

Mn - Ni - Co 계 NTC thermistor를 이용한 연료 부족 감지용 센서

A Fuel shortage detected senser using NTC thermistor of Mn - Ni - Co system

윤 중 략*	김 두 영,	송 광 호,	이 현 용
J. R YOON,	D. Y KIM,	K. H SONG	H. Y LEE
명지대학교 전기공학과	(주)만도기계 중앙연구소	(주)한국쌍신전기 부설연구소	명지대학교 전기공학과

Abstract

In this paper, we fabricated fuel shortage detecting senser, utilizing NTC thermistor concerned with Mn-Ni-Co system. We would be obtained B constant value of 1930~2080 and resistivity 380~430(ohm-cm) additive Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.5 wt% to Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:9wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:61wt%, NiO:28wt% under 1150~1250°C of sintering temperature. In senser, we obtained charateristics, which we want, in resistance range 850 ~ 1150Ω, B constant 2000±5%. we can see 15 multiplied differences between gasoline and heat dissipation coefficient of air condition.

1. 서 론

NTC( Negative Temperature Coefficient) 써미스타를 이용한 온도센서는 냉방기기와 전자 조리기등의 가전제품외에 자동차와 OA 관련기기등 온도제어를 필요로 하는 기기가 늘어남에 따라 그 수요가 증가하고 있으며 고 안정성, 고 정밀도, 넓은 온도범위, 고 신뢰성화및 저항온도 특성의 직선화가 요구되고 있다. 일반적으로 반도체는 온도 상승에 따라 전기 저항이 감소하고 있지만 그 중에서 특히 높은 안정성, 생산성및 실용적인 저항을, 온도계수를 가지는 써미스터는 다른 반도체와 구별된다. 1946년 미국의 Bell 연구소에서 Mn, Ni 산화물계의 복합 소결체가 개발 되어 써미스타로 명명되고 실용화 되기 시

작하였으며 1950년대에 접어들어 Mn, Co, Ni 산화물의 3성분계, 그후에 Fe, Cu 산화물등을 포함시킨 재료의 발전과 제조 기술의 비약적인 향상으로 온도센서로도 주목을 받게 되었다.<sup>(1)</sup> 특히 자동차의 경우 경량화및 전자화 추세에 따라 써미스타가 자동차 부품의 기능 소자로 채용이 증가하고 그 예로서 온풍기용 온도센서, 에어컨용 온도센서, 유량 레벨센서, 엔진의 냉각수 온도를 검지하는 온도센서등이 있다. 특히, 본 논문에서는 유량 레벨 센서인 자동차 연료 탱크의 연료부족 감지용 장치에 이용되는 써미스타의 조성에 따른 전기적 특성 및 센서 특성을 고찰하고자 한다.

2. 연료부족 감지용 센서의 감지 메카니즘

연료부족 감지용 센서의 감지 메카니즘은 전류-전압 특성으로부터 써미스타와 직렬로 전구를 연결하고 전기를 인가하면 소자의 자기발열이 발생하는 것을 이용하는 것으로 소자가 공기중에 노출시 초기에는 써미스타의 저항치가 높아 흐르는 전류가 작아 자기 발열을 하지 못하지만 시간이 지남에 따라 주열열에 의해 온도 상승을 동반하여 저항치가 낮아져 전등이 점등할 수 있는 전류가 흐르게 되며 연료내에 있을 경우에는 공기중 보다 연료중의 열방산 정수가 더 크기 때문에 자기 발열에 의한 온도 상승이 크지 못해 시간이 경과 하더라도 온도상승을 동반하지 못해 미소의 전류가 흐름으로서 전등을 점등 시키지 못한다. 이와 같이 연료와 공기

간에 열방산 계수가 다른 것을 이용하여 써미스타가 수중에 있는지 공기중에 있는 지를 판단하여 연료의 잔량 부족 여부를 감지한다.

### 3. 실험 및 측정

#### 3.1 시편 제작 및 전기적 특성 측정

본 연구에서 사용되는 연료부족 감지용 센서의 동작조건 및 구성을 그림 1에 나타내었으며 본 특성을 얻기 위하여 기본 실험을 통하여 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 9wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 61wt%, NiO : 28wt%의 조성을 얻었다. 본 조성의 소결 특성 향상을 위하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (용점 : 825°C)를 0.25~1.0wt%첨가 하였으며 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°C에서 10분간 열처리하고 24시간 경과후 시편의 저항을 25°C로 유지된 실리콘 오일 항온조에서 2단자법으로 측정하였으며 저항의 변화 크기를 표현하는 B정수는 25°C와 50°C 사이에서 다음식에 의해 계산하였다.

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

#### ● 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°C ~ +60°C
정 격 부 하	DC 12V, 3.4W
검 통 전 류 규 격	135mA
소 풍 전 류 규 격	60mA
검 측 시 간	180Sec

#### ● 구 성

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

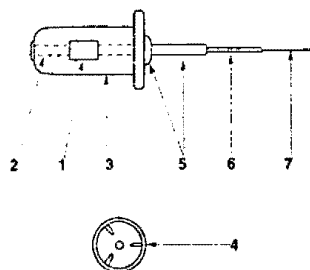


그림 1. 센서의 동작조건 및 구성

#### 3.2 연료 부족 감지용 센서의 구성 및 측정

그림 3은 본 연구에서 제작된 연료 부족 감지용 써미스타의 기본 구조를 나타내고 있으며 그림 4는 연료 부족 감지용 센서의 특성을 측정하기 위한 기본 구성도로서 점등 특성의 경우 정격 12V, 3.4W의

전구를 연결하고 항온조의 온도 -20°C~ 60°C, 인가 전압 DC 11~15V를 인가 후 135mA에 이르는 시간을 측정하였으며 소등 특성의 경우 정지중인 휘발유내의 온도를 25~60°C, 인가 전압 DC 11~15V 인가시의 포화 전류값을 측정하였다.

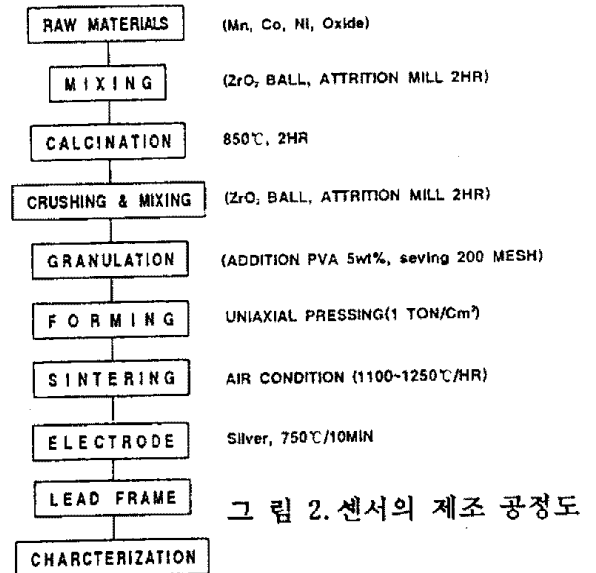


그림 2. 센서의 제조 공정도

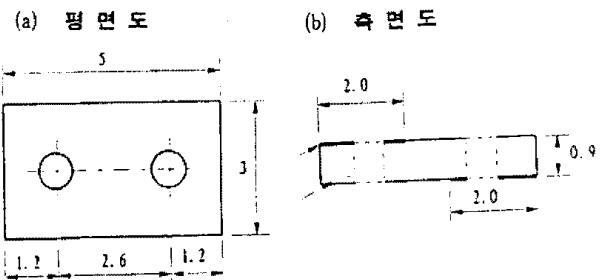
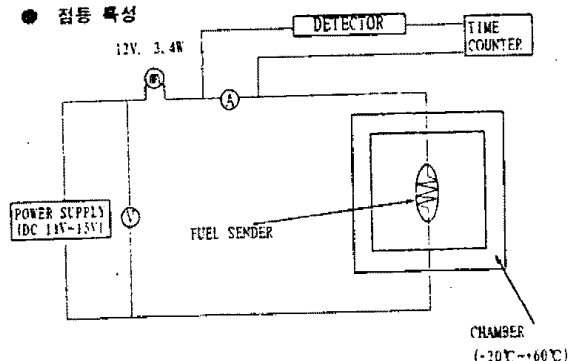


그림 3. 써미스타 구조도

#### ● 점등 특성



#### ● 소등 특성

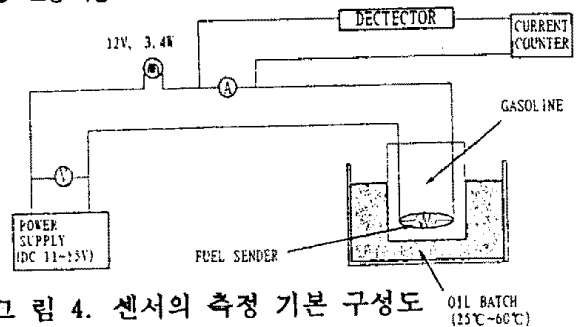


그림 4. 센서의 측정 기본 구성도

#### 4. 실험 결과 및 검토

##### 4.1 Mn-Ni-Co계 써미스타의 물성

그림 5는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 XRD 결과로 스핀넬 구조를 보여주고 있으며 2θ = 35 ~ 37에서 (311) 입방정계 피크와 (113) 정방정계 피크가 동시에 존재함을 볼 수 있으며 첨가량의 증가에 따라 피크 크기가 변화함을 볼 수 있다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가의 경우, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 양이온의 형태로 팔면체 위치에 B위치의 Mn<sup>3+</sup>이온과의 치환 고용 범위를 초과함으로써 나타나는 결과로 예상된다.<sup>(2)</sup> 그림 6의 (a)는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 저항을 및 B정수로서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 증가함에 따라 저항이 증가함을 볼 수 있는데 써미스타의 전기 전도기구는 비화학양론적인 결정구조, 희석의 원리에 의해 얻어진 결정, 원자가 제어형 반도체 결정과 같은 3가지가 고려되어 지지만<sup>(3)</sup> 실제로는 전기 전도기구가 조합된 것으로 알려져 있지만 본 실험의 경우, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 각각 Co<sup>2+</sup>[Co<sup>3+</sup>Co<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub> 및 Mn<sup>2+</sup>[Mn<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>로서 서로 고용되어 Co는 2가 이온으로 사면체 위치에 Mn은 3가로 팔면체 위치하는 정스피넬을 형성하게 되는데 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 팔면체 위치에 고용되어 원자가 제어에 의하지 않고 단지 고용체를 형성하여 Mn<sup>3+</sup>이온과 Mn<sup>4+</sup>이온과의 전자 주고 받음을 저해하는 희석원리(Dilution principle)의 한 것으로 예상되며 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.0wt% 첨가시의 급격한 저항의 상승은 그림 4에 XRD 회절선의 2θ = 35 ~ 37 부근에서 나타나는 바와 같이 입방형 스핀넬 피크에서 정방정 스핀넬 피크로 상전이하면서 나타나는 결과로 볼 수 있다. 첨가량에 따른 B정수의 변화는 저항의 변화와 유사한 경향을 보이며 이와 같은 결과는 전도 전자수가 적을수록 온도에 따른 이동도도의 변화가 크게 일어나므로 저항의 변화와 결과와 같은 경향을 보인다. 그림 5의 (b)는 소결온도에 따른 저항 및 B정수의 변화로서

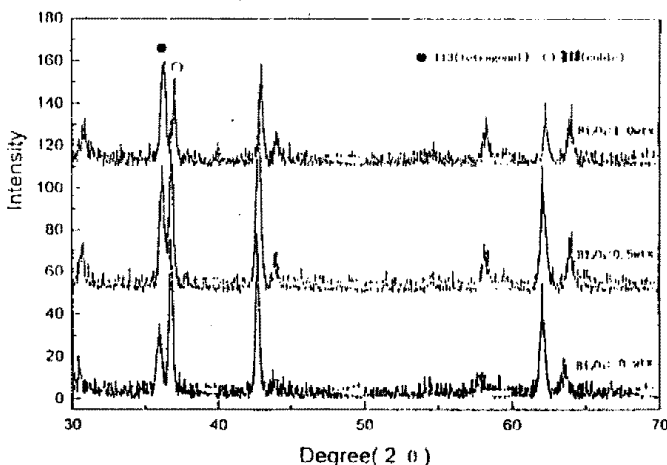


그림 5. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 XRD 결과

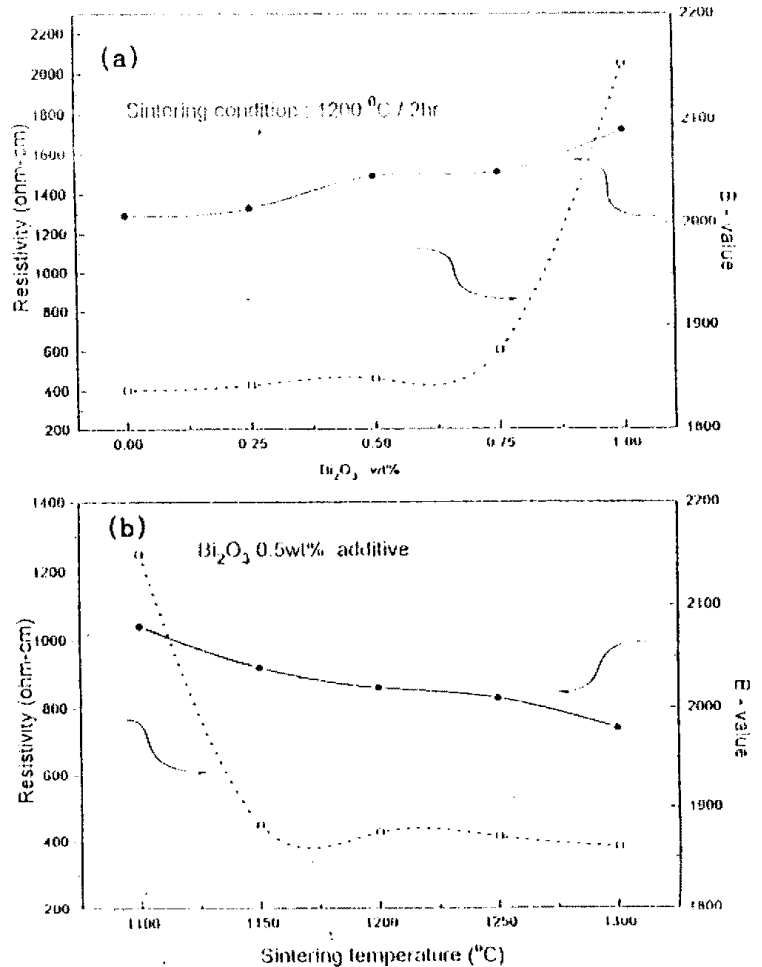


그림 6. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가에 따른 저항 및 B정수 변화

1150°C 이상에서의 저항을 감소 양상은 소결성의 증가에 따른 기공의 감소에 인한 결과로 볼 수 있으며 특히, 1100°C의 경우는 미소결에 따른 과도한 기공으로 인한 고저항층이 증가함으로써 저항의 증가를 함을 볼 수 있다.

##### 4.2 연료 부족 감지용 센서 제작 결과

표 1은 그림 3과 같이 써미스타 소자를 제작하여 그림 1의 동작조건에 따른 점,소등 특성을 나타낸 것으로 850Ω대 이하에서는 점등 특성을 만족하나 소등 특성값이 60mA 이상의 값을 가지고 1150Ω대 이상에서는 소등특성은 만족하지만 점등 특성이 180초 이상으로 특성에 부적합하며 850~1150Ω이 적당한 값을 알 수 있다. 따라서 위의 특성을 만족하기 위해서는 저항을 380~430 (ohm-cm), B정수 1930~2080값을 얻을 수 있는 소결온도 1150°C~1250°C, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량 0~0.5wt%에서 연료 부족 감지용 센서로 사용될 수 있는 전기적 물성을 얻을 수 있다. 그림 7은 저항값이 1020Ω이고 B정수값이 2050인 센서의 공기 및 휘발유에서의 열방산정수 및 전압-전류 특성 곡선으로서 적은 전류범위에서는 오옴의 법칙에 따르지만 전류가 증가하게 되면 자

기발열 현상이 발생하여 써미스타의 온도를 상승시키고 (-)의 저항의 성질을 나타내고 있으며 휘발유 의 경우 공기 중보다도 열방산 크므로 하여 자기발 열에 의한 온도상승이 크지 못해 오염의 법칙에 따 르는 영역의 범위가 크게 나타남을 볼 수 있다. 그 립 8의 (a)는 인가 전압 12(V)에서 주위 온도에 따 른 점등 시간 및 소등 포화 전류값으로서 저온 영역 의 경우 주위 온도에 의한 열방산량이 크므로하여 점등시까지 많은 시간이 걸리고 이와 반대로 소등 특성은 온도-저항 특성으로부터 온도 저하에 따른 저항값의 증가로 인하여 적은 전류가 흐름을 볼 수 있으며 고온 영역에서는 이와 반대되는 특성을 보 이고 있으며 전 온도 범위에서 동작 조건을 만족 함을 볼 수 있다. 그림(b)는 주위온도 25°C 에서 인가 전압에 따른 점등 시간 및 소등 포화 전류값으 로서 저전압 영역의 경우 인가전압이 적어 써미스 타에 흐르는 전류가 적어 자기발열 영역까지의 저 항값 증가시 시간이 많이 요구됨을 볼 수있으며 소 등시의 포화 전류 감소는 오염의 법칙에 따름을 볼 수 있으며 11~15(V)에서도 원하는 특성을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

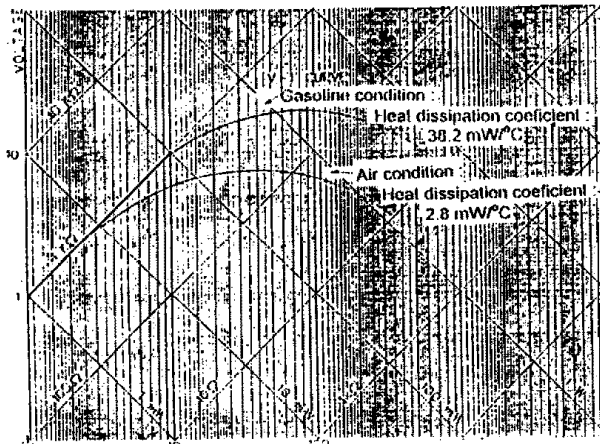


그림 7. 전압 - 전류 특성 곡선

표 1. 저항대별 점, 소등 특성 측정 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

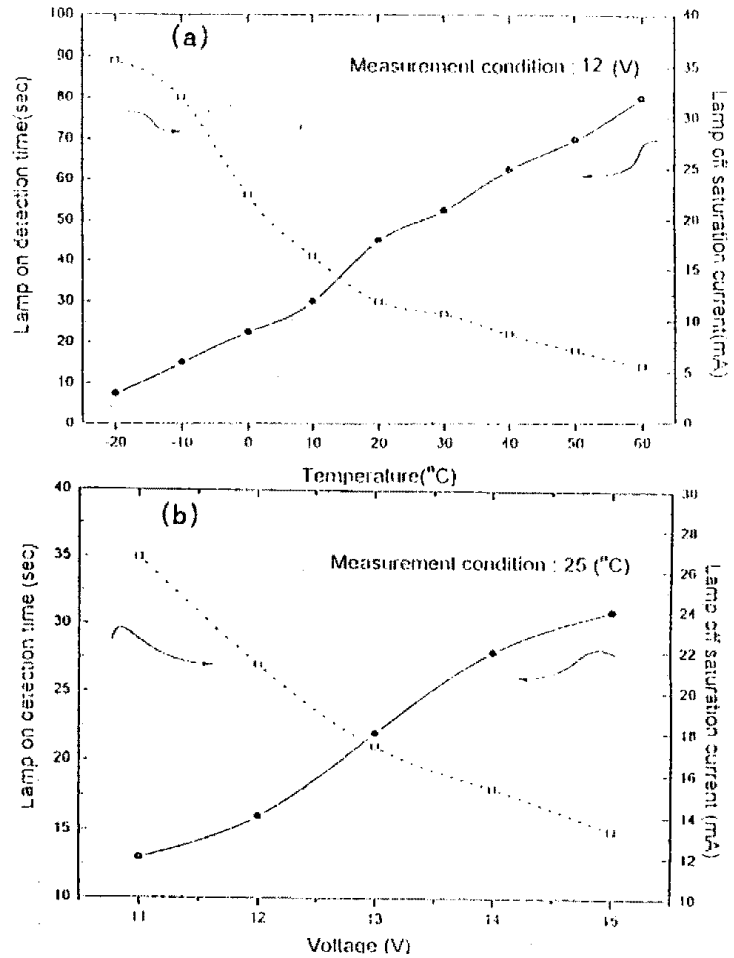


그림 8. 온도 및 전압에 따른 점, 소등 특성

## 5. 결론

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:9wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:61wt%, NiO:28wt% 조성에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~0.5 wt%을 첨가하여 소결온도 1150~1250°C의 조건에서 저항을 380~430(ohm-cm), B정수 1930~2080값을 얻었다. 제작된 센서의 경우, 저항값이 850~1150Ω, B정수 2000±5%에서 원하는 특성을 얻었으며 가솔린과 공기중의 열방산 정수값이 약 15배 차이남을 볼 수 있었으며 주위온도 및 인가전압을 달리하여도 원하는 특성을 만족함을 볼 수 있다.

## 6. 참고문헌

- (1) R. C. Buchana, "Ceramics Material for Electronics", Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 291-326, 1986
- (2) DANIEL C. CARTER, THOMAS O. MASON "Electrical Properties and Site Distribution of Cation in (Mn<sub>3</sub>Co<sub>1-y</sub>)<sub>0.4</sub>Fe<sub>2.6</sub>O<sub>4</sub>, J. Am. Ceram. Soc., 71(4), pp. 213-218, 1988
- (3) 目黒竹ほか "サ-ミスタ-用 Mn-Fe-Co-Ni系 スヒネル 酸化物의 結晶相と導電率に 及ぼすアニルの 影響", 窯業協會誌, 95[11], pp. 1095-1100, 1987