

HIC용 RuO₂ 후막저항체에서 유리의 물리적 성질이 TCR에 미치는 영향

이병수 · 이 준*

전북대학교 재료공학과

*건국대학교 공업화학과

(1993년 8월 5일 접수)

Effects of Physical Properties of Glass on the TCR of RuO₂ Thick Film Resistors for Hybrid Integrated Circuits (HIC)

B. S. Lee and J. Lee*

Dept. of Materials Engineering, Jonbuk National University

*Dept. of Industrial Chemistry, Konkuk University

(Received August 5, 1993)

요 약

유리의 점도변화에 따른 후막저항의 전기특성과 미세구조의 변화에 대하여 실험을 실시하였다. 63% PbO, 25% B₂O₃, 12% SiO₂의 화학조성을 가진 표준유리에 Al₂O₃를 14%까지 첨가하여 유리의 점도를 변화시켰다. 850°C에서 유리의 점도는 표준유리의 경우 4.24 Pa·s에서 14% Al₂O₃를 첨가했을 경우 51.5 Pa·s로 증가하였다. 사용된 유리의 점도값이 증가함에 따라 저항체의 미세구조 발전속도는 저하되었으나 전기비저항값은 감소하였으며 이는 저항체의 미세구조 발전속도가 저하되면 전기저항값이 증가한다는 지금까지의 일반론과는 상반되는 결과이다. 이 결과는 유리의 점도가 증가함에 따라 각각의 미세구조 발전단계에서 그 속도는 저하되지만 초기에 분별돼 있는 도전입자의 사슬(initially segregated chain)로부터 RuO₂ 입자들이 열운동에 의해서 떨어져 나가려고 하는 경향을 둔화시키고 따라서 저항체의 전반적인 도전입자의 망상구조형성에 기여하기 때문이라고 판단되었다.

ABSTRACT

Glass viscosity effects on the electrical properties and microstructure of RuO₂ based thick film resistors (TFR) using alumina modified lead borosilicate glasses were studied. AT 850°C, the glass viscosities were increased from 4.24 Pa·s to 51.5 Pa·s when the alumina was added from none to 14 weight percent to the standard glass of 63% PbO, 25% B₂O₃ and 12% SiO₂. The resistivities of resistors were generally decreased and the microstructure development was retarded as the viscosity of the glass increased. This is contrary to the generally accepted thought that the low resistivity is due to fast microstructure development kinetics in TFR. Even though the glass viscosity retards the microstructure development kinetics, the overall network formations are favored for higher viscosity of glass, such that the sheet resistivities were decreased as the glass viscosity increased.

1. 서 론

후막저항은 돌이상의 상이 관련된 다상 비평형계로써 소성후의 주구성 성분은 도전입자와 유리이다. 이들 구성성분 재료의 특성과 공정변수에 따라서 저항체의 미세구조가 크게 달라지며 이 미세구조는 결과적으로 저

항의 전기특성을 좌우하게 된다. 소성 전후의 미세구조를 살펴보면 소성전에는 개개의 도전입자들이 상대적으로 커다란 유리입자의 표면에 무작위 상태로 분포되어 있으나(결과적으로 유리표면과 유리입자들의 틈새에 분별돼 있음) 소성이후에는 유리 매질내에 3차원적으로 연결된 도전입자의 망상구조를 보여준다¹⁾. 소성과정중 저

항체의 미세구조는 유리소결, 유리침투, 도전입자의 재배치 그리고 도전입자소결의 단계를 거쳐서 발전되며 유리의점도(η)가 증가하면 모든 미세구조 발전속도가 지연된다²³. 미세구조 발전과 관련해서 유리는 도전입자들의 사슬이 형성될 수 있도록 절연성매질로써의 역할과 도전입자들의 액상소결을 도와주는 액체로써의 기능을 제공한다. 특히 후막저항 내의 도전입자의 부피비율이 저항값에 따라서 약 3 v/o로부터 50 v/o 이상까지 변화한다는 점을 고려할 때 용융된 유리내에서 도전입자의 거동은 후막저항의 최종 미세구조에 크게 영향을 미칠 것이라는 것을 쉽게 예측할 수 있다. 더우기 점도가 약 50 Pa·s 이하인 유체 내에서는 고체입자의 열운동이 가능하게 되므로²⁴ 소성과정중 유리의 점도에 따라서 도전입자의 거동이 달라지게 될 것이며 저항체의 미세구조 발전속도 또한 변할 것이다.

본 연구에서는 유리의 점도를 달리하였을 때 그 결과로써 나타나는 후막저항의 미세구조와 전기특성의 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용재료

본 실험에서 사용된 후막저항 페이스트는 도전입자로서 RuO₂ 분말과 유리분말을 원하는 비율로 혼합시키고 균질성을 얻기 위하여 여기에 스크린제(screening agent)를 첨가하여 roll mill로써 40분 동안 혼합하여 제조하였다. 63% PbO, 25% B₂O₃, 12% SiO₂의 조성을 가진 유리를 표준유리로 하였으며 점도를 달리하는 유리를 얻기위하여 이 표준유리에 Al₂O₃의 양을 중량백분율로 0~14%까지 2% 간격으로 변화시키면서 첨가하여 8종류의 유리를 제조하였다. 이들 유리를 각각 S0, S2, ..., S14으로 명명하였다. 또한 저항내의 도전입자의 부피비율에 따라서 전기특성값이 어떻게 변화되는가를 규명하기 위하여 저항내의 RuO₂의 부피비를 3, 5, 8, 12, 20, 30 및 40 v/o로 변화시키면서 저항 페이스트를 제조하였다. 따라서 유리의 점도와 RuO₂의 부피비를 동시에 변화시키면서 총 56개의 저항 페이스트를 제조하였으며 이들을 각각 S0-3, S0-5, ..., S14-40으로 명명하였다. 기판은 96% Al₂O₃, 전극재료는 Au-Pd 페이스트 그리고 스크린제로는 Ethyl Cellulose를 Diethylene Glycol Monobutyl Ether에 용해시켜서 사용하였다.

2.2. 저항체 소성 및 특성

Au-Pd 도체단자가 미리 만들어진 알루미늄 기판상에

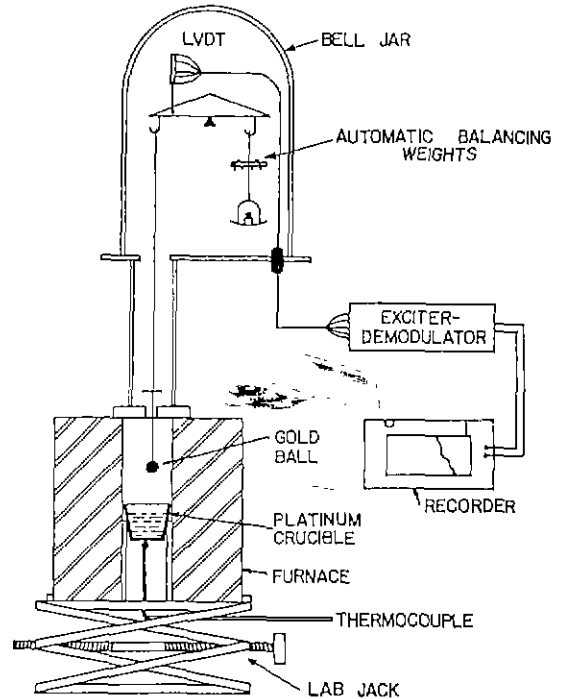


Fig. 1. Glass viscosity measurement system (sphere viscometer).

200 mesh 스크린을 사용하여 저항 페이스트를 인쇄 하였으며 소성과정은 승온속도 50°C/min로써 350°C에서 5분 그리고 850°C에서 12분 동안 유지시킴으로서 완료 하였다. 저항체의 소성후 전기특성은 주로 저항값과 온도에 따른 저항값의 변화를 측정하였으며 실험오차를 최소화하기 위하여 각 페이스트당 4개의 저항시료를 만들고 이들 각각에 대한 저항값과 TCR값의 산술평균치를 측정값으로 하였다.

저항값을 측정된 후 이를 변비가 1이고 두께가 25 μ m인 값으로 정규화한 면비저항값(ρ_s)을 계산하였다. 이는 단순한 저항값은 각 저항체의 재료상수가 될수없는 반면에 면비저항값은 56개 저항체 각각에 대한 재료상수를 나타내기 때문이다. 저항값의 온도의존성은 -55°C와 125°C 구간에서 측정하였으며 이로부터 HTCR과 CTCR을 계산하였다. 저항체의 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

유리의 점도는 구점도계(sphere viscometer)²⁵를 사용하여 측정하였다. 점도계의 개략도를 Fig. 1에 보인다. 자동저울의 한쪽에 백금세선에 매달려 있는 직경 9 mm의 금구(gold sphere)가 용융된 유리를 담고있는 직경 6.5 cm 길이 4 cm 크기의 백금용기속에 위치하고 다른

한쪽에는 1mg 단위로 무게를 더 할수 있는 자동추와 연결돼 있다. 금구의 움직임은 LVDT에 의해서 감지되고 이 신호는 모뎀을 통하여 해상도 5 μg의 기록계에 입력되며 이로부터 금구의 속도를 알 수 있다. 금구의 속도로부터 $\eta = LgC/3\pi d v$ 식에 의하여 유리의 점도가 계산되었다. 여기에서 L은 저울에 가해진 무게, g는 중력가속도, d는 금구의 직경, D는 백금용기의 직경, $C = [1 - 2.104(d/D) + 2.09(d/D)^3 - 0.95(d/D)^5]$ 로써 제한된 크기의 용기에 대한 보정계수 그리고 v는 금구의 속도이다²⁶. 온도 측정은 S형 열전대를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 특성

S0, S4, S8, S12 및 S14 유리의 열팽창계수(25°C ~ 300°C)는 각각 6.12, 6.02, 5.83, 5.58, $5.41 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 그리고 T_g 는 각각 471, 480, 489, 497, 502°C 이었다. Al_2O_3 의 양이 변함에 따라 이들 특성들이 직선적으로 변화함을 알 수 있다. 700~900°C 범위의 유리의 점도는 2.6~1253 Pa·s이었으며 그 결과를 Fig. 2에 보인다. 그림에서 보는 바와같이 Al_2O_3 의 첨가량이 증가할수록 유리의 점도가 커짐을 알 수 있다. 저항체의 소성온도인 850°C 에서 Al_2O_3 첨가량에 따른 유리의 점도변화를 알아보기 위하여 이차항까지의 다항회귀분석을 실시하였다. 그 결과는 $\log \eta = 0.6278 + 0.048P + 0.0021P^2$ 이었으며 여기에서 P는 첨가된 Al_2O_3 의 중량백분율 그리고 점도의 단위는 Pa·s이다. 본 연구에서는 상기식에 의한 계산치를 각 유리의 정상적인 점도값으로 채택하였다.

계산된 유리의점도는 S0 유리의 4.2 Pa·s에서 S14 유리의 52 Pa·s까지 약 12배로 증가하였다. 이정도의 점도 증가는 저항체의 미세구조 발전과 이에 따른 전기특성값의 변화를 충분히 반영할 수 있다고 생각된다.

3.2. 저항의 전기특성

유리의 점도변화에 따른 RuO_2 5, 8, 12 및 20 v/o의 저항에 대하여 변비저항값의 변화와 저항값의 온도의존성을 조사하였다 변비저항값과 TCR값이 어떻게 변화되는가를 알아보기 위하여 이들을 Fig. 3에 동시에 나타내었다. RuO_2 30 v/o와 40 v/o의 경우는 유리의 점도변화에 따른 변비저항값의 변화가 너무 작아서 도시하지 않았다. 그림에서 점선은 변비저항값을 그리고 □은 HTCR을 나타낸다.

여기에서 보는 바와 같이 유리의점도가 증가함에 따라 변비저항값은 감소함을 알 수 있으며 이 결과는 Abe⁶⁾의

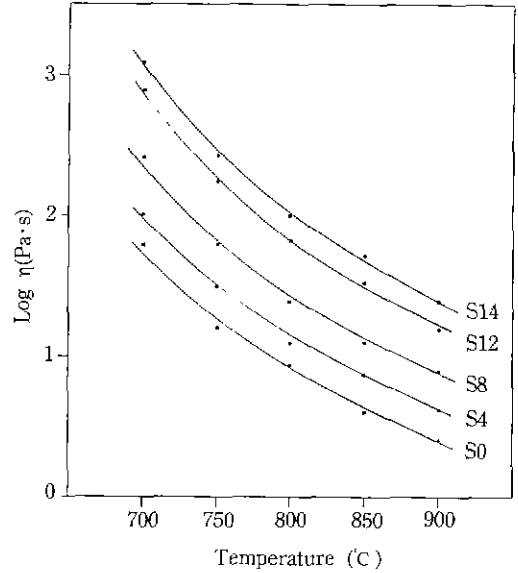


Fig. 2. Temperature dependence of glass viscosity.

결과와도 잘 일치하고 있다. 이러한 경향은 RuO_2 의 양이 적은 high ohm 저항에서 더욱 뚜렷하게 보여주며 RuO_2 의 양이 증가함에 따라 점도에 따른 변비저항값의 변화는 둔화되는 것을 알 수 있다. 유리의점도가 증가함에 따라 저항값의 온도의존성은 보다 양의 방향으로 증가하는 것이 일반적인 경향임을 알 수 있다. 즉, 저항체내에 RuO_2 의 양이 증가함에 따라 TCR값이 증가되고 있으며 또한 유리의점도가 증가함에 따라 증가되고 있음을 알 수 있다. 저항값과 TCR값은 서로 방향이 다르게 변화된다는 보편론이 여기에서도 예외는 아님을 알 수 있다.

후막저항의 미세구조를 고려해 볼 때 도전입자들간의 소결의 정도는 각양각색이어서 소결이 전혀 일어나지 않은 비소결접촉과 소결이 완전히 이루어진 소결접촉까지 있을 것은 당연한 일이다²⁷. 소결접촉의 경우에는 RuO_2 단결정의 경우와 같이 높은 PTCR 특성을 나타내며 비소결접촉의 경우에는 두개의 RuO_2 입자가 얇은 유리막을 사이에 두고 접촉 되었기 때문에 소결접촉에 비해서는 보다더 NTCR 특성을 보일 것이다. 즉 어느 경우거나 저항체 내에서 도전입자들의 소결정도가 커지고 또 소결접촉의 숫자가 많아질수록 PTCR 특성을 보일것은 자명한 일이다. 따라서 저항값의 온도의존성으로부터 저항체내의 도전입자사슬에 대한 micro 또는 macroscale의 연결정도에 대하여 예측이 가능 할것으로 생각된다. 이와같은 점을 고려해 볼 때 Fig. 3의 결과로부터 사용된 유리의 점도가 증가할수록 저항체내의 소

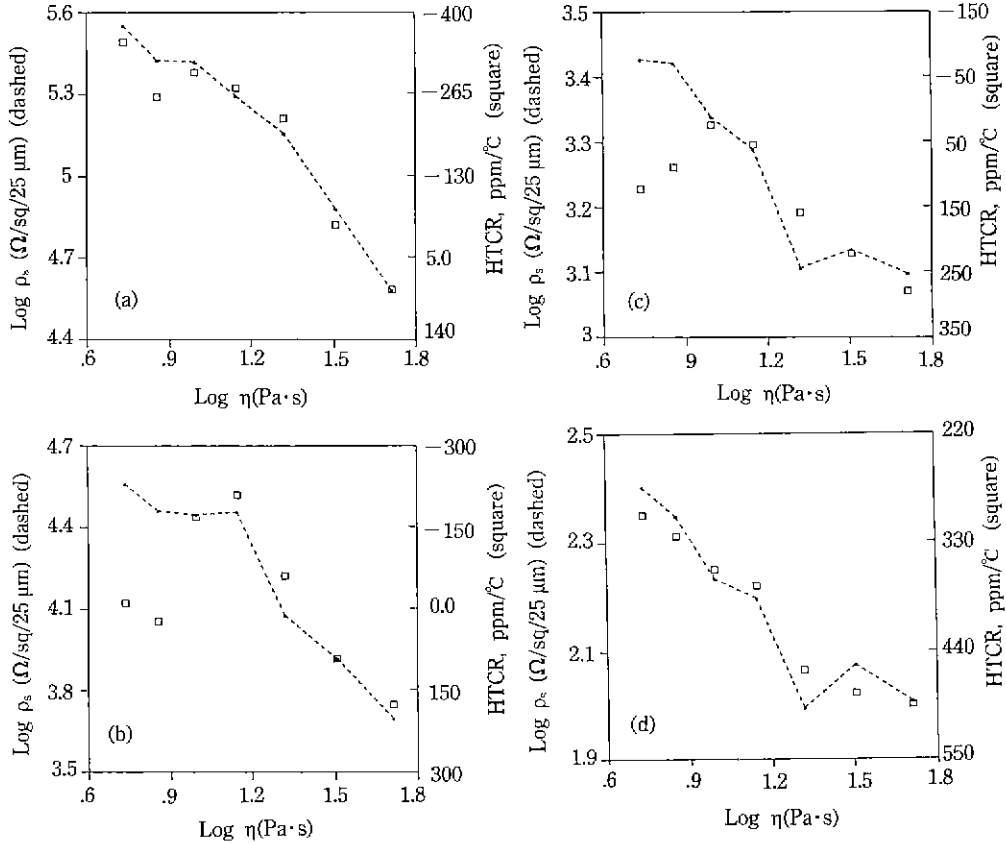


Fig. 3. Glass viscosity dependence of ρ_s and HTCR values for (a) 5 v/o, (b) 8 v/o, (c) 12 v/o and (d) 20 v/o RuO₂ (--- for ρ_s and □ for HTCR).

결점층의 숫자가 증가하고 또한 도전입자사슬의 연결 정도가 증가한다는 것을 알 수 있다.

3.3. 저항체의 미세구조

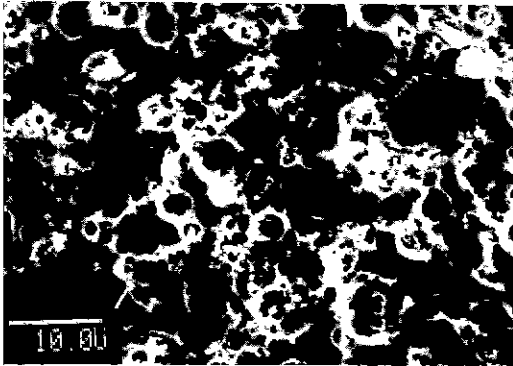
유리의 점도가 저항체의 미세구조 발전속도에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 조사하였다. Fig. 4는 S2 유리와 S14 유리를 사용하였을 때 625°C에서 미세구조발전 정도의 차이를 보여준다. (a)의 경우는 이미 유리의 점도가 상당히 낮아져서 유리의 침투단계를 넘은 상태이나 (b)에서는 단지 유리소결의 초기단계를 나타내고 있다.

이는 유리의 점도가 커질수록 미세구조 발전속도는 늦어진다는 것을 단적으로 나타내고 있는 것이다. 이는 지금까지 보고되어 왔던 후막저항체의 미세구조 발전속도로부터도 쉽게 예상할 수 있다^{2,3,8}. 특히 용융된 유리 내에서 RuO₂ 입자들의 소결은 grain boundary controlled reaction에 의한 것으로써 Palanisamy의 결과에 의하면 유리의 점도가 5배 증가하면 반응속도는 1/3로

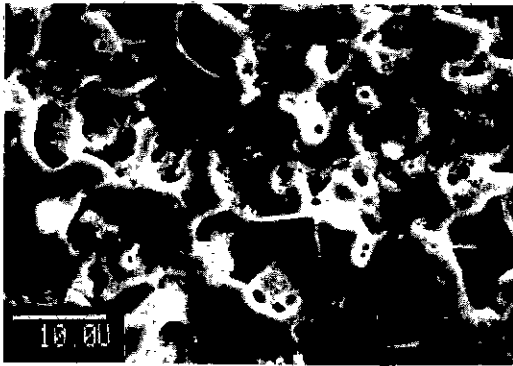
감소한다⁹.

이러한 유리의 점도와 미세구조 발전속도 그리고 유리의 점도와 전기비저항값의 변화와의 관계에서 알 수 있는 것은 저항체의 미세구조 발전속도가 늦어질수록 저항체의 전기비저항은 감소된다는 점이다. 이와 같은 결과는 용융상태의 유리속에 존재하는 RuO₂ 입자들이 열운동의 영향을 받을 수 있다는 점으로부터 설명이 가능하다.

Chitale¹⁰에 의하면 용융된 유리내부에 무작위로 분포되어 있는 RuO₂ 입자들이 열운동에 의하여 충돌이 일어나기 때문에 점도가 낮은 유리의 경우 충돌확률이 높고 따라서 이로부터 소결이 일어날 가능성이 크다고 주장하고 있다. 그러나 초기에 RuO₂ 입자들이 유리분말 표면과 틈새에 분별 돼있다는 사실을 고려해 볼 때 이 가정은 비실제적이라고 생각된다. 이보다는 초기에 분별 돼있는 RuO₂ 입자들이 아직 충분히 소결되지 않은 상태에서 이 초기사슬로부터 떨어져 나갈려고 하는 경향이



(a)



(b)

Fig. 4. Microstructure development at 625°C for (a) S2-3 and (b) S14-3.

있다고 생각해야 될 것이다. 즉 초기에 분별돼있는 RuO₂ 사슬로부터 RuO₂ 입자들이 떨어져 나가려고 하는 경향은 유리의 점도가 커 질수록 줄어들게 되고 따라서 RuO₂ 입자들간의 접촉가능성이 높아지기 때문에 이로부터 소결이 쉽게 일어날 수 있다는 것이다. 물론 유리의 점도가 커질수록 RuO₂ 입자들간의 소결속도는 저하되지만 초기에 분별돼 있는 사슬을 유지하려고 하는 경향이 크기 때문에 결과적으로 많은 수의 소결접촉을 가져서 비저항값이 낮아지게 된다고 생각된다.

4. 결 론

유리의 점도변화에 따른 후막저항의 비저항, TCR 및 미세구조의 변화에 대하여 실험하였다. Lead borosilicate 유리에 Al₂O₃를 첨가함으로써 점도를 변화시켰다. 유리의 점도는 구점도계를 사용하여 측정하였으며 RuO₂와 유

리로 이루어진 후막저항체에서 유리의 점도가 증가할수록 저항체의 저항값은 감소되고 TCR값은 증가하였다 이는 유리의 점도가 증가할수록 저항체의 미세구조 발전속도는 지연되지만 초기에 분별 돼있는 사슬로부터 RuO₂ 입자들이 열운동에 의해서 떨어져 나가려고 하는 경향을 둔화시키고 따라서 저항체의 전반적인 도전입자의 망상구조 형성에 기여하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.W. Vest, "A Model for Sheet Resistivity of RuO₂ Thick Film Resistors," *IEEE Trans CHMT*, **14**(2), 1991.
2. R.W. Vest, "Conduction Mechanisms in Thick Film Microcircuits," Final Tech Rpt, Purdue Res. Foundation Grant Nos. DHAC-15-70-G7 and DHAC-15-73-G8, ARPA Order No. 1642, 1975.
3. A.N. Prabhu and R.W. Vest, "Investigation of Microstructure Development in RuO₂ Lead Borosilicate Glass Thick Films," *Mat. Sci. Res.*, Vol. 10, 1975.
4. R. Simha, "The Influence of Brownian Movement on the Viscosity of Solutions," *J. Phys. Chem.*, **44**(25), 1940.
5. T. Shartsis and S. Spinner, "Viscosity and Density of Molten Optical Glasses," *J. of Res. NBS*, **46**(3), 1951.
6. O. Abe, Y. Takeda and M. Haradome, "Relation between Electrical Properties of RuO₂ Thick Film Resistors and Glass Viscosity," *Denki Kagaku*, **56**(1), 1988.
7. R.W. Vest, "Materials Aspects of Thick Film Technology," PP435-488 in *Ceramic Materials for Electronics*, 2nd Ed., Ed by R.C. Buchanan, 1991.
8. D.H.R. Sarma and R.W. Vest, "Kinetics of Liquid Spreading and Penetration with Application to RuO₂-Glass Thick Film Resistors." *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5), 1985.
9. P. Palanisamy, D.H.R. Sarma and R.W. Vest, "Liquid Phase Sintering in Thick Film Resistor Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(8), 1985.
10. S.M. Chitale and R.W. Vest, "Critical Relationships between Particle Size, Composition and Microstructure in Thick Film Resistors," *IEEE Trans CHMT*, **11**(4), 1988.