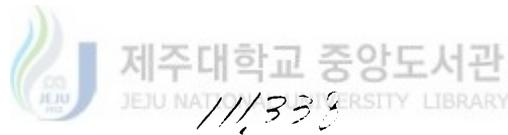


碩士學位論文

Mn-Co-O系 NTC 써미스터의
物性に 미치는 混合의 影響

指導教授 金 敬 植



濟州大學校 産業大學院

電子電氣工學科

尹 尙 植

2001

Mn-Co-O系 NTC 써미스터의 物性に 미치는 混合의 影響

指導教授 金 敬 植

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2001年 6月 日



濟州大學校 産業大學院

세주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

電子電氣工學科

電子工學專攻

尹 尙 植

尹尙植의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2001年 6月 日

委員長 李 光 萬 

委 員 金 慶 淵 

委 員 金 敬 植 

< 목 차 >

Summary	1
I. 서 론	3
II. 이 론	5
1. 써미스터의 종류	5
2. NTC 써미스터의 전도기구	6
3. NTC 써미스터의 특성	10
1) 저항 - 온도 특성	10
2) 열방산 정수	12
3) 열시정수	13
4. NTC 써미스터의 응용	15
1) 온도 센서	16
2) 풍속계, 진공계 및 액면계 센서	17
3) 회로 및 전류제한 소자	17
III. 실험 및 방법	18
1. 시편 제조	18
1) 원료조합	18
2) 성형 및 소결	20
3) 전극형성	21

2. 물성 측정	22
1) 수축률 측정	22
2) 전기적 특성	22
3) X선 회절분석 및 미세구조 관찰	22
IV. 결과 및 고찰	24
1. 혼합형 써미스터의 특성	24
2. 층상형 써미스터의 특성	31
V. 결 론	37
참 고 문 헌	38



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Mixing Effects on Properties of NTC Thermistors in Mn-Co-O System.

Sang-Sik Yoon

*Department of Electronic and Electrical Engineering
Graduate School of Industry
Cheju National University
Supervised by Professor Kyung-Sik Kim*



Summary
제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

Mixing effects on properties of NTC thermistors having Mn-Co-O spinel crystal structure system are analyzed by a mixing rule in case of mixed types and layered types between CuO and Al₂O₃ added compounds.

With adding CuO and Al₂O₃, The compounds form completely solid solution and their resistance and B constant are changed due to the variation of conduction electrons by their ionic substitutions. The properties of mixed NTC thermistors are depended on the logarithmic mixing rule by a dispersed phase and they show slightly lower values due to the lattice mixing effect compared with calculated values.

The resistance of layered NTC thermistors is depended upon the

series mixing rule containing the value of an interface layer and effected by the variation of its thickness, and it is changed rapidly to the logarithmic mixing rule by the connection between two layers with increasing the interface layer.

Their effect could be available to develop a new NTC thermistor having large variation of the property.



I. 서 론

부온도계수(NTC : negative temperature coefficient) 써미스터는 반도체를 응용한 감온 소자의 일종으로 주위온도의 변화를 감지하고 그 내부의 전기저항이 현저히 변화하는 열민감성 저항체를 말한다(Macklen, 1979 ; Fagan 과 Amarakoon, 1993). 일반적으로 NTC 써미스터는 Mn, Ni, Co, Cu 등의 전이금속원소를 혼합한 금속산화물로 제조되며 이들 각각의 산화물은 저항이 매우 높지만 서로 조합된 스핀넬 구조의 산화물을 합성하게 되면 치환에 따른 원자가 제어원리(Verwey, 1950)에 의해 전도전자가 발생되어 반도체 성질을 나타내게 된다.

NTC 써미스터는 저항률이 크고 저항의 온도계수가 커서 온도의 검출 특성이 매우 우수하며 경시변화가 적고 외부요인에 안정하기 때문에 가전 및 자동화 기기의 온도감지 센서, 자동차 및 산업기기 등의 온도보상 및 온도제어소자, 액위감지센서, 풍속 및 습도센서 그리고 전기회로의 과전류 방지소자 등으로 널리 사용되고 있다(윤 등, 1993 ; 윤, 2001).

NTC 써미스터의 기본 물성은 기본재료(Fagan 과 Amarakoon, 1993) 뿐만 아니라 첨가제(Singh 등, 1982 ; Caffin, 1987 ; Metzmacher 등, 2000), 소결조건(Meguro, 1988 ; Yokoyama, 1988) 등에 따라서 크게 변화되며 이는 결정구조(Legros 등, 1995 ; Fritsch, 1998) 및 구성 이온들의 원자가 변화(Hosseini, 2000)와 2차상의 생성(Györgyfalva, 1999 ; Caffin, 1987) 등 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다. 그러나 기본재료들 사이에서 혼합에 의해 이루어지는 근본적인 물성의 변

화(안, 1999)에 관한 연구는 거의 이루어지지 못하였으며 써미스터의 특성 변화에 대한 계면구조의 연계성 또한 파악되지 않으므로 써미스터의 재료 설계에 한계성이 있다.

따라서 본 연구에서는 특허조성인 고 B정수 특성을 갖는 Mn-Co-O계에 특성 개선을 위하여 Cr_2O_3 와 ZnO가 소량 첨가된 써미스터 조성물(장 과 윤, 1998)을 기본 조성으로 하여 Al_2O_3 와 CuO를 각각 3wt% 첨가하여 저항값과 B정수를 적당히 변화시킨 후, 이 두 조성이 서로 혼합될 경우와 층상으로 연결될 경우에 대하여 나타나는 특성의 변화를 혼합의 법칙을 이용하여 분석하였다.



II. 이 론

1. 써미스터의 종류

써미스터(thermistor)란 반도체를 응용한 감온 소자의 일종으로 thermally sensitive resistor의 약칭이며, 주위온도의 변화를 검지하고 그 내부의 전기저항이 현저히 변화하는 열민감성 저항체를 간단하게 표현한 말이다(Macklen, 1979).

일반적인 저항체에서는 온도에 따른 저항값의 변화가 작고 그 온도계수가 작은 것을 이상적으로 평가하지만, 써미스터에서는 그 명칭이 의미하는 대로 저항의 온도계수가 가능한 큰 것을 요구하게 된다. 일반적인 써미스터의 기본적인 특성으로는 저항률, 온도계수의 부호와 크기 그리고 안정도이다.

이 중에서 저항율과 온도계수의 부호와 크기에 따라 써미스터의 종류를 분류할 수 있는데, Fig. 1에서 보는 바와 같이 소자의 온도가 상승할 때 그 전기저항이 현저히 감소하는 NTC(negative temperature coefficient) 써미스터와 온도 상승에 따라 그 전기저항 값이 현저히 증가하는 PTC(positive temperature coefficient) 써미스터, 그 외 어느 특정온도 영역에서 전기저항이 급격히 변화는 CTR(임계온도 저항체 : critical temperature coefficient resistor)로 분류할 수 있다(윤 등, 1993 ; 윤, 2001). 여기서 NTC 써미스터의 특성은 온도가 올라감에 따라 전하 캐리

어의 농도가 증가하여 저항이 감소하는 반도체의 일반적인 특성이지만 PTC 써미스터와 CTR의 특성은 물질의 결정 전이에 기인한 독특한 특성이다.

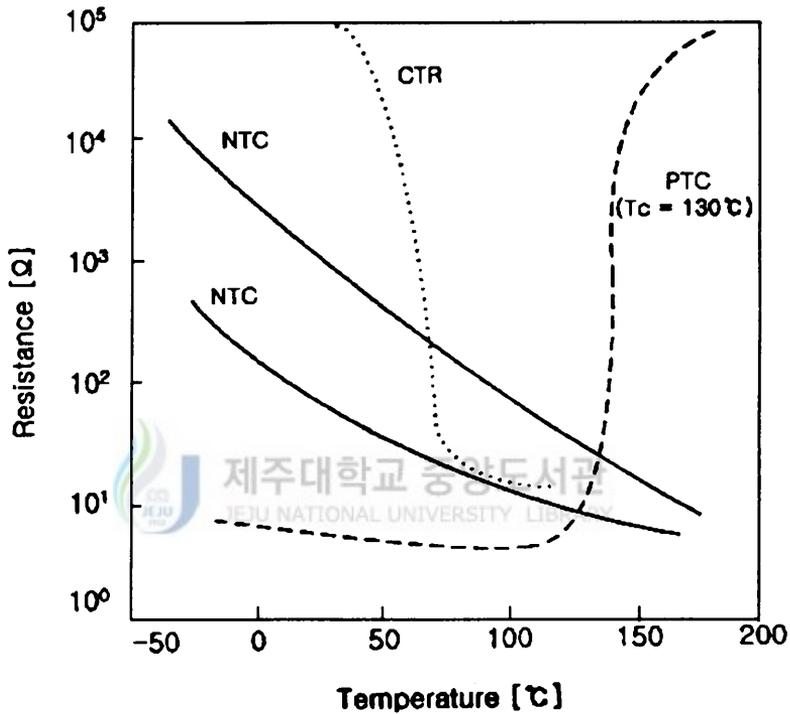
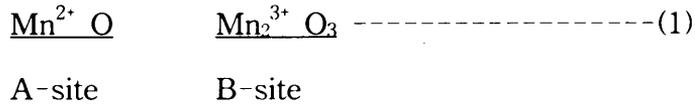


Fig. 1. Typical resistance-temperature response for various sensor materials.

2. NTC 써미스터의 전도기구

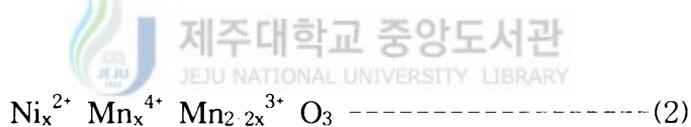
단결정 반도체 이론을 이용하여 산화물 반도체의 전도현상을 설명할 수 있다. 화학양론적 Mn_3O_4 조성은 스핀넬 구조 내에서 다음과 같이 나타낼

수 있다.



따라서 Mn_3O_4 는 단독으로 전도전자의 생성이 거의 발생하지 않아 부도성이다.

만약 Ni가 Mn_3O_4 에 첨가되면 Ni의 일부 (Ni_x)가 망간의 자리에 Ni^{2+} 로써 B-site에 치환되어 들어가게 된다. 따라서 전기적 중성을 유지하기 위해서는 다음과 같이 Mn^{3+} 의 일부가 Mn^{4+} 로 전하의 변화가 일어나게 된다 (Macklen, 1979 ; Verwey, 1950).



Ni자신은 전도과정에 참여되지 못하지만 Mn^{3+} 에 Ni^{2+} 로 치환됨으로써 전도전자를 발생시켜 도전성에 변화를 일으키게 된다. 따라서 Mn_3O_4 의 도전성은 B-site에 들어가는 Ni량에 의존하여 나타나게 된다.

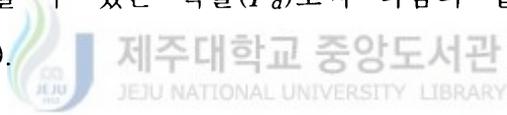
또한 Mn_3O_4 에 Cu가 첨가되면 도전성이 더욱 증가하게 된다. 이는 Cu가 B-site에 치환되어 Cu^+ 로 존재함으로써 Ni^{2+} 가 치환되었을 때 보다 다음 식과 같이 두배의 Mn^{4+} 이온이 형성되기 때문이라고 할 수 있다.



스핀넬 구조에 다른 이온들이 치환되어 들어가게 되면 전도에 기여하는 전자 수의 변화뿐만 아니라 양이온들 간의 거리를 변화시킴으로써 전도에 따른 활성화 에너지가 변화하게 된다. 따라서 불순물 첨가에 의해 저항률 뿐만 아니라 저항의 온도계수도 조절할 수 있다. n형 NTC 물질에서 격자의 진동에 의해 나타나는 hopping 기구에 의한 도전율(σ)은

$$\sigma = N e \mu \text{-----}(5)$$

여기서, N 은 cm^3 당 전도캐리어수이고, e 는 전자의 전하량이며, μ 는 운반자의 이동도($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)이다. N 은 B-site에 전도 전자를 생성시켜 양이온을 고용할 수 있는 확률(P_d)로써 다음과 같이 나타낼 수 있다 (Macklen, 1979).



$$N = \frac{16 \cdot P_d}{a^2 c} \text{-----}(6)$$

여기서 a 와 c 는 격자상수이다.

또한 이동도(μ)는 다음과 같이 나타내어진다.

$$\mu = \frac{e d^2 v \exp(-q/kT)}{kT} \text{-----}(7)$$

여기서 d 는 최근접 B-site 양이온간의 거리이고, v 는 주파수 인자이며, q 는 hopping 기구의 활성화 에너지이고, k 는 Boltzmann 상수이며, T 는 절대온도(K)이다.

도전율(σ)은 B-site가 전부 donor 이온(Ni^{2+} , Cu^+)에 의해 치환되는 것이 아니므로 전자를 흡수하는 acceptor 음이온에 의해 보정되어야 하며 P_a 를 B자리에 acceptor 음이온이 포함될 확률이라 하고 식(5), (6), (7)를 조합하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = P_a P_d \frac{16 e^2 d^2 v \exp(-q/kT)}{a^2 c kT} \text{-----}(8)$$

스핀넬 구조에서 $d = \frac{(a\sqrt{2})}{4}$ 이므로 식(8)을 간단히 하면

$$\sigma = P_a P_d \frac{2 e^2 v \exp(-q/kT)}{c kT} \text{-----}(9)$$

이 되며, 온도에 따른 도전율의 변화가 지수함수적으로 일어나므로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp(-q/kT) \text{-----}(10)$$

여기서 σ_{∞} 는 무한온도에서의 도전율로 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_{\infty} = P_a P_d \left(\frac{2 e^2 v}{c kT} \right) \text{-----}(11)$$

써미스터에서는 저항률(ρ)이 도전율(σ)보다 실질적인 값이므로

$$\rho_{\infty} = \frac{1}{\sigma_{\infty}} = \frac{ckT}{Pa Pd 2 e^2 v} \text{-----(12)}$$

$$\rho = \rho_{\infty} \exp(q/kT) \text{-----(13)}$$

로 나타낼 수 있다.

3. NTC 써미스터의 특성

NTC 써미스터는 일반적으로 사용 온도에 따라 상온용, 중온용 및 고온용으로 나눌 수 있다. 상온용(-45~120℃)으로는 Mn, Ni, Co, Fe, Cu 등의 전이금속 산화물을 2~4종류 혼합하여 제조하며, 중온용(100~400℃) 및 고온용(600~1000℃)으로는 ZrO₂, Y₂O₃, MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃ 등을 주성분으로 2~3종류 혼합하여 일정한 형태로 성형한 후 1200~1500℃의 고온에서 소결한 복합산화물이다(윤 등, 1993).

상온용 써미스터의 특성으로는 저항률이 10~10⁸Ω·cm이고, B정수가 1000~20000 °K이며, 열방산정수(*k*)가 0~10mW/℃, 그리고 열시정수(*τ*)는 1~30sec 특성을 기본으로 한다.

1) 저항 - 온도 특성

NTC 써미스터는 저항의 온도계수가 음(negative)으로 극히 크고, 저항 - 온도 특성은 반도체 물성론에서 다음 식으로 나타낼 수 있다(Macklen,

1979 ; 손, 1996).

$$R = R_0 \exp B (1/T - 1/T_0) \text{ -----(14)}$$

여기에서 R 및 R₀는 각각 온도 T 및 T₀ [°K]일 때의 저항값을 나타내고, T₀는 일반적으로 298.15K(25°C)를 기준으로 하는 때가 많다.

식(14)에서 lnR 과 1/T는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 직선관계를 갖고, 직선의 구배가 B정수에 상당하며 B의 값은 다음 식으로 나타낼 수 있다 (윤 등, 1993).

$$B = \frac{\ln R - \ln R_0}{1/T - 1/T_0} \text{ -----(15)}$$

여기서, R₀, R는 각각 온도 T₀, T에서 측정된 저항치를 나타낸다. 일반적으로 B정수는 재료정수라고 하며, 저항-온도 특성에서 임의의 두 온도 간의 저항 변화의 크기를 나타내는 정수로서 온도가 증가할수록 약간씩 증가하고 재료 조성 및 제조 조건에 따라 큰 차이가 있다. B정수가 크다는 것은 온도에 대한 저항 변화가 크다는 것을 의미하고, 별도의 지정이 없는 한 25°C와 50°C사이의 값으로 규정한다.

그리고 써미스터의 저항온도계수 α는 다음 식에 의해서 정의된다.

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{B}{T^2} \text{ -----(16)}$$

임의의 온도 T에서 써미스터의 저항이 1°C당 어느 정도의 비율로 변화

하는가를 나타내는 계수로써 단위는 $\%/^{\circ}\text{C}$ 로 표시한다. 여기에서 R은 절대온도 $T[^{\circ}\text{K}]$ 에서의 저항값을 나타내며, B는 임의의 두 온도간의 저항 변화의 크기를 나타내는 B정수이다. 따라서, Fig. 2에서 보는 바와 같이 온도계수 곡선 α 는 제곱 곡선이어서 T에 의해서 크게 변하며, 저온이 될수록 온도계수(α)가 커진다.

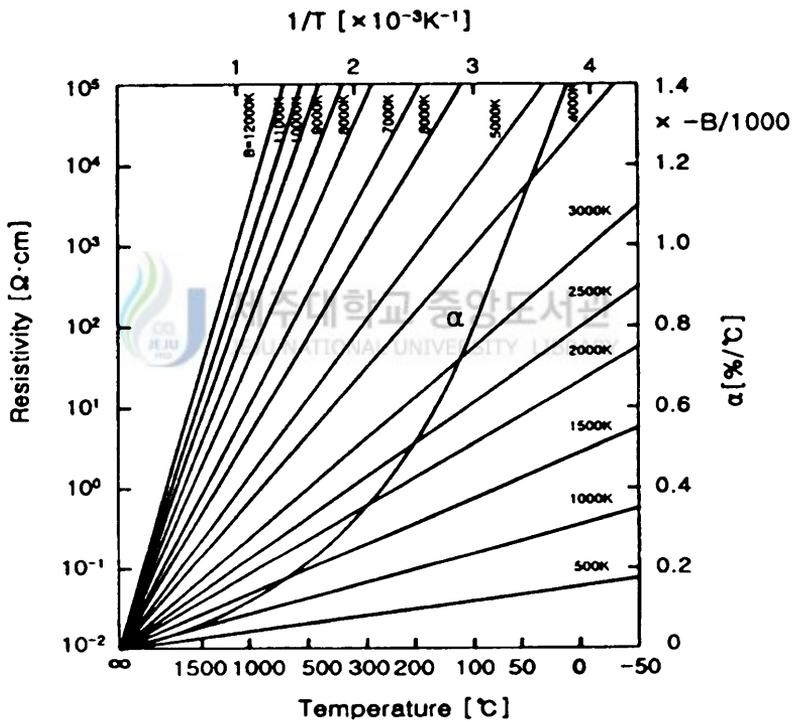


Fig. 2. B constants of various thermistors.

2) 열방산 정수

써미스터에 전류를 통하면 Joule열에 의해서 온도가 상승하고 이때 써

미스터의 발열온도 $T[^\circ\text{K}]$ 와 주위온도 $T_0[^\circ\text{K}]$ 및 소비전력 $W[\text{mW}]$ 와의 사이에는 다음과 같은 관계가 있다(윤, 2001).

$$W = V \cdot I = k(T - T_0) \text{-----}(17)$$

$$k = \frac{W}{T - T_0} = \frac{I^2 R}{T - T_0} \text{-----}(18)$$

여기에서 V 는 전압, I 는 전류이며, k 를 열방산 정수라고 한다. 이 열방산 정수는 열평형 상태에서 자기발열에 의해 써미스터의 온도를 1°C 상승시키는데 필요한 전력을 의미한다. 열방산 정수의 값은 써미스터의 형상, 조립상태, 주위 매체의 종류 등에 의해서 결정된다. 일반적으로 써미스터 부피의 1000배 이상이 되는 항온조 내에서 주위온도 25°C 에서부터 자기 발열하여 75°C 까지 온도를 상승시킬 때 필요한 전력량을 $50^\circ\text{C}(\Delta T)$ 로 나눈 값으로 정의된다.

3) 열시정수

써미스터의 열용량을 H , 열방산 정수를 k 라 하고, 써미스터가 온도 T_0 에서 T_a 로 냉각되는 경우, 임의의 미소 시간 dt 의 사이에 $k(T - T_a)dt$ 의 에너지가 소비되고, 이 결과 써미스터의 온도 변화가 dT 라 하면 다음 식이 얻어진다(윤 등, 1993).

$$-HdT = k(T - T_a)dt \text{-----}(19)$$

이 방정식을 풀면

$$T - T_a = (T_0 - T_a) \exp(-t/\tau) \text{ -----(20)}$$

이 된다. 여기에서 t 는 시간, τ 는 H/k , T 는 써미스터의 온도를 나타낸다. 또한, $t = \tau$ 로 하고, 이때의 써미스터의 온도를 T_d 라 하면

$$(T_d - T_a) / (T_0 - T_a) = 1/e = 1-0.632 \text{ -----(21)}$$

$$\therefore T_d = T_0 - 0.632(T_0 - T_a) \text{ -----(22)}$$

같은 방법으로 하여, 온도 T_a 에서 T_0 로 가열될 때, 써미스터의 온도 T_u 는 다음 식으로 얻어진다.

$$T_u = T_a + 0.632(T_0 - T_a) \text{ -----(23)}$$

즉, Fig. 3에서 써미스터가 T_0 에서 T_a 로 냉각될 때 T_0 와 T_a 와의 온도차의 63.2%만 냉각 또는 가열하는데 필요한 시간(T_d 또는 T_u 가 되기까지의 시간)을 열시정수 τ 라 한다. 이 열시정수는 주위온도나 써미스터에 흐르는 전류가 급격히 변화되었을 때 그 변화에 대해서 얼마나 빨리 저항값이 변화되었는가를 나타내는 정수이다.

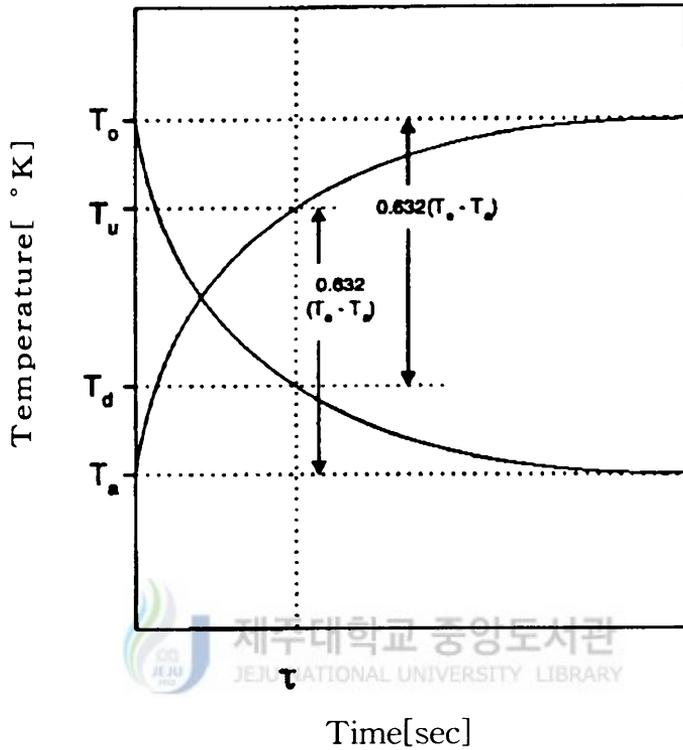


Fig. 3. Temperature response for thermistors.

4. NTC 써미스터의 응용

써미스터의 대표적인 응용으로는 온도센서, 풍속계, 진공계 및 액면계 센서, 회로 및 전류제한 소자로서의 응용이 있다. 특히 소형 써미스터는 저항온도계수가 극히 크고 사용하기 쉬운 저항체의 형태를 갖기 때문에 온도센서로 응용되는 경우가 압도적으로 많다.

1) 온도센서

써미스터 온도센서는 모든 분야에 걸쳐 공업용 기기 및 가정용에 응용되고 있다. 소자 자체를 온도센서로써 사용하는 것은 몰드 피복형 칩 써미스터와 유리 봉입 써미스터 정도이고, 다른 것은 그 사용목적에 따라서 금속 케이스 내에 봉입하거나 유리, 수지 등으로 몰딩하는 등의 적당한 포장 조립을 함으로써 실용화하고 있다. 특히 고온 다습 및 온도 변화가 심한 장소 등의 환경조건이 엄격한 장소에서 사용되는 온도센서는 조립과정에서 고도 기술이 필요하다. Table 1에 대표적인 응용 예를 나타내었다 (윤 등, 1993).

Table 1. The applications of the temperature sensors

Thermistor 소자	용 도	응 용 기 기
유리피복 비드형	공업계측 온도센서	공업계측기기, 의료기기
디스크형	공조용 온도센서	가정용에어콘, 자동차에어콘 냉장고, 의류건조기 제습기 등
로드형	조리용 온도센서	오븐렌지, 가스렌지
몰드피복칩형	고응답성 공조센서 고응답성 수온센서	체온계, 공조기기 자동차의 엔진제어, 보일러등
유리봉입형	온도검지·제어용 온도센서	가전·부설기기 자동차·OA·산업기기 등
박막형	고응답성 표면센서 조리용 온도센서	복사기의 정착히터 전자오븐렌지, 주설기기
전극일체고온형	배기가스용 온도센서 불꽃 검지용 온도센서	자동차의 촉매 컨버터 가스·석유연소기기

2) 풍속계, 진공계 및 액면계 센서

써미스터의 열방산 정수는 주위 매체의 종류와 그 조건, 예를 들면 풍속, 진공도, 혹은 매질(공기, 액체)의 차 등에 의해 큰 폭으로 변화한다. 그래서 이 성질을 이용하여 써미스터의 단자 전압의 변화를 검출함으로써 풍속 측정, 진공도 측정 및 액면 레벨검지 등의 센서로 응용할 수 있다(윤, 2001). 써미스터를 응용한 액면 센서의 대표적인 예로 가솔린 레벨센서가 있다. 이것은 자동차의 연료 탱크 내에 장착되어 가솔린의 잔량을 검출하여 램프에 의해 경고를 나타내는 써미스터로써 로드형의 소자를 이용해서, 가솔린과 공기의 열방산 정수의 비가 약 10배가 되도록 설계되어 있다.

3) 회로 및 전류제한 소자

써미스터를 자기 가열시키지 않은 영역에서 그 저항 - 온도특성을 이용하여 회로소자로써 응용되는 온도 보상용 써미스터가 있다. 이러한 목적으로 디스크형 소자가 이용되고, 트랜지스터 및 그 증폭회로 혹은 편향 코일 등의 저항값의 온도보상 역할로 사용되고 있다. 한편 써미스터를 자기 가열시켜 동일한 특성을 이용한 전류 제한소자로 응용되고 있는 전력 써미스터(power thermistor)가 있다. 대형으로 제작한 디스크형 소자가 많이 이용되고, switching 전원이나 TV 전원회로의 과전류를 억제하는데 응용되고 있다.

Ⅲ. 실험 및 방법

1. 시편 제조

본 실험에서 사용된 시편은 Fig. 4에 나타낸 공정도에 의해서 제조되었다.

1) 원료조합

본 실험에서 사용된 조성물 A는 Table 2에 나타낸 바와 같이 저항율에 비하여 B정수가 큰 Mn_3O_4 (43wt%)와 Co_3O_4 (47wt%)를 기본으로 하고 특성 증진을 위하여 Cr_2O_3 (4wt%)와 ZnO (3wt%)를 첨가한 조성물에 CuO (3wt%)첨가한 것이며, 조성물 B는 같은 기본 조성물에 CuO 대신에 Al_2O_3 (3%wt)를 첨가한 것이다.

또한 조성물의 소결성 증진과 소결온도를 유사하게 하기 위하여 소결조제로 Bi_2O_3 를 소량 첨가하였다. 이때 사용한 원료는 순도가 99%이상인 일본화학 공업사의 분말을 사용하였으며, 각 원료를 정확히 평량한 후 폴리에틸렌 통에 milling media로써 안정화 지르코니아 볼(zirconia ball)을, 혼합매체로써 에칠 알콜을 사용하여 원료 : 볼 : 알콜의 무게비를 1 : 3 : 2가 되게 하여 습식으로 볼 milling을 12시간 행한 뒤 오븐에서 건조하였다. 건조시킨 혼합분말을 알루미나 용기에 넣어 전기로(Carbolite, England)에서 하소하였다. 이때 하소 조건은 800℃에서 2시간 유지한 후

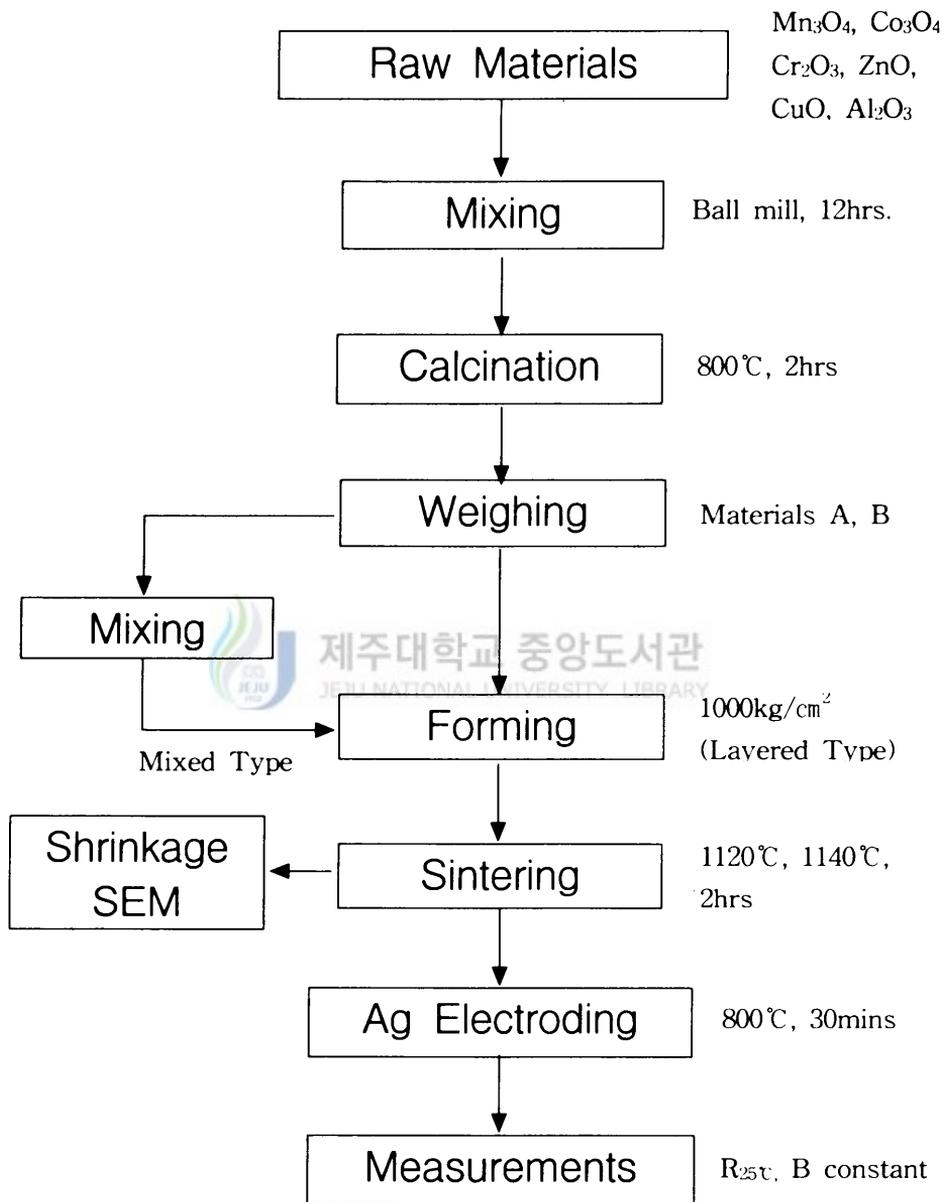


Fig. 4. Flow chart of experimental procedures.

로냉하였다. 그리고 하소된 분말을 다시 분쇄를 한 후 균일한 성형체를 얻기 위하여 결합제로 PVA(poly vinyl alcohol) 10%용액을 첨가하여 잘 섞은 뒤 교반기를 이용하여 250 μ m 채를 통과시켜 조성물 A와 B를 준비하였다. 준비된 분말은 혼합형 시편의 경우 조성물 A와 조성물 B를 중량 비로 75:25, 50:50, 25:75가 되게하고 모르타르를 이용하여 에칠 알콜을 혼합매체로 2차 혼합을 하였다.

Table 2. Composition of specimens

No.	Composition (wt%)					
	Mn ₃ O ₄	Co ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃	ZnO	CuO	Al ₂ O ₃
A	43	47	4	3	3	0
B	43	47	4	3	0	3

2) 성형 및 소결

준비된 분말은 직경이 10mm인 스테인레스 스틸 성형기를 사용하여 1000kg/cm²의 압력을 가해 디스크형으로 성형하였다.

혼합형 시편은 성형 후 시편의 두께가 4mm가 되게 제작하였으며, 층상형 시편은 두께가 8mm가 되게 조성물 A와 조성물 B의 양을 균등으로 분할하여 계면층이 형성되도록 성형기에 넣은 후 압력을 가하여 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 성형하였다.

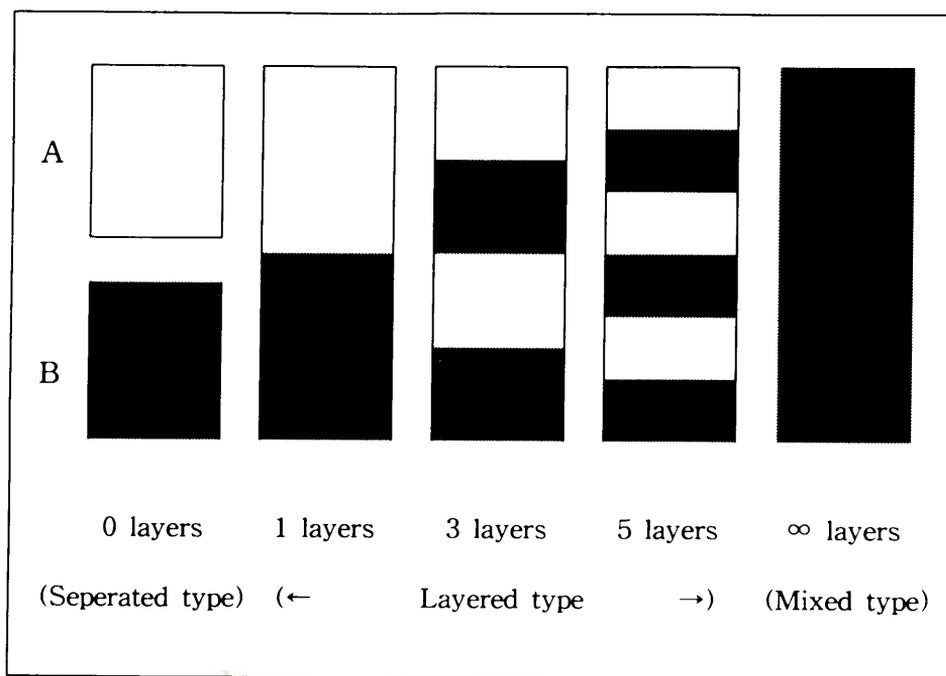


Fig. 5. Schematic view of specimens with various types.

성형된 시편들은 SiC 발열체를 장착한 전기로(Carbolite, England)에서 안정화 지르코니아 판 위에서 소결하였다. 이때 소결 온도는 1120℃와 1140℃로 각각 행하였으며, 승온 속도는 10℃/min로 하여 2시간 유지시킨 후 로냉하였다.

3) 전극형성

소결된 시편들에 대한 물성을 측정하기 위해 시편을 SiC paper(#1200)로 양면을 잘 연마하였다. 연마된 시편을 잘 세척하여 silver paste (Metech Inc.)를 스크린 인쇄법으로 전극을 형성시킨 후 800℃에서 30분 동안 열처리하여 측정용 시편을 제작하였다.

2. 물성 측정

1) 수축률 측정

1120℃와 1140℃에서 소결된 시편은 vernier callipers를 이용하여 수축률을 측정하였으며 이때 이용한 식은 다음과 같다.

$$S_f = \frac{D_g - D_f}{D_g} \times 100 \text{ -----(24)}$$

S_f : 수축률 (Percentage of fired linear shrinkage)

D_g : 성형직경 (Green diameter)

D_f : 소성직경 (Fired diameter)

2) 전기적 특성

소결된 시편의 저항과 B정수를 측정하기 위하여 항온조(Paraffin oil bath)에서 25℃의 저항과 50℃의 저항을 각각 측정하였으며, 아래 식으로 B정수를 계산하였다.

$$B = \frac{\ln R_{50C} - \ln R_{25C}}{1/323 - 1/298} \text{ -----(25)}$$

3) X선 회절분석 및 미세구조 관찰

소결된 시편에 대한 결정상과 결정구조를 확인하기 위해서 X선 회절

분석기(MAC Science, Japan)를 이용하였다. 이때 사용된 조건은 40kV, 30mA에서 Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$)를 target로 사용하였다. 또한 미세구조 관찰을 위해 소결 시편은 grinding 및 polishing을 하였으며, 1000°C에서 30분간 열 식각을 한 후 주사전자현미경(Leica, England)으로 분석하였다.



IV. 결과 및 고찰

1. 혼합형 써미스터의 특성

Table 3은 기본 조성물 A와 B를 1120℃와 1140℃에서 각각 소결시킨 시편에 대한 특성을 보여주는 것으로 수축률은 13% 정도로 두 시편 사이에는 0.5~1.0%의 차이를 나타내고 있으며, 저항율과 B정수는 소결온도가 증가함에 따라 약간 감소하는 특성을 나타내고 있다.

Table 3. Properties of sintered materials A and B

NO	sintering temp(℃)	shrinkage(%)	resistivity($\Omega \cdot \text{cm}$)	B constant
A	1120	13.0	284.5	3750
	1140	14.0	278.1	3727
B	1120	12.5	1784.5	4470
	1140	13.0	1762.9	4459

기본 조성으로 사용한 Mn_3O_4 와 Co_3O_4 는 Mn이 40wt% 이상일 경우 CoMn_2O_4 스핀넬 화합물을 형성하게 되며 첨가제 Cr_2O_3 와 ZnO 를 함께 고려하여 구성 이온들의 분포를 나타내면 다음과 같다(Legros 등, 1995 ; 박, 1990 ; Levin, 1969).



A-site

B-site

따라서 Mn^{3+} 이온의 일부가 Mn^{4+} 이온으로 변화하면서 식 (3)에서 보듯이 생성된 전도 전자에 의해 반도체 특성을 나타내게 된다.

한편 첨가제 CuO 와 Al_2O_3 는 각각 A 물질과 B 물질에 치환되어 들어가게 되며 Cu 이온의 경우 B-site에 Cu^+ 로 치환되어 식(4)에서와 같이 전도 전자를 더욱 많이 생성시킴으로써 저항율은 감소하게 된다.

Al 이온의 경우 B-site에 Al^{3+} 로 치환 될 것이므로 일부 Mn^{3+} 이온이 A-site의 Mn^{2+} 이온으로 변환이 일어나게 되고 다음과 같이 전도 전자를 소멸시킴으로써 저항율은 증가하게 된다(박, 1990).



또한 Fig. 6에 나타낸 XRD 분석에서도 볼 수 있듯이 조성물 A와 B 그리고 A와B를 혼합시킨 재료에 대하여 모두가 스핀넬 구조를 나타내고 있으며, 치환에 따른 약간의 peak변화 외에는 어떠한 다른 상도 존재하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 CuO 와 Al_2O_3 의 첨가에 따른 특성변화는 치환에 의해 전도 전자를 증가 또는 감소시킴으로써 나타난 결과로 설명될 수 있다(Singh 등, 1982 ; Legros 등, 1995).

온도에 따라 특성의 차이가 나타나는 이유로 Fig. 7의 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 결정립의 크기 증가에 의해 고저항인 입계 감소가 원인이며, B정수는 물질 고유의 특성으로 일반적으로 저항율이 낮아지면 B정수도 낮아지는 경향이 있고 이러한 경향에 의해 소량 감소한 것으로 설

명할 수 있다(Fagan 과 Amarakoon, 1993 ; Hosseini 와 Yasaei, 1998).

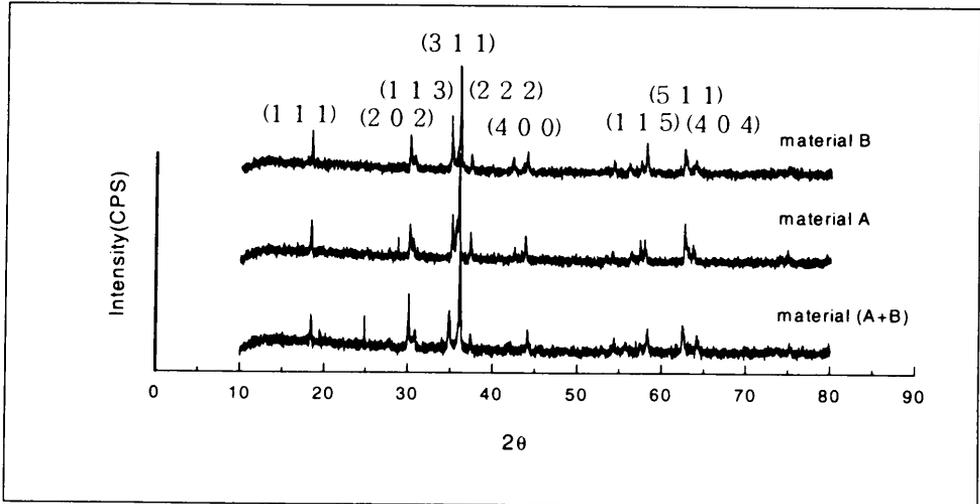


Fig. 6. XRD patterns of sintered materials A, B and Mixed(A+B).

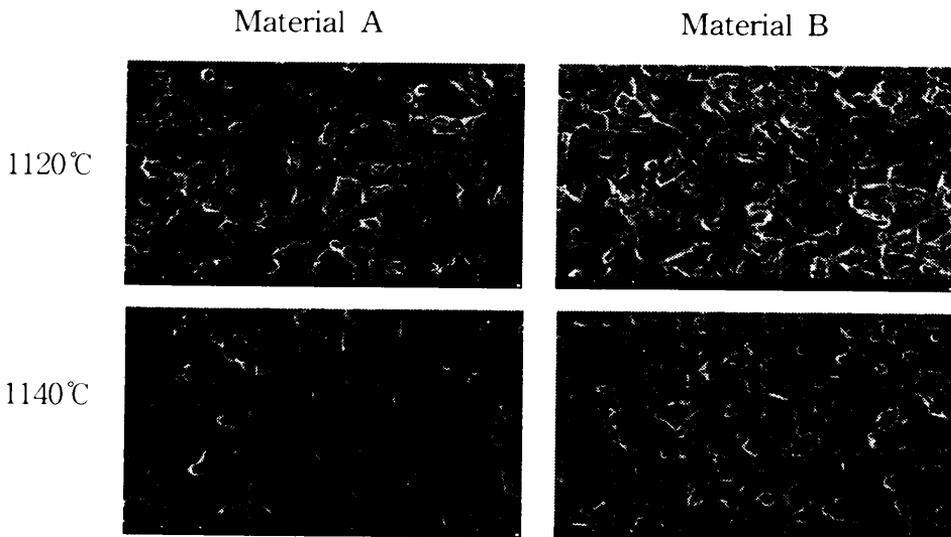


Fig. 7. SEM photographs of material A and material B sintered at 1120°C and 1140°C.

Fig. 8은 기본조성물 A에 B를 각각 25, 50 및 75 wt%로 혼합하여 1120°C와 1140°C에서 각각 소결시킨 시편을 정확한 비교를 위하여 두께가 3.5mm가 되게 보정한 후 0°C와 85°C 사이에서 변화하는 저항값을 나타낸 그림이다.

그림에서 시편들의 저항값은 소결온도가 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다. 또한 소결온도에 따른 저항값의 차이는 크지 않으나, 조성물 B의 양이 증가함에 따라 저항값이 증가함을 알 수 있다.

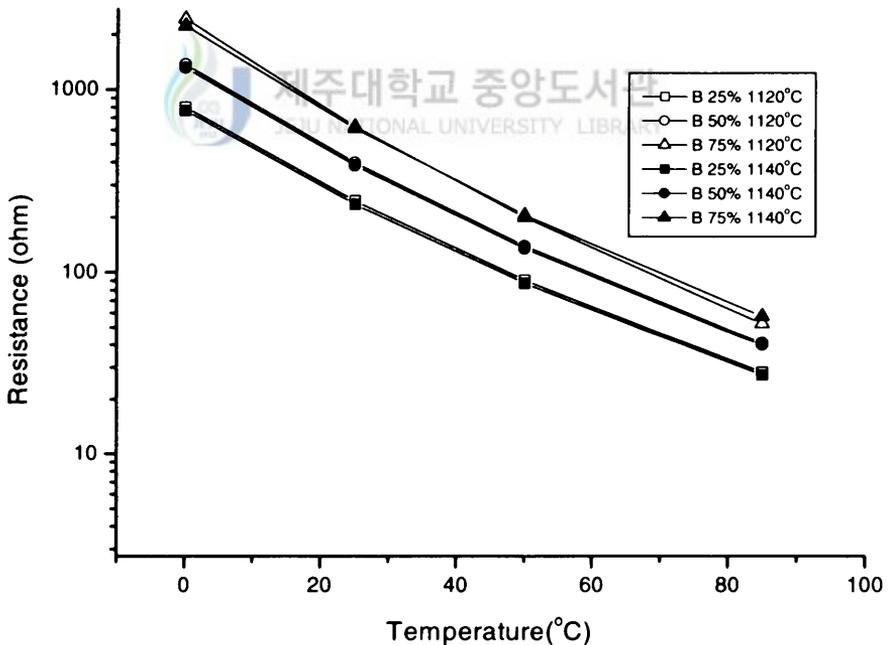


Fig. 8. Resistances of mixed type thermistors as a function of temperatures.

Fig. 9와 Fig. 10은 기본조성물 A와 B을 wt%로 혼합하여 1120℃와 1140℃에서 각각 소결시킨 시편들의 25℃ 저항값과 B정수의 변화를 나타낸 그림들이다.

그림에서 보는 바와 같이 혼합형 시편의 저항율과 B정수는 조성물 B의 양이 증가함에 따라 지수함수적으로 증가함을 알 수 있으며 이러한 특성의 변화는 일반적인 혼합의 법칙에 의해 설명 될 수 있다.

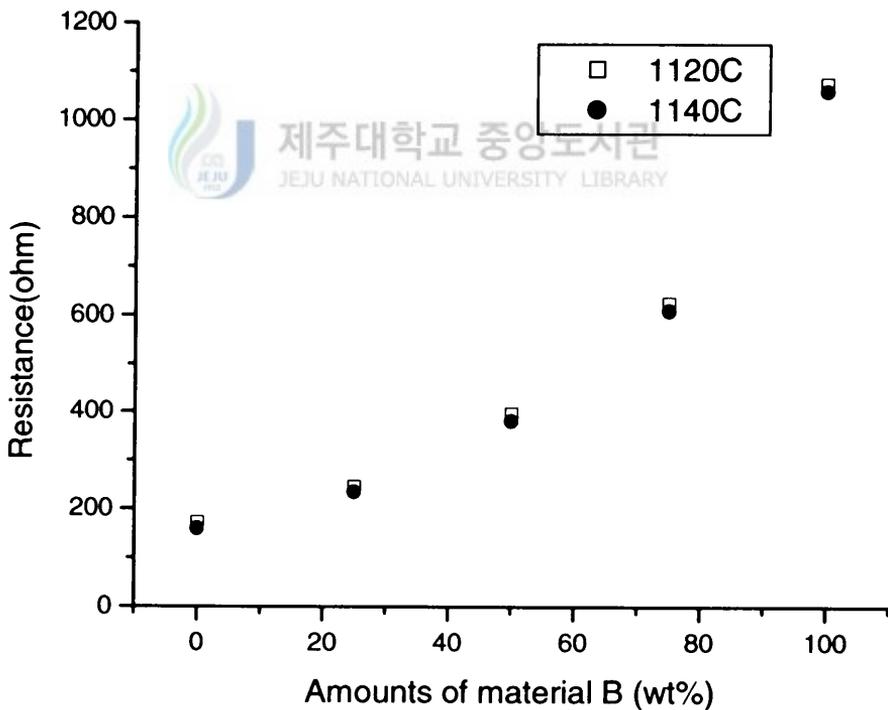


Fig. 9. Resistance of mixed type thermistors at 25℃ as a function of composition in each sintering temperature.

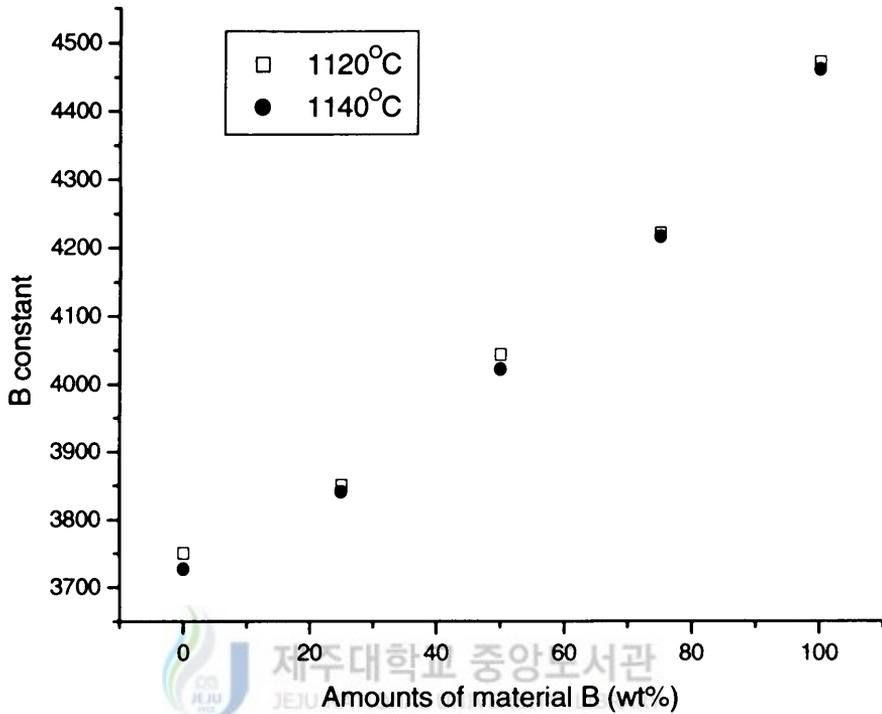


Fig. 10. B constant of mixed type thermistors at 25°C as a function of composition in each sintering temperature.

다른 물질이 잘 분산되어 있는 복합물질에서 나타나는 저항값은 다음 식과 같은 대수함수의 혼합법칙에 따라 변화 될 수 있다(Kingery, 1976).

$$\ln R_T = V_A \ln R_A + V_B \ln R_B \text{ ----- (28)}$$

여기서 R_T , R_A 및 R_B 는 각각 혼합저항값, 조성물 A의 저항값 및 조성물의 B의 저항값을 말하며, V_A 와 V_B 는 각각 조성물 A와 조성물 B의 부

피분율을 의미한다.

또한, V_A 와 V_B 는 본 실험에서 사용한 조성이 큰 차이가 없는 유사조성이므로 $V = m/d$ 에서 d (밀도)가 거의 같다고 가정하면 $V_A \approx m_A$, $V_B \approx m_B$ 이므로 각각의 중량으로 아래와 같이 다시 나타낼 수 있다.

$$\ln R_T = m_A \ln R_A + m_B \ln R_B \text{ ----- (29)}$$

식 (29)를 이용하여 조성물 A가 50wt%, 조성물 B가 50wt%인 중앙조성에서 R_T 와 B정수를 계산하면 Table 4와 같다.

Tabl 4. Composition of the calculated and measured values on $R_{25^\circ C}$ and B constants of A(50wt%) and B(50wt%) mixed system

Sintering Temp(°C)	$R_{25^\circ C}$ (ohm)		$\Delta R_{25^\circ C}$	B constant(°K)		ΔB constant
	calculated value	measured value		calculated value	measured value	
1120	429.2	396	33.2	4092.6	4043	49.6
1140	423	394.3	28.7	4067.2	4021	46.2

Table 4에서 보면 혼합법칙에 의한 계산값이 실제 측정값보다 다소 높게 나타나고 있으나 그 차이는 크지 않으며 다른 혼합 조성에서는 그 차이가 더 작게 나타난다.

이와 같이 실험값과 계산값이 차이를 나타내는 이유는 계산에 사용된 식(28)의 경우 다른 결정구조를 갖는 혼합체에 관련된 것인데 비하여 본 실험의 조성물은 Fig. 6에서 보듯이 같은 구조의 단일상 물질로 격자단위 까지 아주 균질하게 혼합이 이루어짐으로써 저항값이 더욱 낮아지고 이로 인해서 B정수도 낮아진 것으로 고려할 수 있다(안, 1999).

Fig. 9, Fig. 10 및 Table 4를 종합해서 고찰하면 혼합형으로 이루어지는 씨미스터는 기본 조성물의 함량에 따라 대수 함수의 혼합법칙에 의해 그 특성이 변화하며, 같은 구조의 단일상 물질일 경우 격자 단위의 혼합에 의해 저항율과 B정수는 좀더 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다.

2. 층상형 씨미스터의 특성



Fig. 11은 기본조성물 A와 B를 각각 50wt%가 되게 하고 Fig. 5에서와 같이 층수를 달리하여 성형한 후 1120℃와 1140℃에서 각각 소결시킨 시편을 정확한 비교를 위하여 각 조성의 두께가 3.5mm로 연결된 형태인 두께가 7.0mm가 되게 보정한 후 0℃와 85℃ 사이에서 변화하는 저항값을 나타낸 그림이다.

그림에서 시편들의 저항값은 온도가 올라감에 따라 감소함을 알 수 있다. 또한 소결온도에 따른 저항값의 차이는 크지 않으나, 층수가 증가함에 따라 1층과 3층은 저항값의 차이가 크지 않으나 5층의 경우 저항값이 크게 낮아짐을 알 수 있다.

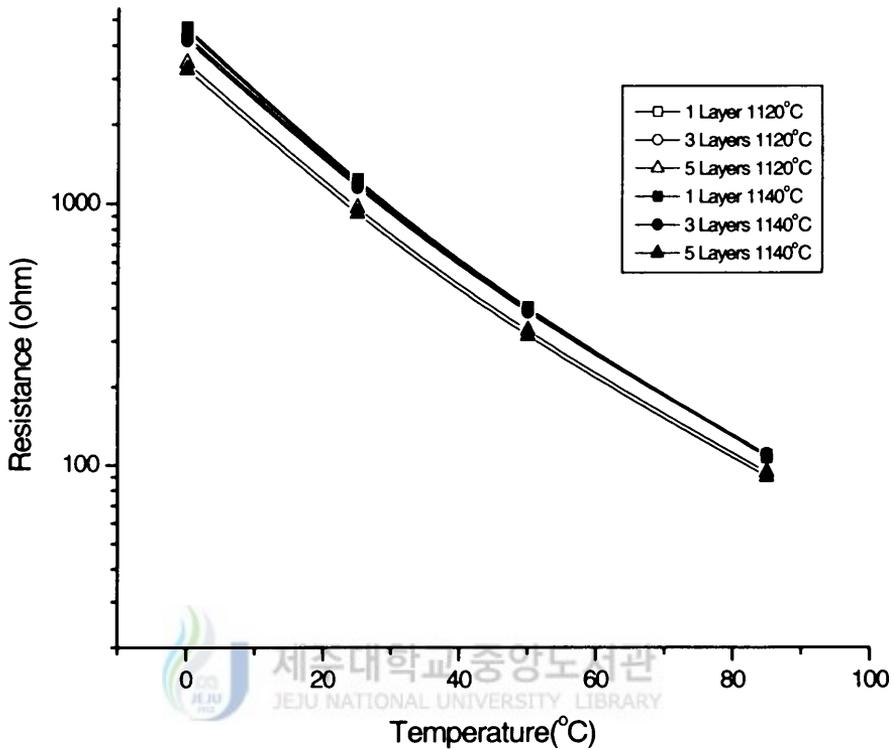


Fig. 11. Resistance of layered type thermistors as a function of temperature.

Fig. 12는 기본 조성물 A와 B를 각각 50wt%로 같게 하고 층수를 달리 하여 1120°C와 1140°C에서 소결시킨 층상형 시편들에 대한 25°C 저항값의 변화를 나타낸 그림이다.

그림에서 보는 바와 같이 층상형 시편의 저항값은 층수가 증가함에 따라 급격히 낮아지고 있으며 1140°C 소결시편이 1120°C 소결시편 보다 더 큰 변화가 나타남을 알 수 있다.

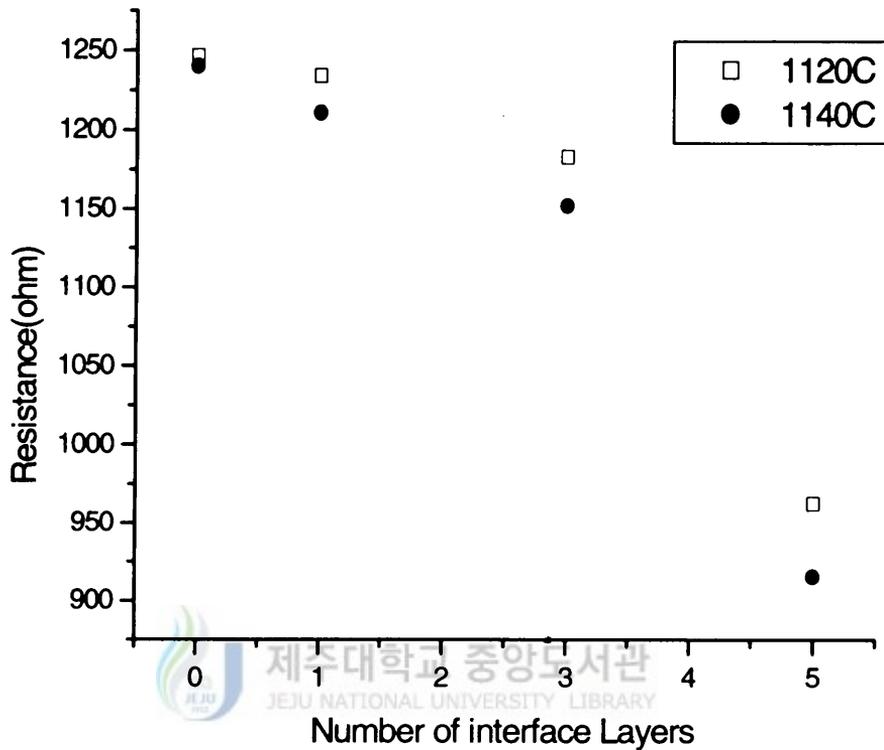


Fig. 12. Resistance of layered thermistors at 25°C as a function of layers with two sintering temperatures.

Fig. 13은 기본 조성물 A와 B를 50wt%로 같게 하고 층수를 달리하여 1120°C와 1140°C에서 소결시킨 층상형 시편들에 대한 B정수의 변화를 나타낸 그림이다.

그림에서 보는 바와 같이 층상형 시편의 B정수는 층수가 증가함에 따라 완만하게 감소함을 알 수 있으며 1140°C 소결시편에서 더 큰 감소변화가 일어남을 알 수 있다.

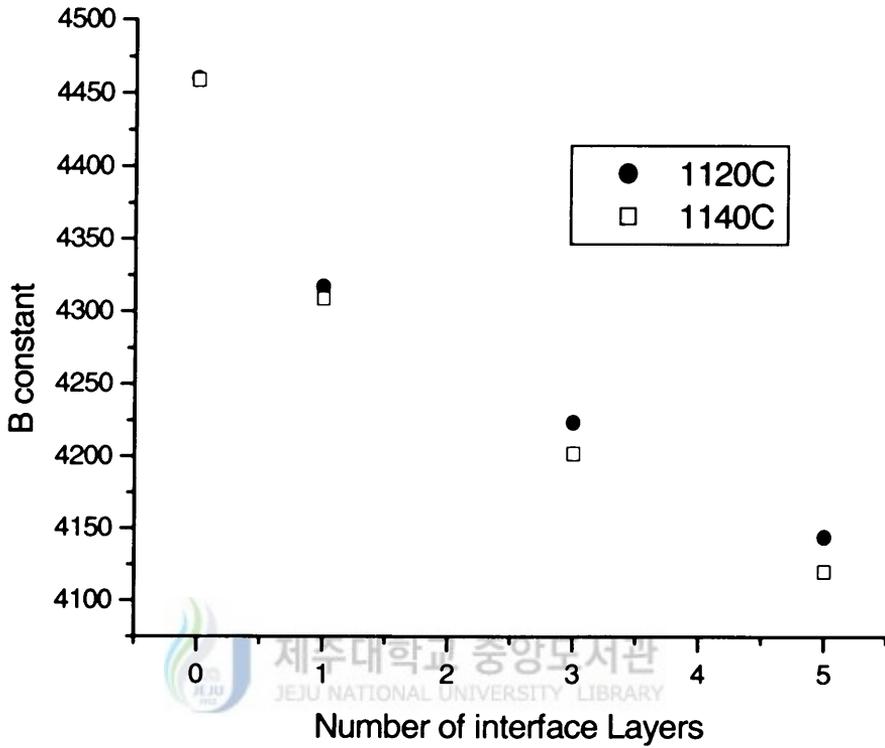


Fig. 13. B constant of layered thermistors at 25°C as a function of layers with two sintering temperatures.

일반적으로 층상에 의한 시편의 저항값은 다음 식과 같이 저항의 직렬 연결에 의한 저항값과 두 조성물 사이의 반응에 의해 형성되는 계면의 저항값으로 나타낼 수 있다.

$$R_T = R_A + R_B + R_I \text{ ----- (30)}$$

여기서 R_T 는 전체저항이고 R_A 와 R_B 는 각각 조성물 A와 B의 저항값이며, R_I 는 반응에 의한 계면의 저항값이다.

한편, R_I 는 계면층의 분율에 의해 영향을 받게 되며 R_A 와 R_B 가 반씩 반응하여 R_I 를 형성하게 되므로 식(30)을 계면층의 분율(x)와 함께 다음 식으로 나타 낼 수 있다.

$$R_T = (0.5 - x/2)R_A + (0.5 - x/2)R_B + xR_I \text{ ---(31)}$$

여기서 R_A 와 R_B 는 층상형 시편의 두께가 혼합형 시편 두께의 2배이므로 저항값을 2배 대입하고 R_I 의 저항값은 기본조성물 A와 B가 각각 50wt%씩 혼합된 시편의 저항값으로 나타낼 수 있고 두께가 2배이므로 1120°C의 792 ohm 및 1140°C의 788.6 ohm을 대입하여 계면층의 분율을 계산하면 Fig. 14에 나타낸 그림과 같다.

그림에서 계면층의 분율은 층수의 역수로 나타내었으며 0인 경우는 층수가 무한대이므로 혼합형 시편을 의미한다. 그림에서 알 수 있듯이 계면층의 수가 3층에서 5층으로 증가할 때 계면층의 효과가 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 조성물 A의 Cu원자와 조성물 B의 Al원자가 상호 확산에 의하여 계면에서 혼합형 시편과 같이 고용체를 형성하기 때문이며 계면층의 수가 증가할수록 층 사이의 간격이 작아지므로 효과가 크게 일어남을 알 수 있다. 즉 층수가 5층인 경우 층 사이의 간격이 1.2mm 정도로 조성물 A와 조성물 B의 양쪽에서 확산이 일어나게 되므로 0.6mm 정도를 확산시키면 혼합형 시편으로 바뀌게 된다. 그러므로 층 사이의 간격과 확산 온도를 적당히 조절하여 계면 효과를 증진시킬 수 있다.

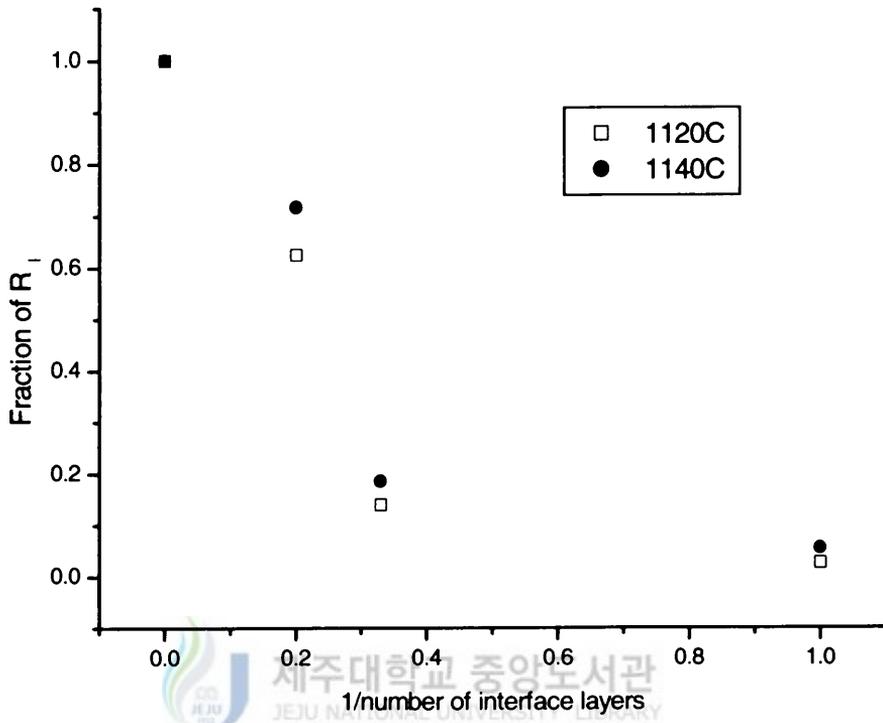


Fig. 14. Fraction of R_I as a function of reciprocal number of interface layers in layered type thermistors.

Fig. 12, Fig. 13 및 Fig. 14를 종합적으로 고찰하면 층상형으로 이루어지는 써미스터는 계면층의 저항을 포함하는 직렬연결방식의 혼합법칙에 의해 그 특성이 변화하며, 계면층의 두께가 증가하여 두 층을 연결하게 되면 급격히 대수함수의 혼합법칙에 의한 특성으로 변화를 일으킨다고 설명할 수 있다. 이러한 계면특성을 이용하여 층상형 써미스터를 제조함으로써 혼합형 써미스터 보다 많은 특성의 변화가 가능한 새로운 써미스터를 개발할 수 있다.

V. 결 론

Mn-Co-O계 NTC 써미스터에서 두가지 조성물이 서로 혼합될 경우와 층상으로 연결될 경우에 대하여 나타나는 저항값과 B정수 특성의 변화를 혼합의 법칙을 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mn-Co-O계 스핀넬구조의 NTC 써미스터에서 CuO와 Al₂O₃를 첨가할 경우 완전한 고용이 이루어지며 치환에 따른 전도전자의 변화에 기인하여 CuO는 저항값 및 B정수의 감소를 Al₂O₃는 저항값과 B정수의 증가를 각각 나타내었다.
2. 혼합형 NTC 써미스터는 대수함수의 혼합법칙에 따라 저항값과 B정수가 변화하며, 격자혼합에 의해 계산값보다 낮은 값을 나타내었다.
3. 층상형 NTC 써미스터는 계면층의 저항을 포함하는 직렬혼합법칙에 의해 저항값이 변화되며 이때 형성되는 계면층의 분율에 의해 크게 의존하는 특성의 변화를 나타내었다. 또한 계면층의 두께가 증가하여 계면층의 분율이 0.5 이상이 되면 혼합형 써미스터의 특성으로 변화를 일으켰다.

참 고 문 헌

- Caffin, J. P. 1987. "Chemical preparation of preparation of NTC Thermistors with low resistivity and high stability", High Tech. Ceramics, ed by P. Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. Amsterdam, Netherlands.
- Csete de Györgyfalva, G. D. C. 1999. "Correlation between Microstructure and Conductance in NTC Thermistors produced from oxide powders," J. of Euro. Ceram. Soc. pp.859~850.
- Fagan, J. G. and Amarakoon, V. R. W. 1993. "Reliability and Reproducibility of ceramic sensors ; part I. NTC Thermistors" Am, Ceram. Soc. Bull. pp.70~79.
- Fritsch, S. 1998. " Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors", Solid State Ionics. pp.229~237.
- Hosseini, M. 2000. "The effect of Cation composition on the electrical properties and aging of Mn-Co-Ni thermistors", Ceram. International, pp.245~249.

Hosseini, M. and Yasaei, B. 1998. "Effect of grain Size and Microstructures on Resistivity of Mn-Co-Ni Thermistor", Ceram. International. pp.543~545.

Kingery, W. D. 1976. Introduction to Ceramics, 947, John Willey and Sons Inc, New York.

Legros, R. Metz, R. and Rousset, A. 1995. " The preparation, Characterization and Electrical Properties of Electroceramics made of Copper - Cobalt Mananite Spinel : $Mn_{2.6-x}Co_{0.4}Cu_xO_4$, $0 \leq x \leq 1$ ", J. of Euro. Ceram. Soc. pp.463~468.

Levin, E. M. 1969. phase Diagrams for Ceramists, vol. II, ed. by the Am. Ceram. Soc. Inc. Ohio. p.22.

Macklen, E. D. 1979. "Thermistors", Electro chemical Pub, Ayr, Scotland.

Meguro. T. 1988. "Sinterability and Complex Impedence properties of Mn-Co-Ni Oxides prepared from Nitrates and Sulfates", 日本 Ceramics 協會學術論文, 96(9), pp.907~913.

Metzmacher, C. MiKKenie, R. and Groen, W. A. 2000. "Indium containing Ceramics with negative temperature Coefficient Characteristics", J. of Euro. Ceram. Soc. pp.997~1002.

박정현, 1990. “세라미스트를 위한 결정화학”, 반도출판사. p.169.

Singh, K. Pandit, N. D. and Mande, C. 1982. “Effect of CuO as an impurity on the electrical properties of NiO-Mn₂O₃ NTC thermistor material”, J. of Mater. Sci. Lett. pp.99~102.

손병기, 1996 “센서공학”, 일진사. p.26.

Verwey, E. J. W. 1950. “Controlled Valency Semiconductor”, Philips Res, Rep. No. 5, pp.173~187.

안순영, 1999. “(1-x)CaMnO₃-xCaTiO₃계 세라믹스의 전기적특성”, 강릉대학교 석사학위논문.

Yokoyama, T. 1988. “Changes in Crystal Structure and Electrical Property of Mn-Co-Ni Oxide for thermister Material in cooling process after Firing”, 日本Ceramics 協會學術論文, 96(10), pp.985~989.

윤기현, 윤상옥, 이형직, 1993. “전자재료 세라믹스” 반도출판사.

윤상옥, 2001. “NTC 써미스터 기술” 한국 쌍신전기주식회사.

윤상옥, 장광현, “써미스터 조성물” 한국특허10-135637호. (1998.01.16).