Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 29, No. 6, pp. 337-341 June 2016
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.6.337
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

Ni-Mn 산화물 NTC 서미스터의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 CuO 첨가의 효과

김경민, 이성갑[a], 이동진, 박미리
경상대학교 공학원 나노신소재융합공학과

Effect of CuO Addition on the Microstructural and Electrical Properties of Ni-Mn Oxide NTC Thermistor

Kyeong-Min Kim, Sung-Gap Lee[a], Dong-Jin Lee, and Mi-Ri Park
Department of Materials Engineering and Convergence Technology, ERC, Gyeongsang Nat'l University, Jinju 52828, Korea

(Received March 21, 2016; Revised May 23, 2016; Accepted May 24, 2016)

Abstract: In this study, $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ (x=0~0.25) specimens were prepared by using a conventional mixed oxide method. All specimens were sintered in air at 1,200℃ for 12 h and cooled at a rate of 2℃/min to 800℃, subsequently quenching to room temperature. We investigated the structural and electrical properties of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ specimens with variation of CuO amount for the application of NTC thermistors. As results of X-ray diffraction patterns, all specimens showed the formation of a complete solid solution with cubic spinel phase. The relationship between ln ρ and the reciprocal of absolute temperature(1/T) for the NTC thermistors was shown linearity, which exhibited the typical NTC thermistor properties. With increasing the amount of CuO, resistivity at room temperature, B-value, and temperature coefficient resistance decreased.

Keywords: Negative temperature coefficient, Ni-Mn-Cu oxide, Electrical resistivity, Mixed-oxide method

1. 서 론

오래 전부터 NTC 서미스터는 온도 센서 소자 분야에서 가장 널리 이용되어 오고 있는 재료 중의 하나이며, NTC 서미스터는 항공우주산업, 자동차 및 의료기기 분야에서 온도 측정과 회로 보상 등의 분야에 사용되는 등 그 용도가 점차 다양해지고 있다 [1].

NTC 서미스터란 온도가 상승함에 따라 전기저항이 지수 함수적으로 감소하는 음의 온도계수를 가진 소자를 의미하며, 일반적으로 사용되고 있는 니켈 망간계 산화물은 Mn, Ni, Co, Cu 및 Fe 등을 주성분으로 하는 전이금속 산화물로 구성되며 스핀넬 결정구조를 가지고 있다 [2]. 실제 니켈 망간계 물질을 이용하여 온도센서 소자로 응용하기 위해서는 상온 비저항(ρ) 저항-온도 계수(α). B-value 등과 같은 전기적 특성을 정밀하게 제어해야 하며, 이를 위해 물질의 조성과 제조공정 그리고 불순물의 종류와 첨가량 등에 따른 구조적, 전기적 특성에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다.

니켈 망간계 산화물은 4면체 자리와 8면체 자리에 분포된 양이온들이 산소 원자들로 cubic-closed

a. Corresponding author; lsgap@gnu.ac.kr

Copyright ©2016 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

packed된 AB_2O_4 구조이며, 4면체 자리에 위치하는 Ni^{+2}가 8면체 자리를 선호하는 경향이 있어 부분적으로 역스핀넬 구조를 가지고 있다.

이러한 니켈 망간계 스핀넬 구조의 전기전도는 인접한 이온간의 간격이 좁은 8면체 자리에 위치한 Mn 이온들 간에 전자의 이동에 의한 호핑(hopping) 전도로서 설명된다. 특히 2가의 니켈 이온이 3가의 8면체 자리를 선호함에 따라 8면체 자리에서의 전기적 중성 조건을 유지하기 위해 Mn^{+3} 이온은 Mn^{+4}로 이온화되면서 호핑전도가 발생하게 된다 [3].

$$Mn^{3+} \rightarrow Mn^{4+} + e^{-} \quad (1)$$

일반적으로 스핀넬 구조의 전기적 특성은 금속산화물의 조성과 구조적 특성에 크게 의존하며 이는 스핀넬 구조에서 양이온의 분포에 의해 영향을 받기 때문이다 [4-6]. 현재 저온형 범용 서미스터로 많이 쓰이고 있는 재료의 조성으로는 Ni-Mn-Co, Ni-Co-Cu, Mn-Co-Ni-Cu계 산화물이 있으며, 이들은 상온 비저항이 10^{-1}~10^{6} [Ω·cm], B-정수가 1,000~7,000 K의 값을 가짐에 따라 다양한 특성을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다 [6].

본 연구에서는 선행 연구[참고 문헌]를 통해 낮은 상온 비저항을 가지며, 높은 Mn^{3+}/Mn^{4+}비를 갖는 $Ni_{0.79}Mn_{2.21}O_4$ 물질을 기본 조성으로 선택하였으며, 고가의 Co 대신 비교적 가격이 저렴한 Cu를 불순물로 첨가한 후 첨가량에 따른 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 선행 연구 [7]를 바탕으로 기본 조성식으로 $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$을 선택한 후 CuO의 첨가량에 따른 시편을 제작하였다.

그림 1은 시편의 제조공정을 나타낸 것이며, 먼저 NiO(99%), Mn_2O_3(99%), CuO(99%) 시료를 평량한 후 에틸 알콜을 분산매로 하여 지르코니아 볼을 이용하여 습식으로 24시간 동안 볼밀로 혼합 분쇄하였다. 혼합 분쇄된 분말을 900℃에서 2시간 동안 하소하였으며 하소된 분말들에 다시 유기 결합제인 PVA 3 wt%를 첨가하여 혼합 후 200 mesh에서 체가름 하였다. 체가름 된 분말을 지름 12 Φ 몰드에서 유압 프레스를 이용하여 1,000 psi의 압력으로 1차 압축 성형하였다.

Table 1. Chemical composition of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$.

Sample	Contents(mol)		
	NiO	Mn_2O_3	CuO
(a)	0.79	2.21	0
(b)	0.79	2.16	0.05
(c)	0.79	2.11	0.10
(d)	0.79	2.06	0.15
(e)	0.79	2.01	0.20
(f)	0.79	1.96	0.25

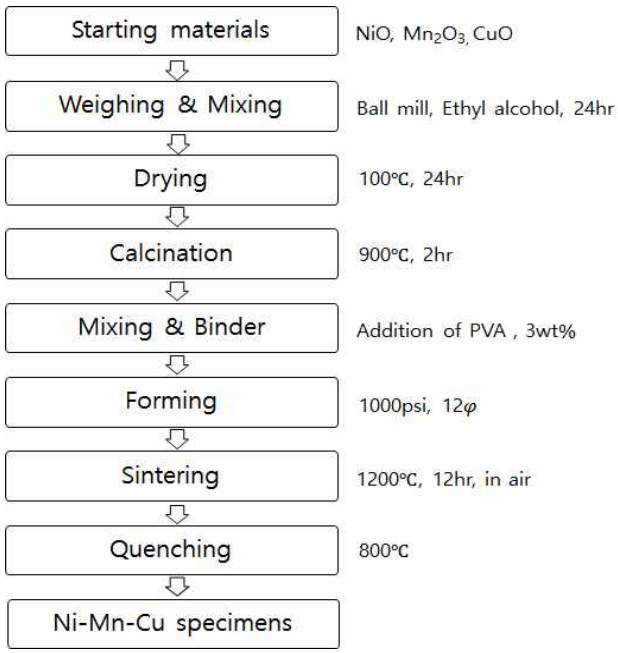

Fig. 1. Sample fabrication process using mixed oxide method.

성형된 각 조성별 시편을 1,200℃에서 12시간 동안 소결하였으며 800℃까지 서냉시켜 10분 유지시킨 후 급랭시켜 시편을 제작하였다. Cu 첨가량에 따른 시편의 구조적 특성을 알아보기 위해 X-선 회절(XRD) 분석과 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 시편 양면에 Ag 전극을 스크린 프린팅법을 이용하여 형성시킨 후, electrometer를 이용하여 저온 챔버 내에서 -10℃에서 60℃까지 온도 변화에 따른 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절 분석과 미세구조 분석

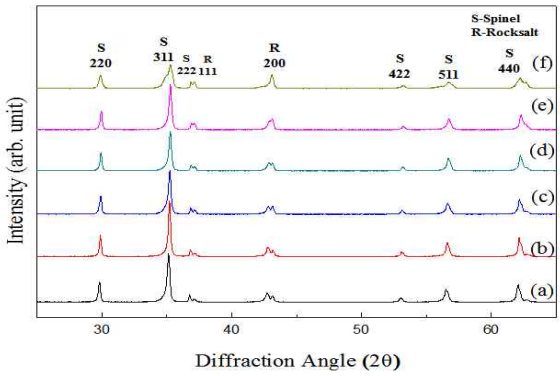

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics: (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, (d) x=0.15, (e) x=0.20, and (f) x=0.25.

Table 2. Experimental lattice parameter and crystal system of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$.

Sample	a[Å]	Crystal system
(a)	8.4520	cubic
(b)	8.4418	cubic
(c)	8.4404	cubic
(d)	8.4326	cubic
(e)	8.4273	cubic
(f)	8.4230	cubic

그림 2는 CuO 조성비에 따른 $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ 시편의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 스핀넬 {311} 회절 모양은 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 완만해지는 경향을 나타내었으며, 이는 정방정 왜곡에 기인한 것으로 판단된다 [8]. 그리고 37°, 43° 및 62° 부근에서는 각각 rock-salt 구조의 (111), (200), (211) 피크가 관찰되었으며, 특히 43°의 경우에는 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 점차 rock-salt의 피크가 증가하는 경향을 나타내었다 [9].

표 2는 그림 2의 XRD 데이터를 통해 격자상수와 결정구조를 구한 것이다. 모든 시편에서 cubic의 결정구조를 나타내었지만, CuO의 첨가량이 증가함에 따라 조성의 불균일성 증가 또는 rock-salt 구조와 같은 이차상의 형성에 의해 회절 피크는 완만해지는 특성을 나타내었다. 그리고 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 이온반경이 작은 Cu^{2+}(0.73 Å) 이온이 이온반경이 큰 Mn^{3+}(0.785 Å) 이온자리에 치환함에 따라 격자상수가 감소하는 경향을 나타내었다.

그림 3과 4는 CuO 조성 변화에 따른 시편의 표면과 단면의 미세구조를 관찰한 사진이며, 모든 시편에서 기공과 이차상 등이 없는 치밀한 미세구조를 나타내었다.

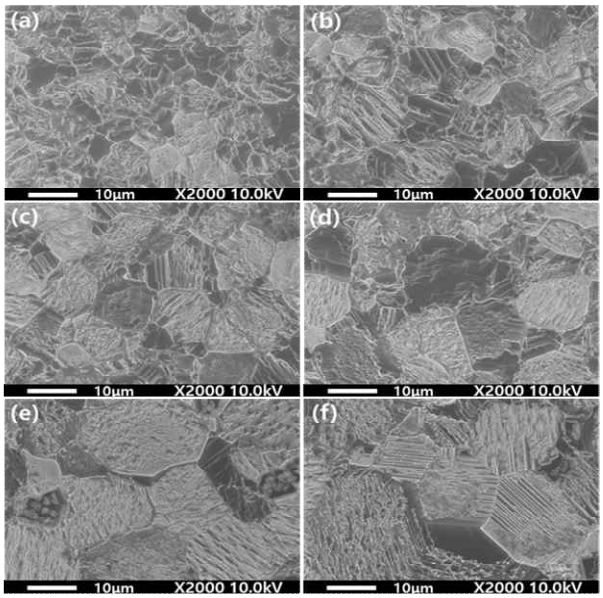

Fig. 3. SEM surface images of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics: (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, (d) x=0.15, (e) x=0.20, and (f) x=0.25.

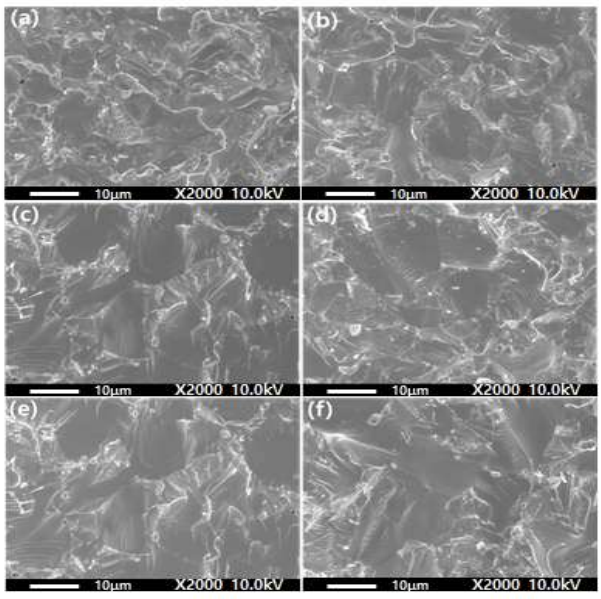

Fig. 4. SEM cross-section images of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics: (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, (d) x=0.15, (e) x=0.20, and (f) x=0.25.

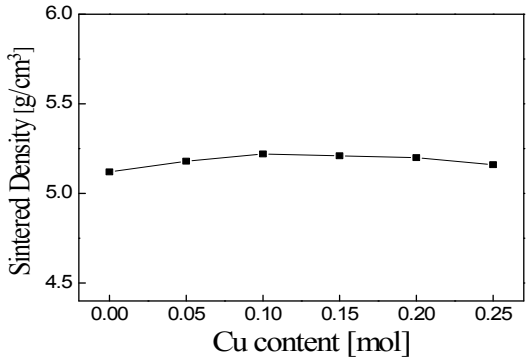

Fig. 5. Sintered density of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics.

평균 결정립 크기는 CuO 조성비가 0에서 0.25 mol로 증가함에 따라 5.86 μm에서 13.93 μm로 크게 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 융점이 낮은 CuO(m.p=1,084.6℃, NiO=1,455℃, Mn_3O_4=1,562℃) 첨가량의 증가와 첨가된 Cu2+ 이온이 Mn3+ 이온자리에 치환됨에 따라 전기적 중성을 유지하기 위한 Mn^{4+} 이온의 형성으로 전하 캐리어의 산란 및 이온의 이동이 촉진되었기 때문으로 사료된다 [10].

그림 5는 CuO의 조성비 따른 시편의 소결밀도를 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이론밀도의 약 98% 이상의 소결밀도 특성을 나타내었으며, 그림 3과 4의 미세구조 사진에서 나타난 바와 같이 기공이 없는 구조적으로 매우 우수한 특성을 나타내었다.

3.2 전기적 특성

NTC 서미스터 소자의 중요한 전기적 특성으로는 상온 비저항 (ρ_{298}), 저항-온도 계수(α), B-정수 등이 있으며, NTC 서미스터의 저항-온도와의 관계는 다음의 식 (1)과 같이 나타내어진다 [5].

$$R = R_0 \exp(\triangle E_a / kT) \quad (1)$$

R_o는 시편의 크기와 비저항(ρ)과 관계된 상수이며, $\triangle E_a$는 호핑 전도 과정에 대한 활성화 에너지이며, k는 볼츠만 상수이다. 온도 변화에 따른 전기저항의 민감도를 나타내는 B-정수는 $\Delta E_a/k$으로 나타내어지며, 일반적으로 다음의 식 (2)를 사용하여 구할 수 있다.

$$B_{298/323} = \frac{\ln(\frac{R_{298}}{R_{323}})}{(\frac{1}{T_{298}} - \frac{1}{T_{323}})} \quad (2)$$

Table 3. Electrical characteristics of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics.

Sample	Resistivity (Ω·cm)	$B_{298/323}$ (K)	Activation energy, E_a(eV)	Temperature coefficient of resistance (α),(%/℃)
(a)	4,556	4,010	0.346	-4.17
(b)	1,599	3,674	0.347	-3.80
(c)	532	3,248	0.280	-3.49
(d)	221	3,003	0.259	-3.22
(e)	152	2,805	0.242	-3.06
(f)	113	2,668	0.230	-3.04

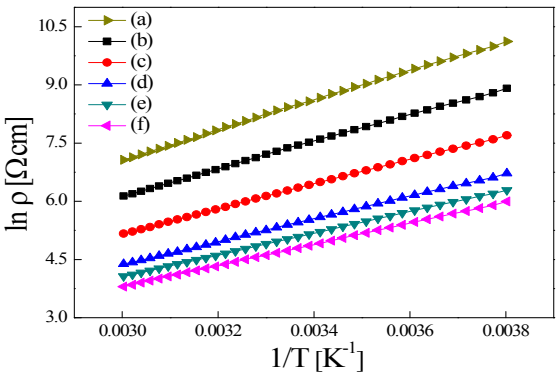

Fig. 6. Arrhenius plot of ln ρ and 1/T of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics: (a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.10, (d) x=0.15, (e) x=0.20, and (f) x=0.25.

여기서 R_{298}과 R_{323}는 각각 298 K(T_{298})와 323 K(T_{323})에서의 전기저항 값이다. 그리고 저항-온도 계수(α)는 전기저항 값이 온도에 따라 변화하는 비율로 정의되며, 다음의 식 (3)으로부터 구할 수 있다.

$$\alpha = ((1/R)dR/dT) = -B/T^2 \quad (3)$$

표 3은 CuO의 조성 변화에 따른 상온 비저항, B-정수, 활성화 에너지, 그리고 TCR 특성을 나타낸 것이며, 그림 6은 시편의 비저항(ln ρ)과 절대온도의 역수(1/T)와의 관계를 나타낸 것이다. ln ρ과 1/T 사이에 선형성을 나타내고 있으며, 이는 온도가 증가함에 따라 시편의 전기저항 특성이 감소하는 전형적인 NTC 서미스터의 특성을 나타내고 있음을 의미한다 [2].

그림 7은 CuO의 조성 변화에 따른 상온 비저항과 B-정수를 나타낸 것이다. Cu의 조성비가 0에서 0.25로 증가함에 따라 상온 비저항은 4,556 Ω·cm에서

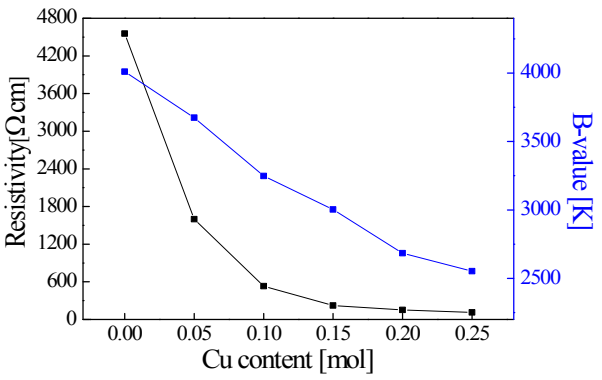

Fig. 7. Resistivity(at room temperature) and B-value data of $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ ceramics.

113 Ω·cm로 크게 감소하는 특성을 나타내었으며, 저항변화에 대한 온도 감도를 나타내는 B-정수와 α 특성 또한 크게 감소하였다. 이는 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 전기적 중성조건을 유지하기 위해 8면체 자리의 Mn^{3+} 이온이 4면체 자리로 이동함에 따라 호핑전도를 일으키는 Mn^{3+}/Mn^{4+}의 쌍이 증가하였으며, 또한 그림 3의 미세구조에서 관찰한 바와 같이 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 평균 결정립의 크기가 증가한 반면, 상대적으로 높은 저항 특성을 나타내는 결정입계층의 체적비가 감소함에 따라 상온에서의 비저항과 B-정수 특성이 감소하는 것으로 판단된다 [1,5,6]. 특히 CuO의 조성비가 0.10~0.15 mol%에서는 상온에서의 비저항이 낮고, B-정수 값이 3,000 K 이상을 만족함에 따라 일반적인 NTC 서미스터 소자로의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ni-Mn 산화물계 물질을 NTC 서미스터로 응용하기 위해 Cu를 첨가한 $Ni_{0.79}(Mn_{2.21-x}Cu_x)O_4$ (x=0~0.25) 시편을 제작한 후 조성비에 따른 구조적, 전기적 특성을 관찰하였다.

1. 모든 조성의 시편에서 입방정 스피넬 구조의 X-선 회절피크를 나타내었으며, CuO의 조성비가 증가함에 따라 시편의 격자상수는 점차 감소하는 특성을 나타내었다.

2. 모든 조성의 시편에서 기공과 이차상 등이 없는 치밀한 미세구조를 나타내었으며, 평균 결정립 크기는 CuO 조성비가 0에서 0.25로 증가함에 따라 5.86 μm에서 13.93 μm로 증가하는 경향을 나타내었다.

3. CuO 조성비가 증가함에 따라 상온에서의 비저항과 B-정수는 크게 감소하였으며, 이는 첨가된 Cu^{2+} 이온이 8면체의 Mn^{3+} 이온자리에 위치함에 따라 전기적 중성을 유지하기 위해 Mn^{3+} 이온의 일부가 Mn^{4+} 이온으로 이온화함에 따라 호핑전도를 일으키는 Mn^{3+}/Mn^{4+}의 쌍이 증가함에 기인한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업 (과제번호: 10045177, 액상공정을 이용한 열변화형 세라믹 박막 및 저온 진공 게터 기술 개발)으로부터 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

[1] Y. M. Kim, C. S. Yim, and G. Yim, *J. Eng. Paichai. Univ.*, **5**, 63 (2003).

[2] K. S. Park, D. Y. Bang, S. J. Yun, and B. H. Choi, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 11 (2003). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.4191/KCERS.2003.40.1.011]

[3] E. D. Macklen, *Thermisotrs* (Scotland: Electrochemical Publications Ltd., 1979).

[4] O. S. Aleksic, M. V. Nikolic, M. D. Lukovic, N. Nikolic, B. M. Radojcic, M. Radovanovic, Z. Djuric, M. Mitric, and P. M. Nikolic, *J. Materials Science and Engineering B*, **178**, 202 (2013). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.1016/j.mseb.2012.11.003]

[5] M. N. Muralidharan, P. R. Rohini, E. K. Sunny, K. R. Dayas, and A. Seema, *Ceramics Internatioanl*, **38**, 6481 (2012). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.1016/j.ceramint.2012.05.025]

[6] E. Elbadraoui, J. L. Baudour, F. Bouree, B. Gillot, S. Fritsch, and A. Rousset, *Solid State Ionics*, **38**, 219 (1997). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.1016/S0167-2738(96)00559-0]

[7] H. R. Jung, S. G. Lee, M. H Kim, and J. H. Yeo, *Microelectronic Engineering*, **146**, 109 (2015). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.1016/j.mee.2015.06.010]

[8] J. J. Couderc, S. Breiu, G. Vanderschaeve, M. Fagot, and A. Rousset, *Philosophisical Magazine B*, **70**, 1077 (1994).

[9] G.D.C. Csete de Gyorgyfalva and I. M. Reaney, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2145 (2001). [DOI: http://dx.doi.orgorg/10.1016/S0955-2219(01)00190-X]

[10] L. B. Pankratz, *Thermodynamic Properties of Elements and Oxides* (1987).