

# 소결첨가제에 따른 적층 PTCR 세라믹스의 미세구조와 전기적 특성

영성재, 박명성, 전명표, 조정호, 남중희, 김병익

요업(세라믹)기술원

## Microstructures and Electrical properties of Multilayer PTCR ceramics as a function of Sintering Additives

Seong-Jae Myoung, Myoung-Sung Park\*, Myoung-Pyo Chun, Jeong-Ho Cho, Chung-Hee Nam and Byung-Ik Kim  
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Korea Univ.\*

**Abstract :** 화학양론적 BaTiO<sub>3</sub>의 소결은 고온의 에너지를 필요로 하며, 내부전극과 세라믹층의 동시소성과정에서 Ni이 세라믹층으로의 확산이 발생되어 PTC의 물성저하를 초래한다. 본 연구에서는 저온에서 액상을 형성하여 소결온도를 낮추는 것으로 알려진 산화물 및 비산화물계 소결첨가제가 적층 PTC 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 소결과정에서 분해되어 기체를 형성하는 BN, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, LiF의 경우 기공율을 증가시켜 산소의 이동경로를 형성하였으며, 이는 입계의 재산화를 용이하게 하여 PTC 효과를 보였다.

**Key Words :** PTC, Thermistor, Sintering Additives, Barium Titanate, Laminated

### 1. 서 론

최근 전자기기의 초소형화 및 경량화와 함께 회로보호용 PTC 써미스터도 점점 더 소형화되어 가고 있고 초소형의 칩을 이용한 PTC의 소형화를 실현하기 위해서는 반도체 세라믹층과 내부전극층인 Ni 전극의 동시소성기술 및 적층기술에 대한 체계적인 연구가 요구되고 있다.

그러나, BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스의 경우 소성온도가 1300℃ 이상에서 치밀화가 이루어져 Ni 내부전극재와의 동시소성에 많은 문제점들을 가지고 있다. 또한 높은 소성온도로 인해 경제적 측면에서의 부담이 큰 실정이다.

따라서, 본 논문에서는 저온에서 액상을 형성하여 소결온도를 낮출 뿐만 아니라 균일한 미세구조를 형성시키는 역할을 하는 것으로 알려진 첨가제들을 소량 첨가하여 이들 첨가제들이 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 2. 실험

세라믹 적층 공정은 세라믹 다층 콘덴서의 대표적인 제조 방법인 Green sheet법이 가장 많이 이용되고 있으며, 본 실험에서는 Tape casting에 의한 Green sheet법을 이용하였다. 출발물질로는 BaCO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였고, 이들 분말을 10<sup>-4</sup>g까지 전자저울을 이용하여 평량한 후 지르코니아 볼과 함께 습식으로 24시간동안 혼합·건조하였다. 혼합된 시료는 1150℃에서 2시간동안 고상반응법으로 합성하였다. 이렇게 합성된 분말에 PTC효과를 증진시키는 소량의 Mn과 소결첨가제들을 소량 첨가하여 습식 혼합으로 2차 혼합분말을 제조하였다. 여기서 사용된 소결첨가제로는 BN, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiF, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 이다. 제조된 세라믹 분말과 Binder system의 양은 무게비로 54 : 46

으로 하였으며, 사용된 Binder system은 미국 Ferro사의 B73225를 사용하였다. 표. 1은 사용된 B73225 Binder system의 조성이다.

표 1. B73225 결합제 시스템의 스펙.  
Table 1. Spec. of B73225 Binder system.

항 목	물 성
Polymer type	PVB
Solvents	Toluene/Ethanol
Binder solids	18%
Resin : Plasticizer ratio	1.9 : 1
Specific gravity	
Solution	0.87
Solids	1.00
Viscosity	225cps

밀링은 120rpm으로 48시간 동안 행하여 충분히 분말과 Binder가 혼합되도록 하여 슬러리를 제조하였다. Tape caster를 사용하여 두께 50μm의 균일한 Green sheet를 제조하였으며, 스크린 인쇄법으로 Ni 내부전극을 형성한 후, Ni 전극이 인쇄된 Green sheet를 교대로 적층·절단하여 적층체 양단면에 내부전극이 도출된 그린칩을 얻었다. 이렇게 제조된 적층칩은 환원-재산화열처리공정을 행하였다. 소성칩의 양단면에 전극처리를 한 후 상온저항 및 PTC 특성 등의 전기적 물성을 평가하였으며, 광학 및 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 기공율과 미세구조를 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 1220도에서 소성된 각각의 첨가제에 따른 적

층 PTC칩의 기공율이다. 산소의 확산과 흡착은 PTCR 효과에 중요한 역할을 하며, 기공율의 적절한 제어가 필요하다. BN을 첨가하였을 경우 높은 기공율을 보였으며, 이는 BN와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 소결과정에서 분해되어  $\text{N}_2$ 와  $\text{CO}_2$  기체상태로 날아가기 때문으로 사료된다.

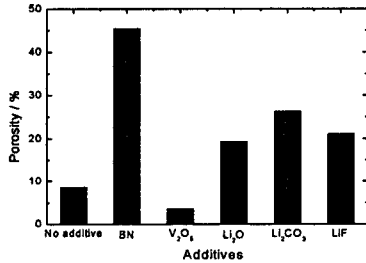


그림 1. 소결첨가제에 따른 기공율

그림 2는 1220도에서 소성된 첨가제별 적층 PTC 칩의 미세구조(FE-SEM) 사진이다. 여기서  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 첨가하였을 경우 다른 소결첨가제와는 달리 액상소결이 일어나지 않았다.

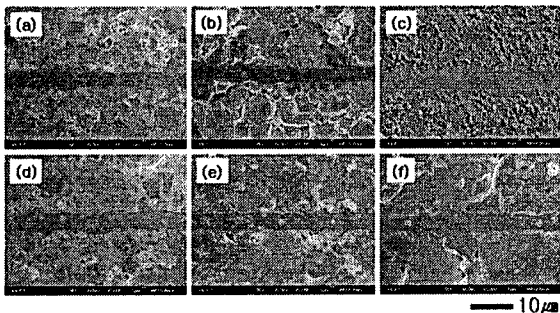


그림 2. 소결첨가제에 따른 FE-SEM 사진  
(a) No additive (b) BN (c)  $\text{V}_2\text{O}_5$   
(d)  $\text{Li}_2\text{O}$  (e)  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (f) LiF

그림 3은 각각의 첨가제에 따른 소성온도변화에 따른 적층 PTC 칩의 상온저항이다. 대체로 소성온도가 증가함에 따라 결정립이 입성장하여 상온저항이 점차 감소하였다

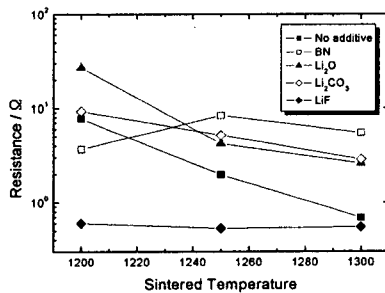


그림 3. 소성온도에 따른 적층 PTC 칩의 상온저항

그림 4는 1220°C에서 소성된 첨가제별 온도-저항곡선이 다.  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 첨가하였을 경우 PTC효과가 크게 증진되었다.

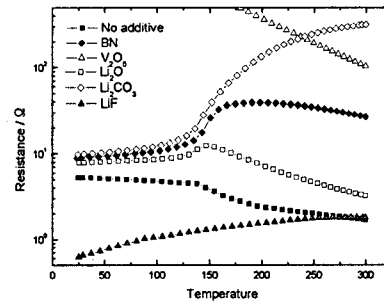


그림 4. 1220°C에서 소성된 첨가제별 적층 PTC칩의 온도-저항곡선

#### 4. 결론

본 연구에서는 저온에서 액상을 형성하는 소결첨가제의 첨가에 따른 적층 PTCR 세라믹스의 미세구조 및 전기적 특성에 대하여 평가하였다. 소결과정 중 기체가 발생되어 기공율을 증가시키면 산소의 확산경로를 형성하여 입계의 재산화가 용이하게 되어 PTC효과를 보였다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Valant, D. Suvorov, Robert C. Pullar, K. Sarama, and N. M. Alford, "A mechanism for low-temperature sintering", J. Eur. Ceram. Soc., 26, p2777-2783, 2006
- [2] G. Desgardin, PH. Bajolet, and B. Raveau, "Barium Titanate Perovskite Sintered with Lithium Fluoride", J. Am. Ceram. Soc., 66(11), p801-807,1983
- [3] Jianquan Qi, Wanping Chen, Hangyao Wang, Yu Wang, Longtu Li, Helen Lai Wah Chan, "Low temperature sintering behavior of  $\text{B}_2\text{O}_3$  vapor in  $\text{BaTiO}_3$ -based PTCR thermistors, Sensors and Actuators A. 116, p215-218, 2004
- [4] Yong-jun Gu, Jin-liang Huang, Qian Li, Dao-ming Sun, and Hui Xu, J. Eur. Ceram. Soc., 2008
- [5] David A. Tolino, and John B. Blum, "Effect of Ba:Ti ratio on Densification of LiF-Fluxed  $\text{BaTiO}_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 68(11), p292-294, 1985