

첨가원소에 따른 BaTiO₃ 계 PTC 세라믹스의 전기적 특성

김혜진, 홍윤정, 이규만
한국기술교육대학교 신소재공학과

Electrical Properties of BaTiO₃ PTC Ceramics with Additional Elements

Hye-Jin Kim, Youn-jeong Hong, Kyu-Mann Lee
Advanced Material Engineering, Korea University of Technology and Education

Abstract

자동차의 난방 열원은 HVAC(Heating, Ventilating & Air Conditioning)에 내장되어 있는 히터코어(Heater Core)에서 공급하게 되며, 이 히터코어는 엔진에서 가열된 냉각수 열원을 이용하게 된다. 그러나 최근 디젤 엔진의 경우 연소효율의 개선과 CEGR(Cooled Exhaust Gas Recirculation) 시스템의 적용으로 냉각부하가 증가하여 냉각수가 가지는 가용 열원이 기종보다 약 30~40%정도 저하되고 있다. 따라서 디젤 자동차 및 하이브리드용 자동차의 난방 보조 히터의 국산화 개발이 시급해진 상황이며 초정밀, 고효율 보조 히터의 개발이 요구되고 있다. 현재 적용되고 있는 보조 히터 중에서 PTC 히터는 PTC 소자의 발열을 이용하여 공기를 직접 가열하기 때문에 추가적인 연료소비가 없고 소형 및 저가라는 장점이 있다. PTC 세라믹 소자는 BaTiO₃를 모체로 하며, 이의 특성 향상 및 제어를 위해서는 적절한 dopant를 선택하여 균일하게 doping해야 한다. 지금까지 dopant에 따른 구성 요소 및 역할은 비교적 잘 알려져 있다. 하지만, 자동차용으로 사용되기 위해서는 12V의 저전압에서 동작해야 하며, 또한 소자의 두께가 얇아지게 됨에 따라서 발생하는 전기적 short와 같은 문제점들을 해결하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 PTC 세라믹 소자에서 도펀트 종류와 양 조절을 통한 저저항을 확보하고, PTC 세라믹 소자의 박막화를 달성하고자 하였다.

Key Words : 히터코어, PTC, 도펀트, BaTiO₃

1. 서론

특정한 원소를 소량 첨가하거나 환원성 분위기하에서 소결하여 제조된 BaTiO₃ 소결체는 반도체를 띠며 독특한 온도-저항 또는 전압-전류 특성을 나타낸다. 특히 큐리 온도(T_c) 부근에서 온도증가에 따라 저항이 급격히 증가하는 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성[1]은 열센서, 히터 등 많은 분야에 응용되고 있다.[2]

화학적으로 반응하지 않은 BaTiO₃는 큰 에너지 갭 때문에 전기적으로 절연 물질이다. 그러나 Ba, Ti는 3가 양이온에 의한 Ba²⁺의 부분적 치환, 5가 양이온에 의한 Ti⁴⁺의 부분적 치환을 통해서 n-형 반도체 재료가 된다.[3,4] 이 경우, 전기 전도는 electron - hopping 메커니즘을 통해 나타난다.[5] 따라서 도너 도펀트 혼합과 세라믹 공정을 제어함으로써 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 재료 특성을 조절할 수 있다.[6,7]

따라서 본 연구에서는 Nb, Co, Ca의 첨가물의 양을 조절한 PTCR 소자를 제조하고, 이로 인한 전기적 특성을 연구하였다.

2. 실험

실험은 (Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO₃을 기본 조성으로 하여, Nb₂O₅는 0, 5, 10, 15mol%로 조절하였고, CoO는 excess로 0, 2, 5, 10mol% 첨가하였으며, CaO는 0, 5, 10, 15mol%로 조절하였다. 조성비로 weighing한 분말을 분산매인 헥산과 함께 bottle에 넣고, 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 ball milling 하였다. ball milling 완료 후 혼합분말을 충분히 건조시키고, 1100℃에서 2시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 분말을 bottle에 분산매인 헥산과, 0.5wt%의 PVA와 함께 넣고 지르코니아 볼로 24시간 ball milling 하였다. 그 후 건조를 완료시키고, 분말을 50kg/cm²의 하중으로 성형한 다음 1330℃에서 2시간동안 소결하였다. 밀도는 ASTM C2D에 따라 결정하였고 그 후 소결한 시편에 silver paste를 발라 600℃에서 10분간 열처리하였다. 제조된 시편은 SEM을 이용한 미세구조 관찰, XRD를 이용한 결정구조 분석, 저항과 온도에 따른 R-T 곡선 측정을 통해 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 Nb₂O₅, CoO, CaO 첨가물에 따른 미세구조를 보여주고 있다. Figure 1-(a)는 도핑이 되지 않은 (Ba_{0.9}Sr_{0.1})TiO₃ 세라믹의 미세구조이다. 이 그림에서 grain size가 15μm정도가 됨을 알 수 있다. Figure 1-(b)

는 Nb_2O_5 가 15mol% 도핑된 경우의 미세구조이다. grain size는 $2\mu\text{m}$ 정도로 도핑을 하지 않은 미세 구조보다 훨씬 작은 크기로 나타났고, 첨가량이 증가할수록 밀도가 증가하는 결과를 얻을 수 있었다 (No doping: 5.3g/cc, Nb_2O_5 15mol% 도핑: 5.7g/cc). Figure 1-(c)는 excess로 CoO가 10mol%로 첨가된 경우의 미세구조를 보여준다. 이 그림에서의 grain size는 $4\sim 5\mu\text{m}$ 였으며, 특히 액상이 존재함을 관찰할 수 있었고, 밀도는 CoO가 첨가되면서 현저하게 증가하지만 양에 따른 밀도 증가율은 보이지 않는다. Figure 1-(d)는 CaO 15mol% 도핑된 시편의 미세 구조로 grain size는 $9\sim 10\mu\text{m}$ 정도였다. 하지만 CaO에 따른 밀도 변화는 특별히 관찰되지 않았다.

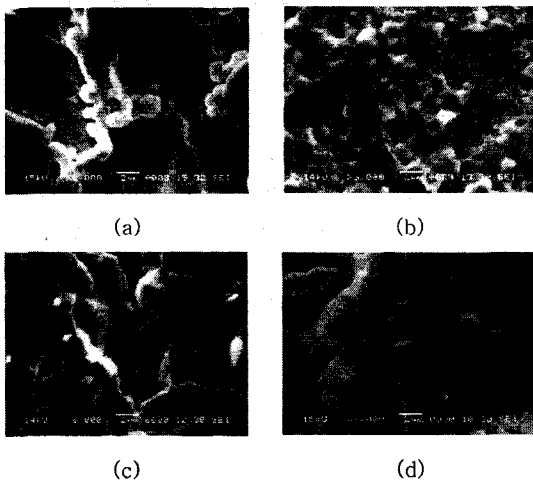


Figure 1. SEM images of various samples sintered at 1330°C . (a) No doping, (b) Nb_2O_5 15mol% doping, (c) CoO 10%mol doping, and (d) CaO 15mol% doping.

Figure 2는 소결한 시편의 XRD 분석 결과이다. 첨가 원소에 관계없이 제2상이 관찰되지 않았으므로 모두 안정한 perovskite 상이 생성되었음을 보여준다. Figure 2-(a)는 도핑되지 않은 시편의 XRD 패턴을 보여준다. 특히 CaO가 15mol%가 도핑된 경우 peak들이 오른쪽으로 shift되어 회절각이 증가하였다. 즉, d-spacing이 작아짐으로써 lattice parameter가 감소하였음을 알 수 있다.

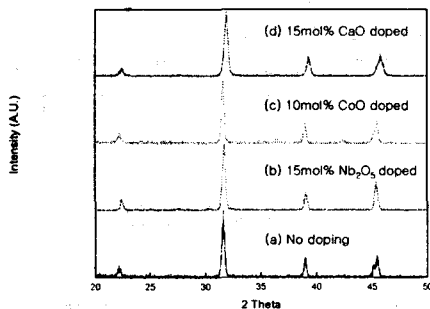


Figure 2. X-ray diffraction patterns of various samples

4. 결론

1. Nb_2O_5 첨가량에 따라 밀도가 증가하고, grain size는 $2\mu\text{m}$ 정도로 줄어들었음을 확인하였다.
2. CoO 첨가하였을 때는 밀도가 증가하였지만 양에 따른 증가율은 보이지 않았으며, grain size는 $4\sim 5\mu\text{m}$ 로 도핑하지 않았을 때보다 줄어들었고, 액상을 관찰할 수 있었다.
3. CaO 양에 따른 밀도변화는 관찰할 수 없었고, grain size는 $9\sim 10\mu\text{m}$ 로 나타났으며, lattice parameter가 감소하였음을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. W. Heywang, "Barium Titanate as Semiconductor with Blocking Layers," Solid-state Electronics, Vol. 3(1), pp.51-18, 1961.
2. B.M. Kulwicki, "Ceramic Sensors and Transducers," J. Phys. Chem. Solids, Vol. 45(10), pp.484-490, 1964.
3. Chiou, B. S. and Wang, I. H., "Effect of MgO addition on the electrical transport properties of highly Sb-doped BaTiO_3 ceramics," J. Mat. Sci.: Mat. in Electron, 1998, 9, 145-150.
4. Urek, S. Drogenik, M. and Makovec, D., "Sintering and properties of highly donor-doped barium titanate ceramics," J. Mat. Sci., 2000, 35, 895-901.
5. LaCourse, B. C. and Amarakoon, V. R. W., "Characterization of the firing schedule for positive temperature coefficient of resistance BaTiO_3 ," J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78, 3352-3356.
6. Drogenik, M. Makovec, D. Zajc, I. and Lanhammer, H. T., "Anomalous grain growth in donor-doped barium titanate with excess of barium oxide," J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85, 653-660.
7. Ramajo, M., Brzozowski, E. and Castro, M. S., "Estudio del perfil de defectos y de las propiedades electricas de BaTiO_3 dopado con Nb y La," Bol. Soc. Esp. Cer. Vidrio, 2002, 41, 31-35.