

RuO₂계 후막저항체의 교류 임피던스특성

구본급*, 김호기

한국과학기술원, 재료공학과

A.C. Impedance Properties on RuO₂-Based Thick Film Resistors.

Bon-Keup Koo . Ho-Gi Kim

Department of Materials Science and Engineering, KAIST

Abstract

A.C. impedance properties of RuO₂ based thick film resistors which having different resistivity value (DuPont 1721 : 100Ω/sq. , 1741 : 10KΩ/sq.) were investigated using by impedance analyzer.

In case of lower resistivity 1721 system, the complex impedance was composed nearly R component for all specimen sintered at above 600°C, and the frequency dependency on impedance was not affected very much up to 5MHz and again gradually increase with increasing the frequency.

In case of higher resistivity 1741 resistor system, impedance properties were very dependant on sintering temperature. When sintering temperature was 600°C, the complex impedance plot shows a vertical line, which correspond to lone capacitance equivalent circuit, and the impedance linearly decreased with increasing frequency. In case of specimen sintered at 700-900 °C, the complex impedance plot shows semi-circular arc correspond to a lumped RC combination, and the impedance shows constant value to 5MHz, again decreased with increasing frequency. But the complex impedance behavior of specimen sintered at 1000°C was shows the equivalent circuit correspond to parallel combined LCR component, and the impedance was not varied with frequency.

1. 서론

컴퓨터, 우주항공, 및 전자기기에 쓰이는 회로 및 부품이 점차 소형, 다기능화, 고 집적도와 및 고도의 신뢰성과 안정성을 요구 하면서 미소회로기법이 마이크로일렉트로닉스에 널리 쓰이고 이에 대한 개발이 활발히 진행되고 있다.(1-2) 이러한 미소회로기법 중 후막기법(Thick Film Technology)은 공정상의 유연성과 적용성이 우수하여 혼성집적회로(HIC) 산업에 가장 널리 이용되고 있다.(1-2) 후막기법이란 페이스트를 스크린 인쇄공정을 통하여 적당한 기판 위에 도체, 저항체 및 유전체막을 도포 한 후 소결하여 막을 형성하는 방법을 말하며, 여기에 전기적인 기능을 부여하기 위하여 I.C. 등의 칩을 적재한 회로를 후막혼성집적회로라 한다.(3-4)

후막혼성집적회로를 구성하는 주요한 재료의 하나인 후막저항체는 30 여년 전 부터 전자 산업에 널리 사용되고 있음에도 불구하고 아직도 확실히 밝혀지지 않은 물리적 및 전기적성질이 많이 남아있는 흥미롭고 중요한 재료이다. 예를들어 가장기본적인 성질의 하나인 전기전도도기구에 대해서도 연속사슬 모델(5), 무정형반도체 모델(6), 터널링 모델(7), 호핑 모델(8) percolation 모델(9-10) 등 여러가지가 제안되어 지고 있지만, 아직 정설이 없는 상태이고, 또한 후막의 전기전도에 미치는 주파수 의존성과 복소 임피던스법에 의한 막 내부의 등가회로가 저항체의 종류와 소결조건에 따라 달리 나타나는 등의 교류 전기전도 특성은 전혀 시도된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Ru계 후막저항체에서 소결조건의 변화에 따른 막의 전기전도에 미치는 주파수 의존성을 측정하고, 복소 임피던스법에 의하여 각 소결시편의 등가회로 변화를 예측 하므로써 후막저항체의 교류전기전도 특성과 더 나아가 후막저항체의 전기전도기구를 밝히고자 하였다.

2. 실험방법

(2-1) 출발사료

본 실험에 사용한 Ru계 후막저항체는 Du Pont 1721과 1741 (이하 1721, 1741저항체라 함) 토세 각각의 조성분석 결과와 성질은 표 1과 같다. X선 회절분석 결과 두 경우 모두 도전상으로는 RuO₂와 무기질 결합제로는 유리상의 프리트트로 구성되어 있었으며, 표 1의 조성분석 결과에서 본 바와같이 저항이 낮은 1721계의 경우가 도전상의 분율이 많음을 알 수 있으며, 유리의 구성 산화물은 PbO, SiO₂, Al₂O₃, ZnO, MnO, CuO 동입을 알 수 있다.

(2-2) 인쇄, 소결 및 물성측정

96% 알루미늄 기판에 먼저 Ag/Pd 후막도체를 인쇄한 후 건조하고, 850°C에서 10분간 소결한 양 단자 사이에 가로 세로비 (aspect ratio)를 4, 2, 1, 1/2, 1/4로 한 200메쉬 스테인레스 스틸 스크린 망을 DEK 65 프린터에 먼저 소결한 위의 양 단자에 일치 시킨 후 그 위에 저항체를 인쇄 하였다. 인쇄된 시편을 상온에서 10분간 유지한 다음, 120°C에서 10분간 건조하고, 600 - 1000°C로 일정하게 유지되어 있는 판상로의 중심부까지 일정히 미는 장치 (pusher)를 이용하여 50°C/min.의 일정한 승온속도로 소결한 후 최고온도에서 일정시간 소결한 후 같은속도로 꺼내어 냉각 하였다. 저항체의 소결시에는 유기물의 연소시에 나오는 CO나 CO₂ 가스는 막을 관통 시키는 경향이 있어 이들 연소가스의 배출을 위해 5 l/min.의 공기를 흘려주며 실험 하였다.

소결된 시편의 임피던스는 Hewlett-Packard Impedance Analyser, type HP 4129 A를 이용하여 1KHz - 13MHz로 주파수를 변화 시키면서 측정하였고, 임피던스의 실수값과 허수값을 그래프로 나타내므로써 막 내부의 동가회로 변화를 예측 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(3-1) 후막구성물의 교류전기전도 특성.

본 실험에 사용된 후막저항체는 비록 상대량은 다를지라도, 주 성분은 도전상으로 RuO₂ 그리고 여러조성(PbO, B₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, ZnO 등)으로 구성된 유리분말(frit)로 되어있다. 이들로 구성된 후막의 교류전기전도 특성을 비교하기 위하여 우선 두 재료의 교류전기전도 특성을 측정하였다. 그림 1은 순도가 99.9%인 Aldrich사의 RuO₂분말을 디스크형태로 성형한 후, 1200°C에서

소결한 시편의 복소임피던스 도형이다. 그림에서 보는 바와같이 주파수가 증가함에 따라 저항성분 즉 실수부는 일정하지만 허수성분이 양(+)으로 증가하는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 다음과 같이 설명할 수 있다.

$$Z(\omega) = R(\omega) + jX(\omega) \text{ ----- (1)}$$

$$X(\omega) = \omega L \text{ ----- (2)}$$

여기서 L은 인덕턴스이고, ωL 은 L에 의한 인덕티브 리액턴스(inductive reactance)성분이다. 주파수가 증가하면 실수부는 일정하지만 허수부 즉 리액턴스가 증가하므로 임피던스는 주파수에 따라 증가하는 것으로 설명된다. 따라서 이 경우의 동가회로는 R과 L이 직렬로 연결되며 용량성분은 없다고 보아도 좋다. 한편 그림 2는 RuO₂의 임피던스에 미치는 주파수 의존성을 나타낸 결과이다. 1MHz까지는 주파수에 따라 임피던스는 크게 변하지 않았으나 그 이상의 주파수에서는 주파수에 따라 증가하는 경향을 얻었다. 이는 저항이 낮고, 금속과 같은 전자에 의한 전기전도에서 나타나는 재료에서의 경향과 일치한다. 이와같이 도전성 분말인 RuO₂는 매우 낮은 저항을 갖고, 속과 같은 즉 양의 저항온도계수(TCR)도 양으로 알려진 재료이다.(11)

그림 3은 후막저항체의 다른 주성분의 하나인 유리의 복소임피던스 그래프이다. 유리는 후막에서 가장 널리 알려진 조성물인 PbO, B₂O₃, SiO₂, AlO₃, ZnO를 성분으로하여 950°C에서 용융하고, 이 용융물을 흑연몰드에 부어 디스크형태로 성형하고, 이틀서냉 한 후, 연마하고 전극처리하여 사용하였다. 이러한 유리의 복소임피던스 거동은 주파수가 증가함에 따라 -X 성분이 감소하여 주파수 증가에 따라 임피던스가 원점에 접근하는 결과를 얻었다. 이는 다음과 같이 설명된다. 즉 식 (1)에서 저항성분은 무시될 수 있고, 허수부가 $X(\omega) = -(\omega C)^{-1}$ 로 되어 있어 주파수가 증가하면 -X(ω)성분이 감소되어 중심에 접근하는 것이라 사료된다. 이는 저항(R)과 용량(C)이 직렬로 연결된 상태에서 R은 무시되고 C만으로 구성된 동가회로에 해당된다. 즉 전체의 임피던스는 용량에 의한 임피던스가 지배적이다. 여기서 C는 캐패시턴스 이고 $-1/\omega C$ 는 캐패시티브 리액턴스(capacitive reactance)이다.

한편 그림 4는 주파수 변화에 따른 유리의 임피던스를 나타낸 결과이다. 이 경우에는 임피던스가 주파수 증가에 따라 적선적으로 감소하는 경향을 얻었다. 이는 이온전도를 하는 고저항의 재료에서 나타나는 전기전도의 주파수 의존성과 같은 결과이다. 즉 유리는 저항이 매우 크고, 이온전도에 의한 전기전도를 갖는 즉 음(-)의

저항은도계수를 갖는 재료이다.

이와같이 후막저항체는 낮은저항을 갖고, 금속과 같은 전자에 의한 전기전도를 가지며 양의 저항온도계수를 갖는 도전성 분말과, 높은 저항을 갖고, 이온에 의한 전기전도 즉 음(-)의 저항온도계수를 갖는 유리상의 상반전성질의 두 물질로 구성되어 있으며 이들의 상대량에 따라 저항값이 달라지므로 이들의 상호작용에 의한 물성변화의 연구는 매우 중요하다.

3-2. 후막저항체의 교류전기전도 특성.

후막의 특성은 페이스트 인쇄 후 소결에 의하여 나타난다. 이러한 후막은 매우 복잡한 비평평계로써 출발물질의 성질과 소결시 구성상들의 상호작용은 막의 물리적 성질에 많은 영향을 미친다.

(11) 후막저항체의 경우 앞에서도 논 했듯이 전기적 성질이 전혀 다른 도전상과 유리분말로 되어 있으므로, 유리의 용융 후 두 상들 사이의 상호작용이 막의 전기적성질에 영향을 줄 것이다.

그림 5은 도전성분의 양이 비교적 많은 저저항 1721 저항체의 복소임피던스 거동을 나타낸 결과이다. 600°C에서는 유리의 용융이 현저하지 못하지만, 도전성분의 양이 비교적 많으므로 이들이 메트릭스에 부분적으로는 떨어져 있지만 3차원적으로 서로 연결되어 있을 것으로 예상되어, 저항은 비교적 낮았으며, 복소 임피던스에서 약간의 $-X(\omega)$ 성분이 있으나 임피던스에 미치는 영향은 적었다. 소결온도가 증가하여 유리의 용융이 현저해지면 도전입자의 재배열로 이들이 서로 연결될 것으로 예상되어 낮은저항을 갖고 점점 실수축의 한점으로 모여지는 결과를 보였다. 이는 거의 저항 성분만으로 구성된 등가회로에 해당한다.

그림 6은 600 - 900°C에서 소결한 1721 저항체의 주파수 변화에 따른 교류저항의 변화를 나타낸 결과이다. 각 소결온도에서 모두 고주파수 영역까지 주파수에 크게 영향을 받지 않다가, 5MHz 이상의 주파수에서 약간 증가하는 경향을 얻었다. 이는 앞의 그림 2에서의 경우의 RuO_2 만의 교류전기전도의 주파수 의존성과 유사한 것으로 이와같은 현상은 저항이 낮은 재료에서 주로 나타나는 주파수 의존성과 유사하다. 이와같이 저저항의 후막저항체는 도전분말의 양이 비교적 많이 전기적성질은 금속과 같은 전기적성질을 갖는 도전분말에 의해 주로 나타나는 것을 알 수 있다.

그림 7은 고저항 1741 저항체의 복소 임피던스 거동을 보인 결과이다. 소결온도가 낮은 600°C의 경우 복소 임피던스 거동은 원점 근처에서 저항축(R)에 수직인 수직선으로 나타났다. 이는 용량(C)만으로 구성된 등가회로라 여겨진다. 600°C에서는 유리상은

어느정도 소결이 되어 메트릭스를 형성하면서 서로 연결되지만, 도전분말은 그 양이 적어 메트릭스에 고립되어 서로 연결되지 못하므로 막의 저항은 크며, 복소임피던스도 저항이 높은 유리에서 나타나는 현상과 동일하였다. 소결온도 700°C에서는 주파수가 증가함에 따라 임피던스가 원점으로 모이는 반원 형태의 복소 임피던스 거동을 얻었고 900°C 까지 형태는 같으나 반원의 크기가 작아지는 양상을 나타냈다. 그리고 1000°C서는 저항이 작아지고, 임피던스에서 용량성분은 감소하고, 대신 인덕티브 성분의 기여가 증가하면서 저항(R), 용량(C), 유도(L) 성분이 서로 병렬로 존재하는 형태의 등가회로에 해당하는 복소 임피던스 거동으로 실수축에 중심이 존재하는 원으로 나타났다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명된다. 700°C가 되면 유리의 용융은 현저해지고, 점도가 낮아지면서 메트릭스에 고립되어 있던 도전분말이 재배열 될 것이고, 용융 유리상 내로 도전입자가 확산이 일어나면서, 메트릭스의 저항을 감소시킬 것이다. 따라서 막의 등가회로가 처음에는 용량(C)만으로 구성된 상태에서 저항(R)과 용량(C)이 병렬로 결합된 형태로 변화되고, 소결온도의 증가에 따라 도전분말의 확산이 증가 하면서 용량의 기여는 감소하고, 저항의 기여가 커져 반원의 크기가 조금씩 작아진다. 더욱 소결온도가 증가하여 1000°C가 되면 막의 임피던스에 대한 용량성분의 기여는 줄고, 대신 유도(L) 성분의 기여가 뚜렷해지면 이때는 RCL이 동시에 존재하는 등가회로가 된다.

그림 8은 1741 저항체를 600°C에서 소결한 시편의 주파수에 따른 임피던스의 변화를 나타낸 결과이다. 주파수 증가에 따라 임피던스는 직선적으로 감소한 것을 알 수 있다. 이는 그림 4에서 본 유리의 임피던스의 주파수 특성과 일치하는 결과이다. 따라서 고저항체 즉 도전분말의 양이 적은 제는 600°C에서는 도전성분의 전기적성질의 기여는 적고, 따라서 막의 전기적 성질은 유리의 특성에 의해 주로 영향을 받으므로 이때의 전기전도는 유리가 갖는 이온전도가 지배적일 것이다.

그림 9는 고저항체를 700, 800, 900, 1000°C에서 소결한 시편의 임피던스의 주파수 의존성을 보인 결과이다. 700, 800, 900°C 온도에서는 5MHz 까지는 주파수에 따라 일정한 임피던스를 보이다가 그 이상의 주파수에서는 다시 직선적으로 감소하는 경향을 갖는다. 이러한 현상은 저항(R)과 용량(C)이 병렬로 연결된 등가회로의 경우의 임피던스의 주파수 의존성에 해당하는 결과이다. 한편 1000°C에서는 막의 임피던스는 주파수에 크게 영향을 받지 않았다.

이와 같이 후막저항체의 복소 임피던스특성과, 임피던스에 미치는 주파수 의존성을 토대로 후막 전기전도 기구를 설명하면, 도전분말의 양이 많은 저저항체의 경우는 소결온도와 상관없이 금속과 같은 성질을 갖는 도전분말의 연결에 의해 금속에서 나타나는 전기전도 즉 전자에 의한 전기전도가 지배적이며, 반면 고저항 즉 저항이 높고 이온전기전도 특성을 갖는 유리상의 상대량이 많은 경우에는, 소결온도에 따라 전기전도의 기구가 달라지는데, 유리의 용융이 현저하지 않고 따라서 도전분말의 용해 확산이 활발하지 않는 온도인 600°C에서는 이온전도 특성을 갖는 유리 매트릭스의 영향으로 이온에 의한 전기전도를 보이다 소결온도가 증가 할수록 고저항의 매트릭스는 확산된 도전분말과 유리에 포함된 성분과의 반응에 의해 매트릭스의 전자 상태가 변하여 막의 저항은 낮아지고, 매트릭스의 등가회로는 저항(R)과 용량(C)이 병렬로 연결된 형태로 되고, 이때 전체 임피던스에 미치는 R과 C의 기여가 변하면서, 점차 이온에 의한 전기전도에서, 금속과 같은 전자에 의한 전기전도로 그 경향이 변하였고, 도전분말의 확산이 활발한 온도(1000°C)가 되면, 전체 막의 등가회로는 용량성분에 의한 영향이 급격히 감소하고, 상대적으로 L성분의 기여가 커지면서, 저항도 낮아지고 임피던스의 주파수 의존성도 크게 나타나지 않고, 전기전도도 전자에 의한 전기전도가 나타날 것으로 예상된다.

4. 결론

RuO₂와 유리로 구성된 저저항(100 ohm/sq.) 1721 저항체와 고저항(10 Kohm/sq.) 1741 후막저항체를 96% 알루미늄 기판에 스크린 인쇄하고, 건조한 후 여러 소결온도에서 소결한 시편을 1 KHz - 13 MHz의 주파수 범위에서 복소임피던스 특성과 임피던스에 미치는 주파수 의존성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 저저항체의 경우 거의 저항(R)성분만으로 구성된 형태의 복소임피던스 거동을 얻었고, 임피던스에 미치는 주파수 의존성도 RuO₂의 소결에 의해서 얻어진 형태와 유사하였다. 이는 저항이 낮고 금속과 같은 전기전도가 일어나는 재료에서 주로 나타나는 현상으로 저저항체의 경우는 금속적인 전기전도가 지배적이다.

(2) 고저항체의 경우는 소결온도에 따라 복소임피던스 거동과 임피던스의 주파수 의존성이 달리 나타났다. 600°C에서 소결 했을 경우는 저항축(R)에 수직하면서 주파수 증가에 따라 원점으로 접

근하는 형태의 복소임피던스 도형을 얻었는데 이는 용량(C)만으로 구성된 형태의 등가회로에 해당한다. 주파수 증가에 따라 임피던스가 직선적으로 감소 하였다. 이는 저항이 높고, 이온 전도 특성을 갖는 재료에 해당한다. 소결온도가 700°C에서 900°C까지는 R과 C가 병렬로 연결된 형태의 등가회로에 해당하는 복소임피던스 거동 즉 R축에 중심을 갖는 반원의 형태를 보였고, 임피던스에 미치는 주파수 의존성도 이에 해당하는 결과뿐이었다. 소결온도가 1000°C가 되면 도전분말의 용해와 확산이 활발하여 저항이 감소하였고, 복소임피던스 거동도 용량성분이 급격히 감소 하면서 RCL이 각각 병렬로 결합된 형태의 복소임피던스 거동을 얻었고, 임피던스에 미치는 주파수 의존성도 크게 나타나지 않았다. 따라서 고저항체의 전기전도는 소결온도에 따라 이온전도 특성에서, 도전분말의 용해와 유리내의 이온과의 반응에 의해 매트릭스가 저항이 낮아지고, 점차 금속과 같은 전기전도로 전기전도 특성이 변하였다.

참고문헌

1. C.A. Harper, (ed-in chief) ; Handbook of Thick Film Hybrid Microelectronics, McGRAW - HiLL Company (1974).
2. P.J. Holmes and R.G. Loasby ; Handbook of Thick Film Technology, Electrochem. Pub., ch.7, (1976).
3. L.C. Hoffman ; J. Am. Ceram. Bull. 63(4), 572, (1984)
4. C.S. McCandish and A. L. Dow ; J. Am. Ceram. Bull. , 63(44), 572, (1984).
5. R.H. Scarisbrick ; J.Phys. D.:Appl. Phys., 6, 2198, (1973).
6. C.C. Sartain ; J. Non-Crystall. Solid, 5, 55, (1970).
7. G.H. Pike and C.H. Seager ; J. Appl. Phys., 48(12), 5152, (1977)
8. M. Prudenziat ; Electrocomp. Sci. and Technol., 10, 285, (1983).
9. G.E. Pike and C.H. Seager ; Phys. Rev. B. 10, 1421, (1974).
10. P.J.S. Ewen ; J. Phys. D. Apply. Phys., 14, 2253, (1983).
11. R.W. Vest ; J. Am. Ceram. Bull., 65(4), 631, (1986).

표 1. 출발 후막저항체의 특성

Table 1. Characteristics of starting resistor pastes.

	1721	1741
Resistivity Ω/\square	100 + 10%	10K + 10%
TCR ppm/ $^{\circ}$ C	0 \pm 50	0 \pm 50
YCR ppm/V/mm	-	- 80
Quan. Tech. Noise dB	21	80
Conductive Phase	RuO ₂	RuO ₂
Inorganic Binder	glass	glass
Glass Forming Oxide	PbO, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , ZnO, MnO, CuO	
Paste Composition (atomic %)	Al 2.42 Si 12.01 Pb 40.25 Ru 38.26 Ca 1.17 Mn 1.77 Cu 0.27 Zn 3.85	Al 4.45 Si 19.63 Pb 49.02 Ru 10.10 Ca 1.90 Cu 1.36 Zn 13.55

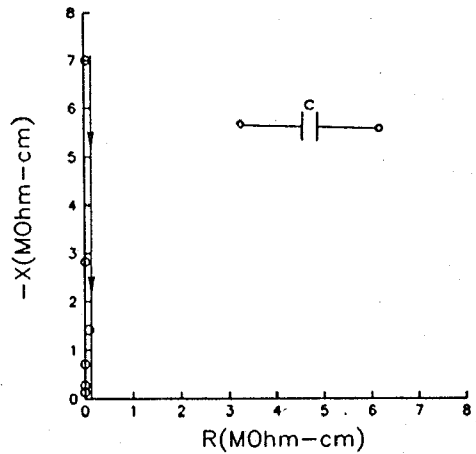


Fig. 3. Complex impedance plot of glass frit of glass frit.

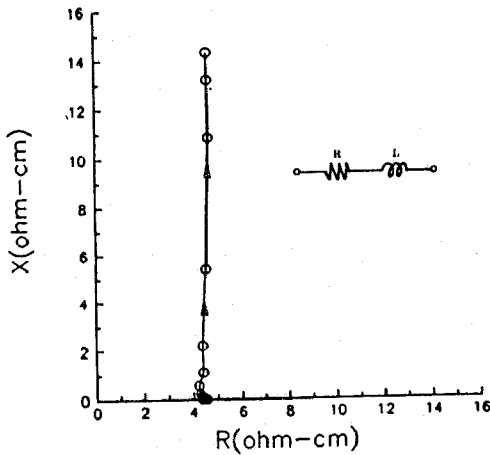


Fig. 1. Complex impedance plot of RuO₂ sintered at 1200 $^{\circ}$ C for 1hr.

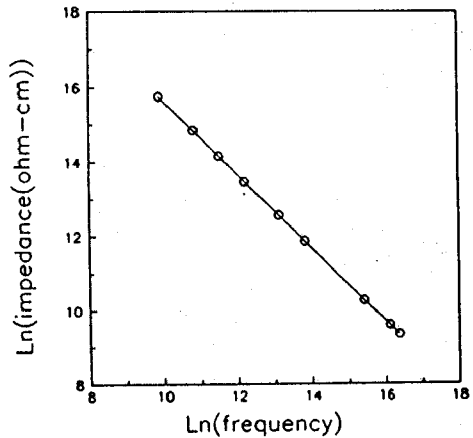


Fig. 4. Effect of frequency on sheet impedance of glass frit

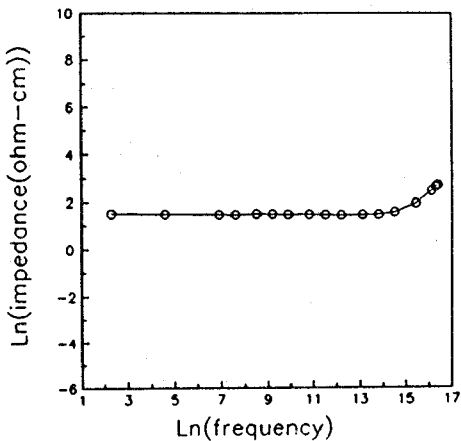


Fig. 2. Frequency dependency on sheet impedance of RuO₂ sintered at 1200 $^{\circ}$ C for 1hr.

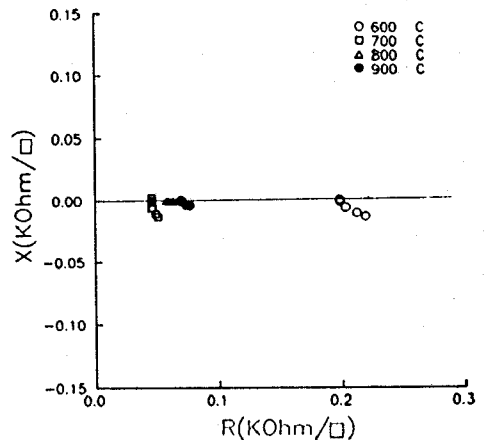


Fig. 5. Complex impedance plots of 1721 resistor sintered at various sintering temperature for 30 min.

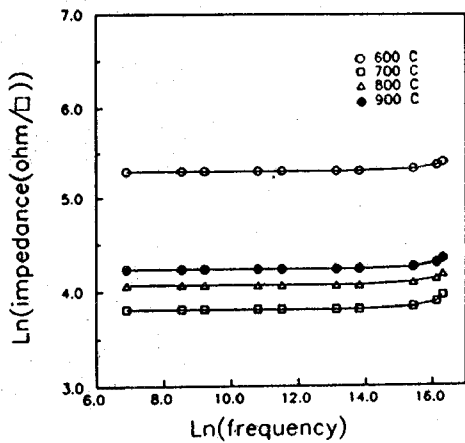


Fig. 6. Effect of frequency on sheet impedance of 1721 resistor sintered at various sintering temperature for 30 min.

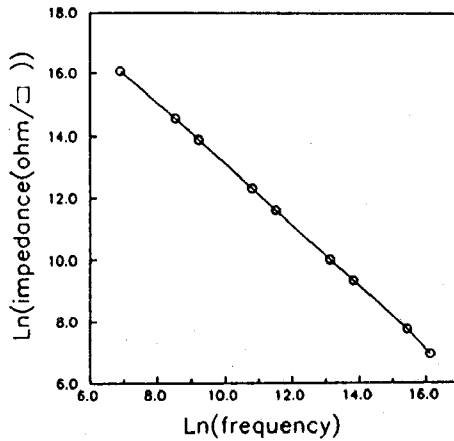


Fig. 8. Effect of frequency on sheet impedance of 1741 resistor sintered at 600°C for 30 min.

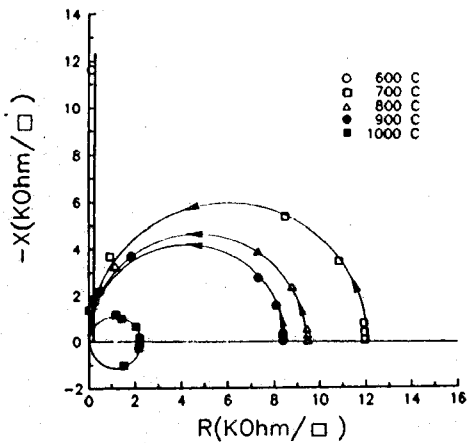


Fig. 7. Complex impedance plots of 1741 resistor sintered at various sintering temperature for 30 min.

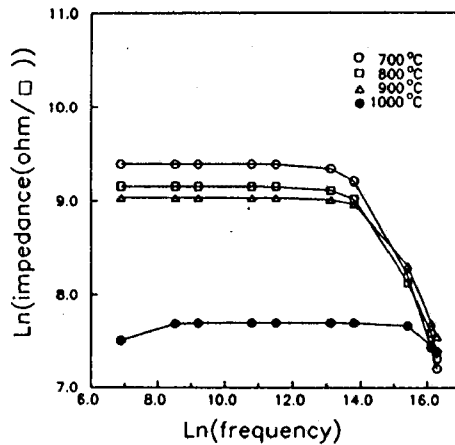


Fig. 9. Effect of frequency on sheet impedance of 1741 resistor sintered at various sintering temperature for 30 min.