

PTC 서어미스타 소자의 소성온도에 따른

Grain의 성장상태

Grain Growth of the PTC Thermistor According to the Soaking Temperature

論 文

31~6~1

朴 昌 燁* · 李 永 熙**

(Chang-Yub Park · Young-Hie Lee)

Abstract

Although several kinds of conduction mechanism of PTC thermistor have been reported, there were few satisfying results. In this paper, the reported conduction mechanism theories were scrutinized and analyzed by using the experimental results.

PTC thermistors for this study were manufactured by adding Sb_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , and SiO_2 to $BaTiO_3$ and by sintering it at different temperatures.

In order to analyze the conduction mechanism, R-T characteristics and its frequency dependence of specimens were measured. And also, the structures of specimens were studied.

Especially this paper emphasized the explanation of the resistivity characteristics as the grain growth state of PTC thermistor specimens with respect to soaking temperature.

According to the results, the resistivity of PTC thermistor whose grain was formed by semi-conducting, was independent to the grain size at room temperature. For small and uniform grain size, the slope of the resistivity near the Curie temperature and the resistivity above the Curie temperature became greater and PTCR effect was improved.

1. 서 론

바리움 티타나이트계에서 희토류 산화물(rare earth oxides)의 알맞은 doping은 상온에서 $10 \sim 10^4$ [ohm-cm]의 비저항을 나타내며 제한된 온도범위에서 높은 PTC 저항을 나타내는 n형 반도체가 된다는 것은 잘 알려져 있다. 특히 종래의 첨가물과 비교해서 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 등을 첨가함으로써 전도도가 증진되고 높은 정의 온도계수를 가지며 재현성이 우수해진다. Yoshihiro Matsuo⁽¹⁾ 등에 의하면 일반적으로 5[mol%]의 첨가물이 $BaTiO_3$ 에 첨가되었을 때 상온에서 가장 낮은 비저항을 나타내며 가장 높은 PTC효과를 나타낸다.

이렇게 반도체화 된 바리움 티타나이트는 일반적으

로 약 120[°C] 부근에서 Curie Point를 가지며 이 큐리온도에서 결정들은 사면체로 부터 입방체상으로 바뀐다. 또한 큐리온도에서는 반도체 바리움 티타나이트의 저항이 급격히 증가하며 최대 60[%/°C]의 온도계수를 가진다.

본 연구에서는 PTC 서어미스타를 제조하는데 주 물질로서는 $BaCO_3$ 와 TiO_2 를 사용하였으며 첨가물로는 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 를 사용하였다. 또한 상온에서의 비저항에 크게 영향을 미치는 전극부착법은 종래의 방법과는 달리 진공중 가열부착법을 사용하였다.

본 연구의 주 목적은 그레인 성장에 관한 이론적 근거를 토대로 실험적인 결과를 이용하여 정특성 서어미스타의 R-T특성에서 상온, 천이온도부근, 천이온도이상의 세가지 온도범위로 구분하여 그레인의 성장상태와 비저항의 관계를 설명함으로써 PTC 서어미스타의 mechanism을 이해하는데 있다.

* 正 會 員 : 延世大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

** 正 會 員 : 光云工大 電子材料工學科 助教授 · 工專
接受日字 : 1982年 1月 14日

2. 이론적 고찰

Curie온도 부근에서 반도체 BaTiO₃의 전기적 비저항의 증가는 다결정 세라믹에서의 높은 저항을 형성하는 그레인 경계에 기인한다. 이 현상은 그림 1과 같은 다결정도체의 일차원적인 모델을 생각함으로써 가능하다.

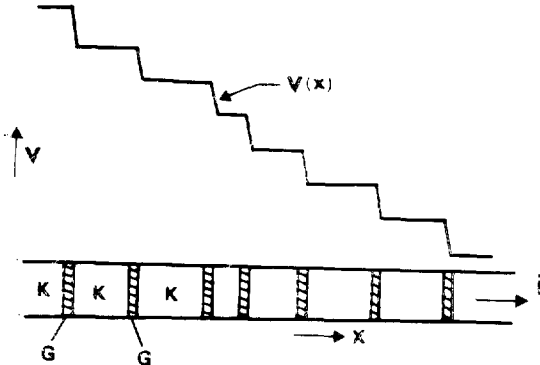


그림 1. 다결정도체의 일차원적인 모델⁽²⁾
 Fig. 1. One dimensional model of a⁽²⁾ polycrystalline conductor

그림 1은 연속적인 그레인(K)을 가지는 다결정도체의 일차원적인 모델이며 그레인 경계(G)는 얇은 층으로 고저항을 가진다. 즉 그림 1과 같이 연속적인 그레인을 통하여 전류 I가 흐를때 고저항 그레인 경계와 저저항 그레인 체적 사이에서의 비저항의 현저한 차이로 인해 계단전압강하 V(x)가 발생하며 그레인 경계는 강한 전장을 갖는 영역이 된다.

그림 2의 일차원적인 모델에서 이 강전기장은 그레

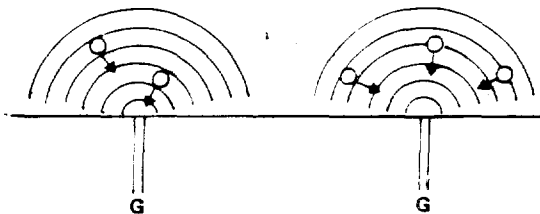


그림 2. 그레인 경계 G에서 전장에 의한 유전입자의 움직임⁽²⁾
 Fig. 2. Motion of dielectric particles under the influence of the electric field at the grain boundaries⁽²⁾

인 경계가 유전물질의 면과 접하는 곳으로 퍼지며 이 강하고 이질적인 방사장(stray field)의 결과로 유전입자들이 그레인 경계로 끌리는 힘을 받게된다. 따라서 전류가 흐르는 다결정도체의 표면이 부전도성(non-conducting) 유체내에서 유전입자들의 부유물로 입체 지면 그 입자들의 유전상수는 유체에 비해 크므로 그 입자들이 그레인 경계에 축적된다고 생각되며 실제로 Andrich⁽³⁾ 등에 의해 실증되었다. 이 실험적인 사실로부터 Tc위에서 매우 높은 비저항의 그레인 경계 발생의 것을 알 수 있으며 그들은 이질적인 저항을 나타내며 주파수특성에서 명확해진다. 주파수에 따라 비저항은 감소하며 이는 그림 3의 등가회로로써 설명될 수 있다.

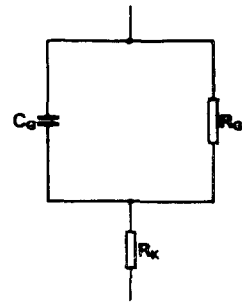


그림 3. 그레인과 그레인경계에 대한 등가회로⁽²⁾
 Fig. 3. Equivalent circuit for grains and grain boundaries⁽²⁾

주파수가 0일 때 전 저항은 그레인 경계저항 R₀와 그레인 체적저항 R_k의 합으로 주어진다. 주파수가 증가함에 따라 고저항 R₀는 그레인 경계 캐피시턴스 C₀에 의해 분로(shunt)되어서, 고주파에서의 전 저항은 체적저항 R_k에 접근한다.

Curie온도 부근에서 전도도가 현저히 감소하는데 대한 확고한 이론적 근거는 없으며 단지 실험결과에 비

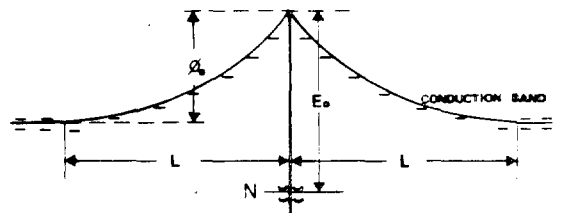


그림 4. BaTiO₃의 그레인경계에서의 전위분포⁽³⁾
 Fig. 4. Potential distribution at a grain boundary of BaTiO₃⁽³⁾

중을 두면 이 현상은 세라믹의 그레인 경계에 의존함을 알 수 있다. Heywang⁽³⁾은 고저항 경계층이 전자의 표면준위 S에서의 전도대로부터 그레인 경계를 통과하는 극소수의 전자들로 구성된 공핍층에 의해 형성된다고 하였다. 따라서 그림 4에서와 같이 전하 캐리어에 무관하게 두께 2L의 고저항 영역이 생기며⁽³⁾

$$L = \frac{N}{N_D} \frac{1}{\exp\{(\phi_0 - E_0 - \xi)/kT\} + 1} \quad (1)$$

N : 경계표면의 총밀도

이 대역은 밀도 N_D 를 가진 양으로 하전된 도우너 형태로서 보상되지 않은 +공간전하로 남게된다. 이 공간전하는 그레인 경계에서 전위장벽에 이르며

$$\phi_0 = \frac{e^2 N_D L^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (2)$$

이 된다.

여기서 ϵ_0 : 진공의 유전상수

E_0 : 표면상태의 활성화 에너지

이며

$$\text{페르미 준위 } \xi = kT \ln(N_D/N_C) \quad (3)$$

N_C : 상태밀도

전류가 흐르려면 전자가 열적으로 여기되어 이 전위장벽을 뛰어넘어야 하며 따라서 비저항은

$$\rho \propto \exp(\phi_0/kT) \quad (4)$$

로 주어진다. 이것은 비저항이 전위장벽의 높이와 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 말해 주고 있다. 식 (2)로부터 유전상수 ϵ 의 함수로서 저항을 지배하는 전위장벽의 높이 ϕ_0 를 알 수 있다. BaTiO₃의 유전상수는 큐리온도 이상에서 Curie-Weiss 법칙

$$\epsilon = \frac{K}{T - T_c} \quad (5)$$

에 따라 감소하므로 ϕ_0/kT 는 온도에 따라 증가한다. 따라서 식(4)에 의해 비저항은 증가한다. 그러나 온도가 계속 증가하면 표면상태 S에서의 전자수는 열적 이온화로 인해 감소한다. 따라서 ϕ_0 가 낮아지며 비저항도 감소하게 된다.

3. 실험 및 결과

3-1 원료 및 시편제조

세라믹 소자를 만들기 위해 사용된 시료는 비교적 순수한(시약급) 것으로 각 시료의 순도와 제조회사명은 표 1과 같다.

또한, 이들 시료는 표 2에서와 같이 일반적으로 BaTiO₃의 반도체화를 방해하는 불순물을 함유한다.

Sauer⁽⁴⁾등에 의하면 반도체 BaTiO₃는 압전세라믹 등과 같은 일반적인 세라믹에 비해 불순물에 크게 영향을 받으며, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등과 같은 첨가물을

표 1. 시료의 순도 및 제조회사

Table 1. Material purity & Supplier

	순도 (%)	제 조 회 사
BaCO ₃	99	Wako Pure Chemical Industries, LTD.
TiO ₂	98	Wako Pure Chemical Industries, LTD.
Sb ₂ O ₃	99	E. Merch. A.G. Darmstadt.
SiO ₂	99	Wako Pure Chemical Industries, LTD.
Al ₂ O ₃	99	Wako Pure Chemical Industries, LTD.

표 2. 주 불순물⁽⁴⁾

Table 2. Major impurities⁽⁴⁾

	불 순 물 [wt%]			
	1~0.1	0.1~0.01	0.01~0.001	<0.0005
BaCO ₃			Cl, S, Pb, Fe	Cu
TiO ₂	SO ₄	Fe	Pb, As	
Sb ₂ O ₃		SO ₄ , Cl	Cu, Fe, As	
SiO ₂		Na	Cl, SO ₄ , Pb, Fe, Cu	
Al ₂ O ₃		SO ₄ , Fe	Cl	

넣어줌으로써 BaTiO₃의 반도체화를 방해하는 불순물의 영향을 제거할 수 있으며 상온에서의 비저항 감소, 재현성의 증가, 내전압의 증가, 소결온도의 강화 등 많은 이점을 나타낸다. 본 실험에서 만든 시편의 제조 과정은 일반적인 세라믹 제조과정과 동일하며 표 3과 같은 조성비로 시료를 평량하였다.

표 3. 첨가물의 조성비 및 소성온도

Table 3. Compositions of additives and Soaking Temperature

	조 성 비 [wt%]	2차 열처리온도[°C]
e-1	BaCO ₃ : 8.2229 TiO ₂ : 0.32915 Al ₂ O ₃ : 0.1593 SiO ₂ : 0.0313 TiO ₂ : 0.0749 Sb ₂ O ₃ : 0.01965	1,380
e-2		1,340
e-3		1,300
e-4		1,260
e-5		1,220

평량이 된 혼합물을 알루미늄나 유발에서 아세톤과 함께 10시간 혼합·분쇄한다. 이렇게 혼합·분쇄된 혼합물을 건조시킨 다음 알루미늄나 보-트에 넣고 압박형 실리콘트 전기로(Type MRB-2 No. 5599, Max. 1,600°C)내에서 약 1,200°C로 2시간 1차 열처리를 하였으며 자연 냉각시켰다. 이때 로의 가열온도구배는 약 600°C/h이었다. 1차 열처리가 끝난 시료를 제차 알루미늄나 유발에서 10여시간 아세톤과 함께 혼합·분쇄하였다. 이 혼합물을 제차 건조한 후에 결합제로 P.V.A(Poly Vinyl Alcohol)를 넣은후 혼합물이 과립

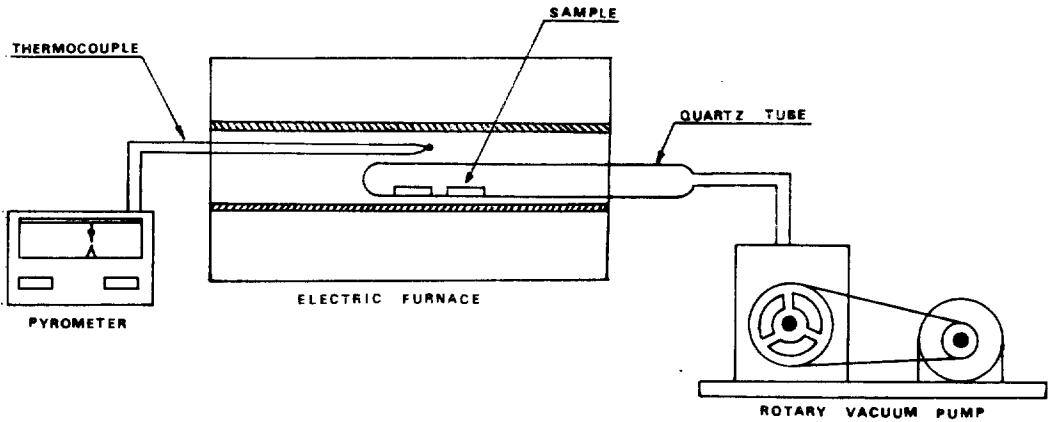


그림 5. 전극 부착 장치
Fig. 5. Devices for the electrode attachment

상태가 되도록 뒤섞는다. 이 과립상태의 시료를 모울더에 일정량을 넣고 압축기를 사용하여 700~800[kg/cm²]의 압력으로 직경 20[mm] 두께 3[mm] 정도의 시편을 만든다. 이 시편을 백금 박막위에 올려놓고 전기로에서 표 3에서와 같은 온도로 각각 2시간 동안 공기중에서 소성하여 자연냉각시키며 상승 온도구배는 결합제가 완전 연소되는 온도를 기준으로 약 650[°C/h]가 되도록 조절하였다. 2차 열처리가 끝난 시편의 축소율은 약 50[%]이며 밀도는 5~5.5[g/cm³]이었다. 전극부착방법은 종래의 Turner⁽⁵⁾와 Toyoda⁽⁶⁾등에 의한 In-Ga(1:1), In-Amalgam(1:1) 전극부착법을 사용하지 않고 진공 열처리 부착방법을 사용하였다. 즉 시편의 표면을 래핑(lapping)한 다음 진공장치(Varian/Vacuum Division, Model PS 10E)를 사용하여 은(Ag:순도 99[%]))을 양면에 증착한 다음 그 위에 실버 페이스리스트를 고르게 바른후 진공기에서 완전히 건조시킨다.

이 시편을 그림 5와 같이 석영관에 넣고 진공장치를 가동한 후 서서히 석영관을 브리지만형 실리코닛 전기로(Yamato Scientific Co, Max Temp. 1450[°C], 3.5[KW])에 넣고 400[°C]로 약 20분 동안 열처리한 후 전기로의 온도를 600[°C]로 올려준다. 이때 로의 가열온도구배는 400[°C/h]이며 600[°C]에서 약 4분동안 열처리한 후 전기로의 스위치를 끄고 400[°C]에서 서서히 풀어내어 식힌 후 진공장치를 끈다. 이와같이 진공열처리 전극부착방법으로 전극을 입힌 시편의 금속과 세라믹의 상태는 매우 좋았다. 이 방법으로 입힌 전극의 부착상태를 알아보기 위하여 접합면을 전자현미경(JEOL LTD, TSM-35, Scanning type Microscope)으로 촬영하고 EMPA(Electro Micro Probe An-



그림 6. 시편단면의 전자현미경 사진
Fig. 6. Photomicrograph at crosssection of specimen

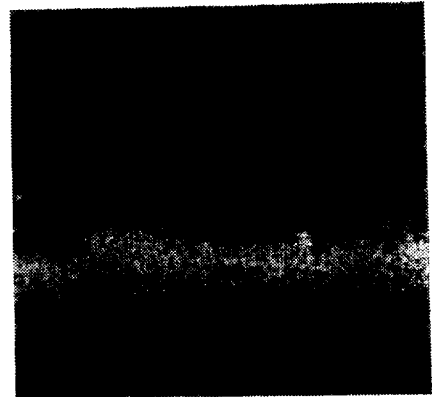


그림 7. 4결정 X선 분광기에 의한 분석
Fig. 7. Electron microprobe analysis

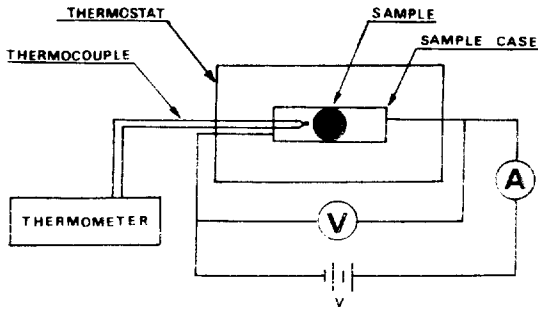


그림 8. R-T 특성 측정 장치

Fig. 8. Devices for the R-T characteristics

alysis)를 한 결과 그림 6,7에서와 같이 전극(은)이 세라믹에 함침된 것을 볼 수 있었다.

3-2 R-T특성, 주파수특성 및 표면구조

a) R-T 특성

그림 8은 제작된 서어미스타소자의 비저항 측정장치

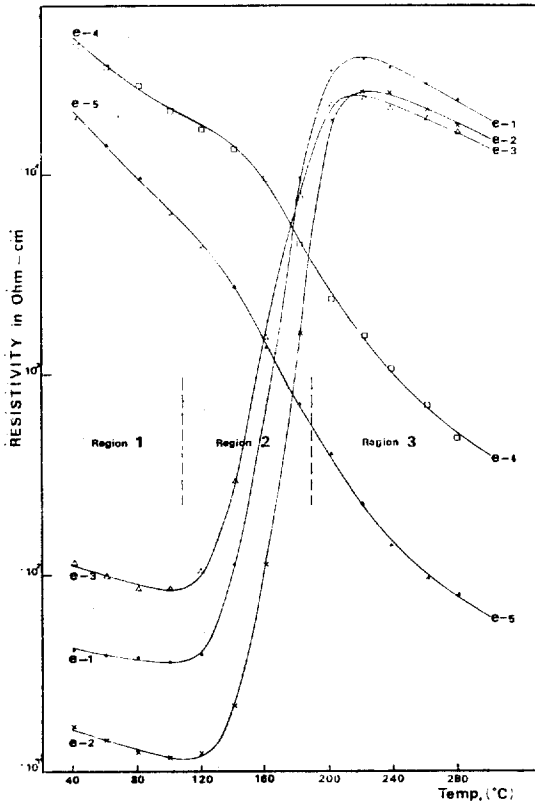


그림 9. 소성온도에 따른 R-T 특성

Fig. 9. R-T characteristics at various soaking temperature

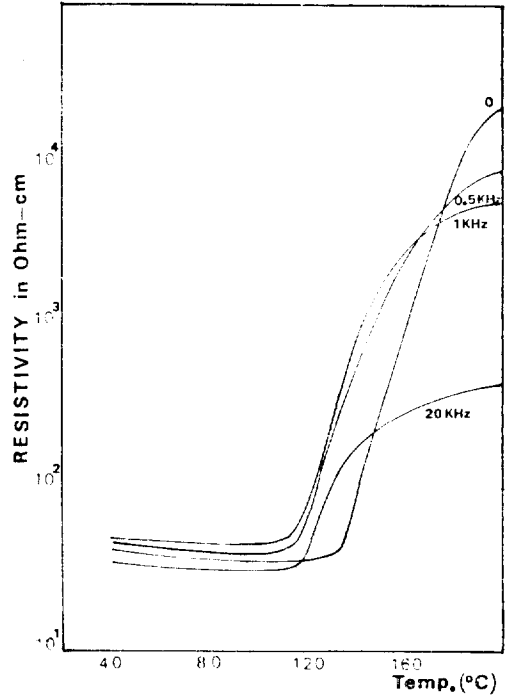


그림 10. e-1 소자의 주파수특성(KHz)

Fig. 10. Freq. characteristics of e-1 (KHz)

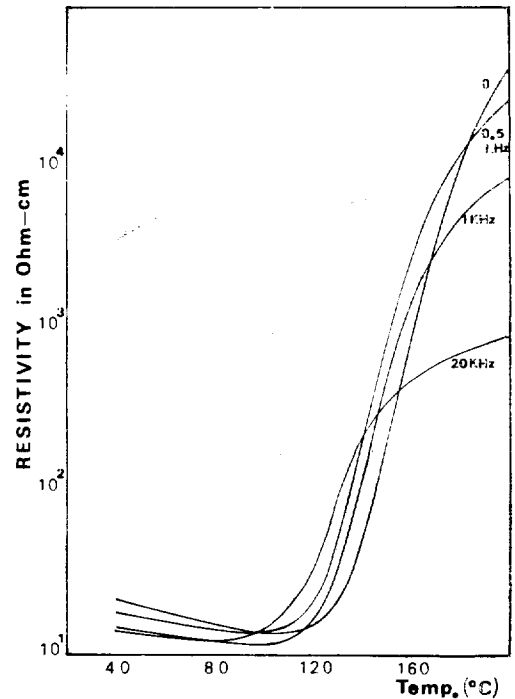


그림 11. e-2 소자의 주파수 특성(KHz)

Fig. 11. Freq. characteristics of e-2 (KHz)

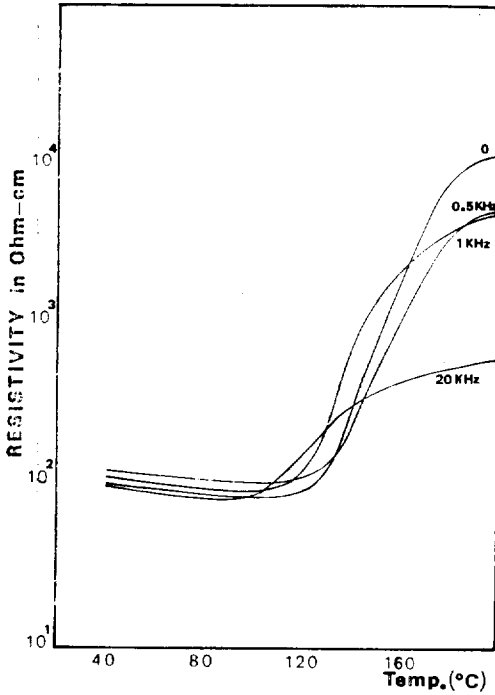


그림 12. e-3 소자의 주파수 특성(KHz)
Fig. 12. Freq. characteristics of e-3 (KHz)

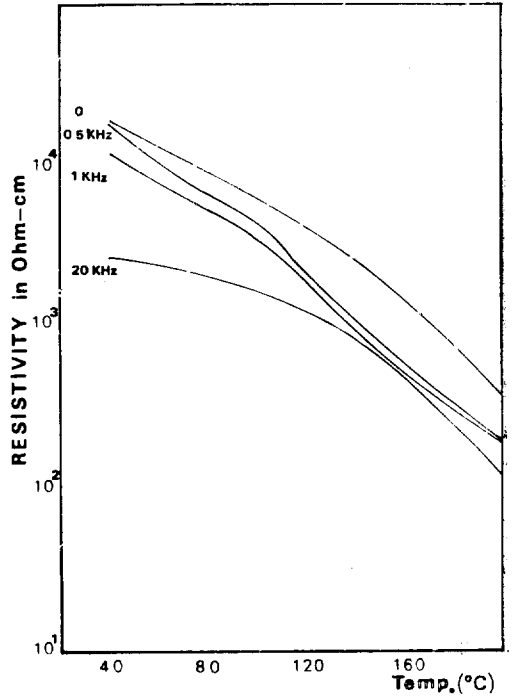


그림 14. e-5 소자의 주파수 특성(KHz)
Fig. 14. Freq. characteristics of e-5 (KHz)

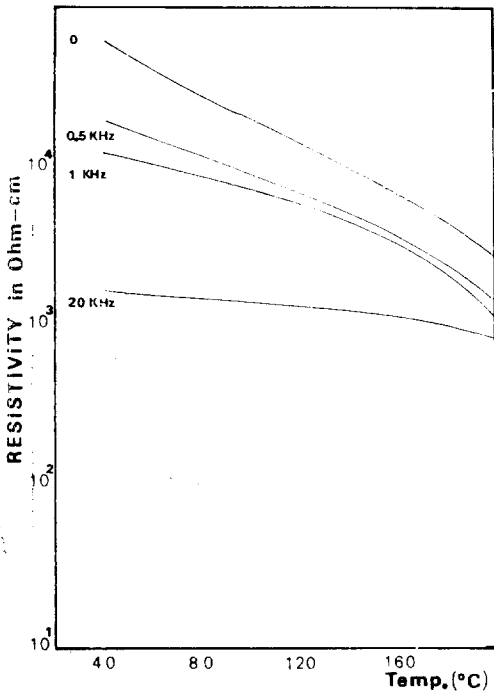


그림 13. e-4 소자의 주파수 특성(KHz)
Fig. 13. Freq. characteristics of e-4 (KHz)

이며 소성온도를 각각 달리한 시편들의 R-T 특성은 그림 9와 같이 큰 차이를 나타내었다. 특히 1,260[°C], 1,220[°C]로 2차 열처리된 소자들은 상온에서의 비저항이 1,300[°C] 이상에서 열처리된 소자에 비해 상당히 컸으며 부온도 특성을 나타내었다. 1,340[°C] 부근에서 열처리 했을 때 상온에서의 비저항이 대체로 작으며 PTCR 특성도 좋았다.

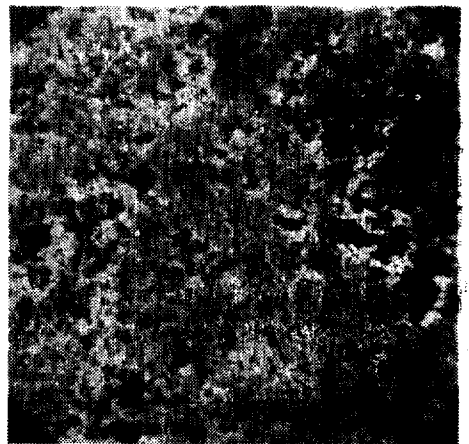


그림 15. 1,220°C에서 열처리된 시편의 표면(×1800)
Fig. 15. The surface of e-5 specimen fired at 1,220°C for 2hr (×1800)

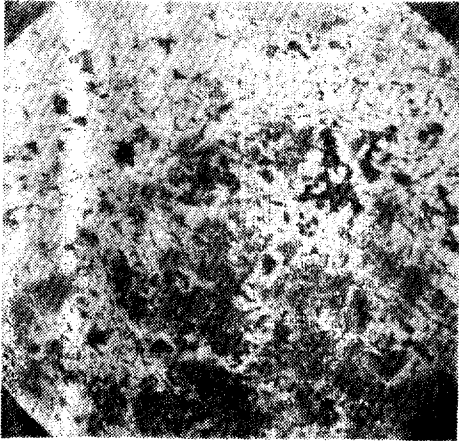


그림 16. 1,260°C에서 열처리된 시편의 표면(×1800)
 Fig. 16. The surface of e-4 specimen fired at 1,260°C for 2hr (×1800)

그림 18. 1,340°C에서 열처리된 시편의 표면(×1800)
 Fig. 18. The surface of e-2 specimen fired at 1,340°C for 2hr (×1800)

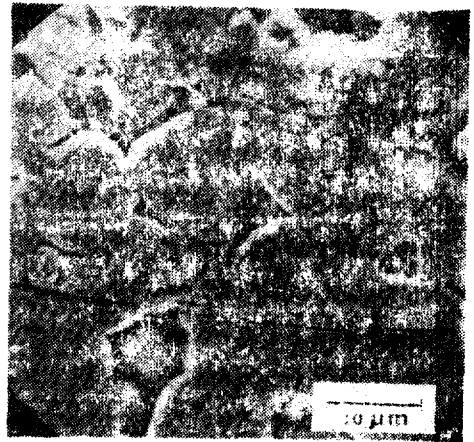
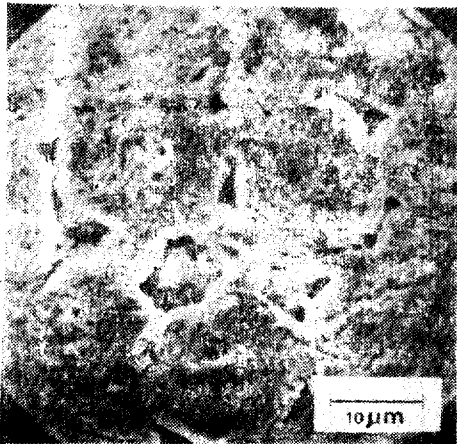


그림 17. 1,300°C에서 열처리된 시편의 표면(×1800)
 Fig. 17. The surface of e-3 specimen fired at 1,300°C for 2hr (×1800)

그림 19. 1,380°C에서 열처리된 시편의 표면(×1800)
 Fig. 19. The surface of e-1 specimen fired at 1,380°C for 2hr (×1800)

b) 주파수 특성

주파수 특성은 그림 10~14에서와 같이 대체로 주파수가 증가함에 따라 커패시턴스 이상에서의 비저항이 감소하며 PTCR 효과도 감소되었다.

c) 표면구조

소성온도를 달리한 각 시편들의 표면구조를 조사하기 위해 시편의 표면을 HF 및 HCl로 에칭한 후 전자현미경을 사용하여 표면사진을 촬영하였다. 그림 15에서와 같이 1,220°C에서 소성된 시편은 전혀 그레인

들이 생성되지 않았으며 1,260°C에서 소성된 시편은 그레인 생성의 가능성은 보이지만 그레인이 생성되지는 않고 있다. 그림 17은 1,300°C에서 소성된 시편이며 그레인이 약 15[μm] 정도로 크게 생성된 것을 볼 수 있고 1,300°C 이상 1,400°C 미만에서 소성된 시편은 그레인들의 직경이 약 10[μm] 정도로 생성되어 있었다. 특히 1,340°C에서 소성된 시편(e-2)은 상온에서의 비저항이 16~20[ohm-cm]이었으며 PTCR 효과도 양호하였다. 그림 19는 1,380°C에서 소성된

시편이며 그레인이 완전히 생성되었고 1,340[°C]에서 소성된 시편과 큰 차이는 없었으나 상온에서의 비저항이 e-2에 비해 조금 높았다.

4. 검 토

소성온도를 달리한 시편(e-1~5)의 온도범위를 그림 9에서와 같이 상온, 큐리온도 부근, 큐리온도 이상의 세부분으로 나누어 고찰하였다. 영역 1, 즉 상온에서의 비저항은 소성온도에 따라 크게 차이를 나타내었다. 일반적인 세라믹 소자의 소성온도 아래에서 소성된 소자는 비저항이 수십 [KΩ·cm]에 다달았으며 전자현미경으로 관찰한 표면사진에서는 그레인이 생성된 것을 볼 수 없었다. 이는 도우핑을 너무 많이 하거나 열처리 온도가 낮을 때에는 그레인이 생성되지 않으며 비저항이 커지고 전기전도도가 감소한다는 Murakami⁽⁷⁾ 등의 실험결과와 잘 일치하였다. 그러나 1,300[°C] 이상에서 소성된 소자는 상온에서의 비저항이 10~120 [KΩ·cm]이었으며 그레인도 생성되었다. 그러나 일단 세라믹 소자의 일반적인 소성온도 1,300~1,380[°C]내에서 소성되어 그레인이 생성된 소자의 상온에서의 비저항은 그레인의 크기로서는 설명할 수가 없었다. 이는 다결정 강유전성소자에서 각 결정들은 자발분극된 강유전성 분역(domain)들로 분리되고 각각의 분극방향은 4면체축방향이 되어 분역에 따라 방향은 변하게 되지만 반도체화된 결정내에서는 인접한 결정들이 똑같은 분역구조를 가지며 표면전하에 의한 보상(Compensation)이 생겨 접촉저항은 소멸되며 일방채상으로 바뀌는 큐리온도에서 강유전성의 전이점이 나타나게 된다는 Jonker⁽⁸⁾의 강유전적 해석으로 설명해야하기 때문이다. 본 실험에서도 상온에서의 비저항이 열처리 온도 또는 그레인의 크기에 따라 일관성을 보여주지 못했다. 영역 2에서 온도에 대한 비저항 경도는 1,300 [°C]에서 소성된 e-3소자가 가장 완만하였으며 이는 이 소자가 e-1, e-2 소자에 비해 그레인이 크게 성장한 것에 원인이 있다고 생각된다. 즉, 그레인 경계가 e-1, e-2 소자에 비해 적다는 것을 의미한다. 영역 3에서는 그레인이 가장 작게 성장된 e-1 소자의 비저항이 그레인이 조금씩 더 크게 성장된 다른 두 e-2, e-3 소자에 비해 컸으며 이는 Andlich⁽²⁾ 등이 제시한 이론과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 큐리온도 이상에서의 비저항이 주파수가 증가함에 따라 감소하는 것은 그림 3의 등가회로로서 쉽게 설명될 수 있다.

본 실험에서 사용한 진공중 열처리 부착법은 전극과 세라믹의 부착상태, 경시변화, 경제성등 여러 면에서

많은 문제점을 가지고 있었다. 그러나 일반적인 전극 부착법, 예를들면 진공증착법, Silver Paste를 도장가 열하는 방법 등은 전극과 세라믹 사이의 부착상태가 좋지 않았으며 실제로 상온에서 소자의 비저항도 수백 [KΩ]에 달하였고 경시변화(aging effect)도 크게 나타났다. 또한 도금법은 전극을 입히지 않은 소자의 비저항에 의한 문제점이 제시되었고 In-Ga, In-Amalgam 등을 사용한 전극 부착법은 이 물질의 용융점 및 경제성등에 문제점이 있었다.

5. 결 론

- 1) PTC 서어미스타의 소성온도 범위는 1,300~1,380[°C]이며 이 온도이하에서 소성된 소자는 그레인 자체가 생성되지 않으며 PTCR 효과도 기대할 수 없다.
- 2) 반도체화 된 BaTiO₃의 상온에서의 비저항 변화는 BaTiO₃의 강유전적 성질로 설명되어야 한다.
- 3) Curie 온도 부근에서의 비저항 경도 및 Curie 온도 이상에서의 비저항은 그레인이 작게 성장됨으로써 크게 나타난다.
- 4) 우수한 PTCR 효과를 얻기 위해서는 성장된 그레인들의 크기가 일정하여야 한다.
- 5) 다결정에서의 주파수 특성은 그레인과 그레인 경계에 대한 등가회로로서 설명될 수 있다.
- 6) 일반적으로 상온에서의 비저항은 전극부착 상태에도 크게 좌우된다.

참 고 문 헌

[1] Yoshihiro Matsuo, et al.; Ceram. Bull., vol. 47, No. 3, 1968.

[2] E. Andrich and K.H. Härdtl; Philips Tech. Rev. 26, 119, 1965.

[3] W. Heywang; Solid State Electronics 3, 51, 1961.

[4] H.A. Sauer and J.R. Fisher; J. Am. Ceram. Soc. 43, pp.297~301, 1960.

[5] D.R. Turner and H.A. Sauer; Bell Tel. Lab. Inc. Murray Hill, 1960.

[6] H. Toyoda and M. Itakura; J. Phys. Soc. Japan, 17, 924, 1962.

[7] Murakami et al.; Journal of Amer. Ceram. Soc., vol. 56, No. 6, 1973.

[8] G.H. Jonker; Solid state Elec., Pergaman Press, vol. 7 (12), 1964.