

고상법으로 제조한 $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ 계 서미스터의 경시 안정성에 관한 연구

논문
12-12-9

A Study on the Aging of $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ Thermistors Synthesized by Solid State Reaction

장규철*, 한이섭*, 양광섭**, 이충국**, 김호기*

(Kyu-Cheol Chang*, Yi-Sup Han*, Kwang-Sup Yang**, Chung-Kook Lee**, Ho-Gi Kim*)

Abstract

$Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) ceramics, sintered from 1100℃ to 1200℃, for NTC thermistor were prepared from oxide mixture. The electrical properties related to thermistor (B constants, resistivity and aging etc.) were measured. The spinels are not stable at temperature above 980℃ because of the decomposition reaction in relation with NiO. The resistivity and B constants was decreased with increasing Cu contents and increased with increasing sintering temperature. Fast cooling of sintering followed by annealing treatment makes the resistivity of specimen quite stable, therefore the cooling rate and annealing treatment was greatly affected to aging of the resistivity. The effect of the heat treatment on the aging was discussed.

Key Words(중요용어) : 부 온도계수 서미스터(NTC thermistor), $Cu_xNi_3Mn_{7/3-x}O_4$, B정수(B constant), 경시변화(aging), 양이온 자리바꿈(cation migration)

1. 서 론

온도가 증가함에 따라 전기저항이 감소하는 NTC(negative temperature coefficient) 서미스터는 Mn, Ni, Co, Fe, Cu 등 천이금속산화물로 구성된 반도체 세라믹으로서, 저항의 변화가 직선적이라는 점을 이용하여 주로 온도센서나 다른 전자 소자의 온도 보상용으로 이용되는데 특히 최근의 정보통신기기에서는 납땀 등 급격한 온도 변화에도 품질이 변하지 않고, 장시간 사용해도 경시변화가 적으며, 내 환경성 등 신뢰성이 높아야 한다[1].

스피넬의 경시변화에 대해서는 많지는 않지만 몇몇 연구자들에 의해서 연구되어 왔는데 Ni가 치환된 경우에는 Ni migration[2]이 제안되어 있으며 Cu가

치환된 경우에는 Cu migration[3]이 제안되어 있다.

특히 Cu가 치환된 Cu-Ni-Mn-O 계 스피넬은 다른 조성 계의 경우보다 경시변화가 큰 것으로 알려져 있지만 연구자에 따라서 상이한 결과를 보고하고 있다. Gillot[4]에 의하면 Cu-Ni-Mn-O 계는 경시변화가 20% 이상으로 크지만 Ba를 첨가하면 10% 정도로 감소한다고 보고하였지만 Castelan[3]은 동일한 계에서 Ba를 첨가하지 않은 경우에도 경시변화가 5% 정도로 작은 것으로 보고하고 있어서 Cu 치환 스피넬의 경시변화에 영향을 미치는 인자와 경시변화 기구 등이 확실히 밝혀져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 다른 스피넬에 비해 경시변화가 비교적 큰 것으로 알려진 Cu-Ni-Mn 계 스피넬의 열처리조건, 전극부착 방법 등을 달리하여 경시변화에 미치는 영향을 알아보고 연구자에 따른 실험결과의 차이와 Cu 치환 스피넬의 경시변화 기구에 대해 논하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

* : 한국과학기술원 재료공학과

** : (주) 레트론

(대전광역시 유성구 구성동 373-1, Fax : 042-

869-8470 E-mail : yshan425@cais.kaist.ac.kr)

1999년 7월 23일 접수, 1999년 11월 24일 심사완료

본 실험에서는 Mn_3O_4 , NiO, CuO를 출발물질로 하였으며 그림 1과 같은 제조공정으로 $Cu_xNi_{1-x}Mn_{(7/3-x)}O_4$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$) 조성의 시편을 제조하였다.

우선 원료를 각 조성에 맞게 평량한 후 지르코니아 볼(zirconia ball), 에틸 알코올과 함께 볼밀 방법으로 24시간 동안 혼합하고, 이를 24시간 동안 건조한 후에 800℃의 온도에서 1시간 동안 하소하였다.

이를 알루미늄 유발에서 1차 분쇄한 후, 분말의 입자를 작고 균일하게 하기 위하여 attrition mill로 분쇄하였다. 분쇄는 입도 분석기로 분말의 평균 입경을 측정하여 적정조건을 선정 후 이를 적용하였다.

그림 2에 attrition milling 후 분말의 입도 분포를 나타내었다. 평균 입경이 0.8 μm 정도로 미세한 분말임을 확인할 수 있다. 이렇게 얻은 시료를 200kgf/cm²의 압력으로 원판형으로 일축 성형하고 다시 5000kgf/cm²의 압력으로 등방가압 성형(CIP)을 하였다.

이렇게 얻은 성형체는 승온 속도를 4℃/min으로 하여 각각 1100℃, 1150℃, 1200℃까지 승온하고 1시간 후 공기 중에 꺼내어 급랭(quenching)하였으며, 일부 시편은 로내에 그대로 보존하면서 로냉(furnace cool) 하였다. 소결체는 일정한 크기로 표면을 연마하고 silver(Ag) paste를 도포한 다음 650℃에서 5분 동안 열처리하였다. 이때 승온냉각 속도가 늦으면 전극 막의 접착력이 작아 시편에서 분리되는 현상이 나타났기 때문에 예비 실험을 통해 접착력이 우수한 30℃/min의 속도로 승온 냉각하였다. 또한 전극 열처리 과정이 시편의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 일부의 시편은 thermal evaporation 방법으로 Ag를 증착한 후에 B 정수, 비저항, 경시변화 등의 전기적 성질을 측정하였다.

2.2 측정 및 분석

각 조성의 온도에 따른 상 변화를 관찰하기 위하여 열시차 중량분석(DT/TG)을 실시하였으며 하소분말 및 소결 시편의 결정상을 검토하기 위하여 각 시료에 대해 X-ray회절 분석을 하였다.

소결이 끝난 시편은 아르키메데스 법으로 소결 밀도를 측정하였고 표면을 연마한 후에 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 전극부착 후 24시간동안 상온에 방치한 후에 2단자 법으로 25℃와 85℃의 항온조에서 각각 저항을 측정 후 식 (1)과 같은 방법으로 B 정수를 계산하였다.

$$B = \frac{\ln(R_{85}/R_{25})}{1/(85+273.15)-1/(25+273.15)} \quad (1)$$

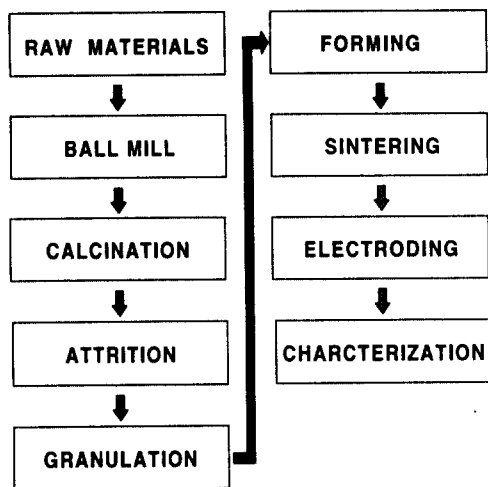


그림 1. 시편 제조 공정
Fig. 1. Schematic diagrams of sample preparation process

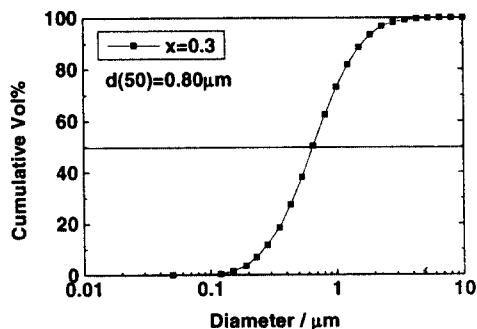


그림 2. 하소분말을 2시간 동안 Attrition milling 한 후의 입도 분포

Fig. 2. Size distribution of calcined powder after attrition milling for 2 hr.

경시변화는 120℃로 유지한 오븐 속에서 넣어두었다가 측정시간에 맞추어 꺼낸 다음 25℃의 항온조에서 저항 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 하소분말의 특성과 결정상

그림 3에는 800℃에서 하소한 분말 시료의 X선회절 분석 결과를 보이고 있다. 입방정 스피넬상 이외

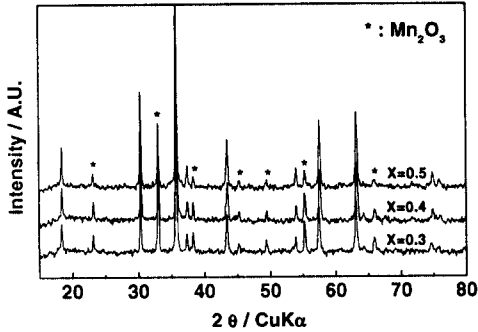


그림 3. $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ 분말의 하소후 X-선 회절 분석

Fig. 3. XRD pattern of $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ powder calcined at 800°C for 1hr

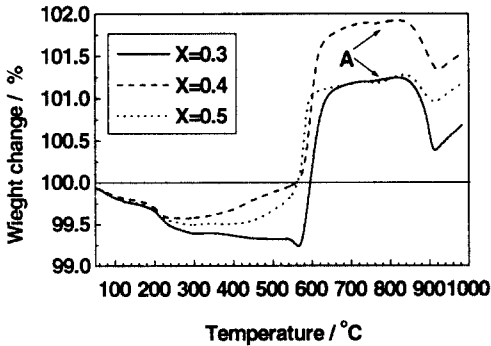
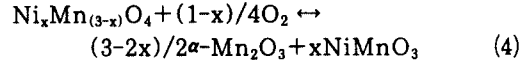
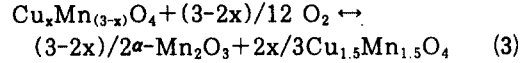
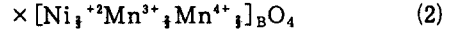
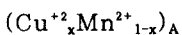


그림 4. 산화물 혼합원료의 열시차 중량 분석 곡선

Fig. 4. TGA curves of oxide mixture

에도 Mn_2O_3 상이 관찰되고 있다. Cu 함량이 증가함에 따라 Mn_2O_3 의 피크강도가 차츰 감소하는 것을 알 수 있다. 산화물 혼합 원료의 열시차 중량 분석 곡선(그림 4)을 보면 560°C내지 580°C 부근에서 무게증가가 나타나고 850°C 부근에서부터는 다시 무게 감소가 나타나고 있다.

Gillot[4] 등에 의하면 $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ 조성에서는 식 (2)와 같이 Cu^{2+} 가 사면체 자리에 분포하여 스피넬 구조를 안정시키기 때문에 $Cu_xMn_{3-x}O_4$ 계나 $Ni_xMn_{3-x}O_4$ 계에서 흔히 나타나는 식 (3)이나 식 (4)와 같은 Mn^{2+} 의 산화($Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$)에 의한 분해가 나타나지 않는다고 하였다.



하지만 본 실험에서는 그의 주장과는 다른 결과를 나타내고 있는데 Gillot[4]는 공침 법으로 금속-옥살산 전구체를 얻고 이것을 분해하는 방법으로 시료를 제조한 반면에 본 연구에서는 금속 산화물을 원료로 사용하였기 때문에 반응 속도가 상대적으로 낮은 것이라는 것을 예측할 수 있으며 특히 Mn의 경우에는 대기 중 1000°C 이하에서는 상당히 불안정한 Mn_3O_4 를 원료로 사용하여 스피넬 단일상이 완전히 합성되기 전에 출발원료(Mn_3O_4)가 Mn_2O_3 로 산화되기 때문인 것으로 생각된다.

식 (3)이나 식 (4)에 의한 스피넬의 분해는 온도가 증가하면 역반응에 의해 다시 원래의 상태로 돌아가 무게감소가 나타나는 것으로 보고되고 있다[4, 5]. 그림 4를 자세히 살펴보면 750°C 근처(화살표 A)에서 약간의 함몰이 관찰되며 850°C와 900°C에 걸쳐서 뚜렷한 무게 감소가 나타나 있다. 문헌에 의하면 식 (4)의 역반응은 Ni의 함량에 관계없이 $NiMn_2O_4$ [5] 나 $Ni_{0.66}Mn_{2.34}O_4$ [4]에서 모두 750°C 근처에서 시작되고 있으며 그림 3에서 보는 보와 같이 800°C에서 하소한 분말에서 $NiMnO_3$ 가 관찰되지 않는다는 점으로부터 생각해 볼 때 750°C에서의 무게감소는 $NiMnO_3$ 가 Mn_2O_3 와 반응하여 스피넬을 형성하는 반응(식 (4)의 역반응)인 것으로 생각된다. 또한 850°C 시작되는 무게 감소의 총량은 Cu의 함량에 따라 감소하는 것을 볼 수 있으며 따라서 이것은 Cu와 관련된 반응(식 (3)의 역반응)으로 볼 수 있다.

하소 분말의 열시차 중량 분석(그림 5)에서는 750°C에서 950°C까지의 일차 무게감소와 980°C이상에서 관찰되는 2차 무게감소로 구분되는 두 단계의 무게감소 반응을 볼 수 있다. 일차 무게 감소에서는 Cu 함량이 증가함에 따라 무게 감소가 적어지는 경향을 보이는데 이것은 하소 후에 잔류하고 있는 Mn_2O_3 (그림 3)가 스피넬상과 반응하면서 발생하는 산소의 휘발(식 (2)의 역반응) 때문이라고 생각된다.

980°C~1040°C사이에서 시작되는 2차 무게 감소는 Cu 함량이 증가할수록 반응 개시 온도가 낮아지는 것을 볼 수 있으며 1200°C까지 지속적으로 관찰되고 있다. Töpfer[6]는 $NiMn_2O_4$ 와 $Cu_{1/3}NiMn_{5/3}O_4$ 에서

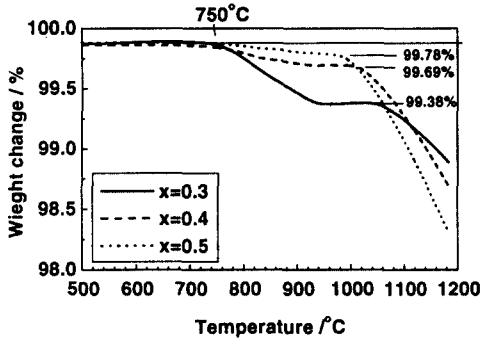
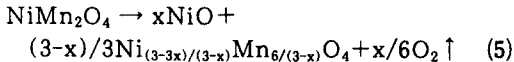


그림 5. 하소분말의 열시차 중량 분석 곡선
Fig. 5. TGA curves of calcined powder

본 실험과 유사한 두 단계의 무게 감소를 보고하였는데 (NiMn₂O₄는 960°C에서 시작되고 Cu_{1/3}NiMn_{5/3}O₄는 830°C에서 시작됨) 고온에서의 무게 감소는 식 (5)와 같은 NiO의 석출 때문이라고 하였다.



본 실험에서는 반응온도가 Töpfer의 경우보다 높은데 이것은 Ni의 함량과 관련된 것으로 보인다. Cu 함량이 증가하면서 반응온도가 낮아지는 것은 Töpfer의 결과와 동일하다. 그림 6에 Cu 함량에 따른 분해온도의 변화를 Töpfer의 결과와 비교하여 나타내었다. 두 가지 모두 Cu 함량에 따라 분해온도가 거의 직선적으로 감소하고 있으며 기울기도 거의 동일한 것을 알 수 있다. 다만 본 실험에서 보다 Ni 함량이 0.33가량 많은 Töpfer의 경우 분해온도가 본 실험에서보다 약 220°C 정도 낮다는 것이 다른 점이다. 분명한 것은 분해온도는 Ni나 Cu 함량이 증가하면 모두 감소하는데 Ni 함량에 비해서 Cu 함량의 영향이 적다는 것이다.

따라서 Cu_xNi_{2/3}Mn_(7/3-x)O₄ 조성에서 Cu²⁺는 Gillot의 주장대로 사면체 자리에 분포하여 Mn²⁺의 산화에 의한 분해를 억제하는 효과가 있는 반면에 Cu 함량이 증가할 수록 식 (5)과 같은 NiO로의 분해를 촉진한다는 결론을 얻을 수 있다.

Gillot[4]는 그의 실험조건이 본 실험에서와 같이 Ni의 함량이 작아 분해온도가 900°C이상에서 나타나기 때문에 900°C까지의 열 분석에서 이러한 분해 반응을 확인하지 못하였으므로 Cu의 역효과를 알지 못하

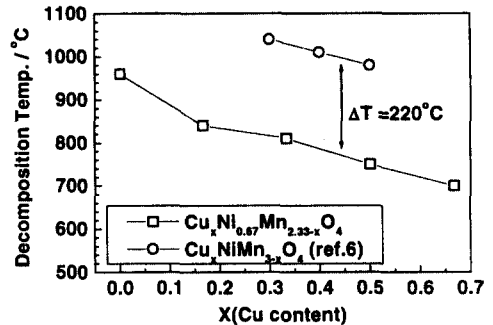


그림 6. Cu 함량에 따른 분해온도의 변화
Fig. 6. Decomposition temperature as a function of Cu content

고 Cu가 첨가되면 상 안정성이 증가한다고 한 것이다. 한편 그는 Cu가 사면체 자리를 점유함으로써 상 안정성이 증가하는 실험 결과로부터 Ni이온이 사면체 자리에 존재하지 않는 것이 Ni-Mn 스피넬의 안정성의 전제조건이라는 것을 암시한다고 하면서 Cu 대신에 사면체 자리를 선호하는 Co이온을 치환하여 이 가설을 확인하였다. 그는 또 다른 연구결과[2, 7]에서 Ni-Mn계 스피넬에서 서냉하는 것보다 급랭하는 경우에 사면체 자리의 Ni 이온농도가 증가하는 결과를 보고하였는데 이것은 일반적으로 급랭하는 것이 서냉하는 것 보다 고온구조에 가깝다는 것을 고려할 때 Ni이온의 분포는 팔면체 자리를 선호 (역 스피넬 구조) 하기는 하지만[8] 고온에서의 사면체 자리의 이온농도가 저온에서보다 더 높다는 것을 말한다.

이러한 두 가지의 결과를 종합해 볼 때 본 실험에서 나타난 두 단계의 무게감소 중 식 (5)의 반응으로 생각되는 고온에서의 무게 감소는 온도가 상승하면서 팔면체 자리에 있던 Ni 이온 중의 일부가 Cu와 Mn에 의해 미리 점유된 사면체 자리를 점유하려고 하는데서 나타나는 현상이라고 생각된다.

그림 7은 각 조성의 소결체의 밀도를 나타내고 있다. 1100°C 나 1150°C 에서 소결한 경우에는 Cu 함량에 따라서 밀도가 크게 변화하지 않고 다만 x=0.3인 조성을 1100°C에서 소결한 경우에만 다른 것보다 약간 밀도가 낮은 것을 볼 수 있다. 그러나 1200°C에서 소결한 경우에는 소결밀도가 다른 것들보다 상당히 낮으며 특히 x=0.5인 경우에는 소결밀도가 더욱 낮다. 이러한 현상은 팔면체 자리의 Ni과 관련된 분해가 1200°C에서 더욱 활성화되기 때문에 무게 감소가 그만큼 크게 나타나는 것이라고 생각된다.

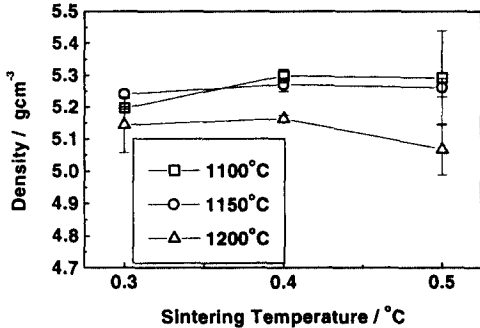


그림 7. $Cu_xNi_{1-x}Mn_{(7/3-x)}O_4$ 소결체의 소결 온도에 따른 밀도

Fig. 7. Sintering density of $Cu_xNi_{1-x}Mn_{(7/3-x)}O_4$ ceramics

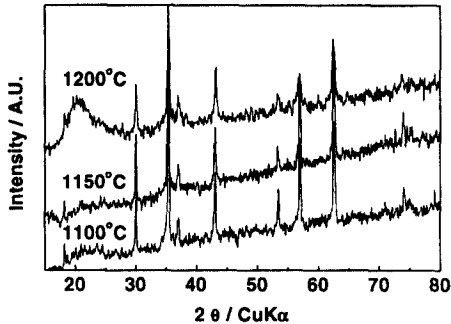


그림 8. $Cu_{0.30}Ni_{2.33}Mn_{2.03}O_4$ 소결체의 소결 온도에 따른 X-선 회절 분석

Fig. 8. XRD patterns of sintered specimens of $Cu_{0.30}Ni_{2.33}Mn_{2.03}O_4$ composition

소결체 표면을 XRD로 분석한 결과(그림 8) 입방정 스피넬 이외에 NiO 나 그 밖의 다른 결정상은 없었으나 일부의 시편에서 유리상(20° 부근)으로 추정되는 폭이 넓은 피크가 관찰되었다. 유리상의 존재유무를 확실히 확인하기 위해 시편을 경면 연마하여 광학현미경으로 관찰한 결과(그림 9) 모든 실험조건에서 결정립 계면에 비정질로 추정되는 상당량의 액상이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며 Cu 첨가량이 증가함에 따라 액상량도 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 소결온도 증가에 따른 밀도 감소(그림 7)는 스피넬의 분해에 의한 무게감소 이외에도 밀도가 낮은 비정질상의 증가에 의한 효과도 상당히 큰 것으로 판단된다.

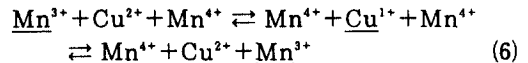
한편 각 상을 EDAX로 성분 분석한 결과(표 1)를 보면 액상은 Ni이 주성분(약 60% 정도)인 것을 알 수 있으며 결정립의 조성은 Cu함량이 증가함에 따라 Ni의 함량이 감소하는 것을 볼 수 있는데 TGA 분석에서 나타난 1000℃ 부근에서의 무게 감소가 식(5)와 같이 NiO로 분해되는 것을 입증하는 결과이다. 또한 소결체의 XRD 분석에서 NiO상이 검출되지 않은 것은 분해된 NiO가 액상 내에 용해되어 결정화되지 못한 때문인 것으로 생각된다.

시편 내부에 형성되는 액상의 주된 원인은 Cu-Mn-O계 상평형도[9]에서 볼 수 있는 공용(eutectic melt) 때문이라고 생각되며 이러한 공용 액상에 스피넬로부터 분해된 NiO가 녹아들면서 Ni가 주성분인 액상으로 변화된 것으로 추측된다.

한편 Cu가 0.5 치환된 경우에 소결온도(1100℃, 1200℃)에 따른 조성 변화를 살펴보면 소결온도가 1200℃로 증가하면 액상내의 Cu 함량이 두배 정도 증가하고 matrix에서도 Cu 함량이 상당히 감소한 것을 알 수 있다.

3.2 전기적 특성

그림 10는 소결 후 급랭한 시편의 소결 온도에 따른 B 정수를 나타내고 있다. 모든 소결온도 조건에서 Cu함량이 증가할 수록 B 정수는 감소하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 망간 스피넬은 Cu가 치환되면 전기전도도의 증가와 함께 활성화 에너지도 급격히 감소하는 것으로 알려져 있으며[4, 10] Töpfer [6]에 의하면 이와 같은 전기전도도의 변화는 식(6)와 같이 팔면체 자리를 점유한 일부의 Cu^{2+} 이온이 hopping에 참여하기 때문이라고 하였다.



본 실험에서 Cu 함량 증가에 따라 B정수가 감소하는 것은 Töpfer [6]의 연구결과와 일치한다. 그러나 소결온도가 낮은 경우(1100℃)에는 Cu 함량이 증가함에 따라 B정수가 비교적 급격히 감소하지만 소결온도가 높을 때에는(1150℃, 1200℃) B정수의 감소폭이 줄어들고 있다.

그림 11은 동일한 시편에 대한 상온 비저항 값을 나타내고 있다. 1100℃에서 소결한 시편은 Cu 함량 증가에 따라 비저항이 감소하는 것을 알 수 있으나 1150℃에서 소결한 시편은 1100℃에서 소결한 것보다 전반적으로 비저항이 증가하였으며 Cu 함량이

그림 9. $\text{Cu}_x\text{Ni}_4\text{Mn}_{7/3-x}\text{O}_4$ 소결체의 광학현미경 사진
Fig. 9. Optical micrographs of sintered $\text{Cu}_x\text{Ni}_4\text{Mn}_{7/3-x}\text{O}_4$

0.4인 경우에는 Cu 함량이 0.3인 것보다 감소하였지만 Cu 함량이 0.5인 경우에는 비저항이 더 이상 감소하지 않는 것을 볼 수 있다. 한편 1200℃에서 소결한 경우에는 비저항 값이 전반적으로 1150℃에서

소결한 것의 두 배 정도로 증가한 것을 볼 수 있으며 Cu 함량이 0.4인 경우에 비저항이 가장 적어서 Cu 함량이 0.5가 되면 오히려 비저항이 증가하는 것을 볼 수 있다.

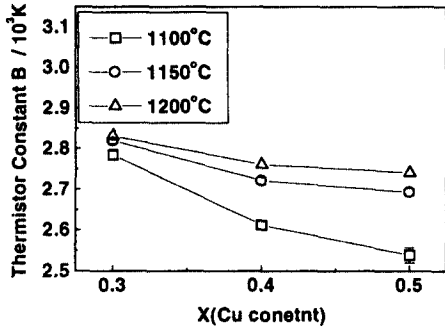


그림 10. $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ 의 B 정수
Fig. 10. Thermistor constant of $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$

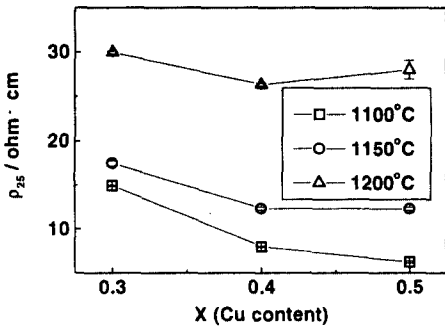


그림 11. $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$ 소결체의 비저항
Fig. 11. Room temperature resistivity of $Cu_xNi_3Mn_{(7/3-x)}O_4$

소결온도가 높을 때 B정수의 감소 폭이 줄어드는 것은 앞의 절에서 살펴본 바와 같이 소결온도 증가에 따라 matrix 상 내부의 Cu 함량이 감소하기 때문인 것으로 생각되며 소결온도 증가에 따른 비저항의 증가는 스피넬상 내부의 Cu 함량의 감소 때문이라기보다는 소결온도 증가에 따른 액상량의 증가 때문이라고 판단된다.

3.3 전극 열처리가 특성에 미치는 영향

실험 방법에서도 언급한 바와 같이 서미스터의 경우 전극 열처리 조건은 일반적인 유전체나 압전체와는 달리 열처리 속도에 따라 접착력이 달라져서 승온 냉각 속도가 느려지면 접착력이 낮아지고 전극 막이 시편에서 분리되는 현상이 관찰되었다.

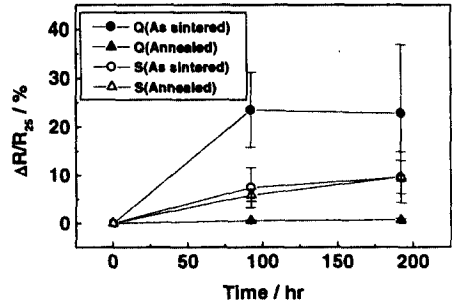


그림 12. 열처리 조건에 따른 경시변화
Q : 급냉, S : 서냉(50°C/hr)
Fig. 12. Aging of resistivity according to the heat treatments.
Q : quenching, S : slow cool(50°C/hr)

이러한 현상은 특히 Cu가 첨가된 계에서 더욱 두드러지게 나타났는데 이것은 앞 절에서 살펴본 바와 같이 Cu계가 다량의 액상을 함유하고 있어서 paste에 포함된 glass frit가 시편내부의 액상과 반응하여 시편 표면과 전극 막(Ag)의 계면사이에 잔류하지 못하고 시편 내부로 흡수되기 때문인 것으로 생각된다.

본 절에서는 전극 소결을 위한 열처리 과정이 경시변화에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

x=0.3인 조성의 시편을 1100°C에서 1시간 동안 유지한 후 표 1과 같은 조건으로 냉각조건을 달리하여 (급랭 및 50°C/hr)소결체를 얻은 후에 일부의 시편은 전극 소결 열처리 조건과 동일한 조건으로 열처리(Ag paste를 도포하지 않은 상태로)하였다. 이들을 모두 thermal evaporation 방법으로 Ag전극을 도포하고 서미스터 특성과 경시변화를 관찰하였다.

표 2에서 열처리 조건에 따라 B정수와 비저항이 다르게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 급랭한 시편의 B 정수가 서냉한 것에 비해 적으며 이것은 Gillot[2]의 결과와 일치한다.

비저항은 650°C에서 재 열처리하면 냉각 속도에 관계없이 감소하는 것을 볼 수 있으며 급랭 시편의 경우에는 열처리 전에는 서냉한 시편보다도 크던 것이 열처리한 후에는 서냉한 시료보다도 적어지는 것을 볼 수 있다. B 정수나 비저항 모두 급랭한 시편의 표준편차는 상당히 크며 650°C에서 열처리한 경우에는 상당히 적어지는 것을 알 수 있다.

경시변화에서도 아주 뚜렷한 경향이 관찰되고 있다

표 1. 열처리 조건에 따른 비저항과 비정수

Table 1. B-constant and resistivity for each heat treatment condition

sample name ¹⁾	B constant (K)		R25 (ohm · cm)	
	as sintered	annealed ²⁾	as sintered	annealed ²⁾
Q	2650±79	2787±1	22.7±2.9	14.9±0.1
S	2860±24	2849±7	19.95±0.7	18.21±0.2

1) Q : quench to room temperature from sintering temperature.

S : slow cool at rate of 50℃/hr

2) Annealing condition : at 650℃ for 10min, heating/cooling rate : about 30℃/min

The values after ± sign mean standard deviations

표 2. 각 조성의 소결체의 EDAX 분석 결과

Table 2. EDAX analysis results for each specimen

Element	matrix ¹⁾				liquid phase ²⁾			
	X=0.3 1100℃	X=0.4 1100℃	X=0.5 1100℃	X=0.5 1200℃	X=0.3 1100℃	X=0.4 1100℃	X=0.5 1100℃	X=0.5 1200℃
Mn	2.074	2.041	1.989	2.255	30.05%	23.54%	28.90%	31.49%
Ni	0.644	0.605	0.596	0.418	59.90%	64.42%	56.99%	40.36%
Cu	0.282	0.354	0.415	0.327	10.05%	12.04%	14.11%	28.15%

The values are calculated such that the summation of the total cation number is equal to 1) 3 and 2) 100% in mol.

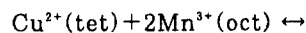
(그림 12). 급랭한 시편은 경시변화가 아주 크게 나타나고 있으나 650℃에서 열처리한 시편의 경우에는 경시변화가 거의 없는 것을 알 수 있으며 서냉한 경우에는 경시변화가 급랭한 경우보다는 적지만 열처리하여도 거의 변하지 않는다는 것이다.

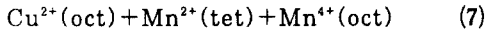
Gillot[4]는 급랭한 시편에서 20%를 훨씬 상회하는 경시변화를 보고하고 있는 반면에 Castelan[3]는 서냉하는 경우 십 수%의 경시변화가 나타나고 급랭하면 오히려 경시변화가 3~4% 정도로 감소하는 것으로 상당히 상이한 결과를 보고하고 있다. 그러나 그들의 실험 방법을 자세히 살펴보면 열처리과정이 다르다. Gillot[4]는 전극으로 paste를 사용하지 않고 Pt block을 사용하였기 때문에 소결 후 또 다른 열처리를 하지 않았으나 Castelan[3]은 Ag paste를 바른 후 전극 열처리(55℃/min)를 하였다. 따라서 열처리 과정을 기준으로 판단하면 Gillot의 경우에는 본 실험에서 급랭 후 annealing 하지 않은 조건과 같고 Castelan의 실험 조건은 본 실험에서 급랭한 후 annealing한 것과 유사한 것으로 볼 수 있다. 소결 후 annealing 처리를 하는 조건만을 따로 생각하면 냉각속도가 빠를수록 경시변화가 적어지는 경향을 나타내는 것은 Gillot의 실험결과와 완전

히 일치하는 결과이다.

급랭한 시편의 경우 재 열처리하면 비저항이 상당히 적어지는 것은 재 열처리 시편의 저항이 감소하는 효과보다는 상대적으로 재 열처리하지 않은 시료보다 경시변화량이 아주 적어서 열처리 후 전기전도도 측정 직전까지의 변화가 그 만큼 적기 때문인 것으로 생각된다. 반대로 말하면 재 열처리하지 않은 시편의 경우에는 소결 후 측정 직전까지 경시변화가 진행되었기 때문에 이미 저항이 상당히 증가하였다고 볼 수 있다.

Castelan[3]은 Cu-Ni-Mn-O 계 스피넬에서 경시변화의 과정을 식 (7)과 같이 사면체 자리의 Cu 이온이 팔면체 자리로 이동하기 때문에 Mn³⁺이온의 농도가 감소하고 이에 따라 두 개의 전기전도 경로가 사라지고 팔면체 자리로 이동해온 Cu²⁺이온에 의해서 생성되는 식 (6)과 같은 Cu²⁺ 자체의 hopping에 의한 전자이동 경로는 한 개 밖에 생성되지 못하므로 결국 한 개의 Cu이온이 팔면체자리로 이동하면 한 개의 전자 이동 경로가 사라지기 때문에 나타나는 현상이라고 설명하였지만 급랭한 경우에 경시 변화가 급격히 감소하는 원인을 설명하지는 못하였다.





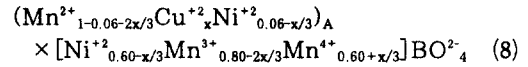
하지만 그는 이 모델을 열처리 조건이나 조성이 다른 몇 가지 시편에 적용하여 이러한 Cu^{2+} 이온의 분포변화와 열기전력의 시간에 따른 변화 등을 계산하고 측정값과 잘 일치하는 것으로부터 경시변화 값의 변화를 설명할 수 있었다. 따라서 경시변화의 과정은 식 (7)과 같은 Cu^{2+} 이온의 자리 이동에 의한 것이며 열처리 조건에 따라 이러한 Cu^{2+} 이온의 자리가동이 촉진되거나 방해받음으로서 경시변화가 다르게 나타난다고 생각할 수 있다.

본 실험에서는 우선 열처리에 따른 상 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였으나 입방정의 스피넬 이외에 다른 결정상은 나타나지 않았으며 다만 급랭 시료를 열처리한 경우에는 각 피크의 회절각도가 눈에 띄게 달라진 것을 확인하고 동일한 열처리를 거친 분말과 소결체의 격자상수를 구해 비교하였다(표 3). 열처리 조건에 따라서 격자상수가 많이 다르다는 것을 한눈에 알 수 있으며 특히 급랭한 경우에는 서냉한 경우보다 격자상수가 큰 것이 특징이다.

격자상수의 변화는 결정격자 내에 분포하는 금속이온의 농도에 선형적으로 비례하기 때문에 스피넬의 이온분포를 결정하는 도구로 많이 활용되고 있다. Gillot[7]의 연구 결과에서도 $Ni_xMn_{3-x}O_4$ 스피넬의 급랭 시료(8.4251Å)와 서냉한 시료(8.4158Å)간의 격자상수에 차이(0.0093Å)가 있으며 그는 중성자 회절(neutron diffraction)결과를 Rietveld법으로 정밀화하여 서냉하는 것보다 급랭하는 경우에 Ni이온이 사면체 자리를 점유하는 비율이 큰 것을 확인하였다. 따라서 표 3에서 볼 수 있는 격자상수의 변화는 이온분포의 변화를 의미한다.

Gillot[4]는 본 실험에서와 동일한 조성($Cu_xNi_{0.66}$

$Mn_{2.34-x}O_4$)의 시료를 800℃에서 급랭한 후 얻어진 XRD로부터 계산한 격자상수로부터 식 (8)과 같은 이온 분포식을 제안하였다.



즉 800℃에서 급랭하는 경우에 Cu이온은 대부분 사면체 자리에 분포하며 Ni이온은 최대로 약 10% 정도가 사면체 자리에 분포하며 Cu함량(x)이 증가함에 따라서 감소하여 $x=0.18$ 이상이 되면 Ni^{2+} 는 더 이상 사면체 자리에 존재하지 않는다는 것이다. 따라서 Gillot[4]의 결과만을 가지고 생각할 때 본 실험의 조성범위 ($0.3 \leq x \leq 0.4$)에서 Ni^{2+} 이온은 사면체 자리에 존재하지 않는다고 생각할 수 있다. 하지만 800℃에서 급랭한 Gillot[4]의 경우 보다 더 높은 온도(1100℃이상)에서는 급랭한 본 실험에서는 사면체 자리의 Ni^{2+} 이온농도는 0.06보다 더 많은 양이 존재할 것으로 추측된다[7]. 이러한 추측은 열 분석 결과에서도 설명하였듯이 사면체 자리에 존재하는 Ni^{2+} 때문에 발생하는[4] Ni의 분해가 1000℃부근에서 (980℃~1040℃) 발생한다는 것은 역으로 생각하면 그 온도 이하에서 어느 정도의 Ni^{2+} 는 사면체 자리를 점유하고 있다고 생각할 수 있으며 온도 증가에 따라 사면체자리로 이동해오는 Ni^{2+} 이온의 량도 증가한다고 생각할 수 있다. 따라서 이온 분포는 식 (9)와 같이 고쳐 쓸 수 있다.

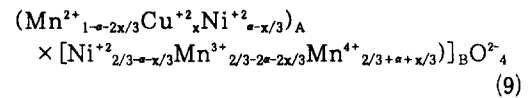


표 3. 열처리 조건에 따른 격자상수의 변화

Table 3. Lattice constants for various heat treatment condition

sample name	lattice constant(Å)		ref.
	as sintered	annealed	
Q (powder)	8.4015±0.0013	8.3943±.0004	This work
S (powder)	8.3890±0.0005	8.3878±.0003	This work
Q (solid)	8.421±0.003	8.406±0.003	This work
S (solid)	8.388±0.003	8.390±0.002	This work
$Ni_{0.8}Mn_{2.2}O_4$ (quenching)	8.4251(2)	-	7
$Ni_{0.8}Mn_{2.2}O_4$ (5℃/min)	8.4158(2)	-	7

The notation of sample name and annealing conditions are the same with table 2

여기서 α 는 온도가 증가함에 따라 증가하는 값으로서 최소한 0.06보다는 큰 값이라고 생각된다. 결과적으로 1100℃에서 급냉한 시편 내에서 대부분의 Cu^{+2} 이온은 사면체 자리에 분포하며 초기 Cu 함량 (x)이 증가함에 따라서 그 농도는 감소하지만 일부의 Ni^{+2} 이온도 사면체 자리에 분포할 것이라는 것이다.

사면체자리에 존재하는 각 이온의 이온반경을 비교하면 $\text{Mn}^{+2}(0.80\text{\AA})$ 이온은 상대적으로 크지만 $\text{Cu}^{+2}(0.69\text{\AA})$ 이온과 $\text{Ni}^{+2}(0.72\text{\AA})$ 이온의 이온반경은 유사하고 원자기도 동일하므로 냉각속도의 변화에 따라서 Cu^{+2} 이온의 분포가 변화한다면 격자 상수에도 Ni^{+2} 와 동일한 영향을 미칠 것이라고 예측되는데 Ni 의 총량이 Gillot[7]의 연구에서 보다 적음에도 불구하고 냉각속도의 차이에 따른 격자 상수의 변화(0.0125\AA)가 Gillot의 경우(0.0093\AA)보다 상당히 큰 것은 서냉하는 경우에 Ni^{+2} 뿐만 아니라 일부의 Cu^{+2} 이온도 팔면체자리로 이동하기 때문이라고 생각된다.

표 3에서 분말시료의 경우를 살펴보면 재 열처리를 하지 않은 경우에는 급랭 시료의 격자상수($8.4015 \pm 0.0013\text{\AA}$)가 서냉한 시료의 격자상수($8.3890 \pm 0.0005\text{\AA}$)보다 0.0125\AA 정도 크지만 이것을 재 열처리(annealing) 하면 격자 상수($8.3943 \pm 0.0004\text{\AA}$)가 감소하여 서냉 조건의 격자상수($8.3878 \pm 0.0003\text{\AA}$)와의 차이가 0.0065\AA 정도로 상당히 감소한 것을 볼 수 있다. 재 열처리 후에 격자 상수가 감소하였다는 것은 재 열처리 과정에서 사면체 자리의 Ni^{+2} 이온이나 Cu^{+2} 이온 중의 상당량이 팔면체 자리로 이동하였다는 것이다.

소결체의 경우에는 급랭 시편의 격자상수($8.421 \pm 0.003\text{\AA}$)가 분말시료일 때 보다 증가하였으며 서냉한 시편의 경우에는 ($8.388 \pm 0.003\text{\AA}$)분말 시료와의 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 이때 급랭 시편과 서냉 시편간의 격자상수의 차이는 0.033\AA 정도로 분말시료의 경우 보다 상당히 크다. 이것을 재 열처리 하면 급랭한 시편의 격자상수($8.406 \pm 0.003\text{\AA}$)는 분말시료의 격자상수($8.3943 \pm 0.0004\text{\AA}$)보다 크지만 서냉시료의 격자상수($8.390 \pm 0.002\text{\AA}$)는 분말시료의 격자상수($8.3878 \pm 0.0003\text{\AA}$)와 거의 일치한다. 급랭 시료와 서냉시료간의 격자상수의 차이는 0.016\AA 정도로 감소하였는데 이것은 분말시료일 때보다 상당히 큰 차이이다.

급랭한 소결체의 격자상수가 급랭한 분말의 격자상수보다 큰 이유를 생각해보면 소결체의 경우에는 냉각속도가 소결체의 내부보다 상대적으로 더 빠른 시편의 표면에 그대로 X-Ray 빔이 조사되지만 분말의 경우에는 측정시료를 XRD 측정용 시료 holder에

얇게 퍼는 과정에서 냉각속도가 상대적으로 낮은 내부시료가 서로 섞이면서 실제로 X-Ray 빔이 조사된 부위의 냉각속도가 소결체 표면의 냉각속도보다 늦기 때문일 것으로 생각된다.

냉각속도에 따른 이온분포의 변화와 경시변화를 연관지어 생각하면 다음과 같다. 대부분의 Cu^{+2} 이온과 일부의 Ni 이온은 소결 중에는 사면체자리에 존재하여 격자상수가 더 큰 상태일 것이며 이것을 급랭하면 서냉하는 경우보다 더 많은 양의 Cu^{+2} 이온(혹은 Ni^{+2} 이온)이 사면체자리에 존재하므로 상온상태에서 상당히 불안정하여 팔면체자리로 이동하려는 구동력이 크고 따라서 경시변화가 크게 증가하게 된다.

또한 시편 내에 존재하는 액상도 경시안정성에 영향을 줄 수 있다. 시편내의 결정립을 완전히 둘러싸고 있는 액상이 냉각 과정에서 비정질로 응고될 때에는 결정립보다 비교적 급격한 부피수축이 발생하지만 냉각속도가 빠른 경우에는 사면체 자리의 Cu^{+2} (혹은 Ni^{+2}) 이온이 팔면체 자리로 동하기에 충분한 시간이 주어지지 못하므로 결정립의 부피 변화(격자 상수 변화)는 거의 없고 따라서 시편은 냉각 과정에서 약간의 압축용력을 받을 수 있다. 하지만 서냉하는 경우에는 순간적으로 용력이 발생하더라도 사면체 자리의 Ni^{+2} (혹은 Cu^{+2}) 이온이 팔면체 자리로 이동함에 따라 어느 정도의 부피 수축이 발생하며 고온에서 유지하는 시간이 길어서 액상의 점도가 상대적으로 낮은 조건에서 오랜 시간 유지되므로 점성이동성에 의해 용력이 완화될 수 있다. 따라서 급랭한 경우에는 서냉한 경우 보다 상대적으로 잔류용력 크고 이것이 결정 격자에 가해져서 Cu^{+2} 이온의 이동을 더욱 촉진하기 때문에 식 (6)의 과정에 의해 경시변화가 더욱 급격히 증가하는 것으로 생각할 수 있다.

급랭 시편을 재 열처리하는 경우에 경시변화가 급격히 감소하는 현상에 대해서는 아직까지 그 이유를 정확히 알기 어렵고 여러 가지 가능성을 상정할 수 있다. 그 중 한 가지로서 급랭한 시료는 상당히 불안정하여 잠시 동안의 열처리로도 상온 안정상에 가깝게 변화하기 때문에 경시변화가 거의 없지만 서냉한 시료는 냉각 과정에서 이미 중간 안정상으로 변화하여 변화의 구동력이 적어지므로 짧은 열처리만으로는 그 특성이 크게 변하지 않기 때문이라는 것이다. 또 다른 가능성으로는 재 열처리 과정에서 사면체자리의 Ni^{+2} 이온이 선택적으로 더 많이 팔면체자리로 이동하여 Cu^{+2} 이온의 이동을 방해하거나 혹은 액상 내에 존재하던 Ni (혹은 Cu)중의 일부가 팔면체자리로 삼입되면서 사면체자리의 Cu 이온의 이동을 방해하기 때문이 아닌가 추측할 수 있다. 하지만 여기에 대해서

는 어떠한 확실한 결론을 내리기 어렵고 앞으로 좀 더 상세한 연구가 필요하다고 생각된다.

액상의 영향으로 비저항은 증가하였다.

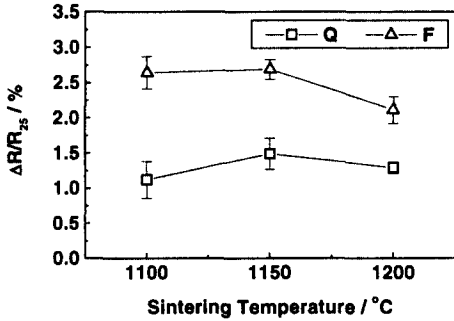


그림 13. Ag paste를 전극으로 사용한 경우의 냉각 속도에 따른 200시간 후 경시변화
Q : 급냉, F : 서냉

Fig. 13. Aging of resistivity after 200hr for each cooling rate using Ag paste
Q : quenching, F : furnace cool

그림 13에는 Ag paste를 전극으로 사용하여 Cu 함량이 0.3인 조성용 로냉한 시편과 급냉한 시편의 경시변화를 비교했다. 급냉한 경우에는 1% 내지 1.5%의 경시변화를 보이며 로냉한 경우에는 2% 내지 2.7% 경시변화를 나타내고 있다. 로냉 조건의 냉각 속도는 소결온도에서 약 300°C까지는 약 30°C/min 정도로서 비교적 빠른 냉각속도이지만 급냉한 경우보다는 확실히 늦은 조건이다. 따라서 Ag paste를 전극으로 사용하는 경우에는 소결 후 냉각 속도가 빠를 수록 경시변화가 감소하며 이것은 Ag paste를 전극 열처리하는 과정에서 시편이 재 열처리되어 나타나는 현상이다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상법으로 $Cu_xNi_3Mn_{7/3-x}O_4$ 스피넬을 합성하여 서미스터 특성 및 경시변화를 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. $Cu_xNi_3Mn_{7/3-x}O_4$ 스피넬은 Cu 함량이 증가함에 따라 NiO로의 분해가 촉진되었다.
2. $Cu_xNi_3Mn_{7/3-x}O_4$ 스피넬은 비교적 낮은 온도에서 소결한 경우에는 상온 비저항과 B 정수는 Cu 함량에 따라 감소하였지만 소결 온도가 증가하면

3. $Cu_xNi_3Mn_{7/3-x}O_4$ 스피넬의 경시변화는 열처리 조건에 따라 크게 달라서 급냉 후 재 열처리하지 않으면 서냉한 것보다 경시변화가 크지만 650°C에서 짧은 시간동안 재 열처리하면 경시변화가 상당히 감소하는 것으로 나타났으며 재 열처리 하는 경우에는 소결 후 냉각 속도가 늦을 수록 경시 변화량은 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원(KISTEP)의 선도기술개발사업(정보·전자·에너지 첨단소재 기술개발사업)의 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. G. Fagan et al., "Reliability and Reproducibility of Ceramic Sensors : Part I, NTC Thermistors", Am. Ceram. Bull. Vol. 72, pp. 70-79, 1993.
2. B. Gillot et al., "Electrical Properties and Cationic Distribution in Cubic Nickel Manganite spinels $Ni_xMn_{3-x}O_4$, $0.57 \leq x \leq 1$ " Solid State Ionics, Vol. 44, pp. 275-280, 1991.
3. P. Castelan et al., "Aging Study of NTC Thermistors by Thermopower Measurements", Sensors and Actuators A, Vol. 33, pp. 119-122, 1992.
4. B. Gillot et al., "Thermal Stability, Crystallographic and Electrical Properties in Undoped and Ba-doped Cu-Ni Manganite Spinels" Solid State Ionics Vol. 48, pp. 93-99, 1991.
5. X. Tang et al., "NiMn₂O₃ Revisited", J. Less-Comm. Metals, Vol. 156, pp. 357-368, 1989.
6. J. T pfer et al., "Investigations on Electronically Conducting Oxide Systems XXIV[1] : Preparation and Electrical Properties of Spinel Series $Cu_xNiMn_{2-x}O_4$ ", Solid State Ionics Vol. 59, pp. 249-256, 1993.
7. B. Gillot, et al., "Ionic Configuration and Cation Distribution in Cubic Nickel Manganite Spinels $Ni_xMn_{3-x}O_4$ ($0.57 \leq x \leq 1$) in Relation with Thermal Histories". Solid State Ionics Vol. 58,

- pp. 155-161, 1992.
8. R. Legros, R. Metz, A. Rousset, "Structural Properties of Nickel Manganite $Ni_xMn_{3-x}O_4$ with $0.5 \leq x \leq 1$ " J. Mat. Sci., Vol. 25, pp. 4410-4414, 1990
 9. R. Roth et al., "Phase Diagrams for Ceramist, Vol. 3", Am Ceram. Soc. p. 30, 1975.
 10. B. Gillot et. al., "Electrical Properties of Copper Manganite Spinel $Cu_xMn_{3-x}O_4$, $0 \leq x \leq 1$ ", Phy. Stat. Sol. (a) Vol. 124, pp. 317-325, 1991.