

## 액상첨가법에 의한 PTCR세라믹스 소자 개발

이동수 · 윤영호 · 박 성 · 이병하  
명지대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1997년 6월 24일 접수)

### Development of PTCR Ceramics Device Fabricated by Liquid Phase Addition Method

Dong-Soo Lee, Young-Ho Yun, Sung Park and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University  
(Received June 24, 1994)

#### 요 약

PTCR소자 제조시 BaTiO<sub>3</sub>에 첨가되는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>등을 액상으로 첨가하는 액상첨가방법을 개발하였다. 이 액상 첨가법에서 첨가량은 고상합성법보다 작고, 또한 균일한 혼합과 재현성을 얻기 쉽기 때문에 PTCR소자 제조시 적절하다. 본 연구조건에서 얻어진 최적의 조건인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.09 mol%, SiO<sub>2</sub> 0.25 wt%, MnO<sub>2</sub> 0.02 wt%를 액상으로 첨가하여 소자를 제조하였을 경우 상온비저항이 15 Ωcm, 비저항비가 2×10<sup>6</sup>으로 가장 양호한 결과를 나타냈다.

#### ABSTRACT

The PTCR devices of BaTiO<sub>3</sub> doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> were prepared by Liquid Phase Addition Method(LPAM) where doping sources were used in the forms of Liquid. The amounts of doping in LPMA is smaller than that in solid state mixing method. Also the doping process in LPMA is very suitable for BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR devices because it is easy to obtain homogeneous mixing and reproductivity. By optimizing the doping condition in BaTiO<sub>3</sub> system, (0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> and 0.02 wt% MnO<sub>2</sub>) it was possible to fabricate BaTiO<sub>3</sub>-based PTCR devices where the room-temperature resistivity and specific resistivity were 15 Ωcm and 2×10<sup>6</sup> respectively

**Key word :** BaTiO<sub>3</sub>, PTCR, Liquid Phase Addition Method(LPAM), Room-temperature resistivity, Specific resistivity

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>은 상온에 10<sup>8</sup> Ω·cm 이상의 높은 비저항 값을 갖는 절연체이다. 이런 절연성을 띠는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에 La, Y 등의 희토류 원소나 Nb 등의 특정 원소를 미량으로 첨가하여 소결하면 상온 비저항이 10~10<sup>3</sup> Ω·cm로 되는 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 일반적으로 120°C curie Temperature에서 결정 구조가 정방정(tetragonal)에서 입방정(cubic)으로 전이하기 때문에 이 전이에 기인하여 전기저항은 온도 상승에 따라서 정온도 계수를 나타내는 PTCR(Positive Temperature Coefficient Resistance)현상이 나타난다.

PTCR현상이 발견된 이후 초기에는 PTCR효과를 얻기 위하여 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 반도체화 하는데 필요한 첨가제로서 희토류 원소를 사용한 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라

믹스의 제조 과정 및 방법<sup>1)</sup>에 대한 연구가 주류를 이루어 왔으나 1970년대 이후부터는 PTCR효과를 증진시키기 위해서 PTCR효과에 영향을 미치는 인자에 대한 연구<sup>2-5)</sup>가 수행되고 있다.

Matsuo<sup>2)</sup>등은 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>에 Mn을 첨가함으로써 10<sup>3</sup>정도였던 PTCR효과를 10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> 정도까지 증대시킬 수 있다고 보고하였으며 Kuwadara<sup>6)</sup>는 입자 크기 분포가 균일한 2~5 μm정도의 다공질 재료를 만들므로써 10<sup>3</sup>~10<sup>6</sup>정도까지 효과를 증대시킬 수 있다고 보고하였다. 上岡<sup>7,8)</sup>등은 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 및 그 고용 체계에 0.02~0.03 wt% Mn이온을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스는 큰 PTCR특성을 나타내는 것을 발견하였다. 따라서 저항 온도 계수에 영향을 주는 첨가제를 넣으므로써 큰 PTCR효과를 얻을 수 있는데 첨가제의 종류와 양에 따라 상온 저항 역시 급격히 커지는 경우가 있어서 이러한

경우에는 실용성에 어려움이 따른다고 하였다.

BaTiO<sub>3</sub>를 사용하여 PTCR소자를 제조하고자 할 때 첨가되는 dopant의 종류와 양에 대한 연구는 많은 연구들에 의하여 확립되었다. 그러나 이때 첨가되는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>등과 같은 첨가제의 양이 미량인데다가 고상으로 첨가되기 때문에 균질한 혼합이 어려워 항상 재현성이 문제로 되어 있다.

이는 소결중 불균일한 액상 분포 등의 문제가 수반되어 재현성이 없으며 제조상의 불순물 혼입 등의 문제로 많은 PTCR특성에 영향을 미치게 된다. 이런 문제점을 제거하기 위해 본 연구에서는 새로운 PTCR소자 제조 공정을 개발하고자 한다. 즉 BaTiO<sub>3</sub>분말을 사용하여 PTCR소자를 제조하고자 각종 첨가제를 첨가할 때 이들을 액상으로 만들어 첨가하는 재현성이 있는 새로운 공정을 개발하여 보고자 한다.

그의 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스에 여러 가지 첨가제를 액상으로 첨가하여 상온 비저항은 낮추고, 정온도 계수를 증진시키기 위해 소성 schedule을 변화시켜 PTCR효과를 증진하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편 제조

출발 원료로서 BaTiO<sub>3</sub>(Fuji Titanium Ind. Co), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Shunyo Pure Chemical. Co), Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (Junsei Chemical Co. Ltd) 및 TEOS(Aldrich Chemical Company, Inc.) 를 사용하였다.

이 경우 첨가제를 액상으로 첨가하기 위해서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 HCl에 미리 녹여서 일정한 농도의 수용액을 만들었다. BaTiO<sub>3</sub>를 반도체화시키기 위하여 수용액으로 만든 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.03에서 0.13 mol%까지 0.02 mol%간격으로 변화시켜 첨가하였다. 일정 크기로 성형한 시편을 1280, 1300, 1320, 1340 및 1360°C에서 2시간 소성한 후 R-T측정을 행하여 최적의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>첨가량을 결정하였다. 이와 같이 구하여진 조성에 소결조제를 첨가하기 위하여, SiO<sub>2</sub>원인 TEOS를 0.25, 0.5, 0.75 및, 1.0 wt%씩 변화시켜 첨가하여 잘 혼합하였다. 이들을 일정크기로 성형한 후 1250, 1260, 1280, 1300, 1320, 1340 및 1360°C에서 2시간을 소성한후 R-T측정을 행하여 최적의 SiO<sub>2</sub>양을 결정하였다. PTCR효과를 증진시키기 위하여 이상과 같이 확립된 조성에 MnO<sub>2</sub>를 0.01, 0.02, 0.03 wt%씩 변화시켜 첨가하였다. 본 실험의 대략적인 공정도는 Fig. 1과 같다.

이 경우 각종 액상 첨가제의 첨가 및 혼합방법은 다음과 같다. 우선 TEOS를 ethanol로써 희석하여 물에 불용성인 TEOS를 풀과 더불어 균일한 반응을 할 수 있는 상태로 만든 다음 hot plate로 60°C에서 30분간 교반하여

요업학회지

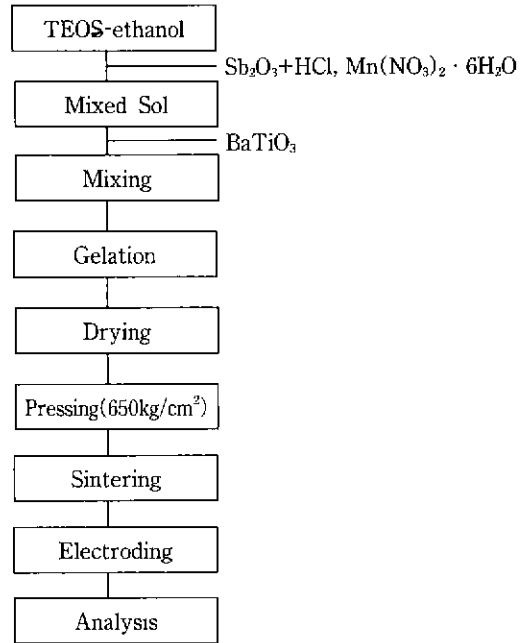


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure

준다. 이때 TEOS는 gel이 되기 위해 H<sub>2</sub>O와 촉매인 HCl이 필요한데 HCl은 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>수용액내에 함유되어 있고 H<sub>2</sub>O는 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 수용액내에 함유되어 있으므로 이들 세수용액을 혼합하므로써 모든 것이 만족된다. 이 경우 TEOS수용액이 gel화가 일어나기 직전에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HCl과 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O를 함께 적하시키고 BaTiO<sub>3</sub>분말을 첨가하여 계속적으로 교반하면 각성분이 균일하게 혼합된 gel coating분말을 얻게 된다. 이렇게 얻은 분말을 건조한 후에 1.5 wt%의 PVA(10 wt% solution)를 첨가하여 100 mesh체로 granulation한 후 650 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 직경 9 mm mold를 이용하여 원판형인 시편을 제조하고, 1300°C에서 소성조건 3가지(승온속도, 소성유지시간, 냉각속도)를 변화시키면서 Table 1에서와 같은 소성 schedule로 소성하였다.

### 2.2. 특성 평가

소결된 시편의 전극 처리는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact를 형성시키기 위해 Ag-In-Ga계의 ohmic paste(5083)를 silk screen printing하고 그 위에 cover paste(5080)를 silk screen printing하여 200°C에서 5분간 건조시키고 600°C에서 열처리한 후 저항값을 측정하기 위해 digital multimeter(Keithley 2001)를 이용하여 상온부터 290°C까지 저항을 측정을 하였다. 그리고 이 data로부터 온도-비저항 곡선, 상온 비저항, 비저항비(최대 비저항/최소 비저항)를 산출하였다. 또한 저항을 측정

**Table 1.** Sintering Schedule According to Sintering Condition

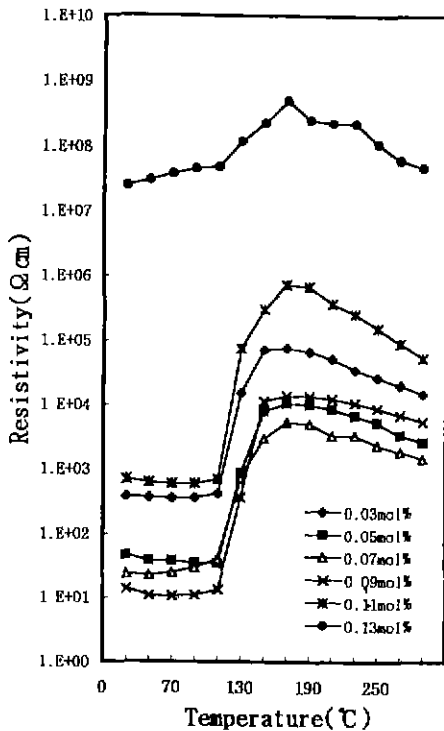
온도	500°C	500°C	Heating rate	Holding time	Cooling rate
Reference state	5°C/min	2 hr	9°C/min	2 hr	5°C/min
Heating rate control	5°C/min	2 hr	10°C/min	2 hr	5°C/min
	5°C/min	2 hr	8°C/min	2 hr	5°C/min
Cooling rate control	5°C/min	2 hr	9°C/min	2 hr	3°C/min
	5°C/min	2 hr	9°C/min	2 hr	7°C/min
Holding time control	5°C/min	2 hr	9°C/min	1 hr	5°C/min
	5°C/min	2 hr	9°C/min	3 hr	5°C/min

한 시편을 내전압 측정 장치(Hewlett packard 6643a)를 이용하여 전압을 인가한 후 인가한 전압에서 1분간 유지시키면서 측정하였다. 소결체의 미세구조와 온도-비저항 특성 관계를 알아보기 위해 광학 현미경과 주사 전자현미경으로 각 시편의 미세구조를 관찰하였다.

**3. 결과 및 고찰**

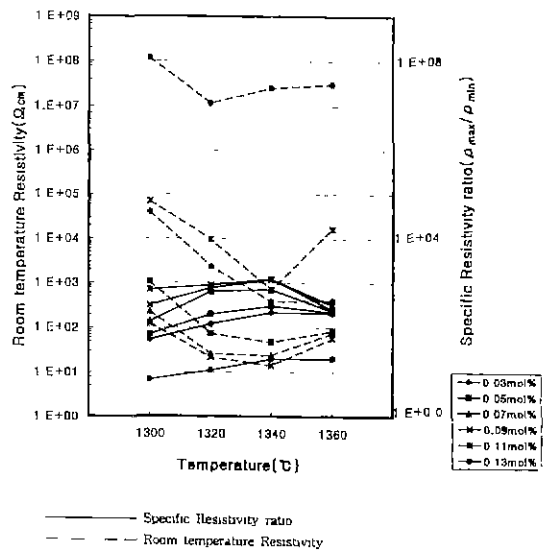
**3.1. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 액상 침가 효과**

Fig. 2는 BaTiO<sub>3</sub>에 반도체화 첨가제인 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 액상



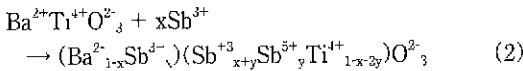
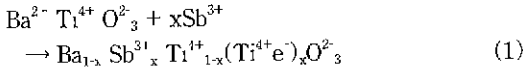
**Fig. 2.** Resistivity versus temperature curves of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1340°C for 2 hour

으로 첨가하여 1340°C에서 소성한후 비저항을 측정한 결과이다. 첨가량에 따른 상온 비저항값을 보면 0.09 mol%까지는 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 증가할수록 감소하다가 다시 증가하는 경향을 보였으며 0.09 mol%를 첨가한 경우에 상온 비저항값은 13 Ωcm로 가장 낮게 나타났다. 비저항비에 있어서도 0.09 mol%를 첨가한 경우에 2×10<sup>3</sup>으로 가장 높은 비저항비를 보이고 있다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 액상으로 첨가한 후 각 소성온도별로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 상온 비저항과 비저항비를 Fig. 3에 나타냈었다. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 반도체화 첨가제로 택하여 첨가한 경우에 반도체화가 일어나는 온도는 1300°C이상으로 나타났다. 첨가량에 따른 상온 비저항값을 보면 0.03 mol%첨가된 경우에 반도체성을 갖게 할 수 있는 자유전자의 양이 적게 되어 상온 비저항값이 다소 높게 나타났다. 0.07 mol-0.09



**Fig. 3.** Room-temperature resistivity curves and specific resistivity ratio ( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at different sintering temperature as a function of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content (mol%)

mol%정도 첨가된 경우 최소의 상온 비저항값을 보이다가 0.11 mol%로 증가되면서 상온 비저항값이 증가하기 시작하여 0.13 mol%가 되면 거의 절연체의 성질을 나타내게 되는 것을 알 수가 있다. 이것은 반도체화 첨가제의 첨가량에 따라서 상온 전도도가 변하여 반도체에서 절연체로 변하게 된다는 Heywang<sup>9)</sup>의 연구 결과와 일치하는 것을 알 수가 있다. 또한 이와 같은 현상은 결합 방정식에서 살펴보면 다음과 같이 설명할 수가 있다.<sup>9)</sup>



(1)식은 첨가량의 범위가 0.11 mol%까지 첨가한 경우의 결합 방정식으로써 첨가한  $\text{Sb}^{3+}$ 이온이 결합방정식에 보여지는 것처럼  $\text{Ba}^{2+}$ 자리에 치환되고 전하 보상을 위하여  $\text{Ti}^{4+}$ 가  $\text{Ti}^{3+}$ 로 변하게 되어 전도 전자를 생성하기 때문에 반도체화가 되어 상온 비저항값이 낮게 나타나게 된다. 그러나  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 첨가량이 0.13 mol%첨가하였을 때 (2)식과 같은 결합방정식으로 되어  $\text{Sb}^{3+}$ 가 Ba자리뿐만 아니라 Ti자리에도 들어가  $\text{Ti}^{3+}$ 이온의 형성을 방해하여 절연체로 되어 상온 비저항값이 높게 나타나게 된다.<sup>10-13)</sup> 또한 첨가량에 따른 비저항비를 보면 0.09 mol%를 첨가한 경우에 가장 좋은 비저항비를 보이고 있다. 그러므로 반도체화 첨가제인  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 의 최적 조성은 0.09 mol%로 나타났다.

### 3.2. $\text{SiO}_2$ 의 액상 첨가 효과

반도성  $\text{BaTiO}_3$  세라믹스의 특성 증진 및 소성온도를 저하시키기 위해서 소결조제인  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하여 1340°C에서 소성한 후 저항을 측정한 결과를 Fig. 4에 나타냈다. 첨가량에 따른 상온 비저항값을 보면  $\text{SiO}_2$ 가 0.25 wt%첨가된 경우에 상온 비저항이 12  $\Omega\text{cm}$ 로 무첨가의 경우와 거의 비슷하게 나타났으며 그후 첨가량이 증가할수록 높게 나타났다. 비저항비에 있어서도 0.25 wt%를 첨가한 경우에 다른 첨가량보다 높은  $3 \times 10^4$ 로 나타났다.

$\text{SiO}_2$ 를 첨가시켜 상온 비저항값과 비저항비를 Fig. 5에 나타내었다. 반도체화가 일어나는 온도는  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 만 첨가한 경우인 1300°C에서 1260°C로 40°C낮출 수가 있었다.

이것은  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SiO}_2$ 의 상태에서 볼 수 있는 eutectic reaction이 1260°C에서 일어나는 결과와 잘 일치하였다. 즉 eutectic reaction에 의해 생성된 액상은 소성온도를 저하시키는데 기인한다고 생각된다. 이경우  $\text{SiO}_2$ 는 반도체화 첨가제의 확산 촉진, 다시 말해서 입계

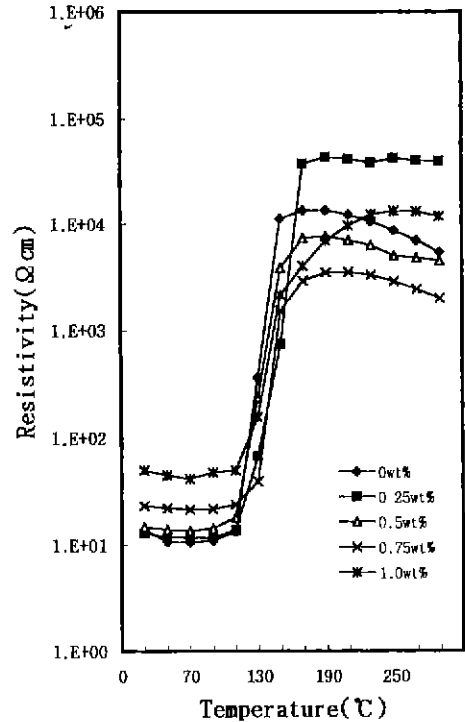


Fig. 4. Resistivity versus temperature curves of the 0.09 mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  doped  $\text{BaTiO}_3$  ceramics sintered at 1340°C for 2 hour according to the change of the  $\text{SiO}_2$  content

편식(grain boundary segregation)에 영향을 미치므로  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않을 경우에 비해 낮은 온도에서도 반도체화 되는 것을 알 수가 있다.

첨가량에 따른 상온 비저항값과 저항비를 살펴보면 상온 비저항값은 높아지고 비저항비는 감소하는 것을 알 수가 있다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 양이 많은 영역에서는 충분한 양의 액상이 발생하고 동시에 냉각중 전기저항이 높은 물질인 fresnoite가 입자 사이에 2차상으로 많이 형성되기 때문으로 생각된다. 소결조제인  $\text{SiO}_2$ 양을 변화시키면서 첨가한 결과 0.25 wt%첨가한 경우에 상온 비저항값이 낮고 비저항비가 가장 높게 나타났다. Fig. 6는  $\text{SiO}_2$ 의 함량을 변화시켜 1320°C에서 2시간 소성한 시편에 대한 미세구조이다. (a)인 경우는  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되지 않은 경우로 abnormal grain growth가 생긴 것을 볼 수가 있다. 이 경우 상온 비저항값이 높게 나타났는데 이것은 submicron이하의 입자와 크게 입성장한 입자가 공존하고 있어 상온 비저항값이 높게 나타난 것으로 생각된다.  $\text{SiO}_2$ 가 첨가되면  $\text{SiO}_2$ 의 첨가량에 따라 생성되는 액상량의 차이에 의해 서로 다른 미세조직을 나타내게 되며 이와 같은 미세조직의 차이에 의해 상온 비저항값은 변화

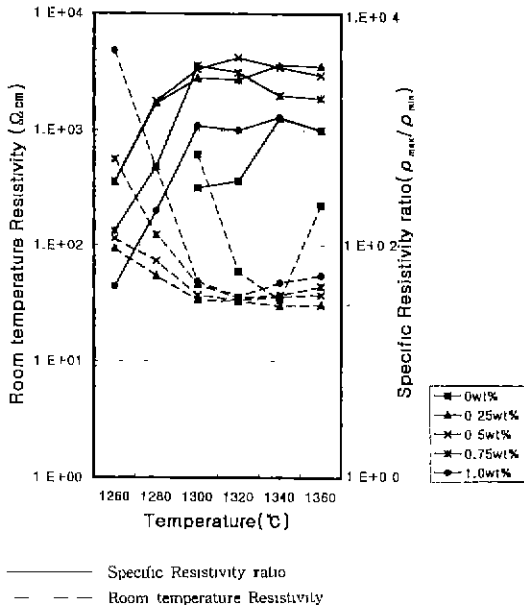


Fig. 5. Room-temperature resistivity curves and specific resistivity ratio( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) of 0.09 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics at different sintering temperature as a function of  $Sb_2O_3$  content (wt%)

게 된다. 즉  $SiO_2$ 가 0.25 wt%첨가된 경우 작고 균일한 입자들로 이루어져, 가장 좋은 PTCR특성을 나타내는

것을 확인할 수 있다. 그 후  $SiO_2$ 첨가량이 증가할수록 grain size가 커지는 것을 알 수가 있으며 이로 인하여 PTCR특성도 저하됨을 알 수가 있다.

### 3.3. $MnO_2$ 의 액상 첨가효과.

Fig. 7은 소결조제인  $SiO_2$ 를 0.25wt%로 고정 시킨 후  $MnO_2$ 를 0.01, 0.02, 0.03 wt%첨가시켜 각 소성온도에서 소성한 시편에 대한 소성온도에 따른 상온 비저항값을 나타낸 것이다.  $MnO_2$  첨가량이 증가할수록 상온 비저항값이 증가하는 것을 알 수가 있다. 그 이유는 Mn이온의 첨가에 따른 전하 보상 효과로 설명할 수가 있다. PTCR효과를 얻기 위해서는  $BaTiO_3$ 에  $Sb_2O_3$ 를 첨가하여  $Ba^{2+}$ 이온 자리에  $Sb^{3+}$ 이온이 치환되면서  $Sb^{3+}$ 이온이 donor로 작용하게 되어  $BaTiO_3$ 세라믹스는 n형반도체가 된다. Mn이온은 쉽게 원자가가 변화하여 원자반경을 따져볼 때 Ba이온보다는 Ti이온과 반경차이가 적어서 Ti site에 치환되기가 쉽다. 따라서  $Mn^{4+}$ 이온은  $Ti^{3+}$ 이온과 치환되었을 때 acceptor로 작용하게 되고<sup>9,11-17</sup> 그 결과  $Mn^{4+}$ 이온의 첨가로 인해 생성된 acceptor는  $Sb^{3+}$ 이온 첨가로 인해 생성된 donor를 보상하는 효과를 낳게 되고 이것은 carrier의 감소를 초래하게 되어 저항을 증가시키게 되어  $MnO_2$ 의 첨가량이 증가할수록 상온 비저항값이 증가하는 것으로 생각된다. 여기서 0.03 wt%의 data는 거의 절연성을 띠는 상온 비저항값을 나타내고

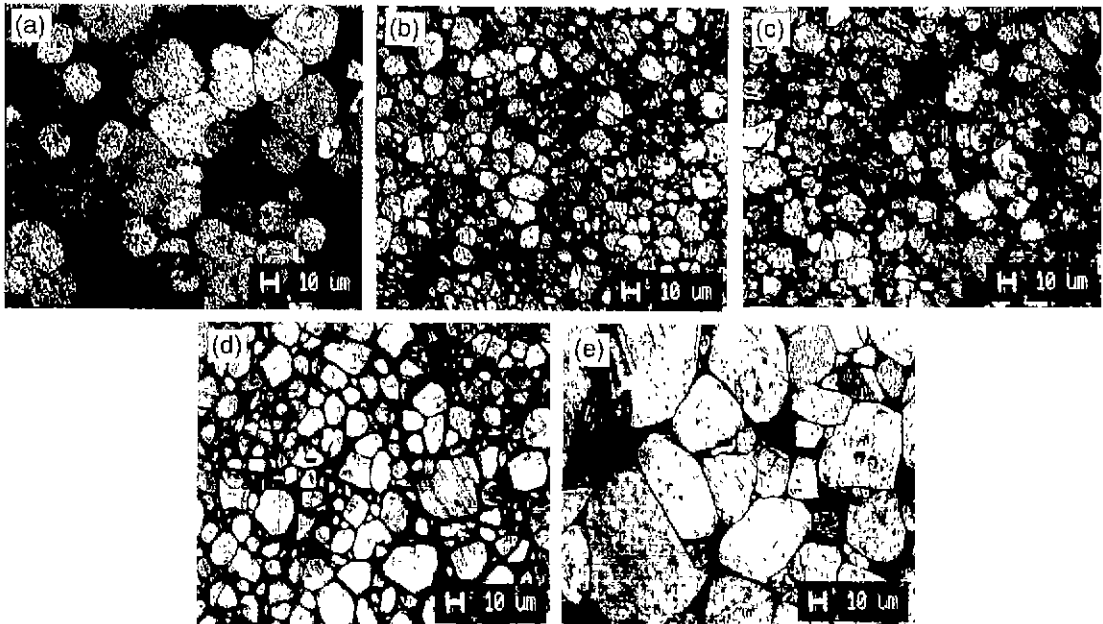


Fig. 6. Optical micrographs of surface with  $SiO_2$  content variation of the 0.09 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics sintered at 1320°C for 2 hr. (a) 0 wt%  $SiO_2$  (b) 0.25 wt%  $SiO_2$  (c) 0.5 wt%  $SiO_2$  (d) 0.75 wt%  $SiO_2$  and (e) 1.0 wt%  $SiO_2$

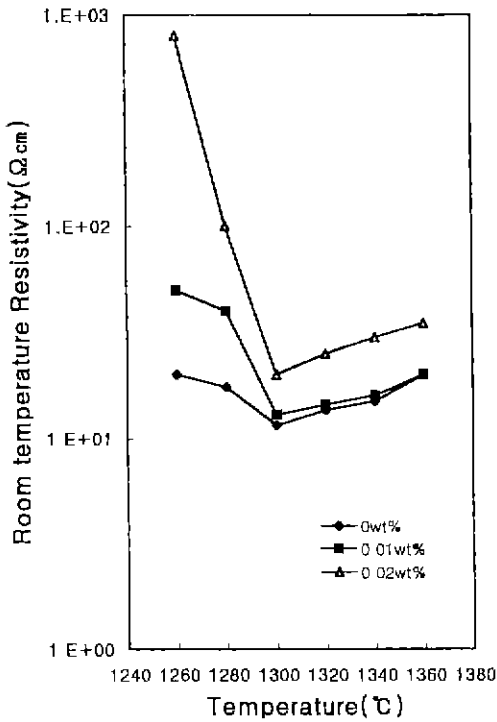


Fig. 7. Room-temperature resistivity of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> at different sintering temperature as a function of MnO<sub>2</sub> content (wt%)

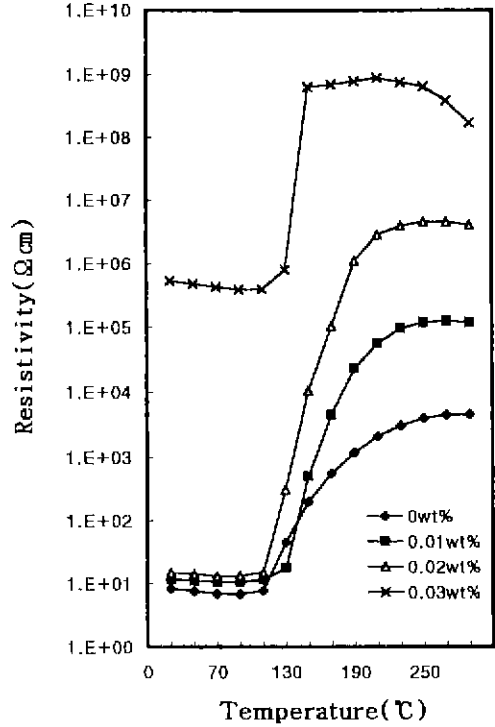


Fig. 8. Resistivity versus temperature curves of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5 wt% SiO<sub>2</sub> sintered at 1300°C for 2h as a function of the MnO<sub>2</sub> content

있어 Fig. 7에는 나타나지 않았다. 이 그림에서 1300°C로 소성한 경우에 상온 비저항값이 가장 낮은 것을 알 수가 있다. 비저항비를 향상시키기 위해 MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 1300°C에서 소성한 후에 저항을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타냈다 첨가량이 증가할수록 상온 비저항값이 증가하고 비저항비는 0.02 wt%까지는 증가하다가

그 이상이 되면 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 9는 MnO<sub>2</sub>첨가량에 따른 미세구조를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 것처럼 입자의 크기가 Submicron 정도의 작은 입자와 커다랗게 입성장한 입자들과 공존하고 있다. Grain size가 매우 작은 경우에는 Fig. 10에 보여지는 것처럼 단위 부피당 입자 계면의 면적이 증가하

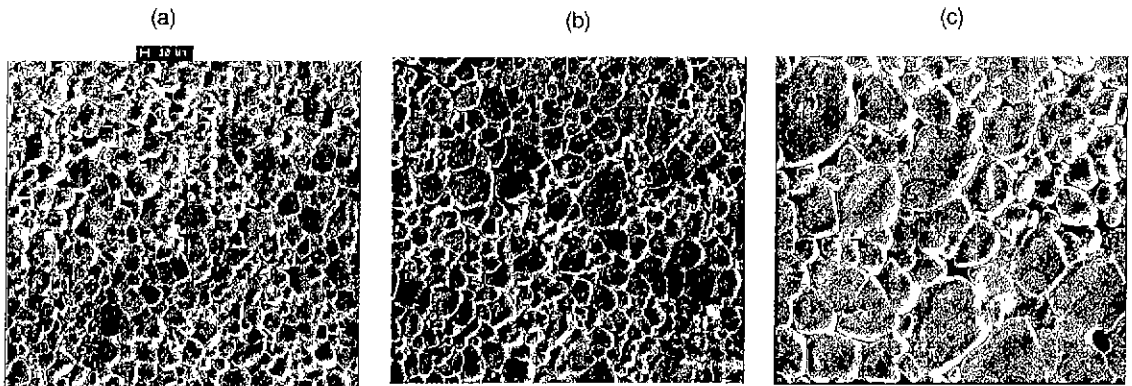


Fig. 9. SEM photographs of surface BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> sintered at 1300°C for 2 hr as a function of MnO<sub>2</sub> content (a) 0.01 wt% MnO<sub>2</sub> (b) 0.02 wt% MnO<sub>2</sub> (c) 0.03 wt% MnO<sub>2</sub>

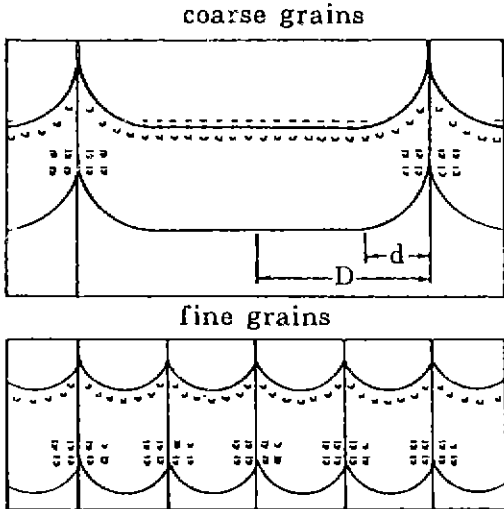


Fig. 10. Electron distribution in BaTiO<sub>3</sub> ceramics

로 입자 계면 방해층이 증가하게 되고 입자 계면 근처에서 전위 장벽을 형성시키는 입자 계면 방해층이 중첩되며 또한 작은 입자에서는 방해층을 상쇄시키는 전계구조가 생기지 않기 때문에 큰 저항을 나타내게 된다. 그리고 이와 같은 입자 계면 방해층을 형성하는 Ba vacancy는 Wernicke<sup>13)</sup>의 연구결과에 의하면 Fig. 11과 같이 Ba vacancy의 heterogeneous distribution이 생긴다. Ba vacancy가 grain boundary에서 grain내부로 확산해 들어가다가 멈춘 거리  $l_D$ 는 주로 냉각속도와 Ba vacancy의 확산계수에 의해 결정된다. 즉,  $l_D$ 만큼의 두께는 저항이 높고 grain내부는 높은 전기전도도를 보인다. 보통 사용되고 있는 냉각속도(3~30 K/min)의 경우,  $l_D$ 값은 계산상 1~3  $\mu\text{m}$ 가 된다. 따라서 2  $\mu\text{m}$ 전후의 grain

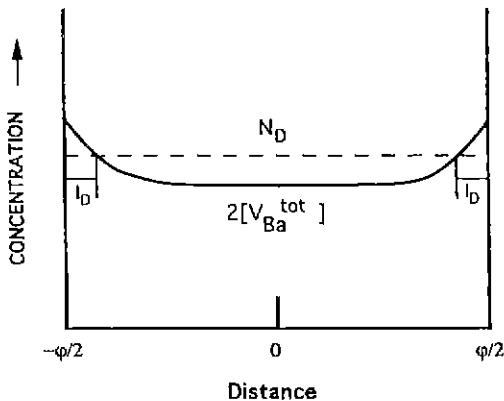


Fig. 11. Schematic profile of the defect concentration relevant to the PTCR effect.

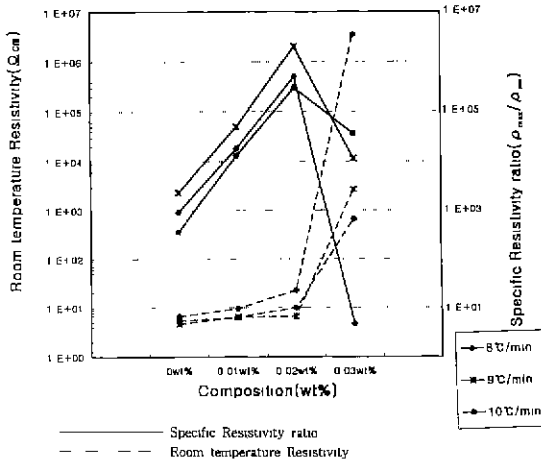
size를 갖는 입자들이 존재한다면 Fig. 10에 보여지는 바와 같이 입자는 grain boundary에서부터 grain내부까지 Ba vacancy에 의해 전부 확산해 들어가게 되어 고저항을 갖는 물질이 된다고 보고하였다. 시편의 저항은 시편 내부의 각각의 grain들의 저항에 의존하며 각 grain들의 저항은 전기적으로 생각하면 병렬 연결을 하고 있다고 생각할 수 있다. 전류는 고저항 물질과 저저항 물질이 공존하고 있는 경우에는 일반적으로 낮은 쪽으로 이동하게 된다. Ueoka<sup>15)</sup>등은 시편 내부에 커다랗게 입성장한 입자가 존재하게 되면 이들 입자의 저항은 sub-micron크기의 입자에 비해서 저항이 훨씬 낮다고 보고하였다. 이러한 현상은 위에서 말한 Ba vacancy가 Fig. 11에 보여지는 것처럼 grain내부까지 전부 확산해 들어가지 못하고 입체부근만 존재하기 때문이다. MnO<sub>2</sub>가 0.03 wt%첨가된 경우, 미세구조를 보면 낮은 저항을 갖고 있는 커다랗게 입성장한 입자들이 떨어져 있어 전류가 흐르는데 어려움이 발생하기 때문에 상온 비저항이 높게 나타나는 것이다. Fig. 9에서 MnO<sub>2</sub>첨가량이 증가할수록 Grain size가 커지고 heterogeneous한 분포를 나타내고 있다 이것은 1260°C에서 BaTiO<sub>3</sub>과 SiO<sub>2</sub>사이의 공융반응(eutectic reaction)에 의해 생성된 액상에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 Matsuoka<sup>2)</sup>등은 SiO<sub>2</sub>가 1260°C에서 second phase polytitanate가 입계의 액상중에 형성되며 Mn이온은 bulk의 BaTiO<sub>3</sub>보다는 second phase polytitanate들에 더욱 잘 고용된다고 보고되고 있다. 따라서 second phase polytitanate의해 Mn이온이 많이 첨가될수록 입계에 많이 편석되므로 크게 입성장이 일어난다.

3.4. 소성조건 변화

BaTiO<sub>3</sub>세라믹스에 첨가되는 모든 첨가제를 액상으로 첨가하고 상온비저항과 정온도계수를 더욱더 향상시키기 위해서 소성조건을 변화시켰다. 첫번째로 승온속도를 8°C/min, 9°C/min, 10°C/min로 변화하여 소성한 시편의 상온 비저항값과 비저항비를 Fig. 12에 나타내었다. 승온속도가 9°C/min인 경우에 상온 비저항값이 낮게 나타났고 비저항비에 있어서도 가장 좋은 특성을 보이고 있다. 온도-비저항과 미세구조의 관계를 알아보기 위해 SEM으로 관찰한 사진을 Fig. 13에 나타냈다. 승온속도가 9°C/min인 경우 가장 작은 grain들로 이루어져 있어 상온 비저항값이나 비저항비가 가장 좋게 나타났음을 알 수가 있다.

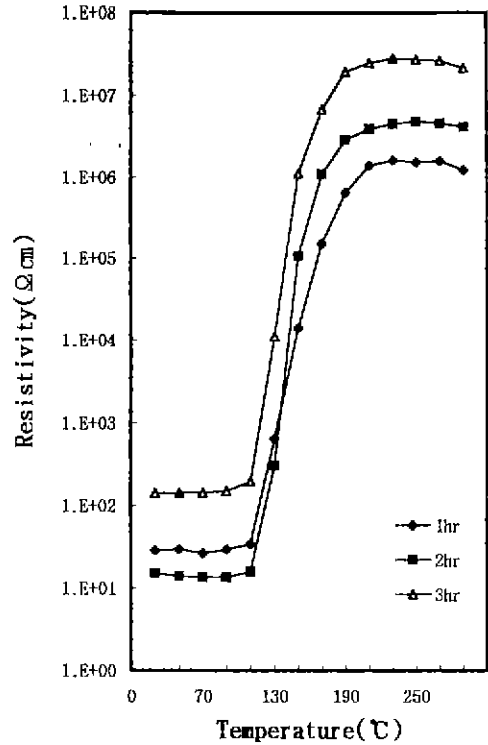
두 번째 단계로 승온속도를 9°C/min로 고정시킨후 holding time을 변화시켜 주었다.

Fig. 14는 holding time을 1 hr, 2 hr, 3 hr변화시켜 소성한후 비저항을 측정하여 나타낸 결과이다. holding



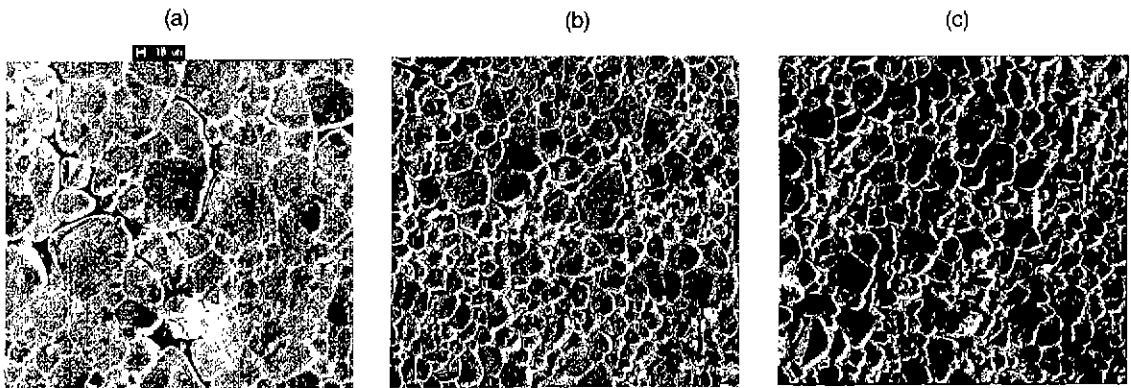
**Fig. 12.** Room-temperature resistivity curves and specific resistivity ratio ( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) of  $BaTiO_3$  ceramics doped with 0.09 mol%  $Sb_2O_3$  and 0.25 wt%  $SiO_2$  sintered at  $1300^\circ C$  for 2 hour at different heating rate as a function of  $MnO_2$  content (wt%)

time이 2 hr인 경우에 상온 비저항값이 낮고 비저항비가 높은 것을 알 수가 있다. 이러한 비저항과 미세구조의 관계를 알아보기 위해 SEM으로 관찰한 조직을 Fig. 15에 나타내었다. Holding time이 1hr, 2hr인 경우 R-T특성 결과와 마찬가지로 grain size나 분포는 비슷하였으며 3 hr인 경우 grain이 성장하여 heterogeneous하게 된 것을 알 수가 있다. 세 번째 단계로 cooling rate를  $3^\circ C/min$ ,  $5^\circ C/min$ ,  $7^\circ C/min$ 으로 소성하여 온도-비저항 곡선을 Fig. 16에 나타낸 것이다.  $5^\circ C/min$ 으로 한 경우에 다른 경우보다 상온 비저항값과 비저항비에 있어서 가장 좋은 특성값을 보이고 있다. Fig. 17는 cooling rate 변화에 따른 미세구조이다. Cooling rate가 빠를수록 grain이 작아



**Fig. 14.** Resistivity versus temperature curves of  $BaTiO_3$  ceramics codoped with 0.09 mol%  $Sb_2O_3$  and 0.25 wt%  $SiO_2$  sintered at  $100^\circ C$  at different holding time (0.02 wt%  $MnO_2$  addition)

지는 것을 볼 수가 있다. Cooling rate가  $5^\circ C/min$ 인 (b)의 경우 다른 경우보다 homogeneous한 분포를 보이고 있으며 이로 인해 R-T특성값도 좋게 나타난 것이라고 생각되어진다. 상온 저항과 내전압의 관계를 보면  $SiO_2$ 만 첨가되어 있는 경우는 DC 35V 견디지 못하고 깨졌으나  $MnO_2$ 가 첨가된 경우는 DC 35V에서 견디었다. AC에서



**Fig. 13.** SEM photographs of surface  $BaTiO_3$  ceramics doped with 0.09 mol%  $Sb_2O_3$  and 0.25 wt%  $SiO_2$  sintered at  $1300^\circ C$  for 2 hr heating rate control. (0.02 wt%  $MnO_2$  content) (a)  $8^\circ C/min$  (b)  $9^\circ C/min$  and (c)  $10^\circ C/min$



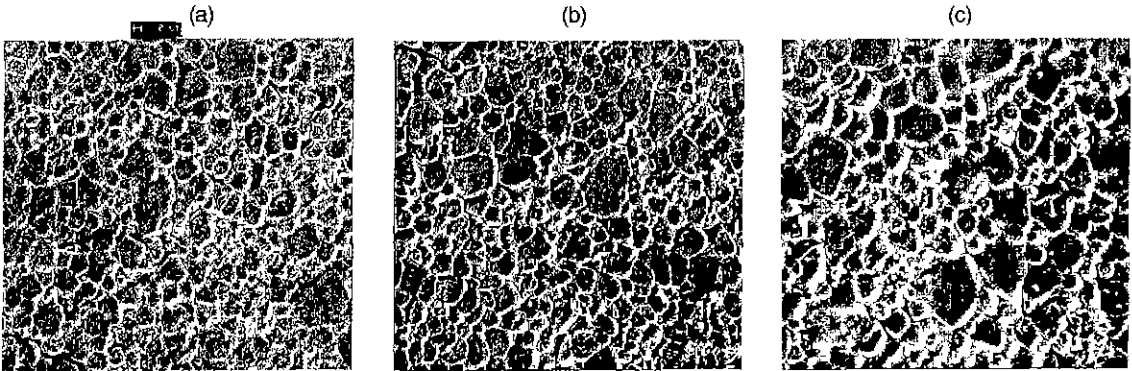


Fig. 15. SEM photographs of surface BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> sintered at 1300°C for heating rate 9°C/min according to holding time control (0.02 wt% MnO<sub>2</sub> content) (a) 1 hr (b) 2 hr and (c) 3 hr

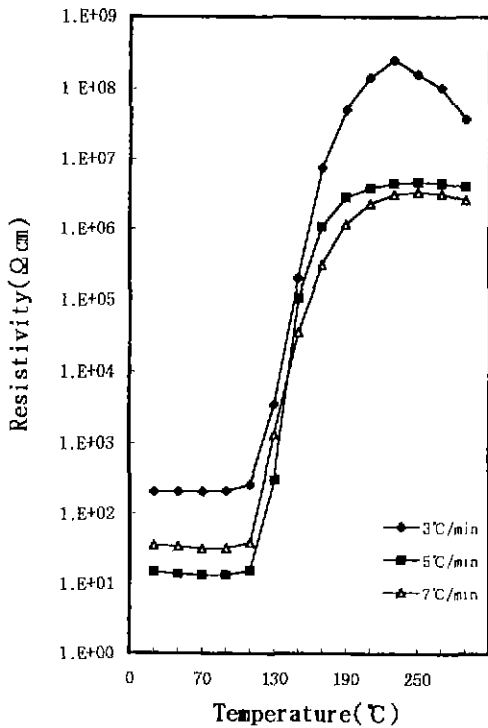


Fig. 16. Resistivity versus temperature curves of BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> sintered at 1300°C for 2 hour at different cooling rate (0.02 wt% MnO<sub>2</sub> addition)

는 MnO<sub>2</sub> 0.02 wt%첨가된 경우 97V에서 파괴되었으며 같은 조성으로 소성조건 차이에 의해 상온 비저항이 높은 경우 107V에서 견디지 못하고 깨졌다. 즉 상온 비저항이 높을수록 내전압이 높은 것을 알 수가 있었다.

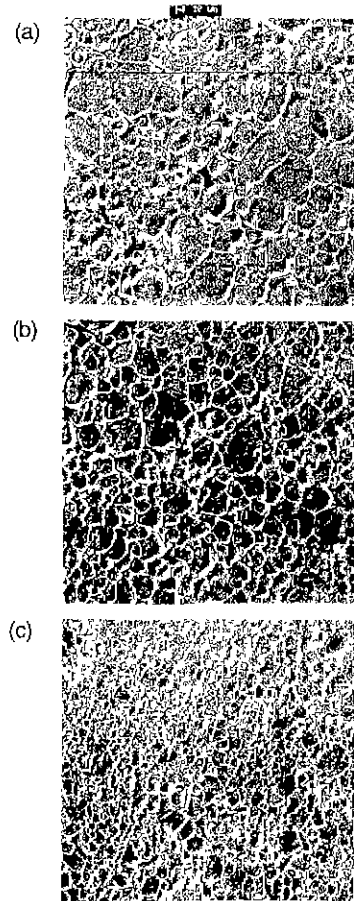


Fig. 17. SEM photographs of surface BaTiO<sub>3</sub> ceramics doped with 0.09 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.25 wt% SiO<sub>2</sub> sintered at 1300°C for 2 hr, heating rate 9°C/min according to cooling rate control (0.02 wt% MnO<sub>2</sub> content) (a) 3°C/min (b) 5°C/min and (c) 7°C/min

#### 4. 결 론

1. BaTiO<sub>3</sub>세라믹스에 반도체화 첨가제로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 액상으로 첨가한 경우에 반도체화 및 PTCR특성을 나타내는 소성온도는 1300°C이상이고 이 소성온도에서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 0.05~0.11 mol%첨가한 경우에 반도체화 및 PTCR특성을 나타낸다.

2. 소결조제로 SiO<sub>2</sub>택하여 gel로 첨가한 경우에 1260°C의 공정 반응에 의한 액상 형성으로 반도체화 첨가제의 확산 및 입성장을 촉진하여 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스가 반도체성 BaTiO<sub>3</sub>으로 변하는 소성온도를 1300°C에서 1260°C로 낮출 수가 있었다. 이때 첨가량의 범위는 0.25~0.5 wt%이다.

3. MnO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 상온 비저항값은 증가하였다. 그러나 비저항비는 0.02 wt%MnO<sub>2</sub> 까지는 증가하다가 그 이상이 첨가되면 다시 감소하는 경향을 보이고 있다.

4. 본 연구 영역에서는 승온속도 9°C/min, 소성유지시간 2 hr, 냉각속도 5°C/min일 때가 다른 소성 schedule변화시 보다 상온 비저항값과 PTCR특성이 양호하게 나타났다.

5. BaTiO<sub>3</sub>에 액상으로 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>를 첨가하여 PTCR소자를 제조하여 본 결과 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 0.09 mol%, SiO<sub>2</sub>를 0.25 wt%, MnO<sub>2</sub>를 0.02 wt% 첨가한 경우에 상온 비저항이 15 Ωcm, 비저항비가 2×10<sup>6</sup>, 내전압(DC)은 35V로 가장 양호한 결과로 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구과제(961-0804-031-2)지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

#### Reference

- 1) H. A. Sauer and J. R. Fisher, "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(6) 297 (1960).
- 2) T. Matsuoka, Y. Matsuo and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO<sub>3</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> Additive," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2) 108 (1972).
- 3) M. Kahn, "Effect of Heat Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate" *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(8) 676 (1971).
- 4) M. Kuwabara, "Influence of Stoichiometry on the PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12) 170 (1981).
- 5) M. Kuwabara, "Some Factor Affecting the Magnitude of the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanates" *Yogyo-Kyokai Shi*, **90**(8) 470 (1982).
- 6) M. Kuwabara, "PTCR Effect in Porous Barium Titanate Ceramics" *Advances in Ceramics Vol 7*, PP 137-145
- 7) 上岡久芳, 梅谷和正, 日本特許公報 昭 41-121,46
- 8) 上岡久芳, 梅谷和正, 日本特許公報 昭 42-3855
- 9) W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate" *J. Mater. Soc.*, **6**, 1214~1226 (1977).
- 10) O. Eberspach, *Naturwiss.*, **49**, 155 (1962).
- 11) H. Schmelz, "Conducting and Insulating Incorporation of Antimony into BaTiO<sub>3</sub> Lattice" *Phys Status Solidi*, **35**, 219~225 (1969).
- 12) H. Schmelz, "Incorporation of Antimony into Barium Titanate Lattice" *Phy. Status Solidi*, **31**, 121~128 (1969).
- 13) R. Wernicke, "The Influence of kinetic Processes on the Electrical Conductivity of Donor-Doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics" *Phys. Stat. Soc (a)*, **47**, 139~144 (1978).
- 14) T. Matsuoka, M. Fujimura, Y. Matuo, S. Hayakawa, "Behavior of Mn Ion and Grain Boundary in BaTiO<sub>3</sub> PTCR Semiconductor" *National Tech. Rep.*, **21**(3), 329~340 (1975).
- 15) G. H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC Thermistors," *Advanced in Ceramics*, Vol.1., 155~166
- 16) S. B. Desu. and E. C. Subbrarao, "Mn-Doped BaTiO<sub>3</sub>" *Advance in Ceramics*, Vol 1 , 155~166
- 17) Y. M Chiang, T. Takagi, "Grain Boundary Chemistry of Barium Titanate and Strontium Titanate: II, Origin of Electrical Barriers in Positive-Temperature Coefficient Thermistor," *J. Am. Ceram. Soc* , **73**(11), 3286~3291 (1990).
- 18) H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor," *IEEE MFT-3*(2), 77~82 (1974).