

# Thermistor

우형준

포항공과대학교 신소재공학과

## 1. 개요

여러 산업에 있어서, 그리고 가정에서의 실생활에 있어서 sensor의 필요성은 당연하다고 볼 수 있다. 외부의 자극이나 환경의 변화에 적절히 대응하여 필요한 조치를 취할 수 있어야 하기 때문이다. 이러한 센서는 여러가지 세라믹 재료로 만들 수 있다. 전자공업의 발전과 함께 여러 산업에서 그 응용범위가 확대됨에 따라 센서의 검출원리, 종류 및 요구사항 또한 다양해지고 있다. 센서의 종류는 온도센서, 압력센서, 가스센서, 적외선 센서를 들 수 있다. 이 센서들 가운데 그 원리와 성질, 응용 예를 보고자 하는 것은 온도 센서, 즉, 온도의 변화를 감지할 수 있는 센서이다. 그 가운데 thermistor는 온도의 변화에 따른 저항의 변화를 주된 특징으로 하는 센서이다. Thermistor의 종류는 NTC(Negative Temperature Coefficient) thermistor와 PTC(Positive Temperature Coefficient) thermistor의 두가지가 대표적이다. 이것들은 전자전도성 세라믹의 대표적인 예이고 이들 외에 이온전도성 세라믹 센서들은 산소 센서, 고체 전해질, 나트륨 전도체들이 있다. Thermistor는 열적으로 민감한 저항체(thermally sensitive resistor)를 뜻한다. 작은 온도변화에도 저항이 크게 변하여 그 민감성이 좋은 것이 좋은 재료라 할 수 있을 것이다. 위에서 말한 NTC나 PTC thermistor는 각각 온도가 증가함에 따라 저항이 감소하거나 온도가 증가함에 따라 저항이 증가하는 특징을 보이고 있다. 이러한 저항의 변화가 나타나는 원인은 NTC와 PTC thermistor의 경우가 각각 다른데, NTC thermistor의 경우는 광범위한 온도 범위에서 저항이 지수적으로 떨어지는 반도체 원래의 성질이 강하고, PTC thermistor의 경우는 intergranular region에서 아주 작은 온도 범

위에서도 큰 저항 변화를 일으키는 전기적인 성질에 영향을 주는 유전 특성의 변화에 원인이 있다고 볼 수 있다.

이 페이지에서 살펴보고자 하는 것은 NTC thermistor와 PTC thermistor의 재료와 메커니즘, 응용 예와 현재 활발히 수행되고 있는 연구분야와 전망에 대해서 살펴보고자 한다.

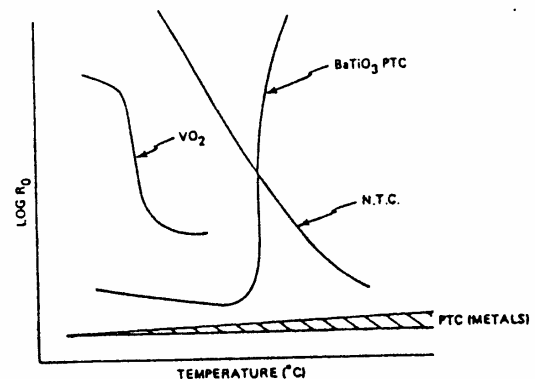


그림1. 여러 센서 재료의 저항-온도 변화[1]

## 2. NTC thermistor

### 1) 재료

일반적으로 반도체의 경우 온도가 올라가면 conduction band로 올라가서 전도를 할 수 있는 전자의 수가 늘어남에 따라 전기 저항이 감소하는 양상을 보인다. 이 중에서도 thermistor로 쓰이는 재료의 경우 전기저항의 온도계수가 금속에 비해 5배에서 15배까지 다양하다. NTC thermistor 재료의 연구 역사를 살펴보자. 1833년 Faraday가 silver sulphide의 저항이 부온도 계수를 갖는 것을 최초로 발견하였으며, 1930년대에

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 UO<sub>2</sub>같은 산화물에서 큰 부 온도계수가 발견됨에 따라 상용화의 가능성이 제시되기 시작하였다. 또한 그 당시 NIO와 CoO 등에 대한 연구도 진행되었으며, NIO-Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system으로의 영역 확대도 시도되었다. 1940년대에 Philips에서 반도체 산화물의 저항 조절 mechanism을 설명해 냄으로써 인해 NTC thermistor의 발전에 역사적인 획을 그었다. 그 이후 다양한 물질을 적용하는 연구들이 진행되어 왔으며, 그 하나는 thermistor의 장기 신뢰성을 향상시키려는 연구로서, 그 결과로 신뢰성의 interchangeable thermistor 등이 개발되었다. 또한 고온에서 사용할 수 있는 thermistor의 연구개발도 수행되었는데, 다양한 물질의 연구로 인해 1000<sup>0</sup>C에서 작동 가능한 thermistor도 가능하게 되었다.

원료로 쓰이는 재료는 주로 Mn, Ni, Co, Fe 등 전이금속의 산화물이며, 고전적인 세라믹 제조기술을 이용한 disk형, diode형, chip (in epoxy, in glass)형 등과 후막 혹은 후막 적층 process를 이용한 표면실장형, 박막형 등으로 구별할 수 있다. thermistor는 가격이 저렴하고 온도 변화에 따른 저항의 변화율이 크기 때문에 정밀한 온도 측정이나 관리할 수 있는 센서를 제작하기 용이하다. 또한 상대적으로 높은 상온 저항값을 구현할 수 있다.[2]

용도	결정성	화학조성
고온 씨미 스터	Spinel계	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO-CaSiO <sub>3</sub>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CoO-MnO-CaSiO <sub>3</sub>
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO-CoO-CaSiO <sub>3</sub>
		MgO-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -NiO
	Perovskite 계	BaO-TiO <sub>2</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		PbO-TiO <sub>2</sub> -MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ZrO계	ZrO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO-CeO <sub>3</sub>
저온 씨미 스터	Spinel계	Mn-Ni-Co
		Mn-Ni-Co-Cu
		Mn-Ni-Cr

표 1. NTC thermistor 재료[2]

## 2) 결정구조

NTC thermistor는 극히 예외적인 경우를 제외 하면 모두 spinel structure를 갖는다. Spinel구조는 화학적으로 AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 표현할 수 있으며 A-site는 2가 물질(ex.NIO,CoO)의 형태로 점유되며, B-site는 3가 물질(ex.Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 형태로 점유된다. Spinel 결정구조는 다음 그림과 같다.

단위 cell은 32개의 oxygen ion들이 cubic close-packed 구조를 가지고 있는데 여기에는 64개의 tetrahedral interstices와 32개의 octahedral interstices를 가지고 있다. 이중 8개의 tetrahedral interstices와 16개의 octahedral interstices가 금속 이온(cation)에 의해 점유된다. 이러한 cation의 자리를 A-site와 B-site라 부른다. 일반적으로 spinel 구조는 화학적으로 A(B)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 표기되기 때문에 unite cell은 위와 같은 구조를 8개 포함한다. 2가의 cation이 A-site(tetrahedral site)에 3가의 cation이 A-site를 점유하는 경우를 inverse spinel이라 한다. Normal spinel과 inverse spinel의 중간, 즉 A-site에 3가의 cation이 일부 점유하고 있는 경우를 intermediate spinel이라 부르며, NTC thermistor는 intermediate spinel에 해당한다.

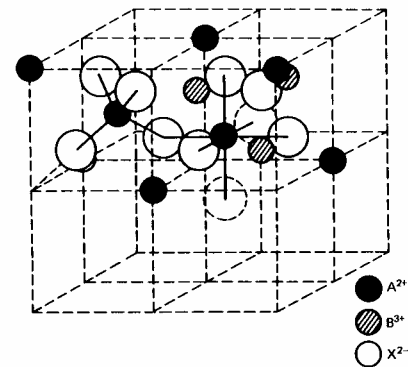


그림2. Spinel구조

단위 cell은 32개의 oxygen ion들이 cubic close-packed 구조를 가지고 있는데 여기에는 64개의 tetrahedral interstices와 32개의 octahedral interstices를 가지고 있다. 이중 8개의 tetrahedral interstices와 16개의 octahedral interstices가 금속 이온(cation)에 의해 점유된다. 이러한 cation의 자리를 A-site와 B-site라 부른다. 일반적으로 spinel 구조는

화학적으로  $A(B)_2O_4$ 로 표기되기 때문에 unite cell은 위와 같은 구조를 8개 포함한다. 2가의 cation이 A-site(tetrahedral site)에 3가의 cation이 A-site를 점유하는 경우를 inverse spinel이라 한다. Normal spinel과 inverse spinel의 중간, 즉 A-site에 3가의 cation이 일부 점유하고 있는 경우를 intermediate spinel이라 부르며, NTC thermistor는 intermediate spinel에 해당한다.

### 3) 전기전도 mechanism

일반 반도체와는 달리 spinel 구조를 갖는 ferrite와 manganite의 반도체 특성은 Si 이나 GaAs 등 기초적인 반도체의 전도 mechanism인 electron band model에 의해 설명되지 않고 전자가 하나의 ionic site에서 다른 ionic site로 뛰어넘는 small polaron hopping mechanism에 의하여 설명된다. Thermistor의 경우 같은 원소이며, 같은 site에 있는 전자가 다른 ion들 사이에 hopping이 발생한다고 알려져 있으며, 또한 전자가 하나만 차이나는 ion들 사이의 hopping만 가능하다고 실험적으로 알려져 있다. 즉,  $Fe^{2+}$ 와  $Fe^{3+}$  간의 hopping이나  $Mn^{2+}$ 와  $Mn^{4+}$  간의 hopping만 가능하며  $Mn^{2+}$ 와  $Mn^{4+}$  사이의 hopping은 금지되어 있다. 또한 spinel의 경우 B-site에서만 hopping이 가능한데, 그 이유는 A-site들 간의 거리가 너무 멀기 때문이다. 예를 들어 inverse spinel구조를 갖는  $Fe_2O_4$ 의 경우 B-site의 2가인 철과 3가 철 사이의 hopping이 가능하므로 같은 구조를 갖는  $Mn_3O_4$ 나  $Co_3O_4$ 에 비하여 상당히 높은 전기전도도를 갖는다.

전자가 자신을 속박하고 있는 주변의 ion으로부터 탈출하기 위해서는 최소한의 energy가 필요하다. 전기전도에 기여하는 총 전자 수는 energy가 최소한의 임계 energy 이상을 갖는 전자의 수에 의존한다. 전자의 energy는 주로 물질의 온도에 의해 주어지기 때문에 hopping할 수 있는 전자의 수는 온도에 비례하게 된다. Hopping에 필요한 최소의 energy를 activation energy라 칭하며, hopping 확률은 Boltzmann distribution을 따르므로, 물질의 전기 전도도는 다음 식으로 표현된다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$$

식 1.

여기서  $\sigma_0$ 는 무한 온도의 전기전도도이며 이것은 전기전도에 관여할 수 있는 총 lattice site 수에 의해 결정된다. 또한  $k$ 는 Boltzmann constant이며,  $T$ 는 절대온도이고,  $\Delta E$ 는 activation energy이다.  $Mn_3O_4$ 와 같은 normal spinel에 다른 물질이 도입되어 B-site의 cation들의 전자가 바뀌게 되면 전기 전도도가 상당히 바뀔 수 있다. 예를 들어 화학 양론을 만족시키는  $Mn_3O_4$ 의 구조는  $Mn^{2+}(Mn^{3+}Mn^{3+})O_4$  같이 나타내질 수 있다. 이 경우 B-site의 Mn의 전자가 모두 3가이므로 전기전도는 발생하지 않는다. 만일 일정량의 nickel( $Ni_x$ )이 B-site에 도입되면 전기 중성 조건을 만족하기 위하여 B-site의 cation들의 전자는  $Ni^{2+}_xMn^{4+}_xMn^{3+}_{1-2x}Mn^{3+}$  같이 표현된다. 이러한 intermediate spinel의 구조가 일반적으로 상용화되어 있는 thermistor의 구조이며 3가의 Mn ion과 4가의 Mn ion에 구속되어있는 전자의 hopping에 의해 전기전도가 발생한다.

### 4) NTC thermistor의 전기온도 특성

#### i) 저항의 온도 의존성

식 1로부터 thermistor저항값의 온도 의존성은 다음 식에 의해 표현되어진다.

$$R_T = R_N \exp\{B(1/T - 1/T_N)\}$$

식 2.

여기서  $R_T$ 는 온도  $T$ 에서의 NTC thermistor의 저항값이고  $R_N$ 은 온도  $T_N$ 에서의 NTC thermistor의 저항값이며  $T$ 와  $T_N$  각각 주위 온도와 기준온도를 나타낸다. 또한  $B$ 는 B정수라는 NTC thermistor의 물질상수이고 이것은 electron이 hopping하기 위한 activation energy와 관련이 있다.

그러나 B정수 자체도 온도에 의존하기 때문에 NTC thermistor의 실제특성은 위의 식은 단순히 근사식일 뿐이다. 따라서 위의 근사는 온도에 따른 저항값이 충분히 정밀도를 유지할 수 있는 한정된 온도영역에 제한저항으로 사용되어야 한다. 더 정확한 접근을 위해서는 Steinhart-Hart eq.과 같은 수식이 사용되어진다.

$$1/T = A + B \log R + C \log R^3$$

식 3.

Steinhart와 Hart는 위의 수식을 이용하여  $-20^{\circ}\text{C}$ 와  $120^{\circ}\text{C}$ 의 구간에서 최대  $0.023^{\circ}\text{C}$ 의 편차를 갖는 근사를 달성했다.

## ii) B정수

위에서 언급한바와 같이 B정수는 온도에 의존한다. 따라서 B정수를 명확히 하기 위해서는 어떤 온도에서 B정수를 결정했는가를 알아야한다. 표기하는 사람에 따라 기준온도가 달라지기는 하나 여기서는  $25^{\circ}\text{C}$ 와  $85^{\circ}\text{C}$ 의 두 온도를 기준으로 하여 표기하기로 하자. 이때의 B정수표기방법은  $B(25/85)$ 이다. 식1.2로부터 B정수는 아래와 같은 식으로 표기됨을 알수 있다.

$$B = \ln(R_N/R_T) / (1/T_N - 1/T) \quad \text{식 4.}$$

$T_N=25^{\circ}\text{C}$ ,  $T=85^{\circ}\text{C}$ 로 정했을 때  $B(25/85)$ 는 아래와 같다.

$$\begin{aligned} B_{25/85} &= \ln(R_{25}/R_{85}) / (1/298.15 - 1/358.15) \\ &= 1779.7 \ln(R_{25}/R_{85}) \end{aligned}$$

일반적으로 사용되는 NTC thermistor의 B정수 값은 2000K에서 5000K이며 B정수에 따른 R-T curve는 아래 그림과 같다.

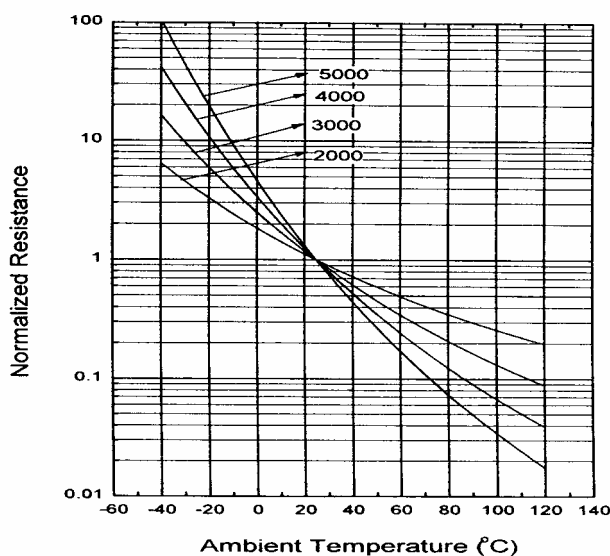


그림 3. B정수에 따른 온도-저항 곡선[2]

## iii) 온도계수 $\alpha$

온도계수란 온도 변화에 따른 저항변화를 의미한다. 단위 온도당 저항값의 변화는 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha = 1/R \cdot dR/dT = -B/T^2 \quad \text{식 5.}$$

일반적으로 상온에서 단위 온도당 저항값의 변화는  $-4\sim-6\%$  정도이며 위식에서 알수 있듯이 온도가 내려수록 온도 변화에 따른 저항값의 변화는 더욱 커진다.

## iv) Zero-power measurement

Zero power 저항이란 일정한 온도에서 저항값을 측정함에 있어서 전기적 부하에 의하여 thermistor의 저항값이 변하지 않을 정도로 작은 부하상태에서 측정한 저항값을 의미한다. 만일 측정 부하가 커지면 자기발열 효과에 의하여 측정결과가 달라질 수 있다. 또한 낮은 저항값을 갖는 thermistor를 측정할 때에는 전선의 저항값도 고려하여야 한다.

## 5) 전기적 부하와 NTC thermistor

NTC thermistor에 전류가 흐를 경우 전력 소모에 의하여 다소간의 열이 발생한다. 이러한 자기발열 효과는 가해진 부하뿐만 아니라 열방산정수와 소자의 기하학적 형상에도 기인한다. 일반적으로 소자의 크기가 작으면 작을수록 인가해줄 수 있는 최대 부하도 작아지고 측정시 필요한 부하의 양도 작아진다. 다음 식은 전기적 부하에 의한 NTC thermistor의 자기 발열에 관련된 일반식이다.

$$P = V \cdot I = dH/dt = \delta_{th} \cdot (T - T_A) + C_{th} \cdot dT/dt \quad \text{식 6.}$$

(P : 인가된 전력

V : NTC에 인가된 전압의 순간값

I : NTC에 흐르는 전류의 순간값

$dH/dt$  : 시간에 따른 저장된 열 에너지의 변화

$\delta_{th}$  : NTC thermistor의 열시정수

(dissipation factor)

T : NTC thermistor의 순간온도

$T_A$  : 주위온도

$C_{th}$  : NTC thermistor의 열용량

$dT/dt$  : 시간에 따른 온도 변화 )

### i) 전압/전류 특성

Thermistor에 일정한 전력이 인가되었을 경우, 초기에는 온도가 상당히 증가하지만 시간이 지남에 따라 온도변화는 줄어들게 된다. 일정한 시간이 경과되면 평형 상태에 도달하게 되고, 이때 전력은 열 전도 혹은 대류에 의해 소모된다. 이와 같은 열 평형 상태에서는 식.6의 마지막 항  $dT/dt$ 는 사라지게 되어 다음과 같은 식이 성립한다.

$$V \cdot I = \delta_{th} \cdot (T - T_A) \quad \text{식 7.}$$

또한  $V = R \cdot I$ 로부터  $I = \{ \delta_{th} \cdot (T - T_A) / R(T) \}^{1/2}$  혹은  $V = \{ \delta_{th} \cdot (T - T_A) \cdot R(T) \}^{1/2}$ 임을 알 수 있다. 이것은 온도에 의존하는 NTC 저항값을 매개변수로 하는 parametric description이라 한다. 위의 식으로부터 여러 온도에서의 전압/전류 특성 curve를 계산할 수 있다. 즉 일정한 온도에서 current의 변화에 따른 voltage값을 구함으로서 NTC thermistor의 전압/전류 특성을 구할 수 있다. 다음 그림은 이러한 I-V curve를 표현하고 있다.

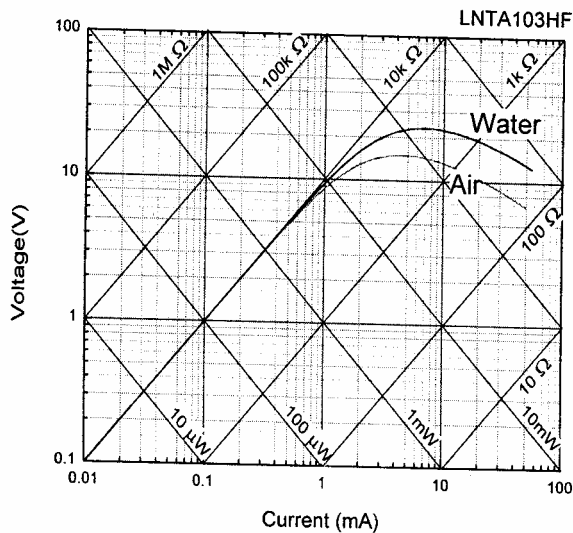


그림4. NTC thermistor의 전류-전압 곡선[2]

NTC Thermistor의 전압/전류 특성은 세 부분의 다른 영역으로 표현된다.

#### - 선형적 증가구간

무시할 수 있을 정도로 작은 자기발열에 의한 전력소모가 존재한다. 이 영역에서는 Ohm의 법칙에 따라 전

압과 전류는 비례관계에 있다. Thermistor의 저항값은 외부 온도에 의해서 결정되며, 이 구간에서는 thermistor가 sensor로 사용된다.

#### - 최대 전압까지 비선형적으로 증가하는 구간

이 구간에서 이미 저항값은 감소하기 시작한다. 최대 전압에서 자기발열에 의한 저항의 감소율  $\Delta R/R$ 은 전류의 증가율  $\Delta I/I$ 과 같다.

#### - 전압이 감소하는 영역

전류의 증가율에 비하여 저항의 감소율이 더 크다. 이 영역에서는 소자의 온도가 급격하게 증가한다.

### ii) 여러 종류 매질에서의 특성

위 식들에 나타난 것과 같이 전압/전류 특성은 NTC의 저항뿐만 아니라 열 방산 정수  $\delta_{th}$ 의 영향을 받는다. 또한 열방산정수  $\delta_{th}$ 은 소자의 형태, 크기, 소자의 lead와 더불어 thermistor 주위의 매질의 종류에도 영향을 받는다. 통상적으로 data sheet에는 정지공기중에서 측정한 I-V curve를 표기한다. 순환되는 공기중이나 액체내에서는 I-V curve가 고전압, 고전류 방향으로 이동한다. 이는 순환공기나 주위의 액체 등이 소자의 열을 쉽게 전달되는 것을 의미한다. 반대로 진공 중에서는 소자의 열이 쉽사리 전도되지 않기 때문에 열 방산정수가 작아진다. 따라서 I-V curve는 저전압, 저전류 쪽으로 이동하게 된다. 따라서 I-V curve는 thermistor를 둘러싸고 있는 매질을 암시한다. 이는 NTC thermistor가 기체나 액체의 유량을 감지하거나 진공도 측정 혹은 기체분석에 사용될 수 있음을 의미한다.

### iii) 최대 정격 전력 P

P는 thermistor가 특정한 주위온도에서 자신의 온도가 최대사용 온도를 넘지 않는 범위에서 인가될 수 있는 최대 전력이다. 주위의 온도와 열방산 정수  $\delta_{th}$ 가 최대 허용 전력을 결정한다. 열 방산정수를 알고 있을 때 최대 허용전력은 다음과 같이 계산된다.

$$P_{max} = \delta_{th} (T_{max} - T) \quad \text{식 8.}$$

### iv) Dissipation factor( $\delta_{th}$ , 열 방산정수)

열방산 정수는 전력 소비에 따른 소자 자체의 온도 변

화의 비로 정의된다. 단위는 mW/K이며 평형상태에서 1K 온도상승에 필요한 부하량을 의미한다. 열방산 정수가 높을수록 thermistor에 의해 주위에 소모되어지는 열이 많다. 열 방산정수를 측정하기 위해서는 thermistor에 부하를 걸어 V/I 비가  $T_2=85^{\circ}\text{C}$ 에서의 저항값과 같아지도록 한다.

$$\delta_{th} = V \cdot I / (T_2 - T_1) = P / (T_2 - T_1) \quad \text{식 9.}$$

(  $T_2$  thermistor의 온도( $85^{\circ}\text{C}$ ) ,  $T_1$  주위온도 )

#### v) 열용량( $C_{th}$ )

열용량( $C_{th}$ )은 thermistor의 온도를 1 K높이는데 필요한 열량이며 단위는 mJ/K이다.  $C_{th} = \Delta H / \Delta T$ . 열용량과 열 방산정수, 열시정수  $\tau_c$  사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$C_{th} = \delta_{th} \cdot \tau_c \quad \text{식 10.}$$

#### vi) Thermal cooling time constant( $\tau_c$ , 냉각 열시정수)

냉각 열시정수는 무부하 상태에서의 thermistor가 소자의 평균 온도에서 주위온도와의 차이의 63.2%변하는 데 소요되는 시간을 말한다.  $\tau_c$ 는 소자의 형태에 대단히 크게 의존한다.  $25^{\circ}\text{C}$ 인 곳에서  $85^{\circ}\text{C}$ 인 NTC 써미스터를 냉각시켜 소자온도가  $47.1^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때 걸리는 시간으로 결정한다. 소자의 크기가 작을수록 빨리 진행된다.

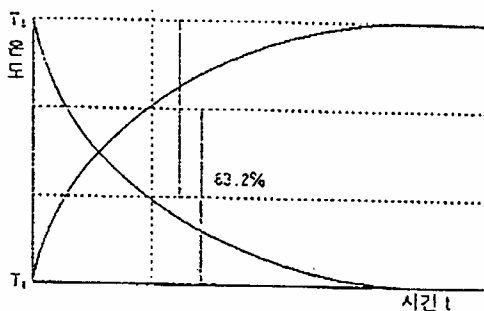


그림 5. 열시정수[3]

#### vii) Ageing과 안정성

상온에서 다결정 물질인 NTC thermistor는- 저항증가, B정수 변화등-비가역적인 고체역학적 반응을 보인다. 이러한 현상의 물리적 이유는 격자 결합 농도의 변화에

의한 열적 stress, 주위와의 산소 교환 혹은 금속화된 표면과의 접촉면에서의 확산 등이다. 저온에서는 이러한 반응들의 속도가 매우 더디나, 고온에서는 이러한 반응이 가속화되고 최종적으로는 시간에 따라 감소한다. 일반적으로 장기간 안정성을 유지하기 위해서 제조직후 ageing공정을 실시한다.

#### 6) NTC thermistor의 응용

##### i) 저항에 대한 외부온도의 영향을 활용(자기발열 무시) - 온도측정

NTC thermistor는 온도 변화에 대해 대단히 민감하게 반응하기 때문에 온도검지에 대단히 유리하다.  $-40^{\circ}\text{C}$ 에서  $300^{\circ}\text{C}$ 까지의 범위에서 저가의 NTC thermistor가 일반적으로 사용되어진다. 온도 측정회로의 한 예는 Wheatstone bridge이다. 이 경우 thermistor는 bridge의 한 다리로 사용된다. Bridge가 평형을 이루었을 때 온도의 변화가 있으면 thermistor의 저항이 변화되고 전류계에 전류가 흐르게 된다. R3에 가변저항을 장착하여 전류평형 시 저항을 이용하여 온도를 측정하는 방법도 사용될 수 있다.

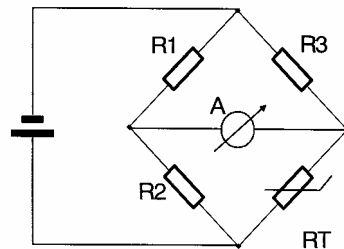


그림6. Wheatstone bridge circuit[2]

##### - R-T 특성의 선형화

NTC thermistor는 비 선형적인 R-T 특성을 갖는다. 일반적으로 간단한 program을 이용하여 온도를 측정하거나 검지하기 위해서는 R-T curve의 선형화가 필요하다. 넓은 온도구간에서 비교적 선형화된 curve를 얻기 위해서는 저항을 직렬 혹은 병렬로 연결하는 방법이 대단히 유용하다. 하지만 cover해야할 온도범위가 50K에서 100K가 넘을 경우 선형화정도가 크게 떨어지며, 넓은 범위에 대해 선형화를 이루기 위해서는 다수의 thermistor와 저항들이 필요하다. thermistor에 저항이 병렬로 연결되었을 때 결합된 R-T특성은 변곡점을 가

지는 S-형의 curve를 나타내게 되어 thermistor 단독으로 사용되었을 때 보다 좋은 선형성을 나타낸다. 사용 온도 범위의 중심에서 변곡점이 발생하도록 하는 저항 R1의 값은 다음과 같다.

$$R1=R0*(B-2T0)/(B+2T0) \quad \text{식 11.}$$

여기서 R0는 온도 T0에서 thermistor의 저항값이고 T0는 중심온도이다. 이 경우 특성 B정수(B')는 다음과 같다.  $B'=BR/(R1+R)$

저항을 직렬로 연결한 경우 회로에 흐르는 전류 성분이 선형화된다. 일정한 전압이 걸려있는 직렬 회로의 전류 값을 50°C 근방에서 선형화한 것이다. 이때 중심 온도에서 전류의 변곡점이 발생하는 저항을 결정하는 공식은 식9와 같다. 직렬 연결시 특성 B정수를 보면 thermistor의 선형화에 있어서 온도변화에 따른 sensitivity의 감소가 유발된다.

#### - 온도보상

실제적으로 모든 반도체나 그들을 포함한 회로는 온도 계수를 가지고 있다. 이들은 큰 양온도계수(positive temperature coefficient)를 가지고 있기 때문에 온도 변화에 따른 부작용을 상쇄하는데 NTC thermistor가 대단히 유용하게 사용된다.(예: power transistor의 working point 안정화, LCD의 휘도 조정) 전압 분류기나 bridge회로의 저항 등에 직렬 혹은 분기형식의 연결을 통하여 쉽고 뛰어난 온도보상이 이루어진다. 온도보상용 NTC thermistor는 자체의 온도와 온도에 반응하는 부품과의 온도 matching이 중요하다. 따라서 온도보상용은 전형적인 lead형 이외에도 heat sink에 부착하는 나사형이나 표면실장형도 사용되어진다. 특히 이동통신용 제품이나 module은 소형화 경량화가 추세이므로 이를 만족시키기 위해서는 thermistor의 표면실장화와 소형화가 절대적으로 요구되고 있다.

ii) 비선형적 V/I 특성 이용법(자기발열 구간)

#### - Inrush current limiting

Switch-mode power supply나 전기 motor, 변압기와 같은 기구들은 구동시켰을 때 과도한 inrush current가 발생하여 다른 소자에 damage를 주거나 fuse가 끊긴다. NTC thermistor를 부하측에 직렬에 연결시키면 효

과적으로 이러한 전류를 차단시킬 수 있다. NTC thermistor는 저온에서 상당히 높은 저항 값을 가지기 때문에 구동시 발생하는 전류를 차단한다. 전류가 흐르게 되면 thermistor가 가열되고 저항 값은 1/10이나 1/50로 줄어든다. 따라서 thermistor에서 소모되는 전력은 자연스레 줄어든다. 따라서 NTC thermistor는 원치 않는 inrush current를 없애주는 반면 정상동작에서는 낮은 저항값을 가지게 된다.

#### - 액위센서

전기적 부하가 걸린 NTC thermistor의 온도는 thermistor주위의 매질에 의하여 결정된다. 액체에 담겨진 thermistor는 dissipation factor가 커지고 온도가 내려감에 따라 양단간의 voltage가 증가한다. 이러한 효과를 이용하여 액체의 유무를 감지한다.

#### - 유량 및 진공도 측정

thermistor도 전기적인 부하로 사용되어지기도 한다. thermistor의 온도와 저항은 주위 매질의 영향을 받는다. 교반되고 있는 공기는 NTC의 온도를 떨어뜨린다. 따라서 저항은 증가한다. 반대로 진공에서는 NTC의 온도가 상승하며, 저항이 감소한다. 따라서 NTC thermistor를 이용하여 환풍기의 상태를 알 수 있고, 기체의 유량을 측정할 수 있으며 진공도 측정에도 쓰일 수 있다.

### 3. PTC thermistor

#### 1) 개요

PTC(positive temperature coefficient) thermistor는 어떤 온도(switching dhseh)에 도달하면 상전이에 의해 온도가 상승함에 따라 저항값이 급격히 증가하는 성질을 갖는 소자로 정의된다. PTC의 특징은 특정 온도에서 저항이 급격히 증가한다는 데에 있다. 이중 대표적인 BaTiO<sub>3</sub>계 PTC thermistor를 살펴보고자 하자. 이 thermistor는 BaTiO<sub>3</sub>에 소량의 dopant를 첨가하여 만드는데 그 dopant는 희토류계 원소이다. Ba의 일부를 Sr이나 Pb로 치환하여 Curie 온도의 이동이 가능한 n형 산화물 반도체의 일종으로 볼 수 있다. 특정 온도, Curie 온도 이하에서 BaTiO<sub>3</sub>는 tetragonal이지만 그 이상에서는 cubic으로 변하므로 저항값이 급격히 증가한다. 크게 나누어서 저항-온도 특성, 전류-전압 특성(static characteristics), 및 전류-시간 특성(dynamic

characteristics)의 3가지 기본 성질을 가진다. 이러한 성질들을 이용하여 color TV 및 color monitor의 degaussing 회로 소자, 전열기기의 정온발열소자, 온도 센서 및 각종 전자회로의 과전류(과열)보호 소자 등으로 폭넓게 응용되고 있는 전자, 전기 기능 부품으로 산화물반도체의 일종이다.

## 2) 재료

PTC thermistor 재료로는 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스나 ZnTiNiO계 세라믹스 및 탄소분말과 유기 binder로 이루어진 polymer계 등이 있는데 가장 많이 사용되는 것은 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스계의 thermistor의 조성의 구성은 다음과 같다.

구성요소	역할	대표물질
주성분	PTC 소자의 모체 형성	BaTiO <sub>3</sub>
반도체화 원소	원자가 제어에 의한 반도체화 실현	La, Y, Gd, Nb
Curie 온도 이동	Switching 온도 이동	Pb, Sr, Sn, Zr
특성개선	PTC 성능 증대	Mn
소결촉진	소결촉진, 결정입경 제어	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>3</sub>
불순물	반도체화 방해, 특성 및 신뢰성 저하	Fe, Cr, Mg, K

표 2. PTC thermistor 재료[2]

Perovskite 구조를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>를 기본 조성으로 하여 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가하면 반도체화(n-type)하며 밑 그림과 같은 PTC효과를 나타낸다. BaTiO<sub>3</sub>계 PTC thermistor가 단독으로 사용될 경우 Curie 온도는 120°C 부근에 존재하지만, 세라믹스의 성분을 약간만 변화시키면 고온과 저온 양쪽으로 Curie 온도를 조절할 수 있다. Ba의 일부를 Pb로 바꾸면 고온 쪽으로 이동하며, Ba를 Sr으로 치환하거나 Ti의 일부를 Sn 또는 Zr으로 치환하면 저온 쪽으로 이동한다. PTC의 성능을 향상시키기 위해 Mn을 첨가하기도 하며, 미세 구조를 조절하기 위해 입성장억제제나 소결촉진제로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>3</sub>을 첨가하기도 한다.

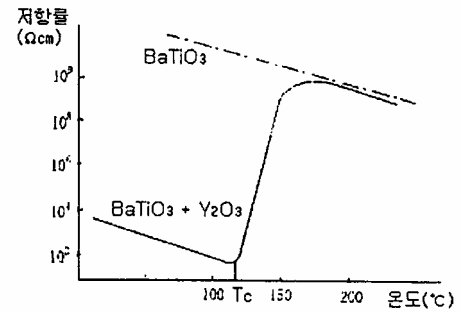
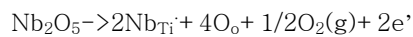


그림 7. BaTiO<sub>3</sub>계 PTC의 온도 저항률 관계

## 3) 반도체화 Mechanism과 PTC 특성의 원인

### i) 반도체화

BaTiO<sub>3</sub>는 잘 알려진대로 capacitor 재료로써 절연체이다. 그러나 Ba<sup>2+</sup>의 일부를 +3가의 La<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 등으로 치환하거나 Ti<sup>4+</sup>의 일부를 +5가의 Nb<sup>5+</sup>, Sb<sup>5+</sup> 등으로 치환하면 반도체화를 시키게 되면 전류가 흐를 수 있다.



위 반응을 통해 (Ba<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>Y<sup>3+</sup><sub>x</sub>)(Ti<sup>4+</sup><sub>1-x</sub>Ti<sup>3+</sup><sub>x</sub>)O<sub>3</sub>의 Ti<sup>4+</sup>:Ti<sup>3+</sup> complex를 형성해 Ti의 3d conduction band에 자유전자가 존재하게 되어 반도체성질을 띄게 된다.

### ii) PTC 특성의 원인

반도체화된 BaTiO<sub>3</sub>는 Curie 온도 이상에서 저항이 급격히 증가하는 PTC 특성을 가지는데 이 것은 BaTiO<sub>3</sub>의 강유전성으로 설명이 가능하다. 다음 그림은 강유전성을 잘 설명하고 있다.

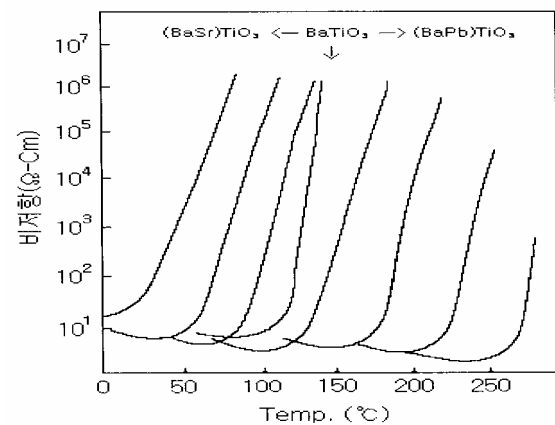


그림 8. Pb, Sr 첨가에 따른 Curie 온도의 변화[4]



Curie 이상의 온도는 Curie-Weiss law를 따르며 이 공식은  $\epsilon_r = C/(T - T_c)$  로 나타내어진다. 이  $T_c$  부근에서 자발분극  $P_s$ 는 cubic lattice의 distortion과 결합하여 작은 신호 유전율은 2000까지 감소하지만, 이때 약  $10^3 \text{ V/cm}^3$ , 즉 자발분극을 되돌릴 수 있는 전압 이상의 전압이 걸리지 않으면 이러한 유전율 감소현상은 나타나지 않는다. ( $\epsilon_{\text{eff}}$  곡선, 이것은  $T_c$  이하에서 저저항률을 설명하는데 중요한 개념)

PTC 특성을 설명한 사람들은 많으나 이 중 Heywang의 모델이 이 특성을 설명하는데 유효하다.

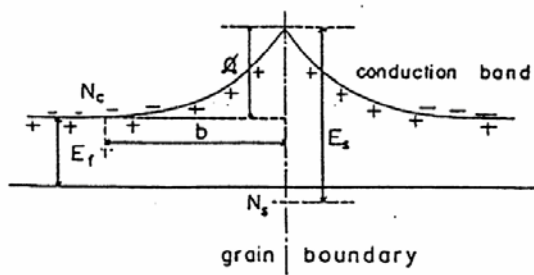


그림9. Heywang의 모델[5]

Heywang의 model은 grain boundary barrier model로써 두개의 n-type 단결정 grain Boundary acceptor level이론을 적용했다. 입계면에서는 산소가 흡수되는데 산소가 흡수될 때 주위로부터 전도성 전자를 trap하기 때문에 negative boundary layer(depletion layer)가 생성된다. 이것은 Schottky형 potential layer(back-to-back Shottky barrier)로 결국 전자가 이동할 때 potential barrier가 된다.

$N_s$ 와  $N_d$ 를 각각 grain surface의 occupied acceptor state의 농도와 bulk donor state의 농도를 나타낸다고 할 때 Depletion layer의 두께  $b = N_s/N_d$ 이다.

또, barrier height  $\Phi$ 는  $\text{BaTiO}_3$ 가 linear한 isotropic dielectric이라는 가정하에 Poisson's eq.을 1차원적으로 풀면 다음과 같다.

$$\Phi_0 = e^2 b^2 / 2 \epsilon_r \epsilon_0 \quad \text{식 12.}$$

실제로는 위식에서  $\epsilon_r$  대신에  $\epsilon_{\text{eff}}$ 를 사용하여야하며 그 이유는 depletion region의 두께가 매우 얇아 사실

상 field strength는  $10^5 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ 의 높은 값을 가지기 때문이다. 이때  $\epsilon_{\text{eff}}$ 는 다음과 같이 표시된다.

$$\epsilon_{\text{eff}} = (\epsilon_r E_z + P_z) / E_z \quad \text{식 13.}$$

위의 두식으로부터  $\Phi_0$  값을  $\log \rho$  Vs.  $T$  를 plot하게 되면 다음 그림과 같다.

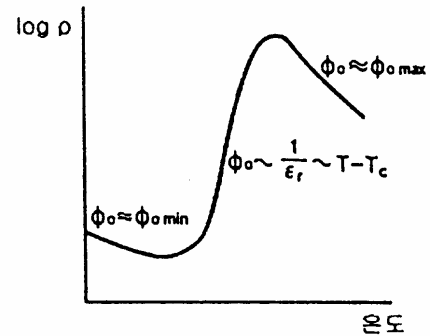


그림10. 온도에 따른 resistivity 변화

저항률과 barrier height는 다음과 같은 관계이다.  $\rho$ 는  $\exp(\Phi_0/kT)$ 에 비례하므로 따라서  $T_c$  이하에서  $\epsilon_{\text{eff}}$  값이 매우 높아 barrier height가 매우 낮은  $\Phi_{\text{min}}$  가진다. 즉,  $\rho$ 는  $\exp(\Phi_{\text{min}}/kT)$ 에 비례하게 되어 저항이 매우 낮아진다. 이제  $T_c$  이상의 온도에서는 유효유전율 값이 감소하면서 barrier height는 증가하게 되어 저항이 높아진다.  $T_c$  이상에서는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\Phi_0 = A / \epsilon_r = A/C * (T - T_c) \quad \text{식 14.}$$

$\rho$ 는  $\exp[(A/Ck)(1 - T_c/T)]$ 에 비례하게 되어 저항률은 온도에 대해 지수적으로 증가한다. 그렇지만 이러한 비례는 모든 acceptor state가 모두 채워지기 전까지 다시 말해 barrier height가 증가하면서 acceptor가 Fermi level에 도달할때까지만 성립되어 acceptor state가 Fermi level에 도달 하게 되면 전자가 다시 grain으로 방출되게 되어  $\Phi_0$ 는 maximum value에 도달하게 되어 다시  $\rho$ 는  $\exp(\Phi_{0\text{max}}/kT)$ 에 비례하므로 온도가 올라갈 때 감소하는 모습을 볼 수 있다. 그리고  $\text{BaTiO}_3$ 의  $T_c$  이하에서는 저항률이 낮는데 이것은 자발분극으로 설명이 가능하다. 즉  $T_c$  이하에서 자발분극이

일어나게 되면 그 orientation이 domain끼리 불연속이므로 입계에 strain이 존재하게 되어 이로 인해 전하가 생성되어 입계에서의 surface state가 보상되므로 결국 potential barrier가 낮아지게 되므로 저항률이 낮다.

#### 4) PTC Thermistor의 특성과 응용

PTC의 특성 중 저항-온도 특성, 전류-전압 특성(static characteristics), 전류-시간 특성 (Dynamic characteristics)을 이용하면 여러가지 용도에 사용할 수 있다.

##### i)저항- 온도 특성

PTC thermistor를 나누는 원인인 이 특성은 밑 그림에 잘 표현되어 있다.그림에서 볼 수 있듯이 저항이 급격히 증가하는 온도를 switching 온도나 Curie 온도라고 부르며 일반적으로 최소 저항치 기준 온도의 2배에 해당하는 온도를  $T_c$ 라고 부르게 된다. 이 특성을 이용하게 되면 온도의 감지를 하여 온도를 제어 또는 보상하며, 과열을 막는 등의 용도로 사용할 수 있으며 저항이 비교적 정확하다.

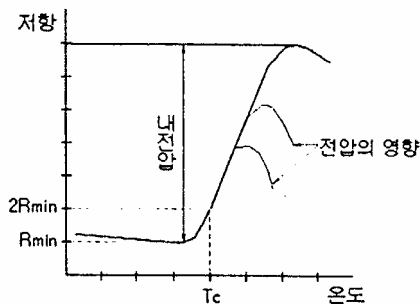


그림11. Curie temperature

이 특성을 이용하면 온도 센서로서 온도를 제어하고 감지하는데 쓸 수 있고 전기밥솥이나 헤어드라이기 같은 데에 이용할 수 있고 과열보호나 온도보상 소자로도 이용이 가능하다.

##### ii) 전류-전압 특성

PTC thermistor에 전압을 인가하여 서서히 증가시키면 다음 그림과 같이 Joule 열 (자기발열)에 의해 소자의 온도가 상승하게 된다. 온도가 상승해서 Curie 온도보다 높아지게 되면 저항-온도 특성에 의해 저항이 증가하게 되고 따라서 전류가 감소하는 특성을 보이게 된다. 이 특성을 이용하여 정온발열기능 소자와 과전류

보호용 소자로 이용할 수 있다. 또 전압과 전류를 log scale로 보면 전류가 감소하는 부분에서 정전력 특성이 나타남을 볼수 있으며 이 특성으로 인해 PTC heater에서 별도의 제어회로가 필요치 않다.

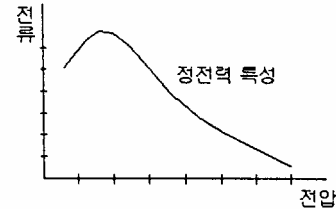


그림12. 전압의 증가에 따라 전류가 감소하는 모습

이 특성은 주로 정온발열기능을 이용하는 데 사용하는 데 마찬가지로 전기밥솥이나 전기다리미, 전자 모기향 등에 이용한다.또한 과전류 보호에도 이용한다.

##### iii) 전류-시간 특성

PTC thermistor에 일정 이상의 전류를 인가하면 자기 발열로 일정한 시간이 경과한 뒤 Curie 온도에 도달하게 되면 다음 그림과 같이 저항이 급격히 증가함에 따라 전류를 제한하는 작용이 일어나게 된다. 이 특성을 이용하여 전류 감쇄(제한)기능 소자나 delay 회로와 degaussing 회로 소자로 사용할 수 있다. TV의 색도 마스크를 통과한 빔이 스위칭시 자기의 영향을 받기 때문에 역으로 전류를 걸어주어서 이 자기의 영향을 상쇄하려 한다. 그렇지만 이 전류를 서서히 줄여서 없애줘야 하므로 써미스터를 이용한다. 전류의 양이 크면 클수록 PTC 자체의 Joule 열이 크게 발생하므로 동작 시간도 그만큼 빨리 동작한다.

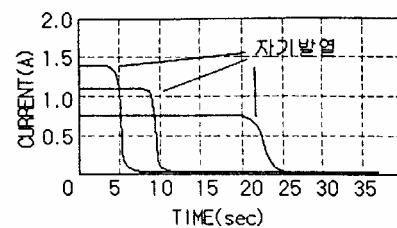


그림13. 시간에 따라 전류가 줄어드는 모습

#### 5) PTC thermistor의 기술동향과 전망

PTC thermistor의 재료로 주로 이용되는  $BaTiO_3$ 의 경우 오늘날 전자, 전기공업의 발달에 기여한 정도가 매

우 크며 폭넓게 활용되고 있는 물질이다. 1944년에 Perovskite구조인  $BaTiO_3$ 의 강유전성이 발견되면서 주목을 받게 되었고, 1950년에 반도체 성질, 1959년에 압전현상 발견 등으로 재료(기본조성 및 각종 첨가물)개발, 전기적 용도 개발 및 기초적 물성 연구가 각 방면에서 활발히 추진된 결과 마침내 고유전capacitor, 반도체 condenser, 세라믹 filter, resonator, 압전 speaker, PTC thermistor 등 전기적 특수기능을 발휘하는 전자 세라믹 부품들이 탄생되었고 오늘날 전자산업에서 큰 비중을 차지하게 된다.

Philips사에서 Verwey 등을 중심으로 원자가 제어형 산화물 반도체의 연구를 시작하여 1955년에  $BaTiO_3$ 계 PTC 특성을 발표하고 Haayman 등이 특허를 획득함으로써 PTC Thermistor 소자가 탄생하게 되었다.

전도기구는 hopping 전도설, band 전도설 등이 있으나 설득력이 부족하여 실용화가 활발한 현재까지도 규명되지 않고 있어 많은 학자들의 연구 대상이 되고 있으며 PTC화를 위한 첨가물의 양은 0.2~0.4wt% 정도로 원료 합성시 정밀한 제어 기술이 요구되며 PTC 특성을 향상시키기 위한 첨가물의 종류와 양 등에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

또한 소성시 승온 속도 및 고온 고상반응 과정에서의 치밀화와 냉각과정에서의 격자결함의 재확산 등에 의하여 PTC 성능이 결정되므로 정확한 소성조건을 확립하는 것이 공정의 수율을 좌우한다.

전극처리는 저항성 접촉을 시키기 위하여 금속의 일함수가 PTC용 세라믹스의 일함수보다 작아야 한다.  $BaTiO_3$ 계 세라믹스에 대하여 이러한 조건들을 만족시키는 금속으로는 Ni, Al, In 등이 있으며 In은 액체 금속인 Ga나 Hg 와 함께 사용되며 Ohmic성 접촉이 가장 좋아서 보다 정확한 저항측정시 사용된다. 그리고 실제 소자 부착용으로는 Al-Ag 전극이나 Ni-Ag 전극등이 사용되고 있다. 대표적인 실용화 기술로는 무전해 Ni도금법, Al, Cu, Zn 등의 용사법, ohmic Ag 합금 paste의 열확산법 등이 있다.

모터 기동용 PTC thermistor는 기술 선진국에서는 30년전부터 활발한 실용화 연구가 전개되어 확보된 핵심소요기술을 토대로 시장을 독점하고 있으며 모터 기동용 구동 회로 및 소자의 특성상 전원부에 적용되고 Set

의 신뢰성 차원에서 중요 기능 부품으로 인식되어 고신뢰성이 검증되지 않은 국산 제품의 기술신뢰도가 상대적으로 낮았기 때문에 더욱더 개발이 부진한 상태였다고 할 수 있다. 실제로 세계 시장의 약 90% 이상을 일본이 점유하고 있고 국내도 소요량의 대부분을 일본으로부터 수입에 의존하고 있다. 또 기술 선진국이 기술이전을 꺼려하면서 완제품 혹은 반제품을 고가로 판매하고 있는 실정이다.

PTC thermistor 개발에 있어서 필수적인 요건인 원재료(Formulated powder)합성에 필요한 조성 변경 및 기타 제조 공정 변경에 따른 기초 기술 확보가 중요하지만 기술의 난이성, 경제성 등을 고려하는 국내 여건으로 인하여 모든 제조 Know-how가 포함되어 있는 원재료를 도입하여 일부나마 국산화를 이루었지만 근본적인 합성기술을 취약한 상태다. 근래들어 국내 여러 업체 및 국, 공립 연구소에서 개발에 착수하였으나 난해한 생산기술을 극복하지 못하여 생산이 전무한 실정이다. 이부분들을 고려하여 지속적인 연구가 필요하다.[4]

#### 4. 참고문헌

1. Journal of the Korean of Electrical and Electronics Material Engineers. Vol.11 pp546-551.1998
2. '적층형 NTC 서미스터 개발'. 래트론 선도소재연구소. pp1~23.1999
3. 이충국 "반도성 세라믹부품". 세라미스트. Vol.3.No2.2000.pp33-38
4. "저저항 고내압 모터기동용 PTC thermistor 소자개발". 자화전자연구소. 1998.pp7-31.
5. G.E. Pike and C.H. Seager, J. Appl. Phys., 50, 3414, 1979
6. E.D. Macklen, "Thermistor", Electrochemical Pub. Ltd. (1979)
7. Verwey, E. J., Haayman, P. V. and Romeyn, F. C., "semiconductors with large negative temperature coefficient of resistance", Philips Tech. Rev., 9, 239 (1947/8)