

RuO₂를 기본으로 한 후막 저항체의 유리질 성분에 따른 저항값과 온도 안정성에 관한 연구

(A Study on Sheet Resistance and Temperature Stability of RuO₂-based
Thick Film Resistors with Varying Glass Composition)

崔 東 旭*, 金 竣 哲*, 金 根 永**, 安 哲**

(Dong Wook Choi, Jun Chul Kim, Geun Young Kim, and Chul An)

要 約

RuO₂를 전도 매체로 한 후막 저항체를 RuO₂의 양, glass의 성분, 소결 온도를 변화시키며 제작하여 그 전기적 특성을 관찰하였다. 면저항은 RuO₂의 양이 증가할수록 감소하였고, 700°C 이상에서 소결 온도가 올라갈수록 증가하였다. 또 glass 성분중 Bi₂O₃가 증가할수록 면저항이 감소하였다. TCR은 RuO₂의 양이 증가함에 따라 (-)에서 (+)쪽으로 증가하였고 소결 온도가 올라갈수록 (+)에서 (-)쪽으로 감소하였다. Bi₂O₃의 증가에 따라 TCR은 (+)쪽으로 증가하는 것을 알 수 있었다.

Abstract

The dependence of electrical characteristics of RuO₂-based thick film resistors on the RuO₂ contents, glass composition variation and the firing temperatures was measured. The sheet resistance of resistors decreased as the contents of RuO₂ increased and at firing temperatures higher than C, the sheet resistance increased as the firing temperature increased. In case of using lead borosilicate glass-containing Bi₂O₃, the sheet resistance decreased as the contents of Bi₂O₃ increased. TCR changes from negative to positive values as RuO₂ contents increased and from positive to negative values as the firing temperature increased. TCR increased to positive values as Bi₂O₃ increased in the glass.

I. 서 론

혼성집적회로(HIC: Hybrid Integrated Circuit)란 박막(thin film) 또는 후막(thick film)으로 구성된 기

판(substrate)위에 transistor나 diode 혹은 monolithic IC 등의 능동소자와 capacitor, inductor 등의 수동소자를 조합시켜 만든 module IC를 의미하는 것이다.

이 혼성집적회로는 monolithic IC화의 전단계로 사용되어져 왔으나 현재는 monolithic IC로는 실현하기 어려운 회로를 담당하게 됨에 따라 monolithic IC와 공존하게 되었다.

혼성집적회로는 크게 박막 혼성집적회로(thin film HIC), 후막 혼성집적회로(thick film HIC), 박막 후막 혼성집적회로(thin & thick film HIC) 등으로 나누어

*準會員, **正會員, 西江大學校 電子工學科
(Dept. of Elec. Eng., Sogang Univ.)

接受日字: 1992年 4月11日

(※ 이 연구는 '91년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임)

진다.

후막기법에 의한 혼성집적회로는 1963년 IBM사 360 컴퓨터의 상호접속회로에 처음 사용된 이래 컴퓨터, 통신 기기 및 산업기기 등 고 신뢰성, 고 내압성, 대전력, 내환경성 등이 요구되어지는 각종 전자기류와 전자부품 등에 널리 사용되고 있다.¹¹⁾

후막기법은 금속 및 금속 산화물, glass frit, 유기 vehicle 등을 혼합한 paste를 이용하여 스크린 인쇄에 의해 기판위에 3~30 μ m의 막을 형성시킨 후 소결시키는 방법으로, 혼합 물질의 소결에 의한 미세구조는 후막의 물리적, 전기적 성질과 매우 밀접한 관계를 갖는다.^{12,13)}

현재 후막기법에 의한 회로는 저렴한 생산비, 다양한 기능, 높은 신뢰성과 안정성으로 혼성집적회로에서의 도체(conductor), 저항체(resistor), 유전체(dielectric) 뿐만 아니라 IC packaging, sensor, microwave circuit, switch 등에까지 실용화되어 그 응용 범위가 확산되어 가고 있다.^{14,15)}

이처럼 후막기법은 혼성집적회로의 중요한 기본요소이지만 후막기법에 의한 소자의 소결 기구 및 소결 미세구조와 물리적 성질의 상호 관계에 대한 연구는 매우 부족한 상태이다.

이 중 후막 저항체로는 Ag/Pd 계와 Ru 계 산화물이 주로 사용되는데 Ag/Pd 계는 면저항(sheet resistance)과 온도저항계수(TCR : Temperature Coefficient of Resistance)의 변화가 심하여 실용성이 떨어지는 반면, Ru 계 산화물을 사용하는 경우 소결 과정에서 glass 성분과의 화학적인 반응에 의하여 안정된 구조를 형성하므로 온도에 대한 안정성이 있으며 면저항도 1 Ω ~1G Ω /□ 까지 폭 넓게 제작할 수 있는 장점이 있다.¹⁶⁾

본 논문에서는 RuO₂를 전도매체로 하고 이에 대한 glass 성분 중 PbO와 Bi₂O₃의 양을 변화시켜 소결온도에 따른 면저항과 온도 저항 계수를 측정, 비교·분석하였다.

II. 실험

1. 저항 및 전극 재료

1) 금속 및 금속 산화물

전극으로 쓰이는 Ag, Pd 분말은 화학적 침전(precipitation)에 의한 방법으로 제조하였다.¹⁸⁾

RuO₂는 Ruthenium dioxide hydrate(RuO₂·xH₂O)를 430°C에서 24시간 열처리하여 얻었으며, 몽쳐진 입자를 분산시키고 입경을 줄이기 위해 분산매와 함께 grinding하였다.

RuO₂의 입경은 그림 1과 같이 약 0.2 μ m 이하이다.

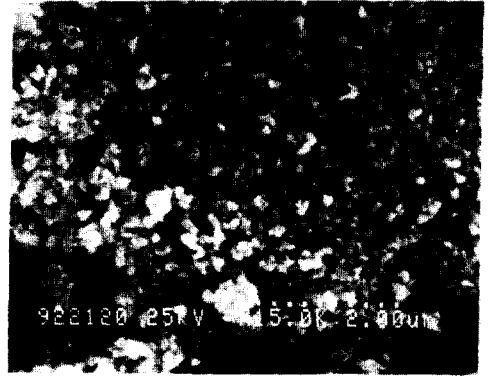


그림 1. RuO₂ 분말의 SEM 사진

Fig. 1. SEM micrograph showing RuO₂ powder.

2) Glass frit

표 1은 각 glass의 조성비이다.

각 성분을 정량하여 24시간 ballmill하여 혼합한 후 99% Alumina 도가니를 사용하여 900°C에서 30분간 용융하였다.

표 1. Glass 조성비(wt.%)

Table 1. Composition of glasses.

Compound	저 항 용			
	B0	B2	B6	B10
PbO	72	70	66	62
SiO ₂	20	20	20	20
B ₂ O ₃	8	8	8	8
Bi ₂ O ₃		2	6	10

이 용융된 glass를 D. I.(Deionized) water에 급냉시키고 균일성을 위해 건조한 후 재용융하여 다시 급냉하였다. 이 급냉한 glass는 분쇄하여 분말로 만든후 325 mesh를 통과시켜 paste 제조에 사용하였다.

이렇게 해서 얻어진 glass 분말의 입경은 그림 2와 같이 약 6 μ m 이하이다.

전극에는 63wt.% PbO - 25wt.% SiO₂ - 12wt.% B₂O₃ glass를 사용하였다.

3) 유기 vehicle

유기 vehicle은 Ethyl cellulose를 용질로 사용하였고, 용매로는 Butyl cabilol acetate를 사용하였다.

전극 paste용 vehicle은 선명도(line definition)를 좋게 하기 위해서 Telephtalic acid와 분산제를 첨가하였다.

이의 조성비는 표 2와 같다.



그림 2. glass frits의 SEM 사진
Fig. 2. SEM micrograph showing glass powder.

표 2. 유기 vehicle의 조성비(wt.%)
Table 2. Composition of organic vehicle.

Compound	전극용	저항용
Ethyl cellulose	15	20
Butyl carbitol acetate	70	80
Telephthalic acid	7	
분산제	8	

2. Paste 제조

그림 3은 전극 및 저항체 paste의 제조 과정이다. 그리고 이들의 조성비는 표 3과 같다.

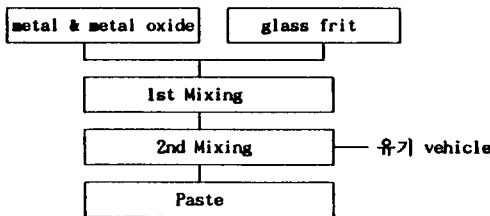


그림 3. Paste 제조 과정
Fig. 3. Farbrication process of pastes.

표 3. Paste 조성비(wt.%)
Table 3. Composition of pastes.

Compound	전극용	저항용
전도매체+glass frit	60(Ag/Pd=4:1)	65
유기 vehicle	40	35

3. 인쇄 및 소결

전극 및 저항체의 패턴은 design rule^[9]에 따라 그림 4와 같이 하였다. 스크린의 재질은 200 mesh stainless steel이며, 기판은 HIC용 96% Alumina 기판(독일 Hoechst)을 사용하였으며, 전극의 소결공정의 온도 profile은 그림 5와 같다.

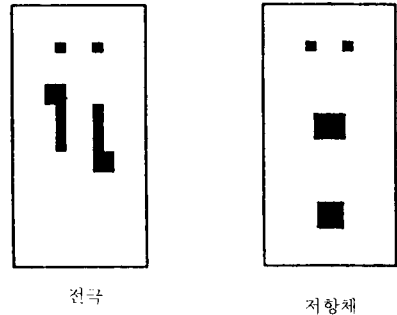


그림 4. 전극 및 저항체 패턴
Fig. 4. Electrode and resistor patterns.

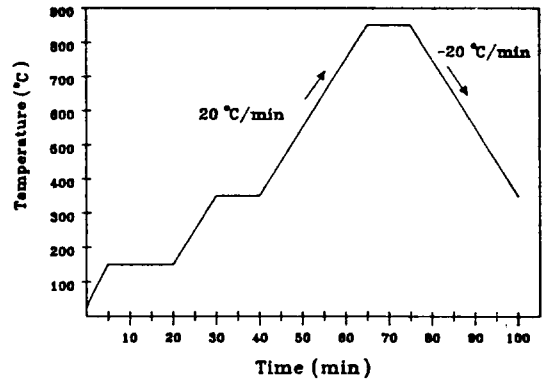


그림 5. 소결 profile
Fig. 5. Firing profile.

저항체의 경우는 전극의 온도 profile과 동일하나, 소결온도를 700~900°C로 변화시키며 제작하였다.

Solvents 성분을 제거하기 위해 150°C에서 15분간 유지하였으며, resin을 최대한 산화시키기 위해 350°C에서 10분간 유지하였다. heating rate와 cooling rate는 약 20°C/min 이고 소결온도는 850°C로 하였으며 소결 시간은 10분으로 하였다.

이렇게 하여 제조한 전극의 면저항은 700°C ~900°C

의 소결온도에서 40~60mΩ/□의 범위를 가졌는데 일반적인 후막 저항체용 전극의 저항범위가 3~150mΩ/□이므로 제작된 전극이 후막용 도체로서 사용될 수 있었다.

4. 측정

소결된 회로의 저항은 pA meter(HP4140B)로 측정하였고, 면저항 R_s는

$$R = \rho \frac{L}{Wt} = \frac{\rho}{t} \frac{L}{W} = R_s \frac{L}{W} \quad [\Omega] \quad (1)$$

(R : 저항, ρ : 고유 저항, L : line의 길이, W : line의 폭)

에서 얻어지는 식

$$R_s = R \frac{W}{L} \quad [\Omega/\square] \quad (2)$$

로부터 구했다.^[10]

또한 Hot TCR의 값은 정의식

$$TCR = \frac{R_T - R_{T_0}}{R_{T_0}} \frac{1}{T - T_0} \times 10^6 \quad [ppm/^\circ C] \quad (3)$$

R_{T₀} : 기준온도에서의 면저항 [Ω/□]

R_T : 측정온도에서의 면저항 [Ω/□]

에서 구하였으며, 여기에서 기준온도는 25°C 측정온도는 125°C로 하였다. 그리고, 온도 측정은 Keithly사의 DMM 195A를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 저항체의 면저항

그림 6은 B0~B10 glass를 사용하고 RuO₂를 10wt.%~30wt.% 까지 변화시켰을 때 소결온도에 따른 저항체의 면저항이다.

RuO₂의 증가에 따라서 면저항은 줄어드는 결과를 얻었는데, 이는 전도매체의 양이 증가하면 그만큼 두터운 conduction path를 형성하게 되기 때문이다.

또한, 소결온도가 높아짐에 따라 면저항은 증가하고, 같은 조성비를 갖고 같은 소결온도를 가지더라도 glass 성분 중 Bi₂O₃의 양이 증가할수록 면저항이 줄어드는 경향을 관찰할 수 있다.

소결온도의 변화에 따른 저항의 변화는 전도매체와 glass 경계면에서의 확산 반응과 관계된 것으로 생각된다.

즉, RuO₂와 glass 경계면에서의 확산 반응^[3, 11, 12]에 의해 Pb₂Ru₂O₆, Bi₂Ru₂O₇ 등 RuO₂보다 높은 저항^[13]을 갖는 물질이 생성되는데 소결온도가 높을수록 확산반응이 활발히 일어나게 되므로 소결온도의 증가에 따라 저항값이 증가하게 된 것으로 보인다.

그리고, glass 성분중 Bi₂O₃의 양이 증가할수록 (PbO의 일부를 Bi₂O₃로 바꾸어줌) 같은 조성비(RuO₂/glass), 같은 소결 조건이더라도 작은 저항값을 갖는 경향을 보였는데 이는 다음과 같은 원인에서 기인하는 것으로 보인다.

즉, PbO의 일부를 Bi₂O₃로 바꾸어주면 그에 비례하게 확산반응에 의해 Pb₂Ru₂O₆의 생성과 함께 Bi₂Ru₂O₇도 생성될 것이다. 그런데 Bi₂Ru₂O₇의 저항이 Pb₂Ru₂O₆의 저항보다 보다 작기때문에^[13] 결과적으로 저항값을 떨어뜨리는 효과를 낸 것으로 보이는데, 각 glass에서 확산반응이 일어나는 정도차이 등 실험결과를 설명할 수 있는 정량적인 분석의 연구가 있어야 하겠다.

2. 저항체의 TCR

그림 7은 각 glass와 RuO₂ 구성비에 대해 소결온도에 따른 TCR의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 소결온도가 올라갈수록 TCR이 (+)에서 (-)로 변화하는 경향을 볼 수 있다.

소결온도가 증가함에 따라 glass의 용융상태가 좋아져 점도가 작아지므로 RuO₂ 입자들의 사이로 침투하여 많은 미세한 막(thin glass layer)을 형성하게 되고 이 막을 통한 tunneling에 의한 전도^[14]가 일어나게 된 것으로 보인다. 상온에서보다 온도가 높아질수록 tunneling 확률은 증가하게 되므로 전기적으로 (-) TCR 특성을 갖게 되며,^[15, 16] 이러한 영향에 의해 위의 결과가 나온 것으로 생각된다.

이러한 현상은 Bi₂O₃가 포함된 B2, B6, B10-glass에서도 나타나고 있지만 Bi₂O₃의 양이 증가함에 따라 TCR이 (+)쪽으로 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 면저항에서의 설명과 같이 확산반응에 의해 Pb₂Ru₂O₆외에 (+) TCR을 가지는 Bi₂Ru₂O₇^[14]도 형성이 되어서 이 물질에 의해 (+) TCR쪽으로 증가한 것으로 보인다.

IV. 결 론

RuO₂를 전도 매체로 한 후막 저항체를 제작하여 glass frit의 조성비 그리고 소결온도를 달리하여 면저항과 TCR을 측정된 결과 면저항은 70Ω/□~712 KΩ/□의

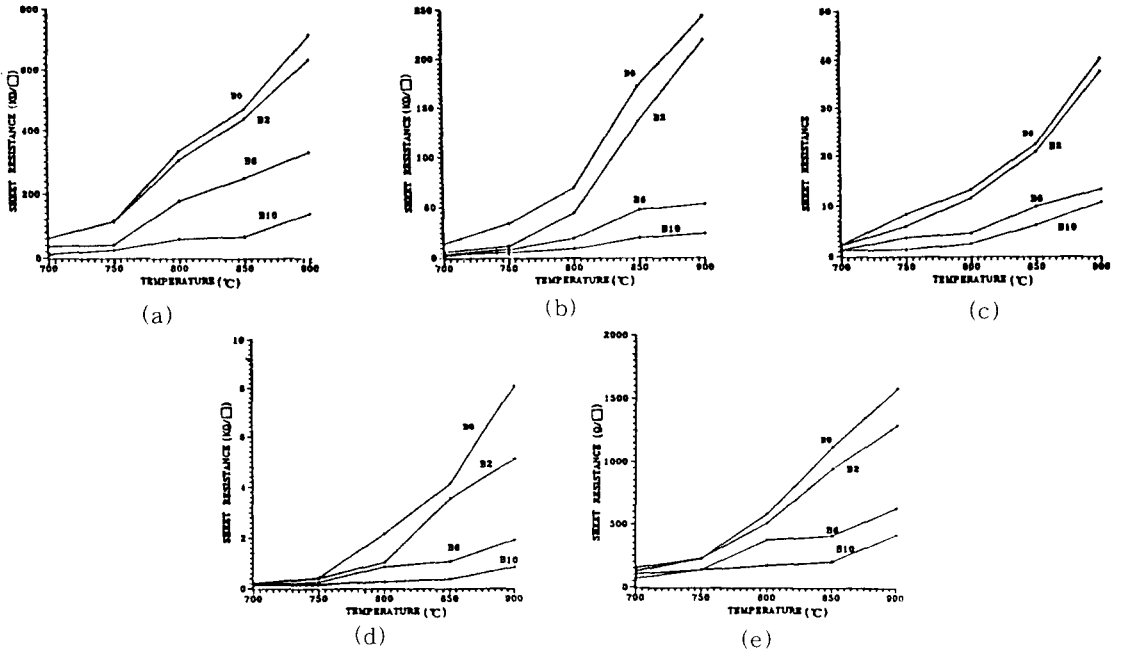


그림 6. 소결온도에 따른 저항체의 면저항

(a) 조성비(RuO₂/glass)=10/90 (b) 15/85 (c) 20/80 (d) 25/75 (e) 30/70

Fig. 6. Firing temperature versus sheet resistance.

(a) Mixing ratio(RuO₂/glass)=10/90, (b) 15/85, (c) 20/80, (d) 25/75, (e) 30/70.

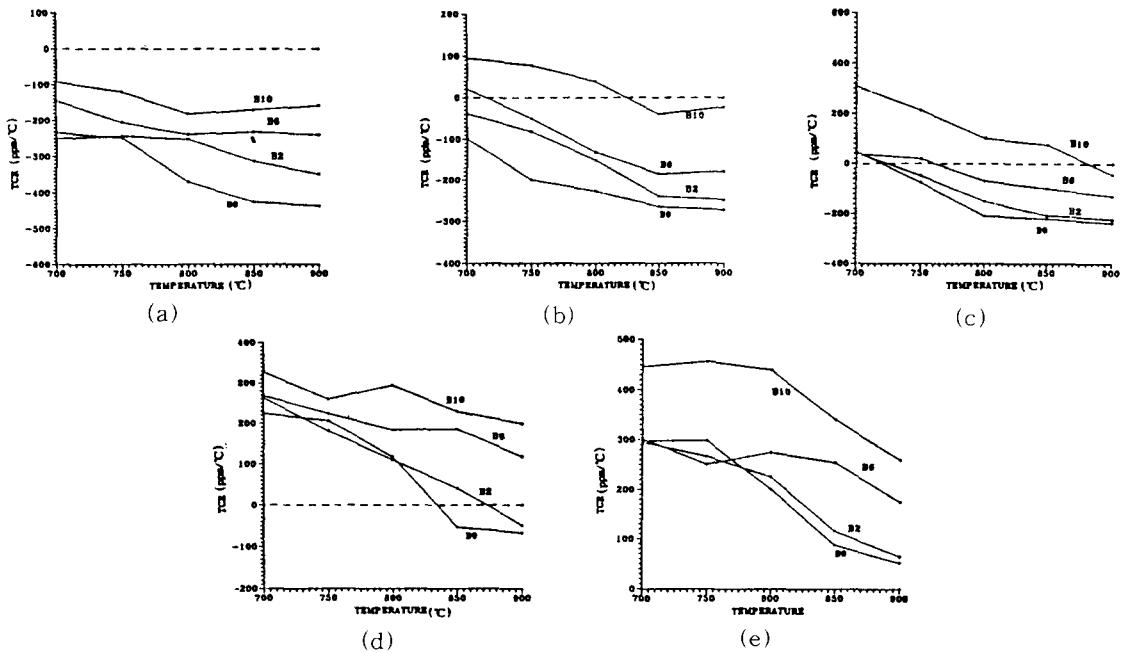


그림 7. 소결온도에 따른 저항체의 TCR

(a) 조성비(RuO₂/glass)=10/90 (b) 15/85 (c) 20/80 (d) 25/75 (e) 30/70

Fig. 7. Firing temperature versus TCR.

(a) Mixing ratio(RuO₂/glass)=10/90, (b) 15/85, (c) 20/80, (d) 25/75, (e) 30/70.

값을 가졌고 TCR은 대략 -500~+500 ppm/°C의 값을 가졌으며 실험 결과와 그 논의를 요약하면 다음과 같다.

1) 면저항

소결온도의 증가에 따라서 면저항은 증가하였다. 이는 소결온도의 증가에 따라서 전도매체와 glass 경계면에서의 확산반응이 활발히 일어나 저항이 높은 Pb₂Ru₂O₆, Bi₂Ru₂O₇의 생성이 있었기 때문으로 생각된다.

glass의 성분중 Bi₂O₃의 양이 증가할수록 면저항이 감소하였다. 이는 glass 성분이 바뀔때 따른 확산반응에서 Bi₂Ru₂O₇의 생성에 의한 것이나 각 glass에서의 확산반응 정도의 차이 등으로 생각된다.

2) TCR

소결온도의 증가에 따라서 TCR이 (-)쪽으로 내려가는 경향을 보였다. 이는 소결온도의 증가에 따라서 많은 미세막(thin glass layer)의 형성으로 인해 tunneling에 의한 전도가 일어났기 때문으로 생각된다.

Bi₂O₃가 들어간 glass는 TCR이 (+)쪽으로 증가하는 결과를 얻었다. 이는 확산반응과정에서 생성된 (+)TCR을 가지는 Bi₂Ru₂O₇의 영향으로 생각된다.

參 考 文 獻

[1] C. S. Mccandlish and A. L. Dow, "Outlook for thick film hybrids for 1985-90," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 65, pp. 631-636, 1986.
 [2] R. W. Vest, "Materials science of thick film technology," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 65, pp. 631-636, 1986.
 [3] Lewis C. Hoffman, "An overview of thick film hybrid materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 63, pp. 572-576, 1984.
 [4] C. M. Val, "Trends in packaging," *Int'l. J. for Hybrid Microelec.*, vol. 4, pp. 21-34, 1984.
 [5] B. Morten et al., "Thick film tech. and sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 237-245, 1983.
 [6] W. T. Hicks et al., "Membrane touch switches : Thick film materials system and processing options", *IEEE Trans. on Component, Hybrid,*

and Manufacturing Tech., vol. CHMT-3, pp. 513-524, 1980.
 [7] Ted M. Foster et al., "Thick film techniques and for microwave IC," *IEEE Trans. on Parts, Hybrids and Packaging*, vol. PHP-10, pp. 88, 1974.
 [8] 이경수, 후막기법에 의한 Ag/Pd, Ru계 저항체의 제작과 안정성에 관한 연구, 서강대학교 공학석사 학위 논문, 1988.
 [9] Dr. Jerry E. Sergent et al., "Design method for thick film resistor," *Solid State Tech.*, Oct., pp. 63, 1977.
 [10] D. W. Hagmer, J. V. Biggers, *Thick Film Hybrid Microcircuit Technology*, Wiley-Interscience, pp. 71, 1972.
 [11] J. W. Pierce et al., "The chemistry and Stability of Ruthenium-Based Resistors," *Solid State Tech.*, pp. 85-91, October, 1982.
 [12] Padomir Kuzel et al., "X-ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO₂," *IEEE Trans. on Component, Hybrid, and Manufacturing Tech.*, vol. CHMT-4, no. 3, pp. 245-249, September, 1981.
 [13] Jayant S. Shah et al., "Material characterization of thick film resistor pastes," *IEEE Trans. on Component, Hybrid, and Manufacturing Tech.*, vol. CHMT-4, pp. 383-392, 1978.
 [14] G. E. Pike et al., "Electrical properties and conduction mechanisms of Ru-based thick film(cermet) resistors," *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 12, pp. 5152, 1977.
 [15] Merrill L Minges et al., *Electronic materials Handbook volume 1. Packaging*, ASM international, 1989.
 [16] Yasutoshi Kurihara et al., "Thick film resistors for AlN ceramics," *IEEE Trans. on Component, Hybrid, and Manufacturing Tech.*, vol. CHMT-14, no. 1, March, 1991.

 著 者 紹 介



崔 東 旭 (準會員)

1967年 7月 1日生. 1991年 서강대학교 전자공학과 졸업. 1992年 11월 현재 서강대학교 대학원 전자공학과 석사과정 재학중. 주관심분야는 Thick Film 기법에 의한 소자, Thin film Transistor 등임.



金 垞 哲 (準會員)

1967年 9月 11日生. 1991年 서강대학교 물리학과 졸업. 1992年 11월 현재 서강대학교 대학원 전자공학과 석사과정 재학중. 주관심분야는 Microwave용 유전체 물질과 그 응용 등임.

●

金 根 永 (正會員) 第 27卷 第 11號 參照
현재 서강대학교 교수

●

安 哲 (正會員) 第 29卷 A編 第 8號 參照
현재 서강대학교 교수
