

RuO₂계 후막저항체의 전기전도기구

구본급 · 김호기*

대전산업대학교 재료공학과

*한국과학기술원 무기재료공학과

(1994년 3월 10일 접수)

Electrical Conduction Mechanisms of RuO₂ Based Thick Film Resistor

Bon-Keup Koo and Ho-Gi Kim*

Dept. of Mat. Eng., Taejon Nat'l Univ. of Tech.

*Dept. of Ceramic Sci. & Eng., KAIST

(Received March 10, 1994)

요약

RuO₂계 후막저항체의 전기전도기구를 교류 전기전도도의 주파수 의존성을 측정하여 연구하였다. 저저항체(100 Ω/sq.)의 경우 상대적으로 많은 도전분말에 의해 600~900°C에서 소결한 모든 저항막의 전기전도는 금속과 같은 전도전도기구를 보였다. 그러나 고저항체(10 KΩ/sq.)의 경우는 소결온도에 따라 전기전도기구가 달라졌는데 600°C에서 소결한 저항막의 전기전도는 이온전도기구, 700~800°C에서 소결한 저항막의 전기전도는 이온전도기구와 비정질반도체의 호평전도기구가 혼합된 형태로 그리고 900°C에서 소결한 막의 전기전도는 호평전도기구로 전기전도기구가 소결온도에 따라 다르게 나타났다.

ABSTRACT

Electrical conduction mechanisms of RuO₂-based thick film resistors were investigated with frequency dependence on AC conductivity. Electrical conduction mechanisms of lower resistivity system (100 Ω/sq.) sintered at 600~900°C were all metallic conduction mechanism. In case of higher resistivity (10 KΩ/sq.) system, the electrical conduction mechanisms were very dependent on sintering temperature. When sintering temperature was 600°C, the electrical conduction mechanism was ionic, and as increasing the sintering temperature, the electrical conduction mechanism was changed from ionic to hopping conduction mechanism.

1. 서 론

혼성집적회로를 구성하는 주 구성재료의 하나인 후막저항체는 성질이 전혀 다른 두 가지 구성성분으로 이루어져 있다. 즉 저항이 낮고 양의 저항온도계수를 가지며 금속과 같은 전기전도를 하는 도전상과 매우 저항이 높고 음의 저항온도계수를 가지는 산화물 프레트로 구성된 복잡한 비평형계로 알려져 있다^{1~3)}. 현재 후막저항체에 사용되는 가장 일반적인 재료는 RuO₂와 pyrochrole구조의 Bi₂Ru₂O₇과 Pb₂Ru₂O₅ 등이 도전상과 lead borosilicate계통의 산화물 유리의 복합체이다^{4,5)}.

후막저항체에서 소결막의 저항은 이들 두 재료의 상

대량에 따라 10 Ω/sq.에서 10 MΩ/sq.로 변하게 된다. 따라서 출발물질의 성질과 공정조건에 따른 후막의 물성변화^{6~8)}, 미세구조와 전기적 성질의 관계^{9~12)} 및 전기전도기구^{13~20)}를 규명하기 위해 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히 전기전도기구는 20여년 전부터 많은 연구가들에 의해 연구되고 있다. 그러나 아직 통일된 정설이 없는 실정이다. 즉 1973년 Scarisbrick¹³⁾에 의해 도전분말의 부피분율과 복합체의 저항 사이의 관계에서 conduction chain 모델을 제안하였고, 이 모델을 Vest¹⁴⁾가 후막저항체에 도입하여 소결동안 형성된 도전입자의 network의 연결로 전기전도가 일어난다고 보고하였다. 그리고

Pike¹⁵⁾는 1~10 μm 정도의 비교적 큰 유리입자와 submicron의 도전입자의 분포를 segregated계로 가정하여 유리입자는 소결동안 cube로 소결되고, 도전입자는 cube의 edge를 따라 channel을 형성한다는 model을 가정하여 bond percolation 모델을 제안하였다. 한편 Sartain¹⁶⁾은 산화물의 유리상에 Ru가 doping하여 금속으로 산화되어 용융유리의 일부분이 되면 비정질 반도체가 된다고 하였다. 따라서 Ru계 후막저항체도 이와같이 유리상 내에 도전입자가 doping된 비정질 반도체로 고려하여 비정질 반도체 모델은 제시하였다. Pike¹⁷⁾는 저항의 온도, field, 주파수, 자장 의존성 그리고 열전효과, Hall 이동도, Seebeck coefficient 등의 측정으로 tunneling barrier 모델을 주장하였으며, Prudenziati¹⁸⁾ glass 메트릭스에서 도전성 입자 사이를 carrier가 hopping 함으로써 전기전도가 일어난다고 가정하였는데 이는 Mott²⁰⁾가 주장한 non-crystalline 반도체의 전기전도 이론 즉 variable range hopping과 같다고 주장하였다. 한편 Mott는 비정질 반도체에서 전하의 이동기구를 첫째 전도띠(conduction band) 또는 원자가띠(valance band) 근처의 확장된 상태로 여기된 carrier에 의한 이동, 둘째 전도띠 혹은 원자가띠의 edge에서 localized 상태로 여기된 전하에 의한 이동, 세째 페르미(Fermi level) 근처의 에너지를 갖는 전자에 의한 호평이동으로 크게 세가지로 나누어 설명하였고 각각의 경우 교류 전기전도의 주파수 의존성을 Fig. 1과 같이 나타난다고 보고하였다²⁰⁾. 먼저 첫번째의 경우 교류 전기전도도는 식 (1)과 같이 주어지는데,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma(0)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

이경우 주파수가 10^{15} 까지는 보통 완화시간(τ)이 10^{-15} 로 짧기 때문에 영향을 받지 않으므로 교류 전기전도도의 주파수 의존성은 Fig. 1의 (a)와 같이 나타난다고 하였고, 두번째와 세번째의 경우는 Fig. 1의 (b), (c)와 같이 주파수에 따라 일정한 전기전도도를 갖다가 어느 주파수 이상에서 주파수에 따라 증가하는데 (b), (c)의 경우는 hopping 전도기구로 교류 전기전도도 $\sigma(\omega)$ 는 ω^s 에 따라 증가하고 두 경우 모두 s 는 1보다 작게 나타난다고 하였다.

본 연구에서는 저항범위가 다른 두 RuO_2 계 후막저항체를 알루미나 기판에 인쇄하여 이를 600°C에서 900°C의 온도범위에서 소결하여 얻은 소결막의 교류 전기전도도를 교류 임피던스법으로 구하고 이들의 주파수 의존성을 연구하여 후막의 전기전도기구를 규명하였다.

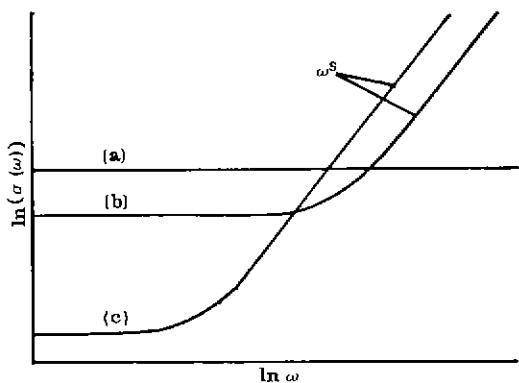


Fig. 1. Schematic illustration of the frequency dependence of conductivity for the three modes of conduction in non-crystalline semiconductors²⁰⁾.

2. 실험방법

2.1. 출발시료의 조사분석 및 성질

실험에 사용한 후막저항체는 D사의 저항체로 면적저항은 각각 100 ohm/sq.와 10 Kohm/sq.이었다(이후 각각을 A저항체 및 B저항체로 명명한다). 이들을 400°C에서 하소한 후의 미세조직을 Fig. 1에 보이고 있다. 여기서 비교적 입자크기가 균일한 입도분포를 갖는 것이 glass 상의 프렛트이고, 구형이며 입자크기가 0.2 μm 정도의 것이 도전분말이다. Fig. 2는 400°C에서 열처리한 표면의 X-선 회절분석 결과로 결정질의 도전분말은 두 경우 모두 RuO_2 였다. 유리상의 구성 산화물은 ICP(유도결합 플라즈마) 조성분석 결과 PbO , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , CaO , CuO 등임을 알 수 있었다. 한편 유기 Vehicle은 일반적으로 용질로는 Ethyl Cellulose이며 용매로는 Butyl carbitol acetate로 만들며 본 실험에서 사용한 두 저항체 케이스트는 인쇄능력을 부여하기 위한 성질인 pseudoplastic 특성과 thixotropic 특성이 우수하였다.

2.2. 인쇄 및 소결

96% 알루미나 기판에 먼저 자체에서 제조한 Ag/Pd 후막도체를 인쇄한 후 850°C에서 10분간 소결하여 양단자를 만들었다. 그 위에 가로와 세로비(aspect ratio)를 1로 조절한 200매쉬 스테인레스 스크린망을 DEK65 프린터에 설치하고, 양단자 사이에 저항체를 인쇄하였다. 200매쉬 망을 사용할 경우 소결후 막의 두께는 약 20 μm 정도를 갖는다고 보통 알려져 있다. 인쇄된 시편을 상온에서 leveling을 위해 10분간 유지시킨 다음 120°C에서

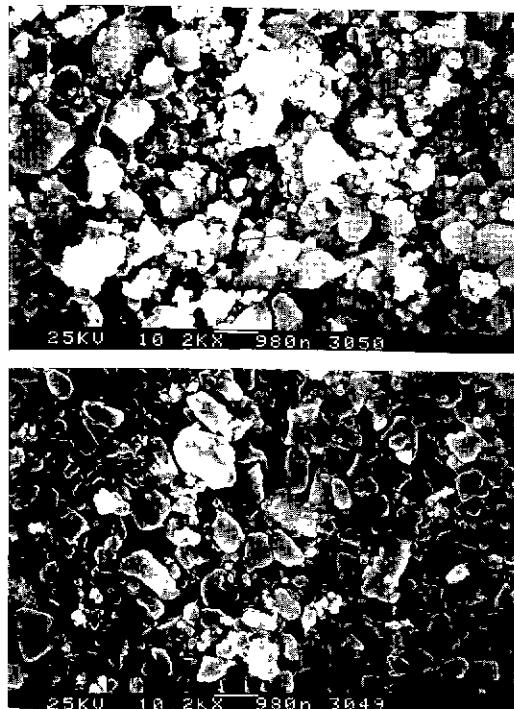


Fig. 2. SEM micrographs of calcined resistor pastes.
(a) A resistor, and (b) B resistor

10분간 건조하였다. 건조된 시편을 600~1000°C로 일정하게 유지되어 있는 관상로의 중심부까지 pusher를 이용하여 50°C/min.의 승온속도로 밀어 넣어 최고온도에서 일정시간 유지하여 소결한 후 같은 속도로 꺼내어 냉각하였다. 저항체의 소결시에는 유기물의 연소시에 나오는 CO나 CO₂는 막을 환원시키는 경향이 있기 때문에 이들 배기ガ스의 배출을 위해 5 liter/min.의 속도로 공기를 흘려주었다.

2.3. 물성측정

소결시편의 양단자를 Hewlett-Pachard Impedance Analyser type 4129A에 연결하고, 주파수를 1 KHz~13 MHz로 계속 변화시키면서 임피던스를 측정하고 그 역수인 어드미턴스의 실수값을 Dimension을 환산하여 각 주파수에 대한 교류 전기전도도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 후막구성물의 교류임피던스 및 전기전도특성

본 실험에 사용된 후막저항체는 비록 상태량은 다를지라도, 주성분은 도전상으로 RuO₂ 그리고 여러 성분

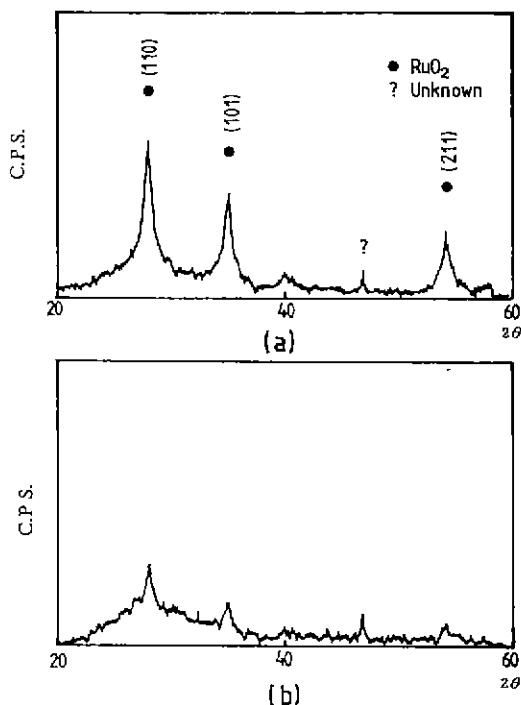


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcined resistor pastes.
(a) A resistor, and (b) B resistor

Table 1. Physical and Electrical Properties of Glass and RuO₂

	Glass*	RuO ₂
Average Particle Size (μm)	2.97	1
Softening point (°C)	466	—
Gravity (g/cm ³)	4.87	6.97
Resistivity (ohm-cm) (25°C)	4×10^{13}	4×10^{-5}

*Glass composition (by wt.%): 55PbO, 22SiO₂, 10B₂O₃, 9ZnO, 4Al₂O₃

(PbO, B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, ZnO 등)으로 구성된 유리분말(frit)로 되어 있다. 이들로 구성된 후막의 교류 전기전도 특성을 비교하기 위하여 우선 두 재료의 교류 임피던스 특성을 연구하였다. Table 1에 실험에 사용한 RuO₂와 유리의 조성과 성질을 나타내었다.

Fig. 4는 순도가 99.9%인 Aldrich사의 RuO₂분말을 디스크형태로 성형한 후, 1200°C에서 1시간 소결한 시편의 교류 전기전도도의 주파수 의존성을 나타낸 결과이다. 교류 전기전도도는 주파수에 따라 거의 일정한 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이와같이 도전성 RuO₂는 매우 낮은

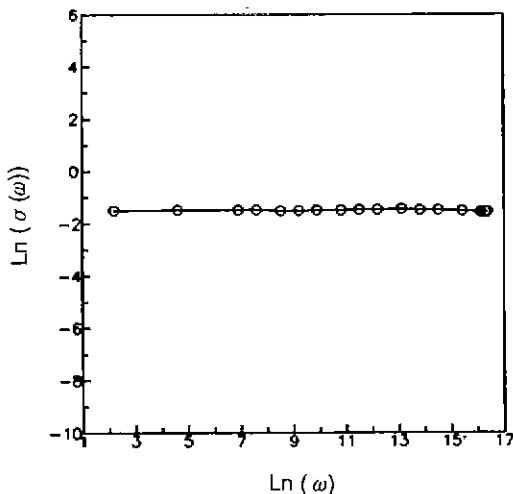


Fig. 4. Frequency dependence of ac conductivity for RuO_2 sintered at 1200°C for 1 h.

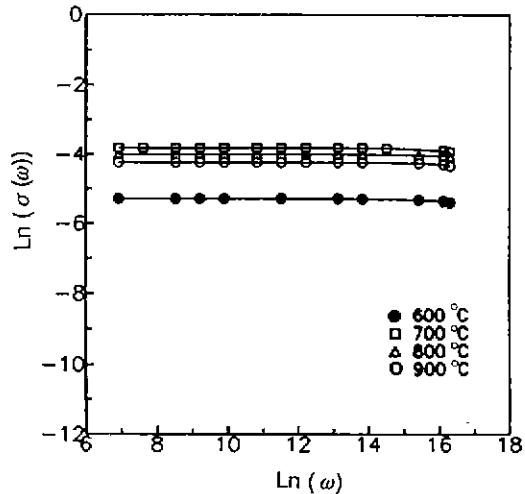


Fig. 6. Frequency dependence of ac conductivity for A resistor fired at various temperatures for 10 min.

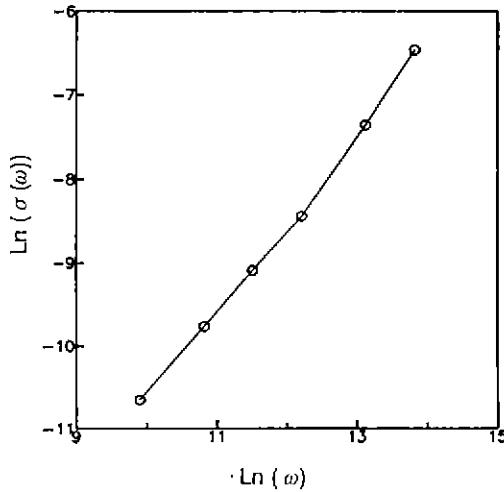


Fig. 5. Frequency dependence of ac conductivity for glass.

저항을 갖고, 금속과 같은 즉 양의 저항온도계수(TCR)를 갖고, 교류 전기전도도의 주파수 의존성이 크지 않은 재료이다.

Fig. 5는 후막저항체의 다른 주성분의 하나인 유리의 주파수 변화에 따른 유리의 교류 전기전도 특성을 나타낸 결과이다. 유리는 후막에서 가장 널리 알려진 조성물인 PbO , B_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO 를 성분으로하여 Table 1과 같은 조성으로 평탕한 후 950°C 에서 용융한 용융물을 촉연몰드에 부어 디스크형태로 성형하여 시편을 제조하

였고, 이를 서냉한 후, 연마하고 은페이스트로 전극처리하여 물성 측정하였다. 이 경우에는 교류 전기전도도는 주파수 증가에 따라 직선적으로 증가하는 경향을 얻었다. 즉 유리는 저항이 매우 크고, 또 이온전도에 의한 전기전도를 갖는 즉 음(-)의 저항온도계수를 갖는 재료로 알려져 있다.

이와같이 후막저항체는 낮은 저항을 갖고, 금속과 같은 전기전도를 가지며 양의 저항온도계수를 갖고 있으며 또한 교류 전기전도도의 주파수 특성이 크지않은 도전성 분말과, 높은 저항을 갖고, 이온에 의한 전기전도 즉 음(-)의 저항온도계수를 갖고 주파수 증가에 따라 교류 전기전도도가 직선적으로 증가하는 유리상의 상반된 성질의 두 물질로 구성되어 있다. 그런데 후막저항체는 이들의 상대량에 따라 저항값이 달라지므로 이들의 상호작용에 의한 전기전도기구의 연구는 매우 중요하다.

3.2. 후막저항체의 교류임피던스 및 전기전도특성

후막저항체의 경우 앞에서도 했듯이 전기적 성질이 전혀 다른 도전상과 유리분말로 되어 있으므로 유리의 용융 후 두 상들 사이의 상호작용이 막의 전기적 성질에 영향을 줄 것이다. 이와같이 전기적 성질이 서로 다른 두 성분으로 되어 있는 복합체의 전기적 성질을 측정하는데 있어 교류 임피던스 측정은 널리 사용되고 있다^[26].

Fig. 6은 $600\sim900^\circ\text{C}$ 에서 소결한 A저항체의 주파수 변화에 따른 교류 전기전도도의 변화를 나타낸 결과이다.

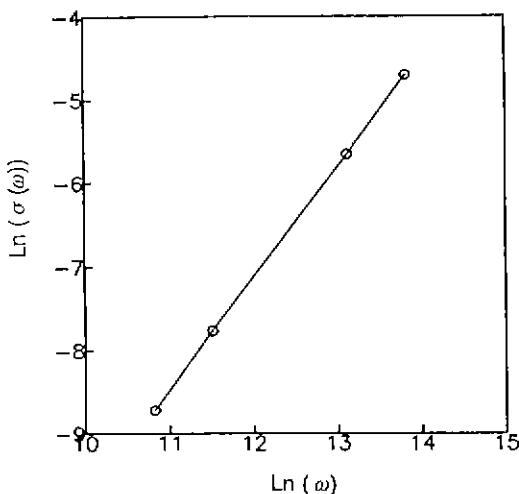


Fig. 7. Frequency dependence of ac conductivity for B resistor fired at 600°C for 10 min.

600°C 이상의 소결온도에서 소결한 시편 모두 교류 전기전도도는 주파수에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 이는 앞의 Fig. 4의 RuO₂만의 교류 전기전도도의 주파수 의존성과 유사한 것으로 이와같은 현상은 저항이 낮고 금속과 같은 전기전도를 하는 재료에서 주로 나타나는 주파수 의존성과 유사하다. 이와같이 저저항의 후막저항체는 도전분말의 양이 비교적 많아 이들이 거의 접촉된 상태로 있을 것으로 보이고 따라서 전기적 성질은 금속과 같은 전기적 성질을 갖는 도전분말에 의해 주로 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 B저항체를 600°C에서 소결한 시편의 주파수에 따른 교류 전기전도도의 변화를 나타낸 결과이다. 주파수 증가에 따라 교류 전기전도도는 직선적으로 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 5에서 본 유리의 교류 전기전도도의 주파수 특성과 일치하는 결과이다. 따라서 B저항체 즉 도전분말의 양이 적은 후막저항체는 도전분말이 서로 연결되지 못하고 서로 떨어져 있어 600°C에서는 도전성분의 양이 비교적 적고, 도전분말의 유리에의 용해가 거의 없을 것으로 예상되어 막의 전기적 성질은 저항이 큰 유리의 특성에 의해 주로 영향을 받는다고 사료된다.

Fig. 8은 B저항체를 700, 800, 900°C에서 소결한 시편의 교류 전기전도도의 주파수 의존성을 보인 결과이다. 700°C에서 소결한 시편의 경우는 10 KHz까지는 주파수 증가에 따라 교류 전기전도도는 일정하였으나, 그 이상의 주파수에서 급격히 전기전도도는 증가하였다. 이는 Fig. 7과 비교하여 뚜렷이 직선은 아니므로 이온전도특성이

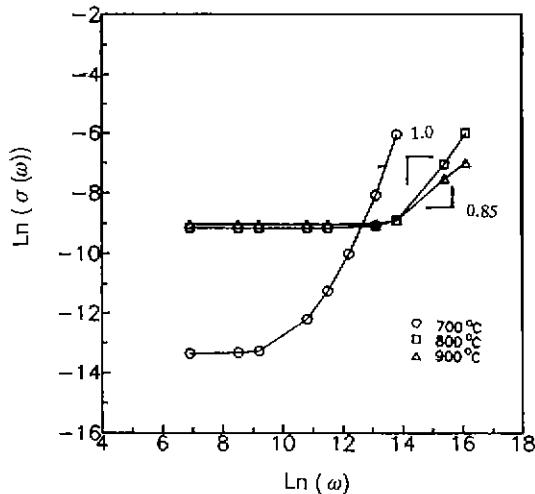


Fig. 8. Frequency dependence of ac conductivity for B resistor fired at various temperatures for 10 min.

Table 2. Electrical Conduction Mechanisms of TFRs

	600°C	700°C	800°C	900°C
저저항체	M	M	M	M
고저항체	I	I+H	H+I	H+M

I: Ionic, H: Hopping, M: Metallic Conduction

약간의 hopping 전도 특성이 나타나는 것으로 보인다. 800°C와 900°C에서 소결한 시편의 경우는 1MHz까지는 교류 전기전도도의 주파수 의존성은 거의 나타나지 않았으나, 그 이상의 주파수에서 거의 직선적으로 증가하였는데 800°C에서 소결한 시편은 직선의 기울기가 1이었고, 900°C에서 소결한 시편의 경우는 기울기가 약 0.85로 1보다 작게 나타났다. 900°C에서 소결한 시편의 교류 전기전도도의 주파수 특성에서 기울기가 1보다 작게 나타나는 것으로 이는 Fig. 3의 (c)의 비정질 재료의 hopping process에 해당한다²⁶⁾. 여기서 주파수에 따라 전기 전도도가 직선적으로 증가하는 부분의 기울기가 온도의 증가에 따라 작아지는 것은 온도 증가에 따라 금속과 같은 전기전도를 하는 도전분말의 용해 확산이 일어나 어느 정도 메트릭스를 변화시켜 hopping process에 점점 금속과 같은 전기전도특성이 약간씩 첨가되는 것을 알 수 있는데 이와같은 결론의 추정은 900°C에서 소결한 시편의 고주파수 영역에서의 기울기가 800°C에서 소결한 고저항체보다 적어졌고 본 논문에 그 결과를 제시하지는 않았으나 1000°C에서 소결한 고저항체의 전기전도도의 주파수 의존성의 경향이 주파수에 따라 크게 변하지 않는

결과를 얻어 소결온도가 높아질수록 금속과 같은 전기 전도를 도전분말이 많이 용해되어 이로 인해 비정질 반도체의 호평전도에 금속과 같은 전기전도가 동시에 진행된다고 고찰하였다. 1000°C의 결과를 제시하지 않은 것은 소결온도가 높아 유리상의 일부가 퍼져 막의 형상이 불규칙하여 앞의 온도와 비교하기 곤란하여 데이터로 제시하지는 못하였다. 이와같이 고저항체의 전기적 성질 및 전기전도기구는 소결온도에 따라 변하는 glass 상태에 의해 변하는 것을 알 수 있다. Table 2에 RuO₂계 후막 저항체의 전기전도기구를 요약하였다.

4. 결 론

저항범위가 다른 두 RuO₂계 후막저항체 즉 저저항 A저항체(100 Ω/sq.)와 고저항 B저항체(10 MΩ/sq.)를 알루미나 기판에 인쇄하여 600, 700, 800, 900°C에서 소결한 소결막의 교류 전기전도도의 주파수 의존성을 측정하여 이 결과를 바탕으로 후막저항체의 전기전도기구를 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 저저항체의 경우는 상대적으로 많은 도전분말에 의해 600°C 이상의 모든 소결온도에서 금속과 같은 전기전도를 나타내었다.

(2) 고저항체는 소결온도에 따라 전기전도기구가 변화하였는데 프렛트의 용융과 프렛트로의 도전분말의 용해가 활발하지 못한 600°C에서는 이온전기전도기구로 700°C 이상으로 소결온도가 증가할수록 전기전도기구는 이온전기전도기구에서 hopping conduction으로 변화하였다.

감사의 글

이 연구는 1992년도 한국과학재단의 연구비 지원에 의한 신진과제(과제번호 : 921-0600-014-1)의 결과입니다. 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- L.C. Hoffman, "An Overview of Thick Film Hybrid Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(4), 572-576 (1984).
- R.W. Vest, "Materials Science and Thick Film Technology," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**(4), 631-636 (1986).
- J.R. Larry, R.M. Rosenberg, and R.O. Uhler, "Thick-Film Technology: An Introduction to the Materials," *IEEE Trans. CHMT*, **3**(2), 211-225 (1980).
- J.S. Shah and W.C. Hahn, "Material Characterization of Thick Film Resistor Pastes," *IEEE Trans. CHMT*, **1**(4), 383-392 (1978).
- C.A. Harper(ed), *Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics*, CH. 6, McGraw-Hill, 1974.
- K.R. Bube, "The Effect of Prolonged Elevated Temperature Exposure on Thick Film Resistors," *Int'l J. Hybrid microelectr.*, **1**(1), 23-34 (1978).
- J. Lee and R.W. Vest, "Firing Studies with a Model Thick Film Resistor System," *IEEE Trans. CHMT*, **6**(4), 430-435 (1983).
- T. Inokuma, Y. Taketa, and M. Haradome, "The Microstructure of RuO₂ Thick Film Resistors and Influence of Glass Particle Size on Their Electrical Properties," *IEEE Trans. CHMT*, **7**(2), 166-175 (1984).
- S.M. Chitale, and R.W. "Critical Relationship Between Particle Size, Composition, and Microstructure in Thick-Film Resistors," *IEEE Trans. CHMT*, **11**(4), 604-612 (1988).
- J. Machado, N. Rapoport and G. Riddick, "The Effect of Fire Processing on Thick Film Resistor Properties," *Proc. ISHM*, 129-134 (1988).
- C.T. Tarn, "Particle Size Effects on Electrical Properties of Thick Film Resistors," Ph.D. Thesis, Purdue Univ., (1979).
- J.V. Biggers, J.R. McKelvy, and W.A. Schuize, "Effect of Glass Frit Size Distribution on the Microstructure of RuO₂-based Thick Film Resistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(1), C13-C14 (1982).
- R.H. Scarsbrick, "Electrically Conducting Mixture," *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **6**, 2098-2110 (1973).
- R.W. Vest, "Conduction Mechanism in Thick Film Microcircuit," Final Tech. Report, ARPA order No. 1642 (1975).
- G.E. Pike and C.H. Seager, "Percolation and Conductivity: A Computer Study. I," *Phys. Rev. B*, **10**, 1421-1430 (1974).
- C.C. Sartain, "Semiconductors Produced by Doped Oxide-Glasses with Ir, Pd, Rh, Ru," *J. Non-Crystall. Solid*, **5**, 55-65 (1970).
- G.H. Pike and C.H. Seager, "Electrical Properties and Conduction Mechanisms of Ru-based Thick Film (Cermat) Resistors," *J. Appl. Phys.*, **48**(12), 5152-5269 (1977).
- M. Prudenziati, "Electrical Transport in Thick Film (Cermat) Resistors," *Electrocom. Sci. and Technol.*, **10**, 285-293 (1983).
- D.P.H. Smith and J.C. Anderson, "Electrical Conduction in Thick Film Paste Resistors," *Thin Solid Films*, **71**, 79-89 (1980).
- R.M. Hill, "Transport in Thick-Film Resistors," *Int'l J. Hybrid Microelectro.*, **3**(1), 20-23 (1973).

21. P.J.S. Ewen, "A Percolation Model of Conduction in Segregated System of Metallic and Insulating Material: Application to Thick Film Resistors," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **14**, 2253-2268 (1983).
22. N.C. Halder and R.J. Snyder, "Measurement of the Tunneling and Hopping Parameters in RuO₂ Thick Films," *Electrocomp. Sci. Tech.*, **11**, 123-136 (1984).
23. E.M. Winkler and G.K. Steenvoorreden, "A New Model for Electron Movement in a Thick Film Resistor and Its Application to Analysis of the Structure and Conduction Mechanism in These Resistors," *Thin Solid Films*, **152**, 487-497 (1987).
24. P.K. Khanna, "Inter-Diffusion Phenomena and Electrical Conduction in Thick Film Segment-Resistor Structure," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **21**, 1796-1801 (1988).
25. A. Kusy, "On the Strcuture and Conduction Mechanism of Thick Resistive Films," *Thin Solid Films* **37**, 281-290 (1976).
26. N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford, 1979.