

이동통신 단말기용 Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃계 NTC 써미스터의 전기적 특성

윤중락*, 김지균**, 이현용**, 이석원***
 * 삼화콘덴서, ** 영지대학교 전기전자공학부, *** 호서대학교 전기전자공학부

Electric Properties of NTC Thermistor with Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃ system for Mobile Communication Telephone

Joong-Rak Yoon, Jee-Gyun Kim, Heon-Yong Lee, Seok-Won Lee

Abstract - Oxide of the form Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃ present properties that make them useful as multilayer chip NTC thermistor for mobile phone. NTC thermistor electric properties of Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃ system has been measured as a function of temperature and composition. In Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃ composition, it can be seen that resistivity and B-constant were increased as the ratio of Mn₃O₄/Fe₂O₃ and Mn₃O₄/NiO was increased. In particular, resistance change ratio (ΔR), the important factor for reliability, varied within $\pm 1\%$, indicating the compositions of these products could be available for mobile phone.

1. 서 론

NTC(Negative Temperature Coefficient) 써미스터는 일반적으로 Mn, Ni, Co, Fe, Cr 등의 전이 금속산화물을 소결한 반도체로서 온도 상승에 따라 저항이 지수적으로 감소하는 성질을 가지고 있으며 온도계수가 급속에 비하여 10배 이상 높으며 가공이 용이하여 다양한 형상의 소자로서의 적용이 가능하다.⁽¹⁾ NTC 써미스터는 자기발열을 무시할 수 있는 부하조건에서 주위의 온도에 따라 저항이 감소하는 저항-온도 특성과 주위 온도를 일정하게 유지한 상태에서 부하전류를 증가시키에 따라 자기발열 및 열방산에 의해 저항값이 변화하는 전류-전압 특성을 갖는다. NTC 써미스터의 주 용도는 저항-온도 특성을 이용한 온도 센서용과 회로의 온도 보상을 위한 온도 보상용 써미스터가 있으며 전류-전압 특성과 전류-시간 특성을 이용한 돌입전류 제한용 써미스터가 있다.

최근에는 이동통신 단말기 및 소형 경량화가 요구되는 제품의 수요가 급증함에 따라 칩 형 NTC 써미스터의 수요가 급증하고 있다. 이동통신 단말기에 이용되는 칩형 NTC 써미스터로는 TCXO용, 전력 증폭기용, LCD 온도 보상용이 있으며 특히 고성능 2차 전지의 보급에 따라 충전회로의 제어를 위한 파라미터 관리용 NTC 써미스터의 수요가 급증하고 있다.⁽²⁾ 일반적으로 현재 시판되고 있는 2차 전지 온도 검지용으로 이용되는 저항값의 경우 $10 \pm 3\%$ [K Ω]이고 B-정수는 $3380 \pm 3\%$, $3670 \pm 3\%$, $3960 \pm 3\%$ 가 주류를 이루고 있다.⁽³⁾ 따라서 본 논문에서는 B-정수가 $3380 \pm 3\%$ 를 가지면서 비저항이 3000 ~ 4000 [Ω -cm]인 조성 얻고자한다. 따라서 본 논문에서는 기초 실험을 통하여 Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃계 원료를 정한 후 Mn₃O₄/Fe₂O₃ 및 Mn₃O₄/NiO비 및 소성온도에 따른 전기적 특성을 검토하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법 및 측정

본 실험에서 사용한 원료는 Mn₃O₄, NiO 및 Fe₂O₃

로서 순도 99.9%이상의 원료를 사용하였으며 NTC 써미스터 조성은 표 1과 같다. 시료의 조성에 따라 각 시료를 평량하여 지르코니아 불과 순수물을 이용하여 24시간 불 밀하여 혼합한 후 100℃에서 24시간 건조시켰으며 건조한 분말을 800℃에서 2시간 동안 하소시켜 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)되게 성형하였다. 시편의 소성은 PVA 탈지를 위하여 600℃에서 2시간 유지 후 본 소성은 1180~1300℃에서 2시간 행하였으며 승온 및 하강 조건은 300℃/hr으로 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. NTC 써미스터의 저항-온도 특성은 S&A社에서 제작한 INC 4220A Test Chamber와 Keithley社 194A Autorangeing microvolt DMM을 이용하여 -20℃에서 120℃까지 4단자법으로 측정하였으며 상온저항 측정시 기준온도는 25℃ \pm 0.1℃로 하였으며 비저항(ρ_{25})은 식 (1)로 계산하였다.

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

여기서 R₂₅는 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 (2) 계산하였다.

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

표 1. NTC 써미스터 조성물
 Table 1. NTC thermistor composition (wt%)

조 성	Mn ₃ O ₄	NiO	Fe ₂ O ₃
NTC-1	46	29	25
NTC-2	49	29	22
NTC-3	52	29	19
NTC-4	55	29	16
NTC-5	46	32	22
NTC-6	52	26	22
NTC-7	55	23	22

2.2 결과 및 고찰

그림 1 (a)(b)는 Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃계에서 Mn₃O₄/Fe₂O₃비 및 소성온도에 따른 비저항 ρ_{25} 및 B-정수 특성으로서 Mn₃O₄/Fe₂O₃비가 클수록 비저항 및 B-정수가 증가함을 볼 수 있다. 또한 소성온도에 따른 비저항 및 B-정수의 특성을 보면 조성에 의한 영향보다는 소성 온도의 증가에 따라 영향이 큼을 알 수 있다. 그림 1

은 NTC-2 조성의 소성 온도에 따른 미세구조 사진으로서 소성온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 볼 수 있으며 1220°C 이상부터는 기공이 적게 나타난다. 미세구조로 보아 1220°C 이상부터는 기공의 분포가 비슷함으로 비저항 및 B-정수의 변화를 기공의 영향으로 보기는 어렵다. 따라서 본 조성의 경우 소성온도 증가에 따른 비저항의 변화를 소성온도에 따른 Mn이온의 원자가 변화에 의한 결정구조의 변화 또는 고저항층이 입계에 존재함으로써 나타난 결과로 예상된다. NTC 써미스타의 전도기구를 설명에 있어서 Mn_3O_4 의 경우 $Mn^{2+}(Mn^{3+}, Mn^{4+})O_4$ 의 스핀넬 구조를 형성하는데 있어서 A site에 위치하는 Mn^{2+} 은 격자간격이 너무 커 호핑할 수 없기 때문에 B site의 양이온만이 전도에 기여하는 것으로 알려져 있다. 원자가 제어형 이온을 가지는 NiO를 첨가하면 $(Ni_x^{2+}Mn_{1-x}^{2+})(Ni_x^{2+}Mn_{y-x}^{4+}Mn_{2-2(y-x)}^{3+})O_4$ 로 예상되는 반응식을 얻을 수 있으며 NiO 증가에 따라 Mn^{2+} 이온이 감소하고 B site에 위치한 Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 간의 이온이 증가하게 되어 호핑 확률이 증가하여 비저항을 감소시키는 것으로 알려져 있다.^[4] B-정수의 경우 활성화 에너지의 함수로서 정스핀넬 구조에서 M^{n+} 이온으로부터 $M^{(n-1)+}$ 이온으로 호핑시 필요한 에너지로서 M^{n+} 은 Mn^{2+} 이온이고 $M^{(n-1)+}$ 은 Mn^{3+} , Mn^{4+} 간의 이온분포에 의한 값으로 비저항이 증가하면 활성화 에너지도 증가하여 B-정수가 소성온도의 증가에 따라 증가하는 것으로 예상된다.

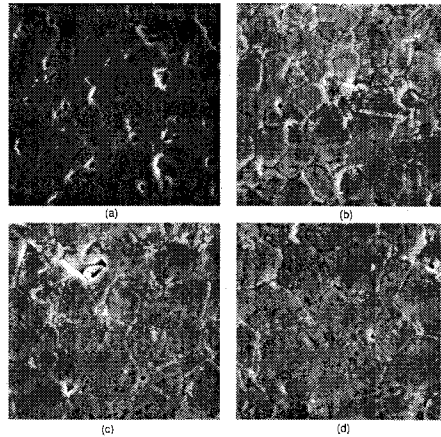
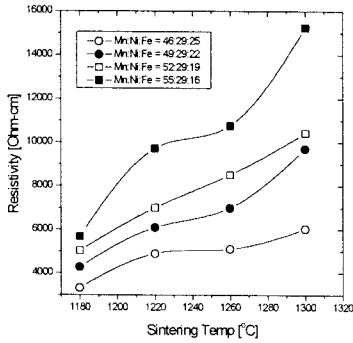
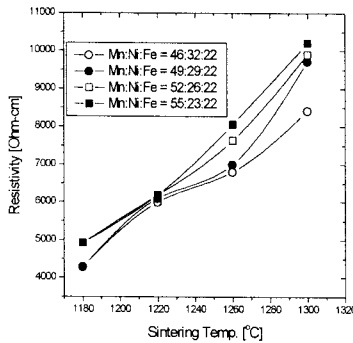


그림 2. NTC-2번 조성의 소성온도에 따른 미세구조 (a)1180°C (b)1220°C (c)1260°C (d)1300°C

그림 3 (a)(b)는 Mn_3O_4 -NiO- Fe_2O_3 계에서 Mn_3O_4 /NiO비 및 소성온도에 따른 비저항 ρ_{25} 및 B-정수특성으로서 Mn_3O_4 /NiO비가 클수록 비저항 및 B-정수가 증가함을 볼 수 있다. 또한 소성온도에 따른 비저항 및 B-정수의 특성을 보면 Mn_3O_4/Fe_2O_3 의 조성과 같이 소성 온도의 증가에 따라 영향이 큼을 알 수 있다.

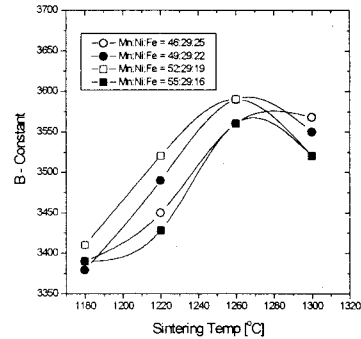


(a)

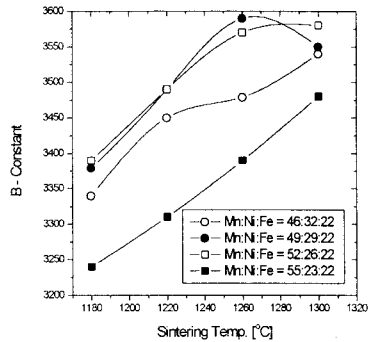


(b)

그림 1. Mn_3O_4/Fe_2O_3 비 및 소성온도에 따른 비저항 ρ_{25} 및 B-정수 (a) 비저항 ρ_{25} (b) B-정수



(a)



(b)

그림 3. Mn_3O_4 /NiO 비 및 소성온도에 따른 비저항 ρ_{25} 및 B-정수 (a) 비저항 ρ_{25} (b) B-정수

3. 결 론

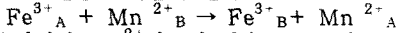
Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃계 세라믹스의 Mn₃O₄/Fe₂O₃ 및 Mn₃O₄/NiO 비 및 소성 온도에 따른 전기적 특성을 검토한 결과 이동통신용 칩 써미스터로서 가능한 조성임을 확인하였다.

- (1) Mn₃O₄/Fe₂O₃비의 증가에 따라 비저항 및 B 정수가 증가하였으며 비저항 및 B-정수는 1220℃에서 4500~10,000 [Ω -cm], 3420~3520을 얻었다.
- (2) Mn₃O₄/NiO비의 증가에 따라 비저항 및 B 정수가 다소 증가함을 볼 수 있었으며 비저항 및 B-정수는 1220℃에서 5500~62,000 [Ω -cm], 3330~3520을 얻었다.
- (3) Mn₃O₄-NiO-Fe₂O₃계 세라믹스에서 Mn₃O₄/Fe₂O₃ 및 Mn₃O₄/NiO의 조성비보다는 소성 온도에 의한 영향이 큼을 알 수 있었다.
- (4) Mn₃O₄/NiO비에 따른 특성에서 경시 변화에 대한 안정성이 Mn₃O₄/Fe₂O₃ 조성비보다는 안정하였으며 저항 변화율은 $\pm 1\%$ 이내의 특성을 얻었다.

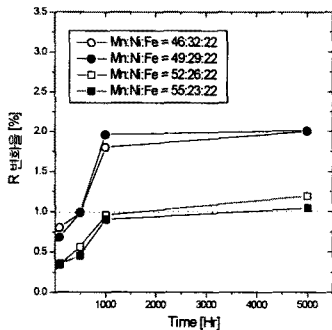
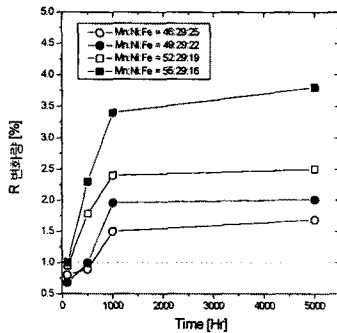
(참 고 문 헌)

- (1) H. Takuoki, K.Takayuki, M.Yoshihiro, "New Thermistor Materials", National Technical Report, 28(6), pp.1123-1134, 1982.
- (2) 윤중락, 이석원, 이현용, "이동통신 부품용 Chip NTC 써미스터의 최근 동향", 한국전기전자재료학회지, 11권 5호, pp. 425-432, 1998
- (3) 윤중락, "적층 칩 NTC 써미스터", 전자부품, 통권151호, pp. 81-87, 2000
- (4) 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
- (5) T.Battault, R.Legros and Rousset, "Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors", J.Mater.Res..Vol.13.No.5, 1998

그림 4(a), (b)는 1220℃에서 소성한 시편의 조성비에 따른 경시변화 결과로서 Mn₃O₄/Fe₂O₃비가 증가함에 따라 5%범위내에서 경시 변화율이 감소함을 볼 수 있으나 Mn/Ni의 경우 Mn/Ni 비가 증가함에 경시 변화율이 2%내에서 증가함을 볼 수 있다. NTC 써미스터에서의 경시 변화는 일반적으로 온도 변화에 의한 이온의 변화에 기인한 것으로 알려져 있지만 그 이외에도 여러 가지 현상이 복합화 된 것으로 알려져 있다. 본 조성과 비슷한 Mn_{3-x}Fe_xO₄ (X = 0 ≤ X ≤ 1.5)의 조성에서 경시변화의 원인으로 T.Battault의 보고⁽⁵⁾에 의하면 스핀넬 구조에서 Fe³⁺ 이온이 사면체에서 팔면체로 이동하고 그 반응은 다음과 같다.



위 반응식에서 Mn²⁺ 이온의 경우 고온에서는 팔면체에 위치하나 열적으로 안정한 사면체로 갈려는 경향이 있으므로 이에 따라 시간이 경과할수록 이온 분포가 달라져 경시 변화가 발생한다고 하였다. 이와 같은 현상은 NTC 써미스터의 전도 기구의 하나인 호핑전도기구 B site의 Mn이온 분포(Mn²⁺, Mn³⁺)에 의해 전도율이 바뀌는 것으로 설명이 가능하다. 본 실험 결과에서도 Mn₃O₄/Fe₂O₃의 경우는 위에서 설명한 결과에 의해 경시 변화율이 큰 것으로 예상되며 Mn₃O₄/NiO의 경우는 Ni이온 B site에 위치하는 이온이 많아서 나타나는 현상으로 생각된다.



(b)

그림 4. Mn₃O₄/F₂O₃ 및 Mn₃O₄/NiO비에 따른 비저항의 경시 변화율

(a) Mn₃O₄/F₂O₃ system

(b) Mn₃O₄/NiO system