

산화 주석 후막에 대하여

박 순 자

서울대학교 요업공학과
 (1974년 11월 11일 접수)

On the Stannic Oxide Thick Film

Soon-Za Park

Department of Ceramic Engineering, Seoul National University
 (Received November 11, 1974)

ABSTRACT

Thick film resistor paste was made utilizing oxide materials such as SnO, SnO+Sb₂O₃, and SnO+Zn. The oxide materials were mixed respectively with Q-12 glass powder and finally suspended in ethyl cellulose dissolved in ethyl cellosolve.

Thick film resistor was made by screen printing the paste on the alumina substrate and firing it at a suitable temperature.

Among thick films made from the resistor paste, the thick film containing 85% SnO and fired at 600°C demonstrated the finest electrical properties showing 10 K ohm in sheet resistance, 110 ppm/°C in TCR.

In general, TCR of the thick films made from the oxide-mixture paste is good in linearity, therefore it is suggested the oxide-mixture paste is utilized as the negative thermistor.

1. 서 론

후막회로소자의 대표적인 저항소자는 대부분 파라디움, 백금, 금, 은 등의 귀금속분말과 연화점이 낮은 후릿트의 혼합물을 바인더를 용해시킨 유기용매에 분산시킨 페이스트를 사용하고 있다¹⁾.

본 연구에서는 전도성이 있는 금속산화물이 있음에 착안하여 예비실험을 거쳐 산화제 1 주석을 주원료로한 저항페이스트를 제조하고, 스크린인쇄, 소성과정을 거쳐 산화주석 thick film을 만들고 이의 특성을 조사 연구하였다.

2. 예비실험

금속 산화물중에서 비화학량론적반도체로 분말속에

간단한 ohm-meter 의 두단자를 넣었을때 1,000~10,000Ω 단위에서의 meter 바늘이 움직이는 산화물이 있다는 것은 주지의 사실이다.

본 연구에서는 이러한 산화물반도체의 전도성을 잃지 않게 하며, 후릿트를 결합제로 thick film 용 저항으로 개발할 수 있을 것이라는 의도아래 예비실험으로 10종의 금속산화물과 Q-12 glass를 8:2의 비율로 혼합하고 본 실험에 기술하는 마와 같이 organic vehicle에 혼합하여 기관에 인쇄하고 건조한 후 750°C에서 소성한 후 1~10⁻⁴/Ω까지의 전도성 유무를 검토한 결과 본 연구에서는 소성후에도 전도성을 나타내는, 산화주석을 택하여 이후의 본 실험을 행하였다.

3. 실험 및 결과

3.1. 페이스트

3.1.1. 원료와 재료

무기질 주원료인 SnO는 Fisher Scientific Co. 제, 첨가제로 사용한 Sb₂O₃는 Goizumi (小泉) Chem. Co. 게 아연분말은 Wako (和光) Chem. Co. 제의 일급시약들이며 이들의 분말도를 andreasen pipet으로 측정할 결과는 fig. 1과 같다.

또 무기질원료의 소성중의 변화를 알아보기 위하여 SnO원료와 두 혼합물 (SnO+0.01mol Sb₂O₃, SnO+0.01mol Zn)의 열중성시험을 행하였으려 가열변화곡선은 fig. 2에 표시된 바와 같다.

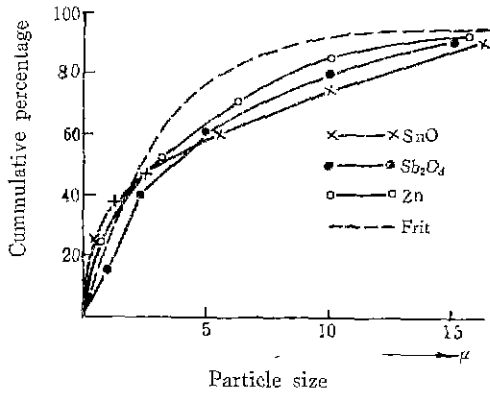


Fig. 1. Particle size distribution of the raw materials for the paste.

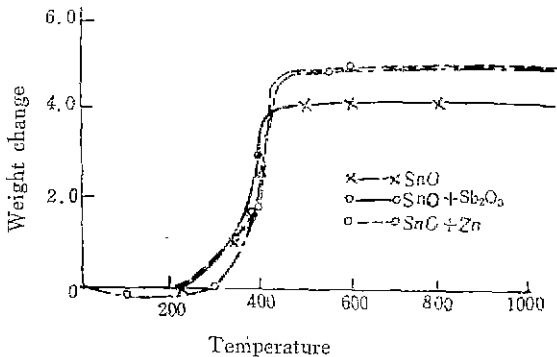


Fig. 2. TGA curves of the raw materials and the mixtures.

후릿트로서는 lead borosilicate glass인 The Harshaw Chem. Co. 의 Q-12를 사용하였으며 이의 화학조성과 연화점을 측정할 결과는 표 1과 같으며 분말도는 fig. 1에 표시되어 있다.

Table 1. Chemical composition and softening pt. of Q-12 glass.

	PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	sof. pt.
Q-12	78.0%	16.3%	3.80%	2.50%	570°C

또 유기질원료로서는 Wako Chem. Co. 게의 ethyl cellulose와 ethyl cellosolve의 일급시약을 사용하였다.

3.1.2. 페이스트의 제조²⁾

페이스트의 무기질 주원료로 SnO(1제일), SnO와 Sb₂O₃ (E-2제일), SnO와 아연 (E-3제일) 등과 Q-12 glass를 표 2와 같은 조성으로 취할 후 각기 이들 총량의 30%가 되는 유기용제(5%의 ethyl cellulose

Table 2. Paste composition.

Sample No.	SnO g	Sb ₂ O ₃		Zn		Q-12 g
		g	mol % (SnO에 대 해)	g	mol % (SnO에 대 해)	
E-1-1	90					10
2	85					15
3	80					20
4	75					25
5	70					30
6	65					35
7	60					40
E-2-1	78	2	0.01			20
2	75	5	0.03			20
3	70	10	0.06			20
4	65	15	0.10			20
E-3-1	79.6			0.4	0.01	20
2	78.8			1.2	0.03	20
3	77.7			2.3	0.06	20
4	76			4.0	0.10	20

를 용해시킨 ethyl cellosolve용제)에 분산시켜 ball mill로 60시간 혼합 및 분쇄하여 페이스트를 제조하였다.

이상과 같이 제조한 페이스트의 점도를 Stomer Viscometer (Arthur H. Thomas Co., U.S.A.)로 측정할 결과 35°C에서 ~120×10⁻³ c. p. s. 이었다.

3.2. 세리믹기판

후막은 인쇄할 기판으로서는 alumina substrate (Nippon Kagaku Togyo Co., Ltd.)를 사용하였으며 기판의 화학적조성과 물리적 성질은 표 3 및 4와 같다.

Table 3. Chemical composition of alumina substrate (%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
2.90	95.0	0.04	0.3	1.6	0.18	0.02

Table 4. Properties of alumina substrate.

Water absorption (%)	0
Specific gravity	3.8
Thermal expansion linear coef. (25-900°C)	7.8×10^{-6}
Modulus of rupture (kg/cm ²)	2500
Volume resistivity (25°C)	$>10^{14}$
Dielectric const. (50MHz)	9.1
Loss tangent (50MHz)	2.7×10^3

3.3. 후막(thick film)의 제조

상기한 바와 같이 제조한 각 페이스트로 기관에 스크린(screen)인쇄⁵⁾, 건조, 소성과정을 거쳐 후막을 제조하였다.

스크린인쇄를 하기 위하여 제작한 간단한 장치는 fig. 3의 사진과 같다.

스크린으로서 국내에서 구할수 있는 nylon screen을 사용하였으며 페이스트를 squeezer에 무치 수등으로 인쇄하였다.

인쇄한 pattern은 면적저항측정에 적당하도록 $1.0 \times 1.25\text{cm}^2$ 로 정하였으며 사용한 screen은 320mesh의 screen이었다.

기관에 인쇄한 페이스트를 소성한 토(furnace)는 전기회상로(가열체 : SiC)를 사용하였으며 기관이 tube의



Fig. 3. Screen printing apparatus.

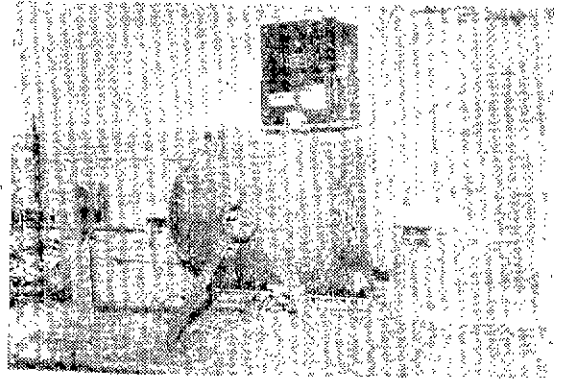


Fig. 4. Electrofurnace with motor-driven belt.

한 끝에서 다른 끝으로 일정한 시간 간격으로 통과하도록 motor-driven belt를 장치하였으며 이 소규모의 연속소성로는 fig. 4의 사진과 같다.

후막소성은 tube내 중심온도가 500~800°C (thermocouple은 tube 밖에 있음) 범위가 되는 온도에서 50°C 간격으로 행하였으며 tube내의 온도분포는 fig. 5에 표시한 바와 같고 pyrometer지시온도와 tube내의 온도에는 약간의 차가 있어 calibration을 하여 이후의 실험결과에 표시된 온도는 모두 tube내의 온도를 표시한 것이다.

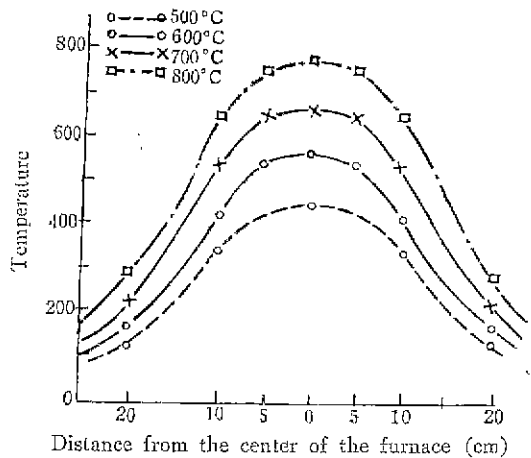


Fig. 5 Temperature distribution in the furnace-tube.

3.4. 후막의 성질

3.4.1. 후막의 전기적성질

후막저항의 전기적성질로서는 면적저항, 저항의 온도변화를, 노이즈(Noise)를 측정하였다.

전기적성질을 측정하기 위하여 후막저항 양 끝에 저항 pattern 면적이 1cm^2 가 되도록 도전도료 (Du pont

Thick Film Conductor Composition 8151)를 도부(塗附), 건조, 각기 저항페이스트를 소성한 온도에서 소성하고 그 위에 단자를 부쳤다.

3.4.1.1. 면적저항

Resistance Bridge ZM4B/L (shallcross Mfg. Co., U. S. A.)를 사용하여 면적저항을 측정하였는데 이 bridge는 10Ω-100KΩ 범위의 저항을 ±0.1%의 정밀도로 측정할 수 있다.

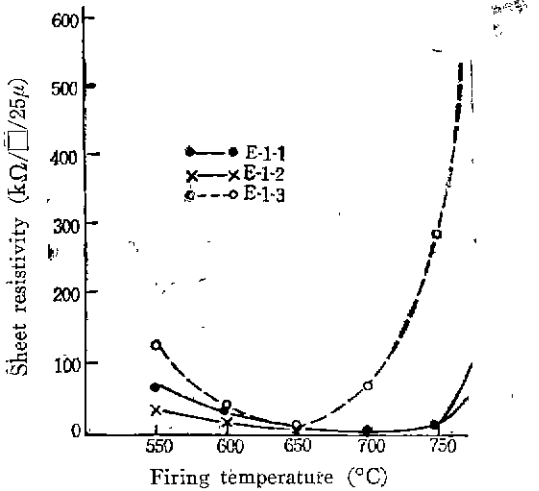


Fig. 6-1-a. Changes in sheet resistivity with firing temperature.

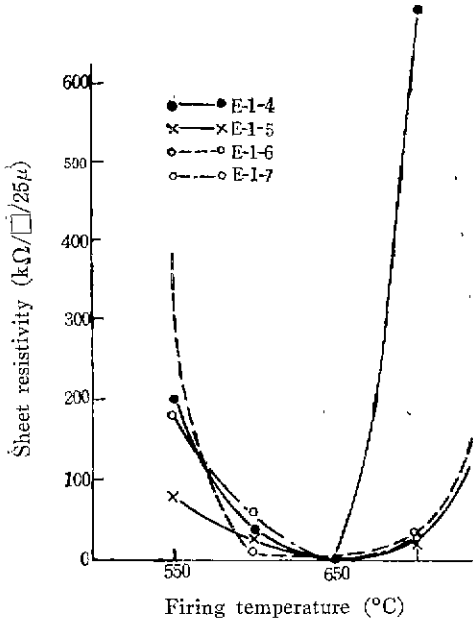


Fig. 6-1-b. Changes in sheet resistivity with firing temperature.

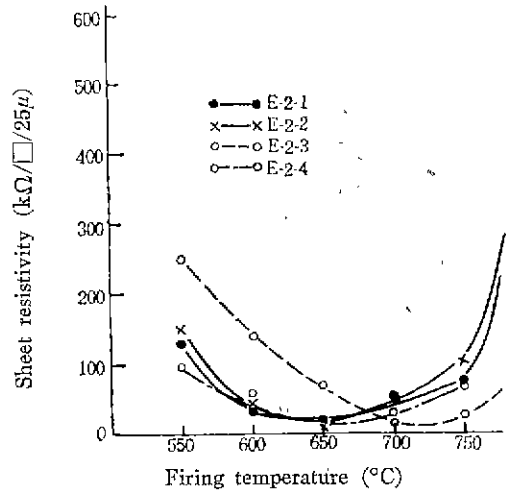


Fig. 6-2. Changes in sheet resistivity with firing temperature.

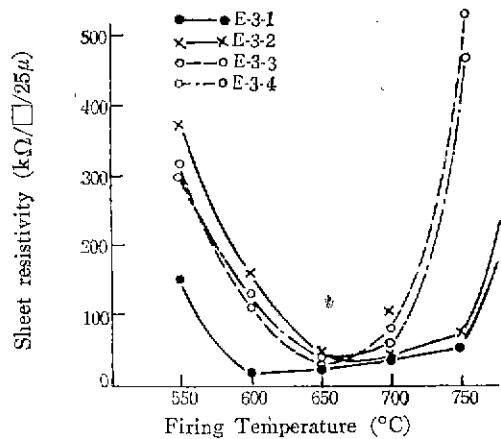


Fig. 6-3. Changes in sheet resistivity with firing temperature.

alumina substrate에 인쇄한 각 후막시료의 면적저항을 소성온도변화에 따라 표시한 결과는 fig. 6과 같다. 이 때의 후막두께는 1 mil (25μ)이다.

3.4.1.2. 저항의 온도변화율

저항의 온도변화율을 구하기 위해서 ±1°C로 조절되는 항온조에 샘플홀더 (sample holder)를 넣은 후 측정하는 온도에서 평형이 이루어지도록 30분 유지시키고 저항을 측정하였다. 측정범위는 25°간격으로 20~125°C이며 600, 650, 700°C에서 소성한 저항치가 비교적 후막저항의 온도변화를 곡선을 페이스트 조성변화에 따라 살펴본 결과는 fig. 7~9과 같다.

또 각계열에서 가장 좋은 1 종씩을 택하여 소성온도

변화에 따른 저항의 온도변화율을 fig. 10에 표시하였으
며 이의 TCR를 계산하여 표 5에 기록하였다.

3.4.1.3. 노이즈

Noise는 TCR를 측정할 것과 같은 시료에 대하여

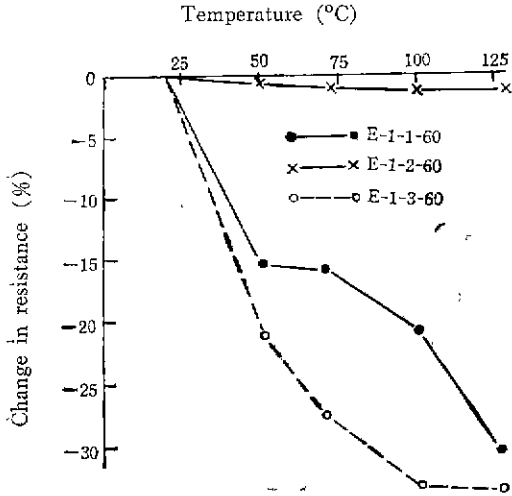


Fig. 7-a-1. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 600°C.

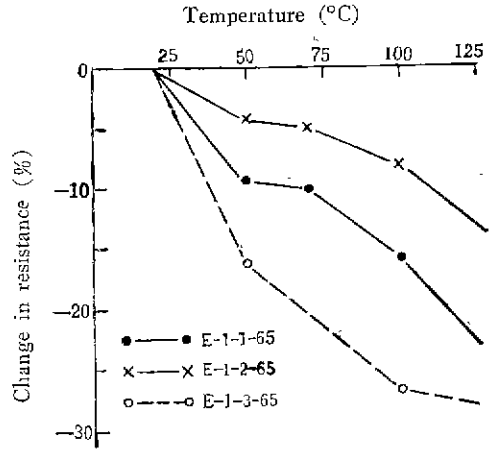


Fig. 7-b-1. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 650°C.

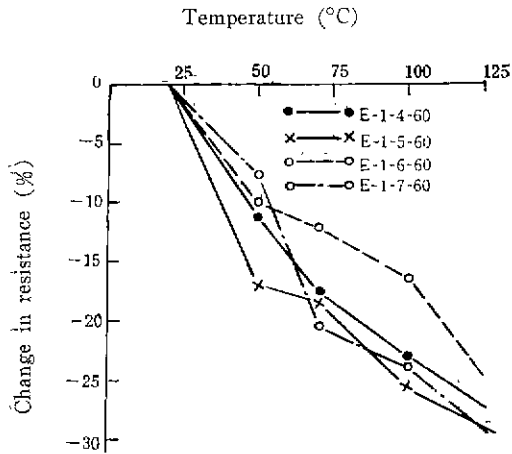


Fig. 7-a-2. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 600°C

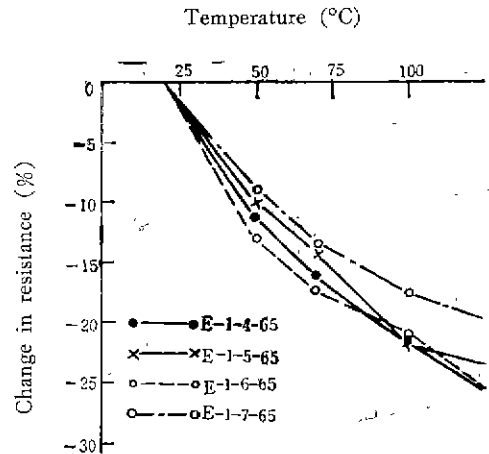


Fig. 7-b-2. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 650°C.

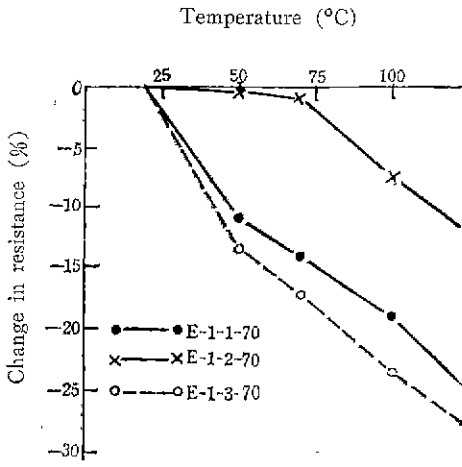


Fig. 7-c-1. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 700°C.

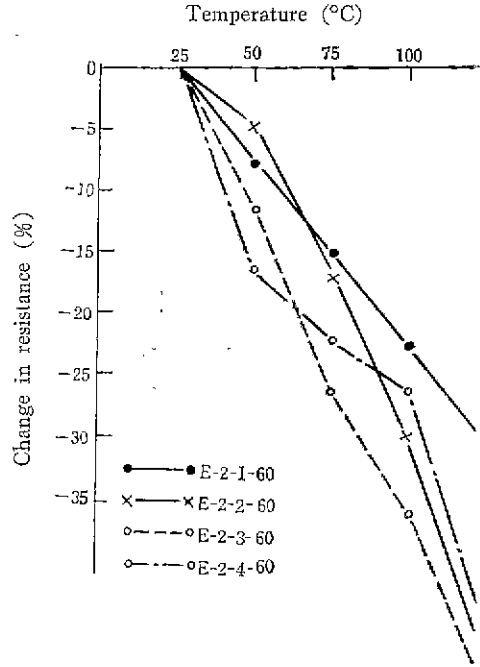


Fig. 8-a. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-2 compositions fired at 600°C.

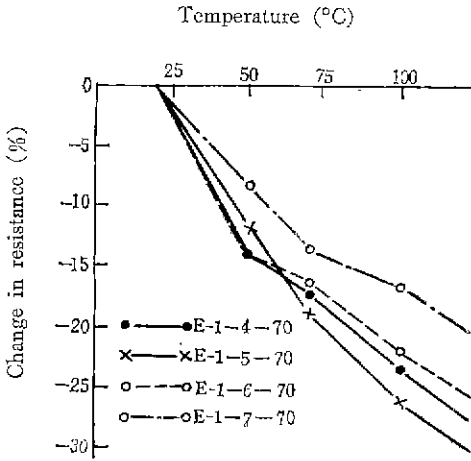


Fig. 7-c-2. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-1 compositions fired at 700°C.

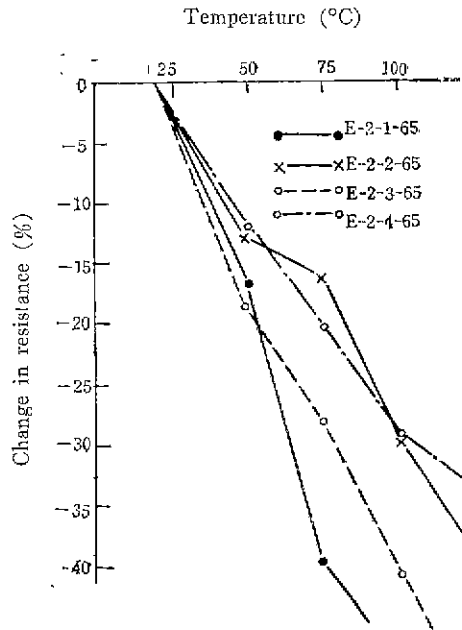


Fig. 8-b. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-2 compositions fired at 650°C.

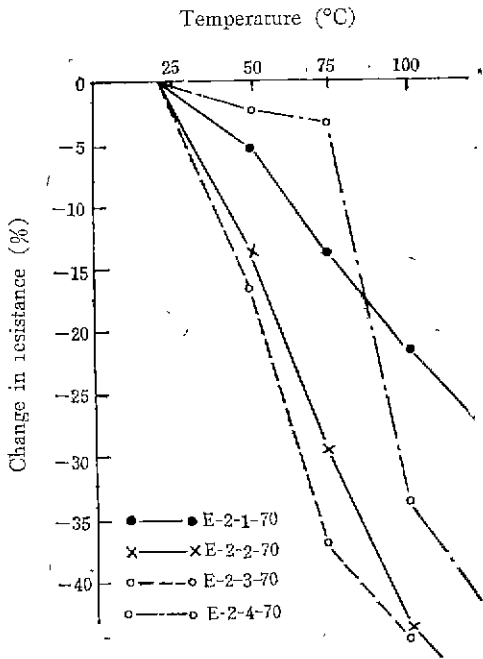


Fig. 8-c. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-2 compositions fired at 700°C.

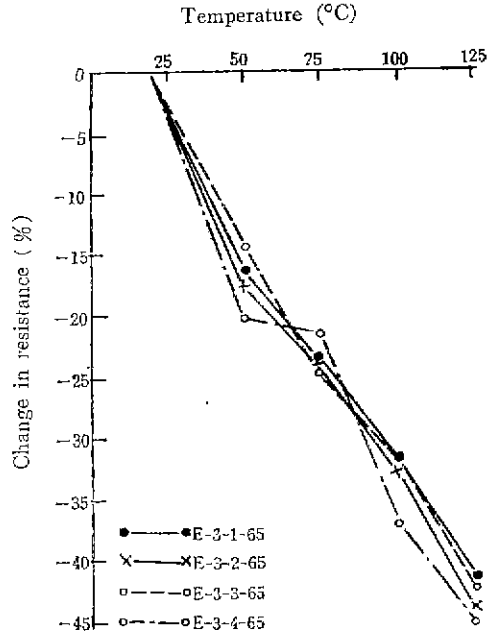


Fig. 9-b. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-3 compositions fired at 650°C.

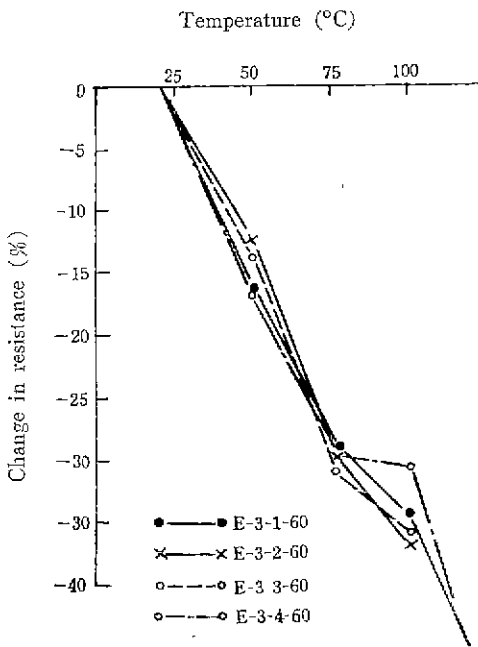


Fig. 9-a. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-3 compositions fired at 600°C.

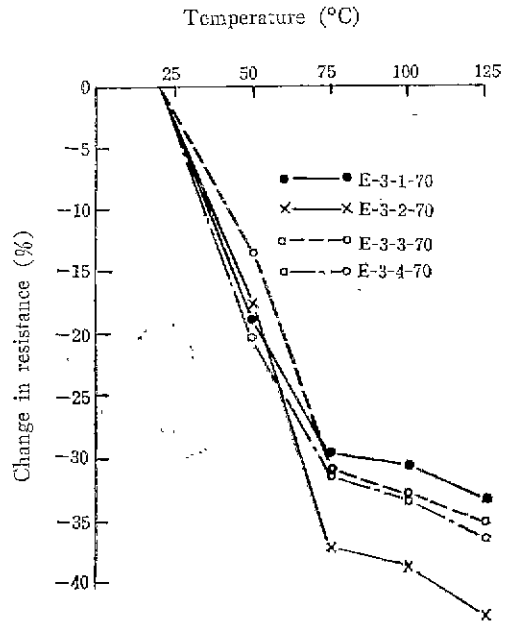


Fig. 9-c. Changes in resistance with temperature as a function of resistivity of the E-3 compositions fired at 700°C.

Resistor Noise Tester (Model 2136, Quan-Tech Laboratories, Inc)를 사용하였으며 이 결과는 표 6와 같다.

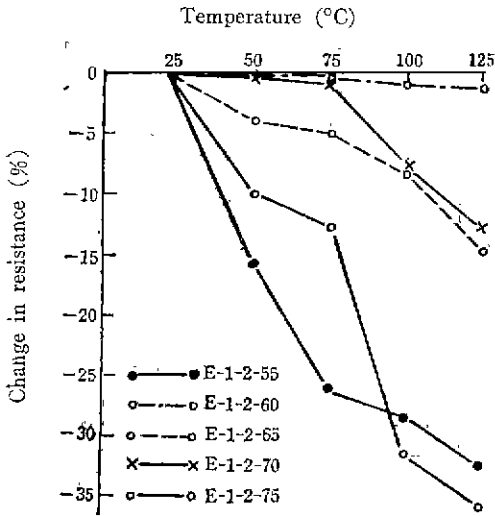


Fig. 10-1. Changes in resistance of E-1-2 with temperature as a function of firing temperature

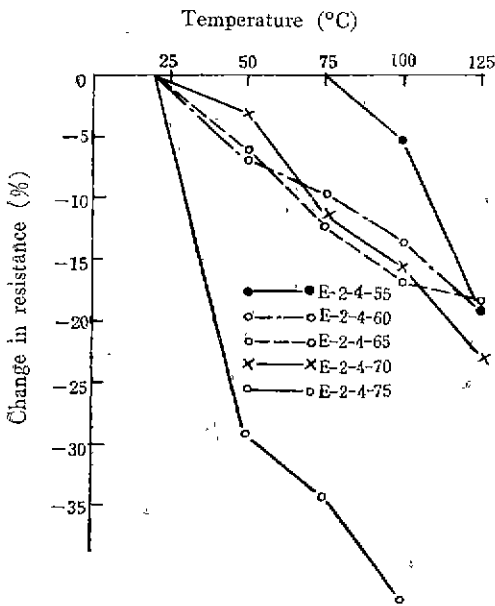


Fig. 10-2. Changes in resistance of E-2-4 with temperature as a function of firing temperature.

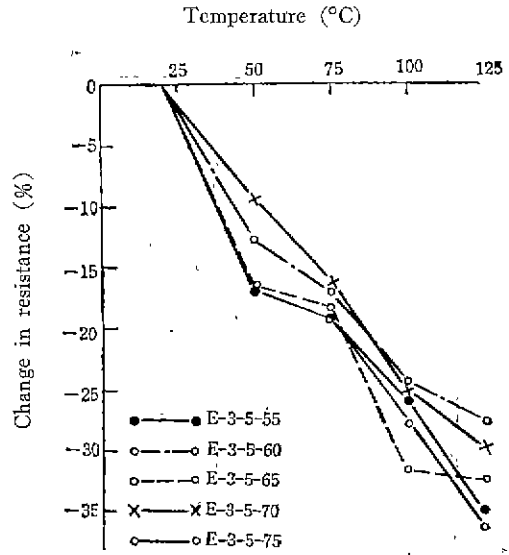


Fig. 10-3. Changes in resistance of E-3-1 with temperature as a function of firing temperature.

Table 5. Temperature coefficient of resistance. (ppm/°C; 20-130°C)

firing temp. °C	550	600	650	700	750
sample					
E-1-2	3200	110	1200	1200	3600
E-2-1	2800	2400	2600	2400	3000
E-3-1	3300	2800	3200	2900	3600

Table 6. Noise in db. of thick films

fir. temp. °C	600	650	700
sample			
E-1-1			
1	1.3	-4.2	-7.8
2	0.0	-7.2	-10
3	2.3	-1.5	-8.2
4	0.0	-3.5	-7.9
5	-0.2	-4.2	-8.3
6	-0.3	-4.7	-8.9
7	-1.2	-2.5	-6.3
E-2-1			
1	1.1	-3.5	-7.9
2	0.2	-2.1	-3.2
3	1.4	0.0	-5.4
4	0.5	-0.5	-7.2
E-3-1			
1	-2.3	-4.9	-9.3
2	-2.4	-3.5	-8.8
3	-0.3	-4.1	-10.0
4	0.0	-2.7	-9.1

3.4.2. 후막의 두께

소성된 후막의 두께를 측정하기 위하여 기판을 수지에 매몰시켜 막에 수직이 되도록 절단한 후 그 두께를 금속현미경을 사용하여 측정하였다.

스크린인체서 스크린의 mesh에 따라 후막 두께가 달라질것이므로 스크린의 mesh의 크기에 따르는 두께의 변동을 검토하기 위하여 스크린을 3종 (200mesh, 250mesh, 320mesh) 택하여 소성이 가장 불완전한 550°C와 소성이 완전하리라고 보는 800°C소성품에 대한 후막의 두께는 표 7과 같다.

Table 7. Thickness of Thick Film

Firing Temp.	Thickness (μ)		
	200mesh	250mesh	320mesh
550°C	21	18	16
800°C	26~28	25~26	25~28

3.4.3. 후막의 광물조성

소성된 후막저항의 광물조성을 규명하고자 X선회절 분석(Norelco Diffractometer, Cu K α -target Ni filter)을 행하였다. 후막의 저항을 끊어내어 분말로 할수 없

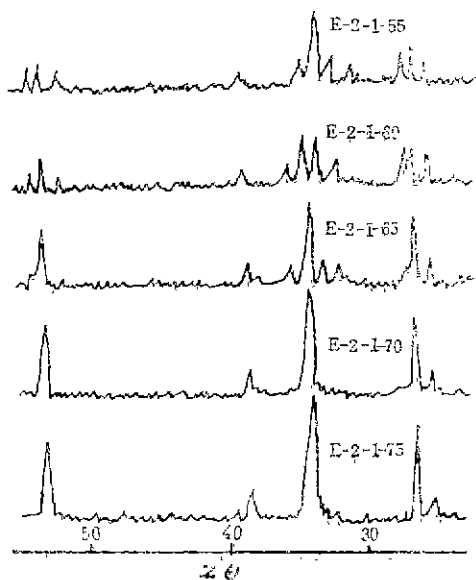


Fig. 11-2. X-ray diffraction patterns of E-2 thick films.

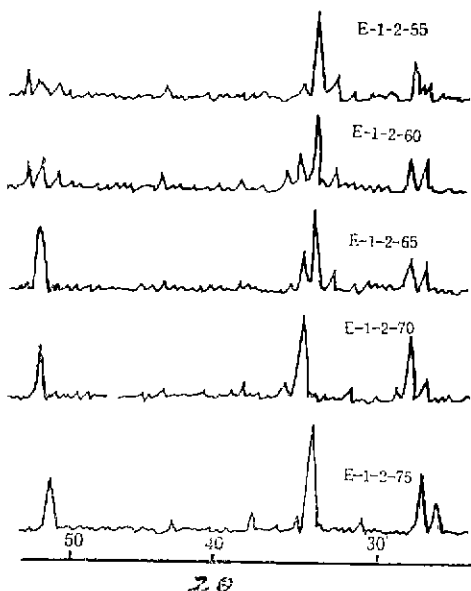


Fig. 11-1. X-ray diffraction patterns of E-1 thick films.

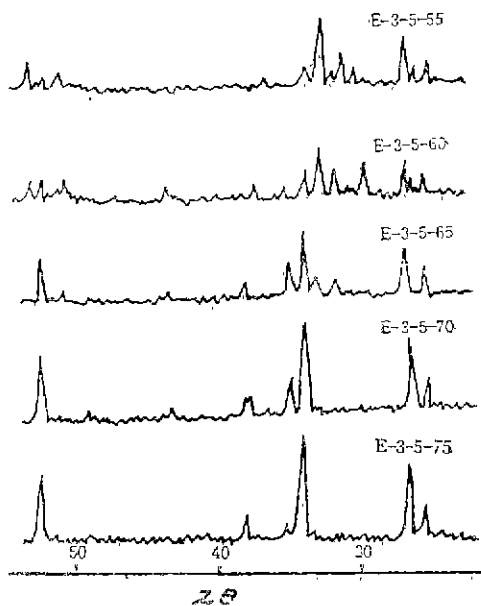


Fig. 11-3. X-ray diffraction patterns of E-3 thick films.

어 샘플홀더를 alumina substrate에 꼭 끼이도록 제작하여 기판의 표면, 즉 후막저항의 X선회절분석을 행하였으며 TCR를 조사할 것과 같은 시료에 대하여 550~750°C소성물의 X선회절분석결과는 fig. 11과 같다.

4. 고 찰

예비실험에서도 언급한 바와 같이 진도성투명피막을 만드는 산화주석을 후막저항페이스트의 원료로 택하고 (E-1계열), 이에 Corning Glass Works에서 전투성투명피막⁶⁾ 제조시에 사용한 Sb_2O_3 은 가한 E-2계열, 또 SnO_2 막의 점도성이 산소부족형 반도체인 SnO 가 SnO_2 로 미치는 도중, 이에 산소를 필요로 하는 Zn을 혼합하면 (소성하면 ZnO가 됨으로) SnO_2 가 되는 과정에 변칙을 주리라고 생각하여 SnO 에 아연분말을 혼합한 E-3계열로 페이스트를 제조하였다.

원료에 대한 열적평 실험결과를 도시한 fig. 2를 살펴보면 주원료인 SnO 는 온도가 증가함에 따라 증량(增量)함을 볼수 있어 이는 SnO 가 산화하여 SnO_2 가 됨을 시사하고 있다. 또 혼합물의 가열변곡곡선에서는 첨가제가 소량 함유되고 있어 SnO 의 중량변곡곡선에 큰 영향을 주고 있지는 않음을 알 수 있다.

페이스트를 인쇄할때 페이스트의 점도에 따라 인쇄성의 우열이 좌우됨으로 점도를 일정히 하기 위하여 무기절고형물에 대한 organic vehicle의 양을 30%로 고정하였다.

또 E-1계열에서 SnO 의 양과 Q-12의 양을 변곡시켜 본 결과 적절할 소성온도에서는 저항치의 기복(起伏)이 심하지 않고 Q-12가 많으면 후막표면에 유리질이 많아질 염려가 있어 E-2, E-3, 계열에서는 Q-12의 양을 20%로 고정시켰으며 첨가제의 첨가량은 SnO 에 대하여 0.01~0.10 mol %까지 변화시켰다.

면적저항을 각 페이스트의 조성에 따라 소성온도를 변수로 표시한 fig. 6를 검토하면 모든 시료에 대하여 600~700°C 소성물이 저항치가 적어 권도성이 좋고 그 이하 및 이상의 온도에서는 모두 고저항치(高抵抗値)를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 이로 미루어 보아 SnO 분말 자체는 점도성이 있으나 페이스트를 만들어 인쇄한 후 건조만 시킨 상태에서는 부도체이며 500°C 소성물도 역시 부도체이다. 그러나 550~700°C에서 소성하면 점도성을 나타내니, 750°C 이상의 소성에서는 산화제 1석이 기이 전부 백색의 산화제 2석으로 되버려서 또 부도체가 됨을 알 수 있다. 이 실험에서 점도성을 나타내는 후막의 색은 진한 황트색이었으며 소성온도가 높아지면 흰색으로 변함을 알 수 있었다. fig. 6-2 및 6-3에서 첨가제를 혼합한 것이 E-1계열과 거의

비슷한 저항치를 나타냄을 알 수 있다.

또 첨가제의 역할이 도점성보다는 SnO_2 후막의 Negative TCR를 개량하는 목적이 더 많았으나 Sb_2O_3 는 박막기술 대와는 달리 큰 효과가 없고 Zn에서는 SnO 단위보다 더 Negativity가 심해졌음을 알 수 있다. 이는 Zn에서 생성되는 ZnO도 역시 SnO_2 와 마찬가지로 n형 산화물반도체이기 때문에 일어나는 현상이 아닐까 생각된다.

그러나 각 계열에서 양호한 TCR를 가진 것은 페이스트의 SnO 함량이 각기 다른 것으로 보아 첨가제가 SnO 와 반응하였음을 알 수 있다.

면적저항치를 보면 600~700°C 소성물은 대개 100KΩ 이하이며 TCR는 110~2600ppm/°C이며 저항의 온도변화가 거의 직선임을 생각하면 저항으로 보다는 negative thermistor로서의 용도가 개발되어야겠다.

노이즈는 예상하였던 바와 같이 산화물저항의 특정한 높은 값을 갖어지지 못하고 있다. 따라서 높은 노이즈가 방해를 되지 않는 용도를 생각하여야 할 것이다.

광물조성이 표시된 fig. 11를 검토하면 550°C 이상의 소성물에서는 SnO 의 peak는 전연 찾아 볼 수 없으며 모두 SnO_2 의 peak만이 나타나 있으며 E-2계열, E-3계열의 첨가제에 의한 가능한 생성물의 peak도 찾아볼 수 없었다.

또 모든 계열에 공통적인 현상으로 550°C, 600°C의 소성물에서 $PbSnO_3$ 라고 간주할 수 있는 peak가 있었으며 이 peak는 650°C 이상의 소성물에서는 다시 없어져 SnO_2 peak만이 남아 있었다.

따라서 SnO 가 소성과정⁷⁾에서 Q-12 glass의 Pb와 작용하여 생기지 않았을까 생각되나 확실한 추측은 할 수 없고 앞으로 더 구명할 필요가 있다고 생각된다.

5. 결 론

각 계열에서 전기적 성질이 양호한 페이스트의 조성은 SnO 함량이 무기물의 75~80%이며 이들 페이스트를 600~700°C에서 소성한 후막의 면적저항은 50KΩ/□/25μ 이하며 20~130°C간의 TCR는 E-1<E-2<E-3계열 순으로 Negativity가 커지고 있다. 따라서 저항으로서의 용도보다는 linear한 negative TCR를 이용할 negative thermistor로서의 용도가 개발되어야 하겠다고 생각된다.

참고문헌

- 1) L.C Hoffman, "Precision Glaze Resistors" *Am. Cer. Soc. Bull.*, 42(9), 490~3 (1963).

- 2) K.H. Kim., "Method of Making Electrical Resistor by Recrystallization" *U.S. Pat.* 3, 442, 822 (1969).
- 3) 猪熊, 現用の抵抗・導電ペーストの特性, *Electr. Parts & Mat.*, 7(5), 26~32 (1968).
- 4) F.V. Dimarcello. "Glaze for Ceramic substrates for thin films." *Am. Cer. Soc. Bull.*, 47(5), 511 ~6 (1968).
- 5) A.F. Bogenschütz, "Keramik-Siebdruck-Schaltungen." *Sprechsaal*, 102, 743~50 (1969).
- 6) J.T. Littleton, "Insulator", *U.S. Pat.* 2, 118, 795 (May 24, 1938).
- 7) 窪田, "New Materials for Thick Film Paste" *Electr. Parts & Mat.* 7(5), 48~54 (1968).