

Mn-Co-O계 NTC 써미스터의 물성에 미치는 혼합의 영향

Mixing effect on Properties of NTC Thermistor in Mn-Co-O System

윤상식*, 김경식*, 윤상옥**

(Sang-Sik Yoon*, Kyung-Sik Kim*, Sang-Ok Yoon**)

Abstract

Interface effects on properties of NTC thermistors having Mn-Co-O spinel crystal structure system are analyzed by a mixing rule in case of mixed types and layered types between CuO and Al₂O₃ added compounds.

With adding CuO and Al₂O₃, The compounds form completely solid solution and their resistance and B constant are changed due to the variation of conduction electrons by their ionic substitutions. The properties of mixed NTC thermistors are depended on the logarithmic mixing rule by a dispersed phase and they show slightly lower values due to the lattice mixing affect in compared with calculated values.

The resistance of layered NTC thermistors is depended upon the series mixing rule containing the value of an interface layer and effected by the variation of its thickness, and it is changed rapidly to the logarithmic mixing rule by the connection between two layers with increasing the interface layer.

Key Words : NTC thermistor, Mixing Rule, Interface Layer, Spinel Structure

1. 서론

NTC 써미스터는 고유비저항이 크고 저항의 온도 계수가 커서 온도의 검출특성이 매우 우수하며 경시변화가 적고 외부요인에 안정하기 때문에 가전 및 자동차 기기의 온도감지 센서, 자동차 및 산업 기기 등의 온도보상 및 온도제어소자, 액위감지센서, 풍속 및 습도센서 그리고 전기회로의 돌입전류 방지소자 등으로 널리 사용되고 있다.¹⁾ NTC 써미스터의 기본물성은 기본재료뿐만 아니라 첨가제, 소결조건 등에 따라서 크게 변화되며 이는 결정구조 및 구성 이온들의 원자가 변화와 2차상의 석출 등의 여러 가지 인자들에 의해 영향을 받는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 그러나 기본재료들 사이에서

혼합에 의해 이루어지는 근본적인 물성의 변화에 관한 연구는 거의 이루어지지 못하였으며 써미스터의 특성변화에 대한 계면구조의 연계성 또한 파악되지 않으므로 써미스터의 재료설계에 한계성이 있다.

따라서 본 연구에서는³⁾ 특허조성인 고 B정수 특성을 갖는 Mn-Co-O계에 특성 증진을 위하여 Cr₂O₃와 ZnO가 소량 첨가된 써미스터 조성물을 기본 조성으로 하여 Al₂O₃와 CuO를 각각 3wt% 첨가하여 저항값과 B정수를 적당히변화 시킨 후, 이 두 조성이 서로 혼합될 경우와 층상으로 연결될 경우에 대하여 나타나는 특성의 변화를 혼합의 법칙을 이용하여 분석하고자 한다.

* : 제주대학교 전자전기공학과
** : 강릉대학교 세라믹공학과
(강릉시 지변동 123 210-702,

E-mail : soyoona@knusun.kangnung.ac.kr)

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 실험에서 사용된 조성물 A는 Table 1.에 나타난 바와 같이 저항율에 비하여 B정수가 큰 Mn_3O_4 (43wt%)와 Co_3O_4 (47wt%)를 기본으로 하고 특성 증진을 위하여 Cr_2O_3 (4wt%)와 ZnO (3wt%)를 첨가한 조성물에 CuO (3wt%)를 첨가한 것이며, 조성물 B는 같은 기본조성물에 CuO 대신에 Al_2O_3 (3wt%)를 첨가한 것이다. 또한 조성물의 소결성 증진과 소결온도를 유사하게 하기 위하여 소결조제로 Bi_2O_3 를 소량 첨가하였다.

Table 1. Composition of specimens.

No.	composition (wt%)					
	Mn_3O_4	Co_3O_4	Cr_2O_3	ZnO	CuO	Al_2O_3
A	43	47	4	3	3	0
B	43	47	4	3	0	3

이때 사용한 원료는 순도가 99%이상인 일본화학공업사의 분말을 사용하였다. 혼합된 분말을 850℃에서 2시간동안 하소하여 조성물 A와 B를 준비하였다. 혼합형 시편의 경우 조성물 A와 조성물 B를 중량비로 75:25, 50:50, 25:75가 되게 하고 모르타르를 이용하여 에탄올을 혼합매체로 2차혼합을 하였다. 일축가압(1000kg/cm²)을 통해 혼합형 시편은 성형 후 시편의 두께가 4mm가 되게 제작하였으며, 층상형 시편은 두께가 8mm가 되게 조성물 A와 조성물 B의 양을 균등하게 분할하여 계면층이 형성되도록 성형기에 넣은 후 압력을 가하여 Fig. 1에 나타난 바와 같이 성형하였다.

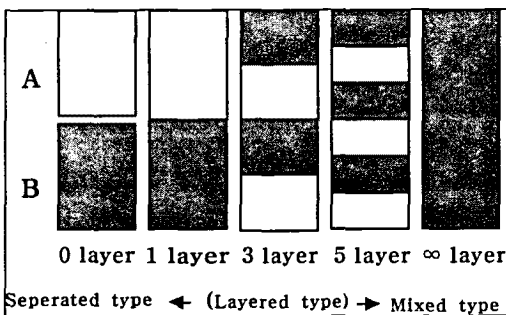


Fig. 1. Schematic view of specimens with various types.

제작된 시편을 1120℃, 1140℃에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편들에 대해서 전기적 물성을 측정하기 위해 SiC Paper로 연마후 silver

paste(METECH INC.)를 screen법으로 전극을 형성시킨 후 800℃에서 30분동안 열처리하였다.

2.2 물성 측정

1120℃와 1140℃에서 소결된 시편은 vernier callipers를 이용하여 선수축율을 측정하였으며 이때 이용한 식은 다음과 같다.

$$S_f = \frac{D_g - D_f}{D_g} \times 100$$

S_f : 선수축율, D_g : 성형직경, D_f : 소성직경이다. 소결된 시편의 저항과 B정수를 측정하기 위하여 paraffin oil 항온조(Paraffin oil bath)에서 25℃의 저항과 50℃의 저항을 각각 측정하였으며, 아래식으로 B정수를 계산하였다.

$$B = \frac{\ln R_{50C} - \ln R_{25C}}{1/323 - 1/298}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 혼합형 써미스터의 특징

Table. 2.은 기본 조성물 A와 B를 1120℃와 1140℃에서 소결시킨 시편에 대한 특성을 보여주는 Table 2. Properties of sintered materials A & B.

No.	Sintering temp.(℃)	Shrinkage (%)	Resistivity ($\Omega \cdot cm$)	B constant
A	1120	13.0	284.5	3750
	1140	14.0	278.1	3727
B	1120	12.5	1784.5	4470
	1140	13.0	1762.9	4459

것으로 수축율은 13%정도로 두 시편 사이에는 0.5~1.0%의 차이를 나타내고 있으며 시편 A의 경우 저항율과 B정수가 소결온도가 올라감에 따라 약간 감소하는 반면 시편 B는 저항율은 약간 증가하고 B정수는 낮아지는 특성을 나타내고 있다.

Fig. 2과 Fig.3은 기본조성물 A와 B를 wt%로 혼합하여 1120℃와 1140℃에서 소결시킨 시편들의 25℃저항값과 B정수의 변화를 나타낸 그림들이다.

그림에서 보는 바와 같이 혼합형 시편의 저항율과 B정수는 조성물 B의 양의 증가함에 따라 지수함수적 경향으로 일정하게 증가함을 알수 있으며 이러한 특성의 변화는 일반적인 혼합의 법칙에 의해 설명 될 수 있다.

다른 물질이 잘 분산되어 있는 복합물질에서 나타나는 저항값은 다음식과 같은 대수함수의 혼합법칙에 따라 변화 될 수 있다.⁴⁾

$$\ln R_T = V_A \ln R_A + V_B \ln R_B \text{-----(1)}$$

여기서, R_T , R_A 과 R_B 는 각각 혼합저항값, 조성물 A의 저항값 및 조성물의 B의 저항값을 말하며, V_A 와 V_B 은 각각 조성물 A의 부피분율과 조성물 B의 부피분율을 의미한다.

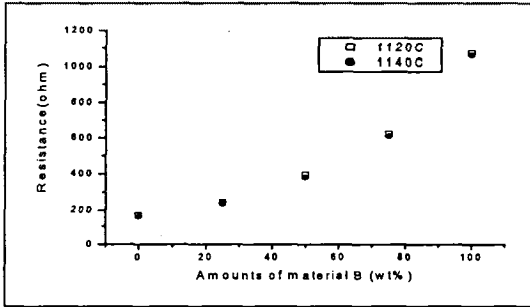


Fig. 2. Resistants of mixed type thermistors at 25°C as a function of composition in each sintering temperature.

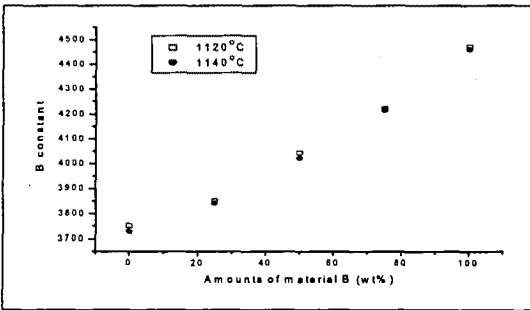


Fig. 3. B constant of mixed type thermistors at 25°C as a function of compositions in each sintering temperature.

또한, V_A 와 V_B 는 본 실험에서 사용한 조성이 큰 차이가 없는 유사조성이므로 $V = m/d$ 에서 d (밀도)가 거의 같다고 가정하면 $V_A \approx m_A$, $V_B \approx m_B$ 이므로 각각의 증량으로 아래와 같이 다시 나타낼 수 있다.

$$\ln R_T = m_A \ln R_A + m_B \ln R_B \text{-----(2)}$$

식(2)을 이용하여 조성물 A가 0.5, 조성물 B가 0.5인 증양조성에서 R_T 와 B정수를 계산하면 Table 3.와 같다.

Table 3.에서 보면 혼합법칙에 의한 계산값이 실제 측정값보다 다소 높게 나타나고 있으나 그 차이는 크지 않으며 다른 혼합 조성에서는 그 차이

가 더 작게 나타난다.

이와 같이 실험값과 계산값이 차이를 나타내는 이유는 계산에 사용된 식 (1)의 경우 다른 결정구조를 갖는 혼합체에 관련된 것인데 비하여 본 실험의 조성물은 같은 구조의 단일상 물질로 격자단위까지 아주 균질하게 혼합이 이루어 짐으로써 저항값이 더욱 낮아지고 이로 인해 B정수도 낮아진 것으로 고려할 수 있다.

Table 3. Composition of the calculated and measured values on $R_{25^\circ C}$ and B constants of A(50wt%) and B(50wt%) mixed system.

소결 온도 (°C)	$R_{25^\circ C}$ (ohm)		$\Delta R_{25^\circ C}$	B constant (°K)		ΔB constant
	이론값	측정값		이론값	측정값	
1120	429.2	396	33.2	40926	4043	49.6
1140	423	394.3	28.7	4067.2	4021	46.2

3.2 층상형 써미스터의 특징

Fig.4과 Fig.5는 기본조성물 A와 B를 50wt%로 같이 하고 층수를 달리하여 제조한 층상형 시편들의 25°C 저항값과 B정수의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 층상형 시편의 저항값은 층수가 증가함에 따라 급격히 낮아지고 있으며 1140°C 소결시편에 1120°C보다 더 큰 변화가 나타남을 알 수 있다.

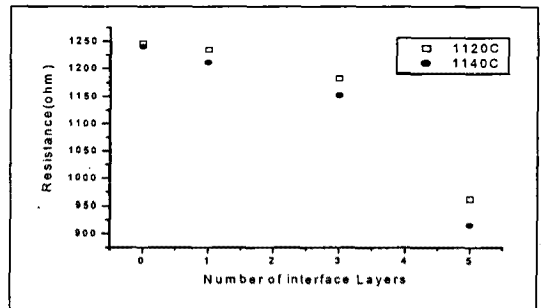


Fig. 4. Resistances of layered thermistors at 25°C as a function of layers with two sintering temperatures.

또한, 층상형 시편의 B정수는 층수가 증가함에 따라 완만하게 감소함을 볼 수 있으며 1140°C 소결 시편에서 더 큰 감소변화가 일어남을 볼 수 있다. 일반적으로 층상에 의한 시편의 저항 값은 다음식

과 같이 저항의 직렬연결에 의한 저항값과 두 조성물 사이의 반응에 의해 형성되는 계면의 저항값으로 나타낼수 있다.

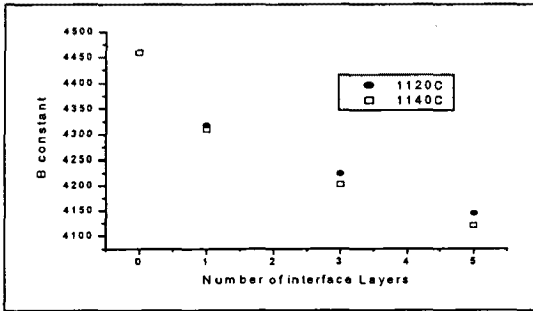


Fig. 5. B constant of layered thermistors at 25°C as a function of layers with two sintering temperatures.

$$R_T = R_A + R_B + R_i \text{ -----(3)}$$

여기서, R_T 는 전체저항이고 R_A 와 R_B 는 각각 조성물 A와 B의 저항값이며, R_i 는 반응에 의한 계면의 저항값이다. 한편, R_i 는 계면층의 분율에 의해 영향을 받게 되며 R_A 와 R_B 가 반씩 반응하여 R_i 를 형성하게 되므로 윗식을 계면층의 분율(x)와 함께 다음식으로 나타 낼수 있다.

$$R_T = (0.5 - x/2)R_A + (0.5 - x/2)R_B + xR_i \text{ --(4)}$$

여기서, R_A 와 R_B 는 층상형 시편의 두께가 혼합형 시편 두께의 2배이므로 저항값을 2배 대입하고 R_i 의 저항값은 기본조성물 A와 B가 각각 50중량%씩 혼합된 시편의 저항값으로 나타낼수 있고 두께가 2배이므로 1120°C의 792 ohm 및 1140°C의 788.6 ohm을 대입하여 계면층의 분율을 계산하면 Fig. 6에 나타낸 그림과 같다. 그림에서 계면층의 분율은 층수의 역수로 나타내었으며 0인 경우는 층수가 무한대이므로 혼합형 시편을 의미한다. 그림에서 알수 있듯이 계면층의 수가 3층에서 5층으로 증가할 때 계면층의 효과가 급격히 증가하고 있으며 1140°C의 경우 더 큰 효과가 나타남을 볼수 있다. 이는 조성물 A의 Cu원자와 조성물 B의 Al원자가 상호 확산에 의하여 계면에서 혼합형 시편과 같이 고용체를 형성하기 때문이며 계면층의 수가 증가할수록 층사이의 간격이 작아지므로 효과가 크게 일어남을 알수 있다. 즉, 층수가 5층인 경우 층사이의 간격이 1.2mm정도로 조성물 A와 조성물 B의 양쪽에서 확산이 일어나게 되므로 0.6mm정도를 확산시키면 혼합형 시편으로 바뀌게 되며 층간격이 얇아지거나 확산온도를 높여주게 되면 계면

효과를 증진시킬 수 있다.

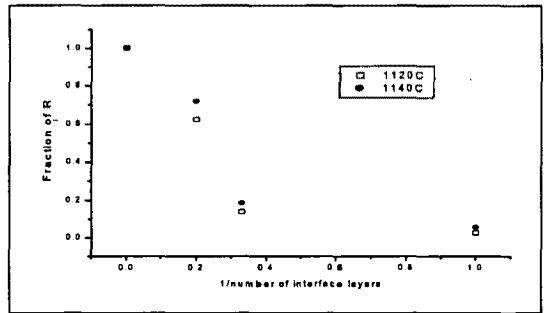


Fig. 6. Fraction of R_i as a function of reciprocal number of interface layers in layered type thermistors.

Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6를 종합적으로 고찰하면 층상형의 써미스터는 계면층의 저항을 포함하는 직렬연결방식의 혼합법칙에 의해 특성을 변화가 일어나며 계면층의 두께가 증가하여 두층을 연결하게 되면 급격히 대수함수적 혼합법칙에 의한 특성으로 변화를 일으킨다고 설명할 수 있다.

4. 결 론

1. 분산상에 의한 혼합형 NTC 써미스터는 대수함수적으로 혼합법칙에 따라 저항값과 B정수가 변화하여 격자혼합에 의해 계산값보다 낮은 값을 나타내었다.
2. 층상형 NTC 써미스터는 계면층의 값을 포함하는 직렬혼합법칙에 의해 저항값이 변화되며 이때 형성되는 계면층의 분율에 의해 크게 의존하는 특성의 변화를 나타내었다. 또한 계면층의 두께가 증가하여 두층을 연결하게 되면 급격히 대수함수적 혼합법칙에 의한 특성으로 변화를 일으킨다.

참고 문헌

- [1] 윤기현, 윤상욱, 이형직, "전자재료세라믹스", 반도체출판사, pp87~100, 1993.
- [2] J. G. Fagan and V. R. W. Amarakoon, "Reliability and Reproducibility of ceramic sensor ; part I. NTC Thermistors", Am. Ceram. Soc. Bull. pp.70~79, 1993.
- [3] 윤상욱, 장광현, "써미스터 조성물", 한국특허 10-1356375호, 1998.01.16
- [4] W. D. Kingery, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons Inc., pp947, 1976.