

BaTiO₃ PTC 써미스터의 미세구조 및 전기적 특성에 대한 SiO₂ 영향

전명표^{1,a}

¹ 한국세라믹기술원 나노IT소재팀

The Effect of SiO₂ on the Microstructure and Electrical Properties of BaTiO₃ PTC Thermistor

Myoung-Pyo Chun^{1,a}

¹ Nano IT Materials Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received November 5, 2012; Accepted November 28, 2012)

Abstract: PTCR ceramics of (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃ + 0.001MnCO₃ + xSiO₂ (x=1, 2, 3, 4, 5, 6 mol%) were fabricated by solid state method. Disk samples of diameter 5 mm and thickness about 1mm were sintered at 1,290°C for 2 h in reduced atmosphere of 5%H₂-95%N₂ followed by re-oxidation at 600°C for 30 min. in 20%O₂-80%N₂, and their microstructures and electrical properties were investigated with SEM and Multimeter. The color of sintered samples was strongly dependent on SiO₂ content showing that the color of samples with SiO₂ of 1~2 mol% was gray but that of samples with SiO₂ of 4~6 mol% was changed from gray to blue, which seems to be related with the reduction of samples due to the oxygen vacancies created during the sintering in reduced atmosphere. SiO₂ content had a great influence on the microstructure and the electrical properties. With increasing SiO₂ content, the grain size of samples increased and the resistivity as well as the resistivity jump (R_{285}/R_{min}) decreased, which is considered to be attributed to the resistivity change at grain interior and grain boundary due to the fast mass transfer through SiO₂ liquid phase during the sintering. Samples with 2 mol% SiO₂ has the resistivity of 202 Ω cm and the resistivity jump of 3.28. It is expected that SiO₂ doped BaTiO₃ based PTC ceramics can be used for multilayered PTC thermistor due to the resistance to the sintering in reduced atmosphere.

Keywords: PTC thermistor, SiO₂, Sintering, Reduced atmosphere, Resistivity

1. 서론

BaTiO₃ 기반의 PTC 써미스터는 열 센서, 과전류 보호 소자 및 자동조절 히터 등의 다양한 용도로 사용되어 왔으며 최근 전자기기의 소형화와 함께 PTC 써미스터도 기존의 벌크형에 비하여 크기가 매우 작은 적층칩에 대한 요구가 증가되어 이에 대한 연구개발이 진행되어 왔다 [1-6]. 내부 전극으로 사용되는 전극은 보통 ohmic contact을 위하여 비귀금속인 Ni

a. Corresponding author; myoungpyo@kicet.re.kr

이 사용되므로 고온에서 소결 시 Ni이 NiO로 산화되는 것을 방지하기 위해서는 환원분위기에서 소결해야만 한다. 한편, BaTiO₃ 기반의 세라믹 소재를 H₂와 N₂가스를 이용한 환원분위기에서 소결하게 되면, BaTiO₃ 격자 내의 산소 공기 중으로 빠져나가는 문제가 발생되므로 환원 소결 후에 격자 내에 산소를 공급하기 위하여 소결 온도보다 낮은 온도에서 재산화 실시한다. 따라서, 적층PTC 써미스터를 위해서는 내환원성을 갖는 조성이 필요하며, 또한 소결 온도를 낮추는 것이 유리하다.

SiO₂, TiO₂, Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (AST)는 소결 시에 저온에서 액상을 형성하므로 결정구조 미세화 등의 미세구조를 조절하고 상온저항 저저항화와 같은 PTCR 특성을 향상시키기 위한 소결조제로 일반적으로 사용되어 왔다 [7-9]. 한편, BaTiO₃ 기반의 PTCR 세라믹스의 환원분위기 소결에 대한 연구는 적층 PTC 써미스터 적용을 위해 필수적인 반면에 이에 대한 연구는 극히 미미한 편이다.

본 연구에서는 SiO₂ (x=1, 2, 3, 4, 5, 6 mol%)가 첨가된 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃ + 0.001MnCO₃ 조성을 갖는 분말을 고상반응법으로 제조하고, 환원소결 및 재산화를 통해 소결 샘플을 제조하여 내환원성 및 PTC 특성을 조사하였다. 특히, SiO₂ 함량에 따른, 샘플의 색상 변화, 미세구조 및 비저항, 온도에 따른 저항 점프 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 BaCO₃(Acros, 99%), TiO₂(고순도화학, 99%), Sm₂O₃(Aldrich, 99.9%), MnCO₃(고순도, 99.9%) 및 SiO₂(고순도, 99.9%)이었으며, 주조성인 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃의 1차 합성분말을 고상반응법으로 제조하고, 여기에 첨가제인 MnCO₃와 SiO₂를 혼합하여 성형하고 환원 소결 및 재산화를 통하여 최종 샘플을 제조하였다. 먼저 주조성인 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃ 분말은 BaCO₃, TiO₂ 그리고 Sm₂O₃를 칭량한 후 에탄올 용매와 지르코니아 볼을 가지고 Ball mill을 이용하여 10시간 동안 균일 혼합 및 분쇄한 후 건조하여 제조하였다. 이들 분말을 1,150℃의 공기 중에서 2시간 하소하여 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃의 주조성인 합성분말을 얻었다. 최종 조성인 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃ + 0.001MnCO₃ + xSiO₂ (x=1, 2, 3, 4, 5, 6 mol%)의 분말은 (Ba_{0.998}Sm_{0.002})TiO₃ 합성분말과 첨가제인 MnCO₃,

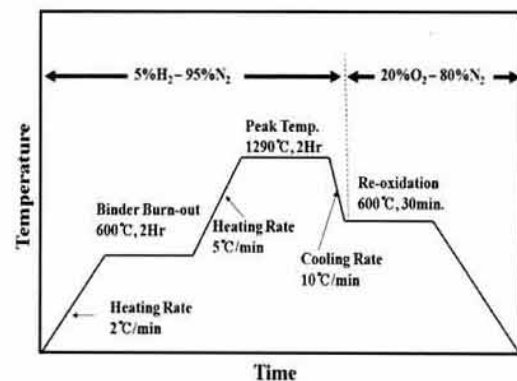


Fig. 1. The temperature profile used during sintering in reduced atmosphere and re-oxidation in air.

SiO₂ 원료들을 Ball mill하여 제조하였다. 최종 혼합 분말에 바인더인 PVA를 중량비 20%로 첨가하고 200 mesh의 Sieve로 조립화하여 직경 5 mm의 몰드에 넣고 5,000 kgf/cm²의 압력으로 인가하여 약 2 mm 두께의 성형 샘플을 제조하였다. 이들 성형 샘플의 소성은 환원 및 재산화로 이루어졌으며 그림 1의 소성프로파일에 보여진다. 바인더 제거를 위하여 2°C/min의 승온 속도로 600°C까지 승온한 후 2시간 유지한 후에 1,290°C까지 5°C/min의 승온 속도로 승온하여 2시간 동안 소성하고, 재산화를 위하여 600°C까지 10°C/min의 냉각 속도로 냉각하여 30분 유지하였다. 이때 환원소성 구간은 5%H₂-95%N₂ 분위기가었으며, 재산화는 20% 산소분위기이었다.

소결 시편들은 전기적인 특성을 평가하기 위해 시편의 양면을 미세 연마하고 Ohmic contact를 형성시키기 위해서 In-Ga계 전극을 도포한 후, digital multimeter(Agent, 34970A)와 thermometer를 이용하여 상온에서 300°C까지 분 당 10°C로 승온시키면서 저항을 측정하였다. 또한 소결 시편의 외형 및 색상은 카메라로 얻었으며, 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 SiO₂의 함량에 따른 소결시편의 색상을 보여준다. SiO₂의 함량이 1 mol%와 2 mol% 첨가된 샘플들은 회색을 나타내나, SiO₂의 함량이 3 mol%에서는 녹색을 띠며, 마지막으로 SiO₂의 함량이 4 mol% 이상 첨가되면 일반적 반도체 세라믹에서 나

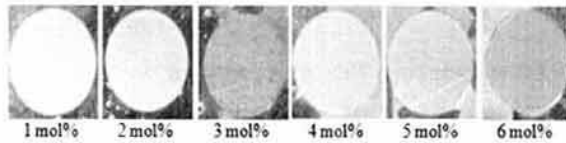
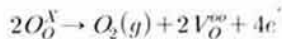


Fig. 2. The variation in the color of samples with SiO₂ content.

타나는 푸른색을 보여준다. SiO₂는 소결조제의 역할을 하므로 SiO₂의 함량이 증가되면 샘플의 소결온도가 감소하므로 결정입계에서 액상소결에 기여하는 SiO₂가 액상 내의 산소의 용해도가 증가되어 BaTiO₃ 격자 내의 산소가 결정입계의 액상으로 확산하여 환원소성 시 공기 중으로 빠져나가므로 반도체성을 띠는 것으로 사료된다.

일반적으로 BaTiO₃는 전기적으로 절연체이나 고온의 공기 중 소결 또는 환원분위기 소결 시에는 격자 내의 산소가 다음과 같은 반응에 의해 빠져나가 산소공공이 발생되고, 이때 발생된 전자가 Ti이온을 Ti⁴⁺에서 Ti³⁺로 환원시켜 색상의 변화를 가져온다고 보고하고 있다 [10-12].



또한, BaTiO₃ 단결정을 진공 중 열처리 시에 환원에 의한 산소공공의 발생량이 증가함에 따라 샘플의 색상이 노랑, 녹색, 파랑 그리고 검정색으로 변해감을 보고하였다 [13,14]. 즉, SiO₂ 함량이 증가되면 입내 및 입계에서의 산소공공이 쉽게 형성되는 되어 내환원성이 감소되는 것으로 판단된다.

그림 3은 SiO₂의 함량에 따른 소결시편의 SEM 미세구조로써 SiO₂의 함량이 증가함에 따라 결정립 크기가 증대되며, 결정립의 형상은 구형보다는 다각형의 형상을 보여준다. SiO₂의 첨가량이 1~3 mol%의 샘플들은 1 μm 정도의 비슷한 결정립 크기를 가지며 결정립계가 매우 치밀하게 관찰되며 이는 결정입계에 존재하여 결정립 두께를 증가시킬 것으로 예상되는 SiO₂의 첨가량이 작기 때문으로 사료된다. SiO₂의 첨가량이 4 mol%인 샘플은 결정립 크기가 1.5 μm 정도로 증가하며, SiO₂의 첨가량이 5 mol% 이상 첨가된 샘플은 결정립 크기가 2 μm 이상으로 증가되었으며, 일부의 결정에서 결정립계가 뚜렷하게 관찰되고 있다. 한편, Zubair 등 [15]은 Mn이 0.1 mol와 희

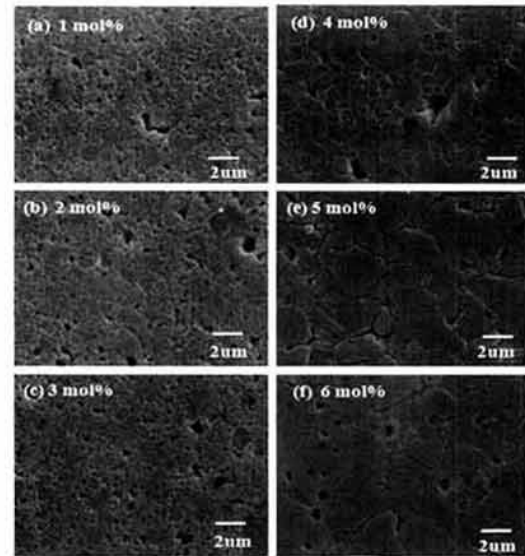


Fig. 3. SEM images of samples with SiO₂ content. (a) 1 mol%, (b) 2 mol%, (c) 3 mol%, (d) 4 mol%, (e) 5 mol% and (f) 6 mol%.

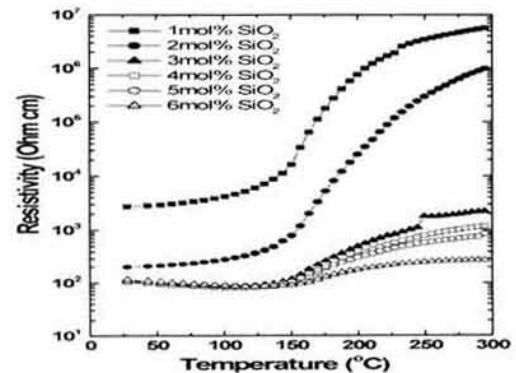


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity of samples with SiO₂ content.

티이온이 첨가된 (Ba,Ca)TiO₃계의 공기 중 소결 시 SiO₂ 함량이 0에서 3 at%까지 증가하여도 결정립 크기는 변화가 거의 없다고 보고하였으며, 이는 환원소결 및 재산화를 실시한 본 실험 샘플의 소결분위기의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.

그림 4는 여러 SiO₂의 함량을 갖는 샘플의 온도에 따른 비저항 특성을 보여준다. SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 상온저항은 그림 5에서 보여지듯이 감소함을 보인다. 또한, SiO₂의 첨가량이 증가하면 저항의 온도 변화율도 작아짐을 그림 6은 나타낸다.

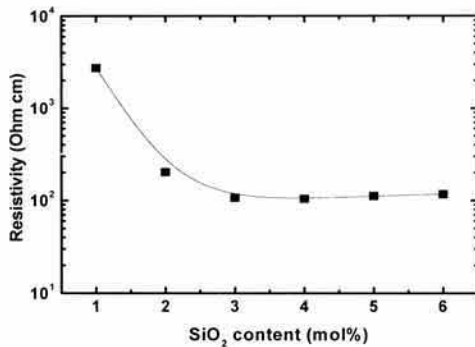


Fig. 5. The variation of resistivity of samples as a function of SiO₂ content.

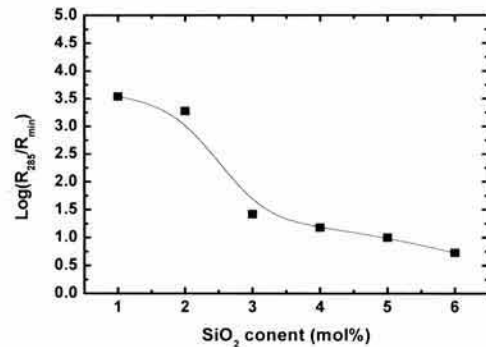
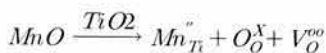


Fig. 6. The variation of resistivity jump ($\log(R_{285}/R_{min})$) of samples as a function of SiO₂ content.

SiO₂의 함량이 1 mol%에서 3 mol%까지 증가함에 따라 상온비저항은 2,700 Ωcm에서 107 Ωcm으로 급격히 감소하며, 그 이상의 첨가량에서는 거의 변화 없이 일정한 값을 나타낸다. SiO₂의 소량 첨가 시 비저항의 급격한 변화는 첨가되는 SiO₂가 결정립계에 편석하여 결정립계의 비저항을 증가시키기 때문으로 사료된다 [9]. 한편, 3 mol% 이상으로 SiO₂의 첨가량이 증가되면 결정립계의 비저항은 증가되나, 결정립 크기의 증가와 그림 2에서 샘플의 색상 변화가 보여주듯이 샘플의 반도체화에 의한 결정입내의 저항이 감소되어 결정입내 저항의 감소와 결정입계 저항의 증가가 서로 상쇄되기 때문인 것 같다. SiO₂의 첨가량이 1 mol%에서 3 mol%까지 증가함에 따라 저항 점프 특성(R_{285}/R_{min})은 3.54에서 1.42로 급격히 감소하지만, 그 이상의 첨가량에서는 소량 감소하는 경향을 보인다. 일반적으로 Mn은 전반적인 charge neutrality를 만족시키기 위하여 산소공공(V_O^{oo})을 Mn의 치환형 Defect(Mn_{Ti}'')로 보상함으로써 저항의 점프특성을 높이는 것으로 알려져 왔다 [12].



SiO₂의 소량 첨가 시 저항 점프특성의 급격한 감소는 결정립계에 존재하는 SiO₂ 함량증가가 소결 시 더 많은 Mn을 결정 내에 용해시켜 결정입계에서 acceptor state를 형성하는 Mn의 농도를 낮추므로 저항의 점프특성을 급격히 낮춘다고 사료된다. 한편, 3 mol% 이상으로 SiO₂의 첨가량이 증가되면 저항 점프

특성의 감소는 미미한 편이다. 이것은 소결 시 SiO₂의 액상을 통한 결정 내의 Mn 용해도는 포화되어 더 이상 결정입계에서 Mn acceptor 감소는 거의 없기 때문으로 추정된다 [9]. ($Ba_{0.998}Sm_{0.002}$)TiO₃ + 0.001MnCO₃ 조성의 PTC 씨미스터의 미세구조와 전기적 특성은 SiO₂의 함량에 많은 영향을 받는다. SiO₂가 2 mol% 첨가된 조성은 SiO₂가 1 mol% 첨가된 조성에 비하여 저항 점프특성은 3.54 보다 낮은 3.28을 갖지만, 상온저항은 2,700 Ωcm 보다 훨씬 낮은 202 Ωcm을 보여준다. 따라서, SiO₂가 적정량 첨가된 PTC 씨미스터는 환원분위기 소성 시에도 낮은 저항과 비교적 높은 저항 점프특성을 갖는 내환원성 거동을 보여주므로 향후 적층PTC 씨미스터에 적용이 가능하리라 판단된다.

4. 결론

SiO₂가 1-6 mol% 첨가된 ($Ba_{0.998}Sm_{0.002}$)TiO₃ + 0.001MnCO₃ 조성의 분말을 고상반응법으로 합성하여 환원 및 재산화 소결공정을 통하여 디스크 샘플을 제조하고 미세구조 및 PTC 특성을 측정하여 적층 PTC 씨미스터의 응용 가능성을 조사하였다. 소결샘플의 외관 색상은 SiO₂의 함량에 크게 의존함을 보였으며 2 mol% 이하의 소량 첨가 시에는 회색이었으나, 4 mol%로 증가되면 푸른색을 나타내었으며 이는 환원소성이 액상을 통해 형성된 산소공공에 의한 샘플의 반도체화와 관련이 있다고 사료된다. SiO₂의 함량이 증가함에 따라 결정립 크기는 증대되었으며, 결

정립의 형상은 구형보다는 다각형의 형상을 보여주었다. SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 상온저항과 저항 점프특성은 감소함을 보였으며, 이는 소결 시 SiO₂ 액상을 통한 Mn의 격자 내 용해량으로 증가로 인한 결정입계 내의 acceptor인 Mn의 감소에 기인하는 것으로 판단되며, SiO₂가 소량 첨가된 PTC 써미스터는 환원소성 및 재산화 후에도 비교적 낮은 저항과 높은 저항 점프특성을 가지며 적층PTC 응용 가능성을 갖는다.

REFERENCES

- [1] H. Ihrig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 617 (1981).
- [2] T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 108 (1972).
- [3] A. Yamada and Y. M. Chiang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 909 (1995).
- [4] M. H. Lin and H. Y. Lu, *Mater. Sci. Eng.*, **A335**, 101 (2002).
- [5] S. Tashiro, A. Kanda, and H. Igarashi, *Jpn. J. Ceram. Soc.*, **102**, 284 (1994).
- [6] A. Kanda, S. Tashiro, and H. Igarashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5431 (1994).
- [7] Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase, and S. Hayakawa, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**, 292 (1968).
- [8] D. E. Rase and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**, 389 (1955).
- [9] M. A. Zubair and C. Leach, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **28**, 1845 (2008).
- [10] X. Wang, H. L. Chan, and C. Choy, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, P1227 (2004).
- [11] U. C. Chung, C. Elissalde, S. Mornet, M. Maglione, and C. Estoune, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 072903 (2009).
- [12] F. D. Morrison, D. C. Sinclair, and A. R. West, *J. Am. Ceram. Soc.*, **84**, 531 (2001).
- [13] T. Shimizu, H. Bando, Y. Aiura, Y. Haruyama, K. Oka, and Y. Nishihara, *Jpn. J. Appl. Phys., Part2*, **34**, L1305 (1995).
- [14] S. M. Mukhopadhyay and T. S. Chen, *J. Mater. Res.*, **10**, 1502 (1995).
- [15] M. A. Zubair and C. Leach, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **30**, 107 (2010).