

Effect of heat treatment and sintered microstructure on electrical properties of Mn-Co-Ni oxide NTC thermistor for fuel level sensor

Eunsang Na, Ungyu Paik[†] and Sung-Churl Choi

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received February 14, 2003)

(Accepted March 10, 2003)

Abstract The correlation between heat treatment condition and electrical properties of the Mn-Co-Ni oxide NTC thermistor for fuel level sensor was investigated by the X-ray diffractometry, density measurement, and electrical properties measurement such as resistivity, B constant, and thermal dissipation constant. It was shown that the heat treatment of NTC thermistor was responsible for sinterability of Mn-Co-Ni oxide. The highest density of 5.10 g/cm^3 was obtained at 1250°C , 2 hours, at which the densification was almost completed. This is also manifested from the microstructural observation. It is found that the electrical resistivity and B constant are increased at the elevated sintering temperatures. The NTC specimens prepared in this study showed the conventional decrease of resistance with the measured temperature and the linear behavior of output voltage with fuel levels. Therefore, the electrical properties of thermistor were closely correlated with sintering condition, and the Mn-Co-Ni oxide thermistor prepared in this study has a great possibility enough to apply for an automobile fuel level sensor.

Key words NTC, Thermistor, Fuel level sensor, B constant, Resistivity

연료액위센서용 Mn-Co-Ni 산화물계 서미스터의 전기적 특성에 미치는 열처리 및 소결미세구조에 관한 연구

나은상, 백운규[†], 최성철

한양대학교 세라믹공학과, 서울, 133-791

(2003년 2월 14일 접수)

(2003년 3월 10일 심사완료)

요약 본 연구에서는, Mn-Co-Ni 산화물계 NTC 써미스터의 열처리 조건에 따른 전기적 특성간의 상호관계에 대하여 고찰하였으며, 이를 위해 XRD, 소결체 밀도측정 및 B정수, 저항, 열방산정수 등의 전기적 특성치를 조사하였다. NTC 써미스터의 열처리 과정은 Mn-Co-Ni 산화물 시험편의 소결특성에 큰 영향을 미치고있었으며, 본 연구의 조성하에서는 1250°C , 2시간 동안 열처리한 경우 가장 높은 밀도치를 얻을 수 있었다. 이 조건하에서 미세구조 관찰결과 치밀화과정이 거의 완전하게 이뤄짐을 확인하였다. 제조된 NTC 써미스터는 소결 온도가 상승함에 따라 저항값 및 B 정수값이 커지는 것을 확인하였으며, 연료 액위의 변화에 따른 출력전압의 거동을 측정할 결과 선형 감소 거동을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제조된 Mn-Co-Ni 산화물계 NTC 써미스터의 전기적 특성은 열처리 조건과 밀접한 연관성이 존재하는 것으로 사료되며, 향후 자동차용 연료액위센서로의 응용성이 가능할 것으로 기대된다.

1. 서론

온도가 증가함에 따라 전기 저항이 감소하는 부온도계수형(negative temperature coefficient, NTC) 서미스터는 주로 Mn, Ni, Co, Fe, Cu 등의 전이 금속의 산화물이

다. NTC 서미스터는 최근 가전제품, 자동차 및 OA 관련 기기 등의 온도 센서나 다른 전자소자의 온도 보상용으로 이용되며, 고 안정성, 고 정밀도, 넓은 온도 범위, 고 신뢰성화 및 저항 온도 특성의 선형성이 요구되고 있다. 특히, 자동차 응용의 경우 경량화 및 전자화의 추세에 따라 서미스터가 자동차 부품기능소자로서의 채용이 증가하고 그 예로서 온풍기 및 에어컨 온도센서, 연료액위센서, 엔진의 냉각수를 감지하는 온도 센서 등으로 사용되고 있다. 이러한 NTC 서미스터는 1946년 미국의 Bell

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-2290-0505

Fax: +82-2-2281-0502

E-mail: upaik@hanyang.ac.kr

연구소에서 Mn, Ni 산화물계의 복합 소결체가 개발되어 실용화되기 시작하였으며, 1950년대에 접어들어 Mn, Co, Ni 산화물의 3 성분계, 그후에 Fe, Cu 산화물 등을 포함한 재료의 발전과 제조 기술의 비약적인 향상으로 온도 센서로도 주목을 받게 되었다[1, 2].

Mn-Ni-Co계 산화물은 스피넬 구조로서 전기적 특성은 조성비, 소성 방법, 열처리 조건에 주로 의존하며, 조성비에 따라 비저항과 B 정수의 광범위한 재료를 얻을 수 있다. 그러나 재료의 안정성, 소결성과 특성의 분포, 재료간의 열팽창률 차이 등의 이유로 조성의 선택이 제한을 받고 있다. 이에 따라 많은 연구가 결정상, 양이온 분포, 세타믹의 미세구조와 전기적 특성과의 연관성에 대하여 진행되고 있다[3].

일반적으로 자동차용 센서로서 널리 응용되는 Mn-Ni-Co계 산화물 서미스터는 공기중에 노출시 초기에는 저항치가 높고 흐르는 전류가 작아 자기발열을 할 수 없지만, 시간이 지남에 따라 주열효과에 따른 온도 상승을 동반하면서 저항치가 낮아진다. 또한 유체중에 있을 경우어는 공기 중보다 연료 내에서의 열방산 정수(thermal dissipation constant, TDC)가 크기 때문에 시간이 지나더라도 온도가 상승되지 않고 결국 전류가 흐르지 않는 원리를 이용하고 있다. 따라서 이러한 원리를 응용한 NTC 써미스터 센서로 이용되기 위해서는 공기중과 유체에서의 열방산 정수의 차이가 가능한 커야하며, 소자 발열에 견딜 수 있는 신뢰성 높은 소결체의 제작이 요구된다.

따라서 본 연구에서는 위와 같은 조건을 고려하여 B 특성 및 열방산 정수(TDC, δ) 차이를 갖는 Mn-Ni-Co 산화물계 서미스터의 조성을 예비 실험을 통하여 결정하였으며, 소결 온도 변화에 따른 미세구조 발현과 전기적 특성간의 상호작용에 관하여 고찰하였으며, 자동차 연료 레벨센서로의 적용 가능성에 관한 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Mn_3O_4 , Co_3O_4 , NiO, Fe_2O_3 (Purity 99.9%, High Purity Chemicals Co., Ltd., Japan)을 출발 물질로 하였으며 조성은 연료 센서로서 응용이 가능한 영역인 Mn 10%, Ni 25%, Co 60% 내외의 기본 조성에 미량의 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 을 첨가하였다. 우선 원료를 조성에 맞게 평량한 후 지르코니아 불, 에틸 알코올과 함께 12시간 볼밀로 분쇄 및 혼합하였고, 이것을 열판에서 stirring 방법에 의하여 예비 건조 후 $100^\circ C$ 에서 24시간 유지하여 충분히 건조시켰다. 이 분말을 $800^\circ C$ 에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말을 유발(agate mortar)에서 재분쇄 후 5 wt% PVA 바인더와 혼합하여 과립(granule)화 한

후 $1,000 \text{ kg/cm}^2$ 의 압력 하에서 지름 12 mm, 두께는 1.0~1.2 mm 크기로 성형하였다.

성형체는 $300^\circ C$ 에서 2시간 유지하여 탈지하였으며, 공기분위기에서 각각 $1,150$, $1,200$, $1,250$, $1,300^\circ C$ 에서 2시간 동안 소결하였다. 이때 승온 및 강온 속도는 $300^\circ C/hr$ 이었다. 소결한 시편을 #800, #1,000, #1,200 SiC 연마지에 차례로 연마하고 diamond compound($2 \mu m$)로서 최종 연마한 다음 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Topcon, SN-300, Japan)를 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 소결체 밀도는 아르키메데스 원리를 응용한 ASTM C-1120 법에 의해 측정하였으며, X-ray diffractometer(XRD, Rigagu, Cu $K\alpha$ target, 40 kV, 30 mA)를 이용하여 $2\theta = 30\sim 70^\circ$ 범위에서 상 분석을 행하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면에 스크린 인쇄법으로 은 전극(Dupont 7095)을 바른 후 $670^\circ C$ 에서 12분간 열처리하였으며, multimeter(Fluke 45, USA), power supply, PC를 이용하여 온도 변화 및 입력 전압에 따른 저항, 출력 전압을 측정하여 B 정수 및 열방산 정수(TDC, δ)를 측정하였다.

B 정수는 서미스터의 물질 상수로서 $75^\circ C$ 와 $25^\circ C$ 에서의 저항 변화를 나타내며, TDC(δ)는 열 평형 상태에서 서미스터 소자를 자기 발열에 의해 $1^\circ C$ 올리기 위해 필요한 전력을 표시하는 정수로서 전류와 전압을 인가하여 열평형 상태에 도달할 때까지의 전류(I), 전압(V), 서미스터의 열평형 온도(T)와 주위온도(T_0)를 측정된 후 다음 식을 이용하여 계산하였다. 여기서 W는 자기발열에 소비된 전력치이다.

$$B = \frac{\ln(R_{25^\circ C}/R_{75^\circ C})}{1/298.16 - 1/348.16} \quad (1)$$

$$W = I \cdot V = \delta \cdot (T - T_0) \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서는 소결 온도 변화에 따른 결정상의 변화를 보기 위한 X-ray 회절 패턴을 나타내었다. 전체적으로 전형적인 스피넬 구조를 보여주고 있으며, $35\sim 37^\circ (2\theta)$ 범위에서 (311) 입방정 피크와 (113) 정방정계 피크가 동시에 존재함을 볼 수 있다. 이는 정방정 스피넬 구조에서 입방정 스피넬 구조로의 변화함을 의미하며, 소결 온도의 변화에 따른 입방정과 정방정 피크들의 강도변화가 적은 것으로 보아, 소결 온도가 결정상 형성에 미치는 영향은 크지 않을 것으로 사료된다.

소결 온도 변화에 따른 Mn-Ni-Co 산화물계 서미스터의 밀도를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 소결체의 밀도는 $1250^\circ C$

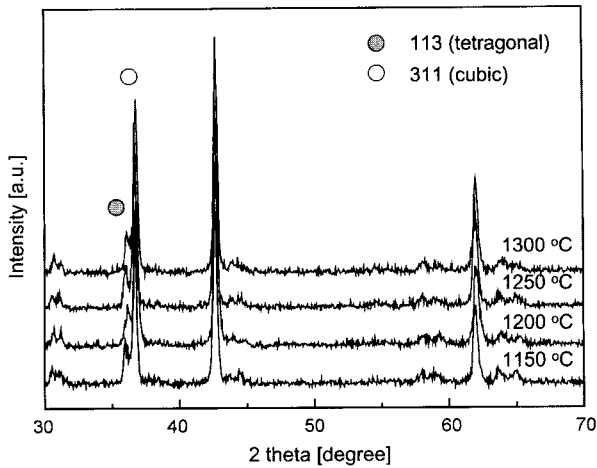


Fig. 1. XRD patterns of NTC thermistors as a function of sintering temperature.

까지의 고온에서는 소결 온도의 증가에 따른 급격한 증가현상을 보이고있으며, 1300°C 이상의 온도에서는 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 1250°C, 2시간에서 가장 높은 소결 밀도 5.10 g/cm³을 얻을 수 있었으며, Fig. 2(b)에서의 미세구조 관찰결과, 기공율의 감소와 더불어 입자간 네트워킹과 그 이상의 높은 온도에서의 열처리는 과도한 열에너지의 공급으로 인해 결정립 과성장

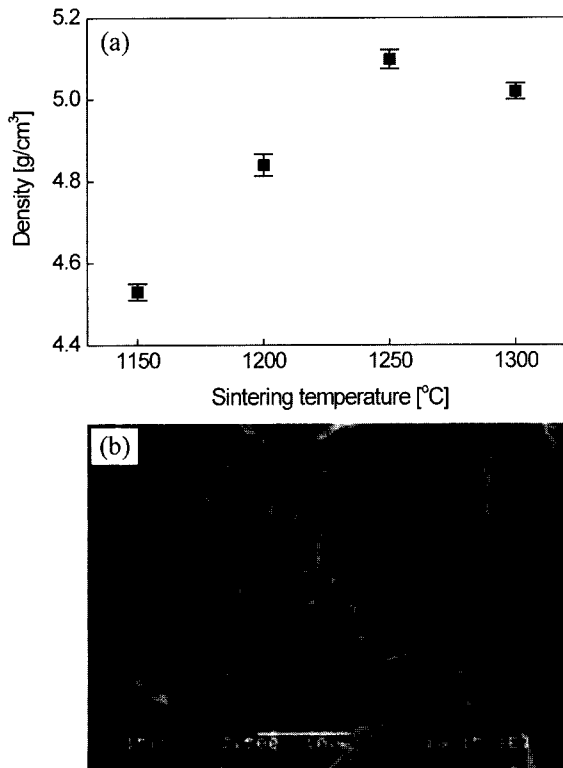


Fig. 2. (a) Bulk densities of NTC thermistors as a function of sintering temperature and (b) SEM image of specimen sintered at 1250°C for 2 hours.

과 큰 기공이 잔류하는 미세구조를 발현시키는 것을 확인할 수 있었으며, 따라서 이 열처리 조건하에서 소결을 위한 치밀화 과정이 최대로 도달하였다고 판단된다. 이와 같은 결과는 온도 증가에 따른 소결진행기구조를 이해할 수 있으며, 1250°C까지의 온도범위에서는 주로 입자 표면에너지 감소에 의한 치밀화 과정 및 기공 감소가 발생함을 알 수 있다. 또한 원료조성에 미량 첨가한 Fe₂O₃가 기지상인 스핀넬 구조 내에 고용되면서 산소 이온의 공공 농도를 증가시켜 부피 확장에 의해 치밀화과정에 기여함을 알 수 있었다[4]. 그러나, 더 고온인 1300°C 경우 높은 소결온도에 따른 과도한 결정립 성장과 큰 잔류 기공의 형성으로 인해 밀도가 근소하게 감소됨을 확인하였다. 이러한 결과들을 통하여, 열처리온도의 변화는 시편의 소결특성에 지대한 영향을 미치고 있으며, 최종 전기적 특성과의 상호연관성을 고려해 적정 조건하에서 써미스터 시편이 제조되어야함을 알 수 있다.

Fig. 3(a)는 측정 온도 변화에 따른 저항의 변화를 나타낸 그림으로써, 측정온도에 따른 저항의 감소를 보이는 전형적인 NTC 거동을 나타내고 있다. 써미스터의 전기 전도 기구는 비화학양론적인 결정구조, 희석 원리에 의해 얻어진 결정, 그리고 원자가 제어형 반도체 결정 등과 같은 3가지 기구가 존재하며, 실제적으로는 3가지 전기 전도 기구가 조합되어 작용하는 것으로 알려져 있

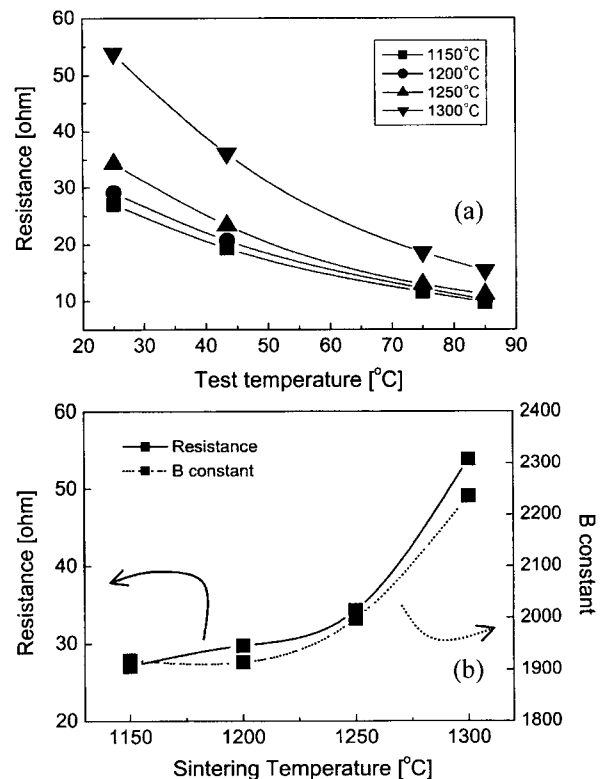


Fig. 3. Electrical properties of NTC thermistors: (a) measured resistance vs. test temperatures as a variation of sintering condition and (b) resistance & B constant vs. sintering temperatures.

나[1, 2]. 본 조성의 경우, Co_3O_4 와 Mn_3O_4 가 각각 Co^{2+} [$\text{Co}^{3+}\text{Co}^{3+}$] O_4 및 Mn^{2+} [$\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}$] O_4 로서 서로 고용되어 Co는 2가 이온으로 사면체 위치에 Mn은 3가로 팔면체 위치에 정스피넬을 형성하고, Mn^{2+} [$\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+}$] O_4 에 NiO를 첨가하면, Ni^{2+} 이온이 Mn^{3+} 이온의 팔면체 위치에 교환 고용되면서 전기적 중성을 유지하기 위하여 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 변하게 되며, 이로 인하여 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온간의 원자가 제어 전도기구인 전자 호핑 확률의 증가로 저항이 감소하게된다[5, 6].

Fig. 3(b)는 소결 온도에 따른 저항과 B 정수의 변화를 측정 한 결과이다. 전반적으로 소결 온도 증가에 따라 B 정수 및 저항이 증가함을 나타낸다. 이는 연료 감지 센서에서의 주위 온도 변화에 대처할 수 있는 재료임을 나타낸다. 앞서 관찰한 바와 같이, 열처리 온도가 높아질수록 B 정수 및 저항이 증가하고 있음을 알 수 있었다. B 정수의 경우 소결 온도 범의에서 $2000 \pm 10\%$ 정도의 값을 갖는다.

25°C에서 인가 전압 12.5 V에서의 출력 전압 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보여주는 바와 같이, 각각의 액위를 13단계로 나누어 측정 한 결과 출력 전압은 연료액위에 따라 직선적인 형태로 반응을 보이고있으며, 이는 제조한 써미스터 소자의 안정성을 확인시켜 주는 결과이다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 열방산 정수의 차이에 의한 매질과 공기중의 차이에 의한 것이며, 전체 출력 전압 차는 1.5 V로 자동차용 센서로의 충분한 역할을 할 것으로 사료된다.

Table 1은 Mn-Ni-Co계 써미스터의 소결 온도에 따른 열방산정수(TDC) 값을 계산한 결과이다. 가장 높은 소결밀도를 보인 1250°C에서 열처리한 시험편은 오일 중에서 71.84 mW/°C, 공기중에서 9.52 mW/°C로써 약 7.6 배의 차이를 보였다. 본 연구에서 제조한 소결 시험편은 전체 소결 온도범위에서 오일 중과 공기 중에서의 열 방산 정수의 차이는 대략 7.5~9.5배 정도로 나타났으며,

Table 1
The thermal dissipation constant (TDC, δ) of Mn-Ni-Co thermistors in this study

Temperature [°C]	1150	1200	1250	1300
TDC in oil [mW/K]	70.51	74.01	71.84	78.45
TDC in air [mW/K]	7.55	9.43	9.52	9.66

이는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 인가 전압에 따른 각각의 위치에 따른 출력 전압의 차이를 유발할 수 있는 센서로서 작용할 수 있는 특성을 나타낸다.

이상의 결과로 볼 때, 재료 정수인 B 정수는 기공율과 입경 크기 등의 소결 미세 구조의 변화에 따라 비례적으로 증가함을 알 수 있었다. 일반적으로 연료액위센서 (fuel level sensor)의 경우 재료 자체의 열 방산 정수의 차이를 이용하는데, 주위 온도 변화에 대한 저항의 변화가 적은 재료 즉, B 정수가 $2000 \pm 10\%$ 인 본 조성이 응용 가능하리라 사료된다.

4. 결 론

Mn-Ni-Co계 산화물을 이용하여, 소결 온도를 변화시킴으로서 전기적 특성에 미치는 소결 미세 구조에 관한 연구를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 소결 온도 1250°C, 2시간에서 가장 높은 소결 밀도 5.10 g/cm³을 얻었으며, 이때 B 정수 1998, 열방산 정수는 오일 중에서 71.84 mW/°C, 공기중에서 9.52 mW/°C를 나타내었다. 이는 주위 온도 변화에 민감하지 않으면서 써미스터 자체의 열 방산 정수를 이용할 수 있는 조성이었으며, 자동차 센서 응용을 위한 액위 시험결과 출력 전압 특성이 직선성을 보이며 출력 전압차가 우수함을 나타내었다. 또한 소결 온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하였으며, 저항 및 B 정수도 비례함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년 한양대학교 교내연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] R.C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics", (Marcel Dekker, New York, 1986) 291.
 [2] H. Takuoki, K. Takayuki and M. Yoshihiro, "National Technical Report", 28 (1982) 1123.
 [3] A. Rousset, R. Legros and A. Lagrange, "Recent Pro-

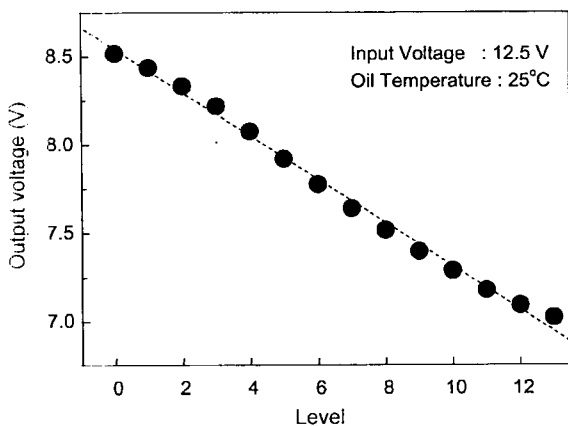


Fig. 4. Level test results of NTC thermistors.

- gress in the Fabrication of Ceramic Negative Temperature Coefficient Thermistors”, J. Euro. Ceram. Soc. 13[3] (1994) 185.
- [4] D.W. Ready, J. Am. Ceram. Soc. 49[7] (1966) 366.
- [5] D.C. Carter and T.O. Mason, “Electrical Properties and Site Distribution of Cations in $(\text{MnyCo}_{1-y})_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ ”, J. Am. Ceram. Soc. 71[4] (1988) 213.
- [6] S.K. Sarker, M.L. Sharma, H.L. Bhaskar and K.C. Nagpal, “Preparation, Temperature and Composition Dependence of Some Physical and Electrical Properties of Mixtures within the NiO- Mn_3O_4 System”, J. Mater. Sci. 19[2] (1984) 545.