

## 산화물계 NTC 서미스터의 특성

이승관<sup>\*</sup>, 이해연<sup>\*</sup>, 이선학<sup>\*</sup>, 허정섭<sup>\*</sup>, 김현식<sup>\*\*</sup>, 오영우<sup>\*\*</sup>  
 경남대학교 공과대학 신소재공학부<sup>\*</sup>, 한국전기연구소 전기재료연구부<sup>\*\*</sup>

### Properties of Oxide Systems for NTC Thermistors

Sung-Kwan Lee<sup>\*</sup>, Hae-Yon Lee<sup>\*</sup>, Seon-Hag Lee<sup>\*</sup>, Jeong-Seob Her<sup>\*</sup>, Hyun-Sik Kim<sup>\*\*</sup>, Young-Woo Oh<sup>\*\*</sup>  
 Division of Advanced Materials Eng., Kyungnam University<sup>\*</sup>, Division of Electrical Materials, KERI<sup>\*\*</sup>

**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 were prepared by calcining at 800 °C and sintering 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,  $\alpha$ , was -3.0 %/°C in the Mg-based sample at 25°C. Thermistor parameter,  $B$ , was in the range of 2500 [K]~7400 [K]. The results show the possibility that Mn-Ni-Co based thermistor could be substituted by the composition used in this study.

### 1. 서 론

조리 기기, 공조·냉난방 기기, 건강·미용 기기 등의 가전제품과 사무 기기용, 산업용, 의료·계측용, 자동차용 등의 용도로 사용되고 있는 NTC(Negative temperature coefficient) 서미스터는 현재 온도센서로 가장 많이, 그리고 널리 사용되고 있다. 이런 서미스터는 값이 싸고 소형이며, 최근에는 기술개발의 진보로 극저온, 저온, 고온용의 서미스터들이 개발되어 사용 중에 있으며 응용범위도 폭넓게 확대되고 있다.<sup>1,2)</sup>

국내의 NTC 서미스터의 수요는 기기의 컴퓨터화 및 전기, 전자산업의 증가로 최근 급속히 확산되고 있는 추세이지만, 센서 제조기술, 원료, 소재개발 및 설계기술은 선진국에 비해 저조한 실정이다.<sup>3)</sup>

본 연구는 전기·전자 산업의 발전으로 그 수요가 급격히 증가되는 NTC 서미스터를 기존의 대표적인 Mn-Ni-Co 계의 대체재로 산화물계 스피넬 페라이트를 제조하고자 하였다.  $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ ,  $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ 를 기본조성으로  $x$ 를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시키고, 제조공정 및 소결온도의 변화를 통한 저항-온도의 특성변화를 상용화되어 있는 二木<sup>4,5)</sup>의 Mn-Ni-Co계 서미스터와 비교하여 경제성 및 대체 가능성을 검토하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 시편제조 및 특성 평가

주원료는  $Fe_2O_3$ (藥理化學, 98.0%),  $MnO$ (Aldrich, 99.0%) 및  $MgO$ (Duksan, 98.0%)를 사용하였고, 기본 조성식은  $Mn_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (Mn계),  $Mg_{1-x}Fe_{2+x}O_4$ (Mg계)의 식에서  $x$ 를 0.0, 0.025, 0.1, 0.2로 변화시켰다. 원료의 혼합은 강철 볼로 12 시간 습식 볼밀링 한 후, 90 °C로 고경된 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(MM계)하고, 같은 조건으로 2 시간 동안 소결하였다. 소결체의 양면에는 은 페이스트로 전극을 형성하고, 600 °C에서 10분간 열처리한 후 리드선을 부착하여 특성을 측정하였다.

시편의 특성 중 상분석은 XRD(Philips 社)로 측정하였고, 미세구조는 주사전자현미경(SEM, Topcon)으로 관찰하였으며, 저항-온도 측정은 전기로를 사용하여 상온에서 250 °C까지 온도를 증가시키면서 Digital Multimeter(Protek 506)로 저항을 측정한 후, 비저항을 계산하였다. 저항-온도의 측정 구성도를 그림 1에 나타내었다.

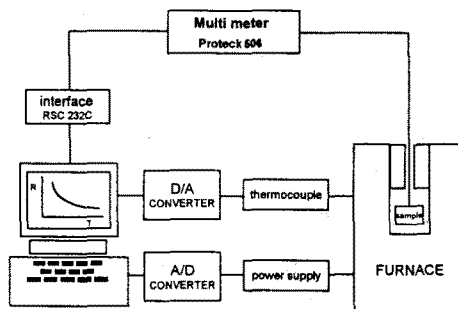


그림 1 저항-온도의 측정 구성도  
 Fig. 1. Schematic diagram for resistance-temperature measurement.

#### 2.2 상 및 미세구조 분석

그림 2는 1200 °C에서 2시간 동안 소결한 MM계의 x의 변화량에 따른 X-선 회절 분석 결과로서, x의 양이 0.0, 0.025에서는 모두 스피넬구조를 보이고 있지만, x의 양이 0.1에서는 미량의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 보여진다.

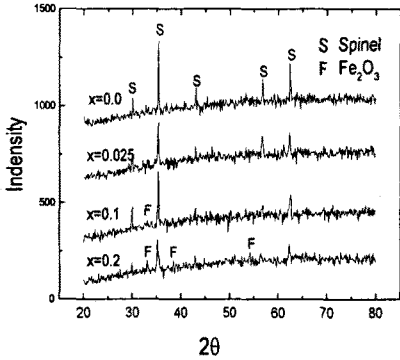


그림 2. 1200 °C에서 2시간 소결한 MM계 시편의 X-선 회절 패턴  
Fig. 2. XRD patterns of MM-based samples sintered at 1200 °C for 2 hours.

그림 3은 1250 °C에서 소결한 MM계 시편의 파단면 미세구조사진으로, x가 증가함에 따라 입자 성장이 증가되고, 기공은 점차 감소하여 치밀화가 증가하였음을 보여준다.

각 조성에서 소결밀도를 측정한 결과, 소결온도가 증가할수록 치밀화로 인하여 소결밀도는 증가하였으며, x=0.1 이상의 조성일 때 밀도는 높은 경향을 보였다. x=0.025 조성에서 밀도의 감소는 소결속도의 차이에 기인한 과소결과 미소결에 의한 기공의 증가와 불균일 입자성장의 결과로 보여지며, x=0.1 이상의 조성에서 밀도의 증가는 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산소이온의 공공 농도 증가에 따른 확산에 의한 치밀화와 원자의 화학포텐셜 차이에 따른 물질이동의 증가에 기인한 기공의 감소에 의한 것으로 추정된다.

### 2.3 저항-온도 특성

1150°C에서 소결한 Mn계 시편의 비저항(Ω·cm) - 온도(°C)의 그래프를 그림 4에 나타내었다. 비저항은 온도가 증가함에 따라 선형적으로 감소하는 전형적인 NTC 특성을 나타내고 있다. 그림에서 비저항은 x의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다.

그림 5는 1200 °C에서 소결한 MM계 시편 중에서 x=0.2인 조성을 100 °C로 고정하여 42 시간 동안 저항변화의 결과를 측정한 것으로 저항은 경시변화없이 오차범위내에 있음을 보여준다.

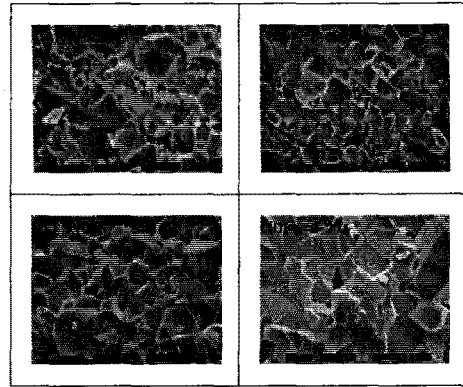


그림 3. 1250 °C에서 소결한 (a) x=0.0 (b) x=0.025 (c) x=0.1 그리고 (d) x=0.2의 값을 갖는 MM계 시편의 파단면 사진  
Fig. 3. Fractographs of MM-based samples sintered at 1250 °C with (a) x=0.0, (b) x=0.025, (c) x=0.1, and (d) x=0.2

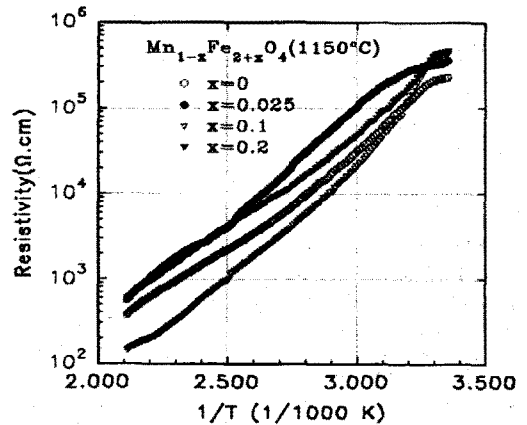


그림 4 온도의 변화에 따른 Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 시편의 비저항 변화  
Fig. 4 Resistivity of Mn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> samples as a function of temperature.

### 2.4 B 상수와 저항온도계수(α)

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

$$B = \frac{\ln K_0 - \ln K}{\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)}$$

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 나타

내었고, 1175 °C에서 소결한  $x=0.1$  조성에서 가장 낮은 3185 K의 값을 나타내었다. B 상수는 재료조성 및 제조조건에 따라 경해지지만, 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<sup>4,5)</sup>의 Mn-Co-Ni계 조성의 B 상수는 약 1000~7500 [K] 범위이므로, 본 실험의 조성으로도 대체 가능성이 있으리라 사료된다.

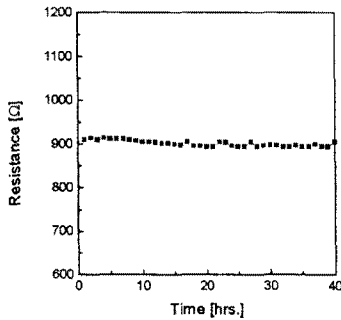


그림 5. MM계 시편의 시간에 따른 저항 변화  
Fig. 5. Changes in resistance of MM-based samples as a function of time.

표 1.  $B_{25-85^{\circ}\text{C}}$  상수  
Table 1 Thermistor parameter  $B_{25-85^{\circ}\text{C}}$  K.

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

저항온도계수  $\alpha$ 는 단위온도 근처의 저항 변화율이기 때문에 아래 식을 이용하여 25, 50 및 100 °C를 기준으로 계산하였다.

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

그림 6은 1175 °C로 소결한 Mg계의 25, 50, 100 °C에서의 저항온도계수 그래프이다. 25 °C일 때  $x=0.2$  조성에서 가장 높은 -3.0 %/°C를 나타내었고,

저항온도계수는 소결밀도의 경향과 잘 일치함을 나타내었다. 위의 식에서  $\alpha$ 는 온도가 증가할수록 증가하기 때문에 본 실험의 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

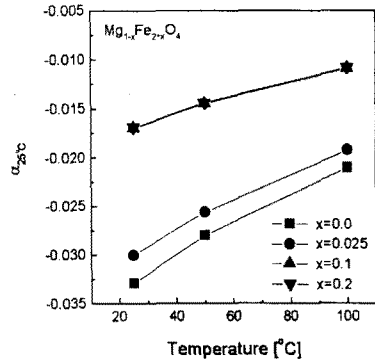


그림 6. 1175 °C에서 소결한  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  시편의 온도에 따른 저항온도계수( $\alpha$ )  
Fig. 6. Temperature coefficient of resistance( $\alpha$ ) of  $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  samples sintered at 1175°C as a function of temperature.

### 3. 결 론

- 본 실험의 결과로 다음과 같은 결론을 얻었다.
- 1) 본 조성의 시편은 양호한 NTC 서미스터의 특성을 나타내었으며, 1200 °C에서 소결한 MM계  $x=0.0$  조성에서 가장 양호한 직선성을 나타내었다.
  - 2) 25 °C일 때 저항온도계수  $\alpha$ 는 Mg계에서 가장 양호한 -3.0 %/°C를 나타내었다.
  - 3) 25와 85 °C를 기준으로 계산한 B 상수는 2500에서 7400 [K]의 범위를 나타내었다.
  - 4) 본 조성의 실험으로 경제적이며, 비교적 간단한 공정으로 산화물계 spinel ferrite가 Mn-Ni-Co계 서미스터의 대체 재료로서의 가능성이 있음을 확인할 수 있었다.

### (참 고 문 헌)

- [1] 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.
- [2] 官本 守, 玉井 孝, “サ-ミスタ溫度センサ”, 電子技術, 20(13), pp. 192-196.
- [3] 吳英齊, “세라믹 온도센서의 국산화 개발현황과 과제”, 월간 세라믹스, pp.85-89, 1996. 5.
- [4] 二木久夫, “サ-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.
- [5] 二木久夫, “サ-ミスタとその応用”, 日刊工業新聞社, pp.5-11, 1969.