

BaTiO₃계의 PTC 특성에 미치는 Ca 첨가의 영향 The Effects of Ca Addition on the PTC Properties of BaTiO₃

김병수* , 박준식* , 박광범* , 김철수* , 이덕출*
* 인하대학교 전기공학과
* 전자부품종합기술연구소

B. S. Kim* , J. S. Park* , K. B. Park* , C. S. Kim* , D. C. Lee*
* Dept. of Electrical Engineering, Inha University
* KETI *

Abstract

We have investigated the influence of Ca addition in the characteristics of the modified BaTiO₃ system. The specimens were fabricated with variations of Ca addition between 0mol% and 20mol%, and sintered in the 1350°C. It show that PTC effect was decreased with the increasing Ca mol% from 0 to 15 mol% and. In the analysis of SEM., the grain sizes were small with increasing Ca mol%.

에 나타난 것과 같은 공정도에 의해서 제조되었다. PTC 씨미스터는 BaTiO₃에 8[mol%] SrTiO₃, 0.175[mol%] Y₂O₃, 0~20[mol%] CaO를 화학양론적으로 계산하였으며, 0.5[wt%] SiO₂, 0.02[wt%] MnO₂을 첨가하였다. 또한 PTC 씨미스터 조성의 PTC 효과가 양호하게 나타나고 있는 Ti/Ba=1.005로서 조성비를 맞추었다.¹⁾ 시편은 Ca의 양이 0[mol%]에서 20[mol%]까지 5[mol%]의 간격으로 5가지의 종류로 만들었으며 성형시의 압력은 600[kg/cm²]이고, 직경은 12[mm], 두께는 1.5[mm]로 제조되었다. PTC 씨미스터의 열처리 과정은 승온속도 300[°C/h], 냉각속도는 200[°C/h]로 1350[°C]에서 1시간 유지시켰으며, 미세구조를 분석하기 위하여 주사형 전자현미경이 사용되었고 결정구조 분석을 위해 X선 회절분석기 가 사용되었다. 또한 온도 25[°C]에서 300[°C]까지 온도를 상승시켜 5[°C]간격으로 저항을 측정하였다.

1. 서론

BaTiO₃을 기본조성으로 하는 PTC 씨미스터는 Curie 온도 이상에서 저항이 급격히 상승하는 산화물 반도체 세라믹이다. 이러한 성질을 이용하여 degaussing소자, 정온 발열체, 온도센서, 전류제한소자등 상업적인 응용으로 생산 되어지고 있으며, 특성향상을 위한 내전압 증대, 상온비저항의 감소, PTC효과 증가등의 연구가 진행 되어지고 있다. 특히 Ca를 첨가하여 미세구조 개선을 통한 내전압특성을 향상시키는 연구가 진행 되어지고 있다.^{1) 2)}

본 연구는 내전압 특성과 PTC 효과를 향상시키기 위해 Ca를 (Ba-Sr-Ca-Y)TiO₃ 조성계에서 0[mol%]에서 20[mol%] 범위로 첨가시킨 modified BaTiO₃계에서의 결정구조, 미세조직의 변화 및 온도에 따른 PTCR 특성변화를 조사하였다.

2. 실험

PTC 씨미스터용 modified BaTiO₃계는 그림 1

3. 결과 및 고찰

3-1 시편의 미세구조

제조된 시편을 조사하기 위해 Ca의 첨가량을 0 [mol%]에서 20[mol%]까지 5[mol%]의 간격으로 변화시켜 제조된 시편에 대해 주사형 전자현미경 분석을 행하여 사진 1에 나타내었다. 이 사진에서 0[mol%]에서 20[mol%]로 진행하면서 평균 입자크기가 약 11[μm]에서 6[μm]까지 감소하는 것으로 나타내고 있으며, Ca첨가량이 15[mol%]경우에는 결정립 크기가 불균일한 것으로 나타났으며 이것은 Ca성분의 불균일 분포에 기인한 것으로 생각되며, 반면에 Ca첨가량이 20[mol%]는 입자가

균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

시편의 색깔은 Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 옅은 회색에서 짙은 회색으로 변화되는 것으로 확인되었으며, 반면 Ca 20[mol%]로 첨가된 경우에는 황회색으로 되는 경향을 보여주고 있다. 이것은 Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 반도체화가 잘 이루어져 짙은 회색으로 진행되었으며 Ca 20[mol%]에서는 Ca의 고용한계 부근으로 저항이 증가하는 것으로 추측할 수 있다.⁽⁴⁾

3.2 X선 회절분석

그림 3은 Ca의 mol%의 증가에 따라 변화하는 X선회절분석기 패턴을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용된 조성은 BaTiO₃가 주물질이므로 일반적인 BaTiO₃의 결정구조에 근사하며, Ca의 mol%의 증가에 따라 피크가 오른쪽으로 이동하고 있음을 나타내고 있다. 이는 원자반경이 큰 Ba자리에 상대적으로 반경이 작은 Ca가 치환하여 들어가므로 구조상의 왜곡현상이 생겨 전체적으로 오른쪽으로 이동 되는 것으로 생각된다.

3.3 저항-온도 특성

그림 3은 1350[°C]에서 Ca mol%의 증가에 따라 제조된 온도에 대한 비저항의 특성을 나타낸 것이다. 온도는 20[°C]에서 300[°C]까지 5[°C]씩 간격으로 비저항을 측정하였으며, 비저항은 100[°C] 부근의 큐리점에서부터는 전형적 PTC효과인 비정상적인 비저항 증가현상이 보여지고 있으며, Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 Tc가 100[°C]부근에서 관찰되어지며 Ca 20[mol%]는 약 95[°C] 부근에서 관찰되어진다.

그림 4는 Ca의 mol%의 증가에 따라 상온비저항과 PTC효과에 대해서 조사하였다. 상온비저항은 Ca 5[mol%]의 32[Ω·cm]를 제외하고는 23[Ω·cm]에서 10[Ω·cm]까지 점차적으로 감소하다가 Ca 20[mol%]에서 다시 23[Ω·cm]로 증가하는 현상을 나타내고 있으며 이것은 시편의 색깔과 비교하여 점차적으로 반도체화가 잘되는 현상으로 보여지며 황회색이 보이는 Ca 20[mol%]에는 다시 저항이 증가하는 것으로 나타나고 있다.

PTC 효과 (ρ_{max}/ρ_{min})는 Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 약 250,000에서 47,000까지 줄어드는 경향성을 보여주고 있으며 Ca 20[mol%]에서는 80,000정도로 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 상온 비저항과 유사한 경향성으로서 Ca의 mol%의 증가에 따라 점차적으로 감소하다가 Ca 15[mol%]에서 다시 증가하는 현상을 보여주

고 있다.

4. 결론 및 고찰

본 연구는 Ca를 0[mol%]에서 20[mol%]까지 첨가한 (Ba-Sr-Ca-Y)TiO₃계 5종의 PTC 써미스터 시편의 미세구조 변화와 상온 비저항, PTC 효과를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ca 0[mol%]에서 20[mol%]까지 증가함에 따라 평균 입자 크기는 약 11 μ m에서 6 μ m까지 줄어들고 비교적 균일한 미세구조를 나타내고 있다.

2. X선 회절분석기에서 이온반경이 Ba보다 작은 Ca이 (Ba-Sr-Ca-Y)TiO₃계 고용대를 형성하여, 피크가 전체적으로 오른쪽으로 이동하는 구조상의 왜곡현상이 일어나고 있다.

3. Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 상온비저항이 23[Ω·cm]에서 10[Ω·cm]까지, PTC효과도 약 250,000에서 47,000까지 감소하는 경향을 보였으며, Ca 20[mol%]에서는 상온비저항 및 PTC효과가 각각 23[Ω·cm], 80,000정도로 증가하는 경향을 나타내고 있다.

4. 향후 내전압 실험을 통해 상온비저항과 내전압과의 관계를 조사하여 Ca첨가에 따른 내전압 특성 연구가 이루어질 예정이다.

4. 참고문헌

1. 田代新二郎의 2人, “還元再酸化焼성한 (Ba,Ca)TiO₃ 半導體セラミックス의 PTC 特性”, J. Ceram. Soc. Jpn., 102[3], pp284~289, 1994.

2. 山本利重, “低抵抗 PTC 세-미스타의開發”, 住友金屬 Vol. 45-2. pp63~72, 1993.

3. 김병수의 5인, “BaTiO₃계의 PTC 특성에 미치는 TiO₂ 첨가량의 영향”, 한국전기전자재료학회, 추계학술, pp.44~48, 1996.

4. OSAMU SABURI, “Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates”, J. Am. Ceram., Soc., Vol., 44, No. 2, pp54~63, 1961.

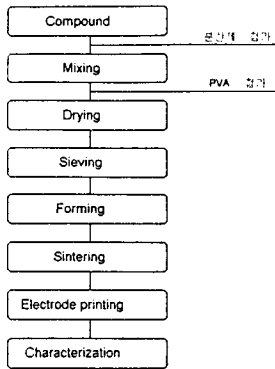


그림 1. PTC 써미스터 제조공정도
Fig 1. Process flow of specimen

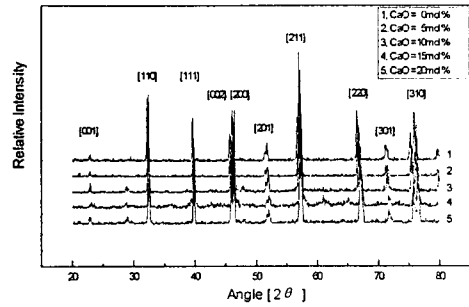
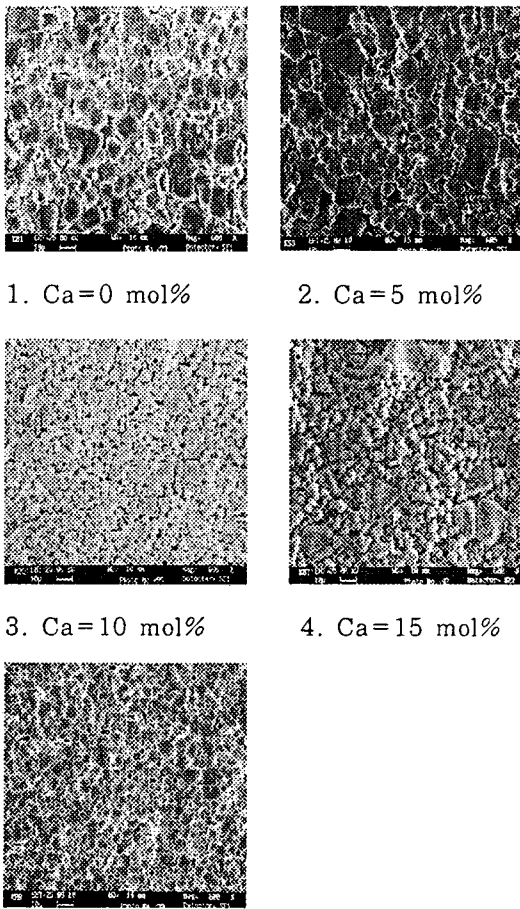


그림 2 mol%에 따른 X선 회절형태
Fig 2. XRD patterns as CaO mol%



1. Ca=0 mol% 2. Ca=5 mol%
3. Ca=10 mol% 4. Ca=15 mol%
5. Ca=20 mol%

사진 1 시편의 미세구조
Photo. 1. Microstructure of Specimen

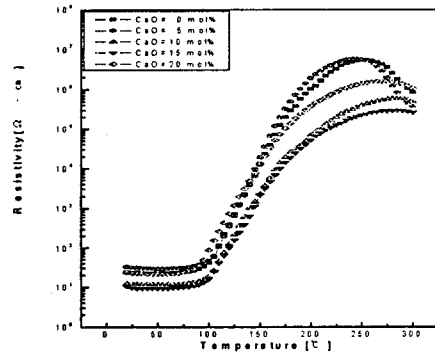


그림 3. 1350°C에서 소결한 각 시편의 온도에 따른 저항률의 변화
Fig 3. Resistivity Characteristics as a function of Temperature with various specimen at sintered 1350°C

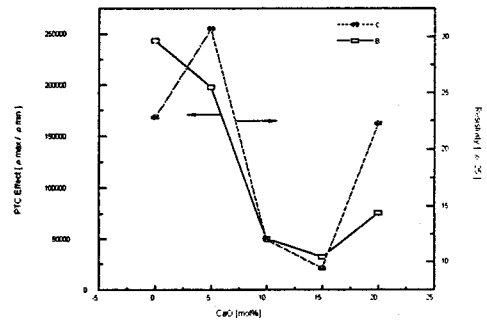


그림 4. Ca의 mol%의 증가에 따른 상온 비저항과 PTC효과
Fig 4. Room temperature resistivity and PTC effect as increase of Ca mol%