

SnO₂ 박막저항의 전기적 특성에 미치는 첨가제의 영향

Effect of Dopants on Electrical Properties of SnO₂ Thin Film Resistors

구 본급* , 강 병돈**

(Bon-Keup, Koo* , Byung-Don, Kang**)

Abstract

Sb and Sb-Fe doped SnO₂ film resistors were prepared by spray pyrolysis technique. The effects of Sb and Sb-Fe addition on TCR and electrical properties of SnO₂ film resistors were studied. Also the dependence of electrical properties on the substrate temperature and substrate-nozzle distance was investigated. The Sn-Sb system with 7.9 mol% SbCl₃ (STO-406) and Sn-Sb-Fe systems with 7.3 mol% SbCl₃ + 7.3 mol% FeCl₃(STO-407) and with 3.4 mol% SbCl₃ + 7.7 mol% FeCl₃ (STO-408) were prepared. Both of the systems, Sn-Sb and Sn-Sb-Fe, represented nonlinearity of TCR with temperature. As the amount of Fe increased, TCR was shifted to positive direction. Decreasing Sb or increasing Fe caused resistivity to increase. Also increasing Fe caused the crystallization degree of rutile structure in SnO₂ film to decrease. The electrical resistivity decreased with increasing substrate temperature. The resistivity decreased with increasing substrate-nozzle distance in the ranges from 15 to 25 cm and increased rapidly at the distance over 25 cm.

Key Words(중요용어) : Thin Film Resistors, Dopants, Electrical property, Spray pyrolysis technique

1. 서 론

저항기는 전자회로를 구성하는 가장 기본적인 중요 부품으로서 반도체 부품인 트랜지스터, IC 등의 능동부품에 대하여 수동부품으로 분류되며, 전자회로에서는 일반적으로 한 개의 능동부품당 수 개의 저항기가 사용된다. 현재 실용되고 있는 저항기를 형태별로 보면 크게 lead type의 원통형

저항기와 leadless type의 각판형 chip 저항기로 구분된다[1].

최근 휴대용 소형 전자기기를 비롯하여 각종 전자 기기의 소형화 추세에 따라 사용되는 회로기판의 소형화, 고밀도화, 고신뢰성을 만족시키기 위하여 표면 실장 부품이 등장하였다. 또 SMD (Surface Mounting Device), SMT (Surface Mounting Technology)의 개발에 힘입어 현재의 주종인 3216, 2125 type에서 1608, 1005 type의 SMD가 채용되기 시작하고 있다[1].

그러나 회로밀도가 높아지고 기기의 크기가 작아지는 반면, 입·출력부의 power형 전자부품, 특히 회로의 가장 앞쪽에 위치하는 저항기는 작은 크기로 큰 부하에 견딜 수 있는 견고하고 안정된 특성의 파악이 요구되고 있다. 한편, 소형화되고 있는 휴대용 기기와는 대조적으로 점점 대형화 추세에 있는 TV,

* : 대전산업대학교 신소재공학부
(대전시 동구 삼성2동 305, Fax : 042-630-0453,
E-mail : koobk@tnut.ac.kr)

** : KMC (Korea Microwave Components)
(대전시 동구 삼성2동 305 신소재창업보육센터
201호, Fax : 042-627-7921, E-mail : bdkang
@keimc.co.kr)

2000년 4월 17일 접수, 2000년 7월 24일 심사완료

냉장고, 오디오 등의 민생용 기기 및 큰 출력, 높은 정밀도가 요구되는 산업기기, 군수용 기기에 적용되는 저항기에도 안정된 특성의 저항막이 필수적이며 이들의 개발이 절실히 요구되고 있는데 SnO₂계 저항막이 가장 일반적으로 사용되고 있다.

SnO₂계 저항막은 CVD, 진공증착, 스퍼터링, 분무 열분해 등의 여러 가지 방법으로 형성되는 박막과 [2], SnO₂계 페이스트로 screen printing하여 얻어지는 후막으로 나뉘어지며, 박막저항기는 주로 Sn-Sb 계로서 Al₂O₃ 기판상에 분무열분해법으로 만들어지고 있으나 요구되는 저항기의 특성에 따라 In, Cd, V 등이 doping되기도 한다. 후막저항기는 주로 고가의 RuO₂계 저항 페이스트를 대신하여 후막 chip 저항 및 metal glazed 저항기에 응용되고 있으나 [2~5], 이 후막은 소성온도에 따른 저항률의 변화가 크고, 페이스트에 첨가되는 SnCl₂의 양에 따라 TCR의 변화가 크며, 상온에서의 저항 경시변화율이 크기 때문에, TCR이 그다지 중요하지 않은 저항기에 응용되고 있다 [6].

본 연구에서는 저항 막으로서의 전기적, 화학적 특성이 우수하고 기계적 강도가 뛰어나며 dopants에 의해서 비교적 쉽게 TCR을 제어할 수 있는 SnO₂ 박막에 Sb와 Fe를 doping하여 coating 조건, dopants와 첨가량에 따른 전기적 특성을 고찰하고, 저항온도특성 및 내구성 특성을 측정하여 정밀급 저항 소자에 응용할 수 있는 SnO₂ 박막저항기 개발을 위한 최적의 제조 조건을 확립하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

실험은 일반적인 분무열분해를 이용한 산화금속피막 고정저항기의 제조공법을 기준으로 하여 본 연구의 목적에 맞도록 부분적으로 변형하였다. 열분해로 (thermal decomposition furnace)는 밀폐형 전기로에 반응 가스의 배출을 위한 배출구와 전면부에 스프레이 노즐이 좌우로 이동하면서 분사할 수 있는 장방형 유입구를 두었다(그림 1). 기판을 담기 위한 로 내부의 회전형 basket은 Ni-Cr(60-40 wt%, 1 mm diameter) 망을 이용하여 250 mm(∅) × 300 mm(L)의 크기로 제작하였으며, precursors 중에는 HCl이 함유되어 있으므로 노즐은 유리(Corning, 234110, U.S.A)로 제작하였다. 또 노즐로 유입되는 carrier gas는 O₂ 대신 공기를 120℃로 예열한 후 콤프레서를 이용하여 0.8 kg · f/cm²의 압력으로 주입시켰다.

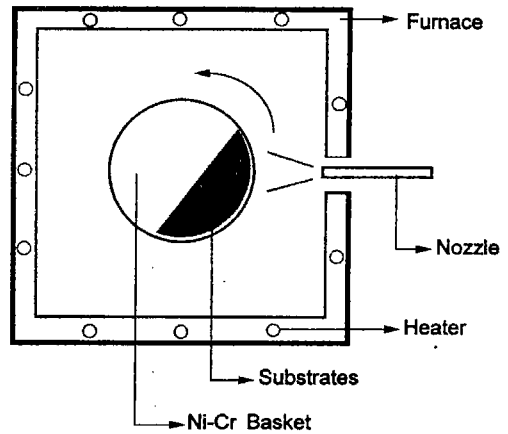


그림 1. 분무열분해를 위한 반응전기로의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of reaction furnace for spray pyrolysis.

2.1 출발 물질

전기적 특성 측정에 사용된 기판은 실제 저항기 제조업체에서 사용하는 국내 Y사의 4.5 mm(∅) × 14 mm(L)의 원통형 Al₂O₃ 75%기판을 사용했으며 표면조도는 R_A(산술평균 표면조도)가 0.20μm 그리고 R_{MAX}(최대 표면조도)는 2.63μm 였다. 저항기용 기판인 75% 알루미나 기판에 형성한 막은 기판 자체의 표면조직(morphology)이 매우 불균일하므로 막을 관찰하기 위해서는 실리콘 웨이퍼를 이용하였다.

실험에 사용된 전구체(precursors)의 출발물질은 실제로 저항기 제조현장에서 사용되는 원료를 그대로 사용하였으며 표 1에 그 종류를 나타내었다. 표 2에는 실험에 사용된 전구체의 조성과 시편의 명칭을 나타내었다.

2.2 시편의 제작

시편은 그림 2와 같이 SnO₂ 박막저항기의 일반적 인 제조공정에 따라 Ni-Cr 망에 1 batch 당 10,000개씩의 기판을 장입하여 제작하였다. 본 실험의 목적에 따라 기판-노즐(substrate-nozzle) 표 1. Precusor로 사용된 출발 물질

Table 1. Raw materials used as precursors.

Item	Grade	Maker
SnCl ₄ · 5H ₂ O	98 %	Nihon Kagaku, Japan
SbCl ₃	98 %	Junsei Chemical, Japan
FeCl ₃	98 %	Acros Organics, U.S.A
CH ₃ OH	99 %	Duksan Parm., Korea
HCl	35 %	Duksan Parm., Korea

표 2. 각 시편의 출발원료의 조성
Table 2. Specimens and content of raw materials.

Specimen	Materials	Weight and Volume in 1L CH ₃ OH	mol %
STO-406	SnCl ₄ · 5H ₂ O	1,000 g	92.08
	SbCl ₃	56 g	7.92
	FeCl ₃	-	-
	HCl	100 ml	-
STO-407	SnCl ₄ · 5H ₂ O	1,000 g	85.33
	SbCl ₃	56 g	7.33
	FeCl ₃	40 g	7.33
	HCl	100 ml	-
STO-408	SnCl ₄ · 5H ₂ O	1,000 g	88.9%
	SbCl ₃	25 g	3.40
	FeCl ₃	40 g	7.65
	HCl	100 ml	-

거리를 15~40 cm까지 5 cm 간격으로 변화시켜 가면서 각각의 거리에서 분무열분해를 하여 6 종류의 시편을 제작하였으며 이때의 기판 온도는 600°C로 하였다. 또 기판-노즐 거리를 25 cm로 고정하여 기판의 온도를 450~700°C 까지 50°C 씩 증가시키면서 각각의 온도에 있어서 분무열분해한 6 종류의 시편을 제작하였다. 한편, precursors는 정해진 조성대로 평량한 후, 밀폐된 비커 내에서 자석식교반기(CAT, MCS-66, Germany)를 이용하여 상온에서 280 rpm으로 3 시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 용액은 8 시간 동안 상온에서 숙성한 후 여과지(Toyo, 5C, Japan)로 여과하여 사용하였다.

원통형 SnO₂ 피막저항기는 막 형성 후 다이아몬드 디스크나 레이저를 이용하여 저항막 표면을 나선형으로 홈을 파서(trimming) 필요한 저항값으로 조정하여 사용하는데, 나선의 turn 수가 많

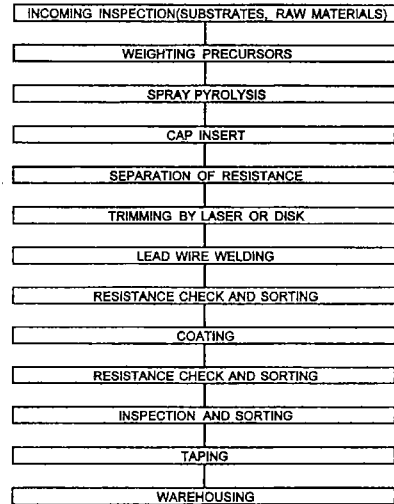


그림 2. SnO₂ 박막저항의 일반적인 제조 공정도
Fig. 2. Typical manufacturing process of SnO₂ thin film resistors.

을 수록 높은 저항값을 나타낸다. 본 실험에서는 전기적 특성 측정을 위하여 초기 저항값의 약 30 배의 저항값으로 조정하였으며, 이때의 turn 수는 약 2.5 turn이었다. 홈파기에는 0.3 mm 두께의 diamond disk(Nippon Plastic, GC-400, Japan)를 사용하였으며, 회전수는 1,800 rpm으로 하였다.

2.3 물성측정

저항기의 저항온도계수는 일반적으로 25 및 125°C에서의 저항치 변화율을 측정하여 나타내지만, 본 실험에서는 저항온도계수의 비직선성을 알아보기 위해 TCR자동측정기(S&A INC., 2500R, U.S.A)를 이용하여 저항기의 사용온도 범위인 -55 ~ 125°C까지 5°C 간격으로 측정하였으며 기준 저항값은 25°C에서의 저항값으로 하였다.

저항막의 순간 과부하 전력에 대한 내구성 즉 단 시간 과부하 특성을 알아보기 위해(JIS. C-5202. 5.5) 정격전압의 2.5 배의 전압을 5 초간 인가한 후 (1)식에 따라 저항치 변화율을 측정하였으며 판정기준은 JIS. C-5202에 의해 ±(2.0%+0.1 Ω)로 하였다.

$$\text{저항치 변화율 } \Delta R(\%) = (R - R_0) / R_0 \times 100 \quad (1)$$

여기서 R_0 , R 은 과부하인가 전, 후의 측정 저항값이다.

또 정격전압은 정격전력에 대응하는 직류, 또는 상용주파수의 교류실효치 전압으로써 (2)식에서 구한 값으로 하였으며 본 실험에서의 과부하 전류는 직류로 인가하였다.

$$\text{정격전압} E = \sqrt{P \times R} \quad (2)$$

여기서 P , R 은 각각 정격전력, 시편의 저항값이다.

과부하에 대한 장기내구성 즉 단속과부하 특성을 알아보기 위하여 (2) 식에 의해 구한 정격전압의 2.5 배의 전압을 1 초간 on, 25 초간 off를 1 cycle로 하여 1,000 cycle 동안 유지한 후 (1) 식에 의해 저항치 변화율을 측정하였으며 판정기준은 $\pm(5.0\%+0.05 \Omega)$ 으로 하였다.

한편, 시편의 열충격 내력에 대한 특성을 알아보기 위해 JIS. C-5202 7.4에 따라 -55°C 에서 30 분, 상온에서 2 분, 155°C 에서 30 분, 상온에서 2분 방치를 1 cycle로 하여 5 cycle 실시한 후 저항치 변화율을 측정하였으며 판정기준은 $\pm(1.0\%+0.05 \Omega)$ 으로 하였다.

시편의 납땜온도에 대한 내구성을 알아보기 위해 $260 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 납조중에 10 ± 1 초간 침적하고 실온에서 30 분 방치한 후 저항치 변화율을 측정하였으며 판정 기준은 $\pm(2.5\%+0.1 \Omega)$ 으로 하였다.

전기적 특성 측정을 위해 사용된 75% Al_2O_3 기판은 표면의 조직이 매우 불균일하여 막을 관찰할 수 없었으므로 각 batch별로 실리콘 웨이퍼 위에 분무 열분해한 후 SEM (Philips, 535M, Netherlands)과 XRD (Rigaku, D/MAX-RC, Japan)를 이용하여 관찰 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조

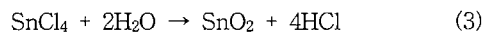
그림 3은 각 시료의 파단면 및 표면 사진이며, 그림 4에 이들 막에 대한 X-ray 회절 pattern을 나타내었다. X-ray 회절 피크의 sharpness는 Fe의 첨가량이 상대적으로 증가할 수록 점점 사라지고 막의 결정화도는 감소하여 STO-408은 비정질에 가까운 형태를 나타내고 있다. 즉, rutile 구조의 다결정상인

Sn-Sb 조성의 막이 Sn-Sb-Fe의 3성분계로 되면 Fe의 증가에 따라 막의 결정화도가 낮아짐을 알 수 있었다.

그림 3(a)의 Sn-Sb 2성분계인 STO-406 시료는 입자의 형상이 뚜렷한 다결정 형태의 막임을 알 수 있으며, Sn-Sb-Fe 3성분계인 그림 4의 (b)와 (c)의 STO-407, 408 시료의 막의 형태와 X-ray 회절 결과를 비교해 보면 Fe의 doping이 막의 결정화도에 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 또 그림 3(c)의 STO-408 시료의 표면조직을 보면 막의 성장에 기여하지 못하고 막 표면에서 열분해 석출되는 산화물이 많아 미처 막으로 성장하지 못하고 표면에서 접착력 없이 들떠 있는 형태로 보여 역시 Fe의 과량 첨가에 의한 것으로 생각되며, 이것이 과부하 내력에도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.2 전기적 특성

일반적으로 분무열분해법에 의한 SnO_2 피막 저항기의 제작은 표 2에 나타난 여러 종류의 SnCl_4 수용액을 가열된 기판위에 분무하여 아래와 같은 가수분해가 이루어져 SnO_2 막이 형성되며, rutile구조를 가지고 있다[7].



그러나 SnCl_4 용액 자체만으로는 급격한 반응이 일어나므로 저항기를 제조할 경우에는 이 용액 중에 에틸 또는 메틸알콜과 HCl을 첨가함으로써 반응을 지연시킨다[8]. 또 일반적으로 기판의 가열온도가 높을수록 막은 견고해지고 저항값은 낮아지지만, 균일한 저항막을 얻기 위해서는 급격한 반응은 바람직하지 않다. 따라서 저항체용으로서의 산화막을 얻기 위해서는 $500 \sim 800^\circ\text{C}$ 정도에서 제조되고 있고, 저항체 재료로는 Sn, Sb, In, Cd 등을 첨가하여 사용되고 있다[9].

화학양론적으로 정확히 형성된 SnO_2 막은 전기적으로 절연체이지만 분무열분해법에 의해 형성되는 막은, 산소가 결핍되거나 SnCl_4 수용액속에 Cl 이온이 포함되어 이 Cl 이온이 전하 캐리어로 작용하거나 또는 저항기와 같이 도전성 막을 필요로 하는 경우 Sb, Fe, In 등과 같은 첨가물들을 doping시킴으로써 실제로는 대부분 비화학양론적으로 되어 넓은 밴드 갭에서 n-type반도체로 작용하게 된다[9~11].

예를 들면 Sb는 donor로서 작용하여 전기전도도를 증가시킴과 동시에 TCR을 감소시키며, In은

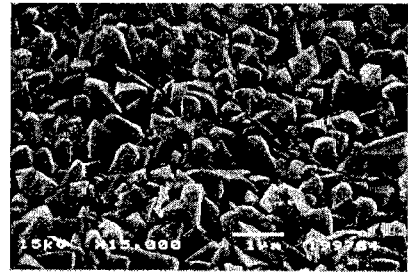
acceptor로 작용하여 산소공공을 보상하여 전기전도도와 TCR을 감소시킨다. 형성된 SnO₂ 막의 전기저항률은 막의 두께에 매우 의존하며 두께의 증가에 따른 저항률의 감소는 입자성장에 따른 이동도의 증가에 기인한다고 보고되어 있다[8,10].

또 Vasu 등은 기판의 온도가 상승할수록 막의 두께, 캐리어 밀도, 홀 이동도와 밴드 갭은 증가하는 반면에 저항률은 감소하며, 400°C에서 기판과 nozzle의 거리가 30 cm 일 때 저항률을 제외한 위의 값들은 가장 높게 나타났으며, 이때 저항률은 가장 낮았다고 보고하였다[12,13]. 한편 CVD에 의해 형성된 SnO₂막도 역시 온도에 따른 저항률의 관계가 Vasu 등이 보고한 내용과 같은 경향을 보여주고 있다[7]. 결국 전기저항률을 조절하기 위해서는 기판의 온도, 기판과 nozzle의 거리, 분무시간 등을 가장 큰 인자로 들 수 있다.

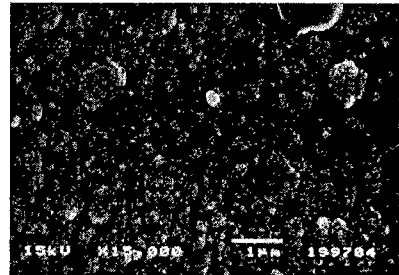
기판의 온도 600°C, 분무시간 25 분으로 하여 기판과 nozzle의 거리 D_{SN}을 변화시켜 시료를 제작한 후 저항률을 측정한 결과를 그림 5에 나타내었다. 3 시편 모두 D_{SN}이 15 cm에서 멀어질수록 저항률은 낮아지고 약 25 cm에서 최저 값을 나타낸 후 다시 급격히 증가함을 알 수 있었다. D_{SN}이 15 cm에서 큰 저항률을 보이는 이유는 캐리어 가스에 의한 기판 온도의 하강으로 생각되며, 약 25 cm에서의 최저 저항률은 nozzle에서 기판까지의 액적의 cone shape와 기판에 부착되는 액적의 부착수율에 기인된 것으로 생각된다. 또 25 cm 이상에서의 급격한 저항률의 증가는 액적이 기판에 도달하기 전 열분해되어 분말상으로 비산되어 막 두께 증가에 영향을 준 것으로 생각된다. 이 실험 결과의 경향은 Vasu 등이 보고한 경향과 잘 일치하고 있으나[13], 최저 저항률을 나타내는 D_{SN}이 약 5 cm 정도 차이가 있는 것은 반응로 및 nozzle, 액적의 cone shape 차에 기인한 것으로 생각된다.

또 STO-6~8을 비교해 보면 Fe의 doping량이 증가할수록 저항률도 함께 증가함을 알 수 있는데, 이것은 그림 3의 SEM 관찰 결과와 그림 4의 XRD 분석 결과와도 연관지어 볼 수 있다. X-ray 회절 peak의 sharpness는 Fe의 doping량이 많아질수록 점점 사라지고 막의 결정화도는 떨어져

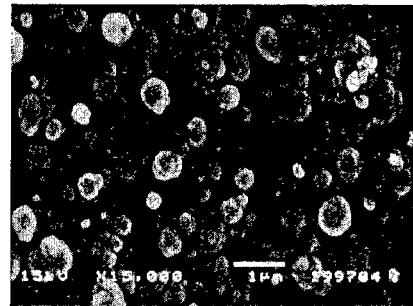
STO-408은 비정질에 가까운 형태를 나타내고



(a)



(b)



(c)

그림 3. (a) STO-406, (b) STO-407, and (c) STP-408 시편의 표면 전자현미경 사진
Fig. 3. SEM photographs of ; (a) STO-406, (b) STO-407, and (c) STP-408 surface, respectively.

있으며, SEM 관찰 결과에서도 이것을 뒷받침 해주고 있다. 이와 같은 현상은 Fe가 액셉터로 작용하여 산소공공을 보상하기 때문에 저항률을 증가시키고, 입자성장이 상대적으로 감소함에 따른 mobility의 감소에 의한 것이라는 주장과 일치하고 있다[8]. 그림 6은 기판 온도에 따른 면적 저항을 나타내었으며, 기판의 온도가 올라갈 수록 전기전도도가 커짐을 알

수 있다. 이 역시 온도 상승에 따라 막의 두께, 캐리어 농도, 홀 이동도와 밴드 갭이 증가하고 저항률은 낮아진다고 하는 Vasu[13] 등의 주장과 잘 일치하고 있다.

따라서 Fe doping, D_{SN} 의 변화 및 기판온도 변화에 따른 전기전도도의 특성만을 고려한다면 어떤 조성이 전기적으로 우수하든 양산 system에서 이와 같은 특성을 어떻게 잘 응용하여 다양한 초기 저항값을 가지는 저항기를 생산할 것인가에 관심을 두어야 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

저항온도계수 (TCR, Temperature Coefficient of Resistance)는 저항기의 온도변화에 따른 저항값의 변화를 나타내는 지수로서 다음 식으로 주어진다.

$$T_c = \frac{(R_T - R_0)/R_0}{T - T_0} \times 10^6 \text{ (ppm/}^\circ\text{C)} \quad (4)$$

여기서 R_0 와 R_T 는 온도 T_0 와 $T^\circ\text{C}$ 에서의 각각의 저항치를 나타낸다. 그러나, 실제의 저항기에서는 저항치의 온도 의존성이 보통 비직선성으로 나타나므로 식 (4)에서 정의하는 온도계수는 큰 의미가 없는 경우가 많으며, 통상 25°C 와 125°C 의 두 온도에서의 저항치 변화를 측정하는 경우가 많다[1].

SnO_2 피막저항기는 SnO_{2-x} 의 형태로 되는 금속과잉의 환원형 반도체이며, SnO_2 만의 경우 온도계수는 일반적으로 부(-) 특성이며 충분히 환원된 시료에서는 그 절대치는 작다. 또 SnO_2 에 소량의 Sb_2O_3 를 첨가하면 저항치는 낮아지고 온도계수는 양의 방향으로 전환되며, Sb의 첨가량을 증가시키면 저항치는 다시 증가함과 동시에 온도계수는 음의 방향으로 전환된다[14]. Sb와는 달리 In과 같은 3가의 양이온을 첨가하면 온도계수는 음의 방향으로 커지는 것으로 알려져 있다[9].

그림 7에 각 시료에 대한 hot-cold TCR의 측정 결과를 나타내었다. Sn-Sb 2성분계인 STO-406은 전형적인 음의 TCR을 가지고 있는 반면, STO-407과 STO-408은 Fe의 doping에 의해 TCR도 규칙적으로 상승하고 있다. Sb의 소량 첨가는 저항률의 감소와 TCR의 증가를 일으키며, 첨가량을 증가시키면 저항률은 증가하고 동시에 온도계수는 음의 방향으로 전환되는 것으로 알려져 있는데[9], 그 임계점은 약 5~7%이다. 본 실험

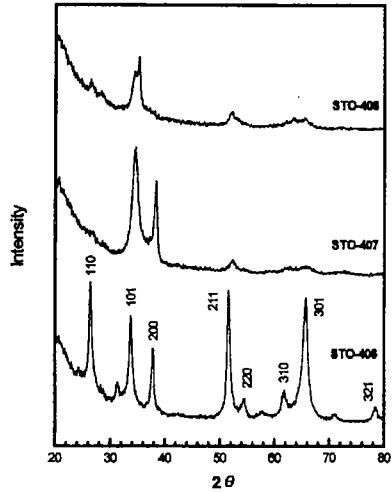


그림 4. 기판온도가 600 °C인 기판에 증착된 시편의 XRD 패턴

Fig. 4. XRD patterns of STO-406, 407 and 408 deposited at 600 °C.

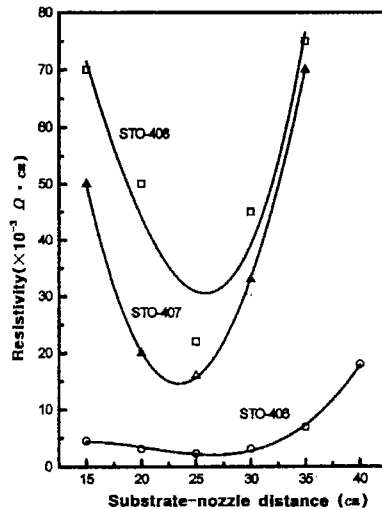


그림 5. 600 °C의 기판에 대한 기판-노즐간의 거리에 따른 저항의 변화

Fig. 5. Variation in resistivity with the substrate - nozzle distance at a substrate temperature of 600 °C.

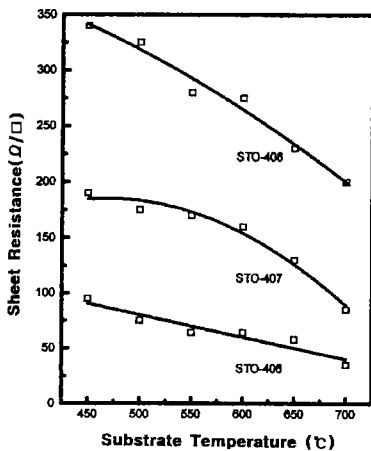


그림 6. 기관-노즐거리가 25cm일 때, 25분 증착된 막의 기관온도에 따른 면적저항의 변화
 Fig. 6. Variation in sheet resistance of specimens spray-deposited for 25 min at the substrate-nozzle distance 25cm with the different substrate temperature.

협에서의 Sb의 첨가량은 이 임계점 이상이므로 당연히 음의 온도계수를 가져야 함에도 불구하고 STO-407과 STO-408은 양의 방향으로 전환되어 있다. 따라서 이것은 Fe의 doping 량에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

Fe doping의 저항온도계수 의존성은 아직까지 보고된 적이 없으나, 본 연구의 결과로 볼 때 TCR을 제어하기 위한 dopant로서 Fe는 매우 직접적인 역할을 할 수 있음을 알았다. 여기에 그림 7과 같이 비직선성인 온도계수를 직선성으로 보상할 수 있는 dopants 또는 제조공정상의 인자를 구한다면 고정밀 급 전력형 저항기의 제조기술이 확립될 수 있을 것으로 사료된다.

표 3의 (a)에 정격의 2.5 배의 전압을 5 초간 인가한 후의 저항값 변화율 즉 단시간 과부하 특성을 나타내었다. STO-406, 408은 각각 음(-)과 양(+의 변화율을 나타내고 있는 반면, STO-407은 매우 안정된 과부하 특성을 나타내고 있다. 즉, Fe가 doping 되지 않거나 과량 doping된 시료에 비해 약 7 mol%의 Fe doping이 단시간 과부하 내력에 대한 최적의 조성임을 알 수 있다.

단속과부하의 저항값 변화율은 저항기의 과부하

에 대한 내구성을 나타내는 지표로서 정격전압의 2.5 배의 전압을 1 초간 on, 25 초간 off 하는 cycle 을 1,000 회 반복하는 시험으로써 $\pm(5.0 \%+0.05 \Omega)$ 의 범위를 만족하도록 규정되고 있으며[1], 표 3의 (b)에 그 결과를 나타내었다.

단시간 과부하와는 반대로 Fe의 doping량이 상대적으로 증가할수록 저항값 변화율은 음(-)의 방향으로 증가하고 있다. 즉 Fe의 doping량이 과부하에 대한 장기 내구성에는 안정적으로 작용하지 못함을 알 수 있으며, 모든 시료가 규격은 충분히 만족시키고 있지만 Fe의 과량 doping은 과부하 하에서의 장기 내구성에 문제를 야기할 가능성이 있을 것으로 추측된다. 그림 8에는 막의 결함으로 인하여 과부하에 의해 소손된 저항기의 예를 나타내었다.

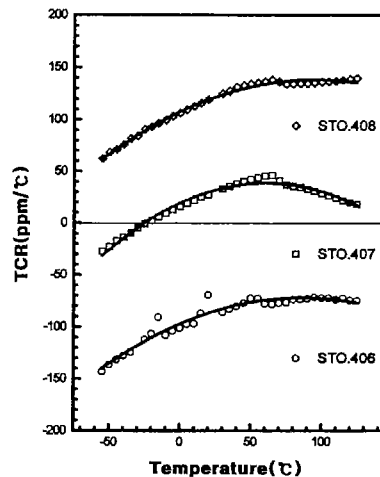


그림 7. STO-406, 407, 408의 hot-cold TCR 곡선
 Fig. 7. Hot-cold TCR curves of STO-406, 407 and 408.

저항기의 사용환경 중에서 사용 주위온도의 변화가 저항값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 열충격 내력을 시험한 결과를 표 3의 (c)에 나타내었다. 모든 시료가 시험규격을 만족하고 있으나 STO-408 시료가 다른 시료에 비해 현저한 변화율을 보이고 있으므로 Fe의 과량 첨가는 역시 저항기의 열충격 내력에도 신뢰를 주지 못할 것으로 사료된다.

저항기가 회로에 실장될 때의 납땜온도에 의한 표 3. 측정조건에 따른 저항변화율

Table 3. Resistance variation ratio with test

conditions.

Specimen T e s t conditions	STO-406	STO-407	STO-408
(a) Short time over load(%)	-0.23	-0.03	0.23
(b)Intermittent over load(%)	0.04	-0.48	-1.02
(c)Temperature cycling(%)	0.01	0.02	-0.26
(d) S o l d e r heating(%)	0.025	-0.024	-0.005



그림 8. 단속과부하에 의한 막의 결함
Fig. 8. Photograph of defected film by over load.

영향을 알아보기 위하여 260℃의 납조 중에 10 초간 침적한 후의 저항값 변화율을 측정하였으며 그 결과를 표 4의 (d)에 나타내었다. 모든 시료가 규격에 비해 매우 적은 변화율을 나타내었으므로 260℃의 납땀온도가 이들 막에 큰 변화를 줄 정도의 에너지는 되지 못함을 알 수 있다.

4. 결 론

저항 막으로서의 전기적, 화학적 내성이 우수하고 기계적 강도가 뛰어나며 dopants에 의해 비교적 쉽게 TCR을 제어할 수 있는 SnO₂ 박막에 Sb와 Fe를 doping하여 전기적 특성을 coating 조건, dopants와 첨가량에 따른 물성을 측정, 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기관과 nozzle의 거리에 따른 저항률은 본 연구에 사용된 분무열분해 system에서 STO-406, 407, 408의 시료에 대해 15 cm에서 각각 4, 50, 70×10⁻³ ohm-cm의 저항률을 나타내었으며, 25 cm로 갈수록 저항률이 낮아져 25 cm에서 최저저항률 2.3, 16, 22×10⁻³ ohm-cm의 저항률을 나타내었고 그 이상 증가함에 따라 저항률도 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.
2. 기관의 온도가 증가할수록 반응은 활발해져 막의 두께, 캐리어 농도, 홀 이동도와 밴드 갭이 증가하여 저항률은 감소하였다.
3. Sn-Sb 2성분계와 Sn-Sb-Fe 3성분계 모두 비직선성의 TCR을 나타내었으며, Fe 첨가량의 증가에 따라 TCR도 -90, 25, 120 ppm/℃로 상승하였다.
4. TCR 제어를 위한 첨가제로 가장 직접적인 역할을 하는 것은 Fe임을 알 수 있었다.
5. Fe의 과량 첨가는 전기부하 내력을 감소시킬 가능성이 있음을 알았다
6. Rutile 구조의 Sn-Sb 조성이 Sn-Sb-Fe의 3 성분계로 되면 Fe의 증가에 따라 점차 결정화도가 떨어짐을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 대전산업대학교 교내 학술연구비 지원을 받았음.

참고문헌

- [1] JIS Handbook, 電子部品編, 日本規格協會, pp.555-724, 1987.
- [2] J. Bruneaux et al., "Correlation between Structural and electrical properties of sprayed tin oxide films with and without fluorine doping", Thin Solid Films, Vol. 197, pp. 120-142, 1991.
- [3] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical properties of SnO₂ materials", J. Electrochem. Soc., Vol. 123, pp.199C-205C, 1976.
- [4] J. Zacheja and A. Schutze, "An SnO₂ sintered layer for phenylarsine detection", Thin Solid Films, Vol. 195, pp.349-356, 1991.
- [5] P. Grosse, "Preparation and growth of

- SnO₂ thin films and their optical and electrical properties", *Thin Solid Films*, Vol. 90, pp.309-315,1982.
- [6] M.R. Kadam, N. Vittal, "Electrical Characteristics of SnO₂ - based thick film resistors loaded with SnCl₂", *Thin Solid Films*, Vol. 187, pp.199-208, 1990.
- [7] R.E. Aitchson, "Transparent semiconducting Oxide Films", *Aust. J. Appl. Sci.*, Vol. 5, pp.10-17, 1954.
- [8] Maissel and Glang, *Handbook of Thin Film Technology*, pp.18-24, 1970.
- [9] T.Arai, "The study of the optical properties of conducting tin oxide films and the interpretation in terms of a tentative band scheme" , *J. Phys. Soc. Japan*, Vol.15, pp.916-927, 1960.
- [10] M. Yoshida and E. Andrade, "Growth and Structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique" ,*Thin Solid Films*, Vol. 224, pp.87-96, 1993.
- [11] K.H. Yoon and J.S. Song, "Effect of solvents and carrier gases on the electrical and optical properties of pyrosol-deposited SnO₂-based films", *Thin Solid Films*, Vol. 224, pp.203-208, 1993.
- [12] V. Vasu, "Electrical and optical properties of pyrolytically sprayed SnO₂ films -dependence on substrates temperature and substrate - nozzle distance", *Thin Solid Films*, Vol. 189, pp.217-225, 1990.
- [13] V. Vasu and Subrahmanyam, "Electrical and optical properties of sprayed SnO₂ films: Dependence on the oxidizing agent in the starting materials", *Thin Solid Films*, Vol. 193/194, pp.973-980, 1990.
- [14] 城阪俊吉, 電子器機部品, pp.185-186, 1961.