

돌입전류 제한용 $Mn_3O_4-NiO-CuO-Co_3O_4-ZnO$ 계 NTC 써미스터에서 ZnO/Mn_3O_4 비에 따른 전기적 특성

Electrical Properties as the ratio of ZnO/Mn_3O_4 of NTC Thermistor with $Mn_3O_4-NiO-CuO-Co_3O_4-ZnO$ system for Inrush Current Limited

윤중락*, 김지균**, 권정열**, 이현용**, 이석원***
(Jung-Rag Yoon*, Jee-Gyun Kim**, Jung-Youl Kwon**, Heon-Yong Lee**, Suk-Won Lee***)

Abstract

Oxides of the form $Mn_3O_4-CuO-Co_3O_4-NiO-ZnO$ present properties that make them useful as power NTC thermistor for current limited. Electrical properties of $Mn_3O_4-CuO-Co_3O_4-NiO-ZnO$ power NTC thermistor such as I-V characteristics, time constant, activation energy and heat dissipation coefficient measured as a function of temperature and composition. In $Mn_3O_4-CuO-Co_3O_4-NiO-ZnO$ system with the 5 wt% addition of Co_3O_4 , it can be seen that resistivity and B-constant were increased as the ratio of ZnO/Mn_3O_4 was increased. Heat dissipation constant, I-V characteristics, and time constant showed similar behaviour compared with those of conventional thermistors. In particular, resistance change ratio (ΔR), the important factor for reliability, varied within $\pm 5\%$, indicating the compositions of these products could be available for power thermistor.

Key Words(중요용어) : NTC thermistor, B-constant, Inrush current limited, I-V characteristics, Time constant, Activation energy, Heat dissipation coefficient

1. 서론

NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스터는 일반적으로 Mn, Ni, Co, Fe, Cr 등의 천이 금속산화물을 소결한 반도체로서 온도 상승에 따라 저항이 지수적으로 감소하는 성질을 가지고 있으며 온도계수가 금속에 비하여 10배 이상 높으며 가공이 용이하여 다양한 형상의 소자로서의 적용이 가능하다.⁽¹⁾ NTC 써미스터는 자기발열을 무시할 수 있는 부하조건에서 주위의 온도에 따라 저항이 감

소하는 저항-온도 특성과 주위온도를 일정하게 유지한 상태에서 부하전류를 증가시킴에 따라 자기발열 및 열방산에 의해 저항값이 변화하는 전류-전압 특성을 갖는다. NTC 써미스터의 주 용도는 저항-온도 특성을 이용한 온도 측정을 위한 센서용과 회로의 온도 보상을 위한 온도 보상용(temperature compensation) 써미스터가 있으며 전류-전압 특성과 전류-시간 특성을 이용한 돌입전류 제한용 써미스터가 있다.⁽²⁾ 돌입전류 제한용 써미스터는 써미스터에 전압을 인가시 초기에는 써미스터의 초기 저항에 의해 제한된 전류가 흐르게 되지만 일정 시간이 지나면 전류에 의해 써미스터가 자기 발열하여 자체 저항이 적어지는 현상을 이용한 것으로 최근 가전기기 및 OA기기의 스위칭 전원 등에서 전원 투입시 발생하는 돌입전류를 억제하는데 이용된다. 돌입전류 제한용 써미스터의 경우 최근 저가격화 및 고신뢰성이 요구됨에 따라 기존의 조성인 $Mn_3O_4-NiO-Co_3O_4-CuO$ 산화물계에서 고가의 원료

* (주)삼화콘덴서

(용인시 남사면 북리 124, Fax: 0335-330-5968

E-mail : yoonjunrag@yahoo.co.kr)

** 명지대학교 전기공학과

*** 호서대학교 전기공학부 제어계측전공

2000년 1월 10일 접수, 2000년 4월 24일 심사완료

인 Co_3O_4 의 양을 줄이면서 고품질의 써미스터를 제조할 수 있는 조성의 필요성이 증대되고 있다.⁽³⁾ 따라서 본 논문에서는 기존의 보고에서와는 달리 비교적 고가의 산화물인 Co_3O_4 의 함량을 5wt%로 고정시킨 후 Mn_3O_4 - NiO - Co_3O_4 - CuO 산화물계에 저가격화 및 저온소결이 가능한 ZnO 를 첨가하여 $\text{ZnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 비에 따른 전기적 특성을 검토한 논문으로 전기적 특성으로는 온도-저항 특성을 비롯하여 전압-전류 특성을 고찰하였다. 특히, 전류 제한용 써미스터로서 사용시 중요한 요소로 작용하는 열시정수와 열 방산 정수를 측정하여 전류제한용 써미스터로의 응용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

(1) 시편제조

본 실험에서 사용한 원료는 Mn_3O_4 , CuO , Co_3O_4 , NiO 및 ZnO 로서 공업용 원료를 사용하였으며 NTC 써미스터 조성은 표 1과 같다. 시료의 조성에 따라 각 시료를 평량하여 지르코니아 불과 순수 물을 이용하여 24시간 불 밀하여 혼합한 후, 100°C 에서 24시간 건조시켰으며 건조한 분말을 800°C 에서 2시간 동안 하소시켜, 혼합시와 동일한 조건으로 재분쇄하였다. 시편의 성형을 위하여 10wt% PVA 수용액을 5wt% 첨가하여 200 mesh체로 과립한 후 $1[\text{ton}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 직경 15[mm], 두께 2.7[mm] 되게 성형하였다. 시편의 소성은 PVA 탈지를 위하여 600°C 에서 2시간 유지 후, 본 소성은 1080°C 에서 2시간 행하였으며, 승온 및 하강 조건은 $300^\circ\text{C}/\text{hr}$ 으로 하였다. 소결된 시편의 양면에 은 페이스트(은 함유량 80%)를 스크린 인쇄하여 전극을 형성하였으며 750°C 에서 10분간 열처리하고, 24시간 경과한 후 시편의 전기적 특성을 측정하였다.⁽⁴⁾

표 1. NTC 써미스터 조성물

Table 1. NTC thermistor composition. (wt %)

Material Composition	Mn_3O_4	CuO	Co_3O_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

(2) 측정방법

NTC 써미스터의 저항-온도 특성은 S&A사에서 제작한 INC 4220A Test Chamber와 Keithley社 194A Autorangeing microvolt DMM을 이용하여 -20°C 에서 120°C 까지 4단자법으로 측정하였으며 상온저항 측정시 기준온도는 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 하였으며 비저항(ρ_{25})은 식 (1)로 계산하였다.

$$\rho_{25} = R_{25} \left(\frac{A}{l} \right) [\Omega \cdot \text{cm}] \quad (1)$$

여기서 R_{25} 는 25°C 에서의 시편 저항, A 는 시편의 단면적[cm^2]이고 l 는 시편의 두께[cm]이다. 저항의 변화 크기를 표현하는 B정수는 25°C 와 80°C 를 기준으로 하여 식 (2)로 계산하였다.

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

특히, 전류제한용으로 사용하는 NTC 써미스터의 경우 전류에 의한 자기발열 특성을 이용함으로써 전류-전압 특성, 열방산 정수(δ), 열시정수(τ)과 같은 전기적 특성이 요구되며 이와 같은 특성은 power supply, 전류계, 전압계 및 초시계등을 이용하여 측정하였다⁽⁴⁾. 시편의 결정구조는 XRD를 이용하여 측정 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 NTC 써미스터의 조성비에 따른 XRD 결과로서 조성비에 상관없이 대부분이 입방정 스핀넬 구조를 나타냄을 볼 수 있으나 $\text{ZnO}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ 가 28/38로서 ZnO 의 비가 증가함에 따라 $2\theta = 37^\circ, 43^\circ$ 부근에서 사방정 구조도 공존함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 Zn^{2+} 이온의 Mn^{2+} , Mn^{3+} 이온 치환에 따라 결정 구조가 변화한 것보다는 Mn-Co-Ni-Cu 계 NTC 써미스터에서 소결 온도가 증가하면서 단일 입방정 스핀넬 구조에서 다상이 공존하는 상으로 전이된다는 보고⁽¹⁾와 같이 ZnO 첨가에 따른 소결 온도의 저하에 따라 고온 소결에서 나타나는 다상의 영향으로 볼 수 있다.

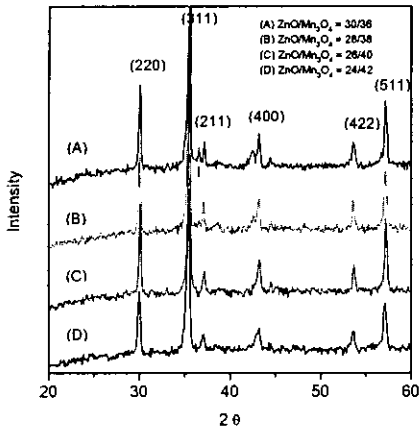


그림 1. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 XRD 패턴

Fig. 1. XRD patterns of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

그림 2는 ZnO/Mn₃O₄비에 따른 비저항 ρ₂₅ 및 B 정수 특성으로서 ZnO/Mn₃O₄비가 클수록 비저항 및 B 정수가 증가함을 볼 수 있다. NTC 써미스터의 전기 전도기구는 비화학양론적인 결정구조, 회석의 원리에 의해 얻어진 결정 그리고 원자가 제어형 반도체 결정의 3가지 전도 기구가 알려져 있지만 실제로는 이들이 조합된 것으로 알려져 있다.^(1,2)

스핀넬 구조를 갖는 NTC 써미스터의 화학식은 M_xM'_{3-x}O₄ (M, M' = Ni, Co, Fe, Mn, ...)로서 M 및 M'의 양에 따라 이온분포가 바뀌며 +2가로 4면체 자리(tetrahedral site, 이하 A site)에 위치하기도 하고, +3가로 8면체 자리(octahedral site, 이하 B site)에 위치하게 된다. NTC 써미스터의 전도기구를 설명함에 있어서 Mn₃O₄의 경우 Mn²⁺[Mn³⁺Mn⁴⁺]O₄의 스핀넬 구조를 형성하는 데 A site에 위치하는 Mn²⁺은 격자간격이 너무 커 호핑할 수 없기 때문에 B site의 양이온만이 전도에 기인하는 것으로 알려져 있다. 원자가 제어형 이온을 가지는 NiO를 첨가하면 [Ni_x²⁺Mn_{1-x}²⁺][Ni_{x-y}²⁺Mn_{y-x}⁴⁺Mn_{2-2(y-x)}³⁺]O₄²⁻로 예상되는 반응식을 얻을 수 있으며 NiO 증가에 따라 Mn²⁺이온이 감소하고 B site에 위치한 Mn³⁺와 Mn⁴⁺간의 이온이 증가하게 되어 호핑 확률이 증가하여 비저항을 감소시킨다.^[3] 반면에 Cr₂O₃나 ZnO 첨가의 경우 B site의 Mn³⁺이온과 치환 고용

하기 위해 원자가 제어에 의하지 않고 단지 고용체를 형성하여 회석의 원리에 의해서 비저항이 변화하는 것으로 알려져 있다.^[3] 본 조성에서 ZnO/Mn₃O₄비가 클수록 비저항이 증가하는 것은 A site를 선호하는 경향이 높으며 이온반경이 0.82 [Å]인 Zn²⁺이 Mn 이온(Mn²⁺: 0.8[Å], Mn³⁺: 0.66 [Å], Mn⁴⁺: 0.8[Å])중에서 이온 반경이 비슷한 Mn²⁺로 치환된다. 따라서 전기전도에 주로 기여하는 Mn₃O₄가 ZnO의 증가로 인하여 Mn³⁺와 Mn⁴⁺간의 호핑 확률이 줄어들어 비저항이 증가되는 것으로 예상된다. 그림 3의 활성화 에너지를 보면 ZnO/Mn₃O₄비가 증가할수록 활성화 에너지가 증가함을 볼 수 있으며 이와같은 결과는 비저항의 설명에서와 같은 원인으로 예상된다.

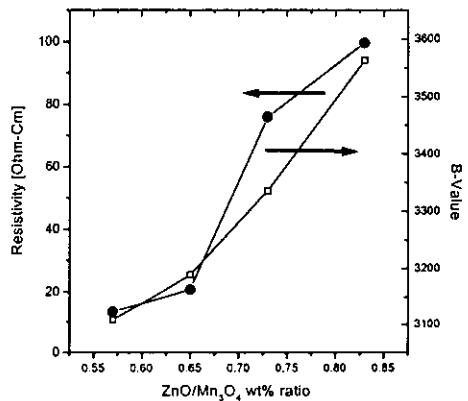


그림 2. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 비저항 ρ₂₅ 및 B-정수

Fig. 2. Resistivity and B-value of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

그림 3은 저항값의 온도변화에 따른 아레니우스 식으로부터 구한 활성화 에너지(ΔE)를 나타낸 그림으로서 ZnO/Mn₃O₄비가 증가할수록 활성화 에너지가 증가함을 볼 수 있다. 활성화 에너지는 정스핀넬 구조에서 Mⁿ⁺ 이온으로부터 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ 이온으로 호핑시 필요한 에너지로서 Mⁿ⁺은 Mn²⁺이온이고 M⁽ⁿ⁺¹⁾⁺은 Mn³⁺, Mn⁴⁺간의 이온분포에 의한 값으로 비저항이 증가하면 활성화 에너지도 증가하는 경향과 일치한다.

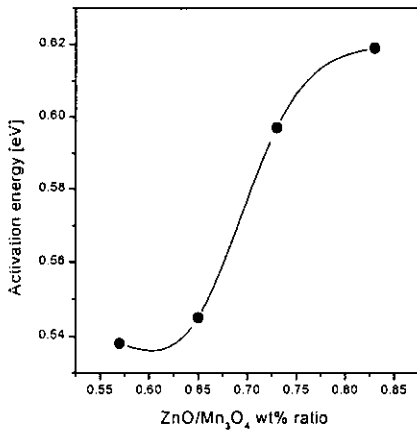


그림 3. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 활성화 에너지

Fig. 3. Activation energy of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

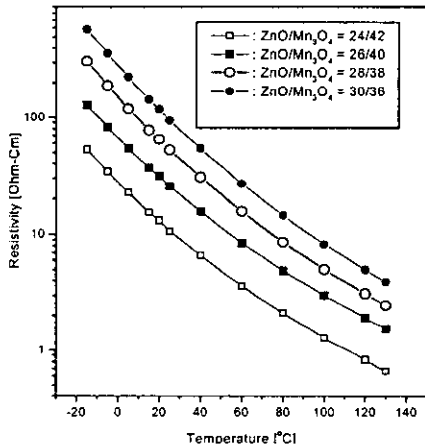


그림 4. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 비저항-온도 곡선

Fig. 4. Resistivity-Temperature of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

그림 4는 ZnO/Mn₃O₄비에 따른 비저항-온도특성으로서 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 전형적인 NTC 써미스터 특성을 볼 수 있고 ZnO/Mn₃O₄비가 증가할 수록 비저항 및 온도에 따른 비저항의 기울기도 증가함을 볼 수 있다.

그림 5는 전압-전류특성 곡선으로 자기발열영역을 이용하는 전류제한용 NTC 써미스터에서는 중요한 특성 곡선이다. 전압-전류 특성 곡선 측정에 이용된 소자는 표1의 조성을 이용하였으며 소성후 소자의 직경은 13[mm]이고 두께가 2.2[mm]이다. 각 조성별 소자의 25℃에서 저항은 16[Ω], 36[Ω], 72 [Ω], 144[Ω]이며 미소 전류가 흐르는 A 영역에서는 써미스터 자체의 발열이 작아 오옴의 법칙에 따르지만 더욱 전류가 증가하게 되면 전류에 의한 자기발열 현상이 발생하여 써미스터의 온도를 상승시키고 따라서 저항이 감소하는 자기발열영역인 B 영역이 나타남을 볼 수 있다. 그리고 최종적으로 전류가 더욱 증가시키면 써미스터의 자체 발열량과 방열량의 균형점을 이루는 영역을 지나 저항값은 급격히 감소하게되고 소자의 자체 발열에 의하여 파괴가 일어날 수 있는 C 영역으로 나뉘어짐을 볼 수 있다. 본 조성으로 만들어진 전압-전류특성 곡선은 기존에 사용되어지고 있는 제품과 유사한 특성치를 보이고 있다.⁽⁶⁾

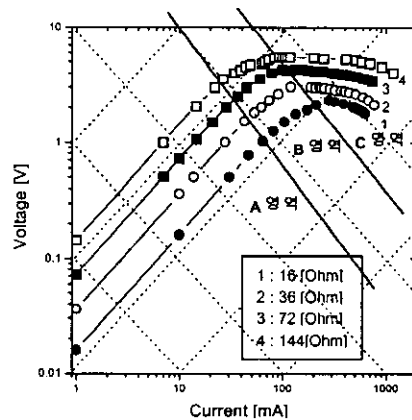


그림 5. 저항값에 따른 NTC 써미스터의 전압-전류 곡선

Fig. 5. Voltage-Current curve of NTC thermistor at various resistance value.

그림 6은 써미스터의 열방산정수(δ)와 열시정수(τ)를 나타낸 그림으로서 ZnO/Mn₃O₄비가 증가수록 열방산정수 및 시정수가 감소함을 볼 수 있다. 열방산정수는 열평형상태에서 써미스터 소자를 자기발열에 의해 1°C 올리기 위해 필요한 전력을 표시하는 정수로 전류와 전압을 인가하여 열평형 상태에 도달하기까지의 전압, 전류, 써미스터의 열평형상태 온도(T) 및 주위온도(T_a)를 측정 한 후 식(3)으로 계산하였다.

$$\delta = \frac{W}{(T - T_a)} = \frac{I \times V}{(T - T_a)} \text{ [mW/}^\circ\text{C]} \quad (3)$$

열시정수는 써미스터 주위온도나 써미스터에 흐르는 전류가 급격히 변화하였을 때 그 변화에 대하여 얼마나 빠르게 저항값이 변화하는가를 나타내는 값으로서 써미스터 온도가 주위 변화에 대한 열용량이 작을수록 빨리 응답하게 된다. 따라서 초기전류 제한을 위한 전류제한용 NTC 써미스터의 경우 열시정수가 작을수록 응답속도가 빨라지므로 회로 측면에서는 유리하며 ZnO/Mn₃O₄비의 증가에 따라 78초에서 60초로 감소함을 볼 수 있다. 이와같은 결과는 본 실험에 사용된 조성이 기존에 생산되는 제품⁽⁶⁾과 비교하여 보면 유사한 값을 보이고 있으며 전류제한용 써미스터로서 적절한 특성임을 보이고 있다.

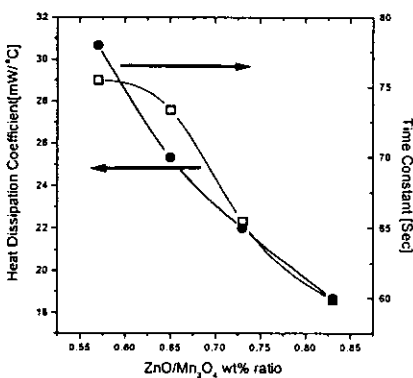


그림 6. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 열방산정수 및 시정수
 Fig. 6. Heat Dissipation constant and time constant of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

그림 7은 NTC 써미스터의 전극 소성후 200°C에서 24시간 열 에이징하여 조성에 따른 저항의 경시변화를 나타낸 그림이다. 일반적으로 NTC 써미스터는 시간의 경과에 따라 Mn²⁺, Ni²⁺이온등이 스피넬 구조의 팔면체 자리에서 사면체 자리로 이동하거나 세라믹소체와 전극계면에서의 영향으로 저항이 증가되는 것으로 알려져 있으며⁽⁷⁾ 따라서 시간에 따른 저항의 변화가 적은 조성을 연구하거나 열처리 방법이나 조건을 연구하고 있다. 본 실험에 사용된 조성의 경우 전 조성에 걸쳐 시간에 따른 경시변화가 5%이내로서 일반적으로 전류제한용 써미스터로 사용되는 규격인 10%보다 양호하며 ZnO/Mn₃O₄비에 따른 경향성은 볼 수 없었다.

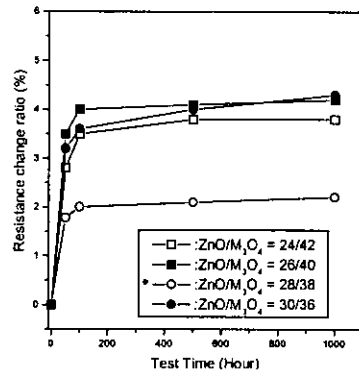


그림 7. ZnO/Mn₃O₄ 비에 따른 NTC 써미스터의 경시 변화
 Fig. 7. Aging change of NTC thermistor at various ZnO/Mn₃O₄ ratio.

4. 결론

상기의 실험 결과 Co₃O₄를 5wt%로 고정된 조성에서도 ZnO/Mn₃O₄비를 조절함으로써 전류제한용 NTC 써미스터로서의 사용이 가능함을 볼 수 있다.

- (1) ZnO/Mn₃O₄비의 증가에 따라 비저항 및 B 정수가 증가함을 볼 수 있었으며 전류 제한용 써미스터로의 응용 가능성을 볼 수 있다.
- (2) ZnO/Mn₃O₄비의 증가에 따른 비저항 및 B 정수의 증가는 ZnO의 증가로 인하여 Mn³⁺와 Mn⁴⁺간의 호핑 확률이 줄어들어 나타나는 결과이다.
- (3) 써미스터의 전압-전류 특성과 열방산 정수, 시

정수등의 전기적 특성이 기존에 양산되고 있는 전류 제한용 써미스터와 유사한 특성을 나타내었다.

- (4) 본 실험조성의 경시 변화는 5%이내로서 실제 전류제한용 써미스터로서의 응용이 가능함을 볼 수 있었다.

참고 문헌

- [1] H. Takuoki, K.Takayuki, M.Yoshihiro, "New Thermistor Materials", National Technical Report, 28(6), pp.1123-1134, 1982.
- [2] A. Rousset, R.Legros, A.Lagrange, "Recent Progress in the Fabrication of Ceramics Negative Temperature Coefficient Thermistors", Journal of European Ceramic Society, 13, pp.185-195, 1994.
- [3] 윤중락, 이석원, 이현용, "이동통신 부품용 칩 NTC 써미스터의 최근 동향", 한국전기전자재료학회지, 11권 5호, pp. 425-432, 1998.
- [4] 한국전자공업진흥회, "부온도계수 써미스터 규격", 1993.
- [5] 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.
- [6] Murata Catalog, 1999.
- [7] S. Fritsch, H. Sarrias and A. Rousset, "Correlation between the structure, the microstructure and the electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors", Solid State Ionics, 109, pp.229-237, 1998.