

La³⁺ doped (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃의 PTCR 특성에 미치는 첨가제의 영향

강원호 · 오봉인 · 김재현 · 이경희*

삼성코닝 연구소

*명지대학교 무기재료 공학과

(1987년 9월 24일 접수)

Effect of Additives on the PTCR Characteristics of La³⁺ Doped (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ Ceramics

Won-Ho Kang, Bong-In Oh, Jae-Hyun Kim and Kyung-Hee Lee*

Samsung Corning R & D LAB.

*Myongji Univ. Inorganic Material Dept.

(Received September 24, 1987)

요 약

(Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ 고용체에 La³⁺를 미량 첨가하여 반도체화시켜 낮은 상온 저항과 큰 PTC Effect를 가진 공업적으로 실용화 가능한 PTCR 소자를 제조하였다. PTCR 특성은 AST(1/3 Al₂O₃ · 3/4 SiO₂ · 1/4 TiO₂)와 MnCl₂를 첨가함에 따라 크게 증가하였다. 이는 소성중 입계층 사이에 생성되는 액상 및 acceptor level의 영향으로 설명할 수 있다.

비저항의 급격한 변화는 냉각속도가 느릴수록 증가하였으며 Ca의 첨가량이 증가할수록 grain size는 감소하였다. 최적 제조 조건은 냉각 속도 100 °C/Hr 이하, Ca의 첨가량 4 mol %, Mn의 첨가량 0.09 - 0.12 mol %였다.

ABSTRACT

Commercially available PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) ceramics which have low room temperature resistance, high PTC effect and temperature coefficient were prepared by La³⁺ doped semiconducting barium calcium titanate solid solutions.

PTCR characteristics were remarkably improved by addition of AST (1/3 Al₂O₃ · 3/4 SiO₂ · 1/4 TiO₂) and MnCl₂.

That can be explained by formation of liquid phase during sintering and acceptor level on the intergranular layer. Resistivity anomaly increased with decreasing cooling rate. Optimum manufacturing conditions were cooling rate below 100 °C/hr, Ca and Mn content of 4 mol % & 0.09-0.12 mol % respectively.

1. 서 론

강유전체인 BaTiO₃에 La, Y 등의 희토류원소 및 Nb 등의 특정 원소를 미량 첨가하여 공기중에서 소성 하면 반도체성을 띠게 되며 큰 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타낸다.

이 반도체성 BaTiO₃에 acceptor type의 이온을 첨가 하면 PTCR 특성이 크게 영향을 받으며 비저항의 급격한 증가는 Mn, Fe, Cu 등의 3d element가 첨가 되면 더욱 증가한다고 알려져 있다.¹⁾ 이러한 현상을 Heywang은 grain boundary에서의 acceptor level의 형성으로²⁾ Daniels 등은 양이온 defect에 의한 surface state의 변화로써 설명하고 있으나 그 특성이 불순물이나 소성 분위기나 소성 조건, diffusion process 등에 따라 변화하기 때문에 정확히 설명하기는 어렵다. 또한 반도체성 BaTiO₃는 그 유전적 성질 때문에 강한 전압 의존성을 나타내는 결점이 있다. 이를 공업적으로 실용화 하기 위해서는 전압의존성이 작아야 하며 상온 저항이 낮으며 PTC effect (ρ_{max}/ρ_{min})나 저항-온도 변화계수가 크며 재현성이 좋을 것이 요구되고 있다.

본 실험에서는 (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃의 고용체에 dopant로서 La₂O₃를 미량 첨가하여 반도체화 시키고 AST (1/3 Al₂O₃ · 3/4 SiO₂ · 1/4 TiO₂)와 Mn을 첨가하여 이들의 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 영향을 조사하고 전자 재료로서 실용화 가능한 고특성 PTC 소자를 제조하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시편 제조

본 실험에 사용한 원료로는 순도 99.5% 이상의 BaCO₃, TiO₂, CaCO₃ 등을 사용하였고 불순물의 영

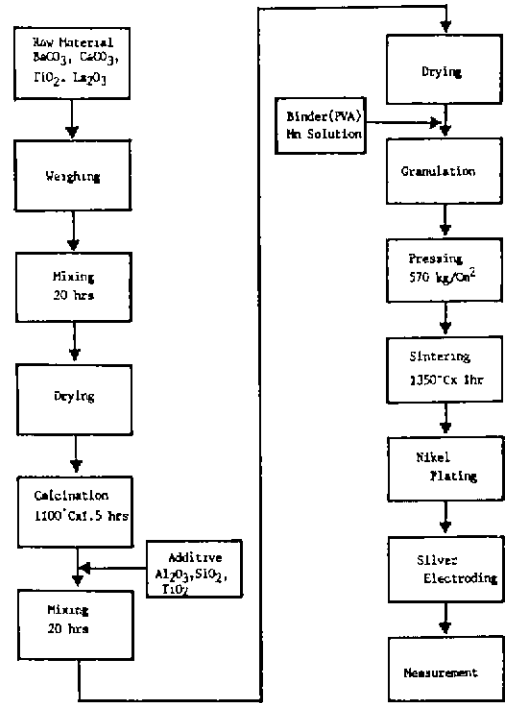


Fig. 1. Flow chart of sample preparation.

향을 최대한으로 줄이기 위해 기타 첨가물들을 99.9% 이상의 고순도 시약을 사용하였다 (Table 2).

본 실험에서 제조한 시편의 조성은 Table 1.과 같이 변화시켰으며 이에 따른 시편 제조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같은 제조 process에 의해 하였고 조성의 정확성을 기하기 위하여 1차로 (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃ 고용체를 합성하고 미량 첨가물은 2차 mixing시 첨가 하였다. Mixing은 polyurethane이 coating된 ball과 pot를 이용하여 증류수를 agent로 각 20시간씩 행하였

Table 1. Chemical Compositions of Test Samples

Component Composition		BaCO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	La ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnCl ₂
M O L A R R A T I O	Comp. A	1	0	1.013	0.001	0.04	0.017	0
	Comp. B	0.96	0.04	1.013	0.001	0.04	0.017	0 0.0003 0.0006
	Comp. C	0.92	0.08	1.013	0.001	0.04	0.017	0 0.0009 0.0012

다. 하소는 1100 °C에서 1.5 시간 하였으며 X-선회절 분석을 통하여 원하는 고용체의 합성을 확인 할 수 있다. Mn 은 균질 혼합을 위하여 $MnCl_2$ 를 수용액 상태로 하여 첨가하였고 성형은 적량의 PVA를 결합제로 하여 단동식 유압 press로써 570 kg/cm^2 의 압력을 가하여 직경 20 mm, 두께 2.5 mm의 disc 형으로 성형하였다. 성형된 시편은 전조후 magnesia plate 위에 놓고 공기중에서 시간당 300 °C의 속도로 1350 °C까지 가열하여 1시간 유지후 냉각은 800 °C까지 냉각 속도를 변화해 가며 냉각 후 자연 냉각하였다.

소성된 시편은 SiC paper (# 1000)를 이용 양면을 잘 연마후 무전해 nickel 도금법으로 제 1 전극을 형성하고 aging effect 및 환경에 대한 저항 변화를 줄이기 위해 conductive silver를 그 위에 소부하여 최종 시편으로 하였다.

2 - 2. 측 정

시편의 미세구조는 주사 전자 현미경(SEM Akashi DS-130, JAPAN)을 이용하여 관찰하였고 저항의 온도에 따른 변화는 분당 1.5 °C의 속도로 일정하게 상승시켜가며 digital multimeter (Hewlett, Packard 3466 A, USA)를 이용 저항을 측정하고 다음식에 의해 비저항을 산출하였다.

$$\rho = R \frac{S}{t}$$

ρ : 비저항($\Omega \cdot \text{cm}$)

R : 측정 저항치(Ω)

S : 시편의 면적(cm^2)

t : 시편의 전극간의 두께(cm)

저항-온도 변화계수는 다음식에 의해 산출하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \text{ Log} (R_2 / R_1) \times 100}{T_2 - T_1}$$

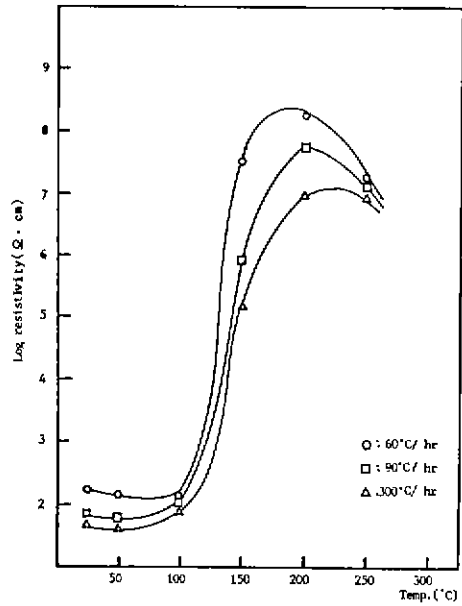


Fig. 2. Change of resistivity-temperature characteristics of La doped BaTiO₃ with cooling rate.

α : 저항-온도 변화계수(%/°C)

T_1 : curie temperature

T_2 : $T_1 + 50 \text{ }^\circ\text{C}$

R_1 : T_1 에서의 저항

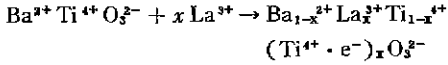
R_2 : T_2 에서의 저항

3. 결과 및 고찰

La_2O_3 가 첨가된 BaTiO₃ 고용체는 La^{3+} 이온이 Ba^{2+} 이온과 치환되어 반도체화 되어 색깔이 푸른회색으로 변화였다. 이를 defect eguation으로 보면

Table 2. Impurities of the Raw Material.

Mat.	Purity	Impurity			ref.
		0.1 %	0.1-0.01 %	below 0.01 %	
BaCO ₃	99.75 %	Ca, Sr	Cl	Fe, Na	日本化學
TiO ₂	99.5 %		Nb, Al, Si	Fe, Na	Fuji Titan Co.
CaCO ₃	99.9 %		Sr	SO ₄ , Ba, Cl, Fe, Mg, K, Na	Fisher Sci. Co.
La ₂ O ₃	99.99 %			Ce, Pr, Nd	Rhone Poulenc
SiO ₂	99.9 %	Al		Fe, Na	Merck
Al ₂ O ₃	99.99 %			Fe, Si, Na, Mg, Cu	Sunitomo



가 되어 La³⁺ 이온이 Ba²⁺ 이온과 치환될때 extra positive charge 가 Ti 의 3d conduction band에서 자유 전자를 여기시켜 conductivity를 나타낸다.

3 - 1. 냉각속도의 영향

Fig. 2는 냉각속도에 따른 저항-온도 변화 특성으로서 냉각속도가 느릴수록 상온저항은 약간 높아지나 PTC effect는 증가하는 경향을 보였다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있겠다.

Heywang에 의하면 surface potential barrier의 높이는

$$\phi = \frac{e^2 \cdot N_D}{2\epsilon \cdot \epsilon_0} X^2$$

e : electron charge

N : donor concentration

X : thickness of depletion layer(1)

ε : relative permittivity

ε₀: permittivity of vacuum

의 관계가 있으며 conductivity는

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-\phi}{KT}$$

σ : grain boundary conductivity

σ₀: conductivity of intergrain

φ : height of potential barrier(2)

K : boltzmann constant

T : temperature

의 관계가 있다.

Boundary layer의 두께는 주로 냉각속도에 의해 결정되며 냉각속도가 느릴수록 boundary layer의 grain 내부로의 침투가 커져서 layer의 두께는 증가하게 된다. 따라서 냉각속도가 느릴수록 식 (1) (2)에서 보는 바와 같이 potential barrier의 높이가 증가하여 conductivity가 감소하여 저항이 높아지게 되나 강유전체에서는 낮은 온도에서 spontaneous polarization에 의해 전하보상이 이루어져 큰 저항차가 나타나지 않는다.

Daniels 등은 boundary의 고저항층의 형성에 대해 vacancy compensation 층의 형성으로 설명하고 있다.^{4),5)} 높은 온도에서는 Ba vacancy의 grain 내부로의 확산으로 인해 vacancy compensation 층이 형성된다. 냉각속도가 느리면 boundary layer의 두께가 넓어져 grain boundary에서의 Ba vacancy의 concentration을 높게 한다. 따라서 vacancy compensation 층이 더욱 커져 po-

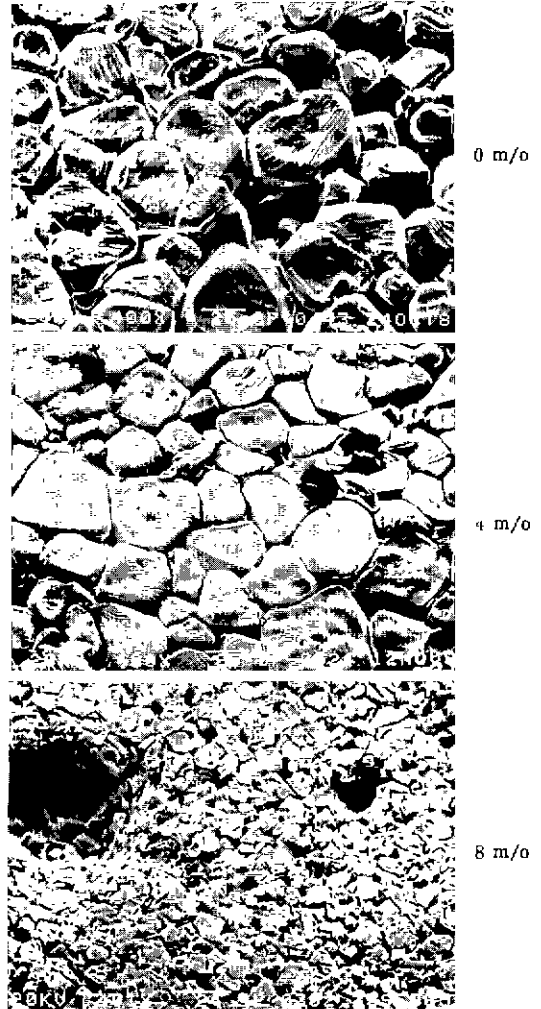


Fig. 3. Change of grain size with Ca substitution (x 400).

tential barrier를 증가시켜 더욱 높은 저항을 나타내게 된다. 따라서 본 실험결과와 같이 PTC effect는 냉각속도가 느릴수록 크게된다.

본 실험결과로 보아 실용화 하기 가능한 소자를 제조하기 위해서는 냉각속도는 100 °C/hr 이하로 하는 것이 바람직하다.

3 - 2. Ca 치환의 영향

Fig. 3, Fig. 4는 Ca의 첨가량 변화에 따른 미세구조 및 저항-온도 변화 특성으로서 Ca의 양이 증가함에 따라 입자크기는 감소하고 있는데 이는 소성중 Ca가 입계 편석을 일으켜⁶⁾ 입자성장을 억제하기 때문으로 생각된다. Ca의 입계 편석은 미세구조상으로

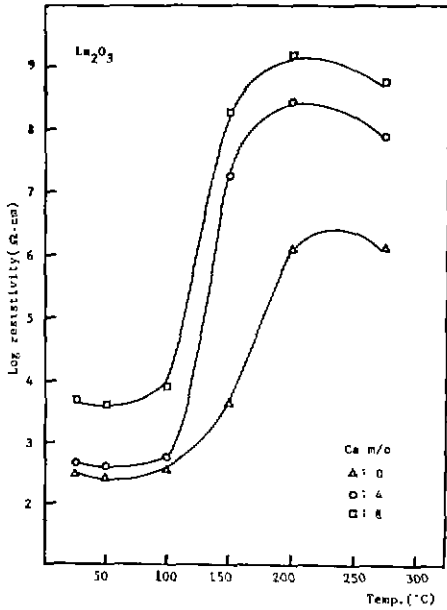


Fig. 4. Resistivity-temperature characteristics of La doped BaTiO₃ with variation of Ca content.

는 확인이 어려우나 안정화 Zirconia에 있어서 Ca가 입계편석을 일으켜 입자성장을 억제하는 것과 같이 생각된다.⁹⁾ 비저항은 Ca첨가량이 증가할수록 증가했는데 이는 입자성장이 억제됨에 따라 grain size가 작아져서 grain boundary의 수가 증가하여 이에 의한 potential barrier가 증가하기 때문으로 생각할 수 있겠다. grain boundary의 수의 증가에 따라 boundary layer가 증가, applied field의 영향을 감소시켜 전압 의존성을 작게할 것이다.^{7), 11)} 4 mol % 이상 첨가하는 grain size가 작아 전압 의존성은 감소시킬 수 있을 것이나 상온저항이 400 Ω 정도로 너무 높아 실용화하기는 어렵다.

3-3. AST 및 Mn 첨가의 영향

AST는 소성시 액상을 형성하며 소성온도가 낮으면 액상의 불균일 분포가 생겨 grain의 이상성장을 일으킬 수 있으나 소성온도가 높으면 grain boundary에 균질한 액상을 형성, grain 성장물질을 및 반도체화를 저해하는 주위의 불순물을 흡수하여 소결 입경을 작게 하며 제현성 및 전압 의존성을 작게할 수 있다.⁹⁾ 고 알려져 있다. 본 시험에서 Matsuo⁹⁾ 등이 실험한 결과에 따라 1/3 Al₂O₃ · 3/4 SiO₂ · 1/4 TiO₂를 5 mol % 첨가하고 X-선회절분석결과 BaTiO₃, BaTi₃O₇, BaTiSiO₅ 등의 상이형성됨을 알 수 있었다(Fig. 5).

Matsuoka 등은 이들 second phase polytitanate가

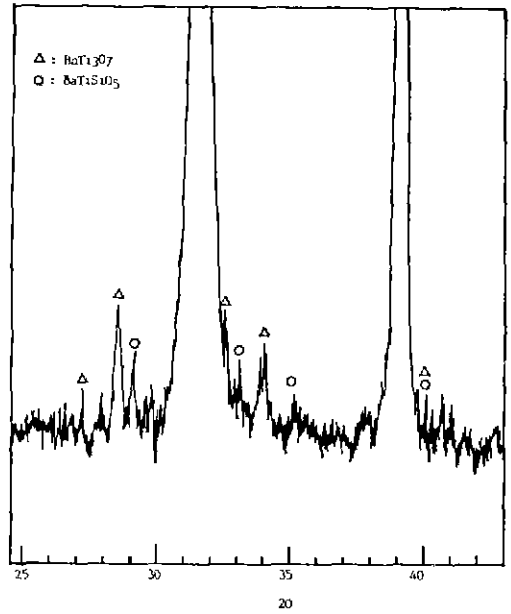
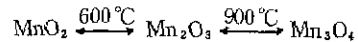


Fig. 5. X-ray pattern of a BaTiO₃ solid-solution semiconductor added with A. S. T. and other additives.

grain boundary의 액상중에 형성되며 Mn 이온은 bulk의 BaTiO₃보다는 이들 second phase에 더욱 잘 고용된다고 보고 한바 있다.⁹⁾ Mn은 Ti보다 원자가를 쉽게 변화시킨다.



La를 첨가한 경우 Mn³⁺ 이온은 La³⁺ 이온과 서로보상되며 따라서 Mn²⁺은 donor로서 Mn⁴⁺는 acceptor로 작용하게 된다. 고온에서는 Mn²⁺와 Mn³⁺로서 존재하다가 냉각 과정에서 주위로부터 제흡수된 산소에 의해 Mn⁴⁺로 원자가가 변화하게 되어 acceptor level을 형성하게 된다.¹⁰⁾ 따라서 grain boundary의 액상이나 polytitanate에는 Mn의 concentration이 크므로 intergranular layer에는 절연층이 생성되어 고저항층을 형성하게 된다. 또한 Daniels, Hårdtl, Wernicke 등의 이론에 따르면 La 이온이 Ba site에 치환되면 Heywang의 이론대로 산소의 흡수에 의해서만 전기적 보상이 이루어지는 것이 아니라 La₂O₃ ⇌ 2La_{Ba}[•] + V_{Ba}^{••} + 3/2O₂와 같은 결합반응에 의해 Ba vacancy의 생성에 의해서도 보상된다고 하였다.

Ba vacancy는 소성중 grain boundary의 polytitanate에서 생성되는 것으로 예측되며,¹²⁾ 이때 vacancy compensation은 grain 내부에서 소량의 Ba 이온이 grain

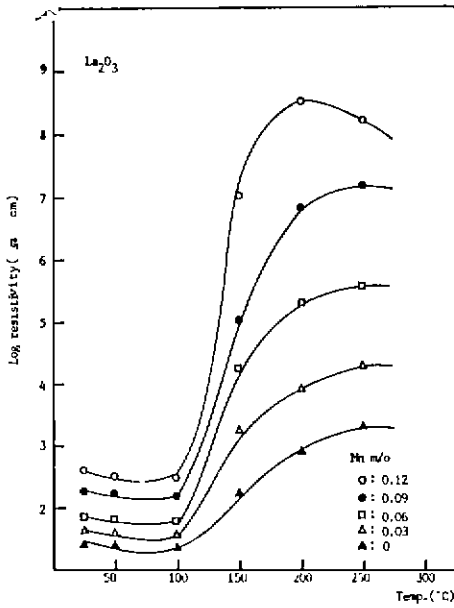


Fig. 6. Resistivity-temperature characteristics of La doped BaTiO₃ with variation of Mn additive amount.

boundary 쪽으로 확산함에 따라 이루어지므로 grain boundary 근처에 vacancy compensation 층이 형성되고 vacancy concentration 이 클수록 grain과 boundary 사이의 접합전위가 증가하여 PTC effect 가 증가하는 것으로 볼 수 있겠다. 따라서 AST의 첨가에 따른 polytitanate의 형성 및 Mn의 첨가에 따른 acceptor level의 형성이 Fig. 6, Fig. 7에서 보는 바와 같이 PTC effect 및 저항-온도 변화 계수 증가의 원인이 되는 것으로 생각할 수 있겠다. 실용적인 면에서 볼때 Mn의 첨가량이 0.12 mol% 이상에서는 상온저항이 너무 높고 0.09 mol% 이하에서는 PTC effect 가 작기 때문에 Mn은 0.09 - 0.12 mol% 첨가하는 것이 좋은 특성을 얻을 수 있다.

4. 결 론

La₂O₃를 첨가하여 반도체화 시킨 (Ba_{1-x}Ca_x)TiO₃에 AST 및 MnCl₂를 첨가한 결과 상온저항 50 Ω 이하, PTC effect 10⁶ 배 이상, 저항-온도 변화계수 20 %/°C 이상의 고품성 PTC 소자를 제조할 수 있었다.

1) 냉각속도가 느릴수록 PTC effect는 크게 나타났다. 이는 공핍층의 두께 증가에 따른 potential barrier의 증가로써 설명할 수 있겠다.

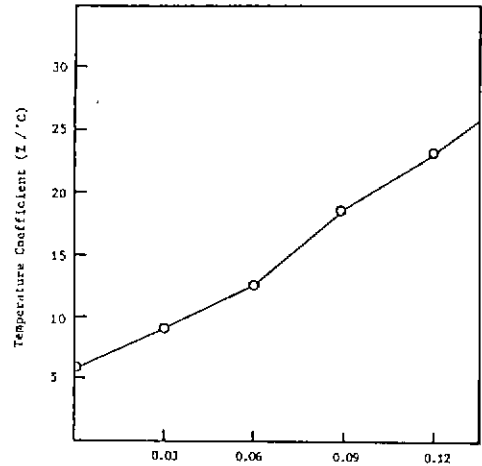


Fig. 7. Change of temperature coefficient with Variation of Mn additive Amount.

2) Ca의 첨가량이 증가할수록 grain size는 감소하였다.

3) Mn의 첨가량이 증가할수록 PTC effect는 크게 나타났다. 이는 AST의 첨가에 따른 polytitanate의 형성 및 Mn의 원자가 변화에 의한 acceptor level의 형성 때문으로 생각된다.

4) 최적 제조조건은 냉각속도 100 °C/hr 이하, Ca의 첨가량 4 mol%, Mn의 첨가량 0.09 - 0.12 mol%였다.

REFERENCES

1. H. Ihrig, "PTC Effect in BaTiO₃ as a Function of Doping with 3d Elements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(10), 617 (1981).
2. W. Heywang, "Bariumtitanat Als Sperrschichtableiter," *Solid-State Electronics Pergamon Press*, Vol. 3, p 51 (1961).
3. T. Nitta, et al., "Electroless Nickel-Phosphorus Alloy Electrode for Semiconductive Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(8), 457 (1966).
4. J. Daniels, et al., "New Aspects of an Improved PTC Model," *Philips Res. Repts.*, **31**, 544 (1976).
5. J. Danels, et al., "The PTC Effect of Barium

- titanate," *Philips Tech. Rev.*, **38**(3), 73 (1978/79).
6. N. Hirose, et al., "Effect of Grain Size on the Resistivity Anomaly in Semiconductive BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 320 (1971).
 7. M. Fujimura, et al., "High-Performance PTC Thermistor Materials," *National Tech. Rep.*, **25**(5), 897 (1979).
 8. Y. Natsuo, et al., "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *Ceram. Bull.*, **47**(3), 292 (1968).
 9. T. Matsuoka, et al., "Behaviors of Mn Ion and Grain Boundary in BaTiO₃ PTCR Semiconductor," *National Tech. Rep.*, **21**(3), 329 (1975).
 10. G. H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC thermistors," *Advances in Ceramics*, Vol. 1, p 155 (1980).
 11. M.B. Holmes, et al, "Rate Controlled Sintering of Semiconducting BaTiO₃ Containing Calcium", *Advances in Ceramics* Vol. 7, p 146 (1980).
 12. D. Kolar. "Some Recent Trends in Preparation of Electronic Ceramics", *Materials Science Monographs*, 8, p 161 (1981)