

## Mn-Co-Ni 산화물계 NTC 서미스터의 조성에 따른 전기적 특성과 경시변화

권정범 · 정용근\* · 엄우식\* · 송준광\*\* · 유광수<sup>†</sup>

서울시립대학교 재료공학과

\*이노칩테크놀로지

\*\*산업기술시험원 재료평가팀

(2001년 10월 19일 접수; 2001년 11월 28일 승인)<sup>†</sup>

## The Electrical Properties and Aging Effects on the Composition of Mn-Co-Ni NTC Thermistors

Jung Bum Kwon, Yong-Keun Chung\*, Woo-Sik Um\*, Jun-Kwang Song\*\* and Kwang Soo Yoo<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

\*Innochips Technology, Shiheung 429-060, Korea

\*\*Material Testing Team, Korea Testing Laboratory, Seoul 152-848, Korea

(Received October 19, 2001; Accepted November 28, 2001)<sup>†</sup>

### 초 록

상온용 NTC 서미스터로는 주로 Mn-Co-Ni 산화물계가 사용된다. 본 연구에서는 Mn-Co-Ni 산화물계 분말을 이용하여 상온에서 가압성형하여 1250°C에서 3시간 동안 소결한 후, 1000°C에서 3시간 유지하여 소결체를 제작하였다. 다양한 조성으로 제조된 서미스터의 전기적 특성을 평가한 결과, MCN622(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 60 wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20 wt%, NiO 20 wt%)는 가장 낮은 비저항과 상대적으로 높은 B 정수를 나타내었고, MCN721(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 70 wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20 wt%, NiO 10 wt%)는 다른 조성들에 비해 현저히 높은 비저항값을 나타내었다. 또한, 각 조성들의 경시변화는 ±2% 이내로서 비교적 안정한 특성을 나타냈다.

### ABSTRACT

Mn-Co-Ni oxide system has been used as the NTC thermistors for normal temperature applications. Mn-Co-Ni oxide-based thermistors with various compositions were sintered at 1250°C for 3 hours and then maintained at 1000°C for 3 hours. The electrical properties of the thermistors fabricated were measured. In particular the MCN622 composition (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 60 wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20 wt%, NiO 20 wt%) exhibited the lowest resistivity and relatively high B constant. The MCN721 composition (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 70 wt%, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 20 wt%, NiO 10 wt%) showed the higher resistivity than any other compositions. The aging properties of each composition showed comparatively stable characteristics within ±2%.

**Key words :** NTC thermistor, Mn-Co-Ni oxide, Aging properties

### 1. 서 론

NTC 서미스터(Negative Temperature Coefficient Thermistors)는 일반적으로 Mn, Ni, Co, Fe, Cr 등의 천이 금속 산화물을 소결한 반도체로서 온도 상승에 따라 저항이 지수적으로 감소하는 성질을 가지고 있으며 온도계수가 금속에 비하여 10배 이상 높으며 가공이 용이하여 다양한 형상의 소자로서의 적용이 가능하다.<sup>1,2)</sup>

일반적으로 반도체는 온도상승에 따라 전기저항이 감소하지만 그중에서 특히 안정성, 생산성 및 실용적인 저항률, 온도계수를 갖고 있는 서미스터는 다른 반도체와 구별된다. 이

러한 온도에 민감한 반도체현상은 1834년 M. Faraday에 의해 Ag<sub>2</sub>S에서 발견되었다. 그 후 1930년대 후반에 Siemens 사 및 Philips사에 의해 CuO계, UO<sub>2</sub>계의 소자가 항공계기의 온도보상 등에 사용됨에 의해 산화물계 반도체의 실용화가 시작되었다. 1946년 미국의 Bell 연구소에서 Mn, Ni 산화물계의 복합 소결체가 발표되어 서미스터라는 명칭으로 주로 온도 보상용으로 통신기 등에 사용됨에 따라 생산성 및 안정성에 있어서 종래의 제품들이 차츰 사라지게 되었다. 1950년대에 접어들어 Mn, Co, Ni 산화물의 3성분계, 그 후로 Fe, Cu 산화물등을 포함시킨 재료의 발전과 제조기술의 비약적인 향상으로 온도센서로도 주목을 받게 되었다.<sup>3,4)</sup>

현재 NTC 서미스터의 특성을 이용하여 냉장고, 에어컨, 자동차용 전장 부품 등, 온도센서로 사용되는 외에도 최근

<sup>†</sup>Corresponding author : ksyoo@uos.ac.kr

<sup>††</sup>This paper was accepted as an on-site paper at the submitted 2001 fall technical meeting of the Korean Ceramic Society.

에는 온도보상형 수정발진기(TCXO), 또는 RF모듈, 액정 패널의 온도보상회로 등 정보통신기기의 신뢰성 향상을 위해 그 수요가 날로 증가하고 있다.<sup>5,6)</sup> 이러한 추세에 따라서 서미스터의 경우에도 2012, 1608, 1005 등 형태가 규격화 된 칩 부품 형태의 것이 적용되는 것이 일반화 되고 있으며 최근 일부 업체에서는 적층 형 칩 부품도 개발되어 상품화 되어 있다.<sup>6)</sup>

NTC 서미스터는 자기발열을 무시할 수 있는 부하조건에서 주위의 온도에 따라 저항이 감소하는 저항-온도 특성과 주위온도를 일정하게 유지한 상태에서 부하전류를 증가시킬 때 따라 자기발열 및 열 방산에 의해 저항 값이 변화하는 전류-전압 특성을 갖는다. NTC 서미스터의 주 용도는 저항-온도 특성을 이용한 온도 센서용과 회로의 온도 보상용 서미스터가 있으며 전류-전압과 전류-시간 특성을 이용한 돌입전류 제한용 서미스터가 있다.<sup>2,7)</sup> 비저항과 B 정수의 관계에서, 높은 비저항값을 가지는 재료의 경우 높은 B 정수를 가지고 낮은 비저항값을 가지는 재료는 낮은 B 정수를 나타낸다. 이러한 비저항과 B 정수의 특성은 반대의 특성을 요구하는 서미스터 재료 및 부품 개발에 문제가 되는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup>

따라서 본 실험에서는 NTC 서미스터의 실용화를 위하여 범용으로 사용되는 Mn-Co-Ni 산화물계 NTC 서미스터의  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 함량을 20 wt%로 고정시킨 후  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{NiO}$  비에 따른 전기적 특성과 경시변화 그리고 비저항과 B 정수의 관계를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조

본 실험에서는  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , NiO를 출발물질로 하였으며 NTC 서미스터 조성은 Table 1에 나타내었다. 그리고 Fig. 1과 같은 제조 공정으로 시편을 제조하였다.

우선 원료를 각 조성에 맞게 평량한 후 지르코니아 볼, 에틸 알코올과 함께 24시간 볼밀로 분쇄 및 혼합하였고, 이것을 열판 위에서 예비 건조한 후 80°C로 유지되는 오븐에서 24시간 건조하였다. 이렇게 얻은 분말에 3 wt% PVA 수용액을 1 wt% 첨가하였다. 그러한 후 다시 오븐에 2시간

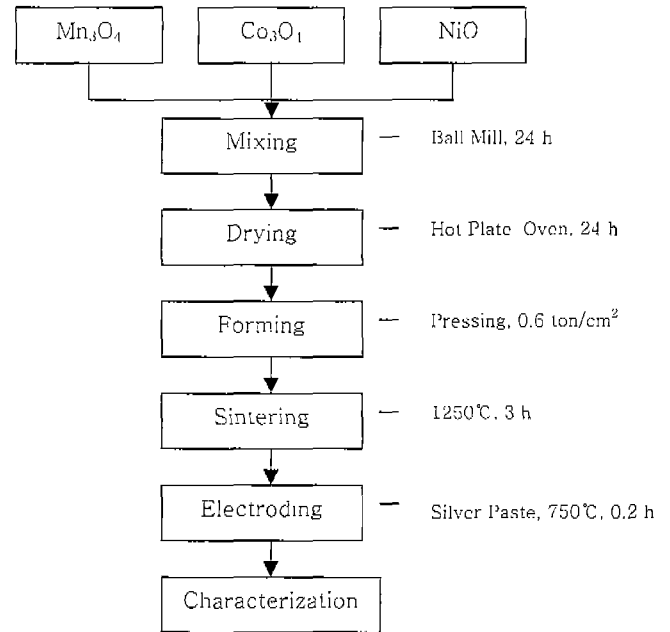


Fig. 1. Schematic diagram of sample preparation process.

건조시킨 후 유발에 분쇄하여 200 mesh 체로 과립한 후 0.6 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였다.

이렇게 얻은 성형체는 승온속도 100°C/h로 1250°C까지 승온하고 3시간 유지시킨 후 냉각속도 400°C/h로 1000°C까지 냉각한 후 다시 3시간 유지시켰다. 그리고 나서 냉각속도 400°C/h로 상온까지 내렸다. 소결체는 일정한 크기로 연마하고 스크린 인쇄하여 Ag paste로 도포한 다음 승온속도 300°C/h로 750°C에서 0.2시간 열처리 하였다.

### 2.2. 특성 측정

각 조성의 상 분석을 확인하기 위해 X-선 회절 분석을 하였다. X-선 회절 분석은 x-ray diffractometer(Rich. Seifert & Co., XRD 3000 PTS)로 Cu K $\alpha$ 선( $\lambda_1=1.542 \text{ \AA}$ )과 Ni 필터를 사용하여 2 $\theta$  값이 10°와 80° 사이에서 조사하였다. 시편 표면의 미세구조 관찰은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고 WDX(Micro-spec, WDX-600)로 성분분석을 하였다.

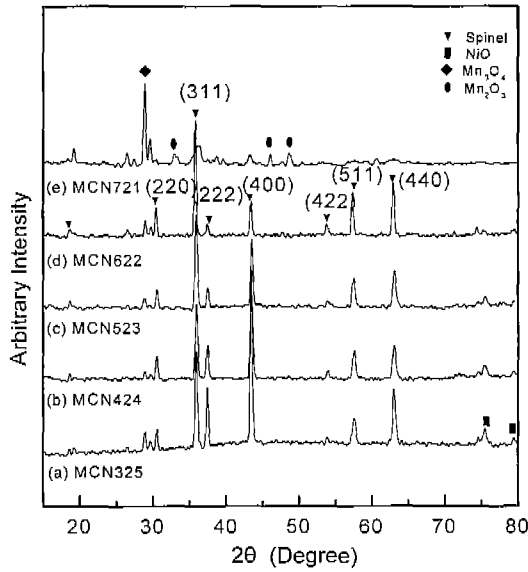
시편의 저항-온도 측정은 Climatic Test Chamber(Votsch Industrietechnik, VC 4018)를 이용하여 0°C, 25°C, 50°C, 85°C, 100°C, 125°C, 150°C에서 multimeter(Keithley 2000 Multimeter)를 가지고 측정하였다. 저항의 변화를 표현하는 B정수는 25°C와 85°C를 기준으로 하여 식(1)로 계산하였다.

$$B = \frac{(\ln R_{25^\circ\text{C}} - \ln R_{85^\circ\text{C}})}{(1/298 - 1/358)} \quad (1)$$

여기서  $R_{25^\circ\text{C}}$ 는 25°C에서의 시편 저항,  $R_{85^\circ\text{C}}$ 는 85°C에서의 시편 저항이다.

Table 1. Chemical Composition of NTC Thermistor Manufactured (wt%)

Material Composition	$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$\text{Co}_3\text{O}_4$	NiO
MCN325	30	20	50
MCN424	40	20	40
MCN523	50	20	30
MCN622	60	20	20
MCN721	70	20	10



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the various compositions sintered at 1250°C for 3 h; (a) MCN325, (b) MCN424, (c) MCN523, and (d) MCN622, (e) MCN721.

전류 제한용으로 사용되는 NTC 서미스터의 경우 전류에 의한 자기발열 특성을 이용한다. 이와 같은 전기적 특성인 전류-전압 곡선은 Keithley 236 Source Measure Unit을 이용하여 측정하였다. 그리고 30일에 걸친 경시변화는

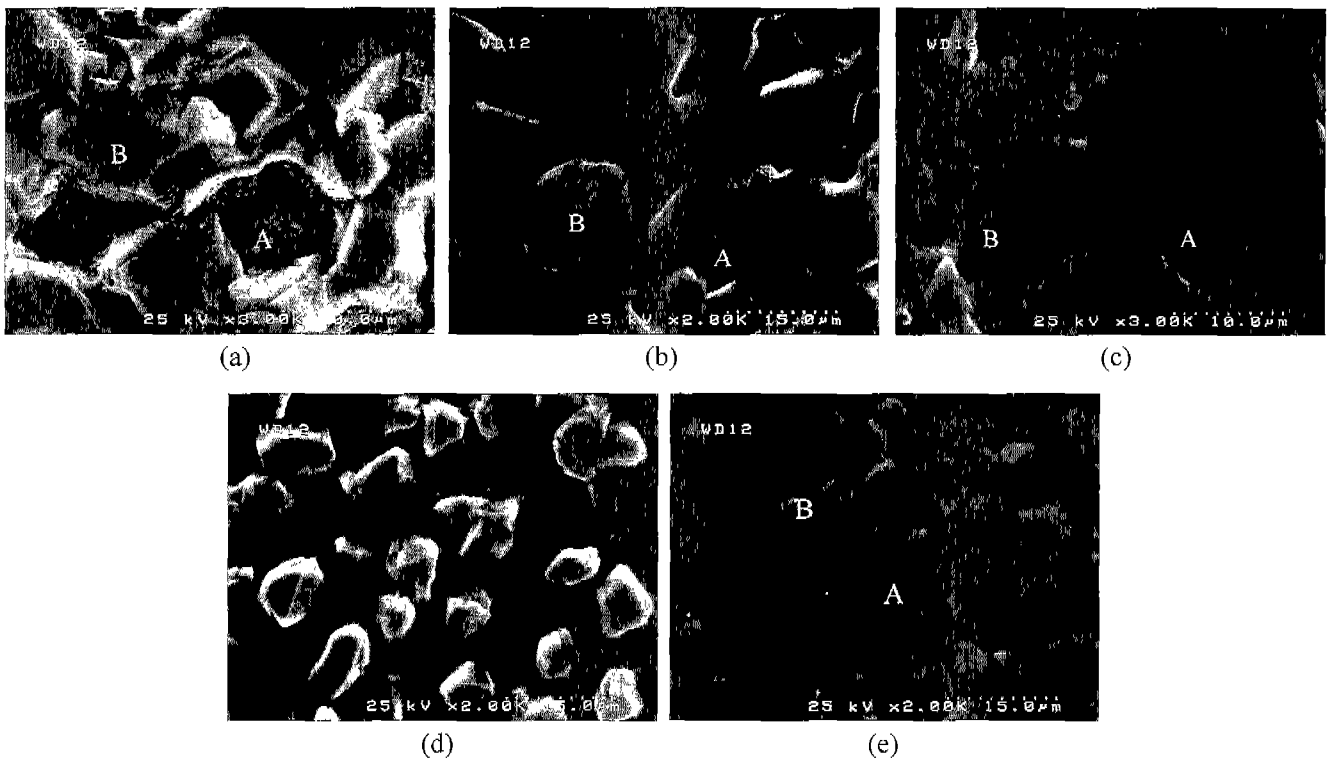
120°C로 유지되는 오븐 속에 넣었다가 측정시간에 맞추어 꺼낸 다음 25°C에서 저항 변화를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 기본 물성 분석

NTC 서미스터 시편의 조성에 따른 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (a)~(d)에는 입방정 스피넬 구조와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO가 함께 공존해 있는 유사한 상들을 보여주었다. 과량의 NiO 첨가에 의해 반응하지 못한 NiO 상들이 나타났지만 첨가량을 줄일수록 NiO 피크는 감소하다가 (e)에서는 NiO가 완전히 사라졌다. (e)에서는 입방정 스피넬 구조의 피크가 제대로 나타나지 않았고 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 피크가 강해진 걸로 보아서, 입방정 스피넬상이 제대로 형성되지 않았고 반응하지 못한 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 남았다. 그리고 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 새로 생성되었다.

SEM을 이용한 미세구조 관찰 결과를 Fig. 3에 나타내었다. (a)~(e)에서 단일상의 스피넬로 이루어진 것이 아니라 여러상이 섞여 있는 것을 보여주고 있다. WDX에 의한 성분 분석 결과, (a)와 (b)의 B는 A보다 Ni-rich한 입방정 스피넬상이었다. (c)의 A와 B는 모두 Co-rich 입방정 스피넬상이지만 Ni양은 A가 B보다 많았으며 기공들이 다량으로 존재하였다. (d)에서는 A와 B 모두 Ni-rich 입방정 스피넬상이지만 B가 A보다 더 많은 양의 Ni를 포함하고 있었다.



**Fig. 3.** SEM images of (a) MCN325, (b) MCN424, (c) MCN523, (d) MCN622 and (e) MCN721 sintered at 1250°C for 3 h.

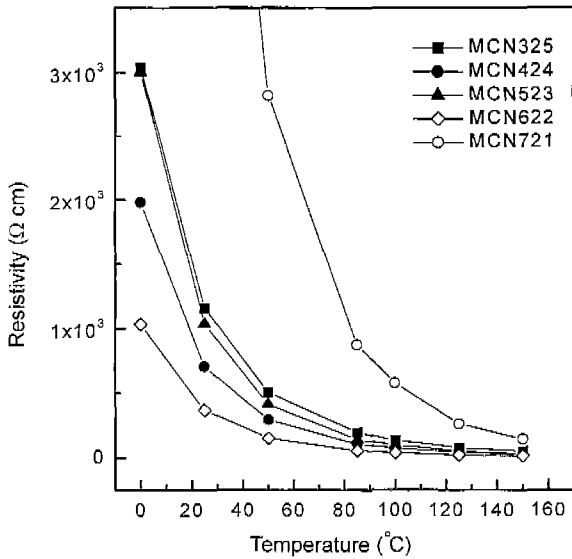


Fig. 4. Resistivity of NTC thermistor samples sintered at 1250°C for 3 h as a function of temperature.

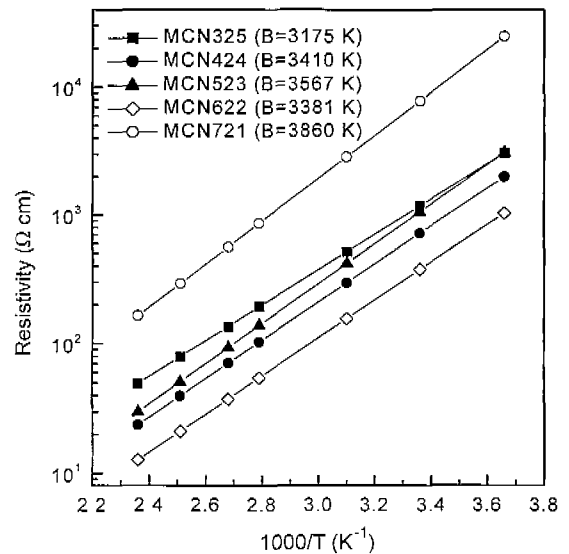


Fig. 5. Resistivity of NTC thermistor samples sintered at 1250°C for 3 h as a function of temperature.

(e)는 성분분석 결과, A와 B는 동일한 조성이었으며 다른 조성들에 비해 입자 크기가 작았다.

3.2. 전기적 특성

1250°C에서 소결한 NTC 서미스터 시편의 온도에 따른 비저항의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가할수록 비저항이 큰 폭으로 감소하다가 80°C 이상에서는 완만하게 감소함을 알 수 있다.

NTC 서미스터의 전기 전도기구는 비화학양론적인 결정구조, 희석의 원리에 의해 얻어진 결정 그리고 원자가 제어형 반도체 결정의 3가지 전도기구가 알려져 있지만 실제로는 이들이 조합된 것으로 알려져 있다. Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 경우 Mn<sup>2+</sup> [Mn<sup>3+</sup>Mn<sup>3+</sup>]O<sub>4</sub>의 스피넬을 형성하는데 팔면체 자리를 선호하는 Ni<sup>2+</sup>가 팔면체 자리에 있는 Mn<sup>3+</sup>를 치환함으로써 전기적 중성을 유지하기 위해 Mn<sup>3+</sup> 이온이 Mn<sup>4+</sup>로 변화한다. 이로 인하여 팔면체 자리의 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>간의 전자의 hopping에 의해 전기 전도도가 나타난다. Ni<sup>2+</sup>의 증가에 의해 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>간의 전자의 hopping 확률이 증가하고 저항이 감소하게 된다.<sup>2)</sup>

본 조성에서는 MCN325는 NiO 양이 가장 많이 첨가되었지만 비저항이 높게 나타난 이유는 X선 회절분석 결과 NiO 석출물이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. MCN424에서는 점차 NiO 석출량이 적어지면서 비저항이 낮아졌지만 MCN523에서는 Co-rich 입방정 스피넬상으로 Co<sup>2+</sup>가 Mn<sup>2+</sup> 사면체자리를 치환함으로써 희석의 원리로 Mn<sup>3+</sup>와 Mn<sup>4+</sup>간의 전자의 hopping 확률이 감소하여 비저항이 증가하였다. 또한, 입자들 사이에 다량의 기공을 포함하고 있어서 비저항이 높아졌다. MCN622는 NiO의 석출량도 미량이

고 안정된 입방정 스피넬상을 이루고 있기 때문에 가장 낮은 비저항을 나타냈다. MCN721에서 비저항이 가장 높게 나타난 이유는 입방정 스피넬상을 제대로 형성하지 못했고 입자 크기도 작기 때문이다.

NTC 서미스터 시편의 온도의 역수에 대한 비저항을 지수함수의 관계로 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가 할수록 비저항이 지수함수적으로 감소하며 양호한 직선성을 나타내는 전형적인 NTC 서미스터의 온도 특성을 보여준다. 각 조성들의 비저항은 MCN325는 1158 Ωcm, MCN424은 706 Ωcm,

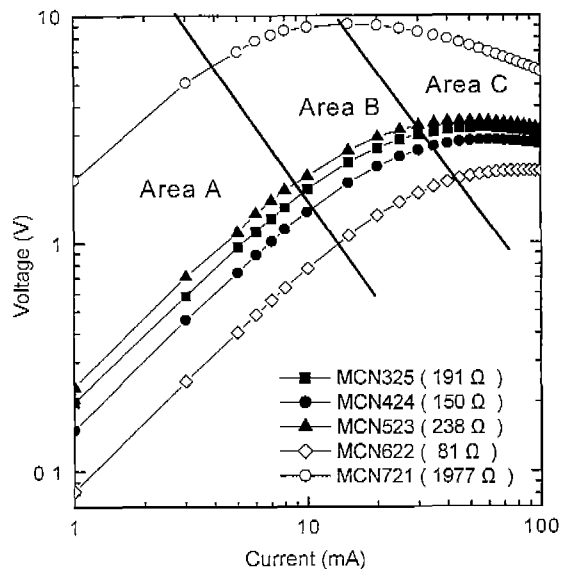


Fig. 6. Current-voltage curves of NTC thermistor samples sintered at 1250°C for 3 h at various resistance values.

MCN523은 1036 Ωcm, MCN622은 367 Ωcm 그리고 MCN 721은 7640 Ωcm이다. MCN721은 B 정수가 3860 K로 가장 크지만 비저항도 25°C에서 7640 Ωcm로 가장 크다. 반면 MCN622는 B 정수가 3381 K로 MCN721 보다는 작지만 다른 조성들과는 유사한 값을 가지고 있고 비저항이 367 Ωcm로 가장 낮다. 따라서 낮은 비저항과 상대적으로 높은 B 정수가 요구되는 NTC 서미스터의 용도로 사용될 수 있으리라 사료된다.

자기발열영역을 이용하는 전류제한용 NTC 서미스터에 대한 전류-전압 특성 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 서미스터에 흐르는 전류가 작아 자기발열을 무시할 수 있는 A 영역에서는 서미스터의 저항이 일정하여 오옴의 법칙에 따르지만 서미스터에 흐르는 전류가 증가하여 자기발열영역인 B 영역에 속하게 되면 서미스터에서 발생하는 Joule열이 주변으로 전달되고 어떤 온도에서 평형상태에 도달한 후 서미스터의 저항이 감소한다. 전류를 더욱 증가시키면 서미스터의 자체 발열량과 방열량의 균형점을 이루는 영역을 지나 저항은 급격히 감소하게 되고 시편의 자체 발열에 의하여 파괴가 일어날 수 있는 C 영역에 도달하게 된다.<sup>2,3)</sup> MCN622은 저항이 가장 작은 81 Ω이고 A 영역이 가장 크다. 반면 MCN 721은 저항이 가장 큰 1977 Ω이고 A 영역이 작은 것으로 보아 자체발열이 큰 것으로 보여진다.

3.3. 경시변화

120°C에서 에이징한 NTC 서미스터의 시편을 시간 경과

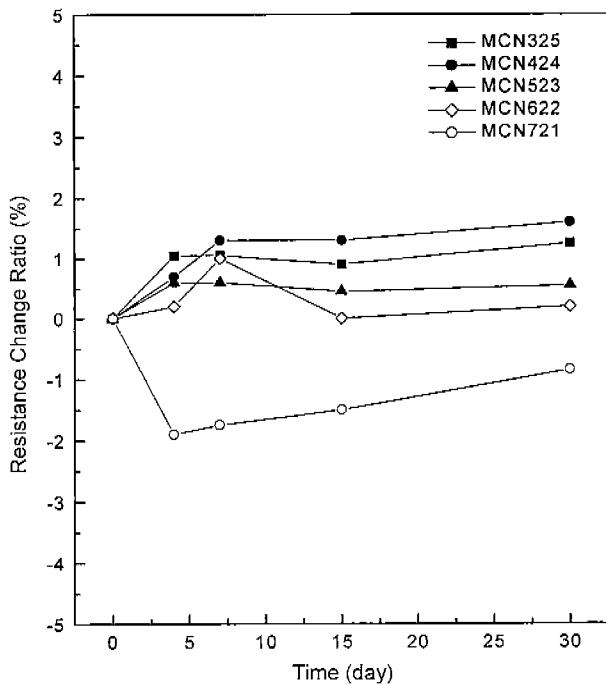


Fig. 7. Aging properties of NTC thermistor samples sintered at 1250°C for 3 h.

에 따른 저항의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 NTC 서미스터는 시간의 경과에 따라 Mn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> 이온이동이 스피넬 구조의 팔면체 자리에서 사면체 자리로 이동하거나 세라믹소결체와 전극계면에서의 영향으로 저항이 증가되는 것으로 알려져 있다.<sup>2,9)</sup> 본 실험에서 사용된 조성의 경우 시간에 따른 경시변화가 ±2% 이내로써 일반적으로 사용되는 서미스터(±10% 이내) 보다 양호하였다. 다른 조성과는 달리 MCN721은 시간의 경과에 따라 저항이 감소하다가 증가하는 경향을 보였다.

4. 결 론

이상의 연구결과에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MCN721 조성의 서미스터는 다른 조성들에 비해 비저항이 현저히 높게 나타났는데, 이는 입방정 스피넬상을 제대로 형성하지 못했기 때문이다.
2. 본 실험에서 제조된 조성들은 B 정수가 3000 K-5000 K 인 일반적인 NTC 서미스터에서 요구되는 값을 만족하였다. 특히 MCN622는 비저항이 25°C에서 368.6 Ωcm, B 정수가 3381 K로써 낮은 비저항과 상대적으로 높은 B 정수를 요구하는 제품에 유용하게 사용될 수 있다고 사료된다.
3. NTC 서미스터의 전류-전압 특성에서 저항이 증가할수록 자기발열이 커져 A 영역이 감소함을 알 수 있다.
4. 본 실험에서 사용된 조성들의 경시 변화는 ±2% 이내 로써, 제품화했을 때 경시 변화에 의한 커다란 영향은 없을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 중소기업청 산학연컨소시엄 공동기술개발사업 지원으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Takuoki, K. Takayuki and M. Yoshihiro, "New Thermistor Materials," *National Technical Report*, 1123-1134 (1982).
2. J-R. Yoon, J-G. Kim, J-Y. Kwon, H-Y. Lee and S-W. Kee, "Electrical Properties as the Ratio of ZnO/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> of NTC Thermistor with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO-CuO-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-ZnO System for Inrush Current Limited," *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **13**(6), 472-477 (2000).
3. K. Uh, C. S. Kim and S. M. Shin, "Properties and Applications of NTC Thermistor," *J. Electronic Engineering Soc.*, **21**(8), 19-29 (1994).
4. Y-W. Oh, J-S. Heo, H-S. Kim and S-G. Lee, "Properties of Spinel Ferrites for NTC Thermistor," *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **11**(7), 546-551 (1998).
5. K-C. Chang, Y-S. Han, K-S. Yang, C-K. Lee and H-K. Kim, "A Study on the Aging of Cu<sub>x</sub>Ni<sub>2/3</sub>Mn<sub>(7/3-x)</sub>O<sub>4</sub> Thermistors

- Synthesized by Solid State Reaction," *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **12**(12), 1152-1163 (1999).
6. K-C. Chang, Y-S. Han, K-S. Yang, C-K. Lee and H-G. Kim, "A Study of Interface Reaction and Co-firing Characteristics Between Mn-spinel and Fe-spinels," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(10), 994-1000 (2000).
  7. A. Rousset, R. Legros and A. Lagrange, "Recent Progress in the Fabrication of Ceramics Negative Temperature Coefficient Thermistors," *J. European Ceram. Soc.*, **13**, 185-195 (1994).
  8. J-R. Yoon, S-W. Kee and H-Y. Lee, "Recent Research Trend of Chip NTC Thermistors for Mobile Communication Component Applications," *J. Kor. Inst. E & E Mat. Eng.*, **11**(5), 425-432 (1998).
  9. S. Fritsch, H. Sarrias and A. Rousset, "Correlaion between the Structure, the Microstructure and the Electrical Properties of Nickel Manganite Negative Temperature Coefficient (NTC) Thermistors," *Solid State Ionics*, **109**, 229-237 (1998).