

전류제한용 NTC 써미스타의 전기적 특성

윤 종락*, 김지균**, 이현웅**, 이석원**

* 삼화콘덴서, ** 명지대학교 전기전자공학부, *** 호서대학교 전기전자공학부

Electric Properties of NTC Thermistor for Current Limited

J. R. Yoon*, J. G. Kim**, H. Y. Lee**, S. W. Lee**

* SAM-WHA capacitor Co. Ltd, ** Myong Ji University, *** Hoese University

Abstract

Oxide of the form Mn₃O₄-CuO-Co₃O₄-NiO-ZnO present properties that make them useful as power NTC thermistor for current limited. Power NTC thermistor electric properties of Mn₃O₄-CuO-Co₃O₄-NiO-ZnO system has been measured as a function of temperature and composition and current - voltage, time constant, activation energy, heat dissipation coefficient have also been determined.

1. 서 론

NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스타의 용도로는 크게 대별하면 3가지로 나눌 수 있는 데 온도 측정을 위한 센서용과 회로의 온도 보상을 위한 온도 보상용 써미스타가 주종을 이루고 있으나 최근 가전기기의 대 전류화에 따라 초기 전류가 급격히 증가함으로써 이에 대한 대비책이 요구되고 있으며 그에 대한 용도로 전류 제한용 써미스타가 이용되고 있다. 전류제한용 써미스타의 경우 최근 저가격화가 요구됨에 따라 기존의 조성인 Mn-Ni-Co-Cu계에서 Co의 양을 줄이면서 고 품질의 써미스타를 제조할 수 있는 조성의 필요성이 증대되고 있다. 따라서 본 논문에서는 기존의 보고에서와는 [1,2] 달리 비교적 고가의 산화물인 Co의 함량을 5wt%로 고정시킨 후 Mn/Zn비에 따른 전기적 특성을 검토한 논문으로 전기적 특성으로는 온도-저항 특성을 비롯하여 전압-전류 특성을 고찰하였다. 특히, 전류 제한용 써미스타로서 사용시 중요한 요소로 작용하는 열시정수와 열방산 정수를 측정하여 전류제한용 써미스타로의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1. NTC 써미스타 제조

본 실험에서 사용한 원료는 Mn₃O₄, CuO, Co₃O₄, NiO 및 ZnO로서 공업용 원료를 사용하였으며 NTC 써미스타 제조 조성은 표 1과 같다.

Table 1. NTC 써미스타 조성

(wt%)

Material	Mn ₃ O ₄	CuO	Co ₃ O ₄	NiO	ZnO
NTC - 1	42	15	5	14	24
NTC - 2	40	15	5	14	26
NTC - 3	38	15	5	14	28
NTC - 4	36	15	5	14	30

시료의 조성에 따라 각 시료를 평량하여 지르코니아 불과 순수물을 이용하여 24시간 불 밀을 이용하여 혼합한 후 100℃에서 24시간 건조시켰으며 건조한 분말을 800℃에서 2시간동안 하소하여 혼합시와 동일한 조건으로 재분쇄하였다. 시편의 성형을 위하여 10wt% PVA 수용액을 5wt% 첨가하여 200 mesh체로 과립한 후 1 [Ton/cm²]의 압력으로 직경 15[mm], 두께 2.7[mm]로 성형하였다. 시편의 소성은 PVA 탈지를 위하여 600℃에서 2시간 유지 후 본 소성은 1080℃에서 2시간 행하였으며 승온 및 하강 조건은 300℃/hr로 하였다. 소결된 시편을 양면에 은 페이스트(은 함유량 80%)를 스크린 인쇄하여 전극을 형성하였으며 750℃에서 10분간 열처리하고 24시간 경과한 후 시편의 전기적 특성을 측정하였다.

2. 2 NTC 써미스타의 전기적 특성 측정

NTC 써미스타를 저항-온도 특성은 S&A사에서 제작한 INC 4220A Test Chamber와 Keithley社 194A Autorangeing microvolt DMM을 이용하여 -20℃에서 120℃까지 4 단자법으로 측정하였으며 상온저항 측정시 기준온도는 25℃±0.1℃로 하였으며 비저항(ρ)은 식 1로 계산하였다.

$$\rho = R \left(\frac{A}{l} \right) \text{ ----- (1)}$$

여기서 R은 시편의 저항 [Ω]이고, A는 시편의 단면적 [cm²]이고 l는 시편의 두께[cm]이다.

저항의 변화 크기를 표현하는 B정수는 25℃와 80℃를 기준으로 하여 식 2로 계산하였다.

$$B = \frac{(\ln R_{25\text{C}} - \ln R_{80\text{C}})}{(1/298.155 - 1/353.155)} \text{ ---- (2)}$$

특히, 전류제한용으로 사용하는 power용 NTC 써미스타의 경우 전류에 의한 자기발열 특성을 이용하므로 I-V특성, 열방산 정수(δ), 열시정수(τ)과 같은 전기적 특성이 요구되며. I-V특성 25℃에서 power supply와 전류, 전압계를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Mn/Zn비 변화에 따른 비저항 및 B 특성으로서 Mn/Zn비가 작을수록 비저항 및 B 정수가 증가함을 볼 수 있다. NTC 써미스타의 전기 전도기구는 비화학적인 결정구조, 회석의 원리에 의해 얻어진 결

정 그리고 원자가 제어형 반도체 결정의 3가지 전도 기구가 조합된 것으로 알려져 있다.

다성분 스핀넬 구조에 관한 결정 구조가 어려우므로 2 ~ 3 성분계로 부터 유추하는데 일반적인 스핀넬 구조는 $M_xM'_{3-x}O_4$ ($M, M' = Ni, Co, Fe, Mn, \dots$)로서 M 및 M'의 양에 따라 이온분포가 바뀌며 +2가 A 사면체 위치하기도하고 +3가 B 팔면체 위치하게된다. 본 조성의 경우 Mn/Zn비가 작을수록 비저항이 증가되는 원인은 Mn_3O_4 가 $Mn^{2+}[Mn^{4+}Mn^{4+}]O_4$ 의 스핀넬 구조를 형성하는 데 A 사면체 자리의 경우 격자 간격이 너무 커 호핑할 수 없기 때문에 B 사면체 자리의 양이온만이 전도에 기인하는 것으로 알려져 있다. 원자가 제어형 이온을 가지는 NiO를 첨가하면 $[Ni_{x-2}Mn_{1-x}][Ni_{x-2}Mn_{1-x}Mn_{2-2(y-x)}^{3+}]O_4^{2-}$ 로 예상되는 반응식을 얻을 수 있으며 NiO 증가에 따라 Mn^{2+} 이온이 감소하고 B 팔면체 위치한 Mn^{3+} 와 Mn^{5+} 간의 이온이 증가하게 되어 호핑확률이 증가하여 비저항을 감소시키는 것으로 알려져 있으나^[3] Cr_2O_3 나 ZnO 첨가의 경우 B위치의 Mn^{4+} 이온과 치환 고용하기 위해 원자가 제어에 의하지 않고 단지 고용체를 형성하여 희석의 원리에 의해서 비저항이 변화하는 것으로 알려져 있다.^[3]

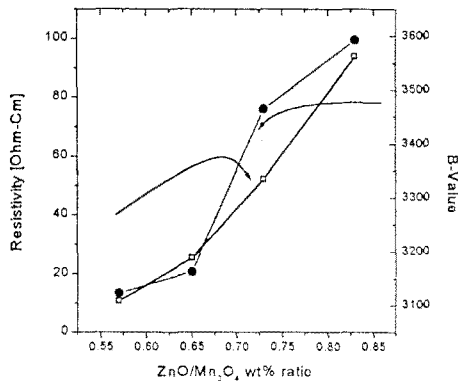


그림 1. Mn/Zn비 변화에 따른 비저항 및 B 특성

본 조성에서도 예상되는 Mn-Ni 스핀넬 구조의 B 위치에 Zn 이온이 들어가 안정하게되고 이로인하여 Mn^{3+} 와 Mn^{5+} 간의 호핑확률이 줄어들어 비저항이 증가되는 것으로 예상된다. NTC 써미스타의 특성에서 온도에 따른 저항의 변화비를 나타내는 B 정수의 경우 재료 조성 및 제조 조건에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다. 본 논문에서는 B 정수와 그림 2의 활성화에너지의 관점에서 보면 Mn/Zn비가 증가할수록 활성화 에너지 및 B 정수가 증가하는 것으로 보아 비저항의 설명에서와 같은 원인으로 예상된다. 그림 2는 활성화 에너지를 나타낸 그림으로서 스핀넬 구조에서 Mn^{n+} 이온으로부터 $M^{(n-1)+}$ 이온으로 호핑시 필요한 에너지로서 M^{n+} 은 Mn^{2+} 이온이고 $M^{(n-1)+}$ 은 Mn^{4+}, Mn^{4+} 간의 이온분포에 의한 값이다.

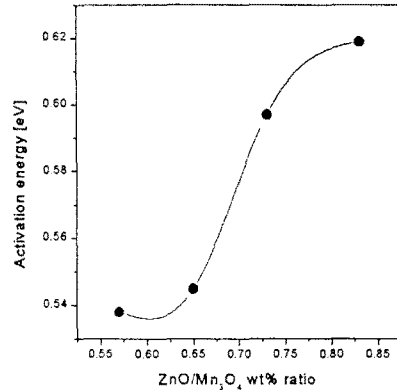


그림 2. ZnO/Mn3O4비에 따른 활성화에너지

그림 3은 Mn/Zn비에 따른 저항 - 온도특성으로서 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소함을 볼 수 있고 Mn/Zn비가 감소하면 비저항 및 온도에 따른 비저항의 기울기도 증가함을 볼 수 있다. 그림 4는 전압 - 전류특성 곡선으로 자기발열영역을 이용하는 전류제한용성 NTC 써미스타에서는 중요한 특성이다. 전압-전류 특성에 이용된 소자는 직경이 13[mm]이고 두께가 2.2[mm]인 소자로서 25℃에서의 저항이 18[Ω], 41[Ω], 85[Ω], 150[Ω]이며 작은 전류 범위 영역에서는 써미스타 자체의 발열이 작아 오옴의 법칙에 따르지만 전류가 증가하게 되면 전류에 의한 자기발열 현상이 발생하여 써미스타의 온도를 상승시키고 따라서 저항이 감소시키는 자기발열영역이 나타남을 볼 수 있다.

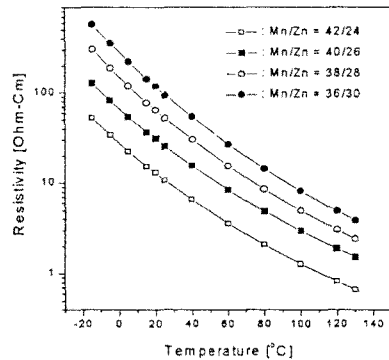


그림 3. 측정온도 및 조성비에 따른 비저항

4. 결 론

상기의 실험 결과 Co_3O_4 를 5wt%로 고정된 조성에서도 Ni/Zn 비를 조절함으로써 전류제한용 NTC 써미스타로서의 사용이 가능함을 볼 수 있다.

- (1) Mn/Zn 비의 증가에 비저항 및 B 정수가 감소함을 볼 수 있었으며 전류 제한용 power 써미스타로의 응용 가능성을 볼 수 있다.
- (2) 써미스타의 전압 - 전류 특성과 열방산 정수, 시정수 등의 전기적 특성이 기존에 양산되고 있는 전류 제한용 power 써미스타의 제조사와 동일한 특성을 보이고 있다.
- (3) Mn/Zn 비에 따른 비저항의 경우 스펀넬 구조에서 Zn가 원자가 제어에 의한 전기 전도 기구라기보다는 희석의 원리로 작용하므로 비저항 및 B 정수가 증가함을 볼 수 있다.

(참 고 문 헌)

- [1] H. Takuoki, K.Takayuki, M.Yoshihiro, "New Thermistor Materials", Matinal Technical Report, 28(6), pp.1123-1134, 1982
- [2] 윤중락, 이현용, 김두영, 오창섭, "Bi₂O₃를 이용한 Mn-Ni-Co계 써미스타의 자동차 연료 부족 감지용 센서 특성", 한국전기전자재료학회지, 9권 5호, pp. 455-462, 1996
- [3] Maria Luisa Martinez Sarrion and Manuel Morales, "Preparation and Characterization of NTC Thermistor: Nickel Magannites Doped with Lithium", J.Am.ceram soc., 78[4], pp. 915-921, 1995

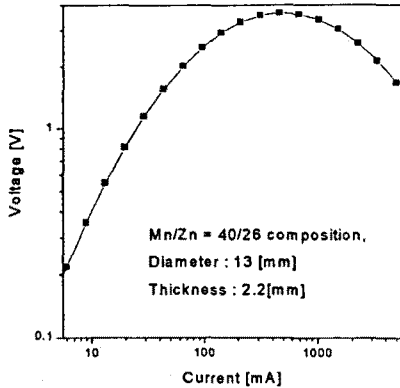


그림 4. $\text{Mn}/\text{Zn} = 40/26$ 조성의 전류-전압 특성

그림 5는 써미스타의 열방산정수 (δ)와 열시정수 (τ)를 나타낸 그림으로서 Mn/Zn 비가 증가수록 열방산정수 및 시정수가 감소함을 볼 수 있다. 열방산 정수는 열평형 상태에서 써미스타 소자를 자기발열에 의해 1°C 올리기 위해 필요한 전력을 표시하는 정수로 전류와 전압을 인가하여 열평형 상태에 도달하기까지의 전압, 전류, 써미스타의 열평형 온도(T) 및 주위온도(T_a)를 측정된 후 식 3으로 계산하였다.

$$W = I \times V = \delta \times (T - T_a) \quad \text{---- (3)}$$

열시정수는 써미스타 주위온도나 써미스타에 흐르는 전류가 급격히 변화하였을 때 그 변화에 대하여 얼마나 빠르게 저항값이 변화하는가를 나타내는 값으로서 주위 변화에 대한 열용량이 작을수록 빨리 응답하게된다. 따라서 초기전류제한을 위한 power용 써미스타의 경우 열시정수가 작을수록 응답속도가 빨라지므로 유리하며 식 4로부터 구한다.

$$T - T_a = (T_b - T_a) \exp(-t/\tau) \quad \text{---- (4)}$$

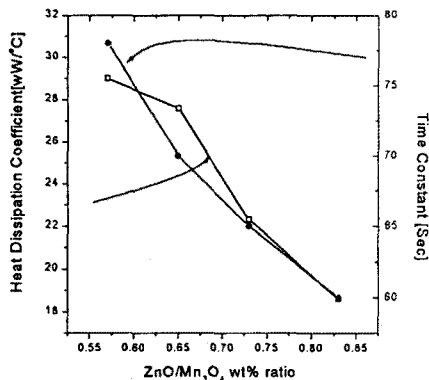


그림 5. $\text{ZnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 비에 따른 열방산정수 및 시정수