NiO계 NTC thermistor의 특성개선에 관한 연구

A study on the characteristic improvement of NTC thermistor characteristics based on NiO

김상영, 한성진, 김천섭, 성영권

고려대학교 전기공학과

S.Y.Kim., S.J.Han., C.S.Kim., Y.K.Sung.

Depart. Electrical Engineering, Korea Univ.

ABSTRACT

Thermistor is the semiconducting material whose electrical resistance is varied with its self heating.

In this paper, the improvement of resistance - temperature characteristics of NTC thermistor devices based on NiO was experimented. The specimens were prepared by mixing NiO and Mn_2O_3(1 : 1 mole %) and by addition of CuO (1 wt %, 2 wt %, 4 wt %). The specimens were compacted at the pressure of 1000 kg/cm² and sintered for 1 hour in air ambient at 1200 °C. Reducing CuO additions not only resistance - temperature characteristics, but also increased room temperature resistance.

1. 서 론

최근 산업기술이 고도로 발달함에 따라 온도의 정밀한 제어, 정확한 측정등의 필요로인해 각종 산업기술에서 온도 센서는 필수소자가 되고있다. NTC (Negative Temperature Coeffecient) thermistor는 천이금속 산화물에 원자가가 일정한 산화물을 첨가했을 때 온도에 따른 전기저항이 지수함수적으로 감소하는 반도체를 말하며 이들 NTC thermistor는 대부분 Ni, Mn, Fe, Co,등과 같은 천이금속의 산화물로 만들고있다. 이들 산화물은 Stoichiometric state에서는 고저항 값을 갖지만 다른 원자가를 갖는 미량의 천이금속을 첨가함으로써 반도체가된다.

본 논문에서는 현재 thermistor용 반도체 재료로서 널리 이용되고 있는 NiO계 thermistor중에서 NiO : Mn_2O_3 = 1 : 1 (mole%)로 혼합하여 제작한 시료에 CuO의 첨가량을 변화 시켰을 때 이들 시료의 상온에서의 저항, 저항 - 온도 특성 및 전압 - 전류 특성의 고찰을 통하여 NiO계 thermistor의 특성의 개선을 추구하고자 한다.

2. 시료의 제조 및 측정

본 논문에서 선택한 시료의 제작법은 통상의 Ceramic제조기술을 이용하였으며 그 공정도는 그림 1과 같다. 사용원료는 NiO, Mn_2O_3를 주재료로 하여 여기에 CuO를 첨가하여 CuO의 혼합비율 의존성을 검토하기 위하여 표 1과 같은 혼합비로 평량 한후 반응산화물들의 균일한 구성비와 입자의 크기를 줄이기위해 8시간 동안 분쇄 혼합하였다.

혼합원료는 공기중에서 건조하여 300 mesh 의 seive로 체거름하여 2 gr씩 소형의 금형에 넣고 press를 통해 1000 kg/cm² 의 압력으로 성형 한 후 벽금도가니 내에서 300 °C/hr로 2시간 동안 가열 소결 한 후 전기로 내에서 자연 방냉을 거쳐 냉각 하여 직경 1.18 cm, 두께 1.1 mm의 disc형 시료를 제작 하였다. 이와 같이 제작한 시료의 양면에 silver paste를 brushing 방법으로 칠하고 350 °C에서 30분간 firing을 통해 소부시켜 측정에 용이 하도록 시료의 양면에 리이드 선을 soldering 하였다.

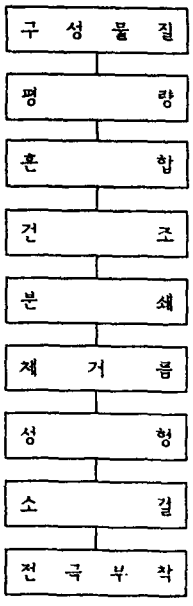

그림 1. 시료 제작 공정도

(단위 mole %)

	NiO	Mn_2O_3	CuO
A	1	1	—
B	1	1	1 wt %
C	1	1	2 wt %
D	1	1	4 wt %

표 1. 시료의 조성 및 혼합비

시료의 저항 - 온도특성을 측정하기 위하여 그림 2와 같이 회로를 구성하였으며 저항은 thermistor시료가 자기발열을 하지않도록 충분히 작은 미소전류를 흘려 시료양단에 걸리는 전압을 측정하였다. 또한 저항 - 온도 특성은 분위기 온도를 상온에서 150 °C 까지 변화 시키면서 그에 따른 D.C 저항의 변화를 측정하였다.

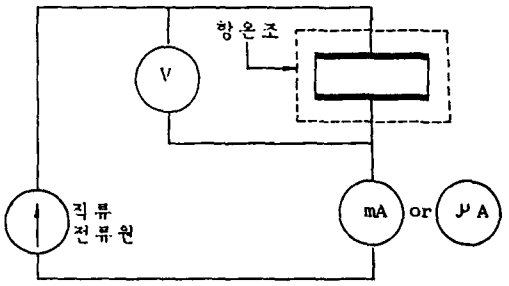

그림 2. 저항 - 온도 측정 및 I - V측정 회로도

3. 결 과 및 고 찰

그림 3은 CuO의 첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도의존성을 나타낸 것으로 CuO의 첨가량이 증가 할수록 저항은 작아지며 동시에 그곡선의 경사도 완만해지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 NiO와 Mn_2O_3를 혼합하여 소결하면 Stoichiometric state 에서는 spinnel 구조 ($A^{+2}B^{+3}_2O_4$)를 이루는 것으로 알려져있으며 여기에 미량의 CuO를 첨가하게되면 전도에 관여하는 spinnel B site 에서 전하의 중성 조건을 만족시키기 위해 Mn^{+4}이온이 생성된다 따라서

CuO 의 양이 증가 할수록 spinnel B site 내의 Mn^{+3}와 Mn^{+4} 사이에서 carrier인 전자의 수주가 활발해져 전도도는 증가하게되고 저항은 감소하게 되는 것이다.

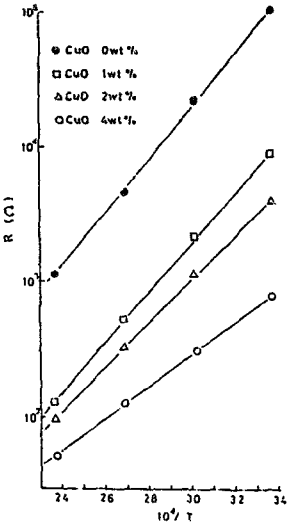

그림 3. CuO첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도 의존성

그림 4는 상온에서의 비저항 와 B 정수의 CuO 첨가량 의존성을 나타낸 것으로 CuO의 첨가량이 증가 할수록 저항은 지수함수적으로 감소하고 B정수 또한 감소함을 알 수있다. 또한 B 정수와 활성화에너지 Ea와의 관계식을 적용하면 주어진 온도에서 CuO의 첨가량이 증가 할수록 활성화 에너지 Ea 또한 작아짐을 알 수있다.

그림 5는 첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도 의존성을 Arrhenius plot으로 나타낸 것으로 CuO 의 첨가량이 많아 지면 곡선의 기울기가 완만해지고 이로부터 B 정수는 작아지고 활성화 에너지 Ea도 작아 짐을 알 수 있다.

그림 6은 CuO의 첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도계수 α의 온도의존성을 나타낸 것으로 CuO의 첨가량이 증가 할수록 주어진 온도에서 저항의 온도계수 α는 작아짐을 알 수

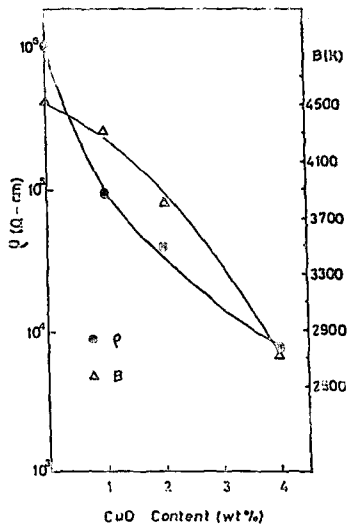

그림 4. 상온 비저항과 thermistor B정수의 CuO 첨가량 의존성

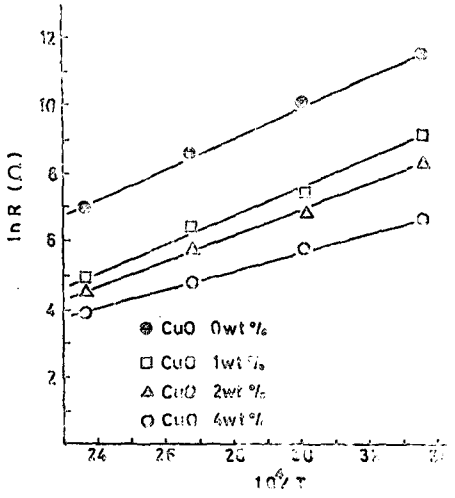

그림 5. CuO첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도 의존성의 Arrhenius plot

있다. 따라서 큰 저항의 온도계수를 얻기 위하여는 CuO의 첨가량을 감소시키면 되고 아울러 가장 큰 저항의 온도계수를 얻기위해서는 dopant 인 CuO의 성분이 없어야 되나 이러한 dopant CuO의 성분을 없애면 상온에서의 저항값이 증가하기 때문에 저항값면에서의 제약을 받게되어 어느정도 dopant인 CuO의 혼합이 필수적이라 하겠다.

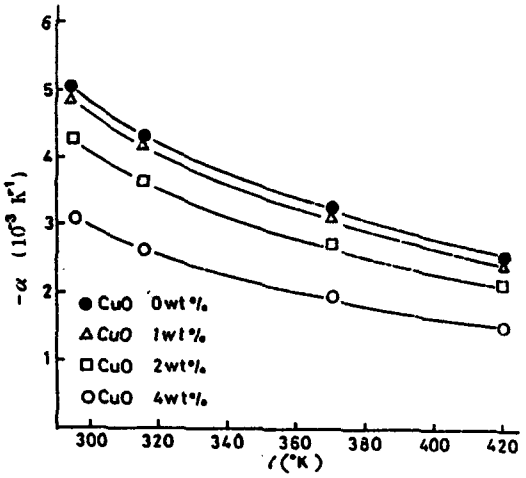

그림 6. CuO첨가량을 파라미터로 한 저항의 온도 계수 α의 온도 의존성

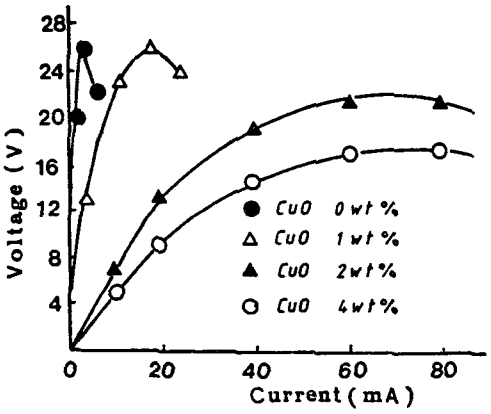

그림 7. CuO첨가량을 파라미터로 한 시료의 I-V 특성

그림 7은 CuO의 첨가량을 파라미터로 한 I-V 특성을 나타낸 것으로 CuO를 첨가하지 않았거나 1wt%만을 첨가한 시료는 저전류 영역에서는 ohm법칙에 따라 예리한 선형성이 나타나나, 고전류 영역에서는 시료 자체가 *Joule* heating에 인한 온도상승을 수반하여 어떤 특정 전류값에서 전압값의 최대값을 거쳐 이후 전류증가와 더불어 전압값이 감소하는 소위 NTC특성이 나타난다.

이상을 토대로 비저항, 활성화 에너지 Ea,B정수에 대한 CuO의 첨가량의 영향을 표 2에 나타내었다.

	A	B	C	D
$NiO:Mn_2O_3$	1:1	1:1	1:1	1:1
CuO첨가량 (wt %)	0	1	2	4
$\rho(\Omega\text{-cm})$	1.0×10^{6}	9.4×10^{4}	4.2×10^{4}	7.8×10^{3}
Ea (eV)	0.78	0.745	0.658	0.471
B (K)	4523	4321	3816	2734

이상의 실험결과로 부터 dopant인 CuO의 양을 적절히 조절함으로써 저항의 큰 부온도 계수를 얻을 수 있고 또한 용도에 맞는 저항값의 선정도 가능하다고 생각된다.

참 고 문 헌

1. Verwey. E.J., Haayman, P.W. and Romeyn, F.C., and Van Oosterhout, G.W., Philips. Res. Rep., 5. 173 (1950).
2. Bossom, G., *Gutman*, F. *and Simmons*, L.M., J. Appl. Phys., 21. 1267. (1950).
3. Larson, E.G., Arnott, R.J. and Wickham, D.G. J. Phys. Chem. Solids, 23. 1771 (1967).
4. Elwell, D., Griffiths, B.A. and Parker, R., Brit. J. Appl. Phys.,17. 587. (1962).
5. Smith, O. J. M., Rev. Sci. inst., 21, 344, 351 (1950).