

반도성 PTC 서미스터의 원격외선 방사특성에 미치는 MnO의 영향

○ 송민중* 조현섭* 장성환** 박준비** 김승익*** 이준웅****

*원광 대학교 대학원 **원광 대학교 전기과 교수 ***광운 대학교 대학원 ****광운 대학교 전기과 교수

The Influence of MnO doped on the Radiation Properties of Far-Infrared
In Semiconduction PTC Thermistor.

†M. J. Song*, H. S. Cho*, S. H. Jang**, C. B. Park**, C. H. Kim***, J. U. Lee****

*.***. Dept. of Electrical Eng. Won Kwang University.

.*. Dept. of Electrical Eng. Kwang Woon University.

(ABSTRACT)

In this paper, the radiation properties of a far-infrared using a PTC thermistor, the BaTiO₃ + 1.67mol% Al₂O₃ + 3.75mol% SiO₂ + 1.25mol% TiO₂ (1/3 Al₂O₃ + xSiO₂ + (1-x) TiO₂; total x: 6.67mol%) ceramics, in order to progress the grade resistivity characteristics, by adding an ethanol solution of Mn(NO₃)₂·6H₂O was investigated.

The ceramics was fabricated by wet-mill method.

The sintering temperature read 1300 - 1350[°C] and the holding time was 3 hours.

The quantity of Sb₂O₃ and Al₂O₃ for an activation of the far-infrared radiation in ceramics was doped.

In sintering, R - T property was measured by varying the grade temperature. The anatase-lighting apparatus and microstructures by using XRD and SEM were observed.

Sb₂O₃ oxides additive, affected the semiconducting and emissivity and MnO was devoted an increase of resistivity.

The specimen which only Sb₂O₃ is added to was high appeared far-infrared emissivity and MnO was not affected the far-infrared radiation.

The ceramics shows that it is effective in the structure of the human bodies as organic bodies and can be applied as electron device.

이러한 遠赤外線 에너지의 이용은 1930년 美國의 포드 (ford)社가 자동차 塗裝을 乾燥한 것에 이용한 것이 始初이고 본격적인 연구는 1979년 이후 機能材料의 필요성이 大顯되면서 부터이다. (6)

현재 遠赤外線 (Far - Infrared) 은 食品, 家電 등의 에너지 이용분야와 超傳導 세라믹을 이용한 遠赤外線 센서와 같은 通信分野에서 많은 연구를 하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹을 製造하기 위한 合成으로 BaCO₃, TiO₂를 主原料로 하여, 半導體를 위한 도판트로서 Sb₂O₃를 택하였으며, 不純物의 效果的인 粒界內의 液相 固溶을 위한 添加物로서 A S T 몰 mol%로 稱量하였다. PTC 서미스터는 組成비의 변화에 따라 電氣의 特性이 敏感하게 변화하는 반도체이므로 MnO 添加를 위한 가장 안정된 比抵抗을 나타내는 基本 組成式에 Sb₂O₃와 不純物 添加劑 MnO를 mol%로 添加한 후, 燒結時 溫度 勾配를 변화시키면서 R - T 特性을 測定하고, XRD와 SEM을 사용하여 續物 照明 析明과 微細構造를 觀察하였으며, 遠赤외선을 照射하여 PTC 서미스터에서 遠赤外線 放射特性을 考察하였다. 有機體로서 人體에 有效함과 電子 素子로 利用하는데 그 목적이 있다.

II. 實驗方法

I - 1. 試片의 製作

PTC 서미스터는 組成비와 燒結條件에 따라 그 전기적 특성이 민감하게 변화하는 세라믹 半導體로 基本素材는 BaCO₃와 TiO₂를 주성분으로 한 BaTiO₃ (일반식 A²⁺ B⁴⁺ O₃²⁻)에 粒界內의 液相析出을 위하여 A S T(1/3 Al₂O₃ + x SiO₂ + (1 - x) TiO₂; total mol x : 6.67)가 사용되었으며, 遠赤外線 放射를 活性化하기 위하여 Sb₂O₃와 Al₂O₃를 첨가하였고 또한 PTC 抵抗 勾配 特性을 향상시키기 위하여 MnO를 선정하여 이의 量을 변화시켰다.

PTC 서미스터를 제조하는데, 특히 역성터 添加劑로서 Mn(NO₃)₂·6H₂O의 에탄올 용액을 添加시켜 약 400[°C]에서 Mn(NO₃)₂을 MnO로 분해시켰다. 試片別 組成비와 사용된 원료를 각각 표(1)과 표(2)에 나타내었다.

표 1. 各 試片 組成비

Table 1. Compositions of Specimen

Type	Composition (mol%)						
基本式	BaCo	TiO	Al ₂ O	SiO ₂	TiO ₂	Sb ₂ O ₃	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
A1	1.00,	1.00	1.67,	3.75,	1.25,	0.15,	
A2	1.00,	1.00	1.67,	3.75,	1.25,	0.15	
B1	1.00,	1.00	1.67,	3.75,	1.25,	0.15,	0.007
B2	1.00,	1.00	1.67,	3.75,	1.25,	0.15,	0.007

I. 序 論

1950년대 초에 BaTiO₃에 A S T (Al₂O₃, SiO₂, 그리고 TiO₂)를 添加시키면 電氣抵抗은 溫度上昇에 따라 급격히 증가하는 P.T.C.R (positive temperature coefficient of resistor) 특성이 나타남을 觀察하였다. (1)

이러한 添加物의 影響에 의한 溫度 - 抵抗特性은 Sauer, 등에 의하여 연구되었으며, (1,2) Heywang은 粒界內의 格子 缺陷이나 不純物에 의한 表面捕獲 (trap) 準位를 고려하여 이것에 의해 生成된 電位障壁과 BaTiO₃의 強誘電性을 組合하여 抵抗異常 발생기구를 설명하였다. (3) 이 PTC 서미스터는 溫度 스위칭素子, 溫度調節器 및 過電流 保護器 등에 광범위하게 응용되고 있으며, 지금까지는 이런 분야에 중점을 두고 연구 개발되어 왔다.

赤外線에 관한 연구에 대하여 1800년 F.W. Herschel이 赤外線에 관한 연구를 수행하던중 長波長에 溫熱效果인 遠赤외선을 발견하였으며, (4) 이 연구를 거듭하여 오늘날 이에 관한 연구의 기초를 構築하였다. (5)

遠赤外線은 相對物體에 投射되어 放射, 透過 그리고 吸收의 성질을 갖으며, 이는 상대물체에 따라서 각각 다르므로 방사에너지의 波長分布는 중요한 要素가 된다.

표 2. PTC 세미스터의 製造用 原料
Table 2. Raw materials for PTC Thermistor

Raw materials	Purity	Molecular Weight	Major Impurities
BaCO ₃	Guaranteed Reagent	197.34	Cl, NO ₃ , Pb, Fe, S
TiO ₂ (anatase)	Guaranteed Reagent	79.88	
Al ₂ O ₃	Guaranteed Reagent	101.94	Cl, SO ₄ , Pb, Fe
SiO ₂	Extra pure	60.08	Cl, SO ₄ , Pb, Fe
Sb ₂ O ₃	Guaranteed Reagent	291.5	
Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	Extra pure	178.95	Cl, SO ₄ , Pb, Zn, Fe

위의 표(2)와 같은 비률로 稱量한 試料은 試料 : 아세톤 : 물의 重量比를 2 : 3 : 4 로 하여 濕式法에 의해 분말 (Han Kuk Eng., 80 rpm) 로 12 시간 混合한 후, 손으로 2 시간동안 再 混合하였다.

混合粉碎가 끝난 원료는 乾燥用 오븐 (Seoul Scientific Co.) 속에 넣고, 원료들의 比重差에 의한 不均一性和 臨界點 溫度등을 고려하여 150 [°C] 이상에서 24시간 동안 건조하였다.

乾燥한 이 粉末을 물은 鹽酸으로 洗滌한 高純度의 알루미나 유봉 (Aldrich, 650 - 6)에서 3시간 분쇄한 후, 純度 99.99 [%]인 1차열처리용 알루미나 도가니에 넣고 電氣爐 (Ah - Jeon Industrial Co. : Max. tem. 1700 [°C], 15 [KW])에서 固相反應 領域과 밀접한 관련이 있는 相變化, 微細構造 및 燒結密度의 영향등을 고려하여 組成的으로 均一한 세라믹을 얻을 수 있는 1100 [°C] 온도에서 1시간 동안 하소시켰다. 하소된 분말은 결정립의 크기, 형태, 및 결정립의 분포에 크게 영향을 미치므로 미세구조를 제어하기 위해서는 이 粒子들의 初期 粉末 制御가 필요하다. 그러므로 알루미나 유봉에 넣고 재 분쇄시킨 후, 325 메쉬 (mesh, 44[μm])로 체가름한 입자만을 선별하여 取하였다.

이 분말을 成形하기 위하여 3[wtx]인 P V A를 Moulder에 넣어, 1,000 [kg / cm²]의 압력을 가하여 직경 27 [mm], 두께 2.5 [mm] 정도의 벌크(Bulk) 시편을 만들었다.

성형된 시편은 2 차 열처리용 알루미나 도가니에 지르코니아 분말과 함께 넣고 酸化性 분위기에서 탁만(Tamman) 온도와 融點(Melting Point)의 중간 정도의 온도인 1300 - 1450 [°C] 까지 변화시키면서 燒結하였다. 이 소결 온도에서는 粒子의 擴散에 의한 緻密化에 의해 결정 위치의 성장과 더불어 시편이 半導體化가 된다. 이때의 온도상승 곡선은 그림(1)에 표시한 바와 같다.

소결된 시편은 엷은 녹색(light green color)을 띠었으며 2차 열처리가 끝난 시편의 수축율은 약 10[%] 정도 되었다.

鑲磨된 試片을 超音波 洗滌器(Sea-Han Ultrasonic Co. SH-800)로 약 30분간 세척한 후, 遠赤外線放射 測定器(Japan Spectroscopie Co. LTD. J-0068)로 波長 2.5 - 25[μm] 범위에서 원격외선 방사특성을 측정하기 위하여 이 시편을 다시 두께 1.0[mm]까지 再 鑲磨하고, 초음파 세척기로 세척한 다음, 시편의 양면에 인듐(Indum)과 실버 페스트(silver - paste)를 사용하여 전극이 오용성 저항이 되게 한 후, R - T 특성을 측정하였고, 또한 전자주사현미경으로 미세구조를 관찰한 후, X - 선 회절분석으로 결정구조를 관찰하였다.

그림(2)은 시편 제조 과정을 나타낸 흐름도 (flow chart)이다.

II - 2. 試片의 測定

(1) SEM 및 XRD 測定

電子走査 顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM Jeon Co., Japan, Model: M.JSM-35CF)으로 그 倍率을 3000倍로 하여 시편의 破斷面을 관찰하였으며 또한, 物質의 結晶構造의 決定과 結晶의 形成을 확인하고 單位細胞(unit cell)의 크기를 구하기 위하여 X - 線 回折 分析(X - Ray Diffraction : XRD)을 하였다. 이때 Ni filter를 통과한 CuKα선을 사용하는 X - 線 回折裝置(D-Max3, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 이때의 조건은 2θ의 값을 20 - 80° 까지 走査하여 회절 分析圖에 나타난 피크(Peak)를 定石分析方法인 J C P D S (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드와 비교하여 생성된 結晶狀을 확인 하였다.

(2) PTC의 測定

抵抗率 ρ는,

$$\rho = R \cdot S / d \quad [\Omega \cdot \text{cm}]$$

R = 벌크의 저항 [Ω]

S = 試片의 斷面積 [cm²]

d = 시편의 두께 [cm]

로 주어지므로 온도의 변화에 따른 抵抗率 ρ의 測定을 위하여 試片은 密閉된 恒溫 욕조 안에 넣고 電壓降下法에 의한 回路를 構成하여, 주물열에 의해 시편에 직접적으로 가열되지 않게하고 시편의 周圍溫度를 조절하는 間接加熱方式을 사용하였다. 熱傳帶에 시편을 가까이하여 誤差가 最小가 되도록 하였으며 온도를 변화시키면서, 그 온도에서의 전압과 전류를 測定하였다.

(3) IR 測定

熱形 赤外線 檢出器는 光子形보다 시간에 대한 應答이 느리고 感度는 精밀하지 않으나 廣範圍한 波長에 걸쳐서 應答을 얻을 수 있으므로 본 실험에서는 熱形 檢出器가 사용되었다. 사용된 赤外線檢出器는 Japan Spectroscopie Co. LTD, J 0068 이었으며, 이때의 條件은,

Slit : H 測定 溫度 : 300 [°C]

波長 範圍 : 2.5 - 25 [μm]이었다.

III. 實驗結果 및 檢討

III - 1. 微細構造와 X - ray 回折分析

세라믹 燒結體의 物理的, 電氣的 特性들은 대체로 初期 粒子의 특성에 큰 영향을 받게되며, 초기입자의 質을 결정하는 요소로는 化學的要素(組成, 純度, 均質性)와 幾何學的要素(粒徑, 粒度分布, 形象)등이 있다. 입자의 직경이 작게 되면 非表面의 이 증가하기 때문에 표면에너지가 증가하여 燒結溫度의 低下 및 燒結의 特性上을 改善할 수 있다.(7)

電子走査 顯微鏡으로 찍은 시편의 미세구조는 그림(3)-(A), (B), (C), (D)이다.

그림(3)-(A)가 (B)보다 조성적으로 構造가 緻密하고 結晶粒(grain)이 비교적 적으나, (B)는 粒內氣孔(pore within grain)이 많음을 알 수 있다. (C)가 (D)보다 構造가 組成的으로 더욱 緻密해지면서 結晶이 成長하고 있음을 알 수 있었다. 이는 融點이 낮은 MnO가 소결과정중 液相의 狀態로 입계부에 존재하며, 流動하면서 입계내에 존재하는 氣孔들을 3重 結晶粒 結合(3-grain Junction)部로 이동시켜 構造를 緻密化 시키면서 결정립 성장에 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

Sb₂O₃에 MnO를 도핑한 시편이 결정립의 크기가 微細하면서도 비교적 좁은 粒度分布의 특징을 갖는 것은 表面 活性化(surface activity)가 높아서 조성적으로 매우 치밀하면서도 均質한 소결체를 얻을 수 있었다.

X-선 회절분석결과는 그림(4)-(A), (b), (C), (D)이다.

각 回折의 面指數(h, k, l)는 X - 線 分析결과로부터 얻은 回折角(θ)과 面角距離(d)를 이용하여 계산했으며(8), 모든 結晶構造가 立方晶 페로브스카이트(cubic perovskite)

構造를 가졌음을 나타내고 있다.

그림(4)-(A) 시편의格子常數 값은 (B)보다 비교적 감소하였으며, (D)보다 (C)에서 격자상수 값이 더 감소하는 경향을 보이고 있다.

그림(4)-(A), (B)보다 (C), (D)에서 격자상수값이 비교적 감소하였으며, (C)가 가장낮은 격자상수를 나타내었다. 이것은 MnO를 도유핑하여 1350[°C]에서 燒結함에 따라 飽和를 나타내고 있는 것으로 생각되며, SEM 관찰에서 結晶粒 크기의 변화 및 BaTiO₃의 結晶構造가 Perovskite 形 構造를 가지고 있으므로 J C P D S 카드와 比較하여 잘 일치하고 있음이 나타났다.

Ⅱ-2. 抵抗-溫度特性

組成比와 燒結條件이 서로 다른 A1, A2, B1, B2의 저항-온도 특성 곡선은 그림(5)와 같다. 그림에서 (A)와 (B)는 半導體化와 遠赤外線 放射를 위해 선정된 (V)族 酸化物 Sb₂O₃를 첨가하고 소결조건에 변화를 준 것이다.

소결조건이 서로 다른 시편 A1의 抵抗率은 유리溫度 [120°C] 이하에서 1.3×10¹² [Ω·cm]의 비교적 낮은 저항값으로서 半導體化 되었고, 유리온도 이상에서의 저항율은 10⁷ [Ω·cm]으로 絶緣性을 보였다.

시편 A2의 저항율은 유리온도 이하에서 1.2×10¹² [Ω·cm] ~ 1.3×10¹² [Ω·cm]의 비교적 낮은 저항값의 半導體性을 갖고, 유리온도 이상에서는 1.1×10⁷ [Ω·cm]의 피이크값을 보이거나 온도가 증가함에 따라 급속히 감소하는 현상을 보였다. 한편, 固相反應이 일어나는 온도(800[°C])에서 유지시간을 충분히 유지시켜준 시편 A1은 同一 添加劑로서 급속한 溫度勾配를 준 A2에 비하여 안정된 PTC 특성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

그림(5)에 (C)와 (D)는 半導體化와 遠赤外線 放射를 위해 Sb₂O₃를 첨가하고 또 다시 PTC 特性의 양상을 위하여 (VIB)族 酸化物인 MnO를 선정하여 일정량을 첨가하고 소결조건에 변화를 준 경우이다.

이와 같이 소결조건이 서로 다른 시편 B1, B2의 저항율은 소결조건에 따라 변화하며 저항율이 유리온도 이하에서는 1.1×10¹² [Ω·cm]으로서 半導體化 되었고, 유리온도 이상의 180[°C]부근에서부터 저항율은 1.1×10⁸ [Ω·cm]로 絶緣性을 보였다.

즉, PTC 특성의 양상을 위해서 金屬酸化物 MnO를 첨가한 시편 B1, B2는 MnO를 첨가하지 않는 시편 A1, A2와 비교해서 유리점 이상에서의 저항값이 9×10⁷ [Ω·cm] 정도의 높은 값과, 높은 溫度勾配를 보이므로써 저항율이 향상됨을 알 수 있었다.

이상에서 알 수 있는 바와 같이 半導體化를 위한 添加劑 Sb₂O₃의 영향은 한정하며 實驗적으로 약 0.157 [mol%]의 添加量에서 그 특성이 뚜렷하였다. 한편 PTC 특성의 증진을 위한 억제제 첨가제인 MnO의 영향 또한 한정하며, 이는 실험적으로 약 0.007 [mol%]의 첨가량에서 저항율과 온도구배가 최치함을 알 수 있었다.

또한 MnO를 도유핑한 시편이 조성적으로 더 치밀하며 격자상수값이 급격히 낮으므로 저항-온도특성이 비교적 낮은 저항값과 높은 온도구배를 보임으로써 반도체화가 향상됨을 알 수 있었다.

Ⅲ-3. 遠赤外線 放射特性

다음 그림(6)은 熱形 赤外線 檢出器를 사용하여 측정된 시편의 分光 放射率 스펙트럼이다.

그림(6)-(A), (B)에서 원적외선 分光放射率은 波長 全範圍에서 (A)가 약간 높게 나타났으며, 그림(6)-(C), (D)는 (C)가 (D)보다 放射率이 높게 나타났다.

또한, 1350[°C]에서 溫度勾配를 100° C/hr와 1300[°C]에 300° C/hr로 소결한 원적외선 放射率은 온도구배를 한칸 하한 (A)와 (B)가 높게 나타남을 알 수 있었다.

周波數 2.5 - 6.6[μm]附近에서 불안정한 노이즈가 발생하였으며, Sb₂O₃에 MnO를 도유핑한 것 보다 Sb₂O₃만 添加한

試片이 방사율을 높게 나타냈는데 이는 MnO와는 無關하며 원적외선 방사 燒結體에서 Al₂O₃와 Sb₂O₃에 影響을 받아 방사율이 높게 나타남을 알 수 있다.

원적외선은 C I E 분류에 따르면 5 - 10 [μm]을 갖는 電波로서 波長 5 [μm]에서 각 시편의 방사율을 비교해 보면 시편 (A)가 0.8로써 가장 높고, 파장 10 [μm]부근에서 방사율 또한 시편 (A)가 0.9로써 가장 높게 나타났다. 그림(6)에서 알 수 있는 바와같이 4개의시편 모두 방사율이 0.85 이상 높게 나타남을 알 수 있다.

IV. 雜考 附論

遠赤外線을 放射하는 無接點 스위칭 抵抗 發熱體 素子の 試片을 添加劑와 燒結 條件을 변화시켜 제조하고, 그 微細構造, 抵抗-溫度 特性과 遠赤外線 放射 特性을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 酸化物 添加劑 Sb₂O₃는 半導體化에, MnO₂는 저항을 증가에 기여함을 확인 하였다.

(2) 소결온도 1350[°C] 및 소결시간을 증가할수록 PTC 특성이 향상되었으며, 높은 원적외선 방사율을 나타내었다.

(3) PTC 세라믹 저항 발열체 소자는 파장 0.5 [μm] 이상의 長波長 側에서 放射率 0.8이상의 높은 원적외선을 방사하며, 이는 첨가물 Al₂O₃, Sb₂O₃등에 기인한 것이다.

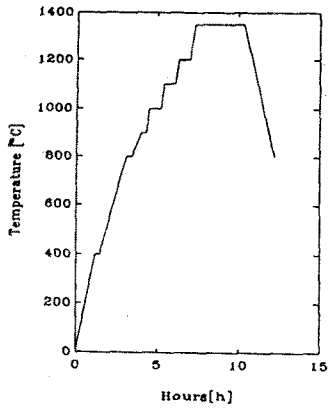
(4) Sb₂O₃에 MnO를 도유핑한 것보다 Sb₂O₃만을 첨가한 시편이 원적외선 방사율을 높게 나타냈으며, MnO는 원적외선 방사에 크게 영향을 미치지 못했다.

(5) PTC 세라믹의 원적외선 방사율이 0.85이상 높게 나타남을 확인하였다.

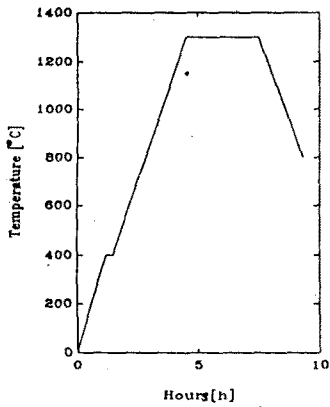
이상의 결과로부터 PTC 서미스터는 온도센서와 콘트롤러가 필요없는 원적외선 방사 발열체 소자로서의 적용 가능성이 확인되었고, 이의 응용 분야는 더욱 확대되리라 기대된다. 또한 원적외선 방사 薄膜 서미스터와 面相 發熱體 등은 追後 연구해야 할 과제로 생각된다.

참 고 문 헌

1. O.Sabury, : "Semiconducting bodies in the family of Barium Titanates", J.Amer.Cerm.Soc., 44 (2) 54 - 63, (1961).
2. H.A.Sauer, et., : "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistor", J.Amer.Cerm.Soc., 43 (6) 297 - 301, (1960).
3. Heywang, W., : "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate", J.Amer. Ceram.Soc., 47 (10), (1964), PP.484 - 490.
4. 大森 : "遠赤外線 利容技術의 現想と展綱" 日本學會誌 マクネイクス 硏究學會資料 (1984)
5. M.Inaba, 등 : "Infrureel Sensly Properties of BaTiO₃ PTC Thermistor", Nippon Seramikku. 97[10] 1250 - 55 (1989)
6. Noboru Ichinose : "Introduction to Fine Ceramics", 43 - 107 (1987)
7. 兵野達也, : "セラミックス의 微細構造と物性", セラミックス, 17-8. pp. 582-589, (1982)
8. 理學電氣分析 センター編, : "X-線 回析의 手引", 理學電機, PP.72 (1981) (改訂新版)



(A) 1350[°C]에서 소결온도



(B) 1300[°C]에서 소결온도

그림1. A와 B의 소결온도
Fig1. Sintering temp. of A type and B type



A1



A2

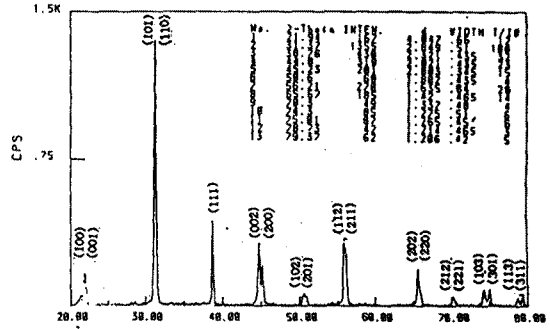


B1

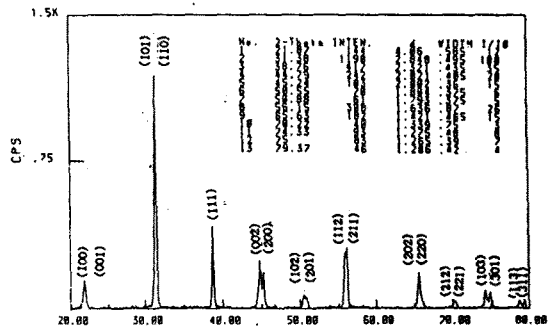


B2

그림3. 시편의 미세구조
Fig3. Microstructure of specimen



A1



A2

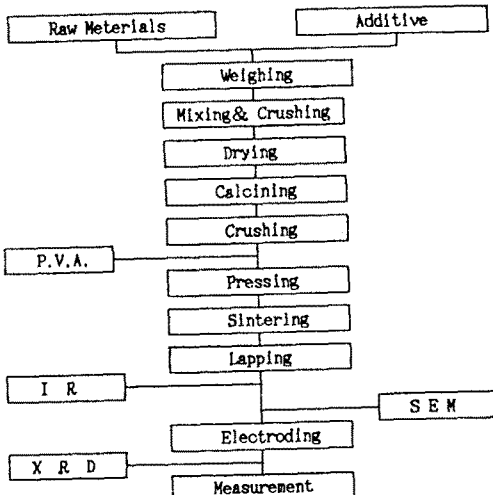
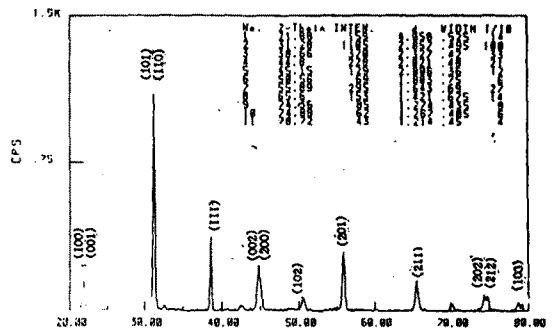


그림 2. PTC 세라믹의 製造課程
Fig 2. Fabrication process of PTC Ceramics

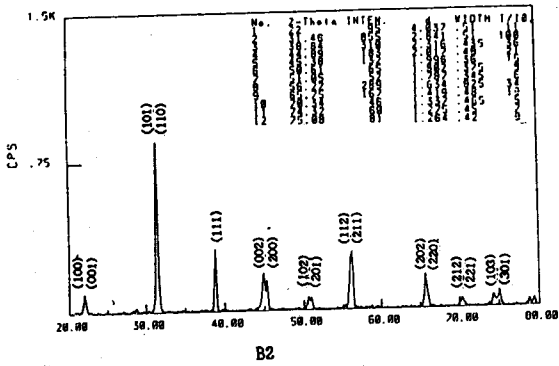


그림4. 시편의 X-선 회절분석
Fig.4. X-Ray Diffraction of specimen

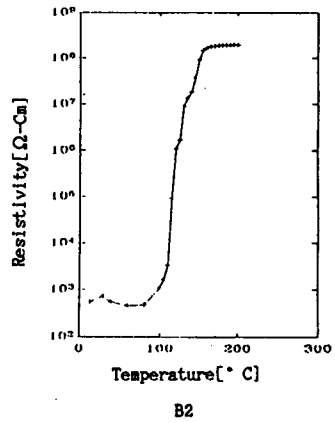
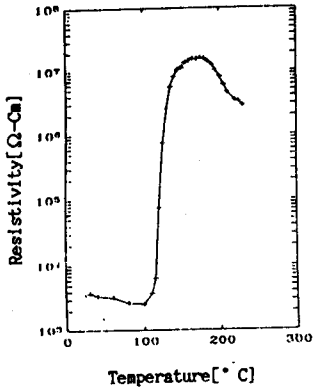
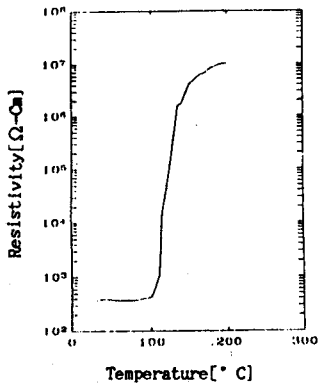


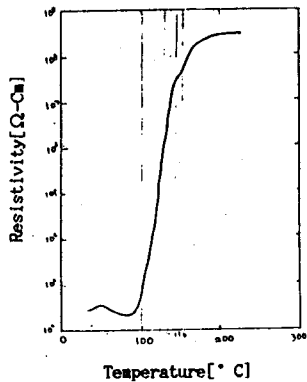
그림5. 시편의 저항-온도 특성곡선
Fig.5. R - T characteristics curve of specimen



A1



A2



Temperature [°C]

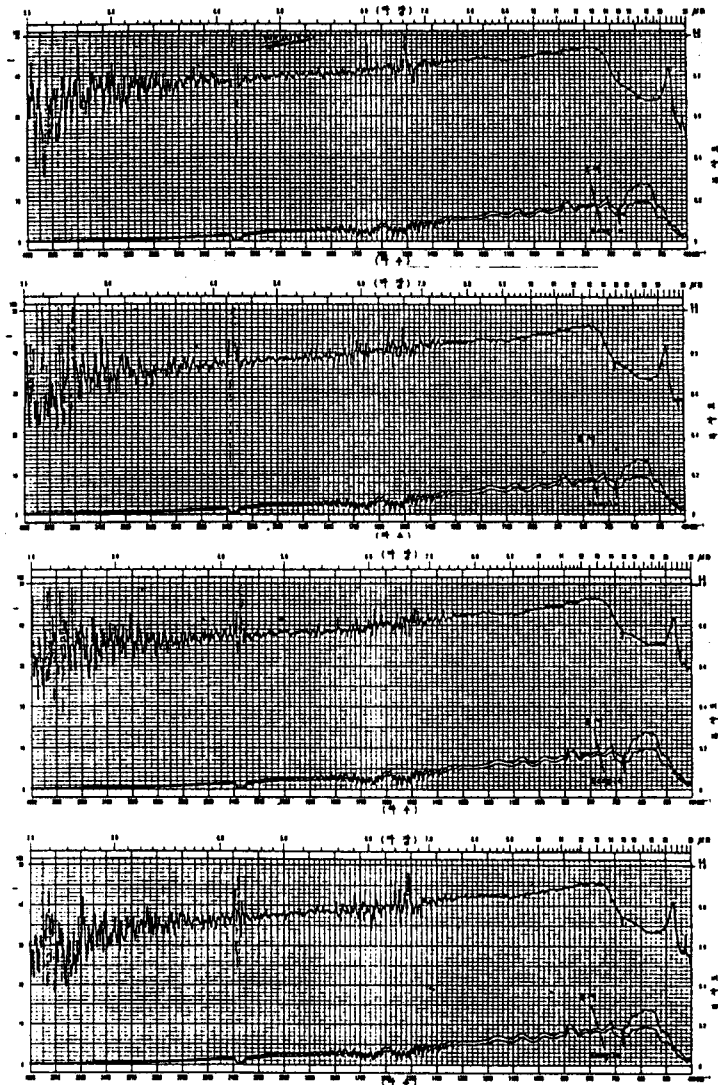


그림6. A1,A2,B1,B2 시편의 분광방사 스펙트럼
Fig.6. I - R Spectrum of A1,A2,B1,B2 specimen