

Fabrication and characteristics of NTC thermistor for low temperature sintering

Bon Keup Koo[†]

Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 34158, Korea

(Received November 21, 2017)

(Revised December 4, 2017)

(Accepted December 8, 2017)

Abstract In order to study the NTC thermistor that can be fired at low temperature, the influence of the lead free glass frit and RuO₂ addition on the electrical properties of the NTC thermistor of Mn_{1.85}Ni_{0.25}Co_{0.9}O₄ basic composition was studied. The sintering characteristics of the specimen sintered at 1000°C with 10 wt% frit added to the basic NTC composition were similar to those of the specimen sintered at 1200°C without frit. However, as the amount of frit increased, the electrical resistivity and B constant were increased. In order to reduce the resistance, NTC thermistor was prepared by adding 0, 2, and 5 wt% of RuO₂ to the composition containing 10 wt% of frit and sintered at 1000~1200°C, and sintering and electrical properties were measured. The electrical resistivity and the B constant tended to decrease with increasing RuO₂ content. However, the resistivity was the lowest at sintering temperature of 1000°C and the resistance increased with increasing sintering temperature after 5 wt% RuO₂ addition. The NTC thermistor sintered at 1000°C with 10 wt% frit and 5 wt% RuO₂ in the composition of NTC showed similar electrical properties and sintering characteristics when sintered at 1200°C without added frit.

Key words NTC thermistor, Low temperature sintering, Lead free frit, Ruthenium oxide

저온 소결용 NTC 서미스터의 제조 및 특성

구본규[†]

한밭대학교 공과대학 신소재공학과, 대전, 34158

(2017년 11월 21일 접수)

(2017년 12월 4일 심사완료)

(2017년 12월 8일 게재확정)

요약 저온에서 소성이 가능한 NTC 서미스터의 제조를 위해 Mn_{1.85}Ni_{0.25}Co_{0.9}O₄ 기본 조성의 NTC 서미스터의 전기적 특성에 미치는 무연계 프릿트(frit)와 RuO₂ 첨가의 영향에 대하여 연구하였다. 기본 NTC 조성에 프릿트를 10 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편의 소결특성이 프릿트를 첨가하지 않고 1200°C에서 소결한 시편과 유사하였다. 그러나 프릿트의 첨가량이 증가할수록 전기저항과 B 정수는 높게 나타났다. 저항을 낮추기 위해 프릿트를 10 wt% 첨가한 조성에 RuO₂를 0, 2, 5 wt% 첨가하여 1000~1200°C에서 소결하여 NTC 서미스터를 제조 한 후 소결 및 전기적 특성을 측정하였다. RuO₂ 첨가량이 많을수록 전기저항과 B 정수는 감소하는 경향을 나타내었으나, RuO₂를 5 wt% 첨가하여 1000°C의 소결온도에서 소결한 소결체가 저항이 가장 낮았고 이후 소결온도 증가에 따라 저항은 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 기본 NTC 조성에 10 wt%의 프릿트와 5 wt%의 RuO₂를 첨가하여 1000°C에서 소결한 NTC 서미스터가 프릿트를 첨가하지 않은 기본 조성의 NTC를 1200°C에서 소결한 경우와 소결특성과 전기적 특성이 유사하였다.

1. 서론

4차 산업혁명의 주역으로 대두되는 사물인터넷(IoT), 자율주행 자동차 및 로봇 기술의 발달에 따라 다양한 종

류의 고성능의 센서 기술의 발전이 중요해 지고 있다[1, 2]. IEC(International Electrotechnical Committee)에 따르면 센서를 “주위 환경의 물리 화학적 변화량을 사용하 기에 편리한 전기적 신호로 변환해 주는 장치”라고 정의 하고 있다[3]. 그 중 온도에 따라 저항의 변화가 나타나는 온도센서를 서미스터(thermistor)라고 하며 그 종류에는 온도에 증가에 따라 저항이 증가하는 PTC(positive

[†]Corresponding author
E-mail: koobk@hanbat.ac.kr

temperature coefficient) 서미스터와 반대로 저항이 감소하는 NTC(negative temperature coefficient) 서미스터가 있다[4].

현재 NTC 서미스터는 냉장고, 에어컨, 자동차용 부품의 온도센서 외에도 온도보상형 수정발진자(TCXO)나 RF모듈의 온도보상회로 등에 사용되고 있다[5]. NTC 서미스터는 산화물을 이용한 불순물 반도체로부터 얻어지는데 일반적으로 Mn, Ni, Co, Cr, Fe 등의 전이금속 산화물을 이용하여 제조하며 이들로부터 AB_2O_4 화학식을 갖는 스피넬 상의 산화물 중에서 특히 $(Ni_xCo_yMn_{3-x-y})O_4$ (NMC) 조성이 가장 우수한 NTC 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 또한 다양한 특성을 얻기 위하여 tetrahedral A 자리와 octahedral B 자리에 다른 하전상태의 양이온을 치환하는 연구가 활발히 진행되고 있다[6].

일반적인 스피넬상의 NTC 서미스터는 1200°C 이상의 고온에서 소결하여 얻어진다[7]. NTC 서미스터는 제조 방법에 따라 벌크형, 후막형 그리고 박막형으로 구분되며 이중 후막형 또는 후막적층 공정을 이용한 표면실장형 NTC 서미스터 개발을 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 이는 대량 생산이 가능한 제조 공정이기 때문이다 [8-10]. 또한 세라믹 멀티칩 모듈과 MEMS(Micro-electro-mechanical system)에서 LTCC(Low temperature cofired ceramics)개발을 위한 연구가 진행되고 있다[11]. 이를 위해서는 1000°C 이하의 온도에서 소결이 가능한 서미스터의 조성 개발이 중요하다. S. Japtap 등은[9] RuO_2 를 0~55 wt% 첨가하여 후막패이스트를 제조하여 알루미늄 기판에 인쇄하여 850°C 로 소결하여 특성을 관찰하였는데 소결체의 미세구조로 보아 소결이 잘 일어나지 않았고 특히 고가의 RuO_2 를 많이 첨가하여도 상온에서의 저항이 높게 나왔다. 따라서 상온에서 반도체 서미스터로 사용되기 위해서는 RuO_2 를 40 wt% 이상 첨가하여야 한다고 생각되며 이는 경제적으로 적절한 결과라 보기에 어려운 측면이 있다.

따라서 본 연구에서는 저온에서 소성이 가능한 NTC 서미스터 개발을 위한 기초연구로 $Mn_{1.85}Ni_{0.25}Co_{0.9}O_4$ 조성의 NTC 서미스터에 무연계 프리트를 첨가하여 소결온도를 낮추고 프리트로 인한 저항 증가를 낮추기 위해 적은 양의 RuO_2 를 첨가하여 저온 소성용 NTC를 제조하는 연구를 통해 NTC 서미스터의 전기적 특성에 미치는 무연계 프리트와 RuO_2 첨가의 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. Glass Frit의 제조 및 특성 평가

저온 소결용 NTC 서미스터 제조를 위해 저융점의 무

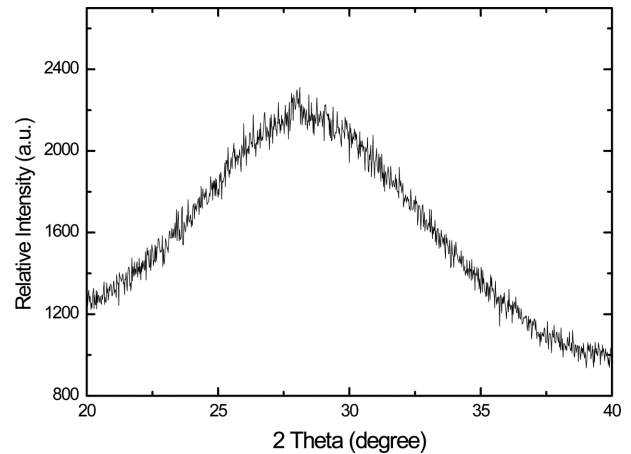


Fig. 1. XRD pattern of lead free glass frit.

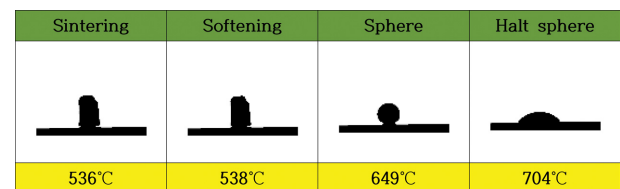


Fig. 2. High temperature micrograph of lead free glass frit.

연(lead free) 계 프리트를 제조하여 사용하였다. 저융점 프리트는 시약급 순도 99% 이상의 SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Bi_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , MgO , MnO , Na_2O 등을 이용하여 제조하였다. 이때 가장 많이 첨가한 성분은 Bi_2O_3 와 B_2O_3 로 선행 연구결과를 바탕으로 저융점의 프리트 조성을 설계를 하였고[12], 이들 시약을 평량 한 후 분말을 플라스틱 용기에 에탄올과 지르코니아 불과 함께 넣고 24시간 습식혼합을 하였다. 그 후 얻어진 혼합분말을 가성형하여 알루미늄 도가니에 넣고 수직로에서 온도를 1200°C 로 올려 용융한 후 이를 증류수에 급냉하였다. 이 급냉 한 유리를 분쇄하여 프리트를 제조하였다. 제조한 프리트의 상분석 결과를 Fig. 1에 나타내었고, 고온 현미경으로 분석한 열적 특성을 Fig. 2에 나타내었다. X-ray 회절(XRD) 결과와 고온현미경 결과에서 보는 바와 같이 프리트는 유리상임을 알 수 있었고, 고온 현미경 분석 결과 연화점은 538°C 로 나타났으며 750°C 이상에서는 용융이 될 것으로 예측할 수 있었다.

2.2. 시편제조 및 특성평가

저온 소결용 NTC 서미스터를 제조하기 위해 기본 NTC 조성은 시약급 Mn, Co, Ni 산화물을 이용하여 $Mn_{1.85}Ni_{0.25}Co_{0.9}O_4$ 조성이 되도록 조성 설계를 하였고, 소결온도에 따른 소결 특성을 관찰하기 위하여 기본 NTC 조성에 프리트를 0, 10, 20 wt% 첨가한 분말을 플

라스틱 통에 에탄올과 지르코니아 볼과 함께 넣은 후 볼 밀을 이용하여 24시간 습식 혼합 한 슬러리를 100°C의 오븐에서 건조하여 혼합분말을 제조하였다. 한편 RuO₂ 첨가에 전기적 특성의 변화를 관찰하기 위하여 기본 NTC 조성에 프리트를 10 wt% 첨가한 조성에 RuO₂(Aldrich, 99.9%)를 0, 2, 5 wt% 첨가하여 위와 같은 방법으로 혼합분말을 제조하였다. 혼합 분말에 PVA(Polyvinyl alcohol)을 넣어 과립으로 만든 후 11.3φ 몰드를 이용하여 디스크 상으로 성형하였고, 성형한 시편을 전기로를 이용하여 분당 5°C/min의 승온속도로 승온하여 900, 1000, 1100, 1200°C에서 1시간 유지한 후로 냉하여 소결체를 제조하였다.

소결 된 시편의 수축률을 캘리퍼스로 측정하였고, Ag 전극을 도포한 후 튜브 형 전기로에 시편을 넣은 후 상온에서부터 200°C까지 온도를 변화시키면서 Digital Multimeter를 이용하여 저항을 측정하여 이를 비저항(ohm-cm)으로 환산하였다. 또한 얻어진 값을 이용하여 저항의 온도에 따른 변화를 나타내는 B 정수는 25°C와 200°C를 기준으로 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$B = (\text{Ln}\rho_{25^\circ\text{C}} - \text{Ln}\rho_{200^\circ\text{C}}) / (1/298 - 1/473) \text{ [K]} \quad (1)$$

여기서 $\rho_{25^\circ\text{C}}$ 는 25°C에서의 시편의 비저항(ohm-cm)이며 $\rho_{200^\circ\text{C}}$ 는 200°C에서의 시편의 비저항이다.

한편 소결체의 미세구조를 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰 하였으며, X-ray 회절을 이용하여 상 분석을 행하였다. 그리고 RuO₂ 첨가한 시편에 대해서는 에너지분광형분산분석법(EDS)로 원소 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NTC 서미스터의 특성에 미치는 프리트 첨가의 영향(NF 계)

Fig. 3은 소결온도에 따른 NTC + 프리트계(이하, NF계)의 선 수축률의 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 프리트를 첨가한 계와 첨가하지 않은 계의 수축률의 변화는 다르게 나타났다. 프리트를 첨가하지 않은 경우에는 수축률이 1100°C에서 소결한 시편은 5% 미만의 수축률을 보인 반면 1200°C에서 소결한 시편은 약 7.5%의 수축률을 나타내는 것을 알 수 있다. 프리트를 첨가한 시편의 경우는 900°C에서 1100°C까지의 소결온도에서는 소결체의 수축률이 급격히 증가한 후 그 이상의 온도에서 소결하면 수축률의 증가속도가 감소하였고 수축률은 약 17%로 프리트를 첨가하지 않은 경우 보다 10% 정도 크게 나타남을 일어남을 알 수 있었다. 이는 프리트가 입자의 치밀화에 영향을 주기 때문으로 사료된다.

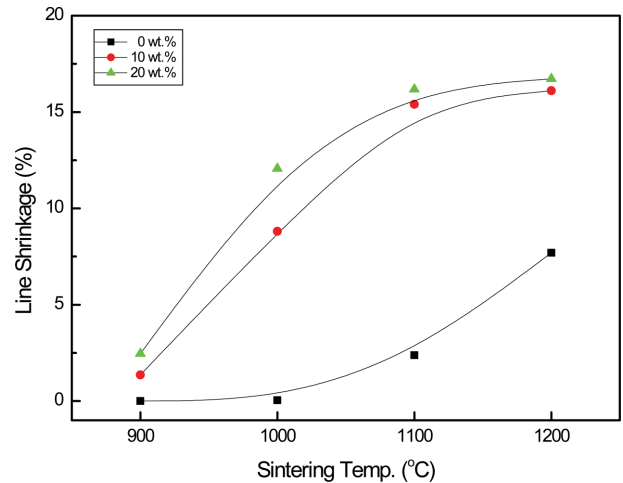


Fig. 3. The linear shrinkage of sintered NF systems with sintering temperature.

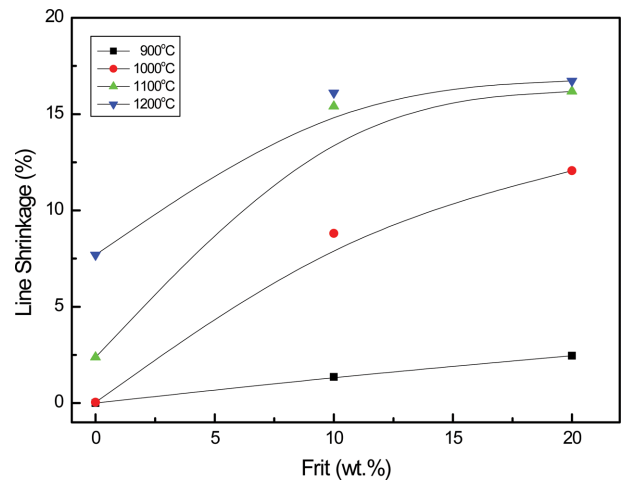


Fig. 4. Lines shrinkage of sintered NF systems by glass frit addition.

Fig. 4는 프리트 첨가량에 따른 NF 계 소결체의 선 수축률의 변화를 나타낸 결과이다. 900°C에서 소결한 시편의 경우에는 프리트의 첨가에 따라 수축률의 변화가 크게 나타나지 않았으며, 1000°C 이상에서 소결한 시편은 10 wt%까지는 수축률의 변화가 크게 나타났으나 그 이상의 프리트 첨가에서는 증가율의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 통해 프리트를 첨가하지 않은 보통 NTC 서미스터의 소결이 대략 1200°C인 점을 고려하면 이 경우와 유사한 미세구조의 소결체를 프리트를 첨가하여 제조하는 얻는 것은 수축률의 결과로 판단할 때 프리트를 10 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결하는 것이 가장 적당하다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NF 계의 소결온도와 프리트 첨가량 변화에 따른 소결체의 미세구조 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 프리트를 첨가하지 않은 계는 1100°C까지 조금씩 입자성장과 치밀화가 일어나다가 1200°C에서 소결한 소

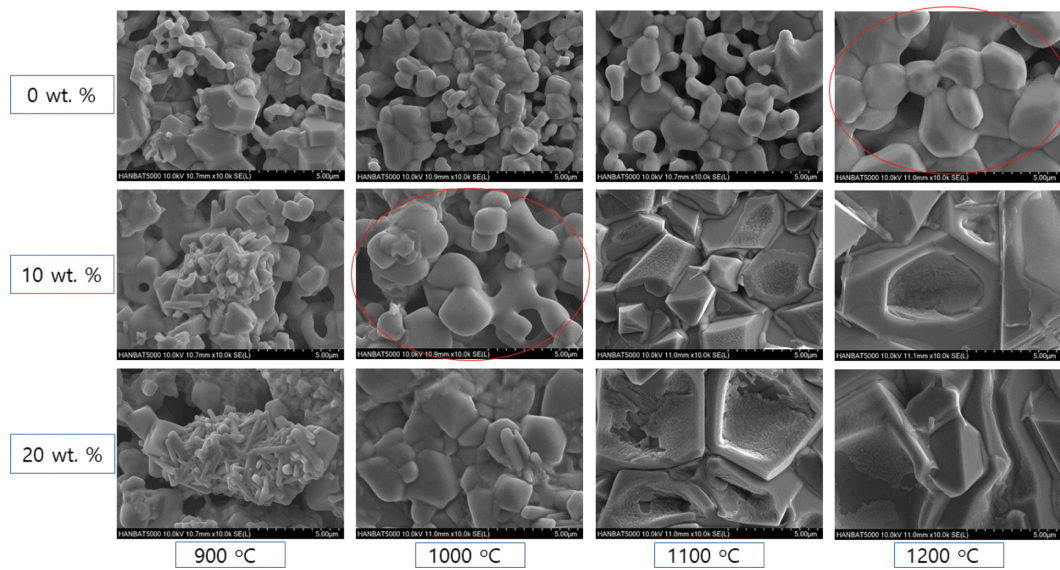


Fig. 5. Microstructure of sintered NF systems according to sintering temperature and glass frit content.

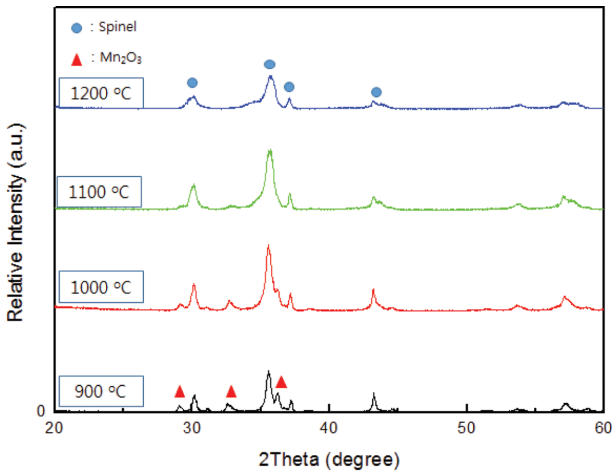
결체의 경우 정상적인 입자성장을 한 소결체의 모습이 관찰되었다. 한편 프릿트를 첨가한 경우에는 900°C에서는 프릿트가 완전히 용융되지 않고 주위의 산화물을 뭉치고 있다가 1000°C 이상에서는 프릿트가 NTC 입자 주위로 퍼지면서 입자 성장을 촉진 하였고 그 이상의 온도에서는 입자와 입자 사이에 프릿트 상이 관찰 되었다. 따라서 프릿트를 첨가하지 않은 경우에 비해 치밀화와 입자성장이 낮은 온도에서 잘 일어남을 알 수 있으며 특히 프릿트를 10 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 경우가 프릿트를 첨가하지 않고 1200°C에서 소결한 소결체와 유사한 미세구조를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 앞의 선 수축률 결과와 매우 유사한 결과라고 사료된다.

Fig. 6은 NF 계를 900, 1000, 1100, 1200°C에서 소결한 소결체의 X선 회절(XRD) 결과이다. 프릿트를 첨가하지 않은 계의 경우에는 (a)와 같이 1100°C 이상에서 거의 spinel상 만 관찰되었으나 1100°C 이하에서는 반응하지 못한 Mn 산화물이 검출되었다. 한편 프릿트를 첨가한 (b)와 (c)의 경우 동일 온도에서 피크의 폭이 좁고 예리한 모양이 얻어 졌는데 이는 프릿트 상이 입자 성장을 촉진하여 입자 크기 증가에 따른 결과로 사료된다. 그러나 프릿트를 첨가하지 않은 경우와 달리 1200°C의 소결에서도 미반응의 Mn_2O_3 산화물로 추정되는 상이 관찰되었다. 이상의 결과로부터 NTC에서 프릿트의 첨가는 소결을 촉진하여 입자 성장을 잘 일어나게 하며 수축률을 증가 시킨다는 것을 알 수 있었다.

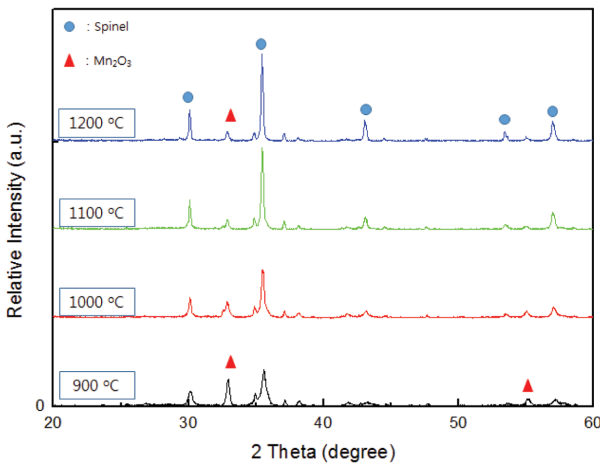
Fig. 7은 NF 계 소결체의 온도-저항 곡선이다. 가로축은 절대온도의 역수이며 세로축은 비저항을 자연대수로 변환하여 나타낸 값이다. 프릿트를 첨가하지 않은 경우 (a)에는 소결온도가 높아짐에 따라 전반적으로 저항이

감소하는 것을 알 수 있었는데 이것은 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 입자가 성장하고 치밀해지질 뿐 아니라 NTC 특성을 나타내는 스피넬 상이 잘 형성되기 때문인 것으로 사료된다. 한편, 프릿트를 첨가한 경우(b, c)에는 프릿트의 첨가량이 많을수록 동일한 온도에서 저항은 프릿트를 첨가하지 않은 경우보다 전체적으로 높게 나타났으며, 소결온도에 따른 저항의 변화는 프릿트를 첨가하지 않은 경우(a) 보다 뚜렷이 나타나지 않았다. 즉 프릿트를 10 wt% 첨가한 소결체의 경우(b)에는 900°C 소결온도에서는 프릿트를 첨가하지 않은 경우와 유사하였으나, 1000°C~1200°C에서 소결한 소결체에서는 저항의 차이가 (a)경우 만큼 뚜렷하지 않게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 프릿트를 20 wt% 첨가한 경우에 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 이는 프릿트를 적게 첨가한 (b)의 경우에는 900°C에서는 프릿트에 의한 영향이 크지 않다가 프릿트가 용융되는 1000°C에서 치밀화를 일으키지만 저항이 큰 프릿트의 영향으로 저항이 높게 나타났고, 그 이상의 소결온도에서도 프릿트가 소결체에 퍼지면서 그와 같은 경향이 더 심화하여 나타나 저항을 증가시킨 결과라고 사료된다. 이는 앞의 Fig. 5의 경우와 일치하는 결과이다. 한편 프릿트를 20 wt% 첨가한 경우에는 상대적으로 프릿트의 양이 많으므로 치밀화가 10 wt% 보다 더 많이 일어남과 함께 용융된 프릿트가 NTC 입자의 입계에 퍼지는 양이 많아져 저항이 높게 나타났다고 판단된다.

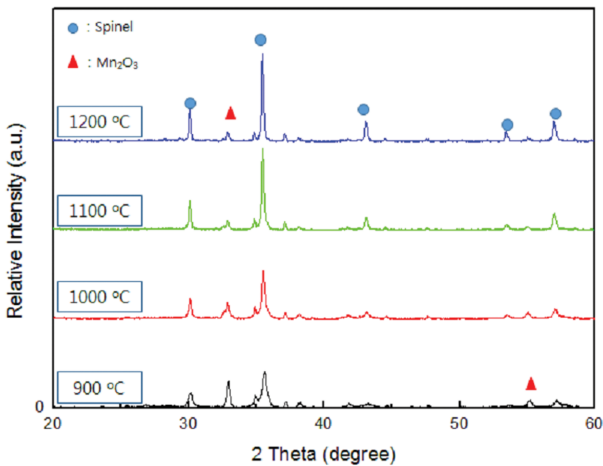
Fig. 8은 Fig. 7의 결과의 기울기를 나타내는 B 정수를 소결온도와 첨가한 프릿트 양에 따른 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 프릿트의 첨가량이 많을수록 B 정수는 증가하는 경향을 나타남을 알 수 있



(a)



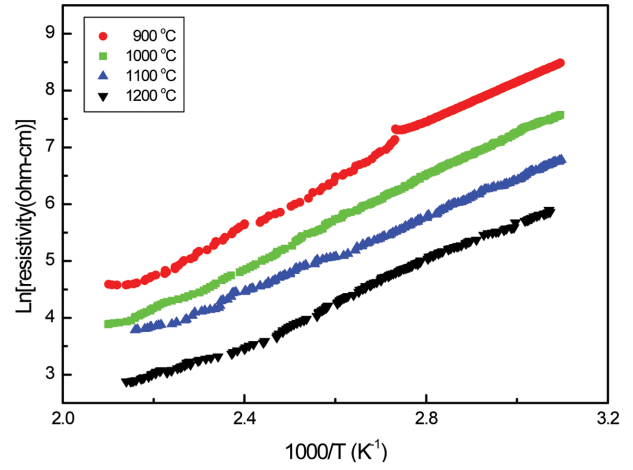
(b)



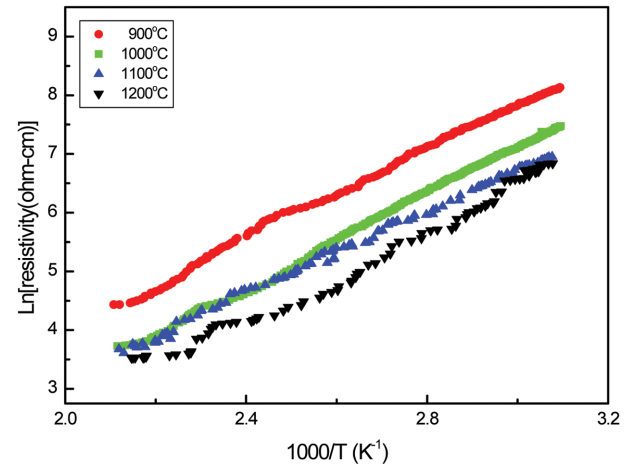
(c)

Fig. 6. XRD patterns of sintered NF systems.

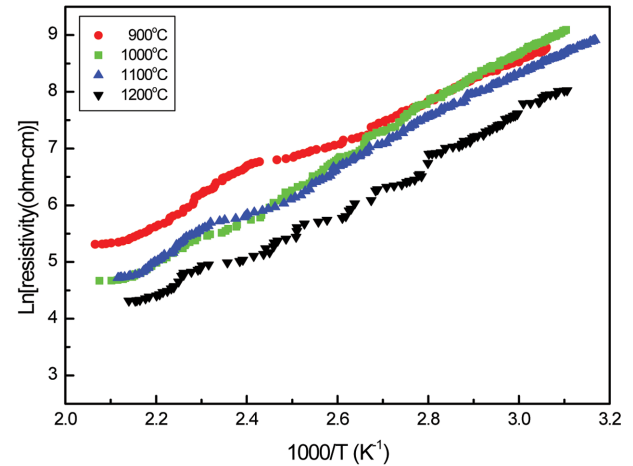
었다. 이는 프리트의 큰 $-TCR$ 때문일 것으로 예측되어진다. 문헌에 의하면 일반적인 유리의 경우 활성화 에너지가 84×10^3 J/mol로 50°C 에서부터 유리전이온도(T_g)



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Resistivity characteristics of sintered NF systems with temperature variation. (a) 0 wt%, (b) 10 wt% and (c) 20 wt%.

범위에서 거의 일정하고 T_g 근처에서 급격히 커진다고 알려져 있다[13]. 이 값을 이용하여 계산하면 B 정수는 약 5000 K 정도로 계산되어 지므로 일반적인 NTC의 B

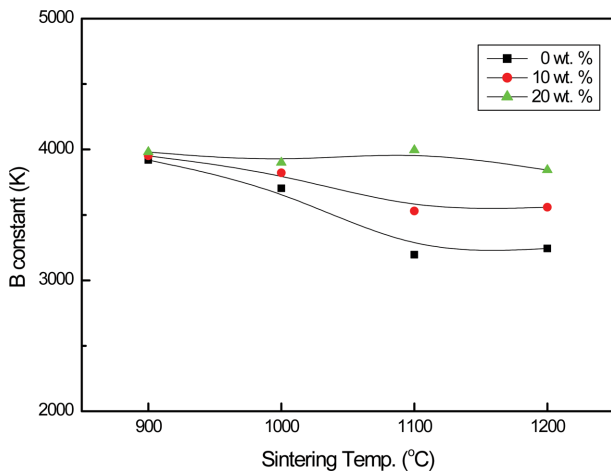


Fig. 8. Change of B constants according to sintering temperature of sintered NF systems.

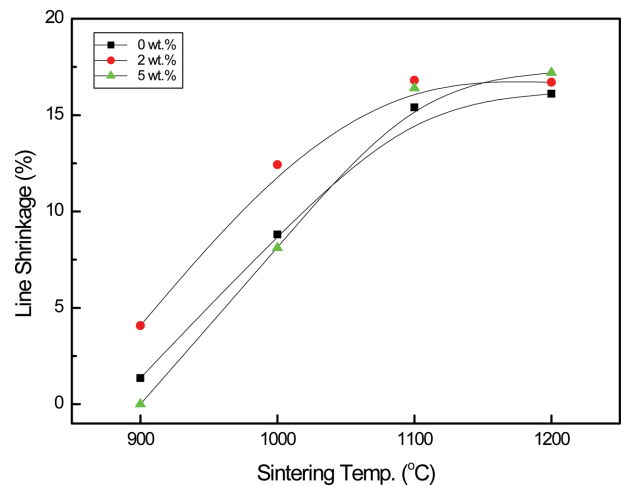


Fig. 9. The linear shrinkage of sintered NFR systems with sintering temperature.

정수 값이 4000 K 이하 이므로[14] 이 보다는 크다는 것을 알 수 있다. 따라서 프리트의 첨가가 B 정수를 높이는 결과를 가져왔다고 사료된다. 한편 소결온도에 따라서 프리트를 첨가하지 않은 경우에는 소결온도에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나 프리트를 첨가하는 경우에는 B 정수의 감소율이 적었는데 이는 B 정수가 높은 프리트가 녹아 소결체의 입자 사이로 퍼져 B 정수가 프리트에 더 많은 영향을 받은 결과라고 사료된다.

3.2. NTC 서미스터의 특성에 미치는 프리트와 RuO₂ 첨가의 영향(NFR 계)

앞의 NF 계 실험 결과에서 프리트를 첨가하지 않고

1200°C에서 소결한 NTC의 소결 특성과 이 소결온도 보다 낮은 소결온도에서도 유사한 결과를 나타내는 조건이 프리트를 10 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편임을 알 수 있었다. 그러나 이는 NTC 서미스터로 사용하기에는 다소 저항이 높으므로 낮은 소결온도에서 소결이 되면서 저항을 낮추는 실험을 하였다. 이와 같은 실험을 위해 반금속성 특성을 보이는 산화물인 RuO₂를 선택하였고 이 RuO₂를 프리트가 10 wt%가 포함된 NTC 조성에 0, 2, 5 wt% 첨가한 후(이후 NFR 계) 시편을 여러 온도에서 소결하여 앞의 NF 계의 경우와 같은 방법으로 실험을 진행하였다. RuO₂는 저항이 낮고 +TCR을 나타내는 안정한 산화물로 후막저항페이스트에서 프리트와 함께 저항을 낮추는 재료로 사용되는 물질로 알려져 있

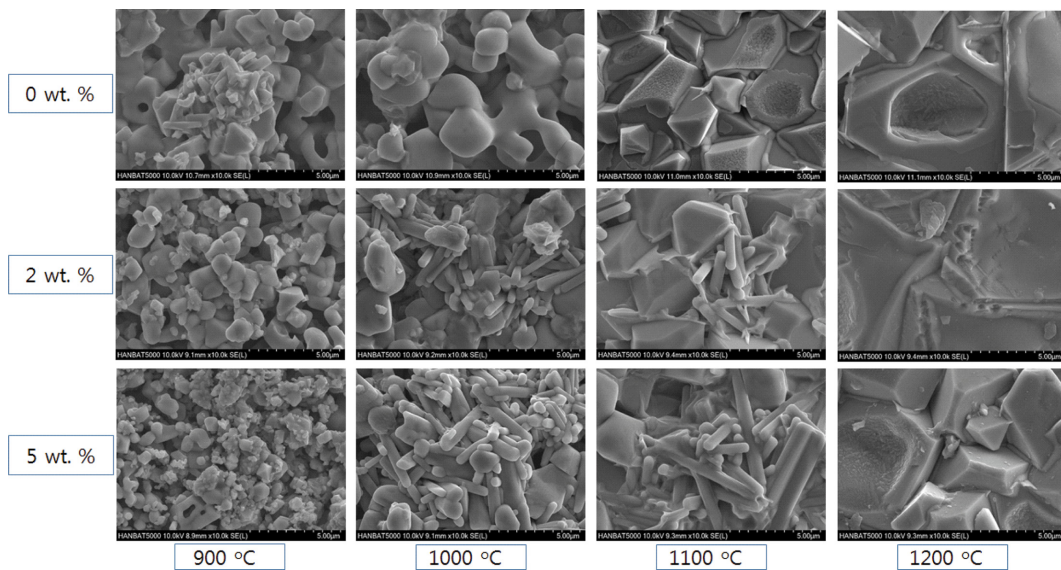
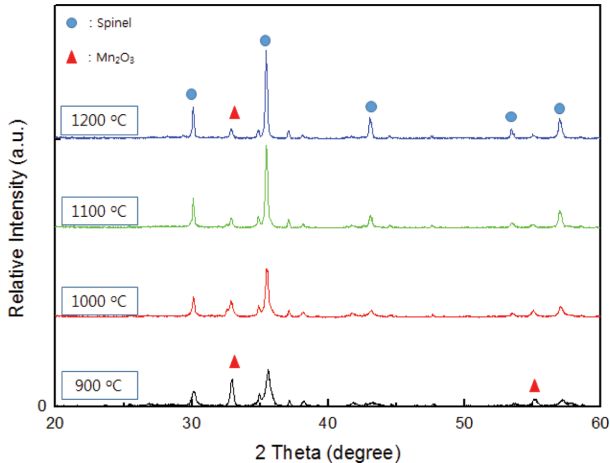


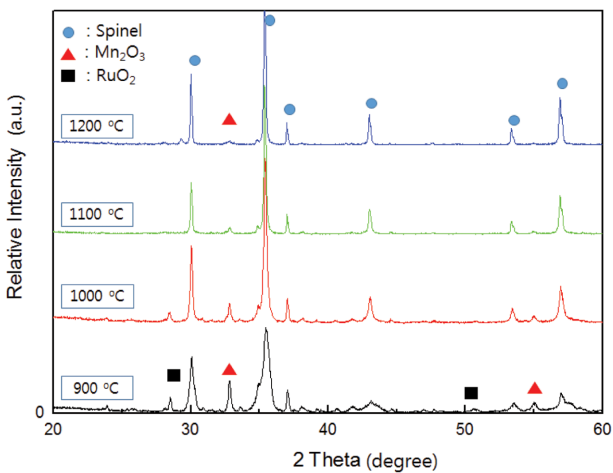
Fig. 10. Microstructure of sintered NFR systems according to sintering temperature and RuO₂ frit content.

다[15-19].

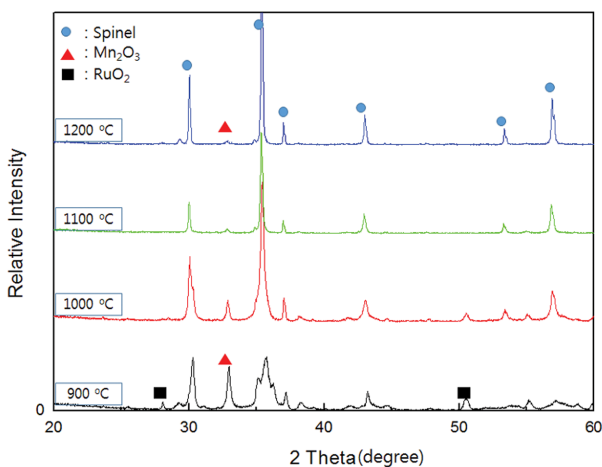
Fig. 9는 RuO₂를 0, 2, 5 wt% 첨가한 시편의 소결온도에 따른 선수축률 결과이다. 측정값에는 약간의 차이



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. XRD patterns of sintered NFR systems.

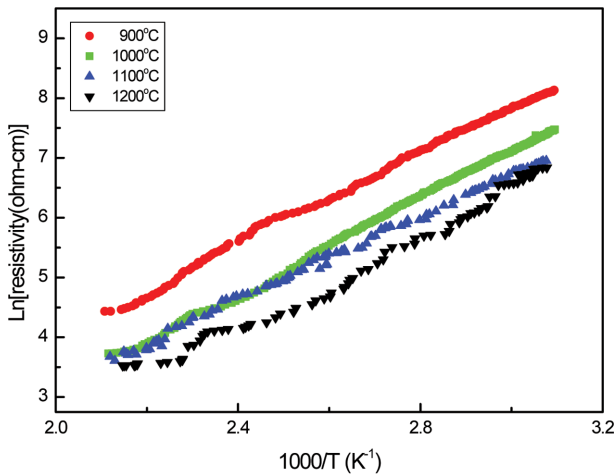
가 있었으나 거의 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 그러나 RuO₂를 5 wt% 첨가한 경우 900°C에서는 거의 소결이 진행되지 않았는데 이는 2 wt%에서는 나타나지 않았으나 5 wt%의 RuO₂ 첨가가 NTC의 입자성장을 억제하는 것으로 예측되었다.

Fig. 10은 NFR 계의 RuO₂ 첨가량과 소결온도에 따른 미세구조 사진이다. 입자 성장의 양상이 RuO₂ 5 wt% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우가 다르다는 것을 알 수 있었다. 즉 RuO₂가 5 wt% 첨가한 경우 900°C까지는 입자 성장을 억제 하여 수축률이 거의 일어나지 않았고 이후 1100°C까지는 로드(rod)상의 결정이 등근 입자와 혼재되다가 1200°C 이상에서는 로드상이 사라지는 모습이 관찰되었다. RuO₂는 반금속 특성을 보이며 약 +100 ppm/°C의 +TCR을 보이는 산화물이며 대기압에서 1000°C부터 조금씩 휘발하여 1200°C에는 거의 대부분 휘발한다고 알려진 물질이다[20-22]. 900°C에는 혼합된 상태로 RuO₂ 주변에서만 입자 성장의 억제에 영향을 미치나 1000°C부터는 분해 또는 glass frit에 용해되어 존재하여 입자 성장에 영향을 미치다가 1200°C에는 거의 휘발되어 사라지기 때문에 나타나는 결과라고 사료되어진다. 이것은 2 wt% 첨가한 시편과 5 wt% 첨가한 시편을 비교하여 보면 명확히 알 수 있다.

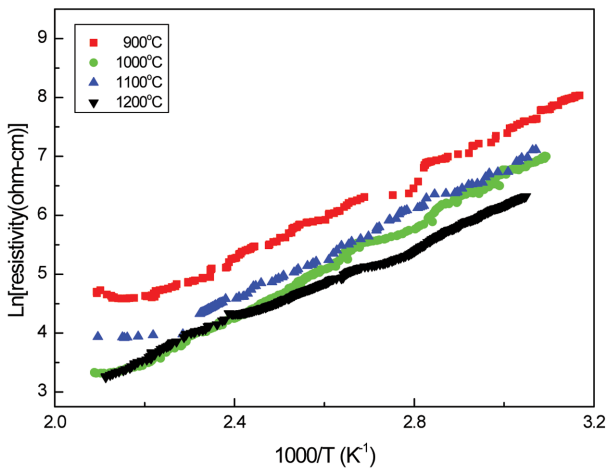
Fig. 11은 기본 NTC 조성에 프릿트를 10 wt% 첨가한 후 RuO₂를 NTC와 프릿트 혼합 조성에 0, 2, 5 wt% 첨가한 조성의 시편을 900~1200°C에서 소결한 시편의 XRD 결과이다. RuO₂를 첨가하지 않은 경우는 앞에서 설명하였고, RuO₂를 첨가한 조성의 경우에는 1000°C 소결온도 까지는 RuO₂가 검출 되었으나 1100°C 이상의 소결에서는 거의 사라짐을 알 수 있었다. 이것은 RuO₂가 1000°C 이상부터 휘발하기 때문이라고 사료된다. 따라서 RuO₂의 뚜렷한 효과는 1000°C 이하에서 나타날 것이고 그 이상에서는 미량의 RuO₂가 프릿트에 용해되어 어느 정도 특성에 영향을 줄것으로 예측할 수 있었다.

Fig. 12는 RuO₂를 첨가에 따른 소결체의 저항-온도 특성을 나타내는 그래프이다. RuO₂를 첨가하지 않은 시편의 경우에는 소결온도에 따라 저항은 낮아졌지만 전체적으로 높은 저항 값을 가지므로 저온 NTC로서 부적합함을 알 수 있다. RuO₂를 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우 보다 저항은 전체적으로 낮아졌으나 온도에 따른 경향성은 뚜렷하지 않았고, 특별히 5 wt%를 첨가한 경우에는 1000°C 소결에서 낮은 저항을 보였으나 1100°C 이상에서는 오히려 증가하였으며 이는 RuO₂가 휘발되면서 그 저항 감소 효과가 줄어들어 나타난 결과라고 사료된다.

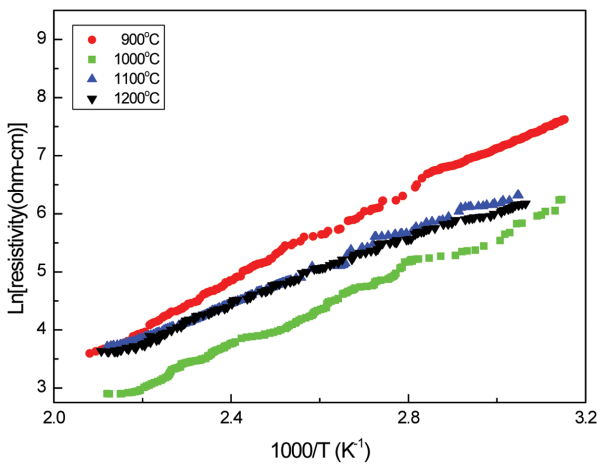
Fig. 13은 Fig. 12의 NFR 계의 저항-온도 특성곡선 결과의 기울기를 나타내는 B 정수의 소결온도와 첨가한 프릿트 양에 따른 변화를 나타낸 결과이다. 그림에서 보



(a)



(b)



(c)

Fig. 12. Resistivity characteristics of sintered NFR systems with temperature variation. (a) 0 wt%, (b) 2 wt% and (c) 5 wt% of RuO₂.

는 바와 같이 RuO₂ 첨가에 따라 2 wt% 첨가에서는 감소율 변화가 RuO₂를 첨가하지 않은 경우와 거의 같은

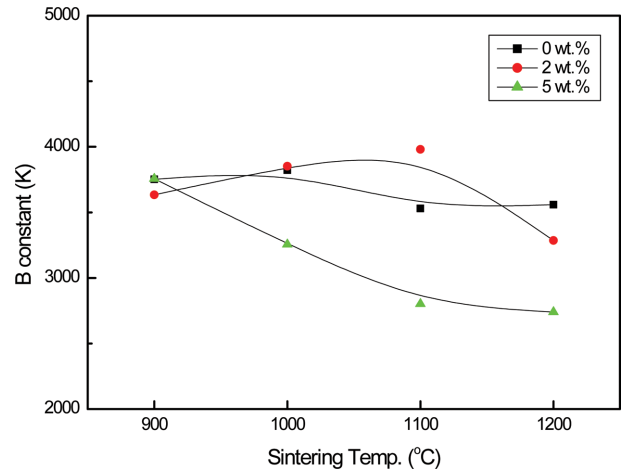


Fig. 13. Change of B constants according to sintering temperature NFR systems.

감소율을 보였으나 5 wt% 첨가한 경우에는 감소율이 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 이는 +TCR(Temperature Coefficient of Resistance)을 가지는 RuO₂의 때문으로 사료된다.

Fig. 14는 NFR 계에서 RuO₂를 5 wt% 첨가한 소결체(NF5R) 표면의 미세구조 사진과 Ru 및 프릿트의 주성분인 Bi의 원소분석(mapping) 결과이다. 900°C 소결에서는 RuO₂가 전혀 변화가 없는 상태로 존재하는데 특이 점은 프릿트 성분에 가장 많이 포함되어 있는 Bi와 유사한 에너지대를 가지므로 거의 유사한 모습이 관찰되지만 프릿트의 다른 성분인 Si는 그 위치에서 관찰되지 않으며 900°C에서는 프릿트가 녹아 그림과 같은 형태로 존재 하지 못할 것이기 때문에 이것은 RuO₂일 가능성이 크다. 소결온도가 1000°C에서는 900°C 소결과는 다르게 Ru가 뭉쳐 있지 않고 전체에 비교적 고르게 퍼져 있음을 알 수 있었고, Bi 역시 유사한 분포로 나타나는 것으로 보아 유리상에 포함되어 전체에 고르게 퍼짐을 알 수 있었고, 1100°C 이상에서는 일부 지역에 RuO₂가 사라져 가는 모습이 보이다가 1200°C 소결에서는 입자와 입자 사이에서만 관찰되었지만 이는 Ru가 아니고 Bi인 것으로 정량분석 결과 나타났다. 즉 유리상이 입자와 입자의 경계에 얇게 퍼져있고 일부 RuO₂는 프릿트에 녹아 입자와 입자 사이에 조금 있으나 대부분은 사라져 감을 알 수 있었는데 이는 XRD 결과와 Table 1에 나타낸 EDS 결과로 부터 관찰한 주요 원소 분석 결과와 잘 일치하였다. 따라서 RuO₂를 통해 저항의 변화를 가져오기 위해서는 1000°C 이하로 소결하는 것이 가장 적절하다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 1000°C 이하의 저온에서 소결이 가능하며 NTC 서미스터 서미스터로 사용하기에 적합한 저항과 B 정수를 갖기 위해서는 프릿트를 10 wt% 첨가

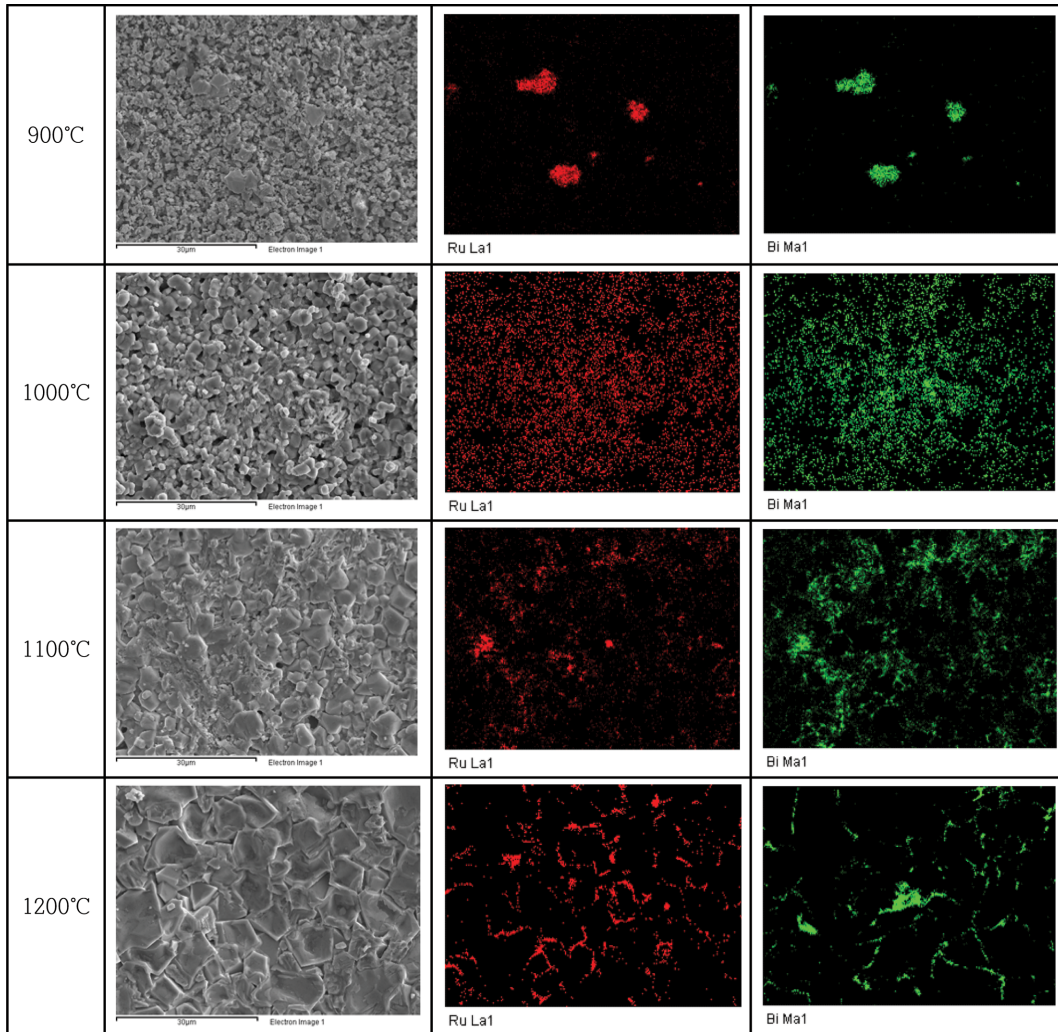


Fig. 14. SEM and EDS mapping (Ru and Bi) images of NF5R systems sintered at various sintering temperatures.

Table 1
Relative detection of major components of NF5R systems sintered at various sintering temperatures

	900°C	1000°C	1100°C	1200°C
Ru wt%	3.50	3.75	1.22	0.05
Bi wt%	3.97	7.91	12.09	6.12
Mn wt%	57.80	54.55	50.44	48.78
Si wt%	0.80	0.82	0.92	0.71

하여 소결온도를 낮추고 고저항의 프리트르 의해 증가한 저항을 낮추기 위해 저항이 낮고 +TCR을 가지는 RuO_2 를 5 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편이 가장 적합하다는 것을 알 수 있었다. 향후 상온에서 NTC 특성이 나타나면서 일반적인 후막도체인 Ag 페이스트와 동시 소성이 가능한 후막용 NTC 서미스터를 개발하기 위해서는 소결 밀도를 프리트의 양으로 조절하고 저항을 RuO_2 첨가로 조절한다면 충분히 850°C에서도 소결이 가능한 조성 설계도 가능하리라 예측할 수 있다.

4. 결 론

저온에서 소성이 가능한 NTC 서미스터를 연구하기 위해 $\text{Mn}_{1.85}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.9}\text{O}_4$ 조성의 NTC 서미스터의 전기적 특성에 미치는 무연계 프리트와 RuO_2 첨가의 영향에 대하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

NTC 조성에 프리트를 10 wt% 첨가하여 1000°C에서 소결한 시편의 선펡창률과 소결체의 미세구조가 프리트를 첨가하지 않고 1200°C에서 소결한 시편과 유사하였으나 전반적으로 저항과 B 정수가 높게 나타남을 알 수 있었다.

저항을 낮추기 위해 프리트를 10 wt% 첨가한 조성에서 RuO_2 를 0, 2, 5 wt% 첨가하여 900~1200°C에서 소결하여 얻은 NTC 서미스터에서 RuO_2 첨가량이 많을수록 전기저항과 B 정수는 감소하는 경향을 나타내었으나, RuO_2 를 5 wt% 첨가하여 1000°C의 소결온도에서 소결한 소결체가 저항이 가장 낮았고 이후 소결온도 증가에 따

라 저항은 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. NTC 조성에 10 wt%의 프릿트와 5 wt%의 RuO₂를 첨가하여 1000°C에서 소결한 NTC 서미스터가 프릿트를 첨가하지 않은 NTC를 1200°C에서 소결한 경우와 소결특성과 전기적 특성이 유사하였다.

상온에서 NTC 특성이 나타나면서 일반적인 후막도체인 Ag 페이스트와 동시 소성이 가능한 후막용 NTC 서미스터를 개발하기 위해서는 소결 밀도를 프릿트의 양으로 조정하고 저항을 RuO₂ 첨가로 조정하면 충분히 850°C에서 소결이 가능한 조성 설계도 가능하리라 예측할 수 있다.

감사의 글

본 논문은 2016년도 한밭대학교 교내 학술연구비의 지원을 받았음.

References

- [1] F. Al-Turjman, A. Radwan, S. Mumtaz and J. Rodriguez, "Mobile traffic modelling for wireless multimedia sensor networks in IoT", *Computer Comm.* 112 (2017) 109.
- [2] J. Yuan, J. Zhang, S. Ding and X. Dong, "Cooperative localization for disconnected sensor networks and a mobile robot in friendly environments", *Information Fusion* 37 (2017) 22.
- [3] T.G. Nenov and S.P. Yordanov, "Ceramic sensors : Technology and applications", CRC Press (1996) p. 1.
- [4] H. Takuoki, K. Takayuki and M. Yoshihiro, "New thermistor materials", National Technical Report (1982) p. 1123.
- [5] T.G. Nenov and S.P. Yordanov, "Ceramic sensors : Technology and applications", CRC Press (1996) p. 296.
- [6] E. Elbadraoui, J.I. Baudour, B. Gillot, S. Fritsch and A. Rousset, "Cation distribution and mechanism of electrical conduction in Nickel-copper manganite spinels", *Solid State Ion.* 93 (1997) 219.
- [7] J.I. Leem T.W. Kim, J.Y. Shin and J.H. Ryu, "Preparation and characterization of Mn-Co-Ni NTC thermistor", *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 25 (2015) 80.
- [8] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi and D. Amalnerkar, "Preparation, characterization and electrical properties of spinel-type environment friendly thick film NTC thermistors", *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2501.
- [9] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi and D. Amalnerkar, "Study of microstructure, impedance and dc electrical properties of RuO₂-spinel based screen printed 'green' NTC thermistor", *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 1156.
- [10] S. Jagtap, S. Rane and S. Gosavi, "Synthesis, characterization and fabrication of NTC thick film thermistor using lead free glass frit", *J. Mater. Sci. Eng. A* 6 (2016) 301.
- [11] M. Hrovat, D. Belavic, J. Kita, J. Hole, J. Cilensek and S. Drnovsek, "Thick film NTC thermistor and LTCC materials: The dependence of the electrical and microstructure characteristics on the firing temperature", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3265.
- [12] B.K. Koo, "Effect of lead free glass frit compositions on properties of Ag system conductor and RuO₂ based resistor pastes" *J. Korean Electr. Electron. Mater. Eng.* 24 (2011) 200.
- [13] W. Vogel, "Chemistry of Glass", *Am. Ceram. Soc. Inc. Columbus*, (1979) p. 298.
- [14] M.N. Muralidharan, P.R. Rohini, E.K. Sunny, K.R. Dayas and A. Seema, "Effect of Cu and Fe addition on electrical properties of Ni-Mn-Co-O NTC thermistor composition", *Ceramics International* 38 (2012) 6481.
- [15] P.J. Holmes and R.G. Loasby, "Handbook of thick film technology" (Electrochemical Pub. Limited 1976) p. 97.
- [16] R.W. Vest, "Materials science and thick film technology", *J. Am. Ceram. Bull.* 65 (1986) 631.
- [17] K. Bobran, A. Kusy, A. Witold and G. Wilczynski, "Conduction in RuO₂-based thick film", *International J. Electronics* 78 (1996) 113.
- [18] B.K. Koo and H.G. Kim, "Microstructure and electrical properties of RuO₂ system thick film resistors", *J. Kor. Ceram. Soc.* 27 (1990) 337.
- [19] B.K. Koo, "Effect of lead free glass frit compositions on properties of Ag system conductor and RuO₂ based resistor paste", *J. Korean Electr. Electron. Mater. Eng.* 24 (2011) 200.
- [20] W.D. Ryden and A.W. Lawson, "Temperature dependence of the resistivity of RuO₂ and IrO₂", *Phys. Letters* 26A (1968) 209.
- [21] R.G. Johnston, "Oxides containing ruthenium in nuclear waste disposal", Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University (1980).
- [22] F. Garisto, "Thermodynamic behaviour of ruthenium at high temperatures" (Atomic Energy of Canada Ltd., Pinawa, 1988) p. 4.