

분쇄 방법 및 하소온도에 따른 Donor-doped BaTiO₃의 전기적 특성

Electrical Properties of Donor-doped BaTiO₃ Ceramics by Attrition Milling and Calcination Temperature

이정철^{1,a}, 명성재¹, 전명표¹, 조정호¹, 김병익¹, 신동욱²
(Jeong-Cheol Lee^{1,a}, Seong-Jae Myong¹, Myoung-Pyo Chun¹, Jeong-Ho Cho¹, Byung-Ik Kim¹,
and Dong-Wook Shin²)

Abstract

In this study, We have been investigated the effect of calcination temperature and high-energy ball-milling of powder influences the BaTiO₃-based PTCR(Positive Temperature coefficient Resistance) characteristics and microstructure. The mixed powder was obtained from BaCO₃, TiO₂, CeO₂ ball-milled in attrition mill. The mixed powder was calcine from 1000 °C to 1200 °C in air and then it was sintered in reduction- re-oxidation atmosphere. As a result, The room-temperature electrical resistivity decreased and increased with increasing calcination temperature. specially, Attrition milled powder could have low room-temperature resistivity and high PTC jump order at 1100 °C. attrition milling had lower room-temperature resistivity than ball milling. Particle size decreased by Attrition milling of powder influences in calcination temperature and room-temperature resistivity.

Key Words : BaTiO₃, Electrical properties, PTCR(Positive temperature coefficient resistance), Calcination temperature, Attrition milling

1. 서론

현재까지 개발되어온 단판형 전자세라믹스 소자 중에서 BaTiO₃계 PTCR부품은 1951년 PTC현상이 발견된 이래로 한층 더 특성의 개선을 통하여 전자기기, 자동차의 각종 히터 그리고 모터 기동형 부품으로 널리 사용되어 왔다[1]. 또한 최근에는 저항 점프특성을 이용한 과전류 보호 부품 및 저항 특성을 이용한 온도센서로서 그 응용범위가 점차 확대되고 있으며 이러한 현상의 이론적 규명과 PTCR효과에 미치는 영향의 인자들에 관한 연구는 현재까지도 계속되고 있다[2-6]. PTC세라믹의 특성은 미세구조의 영향을 크게 받는 것으로 알려져

있다[7]. 특히 우수한 성능의 PTC소자를 얻기 위해서는 10 μm이상의 큰 입자가 균일하게 분포하고 있어야 한다는 것이 일반적으로 널리 알려진 사실이다. 입자가 작은 경우에는 저항이 크게 나타나는 것은 쇼트키 장벽에 의해 생성되는 공핍층의 두께가 반도체화 된 입자의 크기(수 μm)와 비슷해지고 이에 의해 상전이에 따른 자발분극의 양이 너무 적어서 입계에 존재하는 트랩을 보상할 수 없기 때문이라고 알려져 있다[8]. 한편 현재까지 밝혀진 바로는 BaTiO₃의 입경이 미세하면 할수록 PTCR 효과는 좋을 것이라는 보고는 있으나 이에 대한 실질적 연구보고는 아직까지 발표되지 않고 있다. 일반적으로 분말의 특성은 분말의 입자크기에 의존하며 분말의 압축성이나 소결성은 입자크기에 영향을 받는다. 요업원료의 혼합 및 분쇄용으로 현재는 볼밀이 널리 쓰이고 있으나, Attrition mill이 분쇄효과가 더 높고, 분쇄에너지 효율도 높으므로 경제성만 확보된다면 Attrition mill의 사용도가 증가할 것으로 예상된다. Attrition mill의 분쇄매질로

1. 요업(세라믹)기술원 첨단소재부품팀
(서울시 금천구 가산동 233-5)
2. 한양대학교 신소재공학과
a. Corresponding Author : dlwjdcj3973@nate.com
접수일자 : 2007. 10. 10
1차 심사 : 2007. 10. 20
심사완료 : 2008. 2. 22

는 안정화 지르코니아 불이 분쇄효율[9]이 높아 많이 사용한다. 본 연구는 이에 목적을 두고 Attrition milling을 이용하여 사용분말(BaTiO₃)을 미립화하여 분쇄거동에 미치는 영향을 하소온도별 합성한 후 온도에 따른 PTCR효과를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 출발물질

본 실험의 사용 원료로는 순도 99.0 %의 BaCO₃(ACR)와 순도99.5 %의 TiO₂(고순도화학)을 dopants로는 순도 99.9 %의 CeO₂(Aldrich Chemical)를 사용하여 n-type반도성을 갖는 (Ba_{0.997}Ce_{0.003})TiO₃조성의 PTCR세라믹스를 조제하였다.

2.2 혼합방법

먼저 BaCO₃, TiO₂ 그리고 CeO₂를 화학양론조성으로 칭량한 후, 지르코니아 불과 95 %의 에탄올을 함께 Attritor을 사용하여 10시간 1차 혼합 및 분쇄한 후 건조하였다. 이렇게 제조된 혼합분말을 합성하기 위해 1000 °C ~ 1200 °C로 공기 중에서 2시간 유지하여 하소분말을 제조한 다음, 각 하소온도에서 제조한 (Ba_{0.997}Ce_{0.003})TiO₃에 입계에 Barrier를 형성시키기 위해 첨가제로 MnCO₃, 그리고 소결조제로 Boron nitride powder(BN)와 함께 2차 혼합하고 분말을 제조하였다.

2.3 시편제조

원료분말을 조립화하기 위해서 PVB를 중량비 10 % 첨가하여 200 mesh로 조립화 한 다음 1000 kgf/cm²의 압력으로 5 mmφ의 원판형으로 시편을 제조하였다. 성형체를 환원분위기하에서 2.5 °C/min의 속도로 650 °C까지 승온한 후 30분 유지하여 binder를 제거하였으며, 5 °C/min의 승온속도로 1200 °C에서 2시간동안 소성한 후 다시 5 °C/min의 냉각속도로 700 °C까지 냉각하였다. 재산화를 위해 700 °C에서 90분간 열처리를 하고 5 °C/min의 속도로 상온까지 냉각하였다. 이때 환원소성시 산소분압(P_{O2})는 10⁻¹² atm으로 고정하였고, 재산화시 산소농도는 20 %의 산소가스를 사용하였다.

2.4 분석

이렇게 제조된 소결시편의 X-선 회절분석을 통해 상분석을 수행하였으며, 소성된 시편의 전기적

인 특성을 평가하기 위해 시편의 양면을 미세 연마하고 Ohmic contact를 형성시키기 위해서 In-Ga계 전극을 Rubbing법으로 도포한 후, 온도-저항특성을 평가하기 위해 R-T 측정 chamber내에 측정시편을 2단자법으로 측정지그에 연결한 후 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 가열하면서 Digital multimeter (Agent34970A)와 Thermometer를 IEEE 488로 PC와 Interface하여 측정하였다.

또한 FE-SEM으로 분쇄에 따른 혼합분말의 입자크기의 미세구조를 관찰하였으며 미세 연마된 소결시편을 화학 에칭하여 주사전자현미경(SEM)으로 결정립을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분쇄특성 분석

Ball milling(BM)과 Attrition milling(AM)시간에 따른 평균입자 크기와 비표면적을 표 1에 나타내었다. 24시간동안 볼밀을 한 평균입자분포 D₅₀(μm)은 1.30으로 분포가 넓은 반면 10시간동안 Attrition milling을 한 입자분포 D₅₀(μm) 0.50으로 입도폭이 매우 좁게 나타났다.

표 1. 분쇄시간에 따른 (Ba_{1-x}Ce_x)TiO₃의 입자 크기분포.

Table 1. Particle size distribution of 0.3 mol% CeO₂-doped BaTiO₃ powder on the milling time.

Milling time	D ₅₀ (μm)	D ₁₀ -D ₉₀ (μm)	Specific surface area(m ² /g)
BM 24hr	1.30	0.38 - 2.90	2.3886
AM 3hr	0.82	0.30 - 1.72	3.1741
AM 10hr	0.50	0.24 - 0.97	4.3877
AM 20hr	0.65	0.29 - 1.73	3.3895

비표면적 또한 Attrition milling을 3시간하였을 때 볼밀 한 것보다 큰 값을 가졌다. Attrition milling시간이 길어질수록 비표면적은 증가하였으며 10시간일 때 비표면적이 가장 크게 나타났다. 평균입경이 작을수록 비표면적은 상대적으로 커지게 되며 이러한 비표면적의 증가는 소결과정에서의 수축율을 상대적으로 증가시킨다[10].

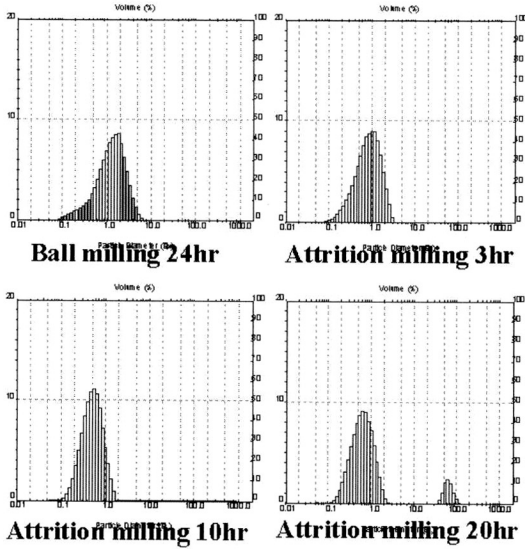


그림 1. 분쇄시간에 따른 입자크기 분석.
Fig. 1. Particle size analysis by milling media time.

그림 1은 분쇄시간에 따른 입도분포를 보여준다. 분체의 입도분포는 성형체의 소결성과 균질성의 고려해서 가능한 좁은 입도분포를 갖는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다. 표 1 및 그림 1에 $D_{10} \sim D_{90}$ 에서의 입자크기분포는 Attrition milling이 볼밀보다 균일한 입도분포 하였음을 알 수 있다. Attritor를 사용한 경우 분쇄시간이 길어짐에 따라 입도분포가 좁아지는 것을 관찰할 수 있었다.

Attrition milling 시간이 3~10시간까지 증가할수록 입자크기는 미립화 및 입도분포는 균일화되었으나 20시간이상 지속적으로 분쇄하였을 시 미립화로 입자끼리의 충돌횟수가 증가하여 응집현상으로 인한 다른 Peak가 생겨났다.

그림 2는 볼밀과 Attrition milling을 하여 얻은 혼합분말의 입자크기의 미세구조에 대한 FE-SEM 사진이다. 볼밀을 하였을 때보다 Attrition milling을 하였을 때 입자크기가 작아지고 균일해지는 것을 관찰할 수 있었다. 분쇄시간이 길어짐에 따라 입자가 응집하는 현상을 발견할 수 있었다. 입자형태와 응집정도 또한 입자 충전율에 직접적으로 영향을 미치고 분산성에도 영향을 미쳤다.

3.2 소결 및 전기적 특성

그림 3은 볼밀과 Attrition milling에 따른 하소 온도별 상온비저항과 온도에 따른 비저항 Jump 특

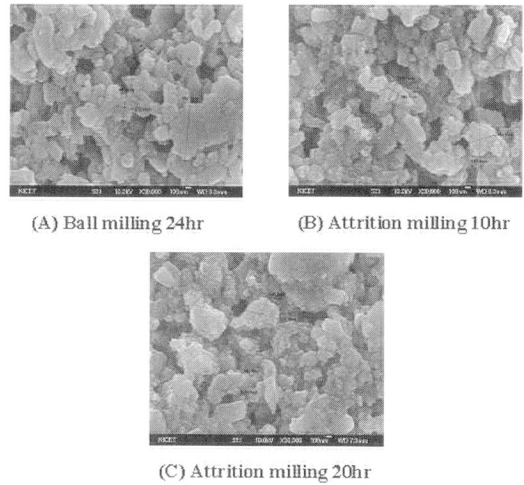


그림 2. 분쇄시간에 따른 $(Ba_{1-x}Ce_x)TiO_3$ 의 $\times 30000$ 배 FE-SEM사진.
Fig. 2. The FE-SEM micrographs of 0.3 mol% CeO_2 -doped $BaTiO_3$ powder by milling media time.

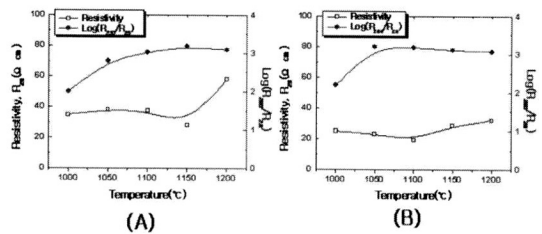


그림 3. 분쇄에 따른 하소 온도별 상온저항값과 PTCR특성. (a) Attrition milling (b) Ball milling.
Fig. 3. Room temperature resistivity and PTCR jump characteristic of samples prepared with calcination temperature by (a)Ball milling (b)Attrition milling.

성을 나타내었다. Attrition milling이 다소 낮은 상온비저항을 가졌다. 입자의 크기 및 분포가 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다[7].

(a)는 볼밀을 하여 얻은 하소 온도별 특성으로 하소온도가 증가함에 따라 Jump특성($\text{Log}[R_{280}/R_{28}]$)은 증가하다가 1200 °C에서 감소하였고 상온비저항은 완만히 감소하다가 1200 °C에서 급격히 증가하였다. 특히, 1150 °C 하소온도에서 $28.1 \times 10 \Omega \text{ cm}$

의 낮은 상온저항과 3.18의 Jump특성을 보였다. (b)는 Attrition milling을 하여 얻은 하소온도별 특성으로 Jump특성은 1050 °C에서 급격히 증가하다가 완만히 감소하였고 상온비저항은 대체적으로 완만히 감소하다가 증가하는 경향을 보였다. 불밀 보다는 낮은 1100 °C 하소온도에서 $19.4 \times 10 \Omega \text{cm}$ 의 낮은 상온비저항과 Jump특성은 3.08로 가장 큰 값을 보였다. 이것은 분말 혼합과정에서 평형불링이 아닌 고속의 회전 Attrition milling을 이용함으로써 높은 분쇄 에너지에 의해 매우 미세하게 혼합되어 물질 간에 반응성이 높아짐에 따라 하소온도가 낮더라도 상합성이 되었을 것으로 사료된다.

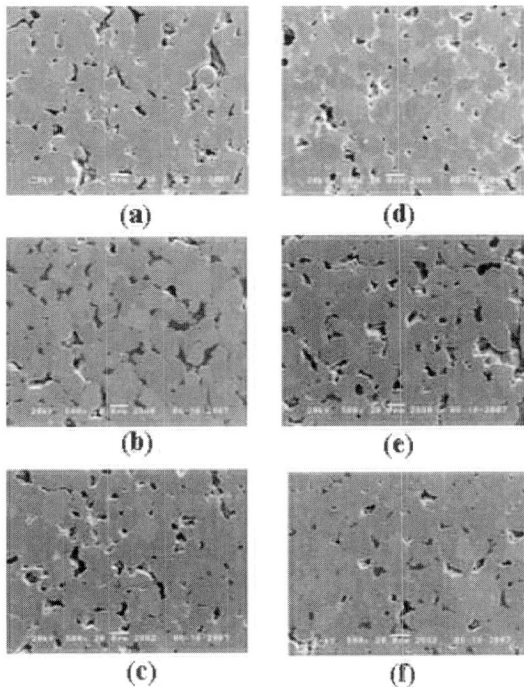


그림 4. 분쇄에 따른 하소분말의 1200 °C 소결 미세구조.
Attrition milling (a)1100 °C (b)1150 °C (c)1200 °C
Ball milling (d)1100 °C (e)1150 °C (f)1200 °C 하소분말

Fig. 4. SEM micrographs of sample sintered at 1200 °C.
Attrition milling (a)1100 °C (b)1150 °C (c)1200 °C and Ball milling (d)1100 °C (e)1150 °C (f)1200 °C calcination powder

그림 4에서는 Attrition milling과 불밀을 실시한 후 1100 °C와 1150 °C, 1200 °C에서 하소하여 얻은 분말의 1200 °C에서 소결한 미세구조이다. (a)~(c)는 Attrition milling하여 각각 1100 °C~1200 °C에서 하소하여 얻은 분말을 1200 °C에서 소결한 샘플의 사진이고 (d)~(f)는 불밀하여 똑같은 조건에서의 샘플 사진이다. 하소온도가 높아짐에 따라 입자크기가 커졌고 기공 상태는 Attrition milling이 균일하게 분포된 것을 관찰할 수 있었다.

기공의 균일화는 환원 분위기하에서 고온에서의 낮은 저항값을 갖는데 입계에 화학적으로 흡착된 산소 원자가 환원성 가스와 반응하여 산소에 포획되어 있었던 전도전자가 풀리게 되어 결과적으로 입계 전위 장벽이 작아졌기 때문이라고 생각한다 [11]. 산소의 확산과 흡착은 PTCR효과를 증진시키는데 중요한 역할을 보고되어져 있다[7,12]. 소결시편에서의 열린 기공(open pore)은 공기 중의 산소를 시편 속 깊숙이까지 도달할 수 있게 함으로써 산소의 확산 경로로써 큰 역할을 하고 균일한 입자분포와 기공율이 상온비저항에 영향을 미쳤을 것이라 사료된다[13,14].

4. 결론

BaTiO₃의 분말의 attrition milling에 따른 분쇄 거동이 하소 온도에 미치는 효과를 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Attrition milling시간이 길어짐에 따라 미립화로 입자끼리의 충돌횟수가 증가하여 응집현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다.
- 2) 하소온도를 변화시켜 동일한 조건에서 환원-재산화 소결한 시편을 비교한 결과 Attrition milling하여 얻은 분말은 1100 °C에서 하소한 경우 상온비저항은 낮으며, jump 특성은 높은 값을 보였으며, 전체적으로 불밀 한 경우보다 낮은 상온비저항을 가졌다. 이는 분말 혼합과정에서 평형 불링이 아닌 Attrition milling을 이용함으로써 높은 분쇄 에너지에 의해 매우 미세하게 혼합되어 물질 간에 반응성이 높아짐에 따라 하소온도가 낮더라도 상합성이 되었음을 알 수 있었다.
- 3) Attrition milling과 불밀의 소결입자크기는 그다지 차이가 나지 않았지만 고속의 회전 밀을 이용한 분말을 미세구조의 기공 상태와 입자크기는 균일하게 분포된 것을 관찰할 수 있었다. 균일한 입자의 크기의 분포가 상온비저항에 영향을 미칠 것으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 요업기술원과 중소기업 산학연 컨소시엄 사업을 통한 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S.-M. Su, L.-Y. Zhang, H.-T. Sun, and X. Yao, "Preparation of porous BaTiO₃ PTC thermistors by adding graphite porosifiers", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 77, p. 2154, 1994.
- [2] O. Saburi, "Semiconducting bodies in the family of barium titanates", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 44, p. 54, 1961.
- [3] W. Heywang, "Semiconducting barium titanate", *J. Mater. Sci.*, Vol. 6, p. 1214, 1971.
- [4] G. H. Jonker, "Some aspects of semiconducting barium titanate", *Solid State Electron.*, Vol. 7, p. 895, 1964.
- [5] J. Daniels, K. H. Hardtl, and R. Wernike, "The PTC effect of barium titanate", *Philips Tech. Rev.*, Vol. 38, p. 73, 1978/79.
- [6] M. Kuwabara, "Effect of microstructure on the PTCR effect in semiconducting barium titanate ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 64, p. 639, 1981.
- [7] J. G. Kim and J. G. Ha, "Preparation of porous BaTiO₃-based ceramics by high energy ball-milling process", *Mater. Lett.*, Vol. 60, p. 1505, 2006.
- [8] Chap. 1 and Chap. 2 in *Inpadence Spectroscopy*, edited by J. R. Macdonald, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [9] J. S. Reed, "Principles of ceramics processing", 2nd. Ed., J. Wiley & Sons, Inc., p. 313, 1995.
- [10] A. Roosen, "Basic requirement for tape casting of ceramic powders", *Ceramic transactions*, Vol. 1, p. 675, 1988.
- [11] J. W. Cahn, "The impurity-drug effect in grain boundary motion", *Acta Metall.*, Vol. 10 p. 789, 1963.
- [12] M. Hillert and B. Sundman, "A treatment of the solute drag on moving grain boundaries and phase interfaces in binary alloys", *Acta Metall.*, Vol. 24 p. 731, 1976.
- [13] Alles, A. B. and Burdick, V. L., "Grain boundary oxidation in PTCR barium titanate thermistors", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 88, p. 617, 2005.
- [14] H. T. Langhammer, D. Makovec, and Y. Pu, "Grain boundary reoxidation of donor-doped barium titanate ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, p. 2899, 2006.