

습식 직접합성법을 이용한 PTCR 소자개발 연구

이경희 · 이병하 · 이희승
명지대학교 요업공학과
(1985년 8월 8일 접수)

Fabrication of BaTiO₃-PTCR Ceramic Resister Prepared by Direct Wet Process

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Hee-Seung Lee

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji Univ.

(Received 8 Aug., 1985)

ABSTRACT

BaTiO₃ powders doped with Bi₂O₃ and Nb₂O₅ at 90 °C for 1 hr. were synthesized by Direct Wet Process. These powders were very homogeneous and fine particle size.

To obtain the high PTCR effect, AST(1/3Al₂O₃·3/4SiO₂·1/4TiO₂) and MnO₂ were added in the semiconducting BaTiO₃.

In this case, Bi₂O₃ and MnO₂ were used in the form of Bi(NO₃)₃ and MnCl₂·4H₂O solution for Direct Wet Process.

BaTiO₃ doped Nb₂O₅ and MnO₂ demonstrated greater PTCR effect than BaTiO₃ doped Nb₂O₅ only.

1. 서 론

일반적인 BaTiO₃는 상온에서 10¹⁰ Ω·cm 이상의 비저항을 갖는 절연체로 알려지고 있으나 여기에 Ba 대신 La, Ce, Pr, Nd, Gd 등의 희토류 원소를 극미량 치환하거나 Ti 대신 Nb, Ta, Sb, Bi 등과 같은 5가의 원소를 극미량 치환하여 소결하면 n형 반도체 자기가 만들어 진다¹⁾. 이와 같이 반도체화 된 BaTiO₃는 강유전체의 상전이온도 즉 Curie 온도 부근인 120 °C 이상에서는 비저항의 이상증가를 보이는 PTC(Positive Temperature Coefficient) 현상을 나타낸다.

이 현저한 이상저항 증가현상은 다른 반도체에서 보이지 않는 특이한 현상으로 많은 연구자들에 의해 오래전부터 그 연구가 진행되어 왔으나 현재 가장 유력시되고 있는 설은 결정립계에 의한 현상으로 보는 설이다. 이 중 1964년 W. Heywang²⁾ 및 G.H. Jonker³⁾가 발표한 결정립계설이 가장 유력하지만 현재까지도

많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구는 본 연구실에서 개발한 습식직접합성법으로 합성된 초미립 BaTiO₃ 분말의 실용화를 위해서 우선 무절점 스위치, 전자기기의 과열 방지소자, 전자회로의 회로 차단소자 등에 널리 사용되는 PTCR 재료의 개발에 그 목적을 두고 있다. 아울러 순수한 BaTiO₃의 반도체화를 위해 미량 첨가되는 첨가물들의 새로운 혼입방법도 개발하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. BaTiO₃ 분말의 합성

본 실험에 사용한 BaTiO₃ 분말을 합성하기 위해 출발원료로는 BaCl₂와 TiCl₄ 수용액을 사용하였으며 침전제로는 KOH를 사용하였다. BaCl₂는 Junsei Chemical Co.의 특급시약 TiCl₄는 Kanto Co의 특급시약을 그리고 KOH는 Tokyo Ohka Kogyo Co.의 특급시약을 사용하였다.

Table 1. Sample Composition.

Sample	Composition			
PB-1	BaTiO ₃ by Direct Wet Process (90 °C, 1 hr)		0.1 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	
PB-2	"		0.2 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	
PB-3	"		0.3 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	
PB-4	"		0.4 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	
PN	"	2 mole % 1/3 Al ₂ O ₃ 3/4 SiO ₂ 1/4 TiO ₂	0.2 at % Nb ₂ O ₅	
PB	"	"	0.2 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	
MN	Mn added BaTiO ₃ by Direct Wet Process (90 °C, 1 hr)	"	0.2 at % Nb ₂ O ₅	0.02 at % MnCl ₂ ·4 H ₂ O Solution.
MB	"	"	0.2 at % Bi(NO ₃) ₃ Solution.	"

먼저三口 Flask에 BaCl₂와 TiCl₄의 수용액을 넣었을 때 침전이 완전히 이루어 질 수 있는 PH 13 이상을 유지하기 위한 일정량의 KOH를 넣는다. 질소 분위기에서 90 °C로 유지한 후 TiCl₄와 BaCl₂ 수용액을 넣고 강하게 교반시킨다. 이 때 반응시간은 반응온도가 90 °C일 때 반응이 완료되는 1시간으로 고정하였다⁴⁾. 1시간 후三口 Flask 안의 침전물을 뜨거운 물로 염소이온이 검출되지 않을 때 까지 수세 여과한다. 여과가 끝난 후 X선 회절분석, DTA, TG, SEM 및 EDX 관찰을 하였다. 분석이 끝난 BaTiO₃ 분말을 흡착수를 제거하기 위해 500 °C에서 5시간 Calcination 하였다.

2-2. 시편의 제조

Y. Matsuo⁵⁾ 등에 의하면 3~15 mole %의 1/3Al₂O₃ 1/4 SiO₂ 3/4 TiO₂(이하 AST라 함)를 BaTiO₃에 첨가하면 고온에서 쉽게 액상으로 되어 입성장을 억제하여 BaTiO₃의 상온 비저항이 40~100 Ω·cm로 되고 보다 높은 PTC 효과를 얻을 수 있다고 하였다. 아울러 上岡久芳⁶⁾ 등은 0.002~0.03 wt %의 Mn을 첨가하면 PTC 효과가 증가한다고 보고하고 있다.

따라서 본실험에서는 2-1의 방법에 의해 합성된 분말에 만도채화를 위한 Bi(NO₃)₃ 및 Nb₂O₅와 AST, MnCl₂·4 H₂O를 Table 1의 조성에 의해 첨가하였다.

첨가제중 MnCl₂·4 H₂O와 Bi(NO₃)₃는 BaTiO₃가 용액중에서 완전히 합성이 끝난시간 후⁴⁾ 용액내에 액상으로 하여 첨가하고 5분간 더 교반시켰다.

Table 1의 조성에 의해 혼합된 각 분말에 2 wt %의 PVA-117을 넣고 잘 혼합한 뒤 건조시키고 250 kg/cm²의 압력으로 직경 15 mm 두께 2 mm의 원판형 시편으로 1차 성형하고 Isostatic Press를 사용하여 700 kg/cm²의 압력으로 2차 성형하였다. 성형된 시편을 백금판 위에 놓고 전기로에서 승온 및 냉각속도를 200 °C/hr.로 하여 소성하였다. 이때 순수한 BaTiO₃를 1200 °C부터 1350 °C까지 50 °C 간격으로 한시간동안 소성한 시료에 대한 밀도는 Table 2와 같았다. 따라서 이후의 실험은 소결밀도가 가장 좋게 나타난 1300 °C에서 행하였다. 소성된 시편의 양면을 잘 연마하고 구전해 Ni 도금법⁷⁾에 의해 전극을 부착하였다. 전극이 부착된 시편에 리이드 선을 납으로 부착시키고 Phenolic Resins modified Epoxy로 시편을 1차 Coating하여 공기와의 접촉을 막고 절연성을 높이기 위해 Silicone Oil로 2차 coating하였다.

2-3 측정

온도변화에 의한 비저항의 변화는 Fig. 1에 브린 장치에 의해 Silicone Oil속에서 측정하였다. 온도변화를

Table 2. The Density Change of Pure BaTiO₃ at Various Sintering Temperature.

Temperature	1200 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C
Density	3.53	4.97	5.56	5.57

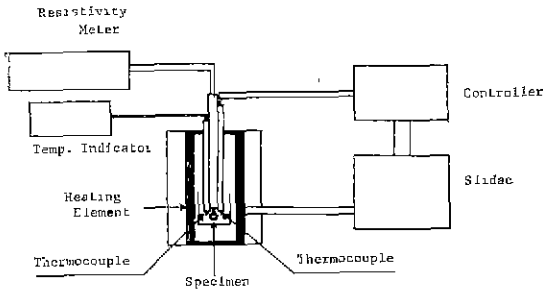


Fig. 1. Measuring equipment of resistivity-temperature characteristics

위한 습은속도는 3 °C/min.으로 5 °C 간격으로 5분간 유지 후 측정하였다. 측정기는 Resistivity Meter (612, Keithley Co. USA)를 사용하였다. 측정된 저항값에 의해 비저항은 다음식에 의해 계산하였다.

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad \text{여기서} \quad \begin{cases} R: \text{측정된 저항값} (\Omega) \\ S: \text{시편의 면적} (\text{cm}^2) \\ l: \text{시편의 두께} (\text{cm}) \end{cases}$$

3. 결과 및 고찰

3-1. DT, TG, XRD 및 EDX

Fig. 2는 습식직접합성법을 사용하여 90 °C에서 1시간 합성한 BaTiO₃를 DT, TG 분석한 결과이다. 여기에서는 100 °C 부근에서 흡착수에 의한 흡열 peak만이 존재하고 그 외의 peak는 볼 수 없었다.

Fig. 3은 습식직접합성법에 의한 BaTiO₃와 그 시료를 500 °C에서 5시간 Calcination 한 후의 X선 회절 분석 결과이다. X선 회절분석 결과 모두 다 미반응 물질 및 중간 생성물이 없고 결정성이 우수한 BaTiO₃가 90 °C에서 합성되었음을 알 수 있다.

Fig. 4의 A는 90 °C에서 1시간 반응시켜 합성한 BaTiO₃에 Mn과 Bi를 액상으로 첨가한 분말의 SEM

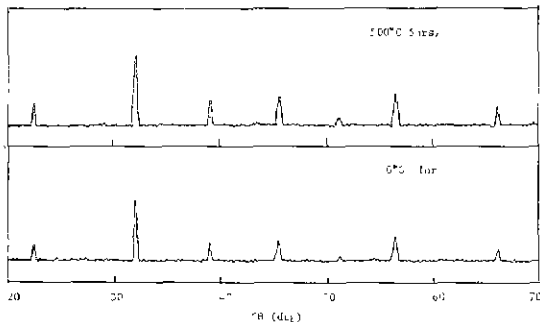


Fig. 3. Powder X-ray diffraction profiles of BaTiO₃

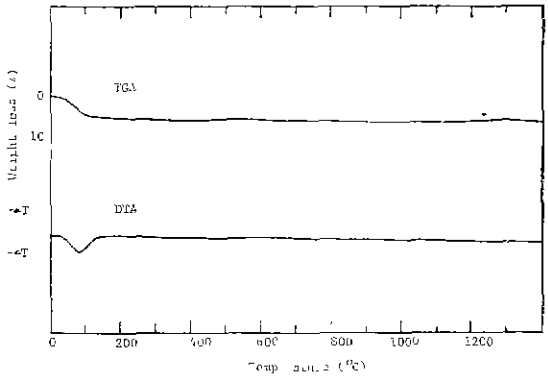


Fig. 2. DTA, TG curves of BaTiO₃ synthesized at 90 °C for 1 hr.

Table 3. EDX Analysis Data of BaTiO₃ Prepared at 90 °C for 1 hr.

Element	Ba	Ti	O	Mn	Bi
Atom %	19.523	19.794	59.973	0.024	0.221

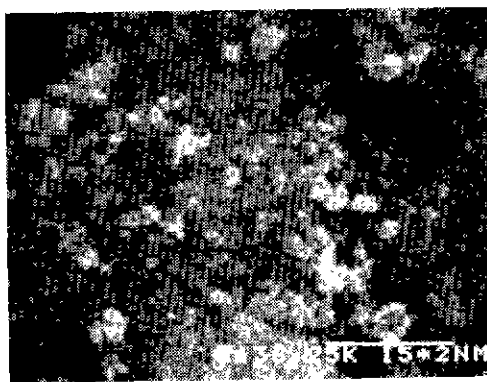
사진과 Fig. 4의 B는 90 °C에서 1시간 합성한 후의 BaTiO₃ 분말에 대한 Ba 원자의 분포를 나타낸 것이다. 여기서 첨가제를 용액으로 하여 합성한 BaTiO₃는 Perovskite 구조인 구상이며 평균입径이 0.07 μm임을 알 수 있었다.

합성된 시료에 첨가제를 용액으로 첨가하여 건조시켜 만든 시료에 대한 원소분석을 구하기 위하여 EDX 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 그 결과 본 방법으로 합성한 시료중에는 K ion이나 Cl ion이 함유되지 않았으며 첨가제인 Bi와 Mn도 이상적으로 분포되어 있음을 확인할 수 있었다(Table 3).

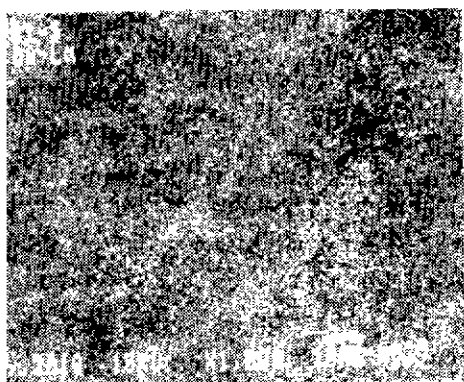
3-2. 온도-비저항 특성

M. Kuwabara⁸⁾에 의하면 BaTiO₃의 결정립 크기가 작고 균일할수록 소결 후 open pore가 많은 미세구조를 이루게 되며 이러한 open pore가 많을수록 grain boundary의 산화는 잘 이루어져 PTCR 효과는 향상된다고 보고하고 있다. 따라서 본 합성법으로 20~90 °C까지 합성한 각종 BaTiO₃중 입자의 크기가 가장 작고 균일한 것으로 밝혀진 90 °C 합성 시료에 대하여 PTCR 특성의 연구대상 시료로 하였다.

Fig. 5는 90 °C에서 1시간 합성한 시료에 Bi를 Bi(NO₃)₃ 용액으로 0.1~0.4 atom% 까지 첨가한 시료에 대한 온도-비저항 특성을 나타낸 것이다. 여기서는 Bi량의 증가에 따라 상온저항이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 Ba보다 높은 원자가를 갖는 Bi³⁺가 Ba site



(A)



(B)

Fig. 4. SEM and EDX photographs of doped BaTiO₃
A) prepared at 90 °C
B) EDX analysis of powder A)

에 치환되면서 전하운반자인 전자의 농도가 증가하였기 때문이다¹⁰⁾. 한편 PTCR 효과는 Bi를 0.3 atom % 첨가한 시료가 가장 크게 나타났다. 이는 첨가제의 첨가시 어느 한계까지는 첨가제가 Ba²⁺ site에 치환되어 PTCR 효과가 증가하다가 그 이상의 양이 될 경우에는 Ti⁴⁺ site에 치환되어 PTCR 효과가 감소되기 때문이다¹⁰⁾.

Fig. 6은 Nb₂O₅, Bi₂O₃로 반도체화 시킨 후 PTCR 효과를 높이기 위하여 AST 및 MnO₂를 첨가시켜 만든 시편에 대한 온도-비저항의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우 Curie Point는 120 °C 부근으로 나타났으며 PTCR 효과는 Nb₂O₅가 0.2 atom %, MnO₂ 0.02 atom %를 첨가하였을 경우가 가장 높게 나타났다. 이는 첨가제로 Nb₂O₅를 단독 첨가한 시료보다는 Nb₂O₅의 첨가량의 10%에 해당하는 MnO₂를 같이 첨가한 시편이 더 좋은 PTCR 효과를 나타낸다는 T. Matsuoka⁹⁾ 등에 의한 보

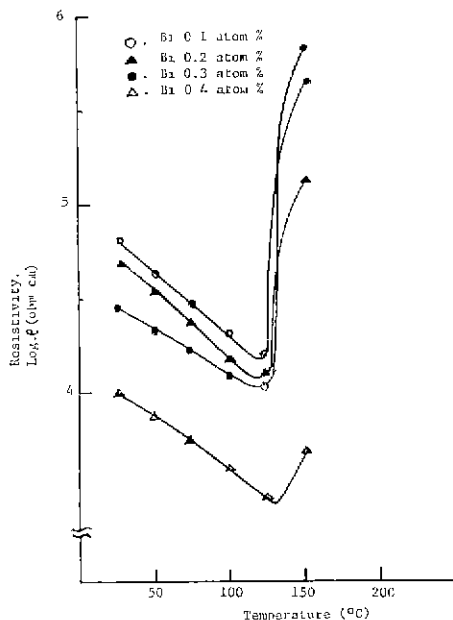


Fig. 5. Resistivity-temperature characteristics of BaTiO₃ variable Bi mole fraction

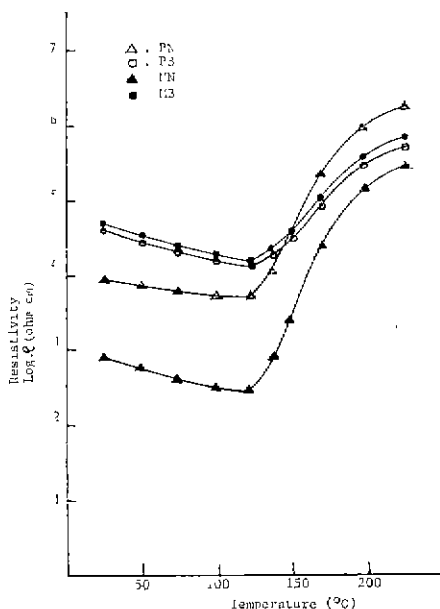


Fig. 6. Resistivity-temperature characteristics of several specimens.

고와 같 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 습식직접합성법을 사용하여 합성한 시료에 첨가제로 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 를 액상으로 균일하게 첨가가 가능하였으며 첨가량은 Bi^{3+} 가 0.3 atom % 일 경우가 가장 좋은 PTCR 효과를 나타냈다.

2) 첨가제로 Nb_2O_5 를 단독 첨가하였을 경우 보다는 MnO_2 가 더량 같이 첨가되었을 경우가 PTCR 효과가 더 컸다.

이 논문은 한국학술진흥재단의 1984년도 연구비지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCE

1. V. J. Thenery and R. L. Cook, "Investigation of Rare-Earth Doped Coefficient Thermistors", *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(4), 187-193 (1961).
2. W. Heywang "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate", *J. Am. Cer. Soc.* **47**(10), 484-490 (1964).
3. G.H. Jonker "Some Aspects of semiconducting Barium Titanate", *Sol. State, Electr.* **7**, 895-903 (1964).
4. 이경희, 이병하, 이희승, "BaTiO₃의 습식직접합성 (I)", *J. Kor Cer. Soc.* **21**(4), 323-326, 1984.
5. Y. Matsuo et. al. "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂", *Amer. Ceram. Bull.*, **47**(3), 292-297, (1968).
6. 上岡久芳, 他; 特許公告; 昭 41-12146(昭41. 7. 5)
" ; 昭 42-3855 (昭42. 2. 17).
7. 이정수, 특허출원, 16699. 1981
8. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate Ceramics", *J. Am. Cer.Soc.*, **64**(11) 639-644 (1981).
9. T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ additives", *J. Am. Cer. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
10. 田中哲郎 "PTC サーシスタとしよエレクトロニク, ヒラシクシクス" **10**(冬), 9-13, (1979).