

제조공정에 따른 적층형 칩 NTC 써미스터 신뢰성 특성

윤 중 략\*, 유 장 용\*, 이 현 용\*\*, 여 동 훈\*\*\*

\*. 삼화콘덴서, \*\*. 명지대학교 전기공학과, \*\*\*.요업기술원

Reliability Properties of Multilayer Chip NTC Thermistor on Manufacturing Process

Jung Rag Yoon\*, Jang Young Yoo\*, Hen Young Lee\*\*, Dong Hun Yeo\*\*

\*. SAMWHA Capacitor Co. Ltd. \*\*. Myoung University, \*\*\*.KICET

**Abstract** - Mn-Co-Ni-O계를 적용한 적층 칩 NTC 써미스터의 소성온도 및 냉각 조건에 따른 전기적 특성을 연구하였다. 특히, 소결조건에 따른 저항, B-정수의 경시 변화 특성으로부터 제품의 신뢰성 측면을 검토하였다. 소결온도 및 시간에 의한 영향보다는 냉각속도에 따른 초기 저항 및 B-정수의 변화가 크게 나타났으며 냉각속도를 조절한 시편에서 경시변화율은 1%이하인 특성을 얻을 수 있었다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에서는  $Mn_3O_4, NiO, Co_3O_4$ 를 출발원료로하여 일반적인 고상법 방법으로 원료를 제작한다. 조성에 맞게 원료를 평량한 후 지르코니아 불, 순수물과 함께 볼밀 방법으로 24시간 혼합, 분쇄한 후 건조하였다. 건조한 분말을 850℃에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말을 bead mill을 이용하여 평균입경( $D_{50}$ ) 0.8  $\mu m$ , 비표면적 4.0 [ $m^2/g$ ]이 되는 조건으로 분쇄하였다. 분쇄한 분말의 일부는 PVA 바인더를 혼합 후 직경 15[mm]금형을 이용하여 일축 성형하여 시편을 제작하였다. 또한 일부 원료는 PVB바인더, Solvent, 가소제, 분산제와 혼합하여 슬러리를 만든 후 닥터브레이드법으로 25[ $\mu m$ ]의 그린시트를 형성하였다. 그린시트에 Pd 전극을 도포하여 설계에 따라 적층한 후 압착, 절단하였다. 절단한 제품을 280℃에서 4시간 바인더 탈지 후 소결조건에 따라 소결 후 Ag 전극을 이용하여 외부전극을 형성하였다. 외부전극의 소성 온도는 780℃, 10분으로 하였다.

2.2 측정 및 분석

하소분말의 상변화를 관찰하기 위해 X-ray회절 분석을 행하였으며 그린시트의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였다. 전기적 특성은 원판형과 적층 칩 NTC 써미스터의 저항을 4단자법으로 Digital OHM Meter(ADEX, AX-11A)를 이용하여 측정하였으며 B-정수는 25℃와 85℃의 항온조에서 각각 저항을 측정한 후 식 1과 같은 방법으로 계산하였다.

$$B = \frac{2.3026(\log R - \log R_0)}{\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}} \text{ ----- (1)}$$

여기서 B는 B-정수이고 R,  $R_0$ 는 온도 T와  $T_0$ 에서의 저항값을 나타낸다. 경시변화특성은 고온고습, 저온방치, 온도 Cycle 시험을 행하였으며 그 조건은 JIS 규격에 따랐다. 시험후 측정방법은 기존방법과 동일하게 측정하여 저항 및 B-정수의 변화율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소 분말의 XRD결과로서 입방 스피넬이 주를 이루고 있음을 보여주고 있으며 일부 미반응상인 tetra- $Mn_3O_4$ 상이 추가로 나타나고 있다.

1. 서 론

NTC(negative temperature coefficient)써미스터는 온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 Mn, Co,Ni, Fe, Cu등 천이금속산화물로 구성된 반도체 세라믹으로서, 온도의 변화에 따른 저항의 변화가 직선적이라는 점을 이용하여 온도센서, 회로의 온도보상용 소자로 많이 사용되고 있다. [1] NTC 써미스터의 경시변화에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으며 대표적으로 Mn-Ni, Mn-Co, Mn-Ni-Co, Mn-Ni-Co-Cu계등이 있다. 최근에는 4성분계의 대표적인 조성인 Mn-Co-Ni-Fe계의 경우 3성분계에 비하여 소결온도에 따른 비저항변화가 적은 것으로 알려져 있어 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 고신뢰성의 NTC 써미스터는 환경(습도, 온도, 시간)에 따른 저항 변화율 및 B-정수 변화율이 최소화 되어야한다. 따라서 이에 대한 연구를 보면 John-Teller효과에 의한 결정 뒤틀림, 소결과정에서의 상분리, 냉각과정에서의 결정 변화, 제조공정에 있어서의 물질변화, 전극과의 반응등 여러 가지 현상들이 있다.[2] 최근에는 정보통신용 기기에 적용이 확대됨 따라 고정도이면서 장시간 사용해도 경시변화가 적은 고신뢰성 제품이 요구되고 있다. NTC 써미스터가 적용되는 제품으로는 온도보상형 수정발진기(TCXO), RF module, PCM module등이 있으며 요구특성으로는 저저항이면서 높은 B-정수가 요구된다. 그러나 이와같은 요구를 만족하기 위해서는 기존에 적용한 단판형으로는 소형 칩을 제작시 소형화에 따라 저항값이 증가하므로 비저항이 낮은 소재를 사용하여야 한다. 일반적으로 비저항이 적은 재료의 경우 B-정수도 낮아지는 특성을 가지므로 단판형으로는 저저항이면서 고 B-정수를 구현하는 것이 어렵다. 따라서 이를 해결하고자 여러층의 내부전극 형성이 가능한 적층형 칩 NTC 써미스터가 요구되고 있다. 따라서 본 논문에서는 경시 변화특성이 우수한 것으로 알려진 Mn-Ni-Co-O계 원료를 적용하여 제조공정에 따른 전기적 특성 및 경시변화 특성을 연구하고자 한다.

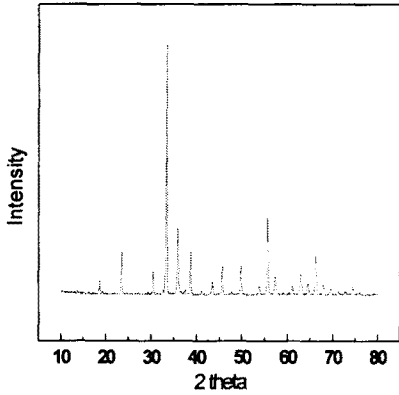


그림 1. 하소분말의 X-회절 분석  
Fig. 1 XRD pattern of calcined powder at 850°C.

그림 2는 그린 시트의 미세구조로서 기공이 존재하지만 일반적으로 그린 시트에서 나타나는 현상으로 양호한 미세구조를 보여주고 있다. 그린시트의 물성으로는 연신율은 25%이고 강도는 55[kgf/cm<sup>2</sup>]이었다.

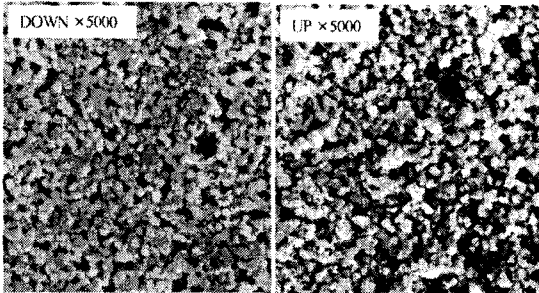


그림 2. 그린시트의 미세구조  
Fig. 2. Microstructure of green sheet.

그림 3은 소결온도에 따른 PVA를 첨가한 원판형, 그린시트를 적용한 원판형, 그린시트를 적용한 칩에 대한 B-정수변화를 나타내었다. 이때 냉각속도는 분당 1°C로 하였으며 소결유지시간은 2시간이다. 본 조성의 경우 온도에 따른 특성의 변화는 크게 나타나지 않았지만 그린칩을 이용하여 칩을 제작한 경우는 B-정수가 대략 100정도 낮은 값을 나타내었다. 이와같은 현상은 접촉면적 또는 전극과의 반응 면적차이로 예상되며 NTC 써미스터 형태(Lead 종류 및 세라믹 형상)에 따라 달라진다는 보고와 유사함을 볼 수 있다. [3] 장규철등의 논문[2]에 의하면 Cu가 첨가된 조성에서 Cu계가 다량의 액상을 함유하고 있어 Ag 전극에 포함된 그래스 프릿이 시편내부의 액상과 반응하여 시편 표면과 전극 막의 계면 사이에 잔류하지 못하고 시편 내부로 흡수되어 조성 변화를 일으킨다는 것과 관련하여 검토할 필요가 있다.

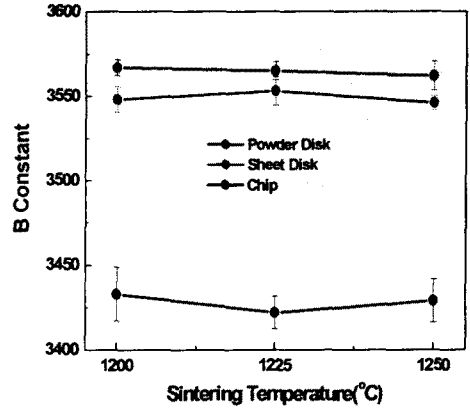
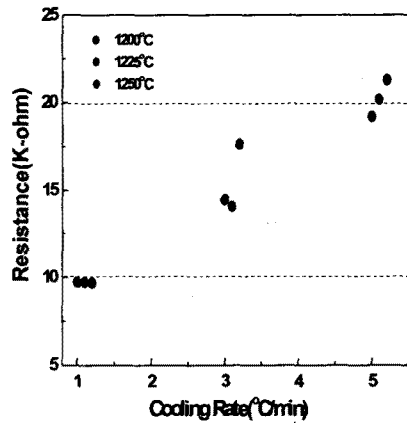


그림 3. 소성온도 및 형상에 따른 B-정수  
Fig. 3. B-constant according to sintering temperature and shape of samples.

그림 4는 칩 크기가 1.6mm(가로)×0.8 mm(세로)×0.8 mm(두께)인 것을 소성온도 및 냉각속도 변화에 따른 저항값 및 B-정수 변화를 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 소결온도에 의한 영향보다는 냉각속도에 의한 영향이 크게 나타남을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 적층 칩 NTC 써미스터 제작시 냉각속도 조절이 중요한 인자임을 보여주고 있으며 냉각과정에서 결정질이 변화되는 것으로 예측된다. 냉각속도에 따른 결정상의 변화 및 경시변화는 Gillot등의[4] 보고에 의하면 스피넬구조에서 사면체에 존재하는 Ni<sup>2+</sup>이온에 의하여 결정상의 변화로 나타난다는 보고도 있지만 써미스터의 전도기구를 고려하여 고찰하여야 할 것으로 예상된다.



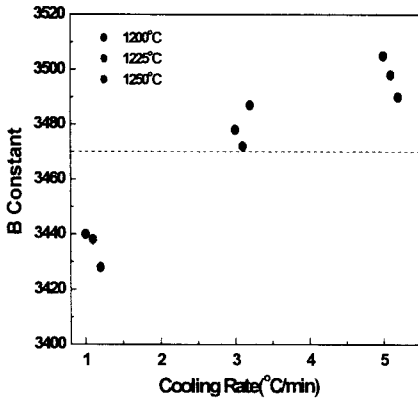


그림 4. 소성시간 및 냉각속도에 따른 저항 및 B-정수  
(a) 저항 (b) B-정수

Fig. 4. Resistance and B-constant according to sintering temperature and cooling speed.

(a) Resistance (b) B-constant

그림 5는 1225℃, 냉각속도 분당 1℃에서 소성시간에 따른 저항 및 B-정수를 측정 한 결과로서 시간이 증가하면 저항과 B-정수가 감소함을 볼 수 있으나 냉각속도에 의한 영향보다는 현저히 낮게 나타남을 볼 수 있다.

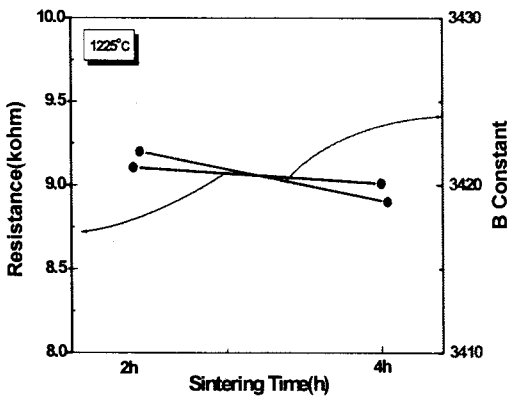


그림 4. 소성시간에 따른 저항 및 B-정수

Fig. 4. Resistance and B-constant according to sintering time at 1225℃.

표 1은 소결조건, 소결온도 1225℃, 유지시간 2시간, 냉각속도 분당 1℃ 제조한 시편의 신뢰성 시험 결과로서 변화율이 1% 이내로 안정한 특성을 얻을 수 있었다. 냉각속도(분당 3℃, 분당 5℃)에 의한 경시 변화율을 나타내지 않았지만 실험결과 모든 조건에서 1%이내의 특성을 얻을 수 있었다. 따라서 Mn-Ni-Co 성분계의 경우 소결조건에 의한 경시변화보다는 제조 공정에서 소결온도에 의한 전기적 특성 변화를 줄이는 것이 유리할 것으로 사료된다.

표 1. 신뢰성 시험 조건에 따른 경시 변화율

Table. 1 Aging rate according to reliability test conditions.

평가항목	R25 kΩ	R85 kΩ	B정수	변화율
고온	9.9022	1.4583	3410	0.50%
고온고습	9.8858	1.4548	3411	0.21%
저온	9.9063	1.4587	3410	0.25%
온도 Cycle	9.8753	1.4544	3410	0.10%

### 3. 결 론

본 연구에서는 Mn-Ni-Co계 조성을 이용하여 적층 칩 써미스터를 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. B-정수의 경우 시편의 형상에 따라 변화함을 알 수 있었으며 칩 형태와 원판형 형태에서 3%의 차이가 있었다.
2. Mn-Ni-Co계 조성의 경우 소결온도에 따른 저항의 변화는 최대 15%이지만 냉각속도에 의한 영향은 110%로서 냉각속도가 주요 인자임을 확인 하였다.
3. Mn-Ni-Co계 조성의 경우, 경시변화 특성은 냉각속도 및 소결온도에 무관하게 저항 및 B-정수 변화율이 1%이내로서 안정한 조성임을 확인하였다.

### [참 고 문 헌]

- [1] J.G.Fagan et al., "Reliability and Reproducibility of Ceramic Sensor:Part I, NTC Thermistors", Am.Ceram.Bull.Vol.72.pp 70-79, 1993
- [2] 장규철, 한이섭, 양광섭, 이충국, 김호기., "고상법으로 제조한  $Cu_xNiMnO_4$ 계 서미스터의 경시 안정성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, Vol.12, No.12, pp.1152-1163, 1999
- [3] S.Frisch et al., "Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nikel manganite negative temperature coefficient(NTC) thermistors", Solid States Ionics, Vol. 109, pp.229-237, 1998
- [4] B.Gillot et al., "Thermal Stability, Crystallographic and Electrical Properties in Undoped and Ba-doped Cu-Ni Manganite Spinel" Solid States Ionics Vol. 48, pp.93-99, 1999