

Preparation and characterization of Mn-Co-Ni NTC thermistor

Jung-Il Lee, Tae Wan Kim, Ji Young Shin and Jeong Ho Ryu[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received March 31, 2015)

(Revised April 8, 2015)

(Accepted April 10, 2015)

Abstract Mn-Co-Ni oxide system has been used as the NTC thermistors for normal temperature applications. Mn-Co-Ni oxide-based thermistors were sintered at different temperatures for a constant processing time from 900 to 1300°C for 3 h. The crystal structure, bulk density, microstructure and chemical composition were characterized by XRD, FE-SEM and WD-XRF. The plot of the resistance versus measuring temperature was characterized for the sintered sample at the 1250°C. Moreover, the relationship between log resistivity and reciprocal of absolute temperature of the NTC thermistor was investigated.

Key words NTC thermistor, Mn-Co-Ni oxide system, Microstructure, Electrical properties

Mn-Co-Ni계 NTC 서미스터 제조 및 특성

이정일, 김태완, 신지영, 류정호[†]

한국교통대학교 신소재공학과, 충주, 380-702

(2015년 3월 31일 접수)

(2015년 4월 8일 심사완료)

(2015년 4월 10일 게재확정)

요약 상온용 NTC 서미스터로는 주로 Mn-Co-Ni 산화물계가 주로 사용된다. 본 연구에서는 Mn-Co-Ni 산화물계 분말을 이용하여 상온에서 가압 성형하여 900~1300°C 온도범위에서 3시간 동안 소결하여 서미스터 소자를 제작하였다. 소결온도에 따른 서미스터 세라믹 샘플의 상변화, 소결밀도, 미세구조 및 원소함량비 변화를 고찰하였다. 1250°C에서 소결된 Mn-Co-Ni 서미스터 소자에 대하여 온도에 대한 저항특성을 측정하였으며, 측정되는 절대온도의 역수와 저항의 로그함수값에 대한 변화를 고찰하였다.

1. 서론

유비쿼터스 센서 네트워크, 지능형 자동차, 모바일 전자기기 등의 산업이 발전함에 따라 다양한 종류의 정밀한 센서기술의 발전이 요구되고 있다. 그 중 온도에 따라 재료의 저항이 변화하는 서미스터(thermistor)는 대표적인 온도감시 센서로서 그 종류에는 NTC(Negative temperature coefficient of resistance)와 PTC(Positive temperature coefficient of resistance)가 있다[1-3]. 이중 NTC 특성은 온도가 증가하면 저항이 감소하는 현상으로, 광범위한 온도범위에서 저항이 지속적으로 감소하는

반도체성 특성을 가진 재료에서 발견된다. 현재 대부분의 상업적인 NTC 서미스터는 Mn, Co, Ni, Cr, Fe 등의 천이금속을 적당한 비율로 혼합하여 만든 천이금속 산화물로서, 결정 구조적으로는 AB₂O₄인 스핀넬(spinnel) 구조를 가지는 것이 일반적이다[4-6].

NTC 서미스터는 형태에 따라 디스크형, 다이오드형, 칩형 등이 있으며 제조방법에 따라서는 후막 또는 후막 적층 공정을 이용한 표면실장형, 박막형 등으로 구분할 수 있다. 스크린 프린팅법을 이용한 후막형 NTC 서미스터 제작은 저가의 안정화된 공정으로 산업적으로 대량생산에 유리하지만 고온에서의 열처리가 필수적으로 수반되어야 하므로 기판사용에 제한이 있다. 또한 스크린 프린팅법은 다량의 유기물 첨가제를 함유해야 하기 때문에 소결 후에 밀도가 높지 않아 습도 등의 온도 이외의 환경요소에 의해서도 저항값이 변할 수 있는 단점이 있다

[†]Corresponding author
Tel: +82-43-841-5384
Fax: +82-43-841-5380
E-mail: jhryu@ut.ac.kr

[7-9].

일반적으로 반도체는 온도상승에 따라 전기저항이 감소하지만 그중에서 특히 안정성, 생산성 및 실용적인 저항을 및 온도계수 측면에서 서미스터는 여타의 반도체 재료와 구별된다. 이러한 온도에 민감한 반도체 현상은 1834년 M. Faraday에 의해 Ag_2S 에서 발견되었다[10]. 그 후 1930년대 후반에 Siemens 사 및 Philips사에 의해 CuO계 혹은 UO_2 계의 소자가 항공계기의 온도보상 등에 사용됨에 따라 산화물계 반도체의 실용화가 시작되었다. 1946년 미국의 Bell연구소에서 Mn-Ni 산화물계의 복합 소결체가 발표되어 서미스터라는 명칭으로 주로 온도 보상용으로 통신기 등에 사용됨으로써 그 활용성이 증가되었다[11, 12]. 1950년대 이후에는 주로 Mn-Co-Ni 산화물의 3성분계가 주로 이용되고 있다[13-15].

각종 산업 및 자동차 분야에서 고온 배출가스의 온도를 측정하기 위하여 thermocouple형 온도측정 기기가 사용되지만 제조단가가 일반적으로 높고, 저/중에서의 정밀도와 안정성이 떨어진다. 또한 최근 전기자동차의 급격한 발전에 따라 전기자동차용 배터리와 배터리의 정밀한 온도측정을 위한 서미스터소자의 개발이 절실히 요구되고 있다. 본 연구에서는 Mn-Co-Ni 산화물계 조성을 갖는 NTC 서미스터를 제조하고 소결온도에 따른 결정구조 및 미세구조의 변화를 관찰하고 최적소결조건에서 제조된 서미스터 소자의 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

본 실험의 출발원료로는 시약급의 Mn_3O_4 (99.9%, Junsei Chem. Japan), Co_3O_4 (99.9%, Junsei Chem. Japan) 및 NiO (99.9%, Kojundo Chem. Japan)를 사용하였다. 각 출발원료의 혼합비율은 Mn : Co : Ni = 5.00 : 3.63 : 1.00으로 고정하였다. 여기에 성형성을 향상시키기 위하여 유기바인더로써 PVA 및 분산제를 소량 첨가하고 증류수를 용매로 사용하여 균일하게 혼합하고 spray drying 방법으로 건조하였다. 혼합/건조한 원료분말을 디스크 형태로 0.5 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 이렇게 얻은 디스크 형태의 성형체를 승온속도 10°C/min 로 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 소결하고 자연 냉각하였다. 소결체는 일정한 크기로 연마하고 스크린 인쇄하여 Ag paste로 도포한 다음 열처리하여 서미스터 소자를 제조하였다.

TG-DTA 분석을 이용하여 승온시의 시편의 중량 변화 및 흡/발열 특성 변화를 관찰하였다. 소결온도에 따른 소결체의 소결밀도 변화는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였으며 다른 성형체의 결정구조 분석을 위하여 XRD(X-ray diffractometry, Cu K α)를 사용하여 $2\theta =$

$10 \sim 80^\circ$ 구간에서 결정상 변화 및 2차상 생성여부를 관찰하였다. 시편 표면(surface) 및 파단면(cross-section)의 미세구조는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. WD-XRF 분석을 통하여 소결 샘플들의 원소성분의 변화를 XRD 및 SEM 분석결과와 비교하였다. 최종 제작한 서미스터 소자의 저항-온도값은 climate test chamber를 이용하여 $-40 \sim 100^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 정밀하게 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Mn-Co-Ni 조성으로 이루어진 혼합 분말의 온도상승에 따른 TG-DTA 분석결과를 나타내고 있다. 공기 분위기에서 분석을 진행하였으며 온도 상승 속도는 5°C/min 로 주관기관의 소결공정과 동일하고 설정하였다. TG 결과에서는 300°C 이전에 급격한 중량 감소가 발생하였으며 이것은 분말 샘플에 포함된 수분 및 유기 바인드 등이 기화되면서 발생하는 것으로 사료되었다. 300°C 부터 800°C 까지는 중량 변화 없이 거의 일정하게 유지되다가 800°C 이후로 지속적인 중량감소가 발생하는 것을 발견할 수 있었다. 이러한 중량감소는 Mn, Co, Ni, O 중 특정 금속 원소가 고온에서 휘발되거나 상변화 혹은 상분리 현상에 의한 것으로 예상할 수 있었으며, XRD 및 WD-XRF 분석을 통해 Mn-Co-Ni-O 원소들간의 정량분석 및 XRD 분석을 통한 상변화 경향을 종합적으로 검토하여 판단해야 할 것으로 사료되었다. DT 결과 분석에서는 180°C 에서 240°C 부근의 급격한 발열 peak는 TG 분석에서의 수분 및 유기 바인드 등의 기화에 따른 것으로 판단되었다. 이후 900°C 이상의 온도범위에서 여러 개의 흡열 peak들이 발생하였는데, 이것은 상기 TG 상에서 발생한 지속적인 중량감소의 이유에서 예상했듯이 상변화 등에 따른 Mn-Co-Ni 간 발생할 수 있는 여러 가지 산화물들 간의 화학양론변화에 의한 것으로 판

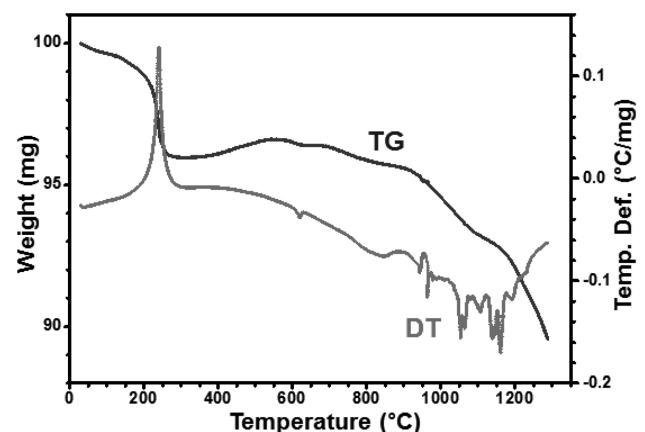


Fig. 1. TG-DTA curve for the Mn-Co-Ni thermistor sample.

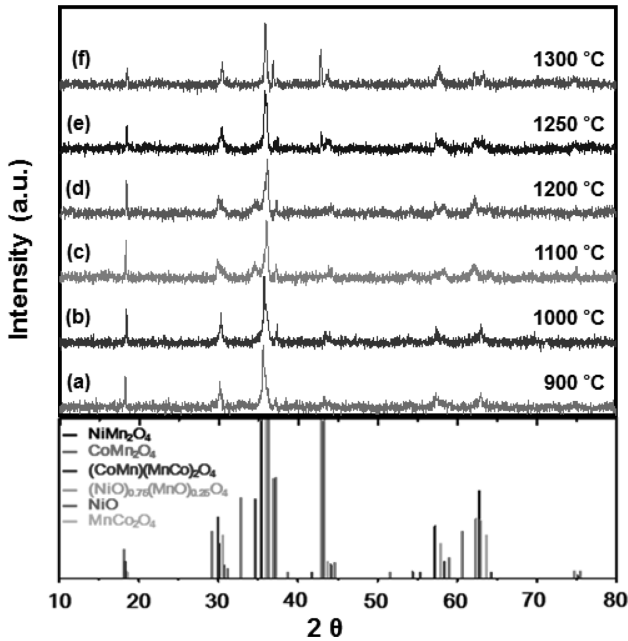


Fig. 2. XRD patterns of the sintered samples from 900 to 1300°C.

단된다.

Fig. 2는 Mn-Co-Ni 조성으로 이루어진 혼합 분말을 900~1300°C 온도구간에서 소성한 세라믹 샘플에 대한 XRD 분석 그래프이다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 1000°C 미만에서 소결한 샘플의 경우에는 NiMn_2O_4 및 CoMn_2O_4 상들의 혼합물로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 1100~1200°C 샘플의 경우에는 $(\text{Co,Mn})_2\text{O}_4$ 의 단일상으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 여기에서 Ni은 (Co,Mn) 에 포함된 결정상으로 존재할 것으로 예상된다. 그러나 이러한 결정상은 완벽한 cubic spinel 구조가 아닌 tetragonal spinel 상에서 cubic상으로 전이되고 있는 중간상인 것으로 판단되므로 향후 리트벨트법을 통한 보다 면밀한 구조분석이 요구된다. 1250°C

이상의 온도에서 소결한 샘플의 경우에는 MnCo_2O_4 , $(\text{NiO})_{0.75}(\text{MnO})_{0.25}$ 및 NiO 형태의 여러 가지 산화물로 분해되는 현상이 발견되었다. 이러한 상들은 소성된 샘플로 제조된 최종 제품의 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 끼칠 것으로 예상되므로 현재의 조성에서는 1250°C 미만으로 소결공정을 실시하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

Fig. 3은 1100~1300°C 온도구간에서 소결한 샘플의 표면과 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 900 및 1000°C에서 열처리한 샘플의 경우에는 소결이 충분히 이루어지지 않아서 bulk 형상을 유지하기 힘들고, 표면 및 파단면 관찰이 어려웠으며, 제품개발의 측면에서도 의미가 없어서 생략하였다. 샘플 표면 관찰 결과 1100°C에서 소결한 샘플의 표면은 소결반응에 의한 입계 생성이 거의 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었고, 그로 인한 마이크로기공(void)이 많이 발견되었다. 1200°C부터는 소결반응에 의한 입계가 형성된 것을 확인할 수 있었으며, 소결온도가 상승하면서 grain이 성장함을 알 수 있었다. 1300°C 온도에서는 부분적인 melting에 의해서 입계가 불균일해 지는 것을 확인할 수 있었다.

소결샘플들의 파단면의 경우에도 표면의 관찰결과와 유사하게 1100°C에서는 불완전소결 현상을 관찰할 수 있었고, 1200°C 온도부터 소결반응이 급격하게 발생하고 1300°C부터는 부분 용융현상을 관찰할 수 있었다. 따라서 표면과 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 결과 Mn-Co-Ni 서미스터 세라믹 샘플은 1200~1300°C 온도 범위에서 제품을 제작할 수 있는 기계적 특성을 유지할 것으로 판단되며, 이러한 온도범위에서 최종 제품의 전기적 특성에 맞게 소결온도 조건을 최적화하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

상기에서 언급한 소결샘플의 밀도변화를 아르키메데스 법으로 측정하여 열처리온도에 따라 Fig. 4에 나타내었다. FE-SEM 결과에서 관찰한 결과와 유사하게 1200°C

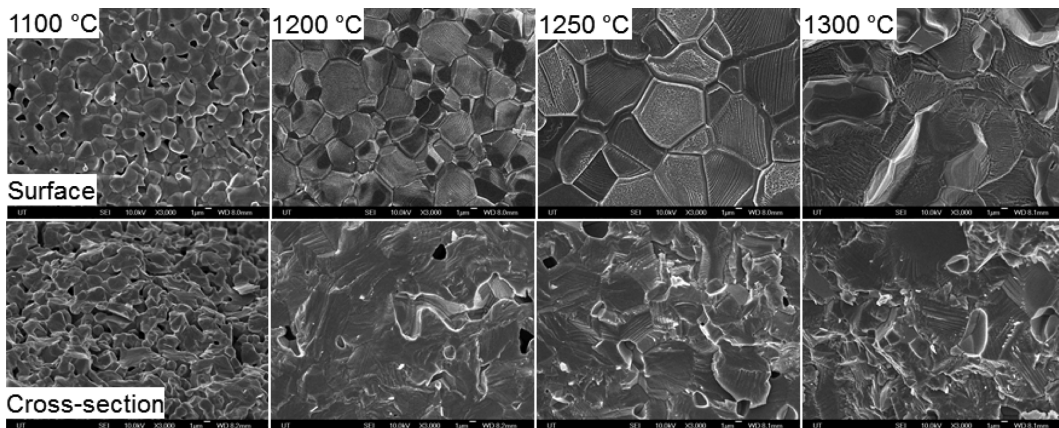


Fig. 3. Surface and cross-section of the Mn-Co-Ni thermistor samples sintered at 1100, 1200, 1250 and 1300°C observed by FE-SEM.

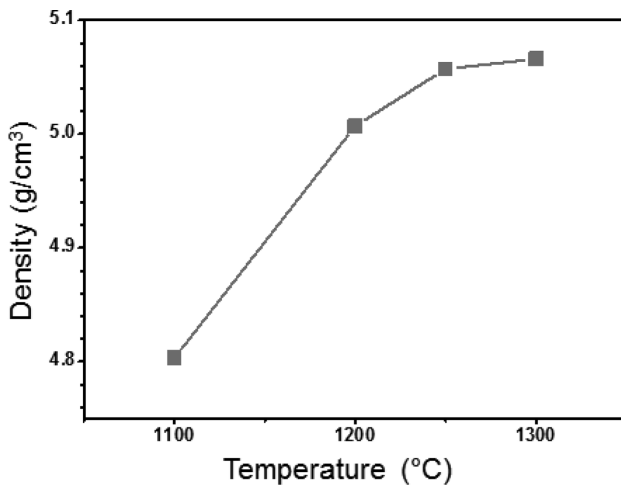


Fig. 4. Variation of density of the Mn-Co-Ni thermistor samples sintered from 1100 to 1300°C measured by Archimedes method.

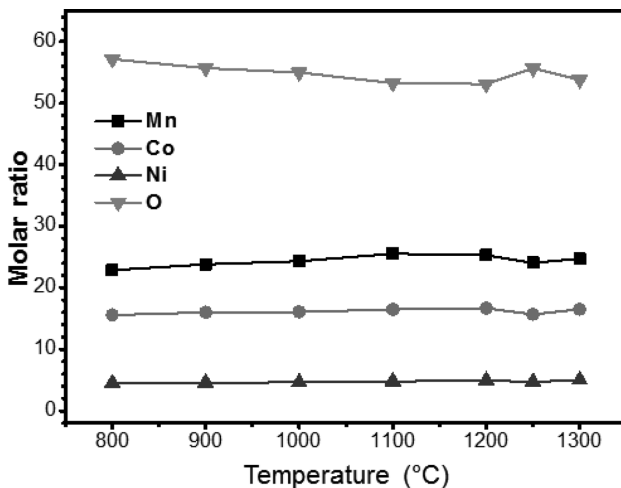


Fig. 5. Variation of stoichiometric ratio of the Mn, Co, Ni and O atoms in the thermistor samples sintered from 800 to 1300°C measured by WD-XRF.

에서 소결현상이 급격히 발생하여 1300°C에서 샘플의 밀도가 포화되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 FE-SEM 결과에서와 마찬가지로 1200~1300°C 온도 범위에서 서미스터 제품을 제작하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 WD-XRF 분석법을 이용하여 소결온도에 따른 각 원소들의 함량변화를 보여주고 있다. 일반적으로 금속원소들의 정량분석은 ICP 분석이 가장 정확한 것으로 알려져 있으나, 유사한 조건의 여러 가지 샘플들의 성분변화를 단시간에 분석하기에는 샘플준비과정 등에 있어서 여러 가지 어려움이 따른다. 따라서 본 실험에서는 기존 ED-XRF에 비해 보다 정확한 분석이 가능하다고 알려져 있는 WD-XRF 분석을 이용하였다. Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 주요한 금속원소들 Mn, Co, Ni

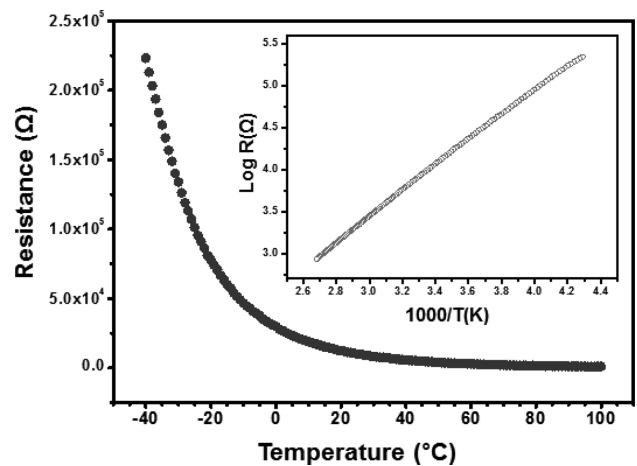


Fig. 6. Resistance ($R(\Omega)$) versus temperature plot for the sintered sample at 1250°C. Inset shows $\text{Log}(R)$ versus $1000/T(K)$ plot.

의 함량변화는 800에서 1300°C 전체 소성온도 영역에서 거의 변화가 없었다. 따라서 특정 금속 원소의 휘발 현상은 없는 것으로 판단할 수 있었다. 그러나 산소 원소의 경우에는 미세하기는 하지만 꾸준히 성분비가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 산소함량의 변화는 XRD 및 TG-DTA 결과에서 분석하였듯이 고온영역에서 NiO등의 산화물들이 금속원소들로 이루어진 spinel 상에서 분해되면서 전체 샘플에서의 산소의 화학양론비가 줄어드는 현상에서 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 1250°C에서 소결한 NTC 서미스터 시편의 저항($R(\Omega)$)과 온도와의 관계를 보여주고 있다. 시편의 온도가 증가함에 따라 저항이 지수함수적으로 감소함을 알 수 있다. Fig. 6을 이용하여 $\text{Log}(R)$ 과 절대온도의 역수($1/T(k)$)의 관계를 얻었다(inset). 이 결과는 Nernst-Einstein 관계식을 만족하는 $\text{Log}(R)$ 과 $1/T(k)$ 사이에 직선적인 관계를 보여주고 있으며, 이것은 NTC 특성을 만족하고 있음을 나타내고 있다[16]. 8면체에 있던 Mn^{3+} 이온이 Ni 또는 Co 이온에 치환됨으로써 Mn^{3+} 이온의 일부는 Mn^{4+} 이온으로 되고, 절연성에서 반도체성으로 바뀐다. Metz[17] 등은 Mn 산화물 스핀넬 구조의 8면체에 위치한 Mn^{3+} 양이온으로부터 Mn^{4+} 양이온으로 전자의 이동을 개략적으로 설명하였다. 전기전도는 격자 진동에 의해 유도된 8면체 부격자(sublattice)에 있는 전자의 확산 즉, 전자 호핑(electronic hopping) 메커니즘에 의해 발생하게 된다[18].

4. 결 론

본 연구에서는 Mn-Co-Ni 산화물계에 대해 900~1300°C 온도범위에서의 소결조건에 따른 결정상, 미세구조, 벌크

밀도 및 화학양론변화를 고찰하였다. 1100~1200°C의 소결온도 범위에서 (Co,Mn)(Co,Mn)₂O₄의 단일상을 나타내었으며, 미세구조 분석을 통하여 1200°C부터 소결반응에 의한 균일한 입계가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 WD-XRF 분석에 의해 전체 소성온도 영역에서 특정 금속 원소의 휘발 현상은 없는 것으로 판단할 수 있었다. 따라서 TG-DTA, XRD, FE-SEM 및 WD-XRF 분석결과 Mn-Co-Ni 서미스터 세라믹 샘플은 1200~1300°C 온도 범위에서 서미스터 소자를 제작할 수 있는 기계적 특성을 유지하며, 이러한 온도범위에서 최종 제품의 전기적 특성을 디자인 하는 것이 적절한 것으로 판단되었다. 1250°C에서 소결한 NTC 서미스터 시편의 경우 시편의 온도 (T)가 증가함에 따라 저항(R)이 지수함수적으로 감소하였으며, Log(R)과 절대온도의 역수(1/T(k))는 전형적인 NTC 특성인 직선적인 관계를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 한국산업단지공단 생산기술사업화 지원사업에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] H. Takuoki, K. Takayuki and M. Yoshihiro, "New thermistor materials", National Technical Report (1982) 1123.
- [2] J.-R. Yoon, J.-G. Kim, J.-Y. Kwon, H.-Y. Lee and S.-W. Kee, "Electrical properties as the ratio of ZnO/Mn₃O₄ of NTC thermistor with Mn₃O₄-NiO-CuO-Co₃O₄-ZnO system for inrush current limited", J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng. 13(6) (2000) 472.
- [3] K. Uh, C.S. Kim and S.M. Shin, "Properties and applications of NTC thermistor", J. Electronic Engineering Soc. 21(8) (1994) 19.
- [4] K.-C. Chang, Y.-S. Han, K.-S. Yang, C.-K. Lee and H.-G. Kim, "A study of interface reaction and co-firing characteristics between Mn-spinel and Fe-spinels", J. Kor. Ceram. Soc. 37(10) (2000) 994.
- [5] A. Rousset, R. Legros and A. Lagrange, "Recent progress in the fabrication of ceramics negative temperature coefficient thermistors", J. European Ceram. Soc. 13 (1994) 185.
- [6] M. Suzuki, "AC hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure", J. Phys. Chem. Solids 41 (1980) 1253.
- [7] E.G. Larson, R.J. Arnott and D.G. Wickham, "Preparation, semiconduction and low temperature magnetization of the system Ni_{1-x}Mn_{2+x}O₄", J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 1771.
- [8] B. Gillot, J.L. Baudour, F. Bouree, R. Metz, R. Legros and A. Rousset, "Ionic configuration and cation distribution in cubic nickel manganite spinels Ni_xMn_{3-x}O₄ (0.57 < x < 1) in relation with thermal histories", Solid State Ionics 58 (1992) 155.
- [9] M. Reggio, "A linear ohmmeter for resistors having negative temperature coefficient", J. Phys. E: Sci. Instrum. 12 (1979) 173.
- [10] M. Faraday, "On conducting power generally" (Royal Institution, London, 1833) p. 119.
- [11] S. Ruben, "Electrical pyrometer resistance", U.S. Patent #2021491 (1930).
- [12] J. Amstel, "Electrical resistance material", U.S. Patent #2111708 (1935).
- [13] D.S. Erickson and T.O. Mason, "Nonstoichiometry, cation distribution and electrical properties in Fe₃O₄-CoFe₂O₄ at high temperature", J. Solid State Chem. 59 (1985) 42.
- [14] E.D. Macklen, "Electrical conductivity and cation distribution in nickel manganite", J. Phys. Chem. Solids 47 (1986) 1073.
- [15] P. Fau, J.P. Bonino, J.J. Demai and J. Russet, "Thin films of nickel manganese oxide for NTC thermistor applications", Appl. Surf. Sci. 65/66 (1993) 319.
- [16] A. Feteira, "Negative temperature coefficient resistance (NTCR) ceramic thermistors: An industrial perspective", J. Am. Ceram. Soc. 92(5) (2009) 967.
- [17] R. Metz, "Electrical properties of N.T.C. thermistors made of manganite ceramics of general spinel structure", J. Mater. Sci. 35 (2000) 4705.
- [18] D. Houivet, J. Bernard and J.M. Haussonne, "High temperature NTC ceramic resistors", J. Eur. Ceram. Soc. 24(6) (2004) 1237.