

반도성 PTC 서미스터의 원격외선 방사특성에 미치는 Sb₂O₃의 영향

○ 조 현섭* 송 민중* 신 용덕** 장 성환** 박 춘배***
* 원광대학교 대학원 ** 전기공학과 교수 *** 재료공학과 교수

The Effects of Sb₂O₃ on the Radiation Properties of a Far-Infrared in Semiconducting P T C Thermistor

○ H. S. Cho*, M. J. Song*, Y. D. Shin**, S. H. Jang**, C. B. Park**
** Dept. of Electrical Eng. Won Kwang University

Abstract

- 1) The specimen with 0.175 [mol%] of additive Sb₂O₃ was minute and didn't appear porosity. The relation between the ratio of resistivity at 160°C to that at 121°C of the specimen with 0.175 [mol%] of additive Sb₂O₃ was 3x10⁴ and it's great value from among specimens.
- 2) The curie temperature of the specimen with 0.2 [mol%] of additive Sb₂O₃ was 140°C and it's great value from among specimens and those of other were 121°C in all therefore, the specimen with above 0.2 [mol%] of additive Sb₂O₃ is not match for P T C R.
- 3) The variator of radiation properties of the specimen with 0.2 [mol%] of additive Sb₂O₃ was very steep in the range of far-infrared 5 ~ 10 [μm] but radiation percentage was very high of 0.92 in the range of 10 [μm].

I. 서 론

1950년대 초기에 Haayman¹⁾에 의해 처음으로 바리움 티타나이트가 정(+)²⁾의 저항온도 계수를 갖는 서미스터 특성을 발견하였다.

1967년 Yoshihiro Matsuo²⁾ 은 Al₂O₃ 1.67 [mol%], SiO₂ 3.75 [mol%], TiO₂ 1.25 [mol%], (A S T)를 BaTiO₃에 첨가하였을때 가장 낮은 40 ~ 100 [Ω - cm]의 고유저항값을 갖고 가장 높은 P T C R 특성을 갖는다고 하였으며 또 소결온도는 1260 [°C]에서 1380 [°C]가 재현성이 가장 우수함을 나타내었다.

1986년 R.N. Basu³⁾는 다결정 BaTiO₃에 P T C 특성을 나타내기 위한 도판트로서 La, Sb, Nd, Gd, Y, Nb 등을 각각 첨가하여 실험 연구결과 이중 Sb 도판트가 가장 좋은 P T C 특성을 나타냄을 확인하였다.

본 논문에서는 P T C 서미스터를 제조하는데 주 물질로서 바리움 카보나이트 BaCO₃와 티타늄 디옥사이드 TiO₂를 사용하였으며 첨가물로서는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Sb₂O₃,

Mn(NO₃)₂·6H₂O를 사용하였다. 위 첨가물중 Sb₂O₃를 가변 파라미터로 하여 R - T 특성, 그레인 성장상태와 비저항의 관계 및 P T C R의 우수성을 나타내는 메카니즘을 연구조사하였고 최근 반도체 세라믹 방사체에 관한 많은 연구가 이루어지고 있는바 원격외선 방사체로서의 방사특성을 알아보았다.

II. 실험

BaCO₃와 TiO₂을 주성분으로 한 BaTiO₃(일반식 A²⁺ B⁴⁺ O₃²⁻)에 입계면의 역상 석출을 위하여 A S T (1/3 Al₂O₃ + x SiO₂ + (1 - x) TiO₂; total mol% : 6.67)가 사용되었으며,²⁾ 반도체화와 원격외선 방사를 활성화 하기 위하여 Sb₂O₃를 첨가하였고,³⁾ 또한 P T C 저항 구배 특성을 향상시키기 위하여 MnO를 첨가하였고, 특히 역셀터 첨가제로서 Mn(NO₃)₂·6H₂O의 에탄올 용액을 첨가시켜⁴⁾ 약 400[°C]에서 Mn(NO₃)₂·6H₂O를 MnO로 분해 시켰다.

0.1[mg]까지 정확히 칭량한 시료는 내경이 105[mm]인 알루미늄 자-아(Jar)와 30[mm]인 원통형 유봉으로 3시간 동안 분쇄하고, 볼순돌의 혼입을 최대한 적게하면서 9[mm] 원통형 지르코니아 볼(Zirconia ball)로서 시료 : 아세톤 : 볼의 중량비를 2 : 3 : 4로 하여 습식법에 의해 볼-밀(Ball-Mill : Han Kuk Eng., 80[rpm])로 12시간 혼합한 후, 수작업으로 2시간동안 제혼합하였다. 이때 증류수대신 아세톤을 사용하므로써 입자의 혼합도를 높게 하였으며 혼합분쇄가 끝난 원료는 건조용 오븐(Seoul Scientific Co.)속에 넣고, 원료들의 비중차에 의한 불균일성과 입계면 온도등을 고려하여 150[°C]이상에서 24시간 동안 건조하였다. 건조한 이 분말을 묽은 염산으로 세척한 고순도의 알루미늄 유봉(Aldrich, 650 - 6)에서 3시간 분쇄한 후, 순도 99.99[%]인 1차 열처리용 알루미늄 도가니에 넣고 전기로(Ah-Jeon Industrial Co.: Max. tem. 1700[°C], 15[KW])에서 고상반응 영역과 밀접한 관련이 있는 상변화, 미세구조 및 소결밀도의 영향등을 고려하여 조성적으로 균일한 세라믹을 얻을 수 있는 1100[°C]온도에서 1시간 동안 하소

(calcining)시켰다.

P T C 서미스터의 특성은 결정립의 크기, 형태, 그리고 결정립의 분포 등에 크게 영향을 미치므로 미세구조를 제어하기 위해서는 이 입자들의 초기 분말 제어가 필요하다. 그러므로 알루미나 유막에 넣고, 제분체 시킨 후, 325메쉬(mesh)로 계가름한 입자를 취하였다.^(6,7) 분말을 성형하기 위하여 1g당 3[지]의 P V A(Polyvinyle Alcohol)를 증류수 용액으로 만든 다음, 원료에 대해 5[Wt%]로 결합제를 넣은후, 원통형 금형(Moulder $\Phi 27$)에 넣어 1,000[kg/cm²]의 압력을 가하여 직경 27[mm], 두께 2.5[mm] 정도의 벌크(Bulk)형 시편을 만들었다. 400, 800, 900, 1000, 1100, 1200[°C]에서 각각 30분간 유지시간(holding time)을 주고, 소결온도 1350 [°C]에서 3시간 유지시간을 준 후 800[°C]까지 5시간에 걸쳐 강제 냉각시킨 다음 자연 냉각시켰다.

시편을 다시 연마지(Abrasive Paper) No.600, No.800, No.1000, NO.1200의 순으로 연마(polishing)하여 두께 2.0[mm]로 하였다. 연마된 시편을 초음파 세척기(Sea-Han Ultrasonic Co. SH-800)로 약 30 분간 세척한 후, 원적외선 방사 측정기(Japan Spectroscope Co.LTD. J-0068)로 파장 2.5 - 25[μ m]범위에서 원적외선 방사특성을 측정하였다.

II. 결과 및 검토

II - 1. 미세구조와 X선 회절분석

소결된 시편은 첨가제에 따라 색상이 차이가 있었으나, 대개 암 녹색(dark green color)을 띠었으며, 2차 열처리 가 끝난 시편의 첨가제 중 Sb₂O₃만 0.1mol%, 0.125mol%, 0.15mol%, 0.175mol%, 0.2mol%,로 변화시켜 만든 시편 1, 시편 2, 시편 3, 시편 4, 시편 5의 파단면을 3000배의 비율로 전자주사 현미경으로 찍은 미세구조는 그림 1 - (a), (b), (c), (d), (e)와 같다. 그림 1에서 알 수 있듯이 Sb₂O₃의 첨가량이 많을수록 기공(porosity)이 적게 나타나고 그레인 크기가 점점 더 크게 나타나고 있다. 정상 입자에 대한 비정상 입자율이 시편 3에서 가장 높게 나타나고 있으며 시편 1, 시편 2에서도 비정상 입자가 다소 있음을 확인할 수 있다. 시편 4, 시편 5는 그레인 크기가 1.7 ~ 2 [μ m]로 가장 균일하고 기공도 적으며 특히 시편 4에서는 그레인 경계(Grain Boundary)가 완만하며 치밀화가 이루어진 것으로 본다. 이것은 Sb₂O₃의 첨가량이 0.175 [mol%]일때 소결 과정에서 역상의 상태로 입계면에 존재하며 유동하면서 가장 높은 치밀화를 가져왔고 결정립 성장의 억제제로의 역할은 미흡하며 반도체화의 도판트 기능을 가져온 것으로 사료된다.

또 SSAD(Specific Surface Area Diameters)의 크기는 시편 5, 시편 4, 시편 3, 시편 2, 시편 1의 순으로 SSAD가 갈수록 고유저항값이 크게 나타나지만 P T C 특성의 우수성과 일치하지 않는다. 그림 2의 (a), (b), (c), (d), (e)는 각각 시편 1, 시편2, 시편 3, 시편 4, 시편 5에 대한 X선 회절분석시험 결과이다.

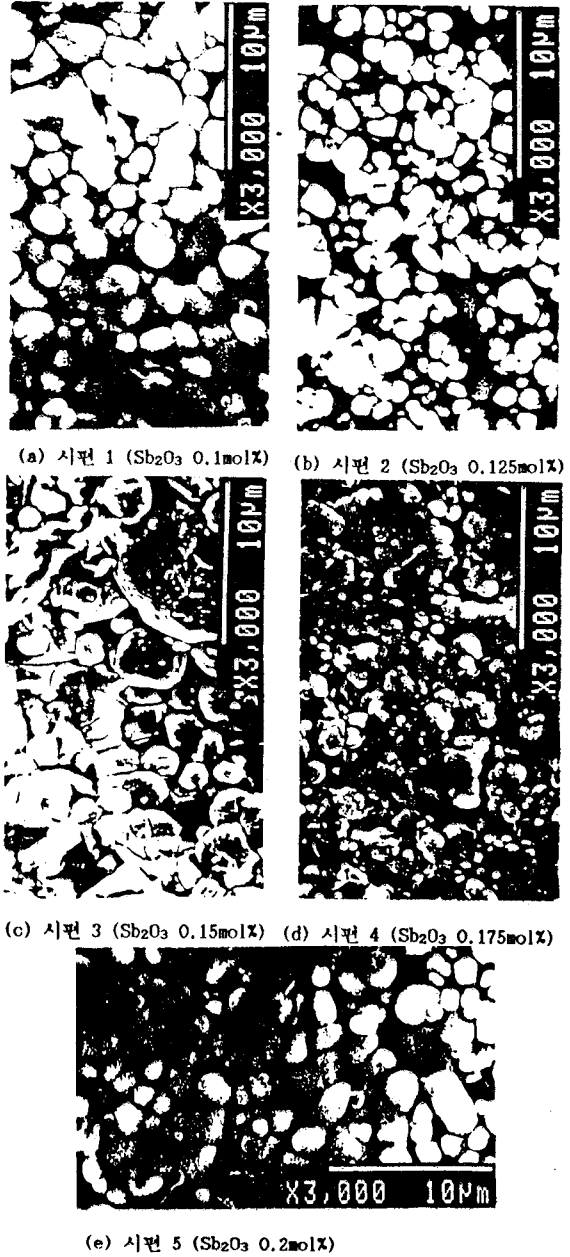
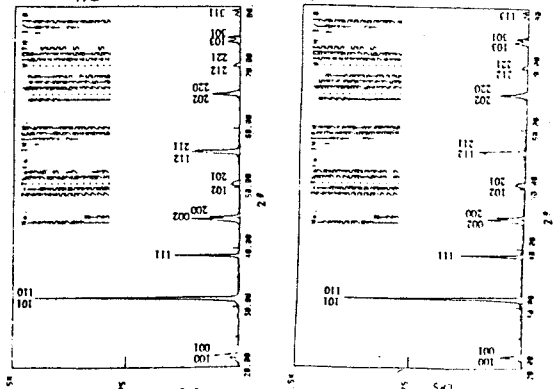


그림 1. 시편의 미세구조

Fig1. Microstructure of Specimen



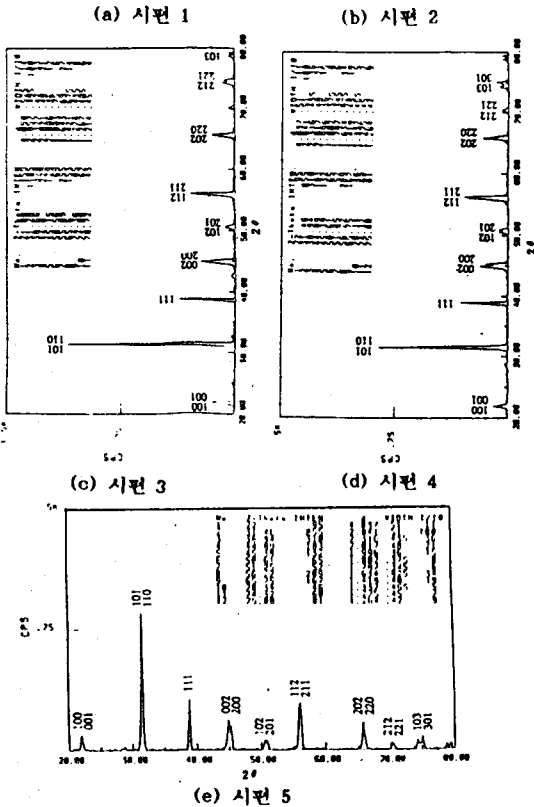


그림 2. 시편의 X선 회절분석
Fig 2. X-Ray Diffraction of specimen.

II - 2. 저항 - 온도 특성

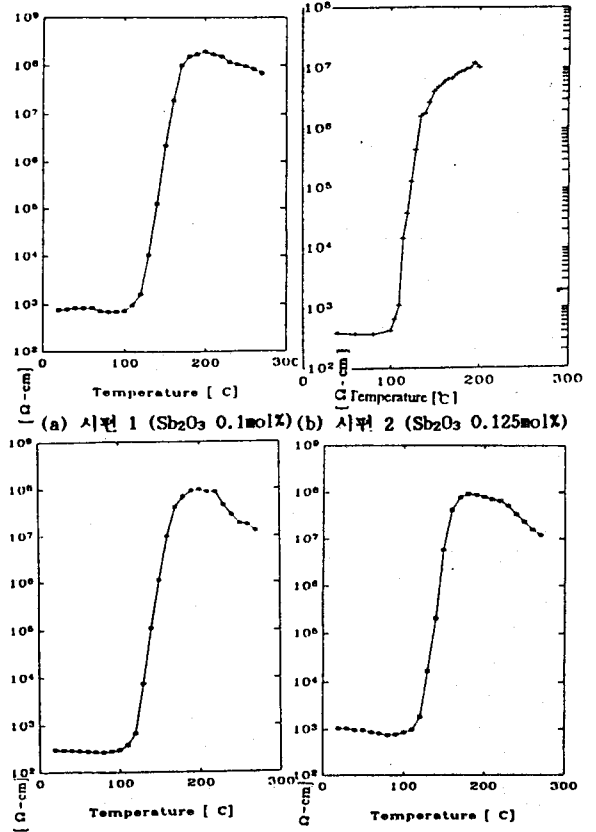
저항 - 온도 특성곡선은 그림 3 과 같다. 그림 4 은 Sb_2O_3 의 첨가량에 따른 160 [°C]때의 고유저항값과 121 [°C]때의 고유저항값과의 비를 나타낸 것으로 0.175 [mol%]를 첨가한 시편 4의 R 160°C / R 120°C 값이 3×10^4 로 가장 크게 나타나고 그 이상을 첨가하면 0.2 [mol%]때와 같이 인저히 감소하고 있으며 0.1 ~ 0.175[mol%] 사이에서는 커다란 변화가 없는 것으로 나타나고 있다. 그러므로 온도 제어에 있어서 저항의 급격한 변화를 이용하는 Thermal Switch에 Sb_2O_3 를 0.175 [mol%] 첨가한 시편 4의 응용이 가장 적합하다고 사료되며 PTC 특성이 가장 우수하다. 이것은 벌크 저항값이 다소 적고 이온 밀도에 대한 외관 밀도율이 높아 그래인 경계저항값과 그래인 경계 캐패시턴스의 임피던스가 작기 때문이라고 사료된다. 또 강유전상으로의 변화는 큐리온도 0.1 ~ 0.175[mol%] 사이에서는 121 [°C]로 많은 실험 결과와 잘 일치하고 있으나 0.25[mol%] 인 시편 5의 큐리온도는 140 [°C]이다. 이것은 Sb_2O_3 를 너무 많이 첨가 하므로서 벌크 저항값이 크고 그래인 경계저항값과 그래인 경계 캐패시턴스의 임피던스가 크게 되어 정방정계와 입방정계의 상전이 온도가 높게 나타나며 온도변화에 따른 고유저항값의 변화도 크게 나타나지 않기 때문에 PTC 특성이 우수하지 못한 것으로 생각된다.

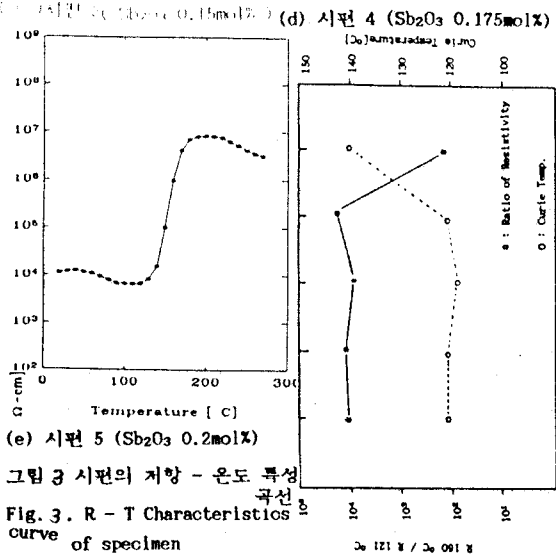
II - 3. 원적외선 방사특성

다음 그림 5 - (a), (b), (c), (d), (e)는 PTC 서미스터의 원적외선 방사특성을 관찰하기 위하여 열형 적외선 검출기(Japan spectrocope co.LTD, J0068)를 사용하여 측정한 시편 1, 시편 2, 시편 3, 시편 4, 시편 5의 분광 방사 스펙트럼이다. 원적외선은 그림 7에 표시한 바와 같이 C I E의 분류에 의하면 파장 5-10[μm] 즉, 파수 2000-1000[cm⁻¹]을 갖는 전파이다. 따라서 시편 1, 시편 2, 시편 3, 시편 4, 시편 5의 원적외선 방사는 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 시편 5개 모두 파장 10 - 14[μm]의 넓은 범위에 걸쳐 0.9정도로 Sb_2O_3 의 첨가량이 많을수록 높은 복사도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

파장 5[μm]에서 시편 1, 시편 2, 시편 3, 시편 4, 시편 5의 복사도는 차례로 0.63, 0.7, 0.76, 0.74, 0.54로써 시편 3이 가장 높고, 파장 10[μm]에서 시편 1, 시편 2, 시편 3, 시편 4, 시편 5의 복사도는 0.873, 0.86, 0.88, 0.9, 0.92로써 시편 5가 가장 높다.

따라서 Sb_2O_3 의 첨가량의 변화에 따른 원적외선 방사특성은 C I E의 분류에 의한 원적외선 파장 5 ~ 10[μm]의 넓은 영역에서는 첨가량이 가장 많은 2 [mol%]인 시편 5의 방사특성의 변화가 심한 반면에 파장 10 [μm]에서는 가장 높았다. Sb_2O_3 의 첨가량이 0.15 [mol%], 0.175 [mol%] 일때 파장 10 [μm]에서도 0.9정도로 높은 방사특성이 나타났으며 넓은 영역에서도 방사특성의 안정성을 볼수있다.





(e) 시편 5 (Sb₂O₃ 0.2mol%)

그림 3 시편의 저항 - 온도 특성 곡선
Fig. 3. R - T Characteristics curve of specimen

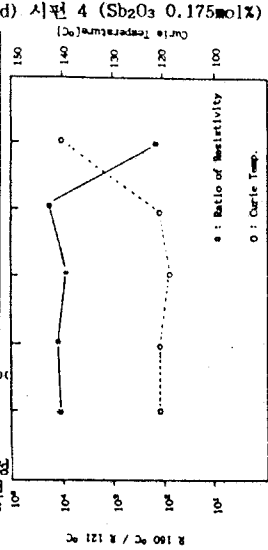
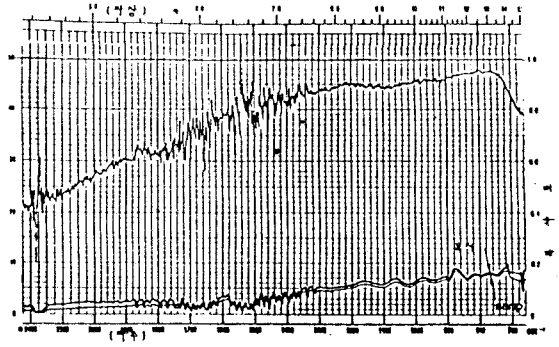


그림 4. Sb₂O₃의 첨가량에 따른 R 160 °C와 R 121 °C의 비



(e) 시편 5(Sb₂O₃ 0.2mol%)

그림 5. 시편의 분광방사 스펙트럼
Fig 5. F I R Spectrum of specimen

IV. 결 론

본 연구에서는 BaTiO₃에 1.67 [mol%] Al₂O₃, 3.75 [mol%] SiO₂, 1.25 [mol%] TiO₂ 와 0.007 [mol%] Mn(NO₃)₂ · 6H₂O를 첨가제로 하고 Sb₂O₃를 0.1에서 0.2 [mol%]까지 변화시켜 동시에 복합적으로 첨가하여 제조한 반도체 PTC 서미스터에 대한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 0.175[mol%]일때 임계형성이 완만하며 기공이 거의 나타나지 않고 치밀화를 이루었고, R 160[°C] / R 121[°C] 값이 3 × 10⁴으로 가장 크게 나타나며 그 이상의 첨가량에서는 현저히 감소하였다. 따라서, 온도제어에 있어서 저항의 급격한 변화를 이용하는 Thermal Switch에 응용이 가장 적합하고 PTC R특성이 가장 우수하다.
- 2) 첨가제 Sb₂O₃가 0.2[mol%]인 시편의 큐리온도가 140[°C]로 가장 높게 나타나고 그외의 시편은 121[°C]로 많은 실험 결과와 잘 일치하고 있다. 따라서 0.2[mol%]이상은 온도변화에 따른 고유저항값의 변화가 크게 나타나지 않으므로 PTC R특성이 우수하지 못하다.
- 3) 원적외선 파장 5 ~ 10(μm)의 넓은 영역에서는 Sb₂O₃의 첨가량이 가장 많은 0.2[mol%]인 시편은 방사특성 변화가 심한 반면에 파장 10(μm)에서는 복사도가 0.92로 가장 높다.

참 고 문 헌

1. P.W. Haayman etal "German patent 925,350", June.23. 1955.
2. YOSHIHRO MATSUO etal "Semiconducting BaTiO₃ with Additiond of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂", Ceramic Bulletin Vol.47, No.3, pp. 292 - 297, 1968.
3. R.N Basu etal "P T C Behaviour of semiconducting BaTiO₃ ceramics", Trans of the Indlancer. soc. Vol. 45(6). pp. 40 - 146. 11-12, 1986.
4. Heywang. W., J. Am. Ceram. Soc, 47 (1964) pp. 484 - 490
5. 理學電機分析 센터-編, : "X - 線 回析의 手引", 理學電機, PP.72, 1981 (改訂新版)
6. 京都工藝纖維大學 無機工學科 編, : "セラミックス 實驗マニュアル", 日刊工業新聞社, PP.217 - 219, 1989.