

Effect of lead-free frit and RuO₂ on the electrical properties of thick film NTC thermistors for low temperature co-firing

Bon Keup Koo[†]

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

(Received July 30, 2021)

(Revised September 1, 2021)

(Accepted September 3, 2021)

Abstract A thick film NTC thermistor for low temperature co-firing was manufactured by printing and sintering a paste prepared using NTC powder of Mn_{1.5}Ni_{0.4}Co_{0.9}Cu_{0.4}O₄ composition, lead free frit, and RuO₂ on a 96 % alumina substrate. The effect of frit and RuO₂ on the electrical properties of thick film NTC thermistor was studied. The resistance of the thick film NTC thermistor was higher than that of the bulk phase sintered at the same temperature, but it was found that the negative resistance temperature characteristic appeared more clearly and linearly in the resistance - temperature characteristic. On the other hand, the area resistance decreased as the sintering temperature increased, and the area resistance increased as the amount of frit added increased. The B constant of the thick film NTC thermistor was 3000 K or higher. Among them, it was found that the B constant of the thick film NTC thermistor made of paste with 5 wt% of frit added and sintered at 900°C showed the highest B constant. Also, it can be seen that the area resistance decreased with the addition of RuO₂, and the change in the area resistance decrease of the thick film NTC thermistor obtained by sintering the paste containing 5 wt% of RuO₂ at 900°C is the most obvious.

Key words Thick film NTC thermistor, Low temperature co-firing, Lead free frit, Ruthenium oxide, Microstructure

저온 동시 소성용 후막 NTC 서미스터의 전기적 특성에 미치는 무연계 프리트 및 RuO₂의 영향

구본급[†]

한밭대학교 공과대학 신소재공학과, 대전, 34158

(2021년 7월 30일 접수)

(2021년 9월 1일 심사완료)

(2021년 9월 3일 게재확정)

요약 저온 동시 소성용 후막 NTC 서미스터를 Mn_{1.5}Ni_{0.4}Co_{0.9}Cu_{0.4}O₄ 조성의 NTC 분말과 lead free frit 및 RuO₂를 이용하여 제조한 페이스트를 96 % 알루미나 기판 위에 인쇄와 소결을 통해 제조한 후, 이 후막 NTC의 전기적 특성에 미치는 프리트 및 RuO₂의 영향을 연구하였다. 후막 NTC 서미스터의 저항은 동일한 온도에서 소결한 벌크 상에 비해 높게 나타났으나 저항-온도 특성에서 부 저항 온도 특성은 더 명확하게 직선적으로 나타남을 알 수 있었다. 한편, 소결온도 증가에 따라 면적저항은 감소하였고 프리트 첨가량이 많을수록 면적저항은 높게 나타났다. 후막 NTC 서미스터의 B 정수는 3000 K 이상의 값 나타냈는데 그 중 프리트를 5 wt% 첨가한 페이스트로 만든 후막 NTC를 900°C에서 소결한 시편의 B 정수가 가장 높게 나타남을 알 수 있었다. 또한, RuO₂ 첨가에 따라 면적저항의 감소가 나타남을 알 수 있었으며 RuO₂를 5 wt% 첨가한 페이스트를 900°C에서 소결한 후막 NTC 서미스터의 면적저항 감소의 변화가 가장 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다.

1. 서론

최근 4차 산업혁명에 주역이 되는 IoT 및 자율주행 자동차 등의 기술이 빠른 속도로 발전해 감에 따라 다양

한 종류의 고성능의 센서의 중요성이 점점 커지고 있다 [1,2]. 이 중 온도에 따라 저항의 변화가 나타나는 온도 센서를 서미스터(thermistor)라고 하는데 서미스터 중 부(-) 온도-저항 계수를 나타내는 NTC(Negative Temperature of Coefficient) 서미스터는 김치냉장고와 자동차 등 다양한 기기의 온도 센서 외에도 돌입전류 제한기(inrush current limiters)나 RF 모듈의 온도보상 회로 등에 널리

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

사용되고 있다[3]. NTC 서미스터는 산화물을 이용한 불순물 반도체로부터 얻어지는데 일반적으로 Mn, Ni, Co, Cr, Fe 등의 전이금속 산화물을 이용하여 제조하며 이들 산화물로부터 AB₂O₄ 화학식을 갖는 스피넬(spinel) 상의 산화물이 생성되는데 (Mn_{3-x-y}Ni_xCo_y)O₄ (MNC) 조성의 스피넬 상이 가장 우수한 NTC 특성을 나타낸다고 알려져 있다[4]. 또한, 다양한 특성을 얻기 위하여 사면체 틸새 자리(tetrahedral site)와 팔면체 틸새 자리(octahedral site)에 다른 하전 상태의 양이온을 치환하는 연구와 함께 전기전도 기구도 많이 연구하였는데 그 중 폴라론 호핑 전기전도 기구가 가장 유력한 전기전도 기구로 보고되고 있다[5].

NTC 서미스터는 제조방법에 따라 벌크(bulk)형, 박막(thin film)형 그리고 후막(thick film)형으로 나누어지는데, 벌크형은 일반적인 세라믹 벌크 공정에 의해 제조되며 소결 온도는 보통 1200°C 내외의 고온에서 소결하여 얻어진다[6-8]. 한편 박막형은 마그네트론 스퍼터링법 등 다양한 방법으로 연구되고 있으며 최근 연구가 진행되고 있는 단계에 있다[9-11]. 후막형은 NTC 서미스터 분말을 페이스트로 만들어 후막 공정으로 제조하는 것으로 칩 형태의 부품이나 실장형으로 많이 제조되어 사용하고 있다[12-22]. 후막 공정은 알루미늄 등의 세라믹 기판에 페이스트 형태의 NTC 조성물을 스크린 프린터를 이용하여 막을 형성하고 이를 소결하여 막을 만드는 공정을 의미한다. 이러한 후막 공정은 대량 생산이 가능한 제조 공정이므로 MLCC, 세라믹 멀티칩 모듈과 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 및 LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics), 센서 등 세라믹 전자부품 제조에 많이 활용되고 있다[23-27]. 한편, 후막 NTC 서미스터는 설계의 유연성 및 저항 온도 특성의 재현성이 우수하고, 트리밍(trimming)에 의해 쉽게 저항을 조정하여 높은 신뢰성 및 정확도가 우수한 부품 제조가 가능하므로 수요가 증가하고 있다.

후막형 NTC 서미스터는 소결 온도를 낮추는 역할을 하는 첨가제의 종류에 따라 플럭스(flux) 타입과 프리트(frit) 타입으로 나누어지는데 플럭스 타입은 비교적 융점이 낮은 산화물인 PbO나 Bi₂O₃를 산화물 형태로 첨가하여 페이스트로 제조하고 이를 세라믹 기판에 인쇄하여 소결하는 방법을 말하는데 이 경우 후막 표면의 미세구조가 균일하지 못한 경향이 있고, 상온의 저항이 높고 저항-온도 특성이 직선적이지 않은 경향이 있다[12-14]. 한편, 프리트 타입은 저융점의 글라스(glass) 프리트를 제조하여 이를 결합제로 첨가하는 것인데 프리트 타입의 대표적인 연구는 S. Japtap 등의 연구라고 알려져 있다[15-22]. 이들의 연구에서는 CaO, BaO, Al₂O₃, B₂O₃, SiO₂ 조성으로 제조한 프리트를 사용하며 페이스트 전체에 대하여 5~30 wt%를 첨가하여 페이스트를 만들어 상

대적으로 많은 양의 프리트를 첨가하여 후막 NTC를 제조하여 전기적 특성을 연구하였는데 프리트를 많이 첨가함으로써 B 정수는 비교적 높게 나왔으나 연화점이 높은 frit를 사용하여 소결체의 표면 미세구조가 치밀하지 못하였고, 또한 상온 저항이 매우 높게 나타나는 결과를 발표하였다. 또한, 후막 NTC의 저항을 낮추려는 방법으로 저항이 작은 RuO₂를 첨가하는 연구를 수행하였는데 상온에서 반도체 서미스터로 사용되기 위해서는 RuO₂를 10~40 wt% 첨가하여야 한다고 보고하였다[18-20]. 그러나 고가의 RuO₂를 과도하게 첨가하는 것은 경제적으로 적절한 결과라 보기에 어려운 측면이 있으며 이들은 첨가한 프리트가 RuO₂의 확산에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 고찰은 하지 않았다. 그러나 본인의 앞선 연구에서 Bi₂O₃를 주원료로 제조한 유동성이 좋은 프리트와 B₂O₃를 주원료로 제조한 프리트를 사용하여 제조한 RuO₂계 후막 저항체에서 850°C에서 반응한 후막저항체에서 저항막에 Ru 원소의 분포를 EDS로 측정된 결과 Bi₂O₃계 프리트를 사용한 후막저항체에는 프리트 전체에 Ru 원소가 검출된 반면, B₂O₃를 주원료로 한 프리트를 사용한 계에서는 Ru의 분포가 일정 부분에서만 검출되는 연구결과를 얻은 바 있다. 결론적으로 프리트의 조성은 RuO₂계 후막저항체의 저항의 안정성 및 저항 감소에 매우 중요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 앞선 연구[29]에서 사용하였던 Mn_{1.5}Ni_{0.4}Co_{0.9}Cu_{0.4}O₄ 조성의 NTC 분말과 Bi₂O₃가 다량 함유한 저융점 프리트 그리고 RuO₂를 이용하여 Ag계 후막도체와 함께 저온 동시 소성이 가능한 후막 NTC 서미스터를 제조한 다음 후막 NTC의 전기적 특성에 미치는 프리트와 RuO₂의 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 저온 소결용 NTC 서미스터의 페이스트 및 후막 시편 제조

후막 NTC 서미스터를 제조하기 위한 주성분인 NTC 분말은 시약 특급 Mn₃O₄, NiO, Co₃O₄와 CuO를 이용하여 조성이 Mn_{1.5}Ni_{0.4}Co_{0.9}Cu_{0.4}O₄가 되도록 평량 한 분말을 플라스틱 통에 질코니아(ZrO₂) 볼과 함께 넣어 24시간 볼 밀로 건식 혼합하여 준비하였고, 그리고 후막 NTC의 저온 소성과 세라믹 기판에 부착을 위해 첨가하는 프리트는 SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, Bi₂O₃, ZnO, ZrO₂, MgO, Na₂O 등을 이용하여 Table 1과 같은 조성으로 평량한 후 볼 밀로 건식 혼합한 분말을 알루미늄 도가니에 넣어 용융한 후 급냉 한 시료를 알루미나(alumina) Jar를 이용하여 미분말로 만들어 준비하였다. 자세한 프리트의 제조

Table 1
Composition of glass frit

Raw materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	ZrO ₂	ZnO	Bi ₂ O ₃
wt%	20.3	2.5	0.8	0.5	8	3.1	5.5	59.3

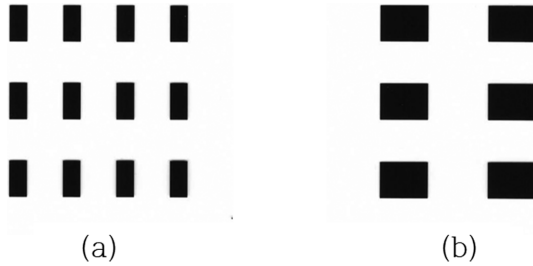


Fig. 1. Print mask patterns of conductor (a) and NTC thick film (b).

방법과 프리트의 상 분석 및 열적 특성은 앞선 연구결과에서 제시하였다[29].

제조한 NTC 분말에 프리트를 0, 2, 5 wt% 첨가한 후 유발에서 1차 혼합한 후 여기에 인쇄성을 부여하기 위하여 에틸 셀룰로스(ethyl cellulose)계 비이클(vehicle)을 고형분에 10 wt% 첨가한 다음 충분히 유발에서 유봉으로 섞어준 후 이 혼합물을 3 roll mixer를 이용하여 10분간 균일하게 혼합하여 페이스트를 제조하였다.

알루미나 기판에 전극 역할을 할 도체 막을 형성하기 위하여 Fig. 1(a)와 같은 패턴의 마스크를 스크린 프린터에 설치하고 고온용 Ag 페이스트를 96% 알루미나 기판에 스크린 인쇄하고 10분간 상온에서 레벨링(leveling)을 위해 유지한 후 120°C로 설정된 오븐에 넣어 건조하였다. 건조된 전극 도체막 사이에 NTC 후막을 인쇄하기 위하여 Fig. 1(b)와 같은 사각형 형태의 마스크를 스크린 프린터에 빠르게 장착한 후 제조한 NTC 페이스트를 두 전극 사이에 정확히 인쇄한 후 상온에서 10분간 유지한 후 도체의 경우와 동일한 온도의 오븐에 넣어 건조하였다. 이때 전극 사이에 인쇄된 NTC 후막의 가로와 세로비(aspect ratio)는 1:1로 되도록 설계하였다. 건조한 NTC 후막 시편을 전기로에 넣어 800, 850, 900°C에서 전극과 동시 소결하여 NTC 후막 서미스터를 제조하였다. 한편, 후막의 저항 변화에 미치는 RuO₂의 영향을 관찰하기 위하여 RuO₂를 무연계 프리트를 5 wt% 첨가한 조성 0, 2, 5 wt% 첨가하여 같은 방법으로 페이스트를 만든 후 위와 동일한 방법으로 실험을 하였다.

2.3. 프리트의 분말 특성 및 퍼짐특성 측정

실험에 사용한 프리트의 형상을 냉전계방출형주사전자현미경(cold type FE-SEM: Hitachi S-4800)으로 관찰하였고, 입도분석기(Malvern Instrument Mastersizer 3000-

Maz6140)를 이용하여 평균 입경을 측정하였다. 한편 프리트를 정확히 0.1 g을 평량 한 후 3φ 몰드를 이용하여 디스크 상태로 성형한 시료를 알루미나 기판 위에 놓고 700°C~1000°C에서 10분간 유지한 후 열처리 전과 후의 직경 변화를 측정하여 식(1)의 공식으로 퍼짐률(spreading ratio)을 계산하였다.

$$\text{Spreading Ratio(\%)} = \frac{S_2 - S_1}{S_1} \times 100 \quad (1)$$

여기서 S₁은 열처리 전의 디스크의 단면적이며, S₂는 열처리 후 알루미나 기판에 퍼진 시료의 단면적이다.

2.4. 후막 NTC 서미스터의 특성 측정

소결하여 얻은 NTC 후막 시편의 Ag 전극에 리드선을 연결하여 튜브형 전기로 넣은 후 상온에서부터 200°C 범위에서 온도를 변화시키면서 Digital Multimeter를 이용하여 저항을 측정하였고, 이를 면적저항(sheet resistivity; ohm/sq.)으로 나타내었다. 또한, 저항의 온도에 따른 변화를 나타내는 그래프의 기울기인 B 정수는 25°C와 200°C에서의 저항값을 가지고 식(2)를 이용하여 구하였다.

$$B = [\text{Ln}(\rho_{25^\circ\text{C}}) - \text{Ln}(\rho_{200^\circ\text{C}})] / (1/298 - 1/473) \text{ [K]} \quad (2)$$

여기서 ρ_{25°C}는 25°C에서의 시편의 면저항(ohm/sq.)이며 ρ_{200°C}는 200°C에서의 시편의 면적저항이다.

한편, 후막 NTC 시편의 표면 및 단면을 전계방출주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였으며, X선 회절 분석기(Rigaku Miniflex)를 이용하여 NTC 후막의 상 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 프리트의 입도 및 퍼짐특성

후막공정에서 프리트의 역할은 매우 중요하다. 후막도체의 경우 프리트는 세라믹에 용착되기 어려운 후막도체의 주요 소재인 Ag 등의 금속을 세라믹 기판에 접착시켜주는 역할과 함께 금속분말의 입자 성장과 소결에도 주요한 역할을 한다. 본인의 앞선 연구결과에 의하면 Ag 등의 금속분말에 Glass 프리트를 5 wt%를 첨가하여 제조한 후막 도체가 저항이 가장 낮았고 도체막의 미세

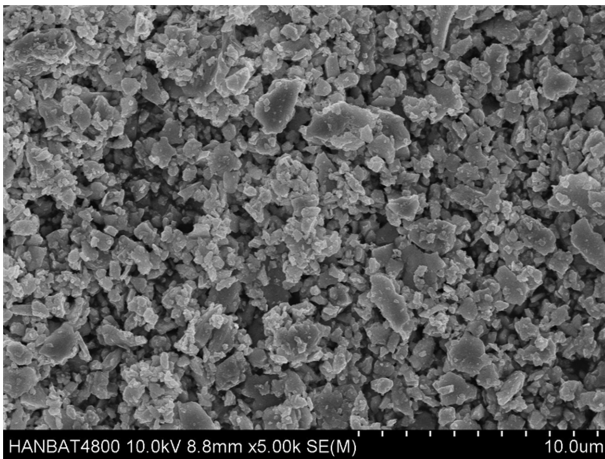


Fig. 2. Microstructure of glass frit powder.

구조도 가장 치밀하다는 연구결과를 보고한 바 있다[30]. 한편, 후막 저항체에서는 RuO₂와 같은 도전성 물질과 상대적으로 저항이 높은 프릿트 성분의 첨가량은 변화시켜 저항의 범위가 다른 여러 종류의 페이스트를 만들어 원하는 후막 저항체 제조에 활용되기 때문에 프릿트가 후막저항체의 주성분이 되며, 저항막을 세라믹 기판에 용착시키는 역할을 하는 매우 중요한 물질이라고 알려져 있다[31-33]. 또한, 본인은 프릿트의 조성에 따라 도전성 분말인 RuO₂가 프릿트에 확산하는 양상이 다르고 그로 인해 저항의 안정성에 영향을 준다는 연구결과도 발표한 바 있다[32]. 따라서 후막 기법에서 프릿트의 조성 and 첨가량 등은 매우 중요하다고 할 수 있다.

후막 NTC 서미스터에서 산화물이 주성분인 NTC 물질을 낮은 온도에서 소결하고 이 산화물 저항막을 알루미늄 등의 세라믹 기판에 잘 부착시키기 위해서 프릿트가 첨가하는 것이 필요하므로 프릿트의 조성 and 유동특성은 후막 NTC 서미스터를 제조하는데 매우 중요하다. Figure

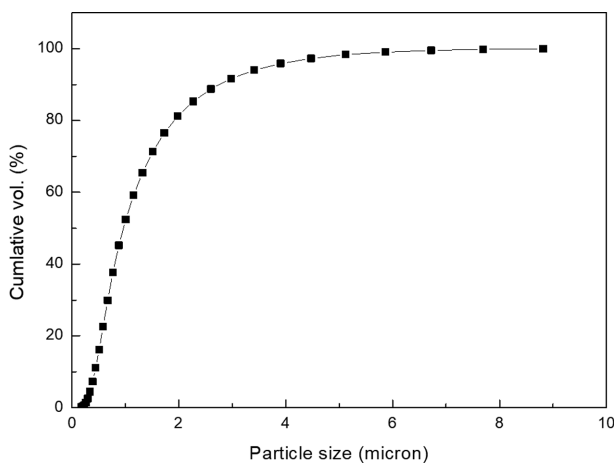


Fig. 3. Particle size distribution of glass frit.

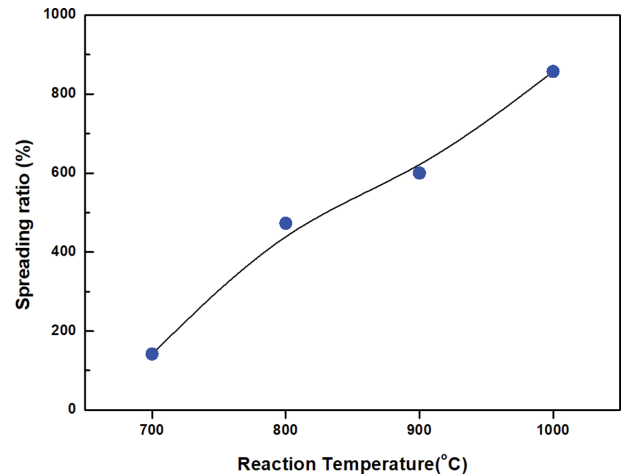


Fig. 4. Change of frit spreading ratio of frit according to reaction temperature.

2는 Table 1의 조성에서 보는 바와 같이 PbO를 첨가하지 않고 대신 Bi₂O₃를 주성분으로 하여 제조한 무연계 프릿트 분말의 모습을 촬영한 SEM 사진이며, Figure 3은 이 분말의 입도 분포 결과이다. 결과에서 보는 바와 같이 분쇄한 무연계 프릿트의 평균 입경은 대략 1~2 μm이며 전반적으로 5 μm 이하의 비교적 미세하게 잘 분쇄되었음을 알 수 있었다. 그리고 본 조성의 프릿트의 연화점은 앞선 연구에서 제시한 바와 같이 538°C였으며 이는 벌크형의 저온 동시 소성용 NTC 조성에 적합한 프릿트라고 판단된다[29].

Figure 4는 NTC 후막 페이스트에 포함된 프릿트의 반응온도에 따른 퍼짐 특성을 나타내는 결과이다. 후막 NTC를 인쇄 후 소성을 하면 먼저 저융점의 유리상이 용융을 하여 산화물과 세라믹 기판 사이에 퍼져 치밀화와 소결을 촉진하고, 일부는 NTC와 기판 사이에서 NTC 막을 기판에 용착시켜 막의 접착력을 높였을 것이 예상된다. 따라서 프릿트의 퍼짐성은 연화점과 함께 프릿트의 중요한 특성이 된다. 결과에서 보는 바와 같이 700°C 반응온도부터 퍼짐률이 증가하기 시작하여 반응온도 증가에 따라 퍼짐률이 직선적으로 증가함을 알 수 있으며, 일반적인 NTC 후막의 소결 온도인 850~900°C 부근에서 550~600%의 퍼짐률을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 퍼짐 특성과 538°C의 연화점을 갖는 프릿트는 후막 NTC 페이스트 제조에 적합한 프릿트라고 판단된다. 이와 같은 유동특성은 프릿트에 다량 함유한 저 융점 Bi₂O₃가 유동특성에 중요한 역할을 하였기 때문이라 생각할 수 있다.

3.2. NTC 후막 시편의 미세구조 및 상 분석

Figure 5는 800, 850, 900°C에서 소결한 후막 NTC

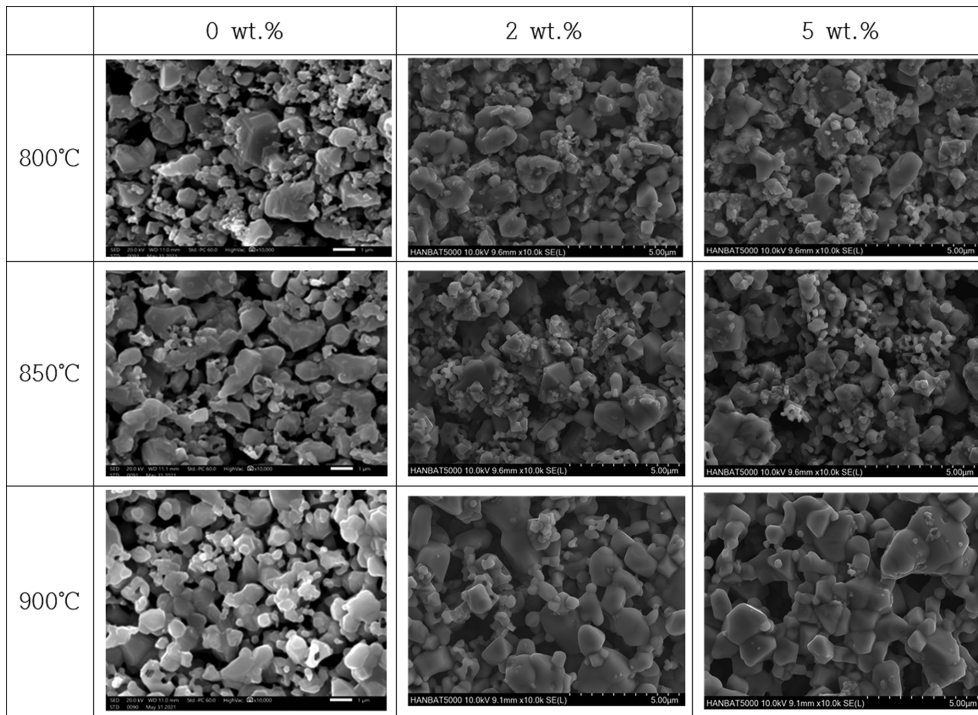


Fig. 5. Surface microstructure according to the amount of frit added in the NTC thick film thermistor sintered at various temperatures.

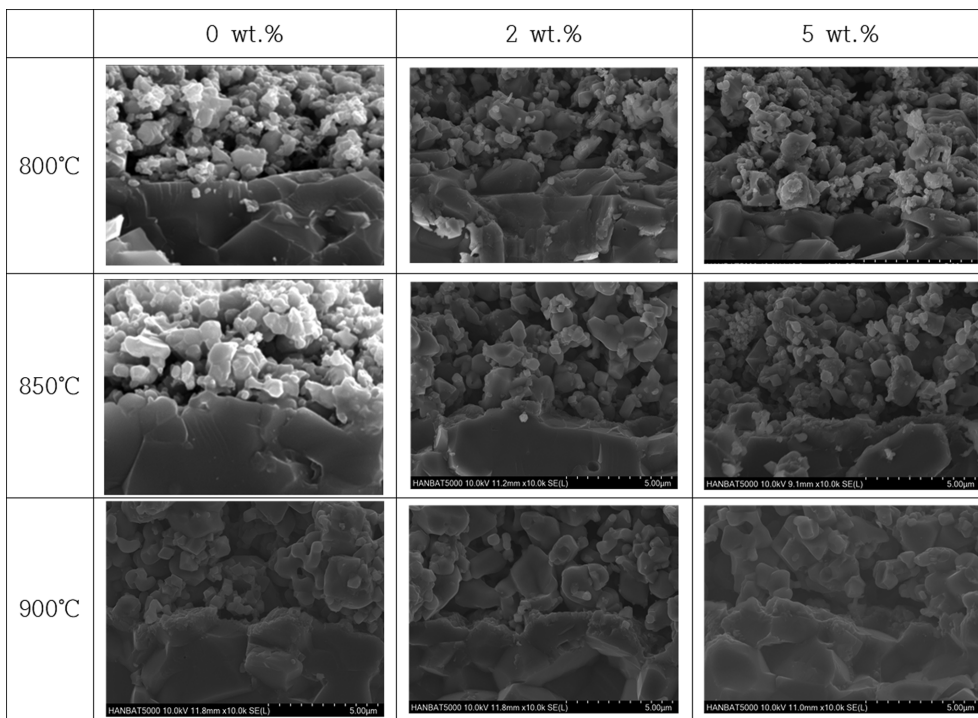


Fig. 6. The microstructure of the interface between the NTC thick film thermistor and the substrate according to the amount of frit added to the NTC thick film sintered at various temperatures.

시편의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 미세구조 사진이다. 프리트를 첨가하지 않은 시편의 경우 소결온도 증가에 따라 입자 성장이 뚜렷하게 나타나지 않았고, 프리트를

첨가한 시편의 경우에는 850°C까지는 미세구조에 큰 변화는 나타나지 않았으나 900°C 소결에서는 미세한 입자들이 사라지고 입자 성장이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있

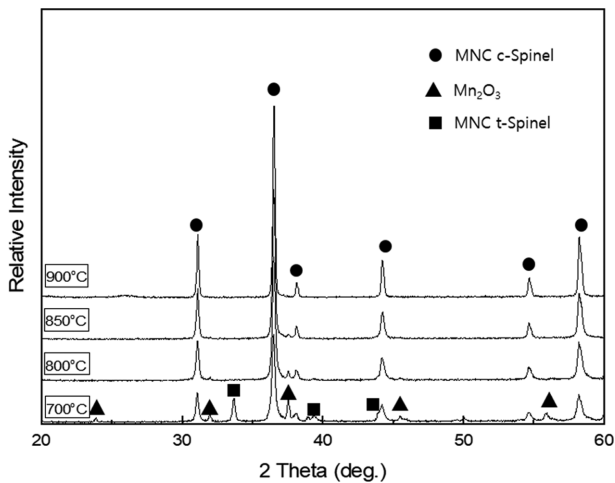


Fig. 7. X-ray diffraction patterns according to the amount of frit added of the NTC thick film thermistor sintered at various temperatures.

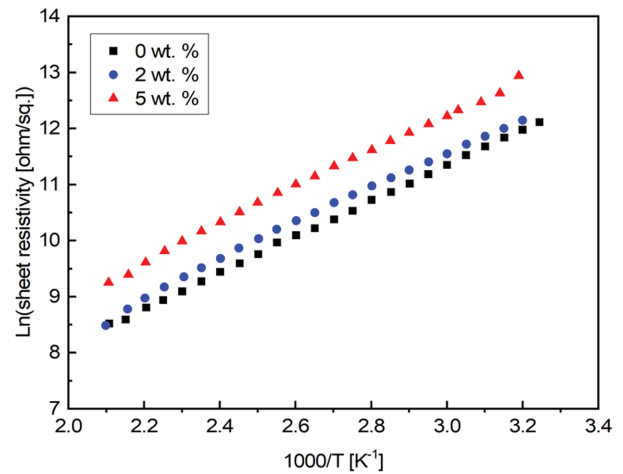
었다. 이와 같은 현상은 프릿트 5 wt% 첨가한 시편의 경우 명확하게 나타남을 알 수 있었다. 따라서 후막 NTC 서미스터의 900°C 이하의 저온 소성을 위해서는 프릿트를 5 wt% 첨가하는 것이 가장 적당하다고 판단된다.

Figure 6은 프릿트를 0, 2, 5 wt% 첨가한 NTC 후막을 알루미늄 기판에 인쇄한 후 800, 850, 900°C에서 소결한 시편의 단면 미세구조 사진이다. 프릿트를 첨가하지 않은 시편의 경우 기판에 NTC 후막이 용착되는 현상이 나타나지 않았으나 프릿트를 5 wt% 첨가한 시편을 900°C에서 소결한 시편의 경우 입자 성장 및 치밀화와 함께 기판과 계면 사이에 프릿트로 보이는 상의 모습이 보이며 이 물질이 기판에 NTC 후막을 알루미늄 기판에 용착시켜 막과 기판이 하나로 붙어있는 모습을 관찰할 수 있었다. 따라서 프릿트를 5 wt% 첨가한 NTC 후막을 900°C에서 소결한 경우 알루미늄 기판에 막이 잘 접착되어 후막 NTC로 충분히 사용이 가능할 것으로 판단할 수 있었다.

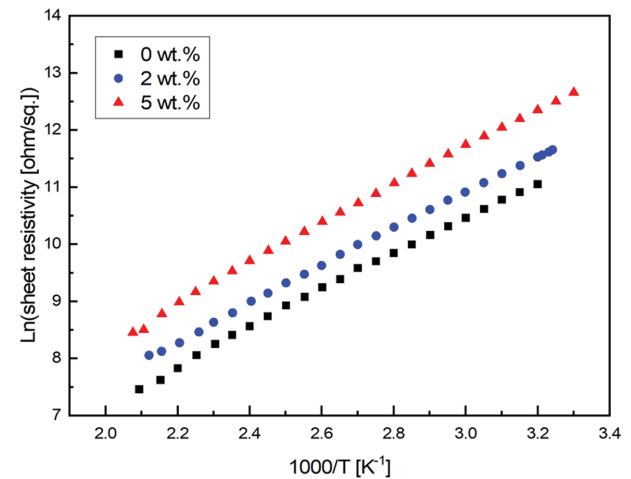
Figure 7은 프릿트를 5 wt% 첨가한 후막 NTC 시편을 700°C~900°C의 온도에서 소결한 후막 NTC 표면의 XRD 상분석 결과이다. 700°C 소결온도에서는 미반응 Mn₂O₃와 tetragonal 상의 spinel 상이 관찰되었으나 소결온도가 850°C 이상으로 높아짐에 따라 출발물질과 tetragonal 상의 스피넬은 사라지고 cubic 상의 spinel 구조의 MNC 상만이 존재함을 알 수 있었다. 따라서 850°C~900°C가 되면 NTC 서미스터 특성을 발휘하는 cubic 상의 스피넬만 존재하여 저온 소성으로 NTC 특성을 나타내는 것이 가능하다고 판단된다.

3.3. NTC 후막 시편의 전기적 특성

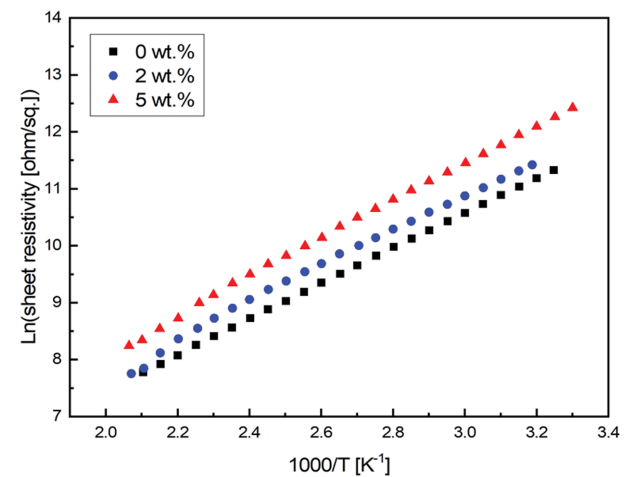
Figure 8은 NTC 서미스터 구성에 프릿트를 0, 2, 5 wt%



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. Resistance to temperature change of thick film NTC thermistor sintered at various temperatures. (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C.

첨가하여 제조한 NTC 페이스트를 알루미늄 기판에 인쇄한 후 시편을 800, 850, 900°C에서 소결한 후막 NTC

시편의 온도에 따른 면적저항의 변화를 나타낸 결과이다. 그래프의 Y축은 면적저항을 자연대수로 변환한 값이며 X축은 측정온도를 절대온도로 변환한 다음 이를 역수로 취한 값이다. 결과에서 보는 바와 같이 그래프의 오른쪽의 25°C 근방의 상온에서는 면적저항이 높게 나타났으나 측정온도 증가에 따라 저항은 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있었으며, 각각의 소결온도에서 시편에 프릿트 첨가량이 많을수록 저항은 높게 나타나는 경향이 있음을 알 수 있었다. 이는 프릿트 역시 NTC 특성이 있고, 기본조성의 NTC 서미스터에 비하면 저항이 큰 부도체이기 때문에 나타나는 현상이라고 판단된다. 또한, 소결온도 증가에 따라 저항은 낮게 나타남을 알 수 있었는데 프릿트를 첨가하지 않고 800°C에서 소결한 시편과 프릿트를 5 wt% 첨가하고 900°C에 소결한 시편의 저항이 거의 유사한 값을 가지는 것을 알 수 있었다. 이는 앞의 Figure 5와 6의 미세구조 사진에서 보았듯이 입자 성장과 치밀화와 관련이 있다고 판단된다. 즉 프릿트를 5 wt% 첨가하여 900°C에서 소결한 경우 NTC 입자의 성장으로 치밀화가 상대적으로 많이 일어나고 이것이 저항을 감소시키는 결과를 가져왔다고 판단된다. 한편, 여기서 주목할 사실은 그래프에서 보는 바와 같이 저항에 대한 온도에 따른 변화가 측정온도 범위에서 직선적으로 나타난다는 것이다. 이와 같은 직선성은 온도 센서로 활용될 때 매우 중요한 결과로 본 연구에서 제조한 후막 NTC 서미스터는 상용화 가능한 시편이라고 판단할 수 있는 매우 중요한 결과라고 생각된다.

Table 2는 Fig. 8의 결과에 표시된 측정값을 식(1)에 대입하여 구한 B 정수를 정리한 결과이다. 이는 직선의 기울기를 의미하는 것으로 전반적으로 B 정수가 3000 K 이상의 값을 가짐을 알 수 있었고, 프릿트를 5 wt% 첨가한 페이스트로 만든 NTC 후막을 900°C 소결 시편의 B 정수가 가장 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 앞선 미세구조 사진과 저항 온도 특성 및 B 정수를 종합적으로 검토한 결과 후막 NTC 서미스터는 프릿트를 5 wt% 첨가한 페이스트를 알루미늄 기판에 인쇄한 후 900°C에서 소결한 시편이 저온 동시 소성 NTC 서미스터로 가장 적합하다고 판단된다.

Table 2
B constant of thick film NTC thermistor sintered at various sintering temperatures

Sintering Temp. (°C)	Frit addition amount		
	0 wt%	2 wt%	5 wt%
800°C	3194	3173	3289
850°C	3266	3220	3367
900°C	3109	3124	3381

3.4. 후막 NTC 서미스터의 전기적 특성에 미치는 RuO₂ 첨가의 영향

앞의 Fig. 8의 결과에서 보는 바와 같이 프릿트를 5 wt% 첨가하여 제조한 페이스트를 이용하여 NTC 서미스터 후막을 만든 후 900°C 소결온도에서 소결한 시편의 경우 NTC 특성이 가장 뚜렷이 나타남을 알 수 있으며, B 정수 역시 비교적 큰 값을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그러나 후막 NTC 서미스터의 경우 벌크 시편에 비해 상대적으로 저항이 높게 나타났다. 따라서 상용화를 위해서는 후막 NTC 서미스터의 저항을 낮추는 것이 필요하다고 판단하여 앞선 연구결과를 바탕으로 다음과 같은 실험을 하였다[29,32].

후막 저항체의 주원료로 사용되는 RuO₂는 비교적 낮은 비저항을 가지며 +100 ppm/°C의 TCR(temperature coefficient of resistance)의 비교적 저항 안정성이 양호한 산화물로 알려져 있다[34]. 따라서 낮은 온도에서도 반도체의 저항 범위로 저항을 낮추려는 연구를 위해 프릿트를 5 wt% 첨가한 페이스트 조성에 RuO₂를 0, 2, 5 wt% 첨가하여 제조한 페이스트를 알루미늄 기판에 인쇄한 후 800~900°C에서 소결한 시편에 대하여 저항 온도 특성을 연구하였다. 여기서 RuO₂의 첨가량을 5 wt% 이하로 한정된 것은 RuO₂가 저항 온도 특성이 안정하기는 하나 고가의 귀금속 산화물이므로 가능한 범위에서 적은 양을 첨가하는 것이 바람직하다고 판단하여 5 wt% 이하로 조성 설계를 하였다.

Figure 9는 각 소결온도에서 RuO₂ 첨가량에 따른 온도-저항 결과이다. RuO₂ 첨가에 따라 저항의 감소가 나타남을 알 수 있었으나 850°C 소결온도까지는 저항 감소 효과가 뚜렷이 나타나지 않았고, 900°C 소결에서는 RuO₂ 첨가에 따른 저항 감소 효과가 5 wt% 첨가한 시편의 경우 가장 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 이는 본 연구자의 앞선 연구결과에서 Bi₂O₃를 다량 첨가하여 유동성 및 반응성이 우수한 프릿트의 경우 900°C에서는 유리가 충분히 용융되고, 프릿트 주위에 있는 RuO₂가 프릿트에 확산하여 고 저항의 저항막에 퍼져 전체적으로 프릿트의 저항을 감소시키기 때문이라고 해석할 수 있다[32]. 따라서 5 wt%로 비교적 적은 양의 RuO₂ 첨가로 NTC 후막의 저항을 감소시키는 것이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과와 다르게 S. Japtap 등은 RuO₂를 0~55 wt% 첨가하여 NTC 후막 페이스트를 제조하여 알루미늄 기판에 인쇄하여 850°C로 소결하여 특성을 관찰하였는데 소결체의 미세구조로 보아 소결이 잘 일어나지 않았다고 생각하며, RuO₂를 많이 첨가하여도 상온에서의 저항이 높게 나왔으며 상온에서 반도체 서미스터로 사용되기 위해서는 RuO₂를 40 wt% 이상 첨가하여야 한다고 하였다[16]. 이와 같은 결과는 그들이 사용

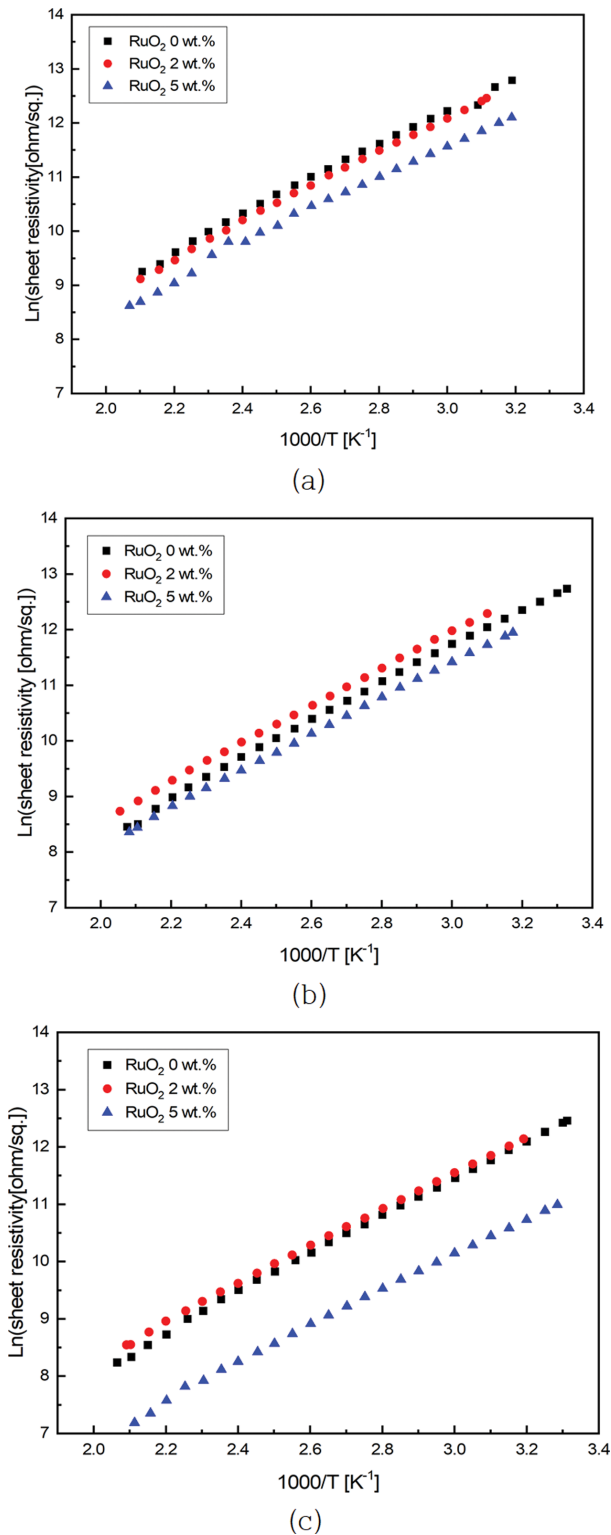


Fig. 9. Resistance to temperature changes of thick film NTC thermistors with added RuO₂ sintered at various temperatures. (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C.

한 프릿트는 B₂O₃를 주성분으로 하는 프릿트로 이는 RuO₂의 확산에 큰 영향을 주지 못하기 때문이라고 생각할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 5 wt% 정도의 첨가

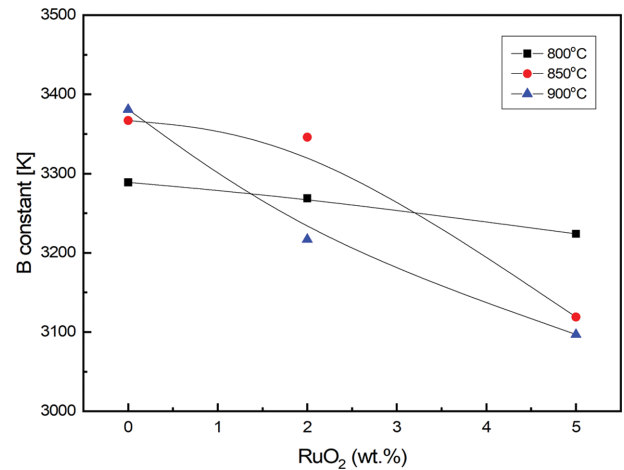


Fig. 10. Change of B constant according to RuO₂ addition amount of thick film NTC thermistor sintered at various temperatures.

에 의해서도 반응성이 높은 프릿트를 사용할 경우 비교적 적은 양의 RuO₂를 첨가하여도 900°C의 비교적 낮은 온도에서 Ag 등의 전극과 동시 소성이 가능한 반도체 저항 범위를 갖는 후막 NTC 서미스터를 제조할 수 있었다.

Figure 10은 Fig. 9의 결과 값으로부터 구한 B 정수의 변화를 나타낸 결과이다. RuO₂ 첨가량 증가에 따라 B 정수는 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었는데 이는 RuO₂가 +TCR을 갖는 물질이므로 -TCR의 상쇄 효과로 해석할 수 있다. 그러나 전체적으로 B 정수는 3000 K 이상이 나타나는 것으로 보아 저온 소성 후막 NTC 서미스터로 사용하기에는 충분하다고 판단된다.

4. 결 론

저온 동시 소성용 후막 NTC 서미스터를 Mn_{1.5}Ni_{0.4}Co_{0.9}Cu_{0.4}O₄ 조성의 NTC 분말과 Bi₂O₃를 주원료로 한 lead free frit 및 RuO₂를 이용하여 제조한 페이스트를 96% 알루미늄 기판 위에 인쇄와 소결을 통해 제조한 후, 이 후막 NTC의 전기적 특성에 미치는 프릿트 및 RuO₂의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 후막 NTC 서미스터는 소결온도 증가에 따라 후막 저항은 낮게 나타남을 알 수 있었으며 부(-) 저항 온도 특성이 직선적으로 명확하게 나타남을 알 수 있었다. 그리고 프릿트 첨가량이 많을수록 저항은 약간 높게 나타나는 경향이 있음을 알 수 있었다.

2) 후막 NTC 서미스터 B 정수는 3000 K 이상의 값을 나타냄을 알 수 있었고, 프릿트를 5 wt% 첨가한 페이스트로 만든 후막을 900°C에서 소결한 시편의 B 정수가 가장 높게 나타남을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은

후막의 미세구조와 깊은 연관성이 있음을 알 수 있었다.

3) RuO₂ 첨가에 따라 저항의 감소가 나타남을 알 수 있었는데 5 wt% 첨가한 페이스트를 900°C에서 소결한 후막 NTC 서미스트의 저항 감소의 변화가 가장 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다. 이는 frit와 RuO₂의 반응으로 고저항의 프리트의 저항이 낮아져서 나타나는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 논문은 2018년도 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받았음.

References

- [1] F. Al-Turjman, A. Radwan, S. Mumtaz and J. Rodriguez, "Mobile traffic modeling 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", *Inf. 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] 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", *Ceram. Int.* 38 (2012) 6481.
- [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.
- [6] 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 and Cryst. Technol.* 25 (2015) 80.
- [7] K. Park, J.K. Lee, J.-G. Kim and S. Nahm, "Improvement in the electrical stability of Mn-Ni-Co-O NTC thermistor by substituting Cr₂O₃ for Co₃O₄", *J. Alloy. and Compd.* 437 (2007) 211.
- [8] Z. Wang, Z. Li, Y. Zhang, R. Zhang, P. Qin, C. Chen and L. Winnubst, "Preparation and electrical properties of Ni_{0.6}Mn_{2.4-x}Sn_xO₄ NTC ceramics", *Ceram. Int.* 40 (2014) 4875.
- [9] S. Liang, C. Cao, H. Li, M. Luo, M. Gao and X. Qin, "One-step synthesis of Ni-Mn-Al-O thin film on Al₂O₃ substrate via hydrothermal method", *Microelectron. Eng.* 182 (2017) 53.
- [10] T. Xuan, J. Yan, J. Wang, W. Kong and A. Chang, "Characterization of Al-doped Mn-Co-Ni-O NTC thermistor films prepared by the magnetron co-sputtering approach", *J. Alloy. and Compd.* 831 (2020) 154831.
- [11] W. Ren, Y.-C. Zhang, N.-N. Zhu, A.-L. Feng and S.-G. Shang, "Synthesis of NiMn₂O₄ thin film via a simple solid-state reaction route", *Ceram. Int.* 46 (2020) 11675.
- [12] S.A. Kanade and V. Puri, "Composition dependence resistivity of thick film Ni_(1-x)Co_xMn₂O₄; (0 ≤ x ≤ 0.5) NTC thermistors", *Mater. Lett.* 60 (2006) 1428.
- [13] S.A. Kanade and V. Puri, "Electrical properties of thick-film NTC thermistor compound of Ni_{0.8}Co_{0.2}Mn₂O₄ ceramic: Effect of inorganic oxide binder", *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 819.
- [14] S.A. Kanade and V. Puri, "Properties of thick film Ni_{0.6}Co_{0.4}Fe_yMn_{2-y}O₄; (0 ≤ y ≤ 0.5) NTC ceramic", *J. Alloy. and Compd.* 475 (2009) 352.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi and D. Amalnerkar, "Low temperature synthesis and characterization of NTC powder and its 'lead free' thick film thermistor", *Microelectron. Eng.* 87 (2010) 104.
- [18] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi and D. Amalnerkar, "Ruthenium dioxide doped manganite-based NTC thermistors for low-resistance application", *Microelectron. Int.* 26 (2009) 19.
- [19] S. Jagtap, S. Rane, R. Aiyer, 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.
- [20] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi and D. Amalnerkar, "Study on I-V characteristics of lead free NTC thick film thermistor for self heating application", *Microelectron. Eng.* 88 (2011) 82.
- [21] S. Jagtap, S. Rane, S. Gosavi, U. Mulik and D. Amalnerkar, "Infrared properties of 'lead free' thick film NTC thermo-resistive sensor based on the mixture of spinel material and RuO₂", *Sens. Actuators A* 197 (2013) 166.
- [22] S. Jagtap, S. Rane and S. Gosavi, "Synthesis, characterization and fabrication of NTC thick film thermistor using lead free glass frit", *J. Mater. Sci. and Eng. A* 6 (2016) 301.
- [23] P.J. Holmes and R.G. Loasby, "Handbook of Thick Film Technology" (Electrochemical Pub. Limited (1976) p. 97.
- [24] C.C. Lin, W.C.J. Wei, C.Y. Su and C.H. Hsueh "Oxidation of Ni electrode in BaTiO₃ based multilayer ceramic capacitor (MLCC)", *J. Alloy. Compd.* 485 (2009) 653.
- [25] C.G. Hindrichsen, R. Lou-Møller, K. Hansen and E.V. Thomsen, "Advantage of PZT thick film for MEMS sensors", *Sens. and Actuators A: Phys.* 163 (2010) 9.
- [26] C.-S. Hsi, F.-M. Hsieh and H.-P. Chen, "Characteristics of thick film resistors embedded in low temperature co-fired ceramic (LTCC) substrate", *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2779.
- [27] M. Kohl, G. Veltl and M. Busse, "Printed Sensor pro-

- duced via thick-film technology for the use in monitoring applications”, *Procedia Technol.* 15 (2014) 107.
- [28] B.K. Koo, “Effect of lead free glass frit compositions on properties of Ag system conductor and RuO₂ based resistor pastes”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 24 (2011) 200.
- [29] B.K. Koo, “Fabrication and characteristics of NTC thermistor for low temperature sintering”, *J. Korean Cryst. Growth and Cryst. Technol.* 28 (2018) 1.
- [30] B.K. Koo and H.G. Kim, “Effect of frit and sintering conditions on the microstructure and electrical property in Ag and Ag/Pd thick film conductors”, *J. Korean Ceram. Soc.* 25 (1988) 623.
- [31] B.K. Koo and H.G. Kim, “Microstructure and electrical properties of RuO₂ system thick film resistors”, *J. Korean Ceram. Soc.* 27 (1990) 337.
- [32] B.K. Koo, “Effect of lead free glass frit compositions on properties of Ag system conductor and RuO₂ based resistor paste”, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* 24 (2011) 200.
- [33] R.W. Vest, “Materials science and thick film technology”, *J. Am. Ceram. Bull.* 65 (1986) 631.
- [34] F. Garisto, “Thermodynamic behaviour of ruthenium at high temperatures” (Atomic Energy of Canada Ltd., Pinawa, 1988) p. 4.