

NTC 서미스터용 스피넬 페라이트의 特性

Properties of Spinel Ferrites for NTC Thermistor

이승관* 경남대학교 공과대학 무기재료공학과
허정섭 경남대학교 공과대학 무기재료공학과
김현식 경남대학교 공과대학 무기재료공학과
오영우 경남대학교 공과대학 무기재료공학과
최태현 대구공업전문대학 세라믹공학과

Sung-Kuan Lee Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University
Jung-Sub Heo Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University
Hyun-Sik Kim Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University
Young-Woo Oh Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University
Tae-Hyen Choi Dept. of Ceramics., Taegu Technical College

Abstract

기본 조성식 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (이하 Mn계), $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (이하 Mg계)의 식에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 하소온도 800℃, 소결온도를 1100℃~1250℃로 50℃간격으로 변화 시켰을 때와 Mn계와 Mg계를 1:1로 혼합하였을 때, Fe_2O_3 의 과잉 양이 증가할수록 비저항은 감소하였고, 저항온도계수 α 는 밀도와 비례하는 관계를 나타내었으며, B정수는 4600(K)에서 10500(K)의 범위를 나타내었다. 본 조성의 실험으로써 Mn-Ni-Co계 서미스터의 대체가 가능함을 확인할 수 있었다.

1. 서론

일반적으로 반도체는 온도상승에 따라 전기저항이 감소하지만, 그 중에서 특히 높은 안정성, 생산성 및 저항률, 온도계수를 가지는 서미스터는 전기저항의 온도계수가 금속에 비해 5~10배 높으며, 다양한 형상의 소자로 가공이 용이하다. 1930년 후반부터 40년 초에 걸쳐서 영국과 미국에서 서미스터 재료, 조성의 연구가 진행되었다¹⁾. 천연금속이라고 불리는 Mn, Ni, Co, Fe, Cu, Al 등의 산화물을 원료로 해서 그것들의 산화물 2종 또는 그것 이상의 복합산화물 제품을 개발하였으며, 이때 벨 연구소에서 이를 서미스터라고 명명하고 상품화 한 것이 지금에는 일반적인 명칭이 되었다. 그 후 1950년대에 접어들어 Mn, Ni, Co 산화물의 3성분계, 그 후에 Fe, Cu 산화물 등을 포함한 재료의 발전과 제조기술의 비약적인 향상으로 온도 센서로도 주목 받게 되었다^{2,3)}. NTC 서미스터는 주로 온도감지, 온도보상, 액위·풍속·진공검출, 돌입전류방지, 지연소자 등으로 사용되고 있으며, 현재 온도센서로 가장 많이, 그리고 널리 사용되고 있으며 값이 싸고 소형이지만 직선성, 감도, 기준 온도등이 문제가 된다. 이런 온도센서의 용도로는 조리기기, 공조·냉난방기, 건강·미용기 등의 가전제품과 사무기기용, 산업용, 의료·계측용, 자동차용 등의 용도로 사용되고 있다.

최근에는 기술개발의 진보로 극저온, 저온, 고온용의 서미스터들이 개발되어 사용 중에 있으며 응용범위도 폭넓게 확대되고 있다⁴⁾.

따라서, 본 논문은 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$, $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 를 기본

조성으로 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 소결온도의 변화를 통한 저항-온도 특성변화와 하소된 두 조성율 1:1 무계비로 혼합, 소결하여 기존의 Mn-Ni-Co계 서미스터 보다 경제성이 좋은 서미스터의 개발 및 대체 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2-1 시편제조

주원료는 MnO(Aldrich, 99.0%), MgO(Duksan, 98.0%) 및 Fe_2O_3 (藥理化學(日本), 98.0%)를 사용하였고, 기본 조성식은 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (이하 Mn계), $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (이하 Mg계)의 식에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시켰다. 원료의 혼합은 강철볼로 12시간 습식 볼밀을 한 후, 90℃로 고정된 건조로에서 항량이 될 때까지 건조시켰다. 건조된 시료는 전기로에서 하소온도는 800℃에서 2시간, 소결온도는 1100℃~1250℃까지 25℃ 간격으로 2시간 열처리하였다. 또한, 각각 하소된 Mn계 분말과 Mg계 분말을 1:1 무계비로 혼합하고, 위와 같은 온도에서 소결하였다. 실험의 전체적인 공정은 그림 1에 나타내었다.

2-2 특성평가

시료의 특성 중 상분석은 XRD(Philips 社)로 측정조건 $CuK\alpha$ (Ni 필터), 35kV-30mA, 주사속도 2.4°/min으로 20°~80°(2 θ) 범위로 측정하였다. 미세구조 관찰은 주사전자현미경(SEM)으로 15kV의 전압으로 관찰하였

다. 저항-온도의 측정은 칸탈로에서 온도를 변화시키며 이단자법으로 측정하였다.

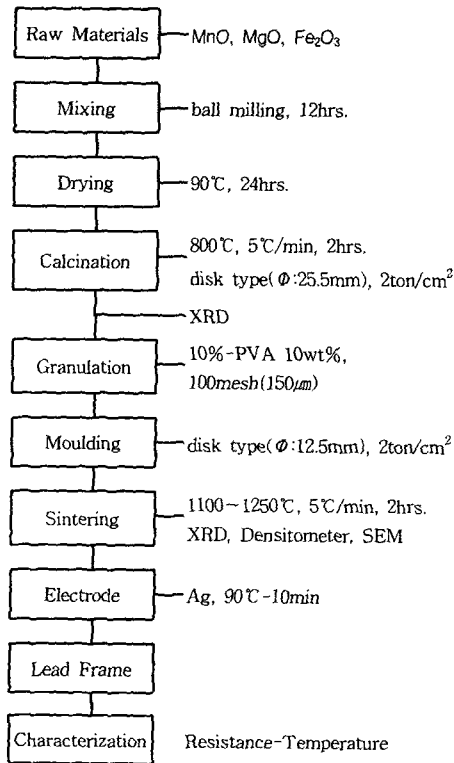


그림 1 실험 공정도

Fig. 1 Flow Chart of Experimental Procedure

3 결과 및 고찰

3-1 상분석

그림 2는 1200°C에서 2시간 소결한 MnMg계의 x의 변화량에 대한 XRD 결과로써, x의 양이 0.1 이상에서는 미반응의 Fe₂O₃가 검출됨을 알 수 있다. 이것은 x의 양이 0.1 이상에서 Fe의 과잉조성에 의한 재산화 결과로 여겨진다.

3-2 미세구조분석

그림 3은 1200°C로 소결한 Mn계 시편의 미세구조사진으로 x가 증가함에 따라 소결이 촉진됨을 알 수 있다.

3-3 밀도분석

1200°C에서 소결한 시편의 x의 변화에 의한 소결밀도를 측정된 결과는 그림 4에 나타내었다.

Mn계의 조성에서는 소결밀도의 변화는 거의 없지만, x의 양이 증가할수록 밀도는 다소 감소하다가 x=0.2에

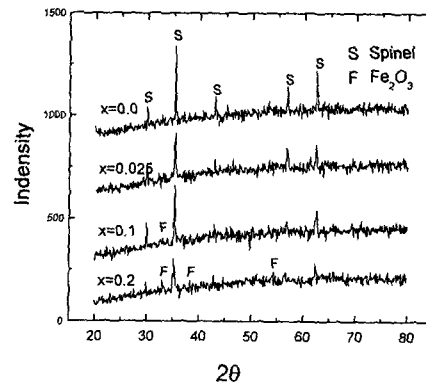


그림 2 1200°C에서 소결한 (Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2-x}O₄ 시편의 XRD 결과

Fig. 2 XRD patterns of (Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2-x}O₄ samples Sintered at 1200°C

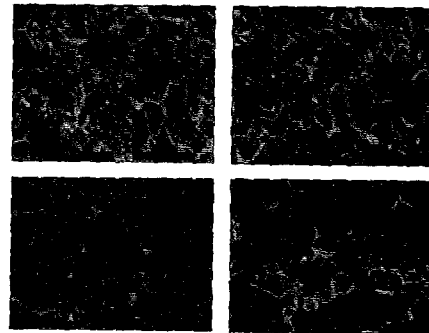


그림 3 1200°C에서 소결한 (A) 0.0 (B) 0.025 (C) 0.1 그리고 (D) 0.2의 x값을 갖는 Mn_{1-x}Fe_{2-x}O₄시편의 파단면 사진

Fig. 3 Fractographs of Mn_{1-x}Fe_{2-x}O₄ samples sintered at 1200°C with (A) 0.0 (B) 0.025 (C) 0.1 and (D) 0.2

서 증가를 가져왔고, (Mn_{1-x}Mg_{1-x})Fe_{2-x}O₄(이하 MnMg계)의 조성에서는 x의 양이 증가할수록 밀도는 증가하지만 x=0.2에서는 떨어짐을 알 수 있다. 이것은 그림 3의 미세구조와 잘 일치함을 보이고 있다.

3-4 온도-저항 특성

1200°C에서 소결한 Mn계와 MnMg계 시편의 비저항(Ω·cm) - 온도(°C)의 그래프를 각각 그림 5, 그림 6에 나타내었다. 비저항은 온도가 증가함에 따라 감소하며, 전형적인 NTC 특성을 나타내고 있다. 그림 5에서 비저항은 x의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 그림 6에서도 x=0.025를 제외하면 감소하는 경향을 나타내고 있다.

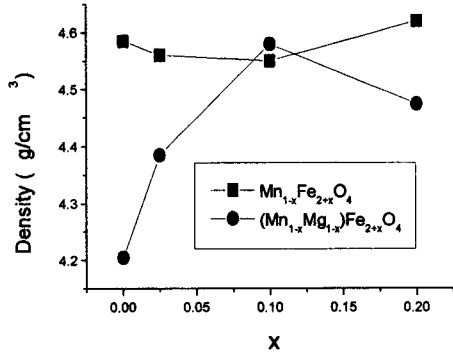


그림 4 1200°C에서 소결한 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 와 $(Mn_{1-x}Mg_x)Fe_{2+x}O_4$ 시편의 밀도

Fig. 4 Change in the density of $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ and $(Mn_{1-x}Mg_x)Fe_{2+x}O_4$ samples sintered at 1200°C

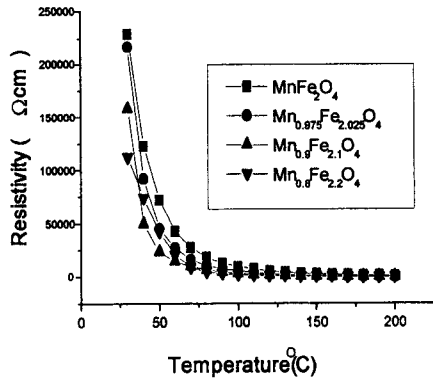


그림 5 온도의 변화에 따른 $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 시편의 비저항 변화

Fig. 5 Resistivity of $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ samples as a function of temperature.

그림 7에서 보듯이 Fe_2O_3 의 양이 과량으로 증가할수록, 비저항은 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 스피넬구조에서 A 사면체자리는 격자 간격이 너무 커서 전자가 호핑 할 수 없기 때문에 B 팔면체자리의 Fe와 Mn 양이온만이 전도에 기여하기 때문이다. x의 변화량이 증가할수록 Mn 이온은 감소하지만, Fe 이온은 증가하므로, 2가와 3가의 이온사이에서 전자 수수로 인한 전기전도도는 증가되어 저항은 감소하게 될 것으로 생각된다.⁵⁻⁷⁾

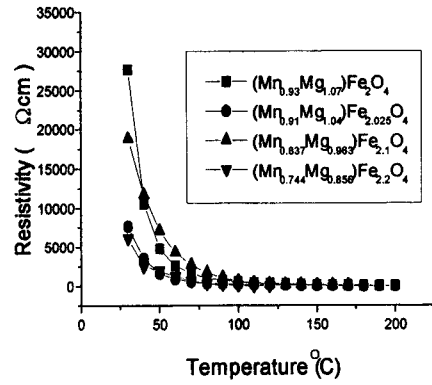


그림 6 온도의 변화에 따른 $(Mn_{1-x}Mg_x)Fe_{2+x}O_4$ 시편의 비저항 변화

Fig. 6 Resistivity of $(Mn_{1-x}Mg_x)Fe_{2+x}O_4$ samples as a function of temperature.

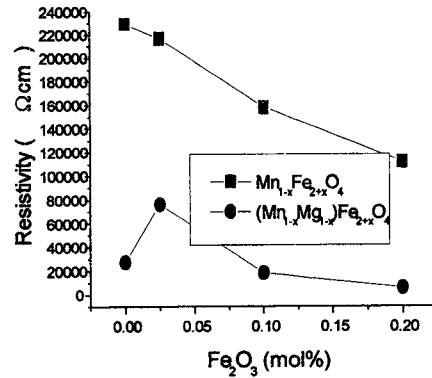


그림 7 Fe_2O_3 과잉 첨가량에 따른 비저항의 변화

Fig. 7 Change of resistivity with a change in the amount of Fe_2O_3 (mol%) in the samples.

3-5 B정수와 저항온도계수(α)

저항온도계수 α 는 단위온도 근처의 저항변화율이기 때문에 아래식을 이용하여 25°C, 50°C 그리고 100°C를 기준으로 계산하여 그림 8에 나타내었다⁸⁾.

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

저항온도계수 α 는 x=0.2에서 가장 높았는데, 이것은 그림 2의 결과와 같이 밀도가 높을수록, 온도가 높을수록

특 높은 경향을 보이고 있다.

B 상수는 온도에 따라 다르기 때문에 아래의 식으로 25℃와 50℃를 기준으로 구하였다⁸⁾.

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

저항온도계수와 B 상수의 관계를 그림 9에 나타내었는데 이론치와 잘 일치하는 경향을 보이고 있다.

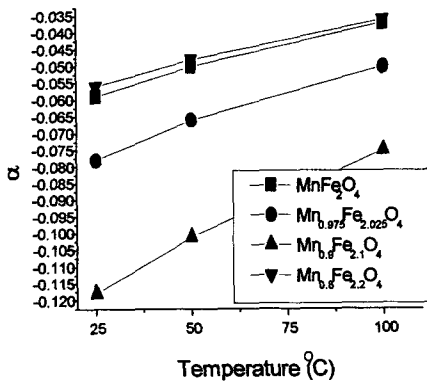


그림 8 Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄ 시편에서의 저항온도계수(α)

Fig. 8 Temperature Coefficient of Resistance(α) of Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄ samples.

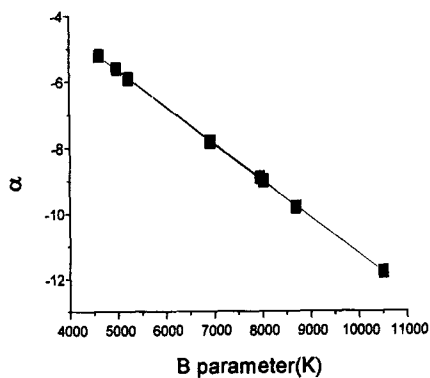


그림 9 저항온도계수 α와 B상수

Fig. 9 Temperature Coefficient of Resistance(α) with B parameter.

기본 조성식 Mn_{1-x}Fe_{2+x}O₄, Mg_{1-x}Fe_{2+x}O₄의 식에서 x를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 하소온도 800℃, 소결온도를 1100℃~1250℃로 50℃간격으로 변화 시켰을 때와 Mn 계와 Mg 계를 혼합 하였을 때의 결과는 다음과 같다.

- 1) Mn계가 MnMg계보다 상온에서 약 10~20배 정도의 높은 비저항을 나타내었다.
- 2) 저항온도계수 α는 MnMg계에서 x=0.1에서, Mn계에서는 x=0.2 일 때 가장 양호하였으며, 밀도의 증가와 관계가 높았다.
- 3) 저항온도계수 α와 B 상수의 관계에서 직선성으로 양호하였으며, 25℃에서 가장 높은 B 상수는 Mn계의 x=0.1일 때 10500K이었고, -11.8%의 저항온도계수를 나타내었다.
- 4) 본 조성의 실험으로 경제적이며, 비교적 간단한 공정으로 Mn-Ni-Co계 서미스터의 대체 재료로써 가능성을 확인하였다.

참고문헌

- 1) Verwey et. al. "Semi-Conductor with large Negative Temperature Coefficient of Resistor." Philips. Tech. Rev. 9 239(1947)
- 2) R. C. Buchana, "Ceramics Materials for Electronics", Marcel Dekker. Inc., New York, pp. 291-326, 1986
- 3) H. Takuoki, K. Takayuki, M. Yoshihiro, "New Thermistor Materials", National Technical Report. 28(6), pp.1123-1134, 1982
- 4) 二木久夫 "民生機器用溫度センサ", 電子技術 21(2), pp.8-14
- 5) Jonker G. H. "Analysis of the Semiconducting Properties of Cobalt Ferrite", J. Phys. Chem. Solid. 9 165(1965)
- 6) Elwell D. et al. "Electrical Conduction in Nickel Ferrite", Brit. J. Appl. Phys. 17 587(1966)
- 7) 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
- 8) 岡崎 清 編著 : 電子セラミックスの招待, 森北出版株式会社 (1986)