. Conf. ISHM, Avignon, 1981, p. 365-72.
- [144] KUŽEL R., BROUKAL J., Resistor screen printed on ceramic-coated steel substrates, IEEE Trans. on CHMT, 4, 1981, no. 3, p. 235-9.
- [145] KUŽEL R., BROUKAL J., Cadmium oxide thick film resistors, IEEE Trans. on CHMT, 4, 1981, no. 3, p. 239-44.
- [146] KUŽEL R., BROUKAL J., KINDL D., X-ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO₂, IEEE Trans. on CHMT, 4, 1981, no. 3, p. 245-9.
- [147] LAI Y. N., CHANG J. J., The influence of air abrasive trimming on the current noise of thick film resistors, Electrocomp. Sci. and Techn., 9, 1981, p. 15-8.
- [148] LANDAUER R., The electrical resistance of binary metallic mixtures, J. Appl. Phys., 23, 1952, no. 7, p. 779-84.
- [149] LEE J., VEST R. W., Firing studies with a model thick film resistor system, IEEE Trans. on CHMT, 6, 1983, no. 4, p. 430-5.
- [150] LEPPÄVUORI S., PIENIMAA S., MUILU M., Preparation of polymer thick film pastes, Proc. of 4th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Copenhagen, 1983, p. 275-82.
- [151] LEVEN S. S., Proper optimization of the thick film process for TCR and sheet resistivity, Proc. of 32nd Electronic Comp. Conf., San Diego, 1982, p. 493-505.
- [152] LEVINSON L. M., Electronic ceramics - properties, devices and applications, Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
- [153] LICZNERSKI B. W., An a. c. equivalent circuit for thin discontinuous metal films, Thin Solid Films, 55, 1978, p. 362-74.
- [154] LICZNERSKI B. W., Conduction - mechanisms' identification in thick-film resistors, Proc. of 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Stresa, 1985, p. 389-98.
- [155] LICZNERSKI B.W., Conduction mechanisms in thick-film resistors, Proc. of 7th and 8th ISHM Poland Chapter Conf., 1986, p. 4-17.
- [156] LICZNERSKI B. W., Percolation in cermets, Mat. Sci., XIII, 1987, no. 3-4, p. 179-91.
- [157] LICZNERSKI B. W., Zastosowanie teorii perkolacji w inżynierii materiałów elektronicznych, Materiały konf. ELTE'87, Poznań, s.366-7.
- [158] LICZNERSKI B. W., PAGNIA H., SOTNIK N., Conductivity model of

- cermets treated as critical percolative systems, *Phys. Stat. Sol.* (a), 104, 1987, p. 891-902.
- [159] LICZNEKSKI B. W., PITT K. E. G., SEWERYN A., Analysis of strain - induced properties of thick-film resistors on dielectrics, *Proc. of 13th ISHM Poland Chapter Conf., Szklarska Poręba 1989*, p 107-10.
 - [160] LICZNEKSKI B. W., Cermets - their physical properties and applications, *Int. J. of Electronics*, 69, no. 1, 1990, p. 79-86.
 - [161] LISTKIEWICZ E., KUSY A., Computer simulation of thick resistive films as two-component percolation systems: segregation of the conducting component, *Thin Solid Films*, 130, 1985, p. 1-15.
 - [162] LOEB B., 1988 hybrid circuit market still slated for increase, *Hybrid Circuit Techn.*, 1988, p. 8-9.
 - [163] LOUGHRAN J. A., SIGSBEE R. A., Termination anomalies in thick film resistors, *Proc. of Int. Hybr. Microel. Symp. USA, 1969*, p. 271-80.
 - [164] LOVATI G., BELLARDO A., Performances of thick film resistors with reduced dimensions, *Proc. of 4th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Copenhagen, 1983*, p. 497-504.
 - [165] LYMAN J., Thick and thin film battle for growing hybrid market, *Electronics*, 7, 1986, p. 88-92.
 - [166] MALLIARIS, A., TURNER D. T., Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders, *J. Appl. Phys.*, 42, 1971, no. 2, p. 614-8.
 - [167] MASOERO A., RIETTO A. M., PRUDENZATI M., MORTEN B., Flicker noise in thick-film (cermet) resistors: The effects of the firing temperature, *Conf. Noise in Phys. Systems and 1/f Noise, 1985*, p.327-30.
 - [168] MAXWELL J.C., A treatise on electricity and magnetism, Oxford, Clarendon, 2nd edn. , 1881, p. 398.
 - [169] MILLER L. F., Thick film technology and chip joining, Gordon and Breach, Sci. Publishers Inc., New York, 1972.
 - [170] MOROZ J. A., SHEVCOVA N. A., VOLKOV V. I., KRIVOBOK V. I., Chemical interaction in lead ruthenate resistors with tungsten oxide as modifier, *Izv. Akad. Nauk USSR- Ne. Mater.*, 20, 1984, p. 868-9.
 - [171] MORTEN B., PIROZZI L., PRUDENZATI M., TARONI A., Strain sensitivity in film and cermet resistors: measured and physical quantities, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 12, 1979, p. L51-L54.
 - [172] MORTEN B., PRUDENZATI M., TARONI A., Metal migration from terminations in thick-film resistors, *Int. J. for Hybr. Microel.*, 4, 1981, no. 2, p. 341-6.
 - [173] MORTEN B., PRUDENZATI M., TARONI A., Thick-film technology and sensors, *Sensors and Actuators*, 4, 1983, p. 237-45.

- [174] NAGUIB H. M., The characterization of thick film resistors terminated with Pd/Ag conductors of various compositions, Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Baltimore, 1977, p. 48-59.
- [175] NAKADA Y., SCHOCK T. L., Reliability study of a high - precision thick film resistor network, IEEE Trans. on PHP, 13, 1977, no. 3, p. 229-34.
- [176] NORDSTROM T. V., HILLS C. R., Microstructural studies of thick film resistors using transmission electron microscopy, Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Los Angeles, 1979, p. 40-5.
- [177] NORELL A., GRIERSON M., CHEN T.M., Characterization of burst noise in thick film resistors, Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA, Los Angeles, 1979, p. 14-8.
- [178] NORTON M. G., Characterisation of aluminium nitride ceramic substrates, Hybrid Circuits, 1989, no. 20, p. 18-20.
- [179] NOVOTNY J., Thick film circuits: Present state and future development, Electrocomp. Sci. and Technol., 9, 1981, p. 131-7.
- [180] NOWAK S., LUŚNIAK-WÓJCICKA D., CIEŻ M., Układy mikroelektroniczne grubowarstwowe, WNT, Warszawa 1977.
- [181] NOWAK S., Rezystory warstwowe problemy optymalizacji konstrukcji i technologii ze względu na stabilność cech elektrycznych, Zeszyty Naukowe AGH, Kraków, 1986, nr 40.
- [182] NOWAK S., LUSNIAK-WOJCICKA D., Influence of the substrates on the temperature resistance coefficient of thick film resistor composition, ISHM Poland Chapter Conference, Kraków 1982.
- [183] NYIKOS L., PAJKOSSY T., Fractal dimension and fractional power frequency dependent impedance of blocking electrodes, Electroch. Acta, 40, 1985, no. 11, p. 1533-40.
- [184] OTTAVI H., CLERC J., GIRAUD G., ROUSSENQ J., GUYON E., MITESCU C. D., Electrical conductivity of a mixture of conducting and insulating spheres: an application of some percolation concepts, J. Phys. C: Solid State Phys., 11, 1978, no. 7, p. 1311-28.
- [185] PALANISAMY P., SARMA D. H. R., VEST R. W., Liquid - phase sintering in thick-film resistor processing, J. of Amer. Cer. Soc., 68, no. 8, 1985, p. C215-C216.
- [186] PASZCZYŃSKI S., Wpływ wybranych czynników technologicznych na właściwości warstw grubych z rutenianu bizmutu, Praca doktorska, Politechnika Warszawska, 1978.
- [187] PASZCZYŃSKI S., On possibilities of synthesis of a useful model of thick film components, Active and Passive Elec. Comp., 12, 1985, p. 71-89.
- [188] PASZCZYŃSKI S., PUERS B., SANSEN W., Some new constructions of force (pressure) sensors based on piezoresistive effects in thick

- film resistors, Proc. of 4th Czechosl. Conf. on Microel. and Microsystems, Bratislava, 1986, p. 143-50.
- [189] PASZCZYŃSKI S., Switching and other phenomena in model contacts simulating thick film resistor microstructure, Mat. Sci., XIII, 1987, no. 3-4, p. 119-29.
 - [190] PASZCZYŃSKI S., WRONA A., State of thermal stresses in thick film resistors and its importance, Proc. of 16th Yugoslav. Conf. on Microel., Zagreb, 1988, p. 553-60.
 - [191] PASZCZYŃSKI S., Element grubowarstwowy jako czujnik, Politechnika Rzeszowska 1989.
 - [192] PELLEGRINI B., SALETTI R., TERRENI P., PRUDENZIATI M., $1/f^{\gamma}$ noise in thick-film resistors as an effect of tunnel and thermally activated emissions from measures versus frequency and temperature, Phys. Rev. B, 27, 1983, no. 2, p. 1233-43.
 - [193] PEŠIĆ L., A review of thick film glaze resistors, Proc. of 16th Yugoslav Conf. on Microel. MIEL'88, Zagreb, 1988, p. U93-U113.
 - [194] PEŠIĆ L., Ubrzano starenje debeloslojnih otpornika na visokoj temperaturi, Rap. μ E-135, Pupin Institute, 1989, p. 1-19.
 - [195] PIERCE J. W., KUTY D. W., LARRY J. R., The chemistry and stability of ruthenium based resistors, Solid State Techn., 1982, p 85-93.
 - [196] PIKE G. E., Conductivity of thick film (cermet) resistors as a function of metallic particle volume fraction, Proc. of 1st Conf. on the Electrical Transport and Opt. Prop. of Inhomog. Media, Columbus 1977, AIP 1978, p. 366-71.
 - [197] PIKE G. E., SEAGER C. H., Electrical properties and conduction mechanisms of Ru - based thick-film (cermet) resistors, J. Appl. Phys., 48, 1977, no. 12, p. 5152-69.
 - [198] PITT K. E. G., KOZŁOWSKI J., Resistance and TCR changes in thick film resistors during the firing process, Proc. 17th Yugoslav. Conf. on Microel., Niš, 1989, p. 877-82.
 - [199] PITT K. E. G., KOZŁOWSKI J., Resistance and TCR changes in thick film resistors during firing, Proc. Microtech'89, 1989.
 - [200] POLIŃSKI P. W., Stability of thick film resistors under high electromagnetic stress, Solid State Techn., 1973, p. 31-35, 58.
 - [201] PRUDENZIATI M., CATTANEO A., Thermoelectric power in thick film resistors, Electrocomp. Sci. and Techn., 3, 1976, p. 181-3.
 - [202] PRUDENZIATI M., Conduction mechanisms in thick-film resistors, Proc. of 3rd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Avignon, 1981, p 1-10.
 - [203] PRUDENZIATI M., MORTEN B., MASOERO A., Excess noise and refiring

- processes in thick-film resistors, J. Phys. D: Appl. Phys., 14, 1981, p. 1355-62.
- [204] PRUDENZIATI M., MORTEN B., MARTINI C., BISIO G., High frequency response and conduction mechanism in thick film (cermet) resistors, Recent Dev. in Condensed Matter Phys., v. 2, Plenum Publ. Corp., 1981.
 - [205] PRUDENZIATI M., MORTEN B., TARONI A., Characterization of thick-film resistor strain gauges on enamel substrates, Sensor and Actuators, 2, 1981/82, p. 17-27.
 - [206] PRUDENZIATI M., MORTEN B., MASOERO A., Temperature dependence of 1/f noise in thick-film resistors, Proc. of 6th Int. Conf. on Noise in Phys. Syst., Gaithersburg, Maryland, 1981, p. 202-5.
 - [207] PRUDENZIATI M., MORTEN B., TARONI A., Structure and electrical properties of a Ta based Cu compatible resistive system, Int. J. of Hybr. Microel. 5, 1982, no. 2, p. 98-102.
 - [208] PRUDENZIATI M., RIZZI A., DAVOLI P., MATTEI A., Tunneling in thick-film (cermet) resistors and the minimum of resistance, Il Nuovo Cimento, 2D, 1983, no. 3, p. 697-710.
 - [209] PRUDENZIATI M., MORTEN B., BRIGATTI M.F., Evolution of the microstructure and performance of Pd/Ag - based thick film conductors, Active and Passive Elec. Comp., 12, 1985, p. 41-57.
 - [210] PRUDENZIATI M., MORTEN B., Thick-film sensors: an overview, Sensors and Actuators, 10, 1986, p. 65-82.
 - [211] PRUDENZIATI M., MORTEN B., MORO L., OLUMEKOR L., TOMBESI A., Interactions between thick-film resistors and terminations: the role of bismuth, J. Phys. D: Appl. Phys., 19, 1986, p. 275-82.
 - [212] PRUDENZIATI M., MORTEN B., CILLONI F., RUFFI G., SACCHI M., Interactions between alumina and high lead glasses for hybrid components, J. Appl. Phys., 65, 1989, no. 1, p. 146-53.
 - [213] PRUDENZIATI M., MORTEN B., CILLONI F., RUFFI G., Very high strain sensitivity in thick film resistors: real and false super gauge factors, Sensors and Actuators, 19, 1989, p. 401-14.
 - [214] PRUDENZIATI M., MORTEN B., RUFFI G., ARGENTINO E., IACHETTI C., Size effect due to silver diffusion in RuO_2 - based resistors, Proc. of 7th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Hamburg, 1989.
 - [215] PUKAITE C. J., US Patent no. 389499, 1975.
 - [216] RAMMAL R., Flicker noise near the percolation threshold, J. Phys. Lett., 46, 1985, no. 4, L29-36.
 - [217] RAPPELI J., TOPPI J., VÄISÄNEN A., Thick film resistors with reduced dimensions, Proc. of 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Stresa, 1985, p. 296-301.

- [218] RAVI S. C., Stability and performance characterization of thick-film microresistors, *Active and Passive Comp.*, 12, 1987, p. 231-7.
- [219] REHAK B., Praca doktorska, University of Chemical Technology, Pardubice 1984.
- [220] RYDEN W. D., LAWSON A. W., SARTAIN C. C., Temperature dependence of the resistivity of RuO_2 and IrO_2 , *Phys. Lett.*, 26A, 1968, no. 5, p. 209-10.
- [221] RYDEN W. D., LAWSON A. W., SARTAIN C. C., Electrical transport properties of IrO_2 and RuO_2 , *Phys. Rev. B*, 1, 1970, no. 4, p. 1494-500.
- [222] RZĄSA B., POTENCKI J., The properties of thick film resistors fabricated on various dielectric layers, *Hybrid Circuits*, 1984, no. 5, p. 25-8.
- [223] SCHABACKER R. B., Porcelain enameled substrates for hybrid circuits and printed circuits, *Proc. of 2nd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Ghent*, 1979, p. 539-54.
- [224] SCHAFFER C., SERGENT J., The effect of particle size distribution on the electrical properties of RuO_2 thick film resistors, *Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA*, 1977, p. 60-64.
- [225] SEAGER C.H., PIKE G.E., Electric field induced changes in thick film resistors, *Proc. of Int. Microel. Symp. ISHM USA*, 1976, p. 1-8.
- [226] SERGENT J.E., Thick film hybrid microcircuits, *Ind. and Sci. Conf Manag.*, Chicago, 1975.
- [227] SETTY M.S., SHINDE R.F., Effect of V_2O_5 dopant on the electrical conductivity of RuO_2 thick film resistors, *Active and Passive Elec. Comp.*, 12, 1986, p. 111-17.
- [228] SHAH J.S., BERRIN L., Mechanism and control of post trim drift of laser trimmed thick film resistors, *IEEE Trans. on CHMT*, 1, 1978, p. 130-5.
- [229] SHAH J.S., HAHN W.C., Material characterization of thick-film resistor pastes, *IEEE Trans. on CHMT*, 1, 1978, p. 383-92.
- [230] SHAH J.S., Strain sensitivity of thick-film resistors, *IEEE Trans. on CHMT*, 3, 1980, no. 4, p. 554-64.
- [231] SHKLOVSKII B.I., Theory of $1/f$ noise for hopping conduction, *Sol. St. Comm.*, 33, 1980, no. 3, p. 273-76.
- [232] SINNADURAI N., WILSON K.J., The aging behavior of commercial thick-film resistors, *IEEE Trans. on CHMT*, 5, 1982, no. 3, p. 308-17.
- [233] SKULNIK D., Metal diffusion between conductors and ruthenium oxide resistors, *Proc. of Int. Hybr. Microel. Symp. ISHM USA*, 1970, p. 7.7.1-7.7.8.

- [234] SLEIGHT A.W., BOUCHARD R.J., Precious metal pyrochlores, Solid State Chem., 1972, p. 227-32.
- [235] SMILAUER P., Teorie perkolace, Ceskoslovensky casopis pro fiziku A, 36, 1986, p. 220-48.
- [236] SMITH D. P.H., ANDERSON J.C., Electrical conduction in thick film paste resistors, Thin Solid Films, 71, 1980, p.79-89.
- [237] SMITH D.P.H., ANDERSON J.C., Theory of electrical conduction in particulate system, Phil. Mag. B, 43, 1981, no. 5, p. 797-810.
- [238] SMITH D.P.H., ANDERSON J.C., Electrical conduction in particulate thick films, Phil. Mag. B, 43, 1981, no. 5, p. 811-28.
- [239] STAUFFER D., Scalling theory of percolation clusters, Phys. Rep., 54, 1979, no. 1, p. 1-74.
- [240] STECHER G., Thick film resistors not only on ceramics: how to obtain suitable layout parameters, Hybrid Circuits, 1988, no. 17, p. 24-7.
- [241] STEIN S.J., HUANG C., GELB A.S., A high voltage performance thick film resistor system, Electrocomp. Sci. and Techn., 4, 1977, p. 95-104.
- [242] STEIN S.J., HUANG C., GELB A.S., Comparison of enameled steel substrate properties for thick film use, Proc. of 2nd Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM, Ghent, 1979, p. 525-37.
- [243] STEVENS E.H., GILBERT D.A., RINGO J.A., High voltage damage and low-frquency noise in thick-film resistors, IEEE Trans. on PHP, 12, 1976, p. 351-6.
- [244] STORBECK I., WOLF M., JAENICKE-RÖSSLER K., Zum einfluss des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrates auf Flächenwiderstand und Temperaturkoeffizienten von Dickschichtwiderständen, Hermsdorfer Techn. Mitt., 64, 1984, s. 2036-9.
- [245] STORBECK I., Beitrag zum verständnis des Leitungsmechanisms in Dickschichtwiderständen, Dissertation B, TU Dresden, 1984.
- [246] SZYMAŃSKI D., SZCZYTKO B., Metody pomiaru parametrów aplikacyjnych past i warstw grubych, cz. I, Prace ITME, 1982, zesz. 4, 1982, s. 1-67.
- [247] SZYMAŃSKI D., SZCZYTKO B., Metody pomiaru parametrów aplikacyjnych past i warstw grubych, cz. II, Prace ITME, 1982, zesz. 5, 1982, s. 1-44.
- [248] SZYMAŃSKI D., ACHMATOWICZ S., BEKISZ J., SZCZYTKO B., Modelowanie temperaturowych zmian rezystancji warstw metodą wprowadzania naprężeń mechanicznych, Elektronika, 1984, nr 5, s. 19-22.
- [249] TAIT R., A paste manufacturer's view of the hybrid industry, Microel. Rel., 21, 1981, no. 6, p. 801-11.

- [250] TAITL I., Thermal expansion and laser trim stability of ruthenium based thick film resistors on alumina and on multilayer dielectric, *Hybrid Circuits*, 1, 1982, 1, p.24-7.
- [251] TAKEUCHI M., Electrical properties of Cu_2O -CuO-glass thick films, *Thin Solid Films*, 103, 1983, p. L55-L57.
- [252] THORBJORNSEN A.P., DVORACK M.A., RIAD A., Correlation between thick-film resistance values, *IEEE Trans. on PHP*, 13, 1977, no. 2, p. 138-43.
- [253] THUST H., Dickschichtwiderstände mit verbessertem Frequenzverhalten, *Nachrichtentechnik-Elektronik*, 29, 1979, H. 3, s. 109-12.
- [254] THUST H., Höchsthäufigenzeigenschaften von Dickschichtmaterialien, *Nachrichtentechnik-Elektronik*, 37, 1987, s. 178-80.
- [255] TOPFER M.L., Thick-film microelectronics, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1971.
- [256] ULRICH D.R., Thick film materials and techniques, *Electr. Pack. and Prod.*, 14, 1974, no. 7, p. 276-85.
- [257] VAN LOAN R.R., Conductive ternary oxides of ruthenium and their use in thick film resistor glazes, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 51, 1972, no. 3, p. 231-3, 242.
- [258] VEST R.W., Conduction mechanisms in thick film microcircuits, *Final Tech. Rep.*, Purdue Univ., 1975.
- [259] VEST R.W., The effect of substrate composition on thick film circuit reliability, *Final Tech. Rep.*, Purdue Univ., 1980.
- [260] VEST R.W., Materials science of thick film technology, *Cer. Bull.*, 65, 1986, no. 4, p. 631-6.
- [261] VEST R.W., Some observations on research in Poland on materials for thick-film hybrid microelectronics, *European Sci. Notes*, 41, 1987, no. 3, p. 133-9.
- [262] VEST R.W., LEE B.S., A model for sheet resistivity of RuO_2 thick film resistors, *Proc. of 6th Int. Microel. Conf.*, Tokyo, 1990.
- [263] WAHLERS R.L., MERZ K.M., High range low cost resistor system, *Proc. of 28th Electr. Comp. Conf.*, Anaheim, 1978, p. 72-9.
- [264] WALTON R.J., BURROW N.G., A structure for isolating the effect of conductor diffusion in thick film resistors, *Proc. of 5th Europ. Hybr. Micr. Conf. ISHM*, Stresa, 1985, p. 399-405.
- [265] WAYNE M.F., High reliability polymer thick film, *Solid State Techn.*, 25, 1982, p. 173-6, 193.
- [266] WEBMAN I., JORTNER J., COHEN M.H., Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials, *Phys. Rev. B*, 11, 1975, no. 8, p. 2885-91.
- [267] WERDECKER W., Metallizing of aluminum nitride substrates, *Proc. of 5th Europ. Hybr. Microel. Conf. ISHM*, Stresa, 1985, p. 472-88.

SPIS RZECZY

Ważniejsze oznaczenia	3
1. Wstęp	5
2. Przegląd materiałów przewodzących stosowanych w rezystorach grubowarstwowych	10
2.1. Rezystory cermetowe oparte na tlenkach platynowców	11
2.2. Rezystory cermetowe oparte na tlenkach metali pospolitych ..	11
2.3. Rezystory cermetowe oparte na materiałach przeznaczonych do wypalania w azocie	13
3. Parametry elektryczne rezystorów	14
3.1. Rezystancja warstwy (R_0)	14
3.2. Temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR)	14
3.3. Napięciowy współczynnik rezystancji (NWR)	14
3.4. Obciążalność (p_r)	15
3.5. Dopuszczalne napięcie pola elektrycznego	15
3.6. Stabilność	16
3.7. Szumy	17
3.8. Własności piezorezystywne	22
3.9. Własności w polach zmiennych	26
3.10. Inne własności	28
3.11. Podsumowanie	28
4. Wpływ składników pasty, procesu wypalania, podłoża i elektrod na podstawowe własności rezystorów grubowarstwowych	30
4.1. Składniki pasty	30
4.2. Proces wypalania	38
4.3. Podłoże	53
4.4. Elektrody	60
4.5. Podsumowanie	63
5. Modele przewodnictwa opisujące charakterystykę R-v	65
5.1. Model łańcuchów przewodzących	66
5.2. Modele perkolacyjne	66
5.3. Teoria ośrodka efektywnego	69
5.4. Porównanie modeli	70
6. Modele przewodnictwa opisujące charakterystykę R-T	75
6.1. Przegląd modeli	75
6.2. Perkolacyjny model wielofazowy	79
6.3. Teoria ośrodka efektywnego	84
6.4. Elektryczne układy zastępcze	85
6.5. Podsumowanie	90
7. Zakończenie	91
Literatura	94

CONTENTS

Notations list	3
1. Introduction	5
2. Review of conduction materials used in thick film resistors	10
2.1. Cermet resistors based on platinum oxides	11
2.2. Cermet resistors based on basic metal oxides	11
2.3. Cermet resistors based on materials fired in nitrogen	13
3. Resistor electrical parameters	14
3.1. Sheet resistance ($R_{\square}$)	14
3.2. Temperature coefficient of resistance (TCR)	14
3.3. Voltage coefficient of resistance (VCR)	14
3.4. Power-carrying capacity (p_r)	15
3.5. Electric field allowable voltage	15
3.6. Stability	16
3.7. Noise	17
3.8. Piezoresistive properties	22
3.9. A.c. properties	26
3.10. Other properties	28
3.11. Conclusions	28
4. Influence of ink constituents, firing process, substrate and electrode on basic properties of thick film resistors	30
4.1. Ink constituents	30
4.2. Firing process	38
4.3. Substrate	53
4.4. Electrode	60
4.5. Conclusions	63
5. Conduction models describing R-v characteristics	65
5.1. Conduction chain model	66
5.2. Percolation models	66
5.3. Effective field theory	69
5.4. Comparison of models	70
6. Conduction models describing R-T characteristic	75
6.1. Review of models	75
6.2. Multiphase percolative model	79
6.3. Effective field theory	84
6.4. Electrical equivalent circuits	85
6.5. Conclusions	90
7. Concluding remarks	91
References	94

PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNOLOGII ELEKTRONOWEJ
(wydane w latach 1986—1991)

- Nr 31, Monografie nr 10, T. Berlicki, *Analiza zasad projektowania cienkowarstwowych elementów układów hybrydowych*, Wrocław 1986
- Nr 33, Monografie nr 12, Yoshiaki Arata, *Źródła ciepła o bardzo dużej gęstości energii i ich zastosowania w obróbce cieplnej i erozyjnej*, Wrocław 1986
- Nr 34, Konferencje nr 7, *Proceedings of the 7-th and 8-th Conferences of the ISHM — Poland Chapter*, Wrocław 1986
- Nr 35, Konferencje nr 8, *Proceedings of the 9-th and 10-th Conferences of the ISHM — Poland Chapter*, Wrocław 1987
- Nr 36, Konferencje nr 9, *Proceedings of the 11-th Conference of the ISHM — Poland Chapter*, Wrocław 1988
- Nr 37, Konferencje nr 10, *Proceedings of the 12-th Conference of the ISHM — Poland Chapter*, Wrocław 1989
- Nr 38, Monografie nr 13, Z. Kowalski, *Modyfikacja morfologii powierzchni ciała stałego wywołana rozpylaniem jonowym*, Wrocław 1989
- Nr 39, Monografie nr 14, A. Romanowski, *Badanie półprzewodników metodami elektronowoltaicznymi*, Wrocław 1990

**Subscription should be sent (at any time of the year) to:
"Ars Polona"**

Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa

Bank account number: PBK XIII Oddz. W-wa 370044-1195-139-11

Zamówienia na prenumeratę można składać:

OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa

Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. W-wa, 370031-4792

Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej

są do nabycia w:

Księgarni Wr 49

Wybrzeże Wyspiańskiego 27

oraz Księgarni Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej

plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław

(budynek D-1 PWr.)

ISSN 0084-280X