

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 NTC thermistor의 첨가물 영향

The effects of dopant additions on the NTC thermistor  
based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

강희복, 이동희, 김상영, 한성진, 성영권

고려대학교 전기공학과

H.B.Kang., D.H.Rhie., S.J.Han., S.Y.Kim., Y.K.Sung

Dept. of Electrical Engineering, Korea University

ABSTRACT

NTC thermistor was prepared by adding TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effects of additions were investigated.

And the effects of compating pressure, sintering temperature, and sintering time were also experimented. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is insulator in stoichiometric state and will be semiconductor by introducing Ti<sup>+4</sup>, Sn<sup>+4</sup>. These semiconducting material will show large negative temperature coeffecients and can be used as NTC thermistor.

1. 서론

최근 자동화, 정밀화, 원격조정등 각종 산업 기술이 고도로 발달함에 따라 신호의 감지, 신호의 변환 및 정보처리등을 위하여 각종 센서 기술의 발전이 필수적으로 대두되고있어 센서기술은 첨단산업으로 각광을 받고있다. 그중에서도 온도센서는 온도의 정밀한측정,

각종온도의 제어등에 필수 소자가 되고있으며 이러한 온도센서중에서 NTC thermistor는 천이 금속산화물에 원자가가 일정한 산화물을 첨가했을 때 온도에따른 전기저항이 지수 함수적으로 감소하는 반도체를 말한다. Verwey는 이러한 천이금속 산화물에 미량의 dopant를 첨가함으로써 가전자대의 양이온에 변화를 주는 Controlled Valency 방법을 제시하였으며 이방법은 NTC thermistor의 응용에 적용되고있다.

종래의 NTC thermistor는 주로 Ni-Co, Ni-Mn-Co계가 주류를 이루고 있으며 현재는 산화철계 NTC thermistor의 응용이 활발히 이루어지고있으나 반면 그에대한 특성적인 연구는 미미한 편이다.

따라서 본논문에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 시료와 여기에 다시 MnO<sub>2</sub>를 부가하여 제작한 시료의 제조공정에서 성형압력, 소결시간, 소결온도등의 파라미터를 변화시켜가면서 I - V

측정 및 저항-온도 특성의 측정을 통해  $Fe_2O_3$ 계 산화물 반도체의 전기적 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 시료의 제작

본 논문에서 채택한 시료의 제조법은 통상의 세라믹 제조기술을 이용하여 제작 하였으며 그 공정도는 그림 1과 같다. 사용원료는  $Fe_2O_3$ 를 주재료로 하여 여기에  $TiO_2, MnO_2$  를 첨가하여 이들의 혼합 비율의 존재성을 고찰하기 위하여 표 1과 같은 배합비로 평량한 후 PVA (Poly Vinnyl Alcohol)를 binder로 첨가하여 막자사발을 이용 약 1 시간동안 혼합하였다. 혼합된 원료를  $150^\circ C$ 에서 3시간 동안 전기오븐내에서 건조시킨 후 분쇄하고 80 mesh의 sieve로 체거름 하였다.

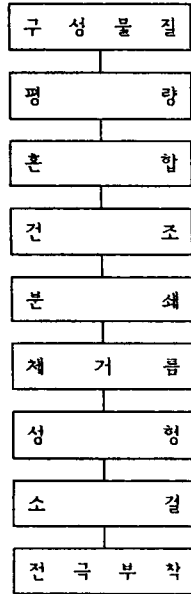


그림 1. 시료 제작 공정도

다음에 각 혼합 원료를 1g씩 소형의 금형에 넣고 press를 통해  $1\text{ ton/cm}^2 - 10\text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형한후 전기로내에서  $300^\circ C/hr$ 로 온도를 상승시켜 대기압 분위기에서  $1200^\circ C - 1400^\circ C$ 로 1시간 - 4시간반 동안 가열 소결한후

전기로내에서 자연 방냉을 거쳐 냉각하여 직경 1.18cm 두께 1.1mm의 disc형 시료를 제작 하였다. 이렇게하여 제작한 시료의 양면에 silver paste를 brushing 방법으로 칠하고  $350^\circ C$ 에서 30분간 firing을 통해 소부시켜 측정에 용이하도록 시료의 양면에 리이드선을 soldering 하였다.

(단위 mole %)

|   | $Fe_2O_3$ | $MnO_2$ | $TiO_2$ |
|---|-----------|---------|---------|
| A | 99        | —       | 1       |
| B | 90        | —       | 10      |
| C | 70        | —       | 30      |
| D | 70        | 1wt%    | 30      |

표 1 시료의 조성 및 배합비

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 시료의 성형압력을 파라미터로 하여 측정된 I - V 특성 곡선으로 그림에서도 알수 있는 바와 같이 저 전류 영역에서는 ohm법칙에 따른 예리한 선형성이 나타나나, 고 전류 영역에서는 시료 자체가 Joule heating에 의한 온도 상승을 수반하여 어떤 특정 전류값에서 전압값의 최대값을 거쳐 이후 전류 증가와 더불어 전압값이 서서히 감소하는 소위 NTC 특성이 나타난다.

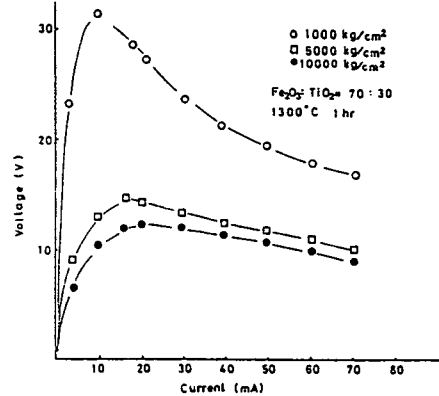


그림 2. 성형압력을 파라미터로 한 I -V특성 ( $Fe_2O_3:TiO_2=70:30$ )

또한 성형압력이 커짐에 따라 I - V곡선은 아래로 이동하며 최대전압도 감소하는 양상을 띤다. 이는 성형 압력이 커짐에 따라 시료내의 기공과 입자간의 neck부가 줄어들고 입계 형성에 따른 전위 장벽에 기인한 것으로 본다.

그림 3은 측정 분위기 온도를 바꾸어 가면서 측정한 I - V 특성 곡선으로 측정분위기 온도가 올라갈수록 곡선이 아래로 이동하여 전압이 줄어든다. 이는 시료의 온도가 상승하면 시료의 양이온 site에 존재하는 전자들의 hopping 확률이 증가하기 때문이라고 생각된다.

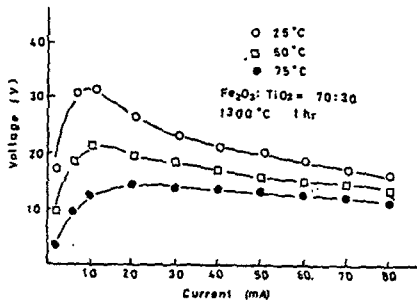


그림 3. 측정분위기 온도를 파라미터로 한 I-V특성 ( $Fe_2O_3:TiO_2=70:30$ )

그림 4는  $Fe_2O_3$ 에  $TiO_2$ 의 첨가량을 변화시키면서 제작한 시료를  $25^\circ C$   $100^\circ C$ 사이에서 측정한 비저항 - 온도 특성 곡선을 나타낸 것으로 그림에서 알수 있는 바와 같이 비저항은 분위기온도가 증가할수록 지수함수적으로 감소한다. 이것은 dopant인  $TiO_2$ 양이 증가할수록  $Fe^{3+}$ 이온 위치에  $Ti^{4+}$ 이온이 치환되어 이들 이온들이  $Fe^{3+}$ 이온과는 달리 원자가가 변하지 않으므로 carrier인 전자의 수주가 낮아져 저항이 올라간다고 볼수있다. 또 한편으로는 소결시의 고용한계 이상의 Ti가 grain boundary의 이동을 억제하며 이로인해 저항이 큰 grain boundary의 수가 증가 하여 상온의 비저항값이 증가 되었다고 할 수 있다.

그림 5는 시료의 소결시간을 파라미터로 한

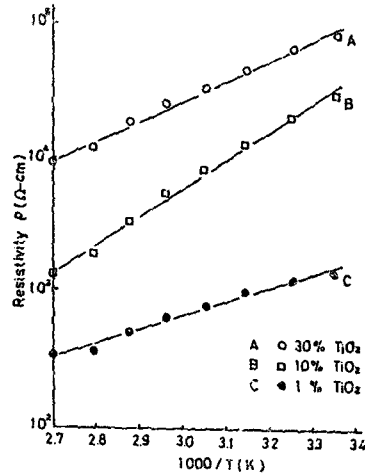


그림 4.  $TiO_2$ 첨가량을 파라미터로 한 비저항의 온도의존성

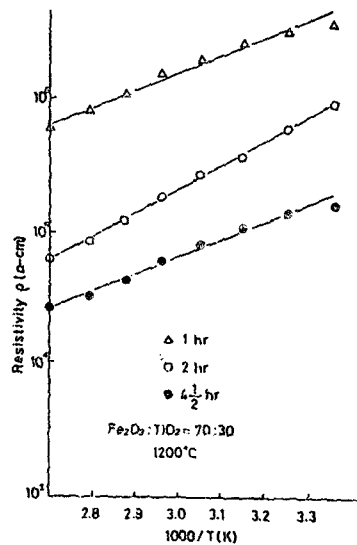


그림 5. 소결시간을 파라미터로 한 비저항의 온도의존성 ( $Fe_2O_3:TiO_2=70:30$ )

비저항의 온도의존성을 나타낸 것에도 소결시간에 따른 영향이 지수함수적으로 현저하게 나타난다. 이것은 같은 온도에서 소결시간이 길어질 수록 dopant인  $TiO_2$ 가  $Ti^{4+}$ 이온으로의 치환율이 높아지기 때문으로 간주된다.

그림 6은 시료의 소결온도를 파라미터로 한 비저항의 온도 의존성을 나타낸 것으로 그림에서 알수 있는것처럼 소결온도가 올라감에

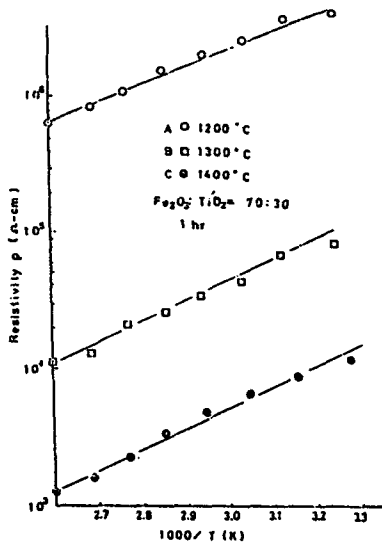


그림 6. 소결온도를 파라미터로 한 비저항의 온도 의존성 ( $Fe_2O_3:TiO_2=70:30$ )

따라 비저항은 2 order 정도 급강하는 양상을 보인다. 이는 dopant에 따른  $Fe_2O_3$  의 온도 의존성을 나타내고  $Fe_2O_3$  의 상변화에 따른  $Fe_3O_4$ 로의 구조 변화와 실측 중인 다공도의 변화에 따른 dopant와의 상관관계로 인해 나타난 것으로 간주된다.

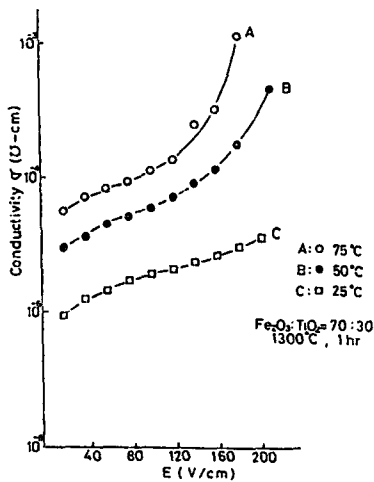


그림 7. 측정분위기 온도를 파라미터로 한 전도도의 전계 의존성 ( $Fe_2O_3:TiO_2=70:30$ )

그림 7은 측정 분위기 온도를 25°C, 50°C, 75°C로 변화시켰을 때 전도도의 전계 의존성을 나타낸 것으로 각 온도에서는 다같이 전계가 증가할수록 전도도도 이에 따라 증가하나 측정 분위기 온도가 올라갈수록 전도도의 증가율이 지수함수적으로 증가한다. 이것은 주로 입계에 존재하고 있는 기공이 전도도에 관여하여 기공의 수축으로 인해 발생하는 전자가 carrier로서 전도도의 주역을 이룸을 시사하고 있다. 그외에 측정 온도 상승에 따른 격자 진동의 증가로 인한 전자의 hopping 확률의 증대에도 기인 된다고 볼 수 있다.

이외에 시료의 열팽창수, 열방산계수, 다공도 (porosity) 등은 현재 실측중이며 이들의 소결 온도 의존성 등 재현상에 관해 당일 발표하겠다.

#### 참고문헌

1. J.P.Suchet "Crystal chemistry and Semiconduction in Transition Metal Binary Compounds" Academic press
2. R.F.Gardner, F.Seweett and D.W.Tanner, J. Phys. Chem. Solid 1175. vol 24 (1963)
3. F.J.Morin. Phys.Rev. vol 83, 1005 (1951)
4. E.J.W.Verwey, P.W.Haayman, F.C.Romeyn, and G.W.Osterhout., Philips.Res.Rep vol 5.,173., (1950).
5. F.J.Morin. Phys.Rev. vol 93. 1195., (1974)