

정저항요업체의 제조와 전기적 성질

정 형 진 · 윤 상 옥
한국과학기술원 무기재료연구소
(1984년 12월 6일)

Preparation and Electrical Properties of PTCR Ceramic Materials

Hyung-Jin Jung and Sang-Ok Yoon
Inorganic Materials Lab., KAIST
(Received 6, Dec. 1984)

ABSTRACT

The semiconducting ceramics having positive temperature coefficient of resistivity in the family of 0.25mol% Sb_2O_3 doped barium titanates were prepared with AST ($4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot 3TiO_2$) and MnO_2 as additives and these electrical properties were investigated.

The PTCR characteristic in these ceramic materials was improved by the addition of AST and MnO_2 , because the addition of AST decreased the room temperature resistivity and controlled grain size due to the formation of a liquid phase during sintering and the addition of MnO_2 improved by forming acceptor level on the intergranular layer.

On dependence on the switching time, as the switching temperature was increased, the initial power and switching time increased.

1. 서 론

일반적으로 온도가 올라감에 따라 대부분의 반도체의 저항은 증가하고 대부분의 반도체의 저항은 감소하는 경향을 보인다.

그러나, $BaTiO_3$ 계를 주원료로 하는 반도체 요업체의 경우 일정한 전이온도에서 10^2 배 이상의 갑작스런 저항의 증가가 일어나며, 이러한 현상은 Heywang¹⁾에 의해 grain boundary의 barrier layer로서 설명되고 있으나 아직도 정확한 전도기구는 규명되지 못하고 있다.

이러한 특성에 의해 온도감지, 전류제한, 과전압보호, 지언스위치, 무접점스위치 및 정온발열등의 독특한 기능을 가지고 있어, 정저항 요업체로는 1965년경부터 상업화되기 시작하여 1968년경 color TV의 de-gaussing 용 소자로서 응용됨으로서 대량 사용되기 시작하였으며 현재 전자회로의 부품²⁾으로서 뿐만 아니라

정온발열체³⁾로서 그 용도가 큰 요업체이다.

또한, $BaTiO_3$ 계는 강한 환원분위기중에서 소성⁴⁾하거나, 적당한 도너이온을 첨가⁵⁾함으로써 원자가 제어 이론⁶⁾에 의거 Ti^{+3} 이온이 생성되고 전도전자를 생성 시킴으로서 반도체화할 수 있다.

PTCR 특성은 환원분위기중에서 제조된 $BaTiO_3$ 계 반도체에서는 거의 나타나지 않으며⁷⁾, 첨가체에 의해 제조된 반도체에서만 볼 수 있는데 많이 사용되고 있는 첨가체는 Sb^{+3} , La^{+3} , Y^{+3} 그리고 Nb^{+5} 등이다.

본 실험에서는 용입적인 면을 고려하여 저급의 시료에 Sb^{+3} 을 첨가하여 반도체화하고 임경을 조절하고 제현성을 높여주기 위하여 $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot TiO_2$ 혼합물을 첨가하였으며 PTCR 효과를 높이기 위하여 MnO_2 를 첨가함에 따라 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

Table 1. Impurities of the Raw Material.

Mat.	Purity	Impurity			ref.
		0.1%	0.1-0.01%	below 0.01%	
BaCO ₃	99%	SO ₄	Cl Fe	Pb, Fe, S	Kanto Co. Junsci Co. Junsei Co. Matheson Coleman & Bell Kanto Co.
TiO ₂	98.5%			Pb, As	
PbO	99%	Alkali, Mg		Cl, NO ₃ , Cu, Fe, Al, Ag	
SrCO ₃	99.5%			Ba, Cl, Pb, Fe, SO ₄	
SnO ₂	98%			Fe, SO ₄ , Cl	

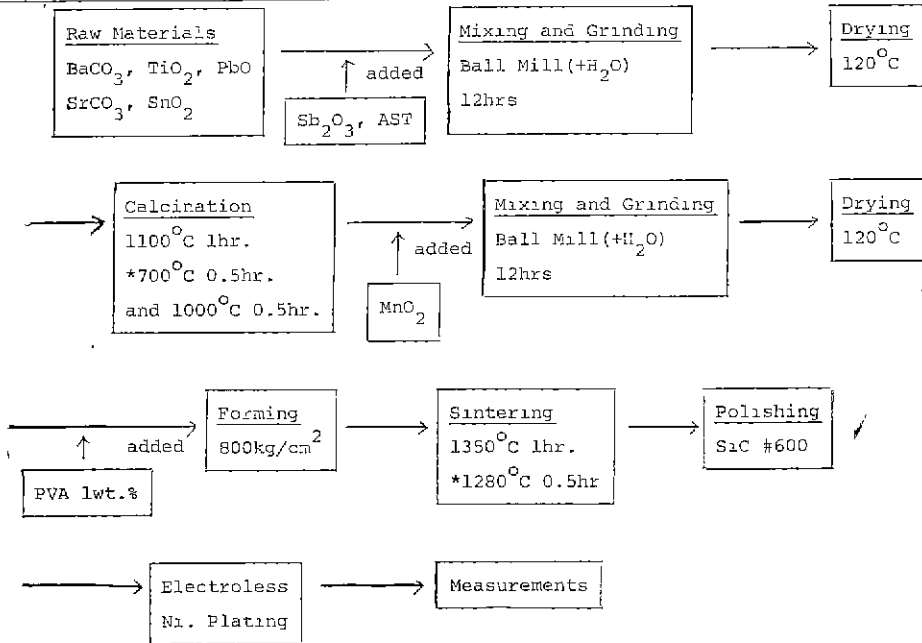


Fig. 1. Flow chart of the specimen preparation.

2. 실험

1) 시편제조

실험에 사용한 주원료 분말들은 Table 1에서 보는 바와 같이 1급정도의 저급시료를 사용하였으며, 시편은 Fig. 1에 나타나있듯이 일반적인 요업체 제조공정에 의해 제조하였다.

Sb₂O₃는 0.25mol% 첨가하였으며 AST는 Matsuo 등⁸⁾이 이미 보고한 4Al₂O₃·9SiO₂·3TiO₂의 조성을 혼합하여 적량적으로 첨가하고 알루미늄 불필에서 12시간동안 혼합한 후 건조하였다.

건조된 분말을 전기로속에서 1100°C에서 1시간 하소하였으며, 다시 MnO₂를 적량 첨가하여 알루미늄 불필에서 12시간동안 분쇄와 혼합을 행하였으며 건조시킨 후 1wt. % PVA를 결합제로하여 단동식 유압

press로 800kg/cm²의 압력을 가하여 직경 20mm 두께 2.5mm의 원주형 시편을 성형하여 건조하였다.

PbO를 함유한 시료는 PbO의 증발을 억제하기 위하여 700°C에서 30분간 유지하여 PbTiO₃를 합성하고 1000°C에서 30분 하소하여 (Ba·Pb)TiO₃ 고용체를 합성하였다.

성형된 시편은 백금판위에 놓고 전기로속에서 400°C/hr의 가열속도로 1350°C까지 가열하여 1시간 유지한 후 자연로냉하였으며 공업적인 면을 고려하여 Pb가 첨가된 시편의 경우에도 Pb분위기를 사용하지 않고 1280°C에서 30분간 소성하였다.

소성시편은 표면을 SiC paper (#600)로 잘 연마한 후 무조건 니켈도금법⁹⁾으로 전극을 형성하였다.

2) 특성측정

온도에 따른 저항의 변화는 2단자법으로 측정하였

으며 단자는 시편의 양단에 백금편을 holder 로서 고정시켰으며 측정중에 온도변화는 PID controller 를 장치에 부착하여 분당 3°C 씩 일정하게 상승시켰다. 또한 각 온도에서 측정된 저항값은 다음 관계식에 의해 비저항값으로 산출하여 특성곡선을 도해하였다.

$$\rho = R \cdot A / d$$

여기서 ρ : 소자의 비저항치 ($\Omega \cdot \text{cm}$), R : 측정된 저항치 (Ω), A : 시편소자의 면적 (cm^2), d : 시편의 양전극간의 두께 (cm)이다.

소자의 switching 특성은 regulated DC power supply (Takasage Co., GP 050-2, Japan)을 사용하여 일정전류를 가한 후 시간의 경과에 따른 전류변화를 X-Y recorder (YEW Co., 3066type, Japan)서 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

하소된 분말은 X-선 회절분석을 한 결과 BaTiO_3 계 분말이 합성되었음을 알 수 있었으며 이온의 치환에 따라 격자상수가 변화됨을 볼 수 있었다.

PTCR 특성이 우수한 제품을 만들기 위해서는 고순도의 원료를 사용하고, 첨가제의 유효한 양을 조절하며, 제조공정중에 불순물의 유입을 방지하고 분말의 화학적, 물리적 성질을 조절해야 한다고 Ueoka 등¹⁰⁾이 보고하였으며 Matsuo 등⁸⁾에 의하면 Fe 등 양이온불순물이 0.1at. % 이상이면 반도체화가 되지 않는다고 하였다.

본 실험에서 사용된 시료가 저급이긴 하지만 하소나 소성과정에서 SO_4 , NO_3 , Cl 등이 증발되고, 양이온 불순물들은 Sb_2O_3 로서 보상시켜 주며 AST 첨가로서 흡수되어 반도체화되었다. Sb^{+3} 이온이 Ba^{+2} 자리에 치환되어 짐에 따라 결합반응식은 $\text{Ba}_{1-x}^{+2}\text{Sb}_x^{+3}\text{Ti}_{1-x}\text{Ti}_x^{+3}\text{O}_3$ 로 표시되어지며 Ti^{+3} 이 생성됨에 따라 시편의 색은 청색으로 민감하게 되며 저항은 낮아지게 된다⁵⁾.

Fig. 2는 AST를 첨가함에 따른 PTCR 특성의 변화를 나타낸 것으로 AST가 소량 첨가됨으로서 저항이 다소 낮아지며 첨가량이 증가함에 따라 온도민화에 대한 저항의 증가가 완만해짐을 볼 수 있다.

Matsuo 등⁸⁾은 AST가 glass former로서 작용하며 대부분이 grain boundary에 위치하고 밀도를 증가시킨다고 보고하였다.

이들은 grain boundary에서 BaTi_3O_7 , BaTiSiO_5 , $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 등의 형태로 액상을 형성하여 소결온도를 낮추고 nonstoichiometric 조성 또는 소량의 불순물들을 흡수하여 반도체화를 촉진시킴으로서 재현성을 좋게 한다고 보고되었다. 또한, AST 첨가량이 증가할수록 온

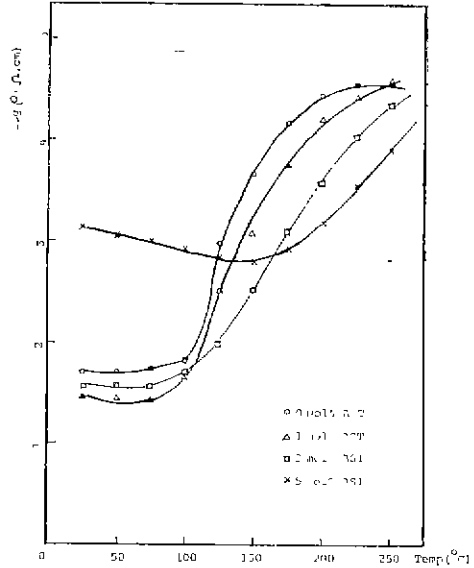


Fig. 2. Dependence on PTCR anomaly of $\text{Ba}_{0.996}\text{Sb}_{0.005}\text{TiO}_3$ with AST as additive.

Table 2. Bulk Density of AST Added Specimens.

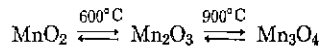
Amounts of AST (mol%)	0	1	3	5
Bulk density (g/cc)	5.56	5.65	5.80	5.84

도민화에 따라 완만한 저항의 증가를 나타내는데 이는 액상소결에 의해 Table 2에서 보는 바와 같이 밀도가 증가되기 때문이라고 할 수 있다¹¹⁾.

그러나 Fig. 2에서 보는 바와 같이 5mol. % 이상의 첨가는 intergranular layer를 증가시킴으로써 저항의 증가를 초래한 것으로 사려된다.

한편, AST는 소성시 액상으로 grain 성장물질을 흡수함으로써 입경을 제어하여 실지 사용시 전압의존성을 작게 한다¹²⁾. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 AST를 첨가한 경우 균일한 입경을 얻을 수는 없었으나 입경이 1~6 μm 정도로 조절됨을 알 수 있으며 Kuwabara¹³⁾는 입경의 크기가 2~5 μm 정도일 때 우수한 PTCR 특성이 나타난다고 보고하였다.

Fig. 4는 MnO_2 첨가에 따른 PTCR 특성의 변화를 나타낸 그림이다. Mn 이온은 Ti 이온보다 훨씬 쉽게 원자격을 빈환시킨다¹⁴⁾.



로 온도에 따라 가역적으로 변화되며 Sb^{+3} 이온을 첨가한 BaTiO_3 계 경우 Mn^{+3} 은 서로 보상되며, Mn^{+2} 이온



Fig. 3. SEM photographs of fractured surface in Sb doped BaTiO₃ ceramic material containing 3mol% AST.

은 donor로서 Mn⁺² 이온은 acceptor로서 작용하게 된다.

고온에서 Mn⁺²와 Mn⁺³로서 존재하다가 냉각시에 Mn⁺⁴로산화하게되며 acceptor level을 형성시킴으로써 p-type으로 전이하게 되고 이들이 grain boundary에 게재하여 grain 간에 n-p-n 형태의 접합상태를 이루게 된다. 또한 상온에서 MnO₂형태로 존재함으로써 산소의 흡수를 증가시켜 grain boundary barrier를 높여 줄에 따라 PTCR특성은 Fig.4에서 볼 수 있듯이 약 5×10⁴정도로 증가되었다고 할 수 있다.

그러나, MnO₂는 acceptor 첨가제이므로 Fig.4에서 볼 수 있듯이 첨가에 따라 저항의 증가를 나타내며 0.1mol% 이상에서는 큰 저항을 나타내므로 극소량의 첨가가 바람직하다.

한편, V나 Cr 등 원자가 전이가 큰 전이원소는 PTCR특성을 향상시키나 2가 금속은 좋은 특성을 얻을 수 없다¹⁰⁾¹⁵⁾.

Fig.5는 첨가제에 의하여 전이온도를 각각 이동시킨 특성을 나타내고 있다.

전이온도는 -2.5°C/at. %Sn, -7.5°C/at. %Sn 그리고 +4°C/at. %Pb씩 이동되는 것으로 보고 되었다¹⁶⁾. 그림에서 볼 수 있듯이 본실험결과가 거의 일치함을 보이며, 이 경우에도 AST와 MnO의 첨가가 효과적임을 알 수 있다.

또한, Sr과 Sn을 첨가한 경우 삼온저항이 증가되며

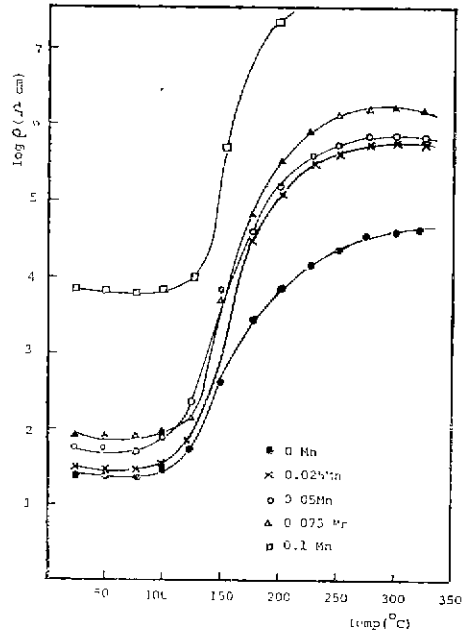


Fig. 4. Dependence on PTCR anomaly of 1mol % AST doped Ba_{0.995}Sb_{0.005}TiO₃ with Mn O₂ as additive.

온도에 따라 저항이 비교적 완만하게 증가하는 경향을 볼 수 있다.

Switching 작용은 즉시 일어나는 것이 아니라 전류나 주위온도의 상승으로 소자가 가열될 때까지 약간의 시간이 지나야 한다. 이 switching 시간과 초기전류사이의 관계를 Fig.6에 나타내었다.

이러한 일반식¹⁷⁾은

$(P - P_0) \tau = \text{const}$ 로 표시되며, 여기서, P는 초기전력, P₀는 소자를 switching 온도까지 올리는 데 필요한 전력이며 τ가 시간이다. 즉, 초기전력이 크면 클수록 소자는 가열되어 점점 더 빨리 고저항치에 도달하게 되고 따라서 전류는 최소치로 떨어지게 된다.

또한 입력전력이 P₀를 초과하지 못하면 저항값이 높은 작동온도 범위로 올라갈 수 없어서 τ는 무한대가 된다. 그림에서 볼 수 있듯이 작동온도가 높을수록 필요전력은 커져서 입력전력과 시간이 증가하게 될을 알 수 있으며 이 결과는 주위온도 15°C에서 측정함으로써 주위온도가 작동온도와 가까울수록 switching 시간은 짧아지게 된다.

Fig.7에서 보듯이 경지향 요입제로의 미세구조는 (a)와 같이 grain과 grain boundary 즉, intergranular layer로 나타낼 수 있으며, grain은 donor이온의 첨가

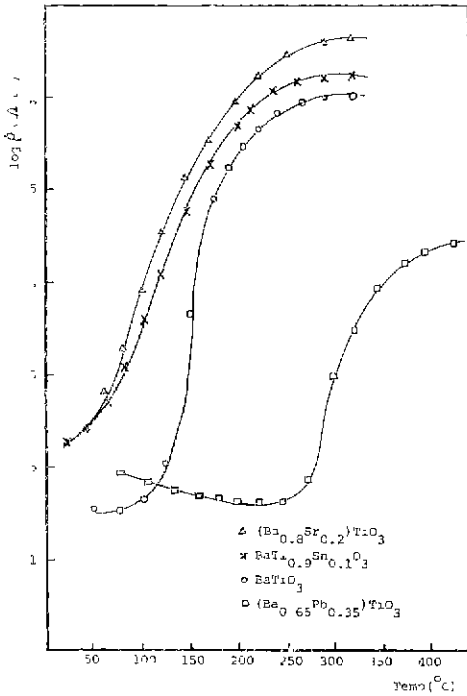


Fig. 5. PTCR characteristic of 0.5mol % Sb doped $(\text{Ba}_{0.795}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.995}\text{TiO}_3$, $(\text{Ba}_{0.645}\text{Pb}_{0.35})\text{TiO}_3$ and $\text{Ba}_{0.995}(\text{Ti}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_3$ ceramic materials with addition of 1mol % AST and 0.025mol % MnO_2 .

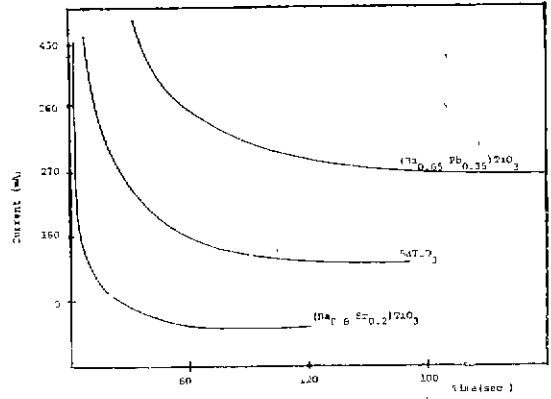


Fig. 6. Current vs time characteristic of 0.5mol % Sb doped $(\text{Ba}_{0.795}\text{Sr}_{0.2})\text{TiO}_3$, $\text{Ba}_{0.995}\text{TiO}_3$ and $(\text{Ba}_{0.645}\text{Pb}_{0.35})\text{TiO}_3$ ceramic materials with addition of 1mol % AST and 0.025mol % MnO_2 .

로서 n -type 반도체를 이루게 되며 intergranular layer 는 AST 첨가에 따른 glass 상 혹은 다른 복합물에 의한 insulator 형태나 Mn 등의 acceptor 이온의 첨가, 또는 산소이온의 흡수에 의한 p -type 형태를 이루게 되며 이러한 경우의 band model 은 (b)에 나타나 있듯이 n - p - n 형태의 접합을 이루게 된다. 따라서 acceptor level 즉, potential barrier 는 더욱 증가하게 되고 이 acceptor 들에 의해 진도전자들이 trap 됨으로서 PTCR 특성은

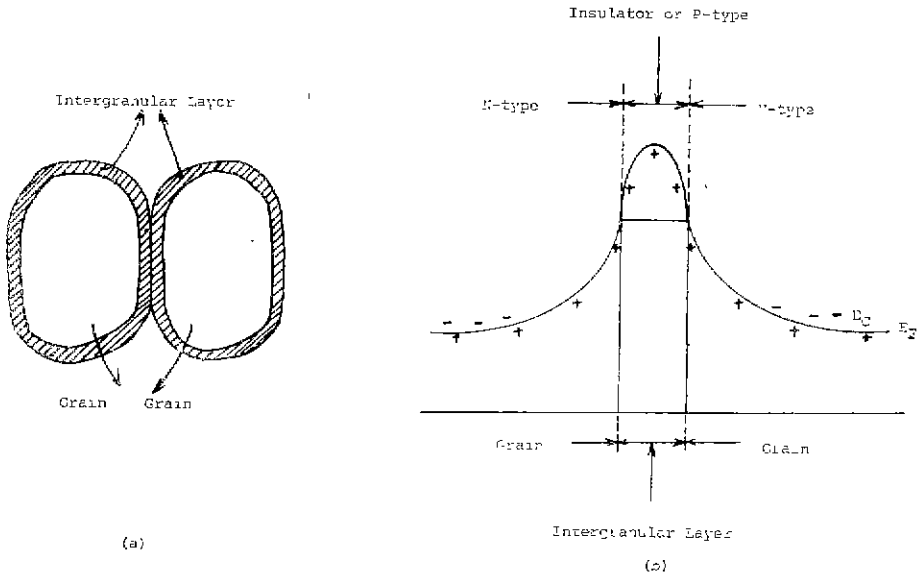


Fig. 7. Description of PTC Ceramic Material (a) microstructure and (b) band model.

증가한다고 할 수 있다.

4. 결 론

Sb⁴⁺을 첨가한 BaTiO₃계 반도체 요입체에 AST와 MnO₂를 첨가하여 전기적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) AST를 소량(<5mol%) 첨가함으로써 엑상소결에 의해 상온저항이 낮아지고 임경이 제어되었다.
- 2) MnO₂를 소량(<0.1mol%) 첨가함으로써 intergranular layer에 acceptor level을 형성시켜 PTCR 특성을 향상시켰다.
- 3) 지금의 시료에 AST와 MnO₂를 일정량 첨가함으로써 우수한 특성의 정저항요입체를 제조할 수 있다.
- 4) 소자의 switching 시간은 작동온도가 높을수록 임력전력과 시간이 증가하였다.

References

- 1) W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484 (1964)
- 2) O. Saburi and K. Wakino, "Processing Techniques and Applications of Positive Temperature Coefficient Thermistors", IEEE Trans. Component Parts, CP-10 **53**, June (1963)
- 3) 田中哲郎外, "特集 I, PTC 発熱体と熱器具への応用", *電子技術*, **19**(2), 9 (1977)
- 4) J. V. Biggers and G. G. Gardoee, "Hydrogen Reduction of BaTiO₃ Ceramics." *Ceram. Bull.*, **53**(12), 853(1974)
- 5) O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates", *J. Phys. Soc. Jpn.*, **14**(9), 1159(1959)
- 6) E. J. W. Verwey, et al., "Controlled Valency Semiconductors", *Philips Res. Rep.*, **5**, 173 (1950)
- 7) T. Ashida and H. Toyoda, "The Effects of Additives and of Ambient Atmosphere during Heating on the Electrical Resistivity of Semiconducting BaTiO₃", *J. Appl. Phys. Jpn.*, **5**(4), 269(1966)
- 8) Y. Matsuo, et al., "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂" *Ceram. Bull.*, **47**(3), 292(1968)
- 9) D. R. Turner and H. A. Sauer, "Ohmic Contacts to Semiconducting Ceramics", *J. Electrochem. Soc.*, **107**(3), 250(1960)
- 10) H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor", *IEEE Trans. Manuf. Technol.*, MFT-3(2), 77(1974)
- 11) M. Kuwabara, pp.137-145 in "Additives and Interfaces in Electronic Ceramics", *Advances in Ceramics Vol. 7* Edited by M. F. Yan, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1983.
- 12) Y. Matsuo and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 471 (1971)
- 13) M. Kuwabara and K. Kumamoto "PTCR Characteristics in Barium Titanate Ceramics with Curie Point between 60° and 360°C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(11), C-214 (1983)
- 14) G. H. Jonker, pp.155-166 in "Grain Boundary Phenomena in Electronic Ceramics", *Advances in Ceramics Vol. 1* Edited by L. M. Levinson, The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1981.
- 15) H. Ueoka, "The Doping Effects of Transition Elements on the PTC Anomaly of Semiconductive Ferroelectric Ceramics", *Ferroelectrics*, **7**, 351(1974)
- 16) O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(2), 54(1961)
- 17) E. Andrich, "Properties and Applications of PTC Thermistor", *Electronic Appl.*, **26**(3), 123(1965)