

마이크로파 하이브리드 소결법에 의한 NTC 서미스터의 제조

최영락, 안진용, 안주삼*, 백동규, 최승철

아주대학교 재료공학과, 수원, 441-749

*NICT, 서울, 153-023

Microwave hybrid sintering of NTC thermistor

Y.L. Choi, J.Y. Ahn, Z.S. Ahn*, D.K. Paik and S.C. Choi

Department of Materials Science and Engineering, Ajou University, Suwon 441-749, Korea

*Division of Ceramics, National Institute of Ceramic Technology, Seoul 153-023, Korea

요 약 마이크로파(2.45 GHz) 에너지를 이용한 소결법으로 1100°C~1300°C의 온도범위에서 반도체 세라믹스인 $Mn_3O_4 \cdot Co_3O_4 \cdot 3NiO$ 조성의 NTC 서미스터를 소결하였으며, 그 전기적 특성을 조사하였다. 소결온도가 높아질수록 소결밀도가 높은 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며, 25~85°C 범위의 온도 변화에 따른 전기저항변화 특성으로부터 구한 비저항 $B_{25^\circ C/85^\circ C}$ 정수는 3100~3200 K이었다. 마이크로파 하이브리드 소결법으로 소결된 시편과 일반소결법으로 소결된 시편을 비교하면 소결특성과 전기적물성에서 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 마이크로파 에너지를 이용한 소결공정은 20분 안에 완료되는 짧은 시간의 급속소결법으로 공정 시간과 에너지를 크게 절감할 수 있었다.

Abstract The NTC thermistors were sintered by using microwave hybrid heating method at 1100°C~1300°C and those electrical properties were investigated. The obtained $B_{25^\circ C/85^\circ C}$ values from temperature dependence of electrical resistivity were around 3100~3200 K which were almost the same values as conventionally sintered ones. Compared with conventional sintering process, this process could complete whole sintering process within 20 minutes. Thus the processing time and energy consumption could be reduced through this rapid heating by using microwave hybrid heating.

1. 서 론

온도센서인 NTC(Negative Temperature Coefficient) 서미스터는 일반적으로 Mn, Ni, Co, Fe, Cr 등의 천연금속산화물을 소결한 반도체성 세라믹스이다[1, 2]. NTC 서미스터의 사용온도는 극저온으로부터 1000°C 이상의 온도까지 이르며 그 사용온도에 따라서 조성이 결정되며, 센싱온도가 500°C 이상인 경우에는 ZrO_2 나 Y_2O_3 등의 복합소결체가 이용된다. 서미스터는 온도상승에 따라 전기저항이 감소하는 재료로, 전기저항 변화가 크고 전기저항 제어가 용이한 특성으로 인하여 가전, 통신, OA 분야 등에서 그 수요가 급증하고 있다[3, 4]. 최근에 이르러서는 서미스터 자체의 특성 개량, 신기능추가, 복합화, 소형화, 고신뢰화 등 센서의 지능화를 위한 기술축적으로 인하여 온도센서 뿐만이 아니라 풍속센서, 습도 센서, 수위감지센서, 가스센서, 풍향센서로 하이브리드화 되고 있다[2, 3]. 즉, 서미스터는

이와 같이 점점 그 응용 분야를 넓혀 가고 있어 이에 따른 보다 개선된 제조공정과 향상된 신뢰도를 가진 소자의 필요성이 날로 커지고 있다[5, 6]. 본 연구에서는 NTC 서미스터 제조에 마이크로파 에너지를 이용하여 급속 가열을 함으로서, 소결공정시간을 단축시키는 새로운 소결공정에 관한 연구를 행하였다. 일반적으로 상온에서 세라믹 유전체재료는 마이크로파를 충분히 흡수하지 못하므로 상온에서 마이크로파 흡수능력($\tan \delta$)이 큰 SiC나 Zirconia를 사용하여, 간접적으로 세라믹스의 자체 발열이 가능한 온도인 임계전이온도(Critical transition temperature)까지 가열시킨다. 그리고 임계전이온도이상에서는 세라믹스가 자체 부피 발열에 의하여 소결온도까지 도달시키는 방법(Microwave Hybrid Heating)을 쓴다[7]. 또한 MnO_2 , Co_3O_4 , NiO, CuO의 세라믹재료는 상온에서도 마이크로파를 쉽게 흡수하는 것이 가능한 물질로, 본 연구에서 사용되는 복합천이금속산화물 Mn-Co-Ni 계 원료는 마이크로파를 이용한 소결

공정에서 시편이 마이크로파를 쉽게 흡수하는 효과를 기대하였다. 마이크로파 소결의 장점은, i) 급속가열 (50~200°C/min)로 인하여 공정시간을 단축시킬 수 있다. ii) 구조용 세라믹스 등의 난소결성 재료의 소결에 응용 가능하다. iii) 낮은 활성화 에너지로 치밀화가 빠르게 진행된다는 것 등으로 정리할 수 있다[8, 10]. 즉, 마이크로파 에너지는 급속가열에 의한 에너지 절약의 측면 뿐만 아니라 미세구조의 제어에 따른 특성 증진의 측면에서도 큰 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 NTC 서미스터에 마이크로파 에너지를 이용한 소결과 전기로에 의한 소결을 행하여 각각의 전기적 특성을 비교 검토함으로써 마이크로파 하이브리드 소결법을 NTC 서미스터 등의 전자세라믹스 제조공정에 적용이 가능할 것인지를 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 NTC 서미스터의 원료 분말, Mn₃O₄, Co₃O₄, NiO는 순도 99.9% 이상의 시약(高純度 研究所(株))을 사용하였다. 정확히 평량된 Mn₃O₄, Co₃O₄, NiO를 mol비로 1:1:3이 되도록 혼합한 후, 4 wt%의 10%PVA를 결합제로 첨가하였다. 원통형 합성수지 용기에 혼합된 분말과 동일한 무게의 지르코니아 불을 넣은 후, 충분한 분쇄를 위해 24시간 습식 볼밀링 하였다. 건조를 100°C의 oven에서 행한 후, 체거름을 통하여 조립화하였다.

조립화된 분말을 1.5 ton/cm²의 압력으로 직경 12 mm의 금형에 넣어 성형체를 제작한 후 전기로와 마이크로웨이브 오븐(MR-400 M, Goldstar)을 사용하여 각각 소결을 행하여 비교하였다. 실험에 사용된 마이크로웨이브 오븐의 용량은 1 kW로 2.45 GHz의 마이크로파가 발생된다. 시편을 cavity 중앙에 위치시키기 위해서, 내화벽돌위에 고온용의 단열재를 올려놓고 그 위에 다시 SiC 기판을 놓은 후 그 위에 시편을 올려놓았다. 그리고 예열용의 ZrO₂ 재료(ZYZ-3, Zircar Product Inc.)로 반응실을 만들고, 이 ZrO₂와 SiC 기판을 고온 단열재로 다시 외부와 단열 시켰다. 시편의 온도 측정은 마이크로웨이브 오븐 내의 정면에 위치한 내화물에 가공한 조그만 구멍을 통하여 광학온도측정계(IR-630A, Minolta)로 행하였으며, 이 구멍의 크기는 흑체복사열 측정 조건을 만족시킬 만큼 작았다. 본 연구에서는 광학온도측정기로 온도를 측정하였으며, 이때의 온도는 실제의 온도와 차이가 있으므로 본 실험에서는 참고 온도(Reference temperature)로 표시하였다. 바인더의 열분해를 충분히 시키기 위하여 일반로에서 전 처리 공정

으로 시편을 600°C에서 2시간 유지시켰다.

소결체의 밀도는 아르키메데스법(ASTM: C373-88)에 의하여 측정하였다. 결정상 분석을 위하여 X-선 회절 분석(MXP3, Mac Science)을 행하였으며, 미세구조의 분석은 주사 전자현미경(S-2700, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다.

전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체의 양면에 스크린인쇄법으로 Ag paste를 바른 후, 800°C에서 10분간 소결하여 전극을 제작하였다. 저항-온도 측정은 25°C~85°C의 범위를 측정하여 온도에 따른 비저항값을 Network Analyzer(HP 3577 A)를 이용하여 측정하였다.

NTC 서미스터의 특성평가는 B 정수값으로 행하였는데, B 정수는 저항-온도 특성에서 임의의 두 온도 사이의 온도에 대한 저항 변화의 크기를 나타내는 정수로, 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$B = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{2.3026(\log R_1 - \log R_2)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$

식에서 R₁은 온도 T₁에서의 비저항(Ω)을 나타내며, R₂는 온도 T₂에서의 비저항(Ω)이다. B정수는 재료의 조성과 소결조건으로 결정되는 것으로 IEC 국제규격에 따라 25~85°C 범위에서의 값인 B_{25T/85T} 정수로 NTC 서미스터의 특성을 본 논문에서는 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 마이크로파 소결을 행한 NTC 서미스터의 온도상승 변화는 Fig. 1에서와 같이 나타났다. 시편이 마이크로파를 흡수하여서 시편의 온도변화를 광학온도측정기로 외부로부터 측정 가능한 800°C에 오르기까지 약 5분정도 필요하였다. 800°C에서 1100°C 이상의 온도까지는 완만한 곡선으로 변화하였으며, 약 8분간이 소요되었다. 소정의 소결온도에서의 유지하는 시간까지 포함하여 전체 가열 공정은 20분 이내였다. 가열속도가 이 보다 빨라지는 경우에는 열 충격에 의하여 대부분의 시편이 파손되었다. 급속한 승온은 재료의 국부적인 부분에 바람직하지 못한 hot spot을 발생시켜 이것으로 인한 열충격이 균열을 일으키는 원인이 된다고 사료되어진다. 그러므로 마이크로파를 이용한 소결에서는 승온속도의 최적화가 주의하여야 할 중요한 공정변수중의 하나이다. 마이크로파 소결후 시편의 소결밀도는 Fig. 2에서 나타내는 것과 같다. 소결온도가 1100°C, 1200°C, 1300°C로 상승함에 따라 4.53, 4.70, 4.80 g/cm³로 증가하였고, 1300°C에서 소결한 시편이 가장 높은 소결밀도

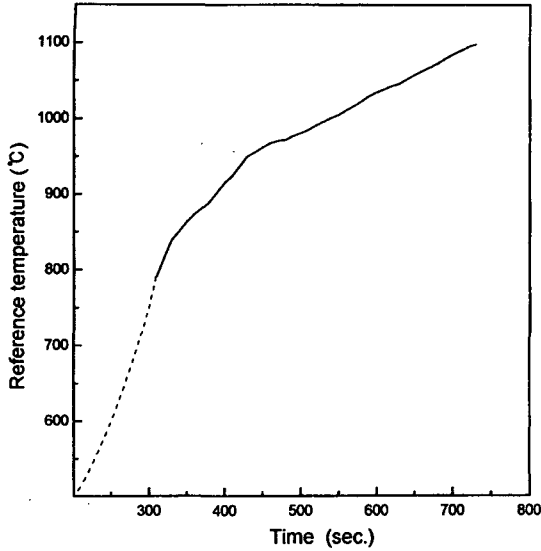


Fig. 1. Heating curve of microwave sintering process.

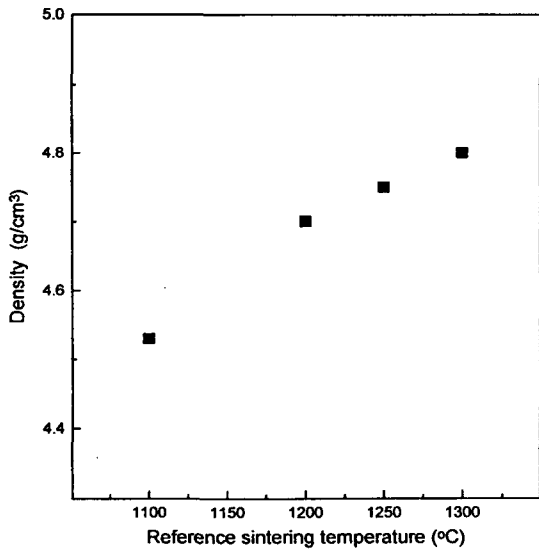


Fig. 2. Bulk density of the microwave sintered specimen vs reference sintering temperature.

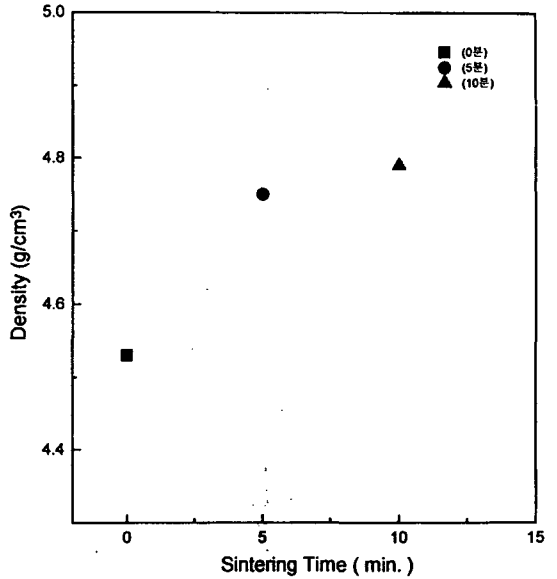


Fig. 3. Bulk density of the microwave sintered specimen of various sintering time at 1100 (°C).

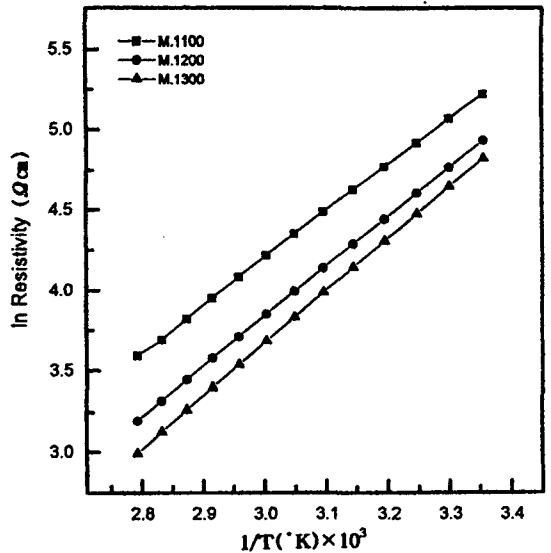


Fig. 4. Temperature dependence of electrical resistivity for microwave sintered specimens at 1100, 1200 and 1300°C.

값을 나타내었다. 시편을 1100°C에서 각각 0분, 5분, 10분으로 소결시간을 유지하였을 경우에는 Fig. 3과 같이 유지시간에 따라 소결밀도가 4.53, 4.72, 4.79 g/cm² 증가되었다. 1100°C에서 5분, 10분 유지한 시편의 소결 밀도는 1200, 1300°C에서 소결한 시편의 소결밀도에 근접한 값을 나타내었다. 소결 후에는 약 10~12%의 직경 수축이 일어났다. 결정상은 원료 분말과 소결체의 X-선 회절 분석 결과를 가지고 비교 분석한 결과 스피넬구조가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 각 온도에서 소결한

시편의 온도에 따른 NTC 서미스터의 전기저항변화를 Fig. 4에 나타내었다. 소결온도의 상승에 따라 소결체가 치밀해지며, 소결온도가 1100, 1200, 1300°C로 상승됨에 따라 전기저항의 감소가 관찰되었다. Fig. 5는 1100°C에서 0분, 5분, 10분의 소결시간을 유지하였을 때의 전기저항변화를 나타내고 있다. 일반적으로 소결시 소결온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 커지고 소결밀

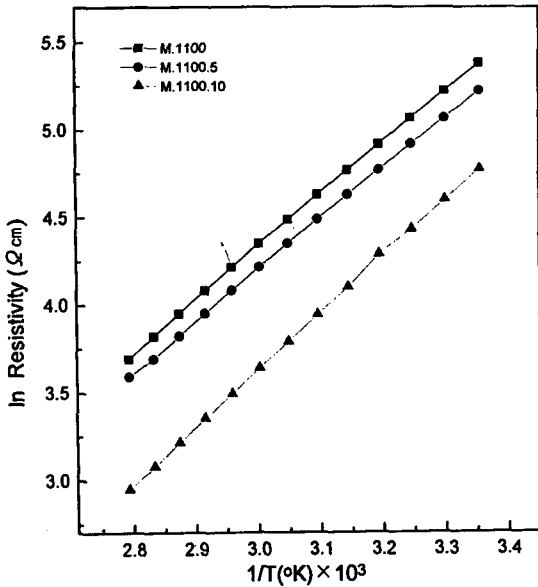


Fig. 5. Temperature dependence of electrical resistivity for microwave sintered specimen at 1100°C for 0, 5 and 10 minutes.

도가 높아진다. 낮은 온도에서의 소결은 입자 크기가 작고 많은 입계를 가지게 된다. 소결온도가 높아짐에 따라 입자 크기가 커지고 입계의 감소에 따라 저항이 감소하게 된다[11]. 본 실험에서는 소결온도가 증가함에 따라 입성장을 보기 위해 소결체 파단면의 미세구조 사진을 관찰하였다. 소결온도는 1100°C에서 0분, 10분간 1300°C에서 0분 유지하였을 때의 미세구조를 관찰한 SEM사진을 Fig. 6 (a), (b), (c)에 각각 나타내었다. 1100°C에서 10분 유지한 경우에는 0분 유지에 비해서 약간의 입성장이 진행된 것을 관찰할 수 있었으며, 이때의 미세구조는 1300°C에서 마이크로파 소결한 Fig. 6(c)의 미세구조와 비슷하였다. 마이크로파 소결에서 소결온도가 높아짐에 따라 일반로에서와 마찬가지로 치밀화되며, 전기저항은 감소되었다. 소결후 공기중에서 빠르게 냉각시킨 마이크로파 소결법에 의한 시편의 전기저항값과 공기중에서 노냉한 일반소결법의 시편의 전기저항값을 실온에서 비교한 것은 Table 1에 나타내었다. 일반소결법에 의해 1200°C, 1300°C에서 소결한 실온에서의 전기저항 값은 같은 온도에서 마이크로파로 소결한 전기저항 값보다 높게 나타났다. 마이크로파 소결의 경우, 광학온도측정기를 통한 Reference 온도로 정확히 비교할 수 없으나, 이것은 냉각조건에 따라 NTC 서미스터의 전기저항이 영향을 받으며, 냉각조건이 서미스터의 potential barrier에 영향을 미치기 때문이다[12]. 본 실험과 같은 냉각속도가 빠른 마이크로파 소결의 경우, 그 빠른 냉각으로 인하여 서미스터내의 potential

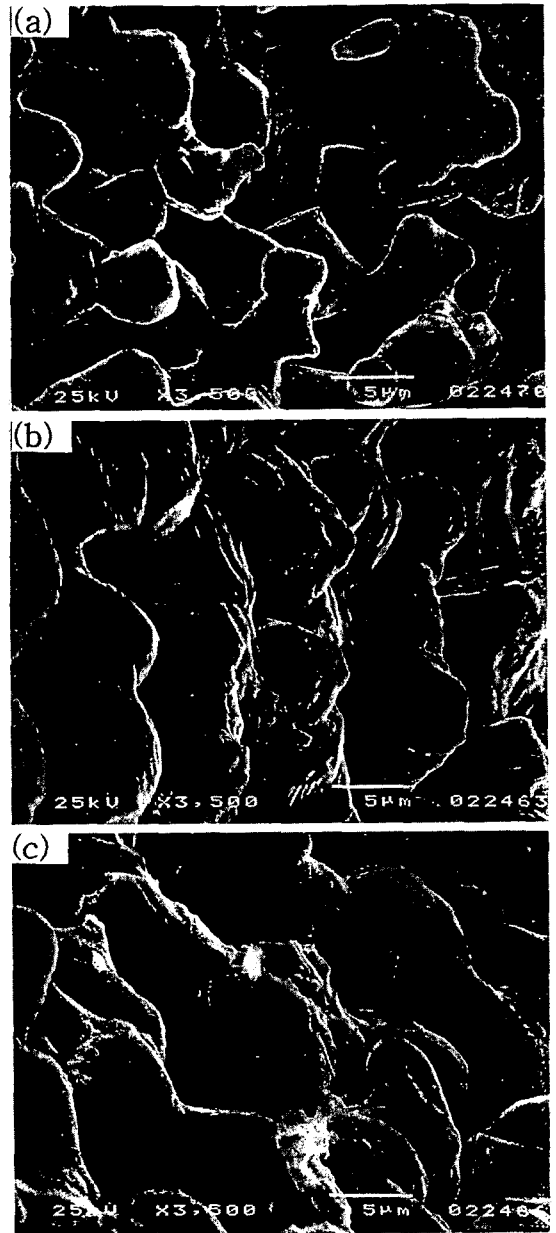


Fig. 6. SEM fracture photograph of the microwave sintered specimens at various temperature (a) 1100°C, 0 min. (b) 1100°C, 10 min. (c) 1300°C, 0 min.

barrier 높이에 영향을 미치는 결정내의 불순물의 석출이나 편석이 일어날 가능성이 적었기 때문에 일반소결에 비해 전기저항값이 낮게 나타났다고 생각된다. $B_{25°C/85°C}$ 정수값은 모든 시편이 3000 K에서 3200 K 정도의 범위를 나타내었으며, Table 1에서 보는바와 같이 소결온도가 1100°C, 1200°C, 1300°C가 됨에 따라 3100, 3124, 3123 K의 B 정수값을 나타내었다. 1100°C에서 0분,

Table 1
The properties of NTC thermistor sintered at various condition (M: Microwave, C: Conventional Process)

Sample	Resistivity (250°C)	B Constant	Density
C-1150°C	15.2	3184	4.82
C-1250°C	5.8	3096	4.88
M-1100°C	5.2	3100	4.53
M-1200°C	5.4	3124	4.70
M-1100°C (5 min.)	5.3	3008	4.75
M-1100°C (10 min.)	4.7	3256	4.79

5분, 10분 유지했을 때 B정수값은 3100, 3008, 3256 K의 값으로 큰 차이가 없었다. 일반로를 사용하여 1100°C~1300°C에서 소결하였을 때의 $B_{25^{\circ}\text{C}/85^{\circ}\text{C}}$ 정수값은 가장 높은 것이 3274 K로 마이크로파 소결의 B정수값과 거의 유사한 3000대의 값을 나타내었다. 마이크로파 소결에 의하여 제조된 NTC 서미스터의 B정수는 일반소결법에 의한 것과 거의 같은 값이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Mn-Co-Ni 계의 분말을 성형하여 마이크로파 소결을 통한 소결특성과 전기적 특성의 변화를 조사하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 마이크로파를 이용한 반도체 세라믹스인 NTC 서미스터의 소결은 일반적인 소결법과 비교하여 전체 소결공정 시간이 20분 이내에 완료되었으며 소결체의 소결밀도도 높은 것을 얻었다. 소결공정 시간이 상당히 단축되어 에너지 소비 측면에서도 유효한 소결공정으로 판단된다.

2) 마이크로파를 이용한 급속 소결에서는 승온속도의 최적화가 가장 중요한 공정변수중의 하나이다.

3) 마이크로파를 이용한 반도체 세라믹스인 NTC 서

미스터의 소결로 얻어진 시편의 전기적 특성은 온도에 따른 저항 측정을 측정하여 $B_{25^{\circ}\text{C}/85^{\circ}\text{C}}$ 정수값을 얻을 수 있었으며, 1100°C, 1200°C, 1300°C에서의 $B_{25^{\circ}\text{C}/85^{\circ}\text{C}}$ 정수값은 3123 K, 3100 K, 3253 K이었으며, 1100°C에서 0분, 5분, 10분 유지한 NTC의 $B_{25^{\circ}\text{C}/85^{\circ}\text{C}}$ 정수값은 각각 3123 K, 3230 K, 3248 K 값을 얻었다. 이 값은 일반소결을 통한 소결법의 전기적 특성값과 유사한 값을 보이고 있다.

참 고 문 헌

- [1] D. Hill and H. Tuller, 249, Ceramic Materials for Electronics, 2nd, Marcel Dekker Inc. NY (1989).
- [2] 松岡道雄, 半導體セラミクス, 電子材料セラミクス, オム社 (1986) 75.
- [3] 福島宗記, NTCサミスタ, 電子セラミクスへの招待, 森北出版 (1986) 99.
- [4] 玉井孝, 松岡道雄, 8, 半導體セラミクスとその應用, ニューケラスシリーズ編集委員會編, 學獻社 7 (1990).
- [5] 山本博孝, 1, ibid.
- [6] A. Amin and R.E. Newnham, Key Engineering Materials 66 (1992) 354.
- [7] 홍성원, 채병준, 홍정석, 안주삼, 최승철, 한국결정성장학회지 5 (1995) 135.
- [8] W.H. Sutton, Am. Ceram. Soc. Bull. 68 (1989) 376.
- [9] 김도형, 김중희, 김중희, 요업재료의 과학과 기술 7 (1992) pp. 4-10.
- [10] J. Samuels and J.R. Brandon, J. Mater. Sci. 27 (1992) 3259.
- [11] S. Saito, K. Koumoto and H. Yanagida, 281, S. Saito, ed., Fine Ceramics, Tokyo, Elsevier (1995).
- [12] J.G. Fagan and V.R. Amarakoon, Am. Ceram. Soc. Bull. 72 (1993) 76.