

그라파이트 첨가에 따른 PTC 서미스터의 특성에 관한 연구

오권오[†] · 전성용 · 이병하

명지대학교 무기재료공학과

(2000년 12월 18일 접수, 2001년 2월 28일 승인)

The Study about Thermistor PTC Adding Graphite

Kwon-Oh Oh[†], Sung-Yong Cheun and Byung-Ha Lee

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myong Ji Univ.,Yongin, 449-728, Korea

(Received December 18, 2000, Accepted February 28, 2001)

초 록

본 연구에서는 Sb가 치환된 BaTiO₃에 그라파이트를 첨가하고 고상반응법을 이용하여 PTC 소자를 제조한 후, 저항-온도 특성을 조사하였으며 미세구조 분석을 통하여 그라파이트 첨가로 인한 PTC 특성 변화를 고찰하였다. 시편의 저항-온도 특성은 자체 제작한 저항-온도 특성 자동 측정 시스템을 사용하였으며 미세구조 고찰은 주사 전자 현미경을 사용하였다. 상온 저항값은 그라파이트를 1.5 mol% 첨가한 시편이 8.8 Ω·cm로 가장 낮은 저항값을 나타내었고 저항-온도 계수는 그라파이트를 3.0 mol% 첨가한 시편이 22.4%/°C로 가장 좋은 PTC 효과를 보였다. 미세구조 고찰 결과 그라파이트를 1.5 mol% 첨가한 경우 90° 및 180° 전계구조가 상당히 발달되었음을 볼수 있었다.

ABSTRACT

In this study, PTC thermistor was made through solid reaction method, after adding BaTiO₃ which was displaced from Sb. A characteristic of resistance-temperature was investigated and then the change after adding graphite through an analysis of micro structure was studied. A automatic measurement system and a SEM were used for a characteristic of resistance-temperature and an analysis of micro structure respectively. The value of resistance at room temperature of 1.5 mol% added sample indicated the lowest value as 8.8 Ω·cm, and the coefficient of temperature-resistance of 3.0 mol% added sample brought on the most efficient effect as 22.4%/°C. After investigation into micro structure, the whole structure of 90° and 180° is the most advanced specimen with 1.5 mol% added graphite.

Key words : PTC, Thermistor, Graphite, BaTiO₃

1. 서 론

서미스터(Thermistor, Thermally Sensitive Resistor)는 열에 민감한 저항체라는 것으로 저항의 변화양상에 따라 PTC(Positive Temperature Coefficient), NTC(Negative Temperature Coefficient), CTR(Critical Temperature Coefficient) 등으로 분류된다.

이 중 PTC 서미스터는 온도의 증가에 따라 저항이 증가하는 正溫度 특성을 갖는 것으로서 반도체 BaTiO₃가 일반적으로 쓰이는데 1955년 Haayman 등이 희토류 원소 등을 첨가한 BaTiO₃계 반도체로부터 큐리 온도(Curie Temperature) 근처에서 이상적 PTC 특성을 갖는 반도체를 얻는데 성공하여 지금까지 이를 응용한 많은 연구가 진행되어 왔다.

BaTiO₃를 반도체화 하는데는 Ba 자리에 3가의 희토류족 원소(Y³⁺, La³⁺, Sb³⁺, Dy³⁺)를 첨가하거나 Ti 자리에 5가의 바나듐족의 원소(Nb⁵⁺, Ta⁵⁺)를 첨가하여 원자가를 제어하는 원자가 제어 방법과 환원 분위기에서 강제 환원시켜 BaTiO₃를 n형 반도체 특성을 나타나게 하는 강제 환원 방법이 있다.^{2,4)}

일반적으로 PTC 특성은 입계(Grain Boundary)에서 생기는 Schottky 장벽 때문인 것으로 알려져 있는데 소결시 결정립내에서 형성되는 산소공공(Oxygen Vacancy)은 공정이 진행됨에 따라 확산 속도의 차이 때문에 입계로 이동하게 되고 이로인해 표면 준위가 생성되어 전자를 포획하기 때문에 입계 부근에 전하 공핍층(Depletion Layer)이 생기게 되어 전위 장벽이 형성되는 것에 기인한다고 알려져 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 Sb로 치환된 BaTiO₃에 그라파이트(Graphite)를 첨가하여 PTC 소자를 제조한 후, 저항-온도 특성(Characteristic of Resistance-Temperature)을 조사하였으며

[†]Corresponding author : anitah@naver.com

Table 1. Raw Materials

Material	Supplier	Grade	Purity (%)	Impurities
BaTiO ₃	Fuji Titanum, JAPAN	special	99.8	Al, Na, Fe, Si, Sr 산화물
PbTiO ₃	Fuji Titanum, JAPAN	special	99.8	
Sb ₂ O ₃	Aldrich Chem. Co., JAPAN	special	99.99	Fe, Cl, Pb, SO ₄ 등
SiO ₂	High Purity Chemicals, JAPAN	special	99	Fe, Cl, Pb, SO ₄ 등
Mn ₃ O ₄	High Purity Chemicals, JAPAN	special	99	Fe, Cl, SO ₄ 등
Graphite	Lonza, SWISS	special	99.9	

Table 2. Components of the Starting Materials (unit : mol%)

시편명 \ 출발물질	BaTiO ₃	PbTiO ₃	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	Mn ₃ O ₄	Graphite
P1	95	5	0.1	0.5	0.015	0.5
P2	95	5	0.1	0.5	0.015	1.5
P3	95	5	0.1	0.5	0.015	3.0
P4	95	5	0.1	0.5	0.015	12.0

미세구조 분석을 통하여 그래파이트 첨가로 인한 PTC 특성 변화를 규명하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2.1. 시편의 제조

2.1.1. 출발 원료 및 조성

본 실험에 사용된 원료들은 대부분 순도가 99% 이상의 특급 시약을 사용하였으며, 각 원료의 순도와 함유 불순물 성분은 아래 Table 1과 같다. 특히 출발 원료인 BaTiO₃는 순도가 99.8%인 일본 Fuji Titanum 社の 상용원료를 사용하였으며, 반도체화 하기 위한 원자가 제어용 Dopant로는 순도 99.99%의 Sb₂O₃(Aldrich Chem. Co, U.S.A.)를 사용하였다. 첨가제인 그래파이트 분말(Lonza KS44, Swiss)의 수분함량은 0.1% 이하이고 비표면적(Specific Surfacearea)은 9 m² · g⁻¹이다. 큐리 온도 조절용 PbTiO₃는 PbO와 TiO₂를 51:50의 비율로 합성한 후 800°C에서 3시간 하소(Calcination)한 후 분쇄하여 제조하였다.

2.1.2. 제조공정

시료의 합성은 각 시료를 Table 2의 조성비로 평량한 후, 증류수를 분산매로 하여 20시간 볼 밀링하였다. 이때 평량은 전자 저울(Mettler AT400)을 이용하여 10⁻⁴g 범위까지 행하였으며, 볼 밀링시 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)볼을 이용하였다. 또한 PVA 205C등 유기물을 첨가하여 혼합, 분쇄된 시료를 Spray dryer를 이용 조립화 하였고, 시브를 통해 입도를 균일하게 하였다.

시편의 성형은 몰드에 입도가 균일하게 된 원료를 넣고 프레스(FRED S. CARVER INC., CO.)를 이용하여 1 ton/

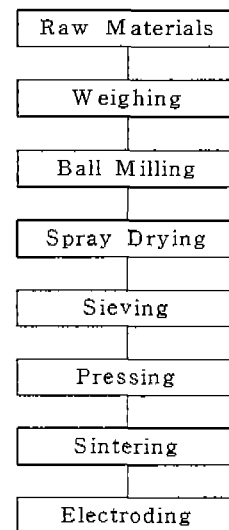


Fig. 1. Diagram of experimental procedure.

cm³의 압력을 가해 디스크형으로 하였다. 시편의 크기는 직경 15 mm, 두께는 1.3 mm로 하였다.

시편의 소결은 전기로(LENTON)를 이용하여 지르코니아 sagger 위에 시편을 놓고 대기중에서 소성하였다.

전극은 일함수가 낮은 Ag(Hokuriku Toryo Co.)를 실크 프린팅하였으며, 시편과의 접촉을 양호하게 하기 위해 580°C에서 7분간 열처리 하였다. 시편의 제조 공정도는 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 측정

2.2.1. 저항-온도 특성 측정

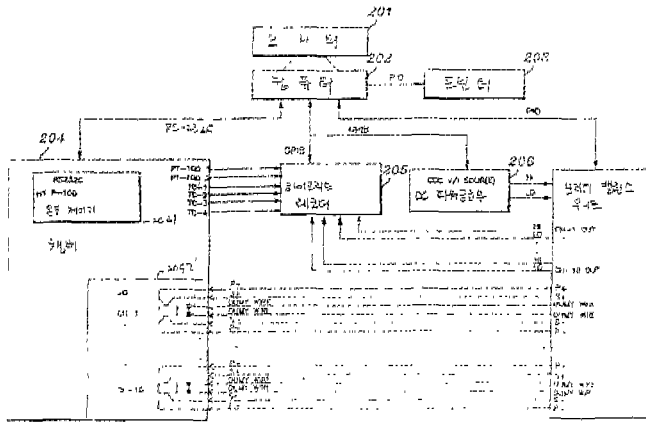


Fig. 2. Block-diagram of resistance-temperature measurement system.

시편의 저항-온도 특성의 측정은 Fig. 2와 같은 시스템을 구성하여 측정하였다. 컴퓨터를 이용한 저항-온도 특성 자동 측정 시스템으로서, 측정 데이터 입력을 위한 메뉴 및 측정 결과 데이터 등을 디스플레이하기 위한 모니터, 서미스터의 저항-온도 특성 측정을 운영하기 위한 컴퓨터, 컴퓨터에 의해 제어되어 측정 결과를 출력하기 위한 프린터, 설정된 온도 범위 내에서 서미스터의 온도 및 저항을 측정하는 기능을 갖는 Chamber, Chamber에서 출력되는 온도 및 저항값을 기록 및 표시하고 기록되는 온도 및 저항값을 컴퓨터로 전송하는 하이브리드 레코더(Hybrid Recorder, YOKOGAWA, HR2300), 챔버내 측정 지그의 초기 저항을 제로화하기 위한 브리지 밸런스 유니트(Bridge Balance Unit) 브리지 밸런스 유니트로 정전압 및 정전류를 공급하기 위한 직류 전원 공급부(YAKOGAWA 7651, JAPAN)로 구성되어 온도 측정과 전기적 특성 시험을 동시에 처리한다. 또한 컴퓨터와 프린터, 컴퓨터와 브리지 밸런스 유니트 간은 P.I.O.(Parallel Input/Output)방식에 의하여 접속되고, 컴퓨터와 하이브리드 레코더, 컴퓨터와 직류 전원 공급부 간은 GPIB(General Purpose Interface Bus)방식으로 접속되고, 컴퓨터와 챔버간은 RS 232C방식으로 통신한다.

2.2.2. 미세구조 분석

소결한 시편의 미세구조는 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL, JKA-6400, JAPAN)을 이용하여 분석하였으며, 이때 인가 전압은 15 KV로 하였고, 시료 표면에서의 Charge-Up 현상을 막기 위해 Au로 시료 표면을 Ion Sputter(JEOL, JFC-1100E) 속에서 이온 코팅하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 저항-온도 특성

1280°C에서 소결한 P1, P2, P3, P4 시편의 온도에 따른

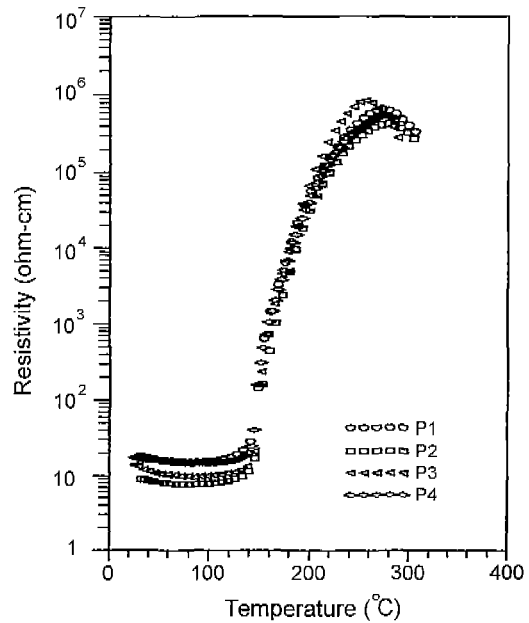


Fig. 3. Resistance-temperature measurement Curves of adding Graphitic.

비저항 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 큐리온도 이하에서 NTC 특성을 보이는 것은 입계 부근의 전하 공핍층에 의해 생긴 전위 장벽의 준위보다 자발 분극에 의해 생긴 준위가 훨씬 커서 재료 전체로 볼 때 불규칙적인 결정 배열을 하는 전계(Electric Domain)의 전하가 입자 계면 방해를 상쇄하므로써 NTC 특성을 보이는 것으로 여겨진다.

그라파이트를 0.5 mol% 첨가한 P1 시편의 경우 상온 비저항이 18.4 Ω · cm였으며 1.5 mol% 첨가한 P2 시편의 경우 상온 비저항이 가장 낮은 8.8 Ω · cm를 나타내었다. 그라파이트 함량을 3.0 mol%, 12.0 mol%로 증가시키에 따라 상온 비저항이 각각 14 Ω · cm, 18 Ω · cm로 다시 증가하기 시작하였다. 큐리온도는 P1, P2, P3, P4 시편에서 그라파이트 첨가량에 따라 각각 142°C, 145°C, 145°C, 144°C를 나타내었다. 저항-온도 계수는 P3 시편이 22.4%/°C로 가장 높은 값을 나타내었으며 P1 및 P4 시편은 19.8%/°C, P2 시편은 19.9%/°C의 값을 보였다.

3.2. 미세구조

SEM을 이용하여 그라파이트가 0.5, 1.5, 3.0, 12.0 mol% 첨가된 시편의 미세구조를 Fig. 4에 나타내었다.

P1 시편의 경우 입자들이 서로 접하고 있는 삼중점 부근에는 1 μm 정도의 작은 입자와 상당량의 기공들이 존재하고 있음을 보여준다. P2 및 P3 시편의 경우 커다란 입자들은 없어지고 10 μm 정도의 커다란 기공들이 주로 존재함을 알 수 있었다. P4 시편의 경우 그라파이트 과잉 첨가로 인하여 입내 및 입계에 많은 결함이 분포함을 알 수 있다. 즉, 그라파이트 첨가로 인하여 비정상적으로 성장한 큰 입자들

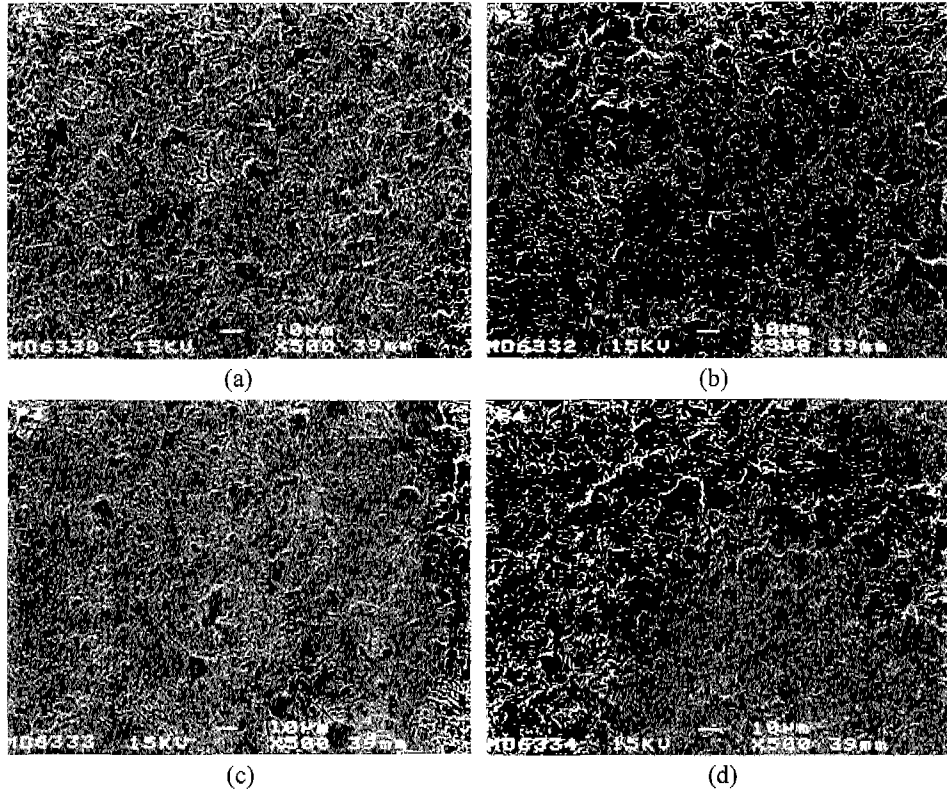


Fig. 4. SEM images of specimens (A) P1, (B) P2, (C) P3 and (D) P4.

사이에 작은 입자와 기공이 다수 존재(P1)하다가 그라파이트 첨가량이 증가하게 되면 비정상 입자들 사이에 존재하는 미세한 입자들은 비정상 입자의 성장에 의해 소멸되면서 이와 동시에 이들 입자들 사이에 존재하는 많은 기공들이 서로 만나게 되면서 하나의 기공으로 변화하게 된다(P2, P3). 이와 같이 기공 함체에 의해 하나의 기공으로 바뀌게 되면 동시에 기공과 접하는 고상 계면의 곡률반경도 아울러 증가 되면서 입자 계면 방해층을 상쇄시켜 상온 저항값 감소를 유발하게 된다. 그러나 과잉 첨가된 그라파이트는 오히려 많은 결함(P4)을 가져 미세구조에 악영향을 미치는 것으로 평가되었다.⁸⁻¹¹⁾

Fig. 5는 P2 시편에서 관찰된 Domain 구조를 보여준다. 강유전체 tetragonal BaTiO₃는 90°와 180° domain이 공

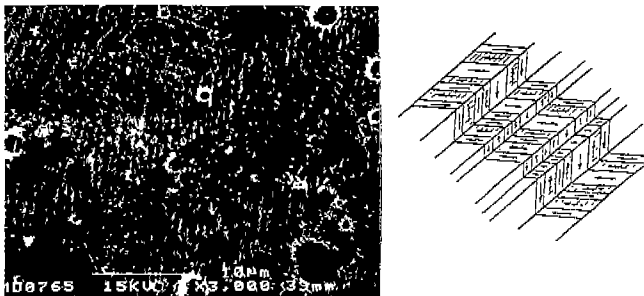


Fig. 5. Domain structure of BaTiO₃ ceramics.

존한다. BaTiO₃에서 인접한 90° domain의 polar axis 사이의 각도는 90°에서 36° 만큼 어긋나 있어서 직사각형의 domain wall을 형성하지 못하고 마름모꼴 연 형태의 domain wall을 형성하므로 domain wall에서는 strain이 걸리게 된다. 180° domain wall은 상당히 얇은 두께를 가지고 있고 lattice disturb도 없기 때문에 관측이 용이하지 않으며 SEM 사진에서 원형이나 삼각형, 사각형 등으로 결정립내에서 보여진다.¹²⁻¹⁵⁾

P2 시편의 경우 상온 비저항이 가장 낮은 값을 나타내는 것은 그라파이트의 적정량 첨가로 인하여 이러한 전계 구조가 발달하므로써 tetragonal 결정 구조에서 입자 계면 방해층의 상쇄 효과가 크기 때문에 낮은 비저항값을 가지는 것으로 여겨진다.¹⁶⁻¹⁸⁾

그러나 고온 저항의 증가는 이러한 전계 구조의 변화로만 설명되기는 어려우며 큐리온도 이상에서 cubic 결정 구조를 띄고 있기 때문에 강유전성을 잃어 버리고 전계 구조 또한 없어지므로 정확한 원인 규명을 위한 부수적인 실험들을 수행하려 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sb로 치환된 BaTiO₃에 그라파이트를 첨가하여 PTC 소자를 제조한 후 전기적 특성 및 미세구조 분

석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 상온 비저항값은 그라파이트를 1.5 mol% 첨가한 P2 시편이 $8.8 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 나타내었고 저항-온도 계수는 P3 시편이 $22.4\%/^{\circ}\text{C}$ 가장 좋은 PTCR 효과를 나타내었다.

2. 큐리 온도는 그라파이트 함량 변화에 따라 약 142°C 에서 145°C 범위를 나타내었다.

3. SEM 분석 결과로부터 그라파이트가 미량 첨가된 경우 (P1) 입계에 $1 \mu\text{m}$ 정도의 작은 입자와 상당량의 기공들이 존재하고 있었으며 일정량 이상 첨가된 경우 (P4) 많은 결합이 분포함을 알 수 있다.

4. 그라파이트를 1.5 mol% 첨가한 P2 시편 및 P3 시편의 경우 커다란 입자들 사이에 존재하는 작은 입자들은 얻어지고 $10 \mu\text{m}$ 정도의 커다란 기공들이 주로 존재함을 볼 수 있었다.

5. 그라파이트를 1.5 mol% 첨가한 P2 시편의 경우 90° 및 180° 전계 구조가 상당히 발달되었음을 볼 수 있다.

REFERENCES

1. P. W. Haayman and R. W. Dam, "Method of Preparation of Semiconducting Materials," German Patent, 929-350 (1955).
2. W. Heywang, "Bariumtitanat Alsperrschichtbleiter," *Solid States Electronics*, **3**, 51-58 (1961).
3. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54-63 (1961).
4. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanates," *J. Mat. Sci.*, **6**, 12-14 (1971).
5. D. Y. Wang and K. Umeya, "Electrical Properties of PTC Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 669-77 (1990).
6. S. B. Desu and D. A. Payne, "Comment on 'interfacial Segregation in Perovskites : III,' Microstructure and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(11), 3407-15 (1990).
7. T. F. Lim and C. T. Hu, "Influence of Stoichiometry on the Microstructure and Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 531-36 (1990).
8. W. Heywang and H. Thomann, "Electronic Ceramics "Positive Temperature Coefficient Resistes," ELSEVIER APPLIED SCIENCE, 29-47 (1991).
9. C. Greskovich, "Preparation of High-density Si_3N_4 by a Gas-pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), 725-30 (1981).
10. R. L. Coble, "Sintering of Alumina : Effect of Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(3), 123-27 (1962).
11. T. K. Gupta and R. L. Coble, "Sintering of ZnO : II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9), 525-28 (1968).
12. H. F. Cheng, T. F. Lin and I. N. Lin, "Effect of Sintering Aids on Microstructures and PTCR Characteristics of $(\text{Sr}_{0.2}\text{Ba}_{0.8})\text{TiO}_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(4), 827-32 (1993).
13. T. B. Wu and J. N. Lin, "Transition of Compensating Defect Mode in Niobium-doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 759-64 (1994).
14. Y. Y. Lu, C. H. Lai and T. Y. Tseng, "Effect of Soaking Time on the Temperature Coefficient of Resistivity of Semiconducting Barium Titanate PTCR Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2461-64 (1994).
15. H. M. Al-Allak, A. W. Brinkman, G. J. Russel and J. Woods, "The Effect of Mn on the Positive Temperature Coefficient of Resistance Characteristics of Donor Doped BaTiO_3 Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **63**(9), 4530-35 (1988).
16. T. T. Fang, H. L. Hsieh and F. S. Shiau, "Effect of Pore Morphology and Grain Size on the Dielectric Properties and Tetragonal-Cubic Phase Transition of High Purity Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(5), 1205-11 (1993).
17. C. H. Lai and T. Y. Tseng, "Investigation of Resistivity and Permittivity for $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ PTCR Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9), 2419-24 (1994).
18. D. Y. Wang and K. Umeya, "Depletion-layer Dielectric Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistance Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1574 (1990).