

NTC 서미스터용 스피넬 페라이트의 特性

논문
11-7-8

Properties of Spinel Ferrites for NTC Thermistor

오영우*, 허정섭*, 김현식*, 이승관*

(Young-Woo Oh, Jung-Sub Heo, Hyun-Sik Kim, Seung-Gwan Lee)

Abstract

$Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ ($x=0.0, 0.025, 0.1, 0.2$) for negative temperature coefficient (NTC) thermistor was prepared by calcination at 800 °C and sintering at from 1100 to 1250 °C with 50 °C intervals. The best linear property was obtained in the Mn-based sample sintered at 1200 °C with $x=0.0$ composition. Temperature coefficient of resistance, α , was -5.6 %/°C in the Mn-based sample, -5.2 %/°C in the MM-based sample, and -1.6 %/°C in the Mg-based sample. Thermistor parameter, B , was in the range of 2665~7780 K. The results show the possibility that Mn-Ni-Co based thermistor could be substituted by the composition used in this study.

Key Words(중요용어) : NTC thermistor(NTC 서미스터), Spinel ferrites(스피넬 페라이트), Temperature coefficient of resistance(저항온도계수), Thermistor parameter B (B 정수)

1. 서 론

산업분야나 생활주거분야에 있어 제품의 품질관리 및 에너지 절약, 안락한 주거환경의 조성 등에서 중요성이 점차 확대됨에 따라 특히 높은 안정성과 생산성을 가지는 서미스터는 전기저항의 온도계수가 금속에 비해 약 10배 높으며, 가공이 용이하여 다양한 형상의 소자로 적용이 가능하다^{1,2)}.

1930년대 후반부터 40년대 초에 걸쳐서 영국과 미국에서 서미스터 재료, 조성의 연구가 진행되었다³⁾. 천이금속인 Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Al 등의 산화물을 원료로 해서 그것들의 산화물 2종 또는 그 이상의 복합산화물 제품을 개발하였으며, 이때 벨 연구소에서 이를 서미스터라 명명하고 상품화한 것이 지금에는 일반적인 명칭이 되었다. 그 후 1950년대에 접어들어 Mn, Ni, Co 산화물의 3성분계, 그 후

에 Fe, Cu 산화물 등을 포함한 재료의 발전과 제조 기술의 비약적인 향상으로 온도센서로도 주목받게 되었다^{4,5)}.

Negative temperature coefficient (NTC) 서미스터의 용도로는 조리 기기, 공조·냉난방기기, 건강·미용기기 등의 가전제품과 사무기기용, 산업용, 의료·계측용, 자동차용 등의 용도로 사용되고 있으며, 현재 온도센서로 가장 많이, 그리고 널리 사용되고 있다. 이러한 NTC 서미스터는 직선성과 감도, 기준온도 등이 문제가 되지만, 값이 싸고 소형이며 최근에는 기술개발의 진보로 극저온, 저온, 고온용의 서미스터들이 개발되어 사용 중에 있으며 응용범위도 폭넓게 확대되고 있다⁶⁻¹⁰⁾.

국내의 NTC 서미스터의 수요는 기기의 컴퓨터화의 확대와 전기, 전자산업의 증가로 최근 급속히 확산되고 있는 추세이지만, 센서제조기술은 선진국의 60% 수준이며, 원료, 소재개발 및 설계기술은 선진국에 비해 저조한 실정이다¹¹⁾.

본 실험은 Johnson 등¹²⁾과 Liu 등¹³⁾이 실험한 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 를 기본조성으로 x 를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 제조공정 및 소결

* : 경남대학교 공대 무기재료공학과
(경남 마산시 합포구 월영동 449, Fax: 0551-48-5033
E-mail : ceramoh@hanma.kyungnam.ac.kr)
1998년 2월 15일 접수, 1998년 5월 14일 심사완료

온도의 변화를 통한 저항-온도의 특성변화와 하소된 두 조성을 1:1 무게비로 혼합, 소결 하여 새로운 조성의 서미스터 개발하고, 상용화되어 있는 二木^{14,15)}의 Mn-Ni-Co계 서미스터와 비교하여 경제성 및 대체 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법 및 장치

주원료는 Fe₂O₃(藥理化學, 98.0 %), MnO(Aldrich, 99.0 %) 및 MgO(Duksan, 98.0 %)를 사용하였고, 기본 조성식은 Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄(이하 Mn계), Mg_{1-x}Fe_{2+x}O₄(이하 Mg계)의 식에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시켰다. 원료의 혼합은 강철 볼로 12 시간 습식 불밀을 한 후, 90 °C로 고정된 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 시료는 전기로로 800 °C에서 2 시간 동안 하소하고, 소결은 디스크형으로 성형한 후 1100~1250 °C 범위에서 2 시간 동안 행하였다. 또한 각각 하소된 Mn계 분말과 Mg계 분말을 중량비 1:1로 혼합(이하 MM계)하고, 1100에서 1300 °C 온도 범위에서 2 시간 동안 소결하였다. 소결체의 양면에 은 페이스트로 전극을 형성하고, 600 °C에서 10분간 열처리한 후 리드선을 부착하여 특성을 측정하였다.

시편의 특성 중 상분석은 Philips 社의 PW 1830 generator, PW 3710 mpd control로 측정조건 CuK α(Ni filter), 35 kV-30 mA, scanning speed 2.4 ° / min으로 20~80 ° (2 θ) 범위로 측정하였고, 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Topcon ABT-32)으로 15 kV의 전압으로 관찰하였으며, 저항-온도 측

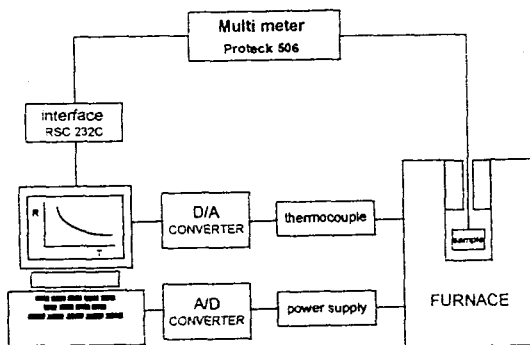


그림 1. 저항-온도의 측정 구성도
Fig. 1. Schematic diagram for resistance-temperature measurement.

정은 칸탈로를 사용하여 상온에서 250 °C까지 변화시키면서 Digital Multimeter(Protek 506)로 저항을 측정한 후, 다음 식으로 비저항을 계산하였다.

$$\rho = R \left(\frac{A}{l} \right)$$

여기서, ρ는 비저항 [Ω · cm], R은 시편의 저항 [Ω], A는 시편의 단면적 [cm²]이고, l은 시편의 두께 [cm]이다. 저항-온도의 측정 구성도를 그림 1에 나타내었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 물성분석

그림 2는 1200 °C에서 2시간 동안 소결한 MM계의 x의 변화량에 따른 X-선 회절 분석 결과로써, x의 양이 0.0, 0.025에서는 모두 스피넬구조를 보이고 있지만, x의 양이 0.1에서는 미량의 Fe₂O₃가 검출되며, 0.2에서는 그 양이 증가됨을 볼 수 있다. 이는 x의 양이 0.1 이상일 때는 Fe의 과잉조성에 의한 Mn, Mg와의 스피넬구조를 이루지 못하는 미반응 Fe₂O₃로 보여진다.

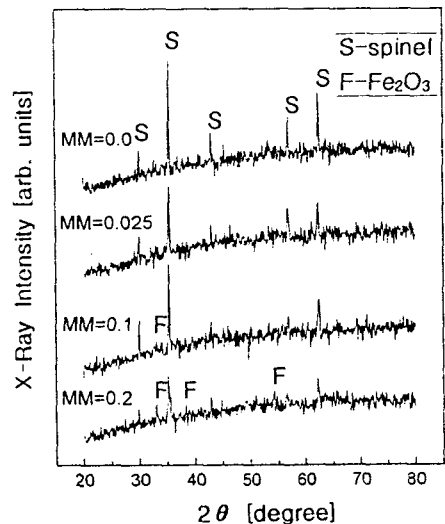


그림 2. 1200 °C에서 2시간 소결한 MM계 시편의 X-선 회절 패턴

Fig. 2. XRD patterns of MM-based samples sintered at 1200 °C for 2 hours.

그림 3은 1100에서 1300 °C까지 소결한 MM계

시편의 밀도를 측정된 결과로서, 대체적으로 소결온도가 증가할수록 소결밀도는 증가함을 보여주고 있으며, $x=0.1$ 이상의 조성일 때 밀도는 높은 경향을 보이고 있다. $x=0.025$ 조성에서 밀도의 감소는 소결속도의 차이에 기인한 파소결과 미소결에 의한 기공의 증가와 불균일 입자성장의 결과로 보여지며,

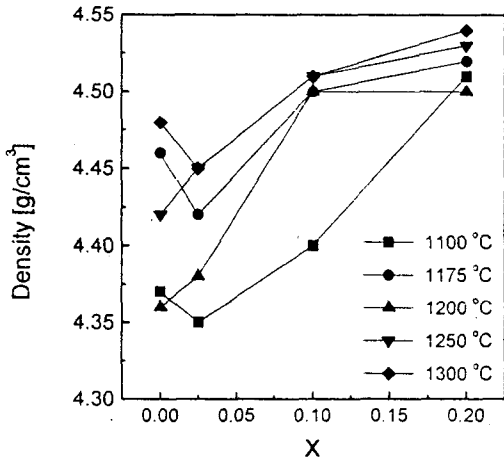


그림 3. MM계 시편의 밀도 변화
Fig. 3. Changes in the density of MM-based samples.

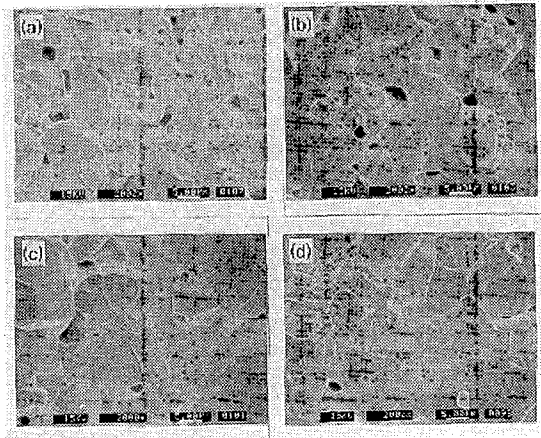


그림 4. 1250 °C에서 소결한 (a) $x=0.0$ (b) $x=0.025$ (c) $x=0.1$ 그리고 (d) $x=0.2$ 의 값을 갖는 MM계 시편의 파단면 사진
Fig. 4. Fractographs of MM-based samples sintered at 1250 °C with (a) $x=0.0$, (b) $x=0.025$, (c) $x=0.1$, and (d) $x=0.2$

$x=0.1$ 이상의 조성에서 밀도의 증가는 미반응 Fe_2O_3 의 산소이온의 공공 농도 증가에 따른 확산에 의한 치밀화와 원자의 화학포텐셜 차이에 따른 물질이동의 증가에 기인한 기공의 감소에 의한 것으로 추정된다¹⁶⁾.

그림 4는 1250 °C에서 소결한 MM계 시편의 파단면 미세구조사진으로, x 가 증가함에 따라 입자 성장이 증가되고, 기공은 점차 감소하여 치밀화가 증가하였음을 보여준다. 이 결과는 밀도의 경향과 일치함을 보여준다.

3-2. 온도-저항 특성

1175 °C에서 소결한 Mn계 시편의 온도 증가에 따른 비저항의 결과를 그림 5에 나타내었다. 온도가 증가할수록 비저항의 값은 큰 폭으로 감소함을 알 수 있고, 25 °C를 기준으로 한 비저항 값은 x 의 양이 증가할수록, Fe_2O_3 의 과잉량이 증가할수록 비저항은 감소함을 알 수 있었다. 서미스터는 비화학양론적인 결정구조, 희석의 원리에 의해 얻어진 결정 그리고 원자가제어형 반도체 결정의 3가지 전도기구가 알려져 있지만, 실제로는 3가지가 조합된 것으로 알려져 있다^{4,5,17)}. 이 경우는 스피넬 구조에서 Mn계는 역(逆)스피넬 구조를 이루는데, A 사면체자리는 격자 간격이 너무 커서 전자가 호핑할 수 없기 때문

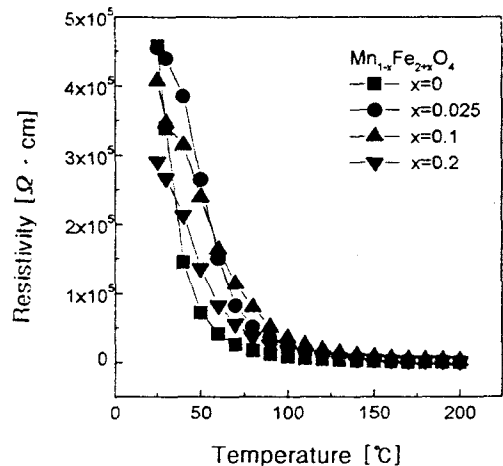


그림 5. 1175 °C에서 소결한 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 시편의 온도에 따른 비저항
Fig. 5. Resistivity of $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ samples sintered at 1175 °C as a function of temperature.

에 B 팔면체자리의 Fe와 Mn 양이온만이 전도에 기여하며, x의 변화량이 증가할수록 Mn 이온은 감소하고, 상대적인 Fe 이온은 증가하므로 원자가 제어 전도기구인 전자 호핑의 확률이 증가되어 저항은 감소하게 될 것으로 생각된다¹⁷⁻²⁰. 25 °C를 기준으로 계산한 비저항을 상용로그로 계산하면, 二木^{14,15}의 Mn-Co-Ni계 실험결과는 3~8 정도의 범주를 나타내었고, 본 조성의 실험 결과는 4.3~6.2 정도의 범주이므로 대체가 가능하리라 사료된다.

그림 6은 1200 °C에서 소결한 Mn계 시편의 온도의 역수에 대한 비저항을 지수함수로 나타낸 것으로 다음 식에서와 같이 비저항은 온도가 증가할수록 지수 함수적으로 감소하며, x=0.0 조성에서 가장 양호한 직선성을 나타내는 전형적인 NTC 서미스터의 온도특성을 보여준다.

$$\rho = \rho_{\infty} \exp \frac{B}{T}$$

여기에서, ρ , ρ_{∞} 는 절대온도 T 및 ∞ 온도에 있어서 비저항, B 는 서미스터 상수로 재료조성, 제조조건에 의해 결정된다.

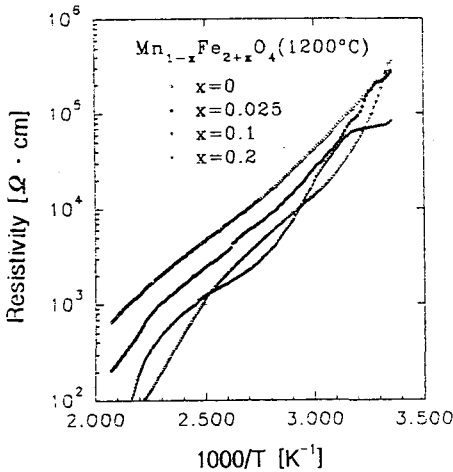


그림 6. 1200 °C에서 소결한 Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄ 시편의 온도의 대한 비저항

Fig. 6. Resistivity of Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄ samples sintered at 1200 °C as a function of temperature.

그림 7은 1200 °C에서 소결한 MM계 시편 중에서 x=0.2인 조성을 100 °C로 고정하여 42 시간 동안 저항변화의 결과를 측정하여 얻은 것으로 저항은 경시

변화없이 오차범위내에 있음을 보여준다.

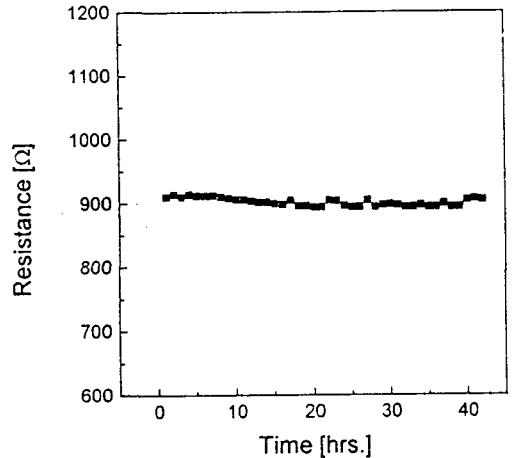


그림 7. MM계 시편의 시간에 따른 저항 변화
Fig. 7. Changes in resistance of MM-based samples as a function of time.

3-3. B 상수와 저항온도계수(α)

B 상수는 온도에 따라 다르기 때문에 아래의 식으로 25와 85 °C를 기준으로 구하였다¹⁷.

$$B = \frac{\ln R_0 - \ln R}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$$

표 1은 Mn계, Mg계 그리고 MM계 시편의 서미스터 상수 B값을 계산한 것이다. Mn계에서는 1150 °C에서 소결한 x=0.1 조성에서 가장 높은 7780 K 값을 나타내었고, 1175 °C에서 소결한 x=0.1 조성에서 가장 낮은 3185 K의 값을 나타내었다. B 상수는 재료조성 및 제조조건에 따라 정해지지만¹⁷, Mn계 조성에서는 대체적으로 소결온도가 증가할수록 감소하다가 1200 °C에서는 증가하는 경향을 보였다. Mg계 시편에서는 1175°C에서 소결한 x=0.2 조성에서 가장 낮은 2665 K 값을 나타내었으며, x의 양이 증가할수록 B 상수는 낮아지는 경향을 보이고 있다. MM계 시편에서는 대략 5040에서 7340 K 범위를 나타내었다. 二木^{14,15}의 Mn-Co-Ni계 조성의 B 상수는 약 2000~7500 K 범위이므로, 본 실험의 조성으로도 대체 가능성이 있으리라 사료된다.

표 1. $B_{25-85\text{℃}}$ 상수

Table 1. Thermistor parameter $B_{25-85\text{℃}}$ K.

samples	x=0.0	x=0.025	x=0.1	x=0.2
Mn-1125 ℃	6965	7582	6750	7060
Mn-1150 ℃	5715	4480	7780	6060
Mn-1175 ℃	6130	4175	3185	4030
Mn-1200 ℃	5180	6085	7400	6600
Mg-1175 ℃	5490	4090	2975	2665
MM-1200 ℃	7105	6695	5040	7340

저항온도계수 α 는 단위온도 근처의 저항 변화율이기 때문에 아래 식을 이용하여 25, 50 및 100 ℃를 기준으로 계산하였다¹⁷⁾.

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \\ &= \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dT} \left\{ R_0 \exp B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right\} \\ &= -\frac{B}{T^2} \end{aligned}$$

그림 8은 1175 ℃로 소결한 Mg계 25, 50, 100 ℃에서의 저항온도계수 그래프이다. 25 ℃일 때 α 는 x=0.2 조성에서 가장 높은 -3.0 %/℃를 나타내었고, 저항온도계수는 소결밀도의 경향과 잘 일치함을 나타내었다. 위의 식에서 α 는 온도가 증가할수

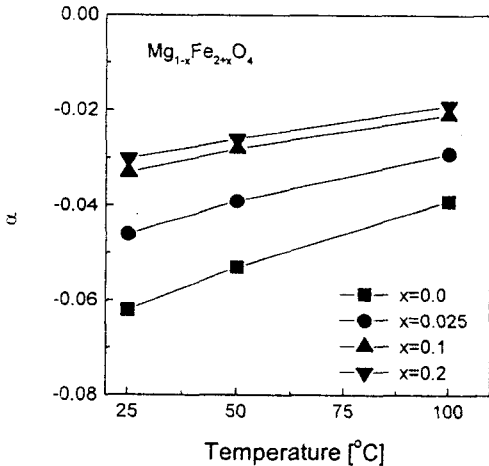


그림 8. 1175 ℃에서 소결한 $Mg_{1-x}Fe_{2x}O_4$ 시편의 온도에 따른 저항온도계수(α)

Fig. 8. Temperature coefficient of resistance(α) of $Mg_{1-x}Fe_{2x}O_4$ samples sintered at 1175 ℃ as a function of temperature.

록 증가하기 때문에 본 실험의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

기본 조성식 $Mn_{1-x}Fe_{2x}O_4$, $Mg_{1-x}Fe_{2x}O_4$ 의 식에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 하소온도를 800 ℃, 소결온도를 1100~1250 ℃로 50 ℃간격으로 변화시켰을 때와 Mn계와 Mg계를 혼합하였을 때, 다음과 같은 시편의 특성을 얻었다.

- 1) 본 조성의 시편은 양호한 NTC 서미스터의 특성을 나타내었으며, 1200 ℃에서 소결한 MM계 x=0.0 조성에서 가장 양호한 직선성을 나타내었다.
- 2) 25 ℃일 때 저항온도계수 α 는 Mn계에서는 -3.6%/℃, MM계에서 -5.7 %/℃, Mg계에서는 -3.0 %/℃일 때 가장 양호하였다.
- 3) 25와 85 ℃를 기준으로 계산한 B 상수는 2665에서 7780 K의 범위를 나타내었다.
- 4) 본 조성의 실험으로 경제적이며, 비교적 간단한 공정으로 Mn-Ni-Co계 서미스터의 대체 재료로서의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 홍병호, 임병국, “센서 일렉트로닉스”, 대광서림, pp.76-104, 1995.
- 2) 윤중락, 이현용, 김두영, 오창섭, “ Bi_2O_3 를 이용한 Mn-Ni-Co 계 서미스터의 자동차 연료 부족 감지용 센서 특성”, 한국전기전자재료학회지, 9권 5호, pp.455-462, 1996.
- 3) Verwey et. al. “Semi-Conductor with large Negative Temperature Coefficient of Resistance.” Philips. Tech. Rev., 9 239, 1947.
- 4) R. C. Buchana, “Ceramics Materials for Electronics”, Marcel Dekker. Inc., New York, pp.291-326, 1986.
- 5) H. Takuoki, K. Takayuki, M. Yoshihiro, “New Thermistor Materials”, National Technical Report, 28(6), pp.1123-1134, 1982.
- 6) 二木久夫, “民生機器用溫度センサ - 民生機器用溫度センサの種類と要求特性”, 電子技術, 21(2), pp.8-14, 1979.
- 7) 官本 守, 玉井 孝, “サーミスタ溫度センサ”, 電子技術, 20(13), pp. 192-196.

- 8) 柳澤弘二 “溫度計測の現状と動向”, *オートメーション*, 24(7), pp.13-15.
- 9) 松岡 道雄, 玉井 孝, “サーミスタ溫度センサとその利用技術”, *自動化技術*, 16(7), pp.65-70, 1984.
- 10) 과학기술처, 표준연구소, “센서개발을 위한 사전 조사 연구”, pp.185-200, KSRI-88-35-IR.
- 11) 吳英齊, “세라믹 온도센서의 국산화 개발현황과 과제”, *월간 세라믹스*, pp.85-89, 1996. 5.
- 12) D. W. Johnson, et. al, “Use of Mn-and Mg-based Ferrites for Negative-Temperature-Coefficient Thermistors”, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 62(5), pp.597-600, 1983.
- 13) X. J. Liu, et. al, “Properties of Mn-based Ferrites for Negative-Temperature-Coefficient Thermistors”, *Ferrites(ICF 6)*, pp.1728-1731, 1992.
- 14) 二木久夫, “サーミスタ材料の研究”, *日立製作所中央研究所創立二十周年記念論文集*, pp.30, 1964.
- 15) 二木久夫, “サーミスタとその応用”, *日刊工業新聞社*, pp.5-11, 1969.
- 16) 강석중, “소결 : 치밀화, 입자성장과 미세조직”, *과학문화사*, pp.159-158, 1997.
- 17) 岡崎 清 編著 : *電子セラミックスの招待*, 森北出版株式會社, pp.99-121, 1986.
- 18) Elwell. D. et al. “Electrical Conduction in Nickel Ferrite”, *Brit. J. Appl. Phys.*, 17 587, 1966.
- 19) S. K. Sarkar, M. L. Sharma, H. L. Bhaskar, K. C. Nagpal, “Preparation, temperature and composition dependence of some physical and electrical properties of mixtures with the NiO-Mn₃O₄ system”, *J. mats. sci.*, 19, pp.545-551, 1984.
- 20) Daniel C. Carter, Thomas O. Mason, “Electrical Properties and Site Distribution of Cation in (Mn_yCo_{1-y})_{0.4}Fe_{2.6}O₄”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(4), pp.213-218, 1988.