

Bi₂O₃를 첨가한 Mn - Ni - Co 계 써미스타의 자동차 연료 부족 감지용 센서 특성

논문
9-5-4

Characteristics of Mn - Ni - Co System for Automobile Fuel Shortage Detecting Sensor with Bi₂O₃ Addition

윤중락*, 이헌용*, 김두영**, 오창섭**

(Jun-Rag Yoon, Heon-Yong Lee, Doo-Young Kim, Chang-Sub Oh)

Abstract

Automobile Fuel Shortage Detecting Sensor, in this paper, was fabricated by using heat dissipation coefficient difference between gasoline and air condition the NTC thermistor of Mn-Ni-Co system with the composition ratio of Mn₂O₃ : 9wt%, NiO : 28wt%, and CO₃O₂ : 61wt%. The condition of sensor operation is that, for turn-on characteristics, the time of arriving at 135mA must be less than 180 second when the DC voltage of 11V is applied in the air condition of -10°C and that, for turn-off characteristics, the saturation current must be less than 60mA when the DC voltage of 15V is applied in the gasoline condition of 60°C. It is known, from the experimental results, that the resistance range and B constant for the Automobile Fuel Shortage Detecting sensor with dimension of 5x3x0.9mm were 850 ~ 1150Ω and 1150 ~ 1250°C, respectively and the resistance range and B constant were agree with that of sensor operation condition. When Bi₂O₃ of 0 ~ 6.5wt% was added to Mn₂O₃ : 9wt%, NiO : 28wt%, and CO₃O₂ : 61wt% composition, the resistivity and B value were 350 ~ 450Ω-cm and 1930 ~ 2030, respectively. Particularly, for Bi₂O₃ of 0.25 ~ 0.5wt%, the sintering density of over 90% and the operation characteristics necessary to Automobile Fuel Shortage Detecting Sensor were obtained. The difference of heat dissipation coefficient gasoline and air condition was 15 times.

Key Words(중요용어) : Automobile Fuel Shortage Detecting Sensor (자동차 연료 부족 감지 센서), NTC thermistor (부온도계수 써미스타), Heat dissipation coefficient (열방출 계수).

1. 서 론

NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스타를 이용한 온도 센서는 병방 기기와 전자 조리기 등의 가전제품 외에 자동차와 OA 관련기기 등 온도 제어를 필요로 하는 기기가 늘어남에 따라 그 수요가 증가하고 있으며, 고안정성, 고정밀도, 넓은 온도범위, 고신뢰성화 및 소형 온도 측정의 선형성이 요구되고 있다. 일반적으로 반도체는 온도 상승에 따라 전기저항이 감소하고 있지만

그 중에서 특히 높은 안정성, 선형성 및 선형적인 저항률, 온도계수율 차이는 작아도 넓은 전기 저항의 온도계수율 감응해, 막히어 5배 내지 15배에 이르며 원하는 형태의 형상을 갖는 소자로서 가공이 가능하다. 1946년 미국의 Bell 연구소에서 Mn,Ni 산화물계의 복합 조성체계를 개발하여 써미스타로 명명되고 실용화 되기 시작하였으며 1950년대에 접어들어 Mn,Co,Ni산화물의 3성분계, 그 후에 Fe,Cu 산화물 등을 포함시킨 재료의 발전과 제조 기술의 비약적인 향상으로 온도 센서로도 주목을 받게 되었다.^{1,2)} 특히 자동차의 경우 경량화 및 전자화 추세에 따라 써미스타가 자동차 부품의 기능 소자로서의 채용이 증가하고 그 예로서 온풍기용 온도 센서, 에어컨용 온도 센서, 유량 레

* : 명지대학교 공대 전기공학과

** : 만도기계 중앙연구소

접수일자 : 1996년 1월 30일

심사완료 : 1996년 5월 10일

벨 센서,엔진의 냉각수 온도를 감지하는 온도 센서등이 있다. 특히, 본 논문에서는 유량 레벨 센서로서 자동차 연료 탱크의 연료 부족 감지용 장치에 이용되는 써미스타의 조성 및 소결 온도에 따른 저항률 및 B 정수를 측정하였으며 결정 구조 및 미세 구조를 관찰하였다. 또한, 본 조성으로부터 얻은 전기적 특성을 이용하여 센서를 제작 후 동작 특성을 고찰하고자 한다.

2. 연료 부족 감지용 센서의 감지 메카니즘

연료 부족 감지용 센서의 감지 메카니즘은 전류-전압 특성으로부터 써미스타와 직렬로 전구를 연결하고 전기를 인가하면 소자의 자기 발열이 발생하는 것을 이용하는 것으로 소자가 공기 중에 노출시 초기에는 써미스타의 저항치가 높아 흐르는 전류가 작아 자기 발열을 하지 못하지만 시간이 지남에 따라 주울 열에 의해 온도 상승을 동반하여 저항치가 낮아져 전등이 점등될 수 있는 전류가 흐르게 되며 연료 내에 있을 경우에는 공기중 보다 연료 중의 열방산 정수가 더 크기 때문에 자기 발열에 의한 온도 상승이 크지 못해 미소의 전류가 흐름으로서 전등을 점등시키지 못한다. 이와 같이 연료와 공기중에 열방산 정수가 다른 것과 전류-전압 특성을 이용하여 써미스타가 연료중에 있는지 공기 중에 있는 지를 판단하여 연료의 잔량 부족 여부를 감지한다.

3. 실험 및 측정

3.1. 시편 제작 및 전기적 특성 측정

본 연구에서 사용되는 연료 부족 감지용 센서의 동작 조건 및 구성을 그림 1에 나타내었으며 이와 같은 특성을 얻기 위하여 기본 실험을 통하여 Mn₃O₄ 9wt%, Co₃O₃ : 61wt%, NiO: 28wt%의 조성을 얻었다. 본 조성의 소결 특성 향상을 위하여 Bi₂O₃ (융점: 825℃)를 0.25 ~ 1.0wt% 첨가하였으며 99.0%이상의 고순도 시약을 이용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 소자를 제조하였으며 제조 공정은 그림 2와 같다. 소결체는 양면에 은 페이스트를 스크린 인쇄하여 전극을 형성하였으며 750℃에서 10분간 열처리하고 24시간 경과 후 시편의 저항을 25℃로 유지된 실리콘 오일 항온조에서 2단자법으로 측정하였으며 저항의 변화 크기를 표현하는 B 정수는 25℃와 50℃ 사이에서 다음 식에 의해 계산하였다.¹⁾

● 동작 조건

항 목	규 격
정 격 전 압	DC 12V
동 작 전 압 범 위	DC 11V ~ 15V
동 작 온 도 범 위	-10℃ ~ +60℃
정 격 부 하	DC 12V, 3.4W
점 등 전 류 규 격	135mA
소 용 전 류 규 격	60mA
검 출 시 간	180Sec

● 구 성

NO	명 칭
1	THERMISTOR
2	LEAD-FRAME
3	HOUSING
4	BASE
5	THERMINAL
6	LEAD WIRE
7	SOLDERING

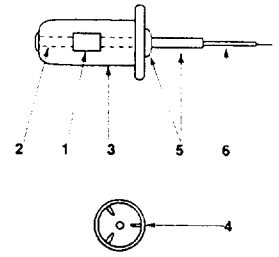


그림 1. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 동작 조건 및 구성.

Fig. 1. Configuration and operation condition of automobile fuel shortage detecting sensor.

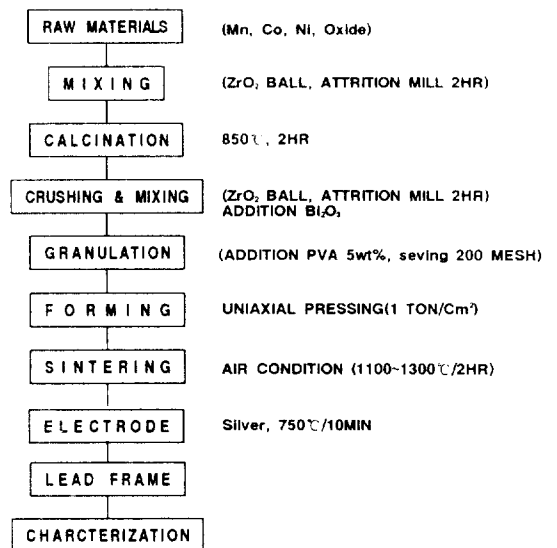


그림 2. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 제조 공정

Fig. 2. Fabrication process flow of automobile fuel shortage detecting sensor.

$$B = \frac{\ln(R_{25}^{\circ}C / R_{50}^{\circ}C)}{1/298.155 - 1/323.155}$$

또한, 열방산정수 (δ)는 열평형상태에서 써미스타 소자를 자기가열에 의해 1°C 올리기 위해 필요한 전력을 표시하는 정수로서 전류와 전압을 인가하여 열평형상태에 도달할때까지의 전류 (I), 전압 (V), 써미스타의 열평형 온도 (T) 및 주위온도 (T_a)를 측정후 다음식을 이용하여 계산하였다.¹⁾

$$W = I \cdot V = \delta \cdot (T - T_a)$$

3.2. 연료 부족 감지용 센서의 구조 및 측정

그림 3은 본 연구에서 제작된 연료 부족 감지용 써미스타의 기본 구조로서 그림과 같이 은 전극을 인쇄 소성한 후 써미스타 소자와 리드 프레임은 에폭시 본드로 접착하여 120°C에서 1시간 경화하였다. 그림 4는 연료 부족 감지용 센서의 특성을 측정하기 위한 기본 구성도로서 점등 특성의 경우 정격 12V, 3.4W의 전구를 연결하고 항온조의 온도 -20 ~ 60°C에서 인가 전압 DC 11 ~ 15V를 인가 후 135mA에 이르는 시간을 측정하였으며 소등 특성의 경우 정지 중인 휘발유내의 온도를 -20 ~ 60°C, 인가 전압 DC 11 ~ 15V 인가 시의 포화 전류 값을 측정하였다.

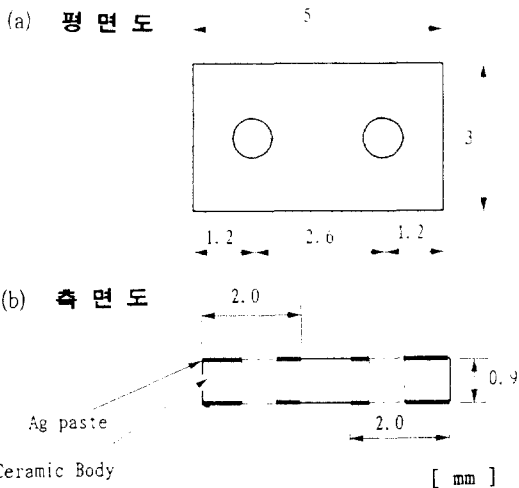
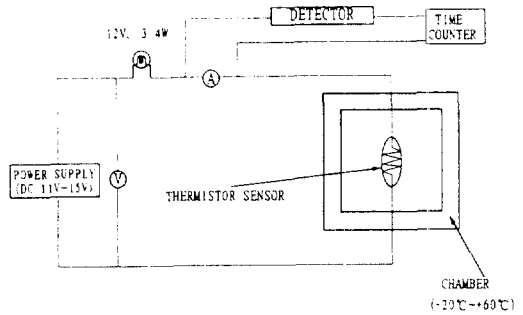


그림 3. NTC 써미스타 소자의 구조도
 Fig. 3. Structure diagram of NTC thermistor device.

4. 실험 결과 및 검토

● 점등 특성



● 소등 특성

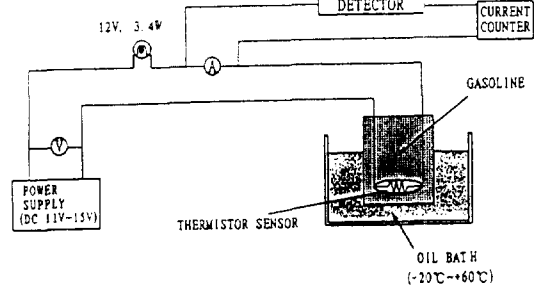


그림 4. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 측정 구성도

Fig. 4. Measurement schematic diagram of automobile fuel shortage detecting sensor.

4.1. Mn-Ni-Co계 써미스타의 물성

그림 5는 소결온도 및 Bi₂O₃ 첨가량에 따른 따른 상대 밀도의 변화로서 Bi₂O₃량이 증가함에 따라 밀도가 증가하다가 0.5wt% 이상 첨가시 부터는 이론 밀도의 95.2% 정도의 치밀화를 보이고 1.0wt% 첨가시 밀도가 감소함을 볼 수 있다. 소결온도에 따른 밀도의 변화는 1150°C이하에서는 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보이 나 그 이상의 소결 온도부터는 거의 비슷한 값이 나타남을 볼 수 있다.

이와 같은 결과는 액상 소결의 효과로서 소결 조제로서 사용된 첨가제가 소결시 reactive liquid phase를 형성하여 보다 저온에서 입자간의 소결 반응을 촉진한 것으로 생각되며 또한 Bi₂O₃ 0.75wt% 첨가까지는 Bi가 스피넬 구조 내에 고용되면서 산소 이온의 공공 농도를 증가시켜 volume diffusion에 의해 치밀화를 증가시키지만 그 이상에서는 고용범위를 초과함으로써 밀도가 감소되는 것으로 예상된다.³⁾ 그림 6은 1150°C에서 2시간 소결한 시편에 대한 미세구조 사진으로서 Bi₂O₃ 양이 증가함에 따라 기공이 감소하고 입자

의 크기가 증가하고 있으며 특히 0.5wt% 첨가시 균일한 입자를 형성함을 볼 수있다. 1.0wt% 에서의 과다한 기공은 0.75wt% 까지는 Bi가 스피넬 구조내에 고용되거나 액상을 형성하여 물질 이동을 촉진시키므로써 소결성을 증대시키고 입자를 균일하게 유지하나 그 이상 첨가시에는 밀도 및 XRD 결과에서 나타나듯이 고용범위를 초과함으로써 나타나는 결과로 예상된다.

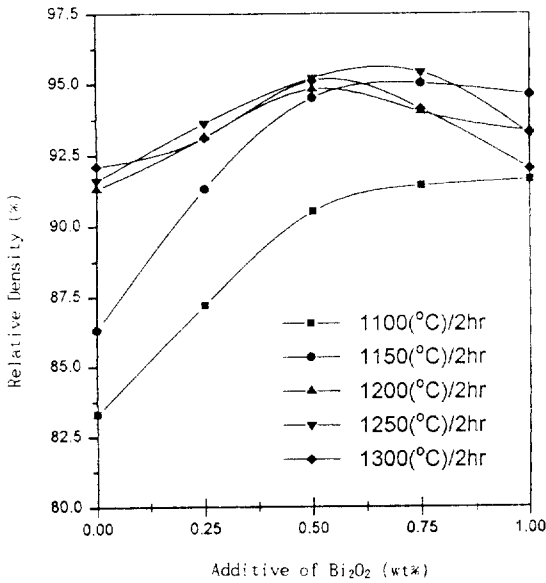


그림 5. 소결조건 및 Bi₂O₃ 첨가에 따른 상대밀도
Fig. 5. Relative density as a function of sintering condition and addition Bi₂O₃

그림 7은 Bi₂O₃ 첨가에 따른 XRD 결과로 스피넬 구조를 보여주고 있으며 2θ = 35 ~ 37°에서 (311) 입방정계 피크와 (113) 정방정계 피크가 동시에 존재함을 볼 수 있다. 첨가량의 증가에 따라 스피넬 구조에서 입방정계 피크와 정방정계 피크 크기가 변화함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 Bi₂O₃의 Bi³⁺가 양이온의 형태로 광면체 위치인 B 위치에 Mn³⁺이온과의 치환 고용 범위를 초과함으로써 나타나는 결과로 예상된다.¹¹⁾

그림 8의 (a)는 Bi₂O₃ 첨가에 따른 저항률 및 B 정수로서 Bi₂O₃가 증가함에 따라 저항률이 증가함을 볼 수 있다. 세라믹스타의 전기 전도기구는 비화학양론적인 결정구조, 희석의 원리에 의해 얻어진 결정, 원자가 제어형 반도체 결정과 같은 3가지가 고려되어지지만 실재는 3가지 전기 전도기구가 조합된 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 본 조성의 경우, Co₃O₄와 Mn₃O₄가 각각 Co²⁺[Co³⁺Co³⁺]O₄ 및

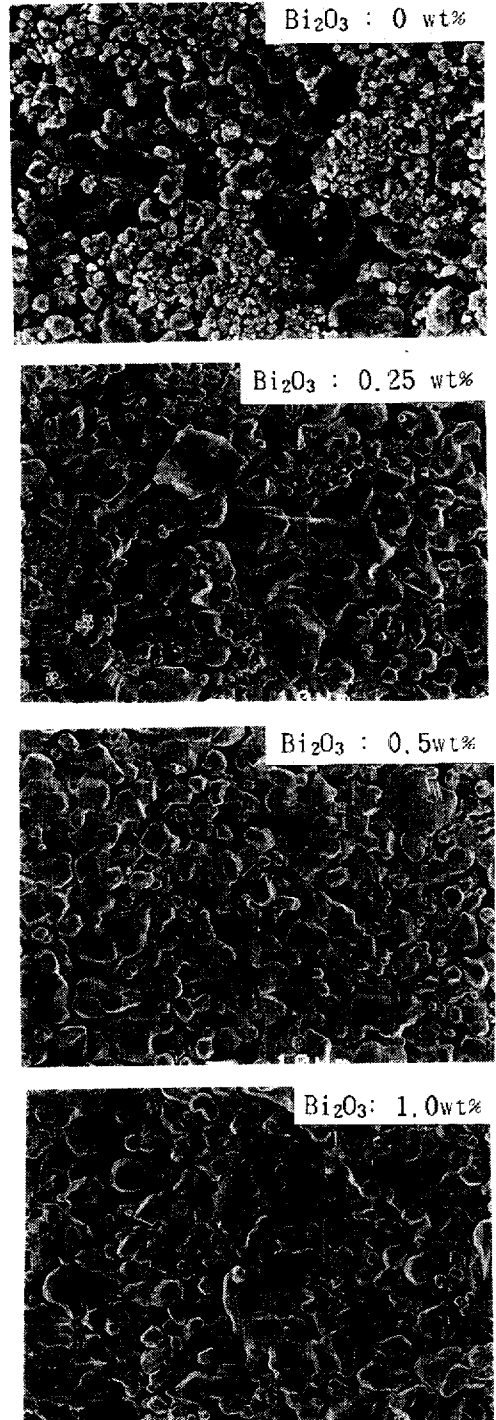


그림 6. Bi₂O₃ 첨가에 따른 미세구조 (소결온도 : 1150°C)
Fig. 6. Microstructure as a function of Bi₂O₃ addition (Sintering Temperature : 1150°C)

$Mn^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4$ 로서 서로 고용되어 Co는 2가 이온으로 사면체 위치에 Mn은 3가로 팔면체 위치에 정스핀벨을 형성하고 $Mn^{2+}[Mn^{3+}Mn^{3+}]O_4$ 에 NiO를 첨가하면 Ni^{2+} 이온이 Mn^{3+} 이온의 팔면체 위치에 치환 고용되면서 전기적 중성을 유지하기 위하여 Mn^{3+} 이온이 Mn^{4+} 이온으로 변하게 되며 이로 인하여 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온간의 원자가 제어 전도기구인 전자 호핑 확률의 증가로 저항율이 감소한다.^{5,6)}

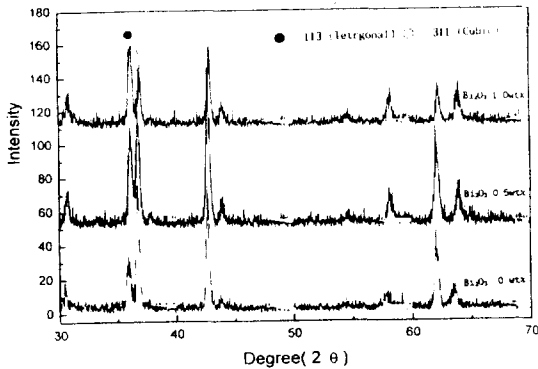


그림 7. Bi_2O_3 첨가에 따른 XRD 결과 (소결온도 : $1200^{\circ}C$)

Fig. 7. XRD result as a function of Bi_2O_3 addition (Sintering Temperature : $1200^{\circ}C$)

Bi_2O_3 의 첨가의 경우 Bi^{3+} 이온이 팔면체 위치에 고용되어 원자가 제어에 의하지 않고 단지 고용체를 형성하여 Mn^{3+} 이온과 Mn^{4+} 이온과의 전자 주고 받음을 저해하는 희석원리에 의하여 저항이 상승되는 것으로 예상되며 Bi_2O_3 1.0wt% 첨가시의 급격한 저항율의 상승은 그림 7에 XRD 회절선의 $2\theta = 35 \sim 37$ 부근에서 나타나는 바와 같이 입방형 스핀벨 피크에서 정방형 스핀벨 피크로 상전이하면서 전기 전도기구가 n형에서 P형으로 전이되어 나타나는 결과로 볼 수 있다. 첨가량에 따른 B정수의 변화는 저항율의 변화와 유사한 경향을 보이며 이와 같은 결과는 전도 전자 수가 적을수록 온도에 따른 이동도의 변화가 크게 일어나므로 저항율의 변화의 결과와 같은 경향을 보인다. 그림 8의 (b)는 소결온도에 따른 저항률 및 B정수의 변화로서 $1150^{\circ}C$ 이상에서의 저항률 감소 양상은 소결성의 증가에 따른 기공의 감소에 인한 결과로 볼 수 있으며 특히, $1100^{\circ}C$ 의 경우는 미소결에 따른 과도한 기공으로 인한 고저항층이 증가함으로써 저항율이 증가할 함을 볼

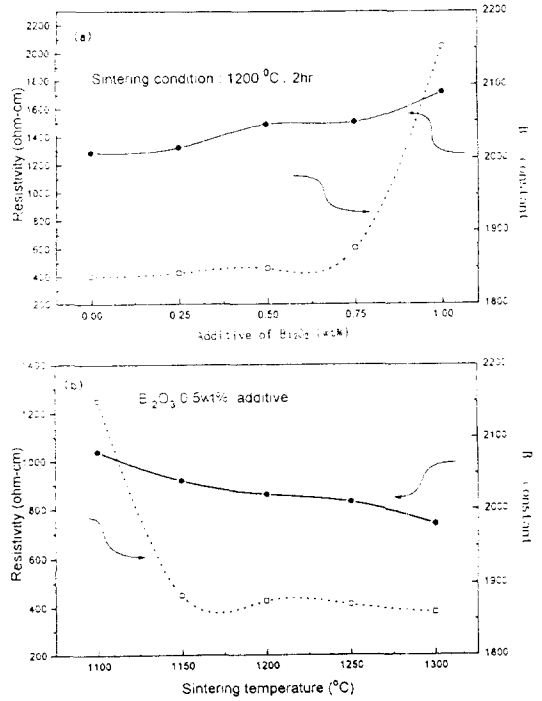


그림 8. Bi_2O_3 첨가 및 소결온도에 따른 저항율 및 B 정수 (a) Bi_2O_3 첨가에 따른 저항율 및 B 정수 (소결온도 : $1200^{\circ}C$) (b) 소결온도에 따른 저항율 및 B 정수 (Bi_2O_3 0.5wt% 첨가)

Fig. 8. Resistivity and B - constant as a function of Bi_2O_3 addition and sintering temperature. (a) Resistivity and B - constant as a function of Bi_2O_3 addition (Sintering temperature : $1200^{\circ}C$) (b) Resistivity and B - constant as a function of sintering temperature (Bi_2O_3 0.5wt% addition)

수 있다.

4.2. 연료 부족 감지용 센서 제작 결과

표 1은 그림 3과 같이 써미스타 소자를 제작하여 그림 1의 동작 조건에 따른 점등 및 소등 특성이다. 점등 특성의 경우 $-10^{\circ}C$ 정지 공기중에서 DC 11V 인가시 135mA에 이르는 시간이고 소등 특성의 경우 $60^{\circ}C$ 정지 가솔린 중에서 DC 15V 인가시 포화 전류값으로서 850Ω대 이하에서는 점등 특성을 만족하나 소등 특성값이 60mA 이상의 값을 가지고 1150Ω대 이상에서는 소등 특성

표 1. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 저항에 따른 점등 및 소등 특성

Table. 1. ON - OFF characteristics of automobile fuel shortage detecting sensor as a function of resistance

B정수 : 2000 : 5x

저항값 (Ω)	전기적 특성		저항값(Ω)	전기적 특성	
	점등특성 (Sec)	소등특성 (mA)		점등특성 (Sec)	소등특성 (mA)
800-850	93.0	62.5	1000-1050	135.5	51.3
850-900	100.2	54.8	1050-1100	148.8	48.2
900-950	103.3	56.5	1100-1150	167.0	45.2
950-1000	123.1	48.3	1150-1200	192.0	44.2

은 만족하지만 점등 특성이 180초 이상으로 특성에 부적합하며 850 ~ 1150Ω이 적당한 값을 알 수 있다. 따라서 위의 특성을 만족하기 위해서는 저항률 380 ~ 430 (ohm-cm), B 정수 1930 ~ 2080값을 얻을 수 있는 소결온도 1150 ~ 1250°C, Bi₂O₃ 첨가량 0 ~ 0.5wt%에서 연료 부족 감지용 센서로 사용될 수 있는 전기적 물성을 얻을 수 있다.

그림 9는 저항값이 1020Ω이고 B 정수값이 2050인 센서의 공기 및 휘발유에서의 열방산정수

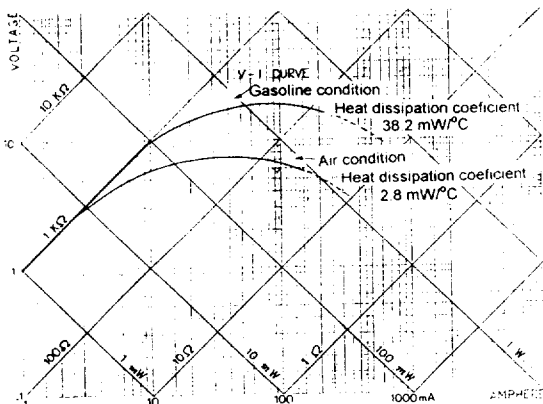


그림 9. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 전압-전류 특성 곡선

Fig. 9. Voltage - Current characteristics curve of automobile fuel shortage detecting sensor.

및 전압-전류 특성 곡선으로서 적은 전류 범위에서는 오옴의 법칙에 따르지만 전류가 증가하게 되면 자기 발열 현상이 발생하여 세미스타의 온도를 상승시키고 (-)의 저항의 성질을 나타내고 있으며 휘발유의 경우 공기 중보다도 열방산이 크므로 자기 발열에 의한 온도상승이 크지 못해 오옴의 법칙에 따르는 영역의 범위가 크게 나타남을 볼 수 있다. 열평형상태에서 세미스타 소자의 온도를 자기발열에 의해서 1°C 올리기 위해 필요한 전력을 표시하는 열방산 정수의 경우 소자의 표면적 구조, 보호재의 재질, 주위 환경에 따라 결정되지만 본 센서의 경우 주위 환경에 의한 열방산

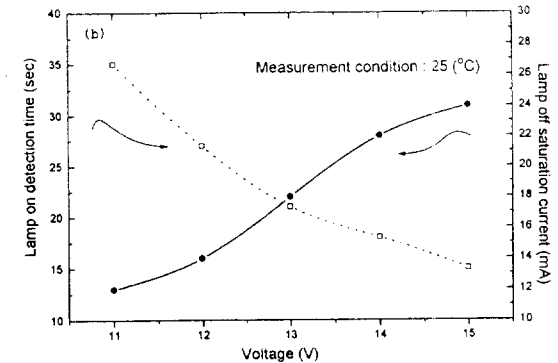
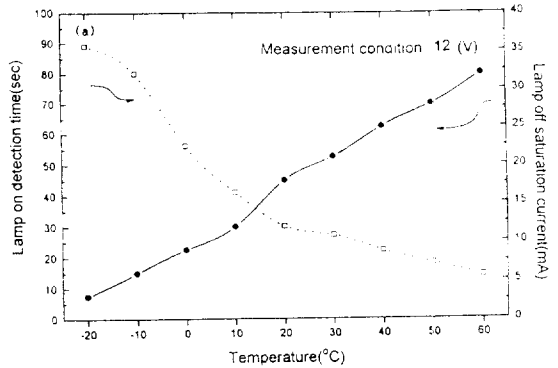


그림 10. 자동차 연료 부족 감지용 센서의 온도 및 전압에 따른 점등 및 소등 특성 (a) 온도에 따른 점등 및 소등 특성 (b) 전압에 따른 점등 및 소등 특성

Fig. 10. ON - OFF characteristics of automobile fuel shortage detecting sensor as a function of temperature and voltage. (a) ON - OFF characteristics as a function of temperature (b) ON - OFF characteristics as a function of voltage

정수가 공기중의 경우 $2.8\text{mW}/^\circ\text{C}$ 이고 휘발유에서는 $38.3\text{mW}/^\circ\text{C}$ 로서 큰 차이를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

그림 10의 (a)는 저항값이 1020Ω 이고 B 정수값이 2050인 센서의 인가 전압 12V 에서 주위 온도에 따른 점등 시간 및 소등 포화 전류값으로서 저온 영역의 경우 주위 온도에 의한 열방산량이 크므로 점등시까지 많은 시간이 걸린다.

이와 반대로 소등 특성은 온도-저항 특성으로부터 온도 저하에 따른 저항값의 증가로 인하여 적은 전류가 흐를 수 있으며 고온 영역에서는 이와 반대되는 특성을 보이고 전 온도 범위에서 동작 조건을 만족함을 볼 수 있다. 그림(b)는 주위온도 25°C 에서 인가 전압에 따른 점등 시간 및 소등 포화 전류값으로서 저전압 영역의 경우 인가전압이 적어 써미스타에 흐르는 전류가 적어 자기발열 영역까지의 저항값 증가시 시간이 많이 요구됨을 볼 수 있고 소등시의 포화 전류 감소는 오옴의 법칙에 따름을 볼 수 있으며, $11 \sim 15\text{V}$ 에서도 원하는 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

5. 결 론

$\text{Mn}_3\text{O}_4 : 9\text{wt}\%$, $\text{Co}_3\text{O}_4 : 61\text{wt}\%$, $\text{NiO} : 28\text{wt}\%$ 조성에 Bi_2O_3 $0 \sim 0.5\text{wt}\%$ 를 첨가하여 소결온도 $1150 \sim 1250^\circ\text{C}$ 의 조건에서 저항율 $380 \sim 430(\text{ohm}\cdot\text{cm})$, B정수 $1930 \sim 2080$ 값을 얻었으며 특히, Bi_2O_3 $0.25 \sim 0.5\text{wt}\%$ 첨가의 경우 90% 이상의 치밀한 소결밀도 및 자동차 연료부족 감지용 센서에 적합한 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

본 조성을 이용하여 센서를 제작한 결과 센서의 저항값이 $850 \sim 1150\Omega$, B정수 $2000 \pm 5\%$ 에서 원하는 동작 특성을 얻었으며 가솔린중의 열방산 정수값이 공기중의 열방산 정수보다 약 15배 크게 나타남을 볼 수 있다.

참 고 문 헌

1. R.C.Buchana, "Ceramics Material for Electronics", Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 291-326, 1986
2. H.Takuoki, K.Takayuki, M.Yoshihiro, "New Thermistor Materials", National Technical Report. 28(6), pp.1123-1134, 1982
3. D.W.Readey, "Mass Transport and Sintering in Impure Ionic Solids", J.Am.Ceram.Soc., 49(7), pp 366-369, 1966
4. 日黑竹可ほか "サーミスター用 Mn-Fe-Co-Ni系 스피넬 酸化物의 結晶相과 導電率에 及ぼすアニルの 影響", 窯業協會誌, 95[11], pp.1095-1100, 1987
5. Daniel C. Carter, Thomas O. Mason, "Electrical Properties and Site Distribution of Cation in $(\text{Mn}_x\text{Co}_{1-y})_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ ", J. Am. Ceram.Soc., 71(4), pp.213-218, 1988
6. S.K.Sarkar, M.L.Sharma, H.L.Bhaskar, K.C. Nagpal, "Preparation, temperature and composition dependence of some physical and electrical properties of mixtures with the NiO- Mn_3O_4 system", Journal of materials science 19, pp.545-551, 1984