

PTC 서미스터의 특성에 미치는 TiO₂의

논문
8-1-13

영향에 관한 연구

A Study on the Effect of TiO₂ to the Characterization of PTC Thermister

신태현*, 김영조**, 이기택***

(Tae-Hyun Shin, Yong-Jo Kim, Ki-Taek Lee)

Abstract

In this paper, the specimens-(Ba_{0.997} La_{0.003})TiO₃ + xTiO₂, x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03[mol]- were fabricated by a solid-state reaction method which is easy in microstructure control and good in mass production. Their crystalline structures and microstructures were analysed, and electrical properties were investigated.

The perovskite-crystalline structure is confirmed by XRD, and it is exhibited by SEM that the grain grows with an addition of TiO₂.

Resistivity decreases with increasing sintering temperature, and the specimen of (Ba_{0.997} La_{0.003})TiO₃ + 0.02TiO₂ sintered at 1350°C shows the best PTC effects.

The complex impedance plots exhibit the serial equivalent circuit of (R_{gb}/C_{gb}) and R_g it is realized that PTC effect is attributed to the resistivity of grain boundary.

Key Words(중요용어) : Perovskite-crystalline structure(페로브스카이트 결정구조), PTC effects(정온도계수 효과), Complex impedance plots(복소임피던스 제적), Grain boundary(입계).

1. 서 론

서미스터(Thermally Sensitive Resistor)는 열에 민감한 저항체라는 것으로 저항의 변화현상에 따라 PTC, NTC, CTR등으로 분류된다. 이 중 PTC 서미스터는 온도의 증가에 따라 저항이 증가하는 정온도 특성을 갖는 것으로써 반도체 BaTiO₃가 일반적으로 쓰이는데 Verway등이 NiO의 이온결정에 미량의 Li¹⁺를 첨가하여 Ni²⁺금속의 원자가를 Ni³⁺로 치환하는 방법을 연구하여 "원자가 제어형 반도체(Controlled Valency semiconductor)"를 최초로 만들었다.¹⁾ 현재 이를 응용한 많은 연구가 진행되어 1955년 Haayman등이 희토류 원소등을 첨

가한 BaTiO₃계 반도체로 부터 큐리온도 근처에서 이상적 PTC특성을 갖는 반도체를 얻는데 성공하여 지금까지 계속 연구되어 왔다. BaTiO₃를 반도체화 하는데는 Ba자리에 3가의 희토류족 원소를 첨가하거나 Ti자리에 5가의 바나듐족의 원소를 첨가하여 원자가를 제어하는 원자가 제어 방법과 환원분위기에서 강제 환원시켜 BaTiO₃를 n-type의 반도체 특성을 나타내게하는 강제환원 방법이 있다.^{2,3,4)}

일반적으로 PTC특성은 입계에서 생기는 Schottky 장벽 때문인 것으로 알려져 있는데 소결시 결정립내에서 형성되는 산소공공은 공정이 진행됨에 따라 확산속도의 차이 때문에 입계로 이동하게 되고 이로인해 표면준위가 생성되어 전자를 포획하기 때문에 입계부근에 전하공핍층이 생기게 되어 전위방벽이 형성되는 것에 기인한다고 알려져 있다.^{4,5,6,7,8)}

본 연구에서는 La로 치환된 BaTiO₃에서 과잉 TiO₂가 PTC특성에 미치는 영향에 대하여 소결온

* : 유한전문대학 전기과
** : 유한전문대학 제어계측과
*** : 한국전기연구소
접수일자 : 1993년 12월 21일
심사완료 : 1994년 10월 12일

도와의 관계에 대하여 연구하였으며 결정립과 입계에 대하여 등가회로를 구상하여 PTC의 전도기구에 대하여 규명하고자 하였다.

2. 실험 및 측정

2-1. 시편의 제조

시료의 합성은 각 시료 BaCO₃(Hayashi Pure Chemicals), TiO₂(Aldrich Chemicals), La₂O₃(Strem Chemicals)를 (Ba_{0.997}La_{0.003})TiO₃ + xTiO₂, x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03의 조성비로 평량한 후에 에틸알콜을 분산매로 하여 24시간 볼밀링(Ball-milling) 하였다. 이때 평량은 Electronic Balance (Sartorius, A200S)를 이용하여 10⁻⁴[g] 범위까지 행하였으며, 볼밀링시 볼은 ZrO₂ 볼을 이용하였다.

이와 같이 혼합, 분쇄된 시료를 80°C에서 8시간 건조시킨 후 불순물의 제거 및 CO₂가스 방출을 위하여 1000°C에서 2시간 하소(calcination)하였다.

하소된 분말의 분쇄를 위해 에틸알콜과 함께 12시간 볼밀링을 하였다. 그다음 80°C에서 10시간 건조시킨 후 시브(#170)를 통해 입도를 균일하게 하였다.

시편의 성형은 내마모성을 우수하게 하고 성형틀로 부터 철분등의 혼입을 최소화하기 위해 질화막을 입힌 강철제 성형틀(Steel molder)에 입도가 균일하게 된 분말을 넣고 프레스(Fred S. Carver, C)를 이용하여 1 ton/cm²의 압력을 가해 디스크형으로 하였다. 시편의 크기는 직경 12[mm], 두께는 약 1[mm]로 하였다.

시편의 소결(sintering)은 튜브형 고온발열체(1600°C용 Siliconite)를 설치한 전기로를 이용하여 알루미나 크루시블(Al₂O₃ Crucible)내의 지르코니아 판(Zirconia Plate)위에 시편을 놓고 소결하였다. 이 때 승온속도는 5°C/min로 하였으며 냉각속도는 2°C/min으로 하였다.

전극은 일함수가 낮은 Al을 3×10⁻⁵torr의 진공 중에서 PVD로 제작하였으며, 증착된 전극은 시편과의 접촉을 양호하게 하기위해 400°C에서 30분간 열처리 하였다. 시편의 제조공정도를 그림 1에 나타내었다.

2-2. 측 정

2-2-1. 결정구조 및 미세구조 분석

시편의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 사용한 장치는 Philips사의 PW 1710형 X선 회절 분석기이며 측정조건은 인가전압

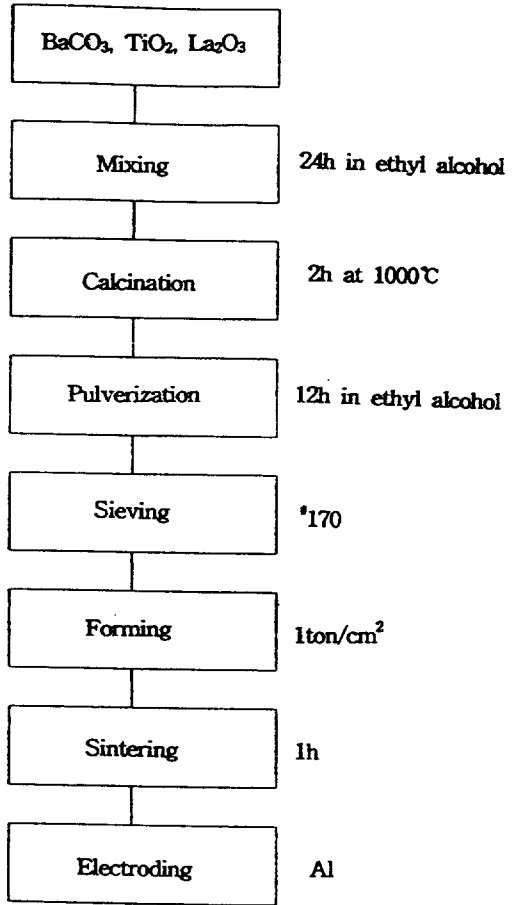


그림 1. (Ba, La)TiO₃시편의 제조공정도

Fig. 1. Process flow of (Ba,La)TiO₃ Specimen.

40[kV], 인가전류 25[mA], 타겟(target) Cu K α , 필터(filter) Ni, 주사속도 0.085 2 θ /sec, 주사범위 20~80°C로 하였다.

소결된 시편의 미세구조는 Scanning Electron Microscope(Hitachi, X-650)를 이용하여 분석하였으며, 이 때 인가전압은 25[kV]으로 하였고, 시표 표면에서의 Charge-up 현상을 막기위해 Au로 시료표면을 IB-2 ion coater속에서 ion-coating 하였다.

2-2-2. 전기적 특성의 측정

온도변화에 따른 D.C. resistivity와 A.C. resistivity를 측정하기 위하여 미소전류계(TR-8651, Takeda Riken, Japan)와 직류전압원(ED-200E, ED Engin. Korea), LF Impedance Analyzer(HP 4192A, Hewlet Packard, U.S.A.)를 사용하였으며

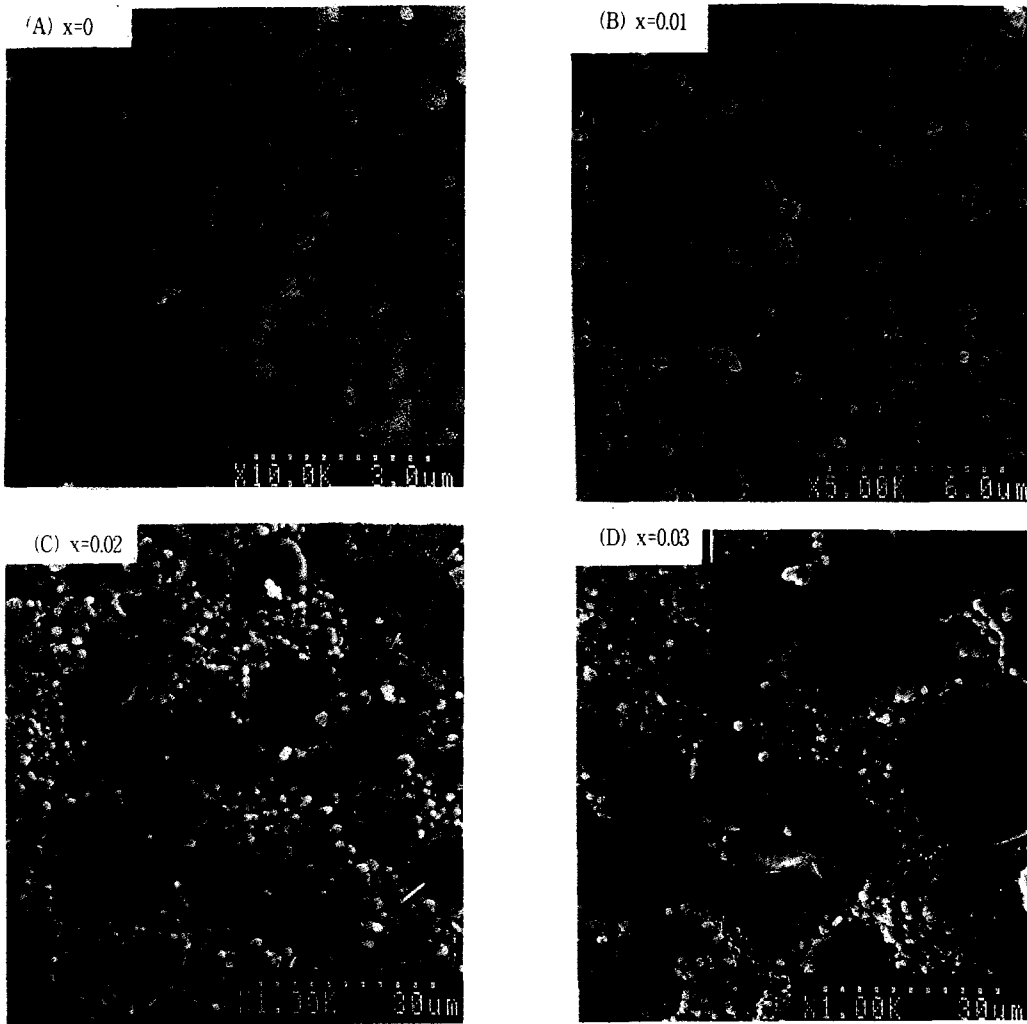


그림 2. $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3 + xTiO_2$ 의 미세구조
 Fig. 2. Microstructure of $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_2 + xTiO_2$

온도분위기 설정은 항온조(T0-19, Ando, Japan)를 사용하였다. 측정시 인가전압은 A.C. 및 D.C. 1[V]로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결정구조 및 미세구조 분석

주사형 전자 현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3 + xTiO_2$, $x=0, 0.01, 0.02, 0.03[mol]$ 인 시료의 미세구조를 그림 2에 나타내었다.

TiO_2 가 과잉 첨가되지 않았을때 La의 치환으로 결정립의 성장이 억제되었던 것이 과잉첨가된

TiO_2 에 의해 액상소결이 이루어지므로써 (C)0.02 [mol], (D)0.03[mol]첨가시 급격한 비정상 결정립 성장(anomalous grain growth)⁹⁾을 보이고 있다.

그러나 (D)0.03[mol] 첨가시 결정립의 크기가 작아지는 것에서 그 이상 첨가시에는 그레인의 성장이 방해 받게될 것을 예상할 수 있다.

$(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3 + xTiO_2$ 의 시료를 $x=0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03[mol]$ 로 하여 1300 $^{\circ}C$ 에서 소결한 시료의 X선 회절 형태를 그림 3에 나타내었다.

X선 회절 형태(X-ray diffraction patterns)에서 피크(peak)의 위치는 결정면간의 간격을 정해주고 피크의 폭은 결정의 크기와 격자의 변형에 대한 정보가 담겨져 있다.

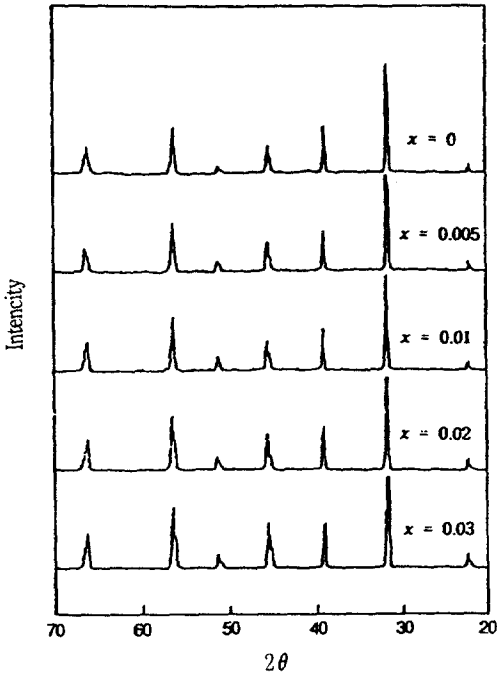


그림 3. $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3+xTiO_2$ 의 X선 회절형태
Fig. 3. XRD patterns of $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3+xTiO_2$

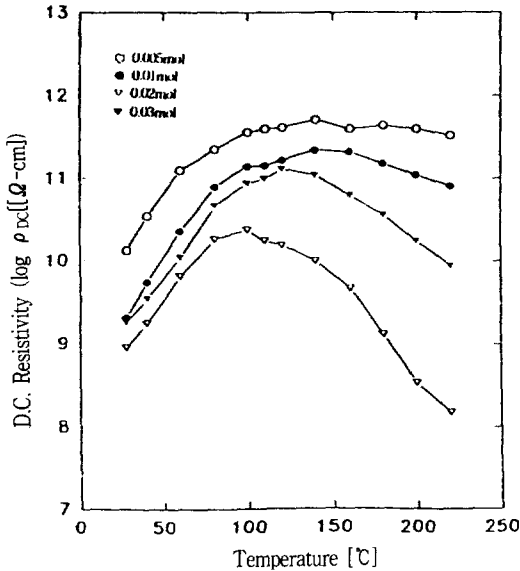


그림 4. TiO_2 과잉에 따른 온도 대 직류저항률 특성 (소결온도:1250°C)
Fig. 4. D.C. resistivity vs. Temperature characteristics at various TiO_2 excess (sintering temp. 1250°C).

그림 3은 JCPDS-ICDD와 비교해 페로브스카이 트형을 갖는 $BaTiO_3$ 와 같게 나와 TiO_2 의 과잉첨가에 따라서 결정구조의 큰 변화가 나타나지 않음을 알았다.

3-2. 직류 저항률(D.C. resistivity)특성

1250°C에서 소결한 $(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3 + xTiO_2$ 시편의 온도에 따른 직류저항률 특성을 그림 4에 나타내었다. 이때 $x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03[mol]$ 이다. 그림에서 낮은 저항을 갖지 않고 처음부터 PTC의 특성을 보이는 것은 입계부근의 전하공핍층에 의해 생긴 전위장벽의 준위가 자발분극에 의해 생긴 준위보다 훨씬 커 자발분극이 소멸될 때까지 PTC의 특성을 보이는 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 1250°C의 소결온도는 시편이 반도체화가 되기에 충분한 소결온도가 아님을 알았다.

그림 5은 0.02[mol]의 TiO_2 가 과잉첨가 되었을때

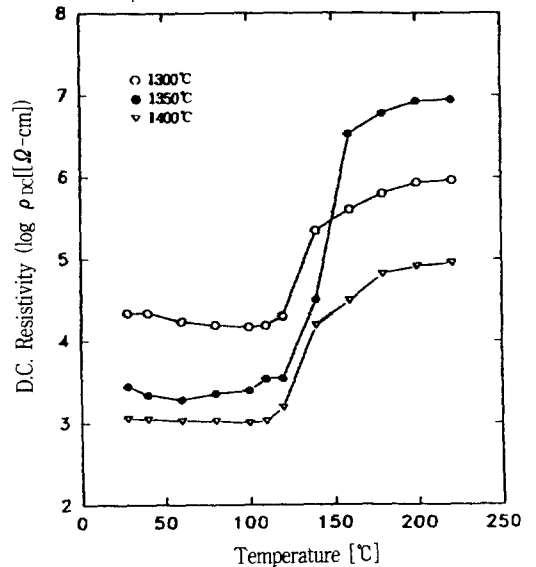


그림 5. 소결온도에 따른 온도 대 직류저항률 특성 (TiO_2 과잉 : 0.02mol)
Fig. 5. D.C. resistivity vs. Temperature characteristics at various sintering temperature (TiO_2 excess : 0.02mol).

의 시편을 소결온도에 따른 온도 대 직류저항률 특성을 나타내었다. TiO_2 가 0.02[mol] 과잉첨가된 시편에서는 상온저항이 많이 낮아졌으며 소결 온도가 증가하면서 저항이 낮아지고 있으며 이는 미세구조 관찰에서도 볼 수 있듯이 결정입의 크기가 TiO_2 의 과잉으로 성장함에 따라 고저항의 입계가

감소하여 나타난 결과라고 할 수 있다.

1400℃에서 소결한 시편의 상온저항이 $1.12 \times 10^3 [\Omega]$ 정도로 낮게 나타났으며, 상온저항에 대한 최대저항비를 나타내는 PTC효과는 $1.27 \times 10^2 [\Omega]$ 정도의 크기를 보이고 있다. 1350℃에서 소결한 시편은 $2.8 \times 10^3 [\Omega]$ 정도의 상온저항을 갖고 $3.18 \times 10^3 [\Omega]$ 의 큰 PTC효과를 나타내었다. 1300℃에서 소결한 시편은 $2.2 \times 10^4 [\Omega]$ 정도의 상온저항과 42 $[\Omega]$ 정도의 PTC효과를 나타내었다.

0.02[mol]의 TiO_2 가 과잉첨가된 시편에서는 1350℃의 소결시편에서 가장 큰 PTC효과를 나타내었으며 상온저항은 1400℃의 소결시편이 가장 낮게 나타났다.

3-3. 교류 저항률(A.C. resistivity) 특성

3-3-1. 복소 임피던스 궤적 특성

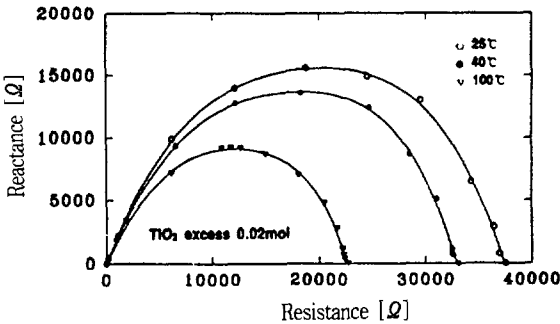


그림 6. 온도에 따른 복소 임피던스 특성(소결 온도 : 1300℃)

Fig. 6. A.C. complex impedance characteristics as a function of temperature(sintering temp. 1300℃).

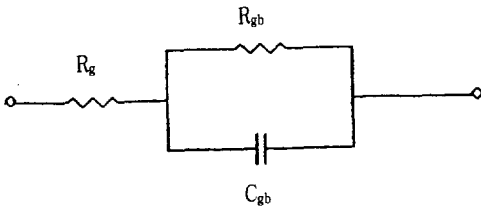


그림 7. 등가회로 모델

Fig. 7. Equivalent Circuit model.

$(Ba_{0.997}La_{0.003})TiO_3 + xTiO_2$ 시편은 미세구조 관찰에서 보듯이 시편내부는 크게 결정립과 입계로 되어 있다.

그림 6은 TiO_2 를 0.02[mol] 과잉첨가한 시편의 주파수에 따른 복소 임피던스 궤적으로 여기에서 Y축은 Reactance(negative)를 나타내고 X축은 Resistance를 나타낸다.

그림 6의 궤적에서 R_{gb} , C_{gb} 병렬회로와 R_g 가 직렬로 연결된 그림 7과 같은 등가회로로 나타낼 수 있다. 즉 그림 6의 X축에서 원점에 가까운 점은 결정립 저항을 나타내고 원점에서 먼 곳에 있는 점은 결정립저항과 입계저항의 합을 나타낸다.

그러므로 그림 6에서 보는 바와 같이 입계(Grain boundary)저항이 온도의 증가에 따라 저항이 감소하는 NTC의 특성을 나타냄을 알 수 있고 결정립(Grain)저항은 최저 8.5 $[\Omega]$ 에서 최고 12.5 $[\Omega]$ 으로 변하고 있어 입계저항의 변화에 비해 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

3-5-2. 입계저항(Grain boundary)특성

복소 임피던스 궤적(A.C. Complex Impedance plot)특성에서 볼 수 있듯이 본 시편은 그림 6과 같은 등가회로로 나타내어 질 수 있다. 복소 임피던스 궤적에서 원점과 먼 곳에 있는 점이 결정립저항과 시편의 입계저항의 합($R_g + R_{gb}$)을 나타내므로 원점에서 가까운 결정립 저항(R_g)를 그 값에서 빼

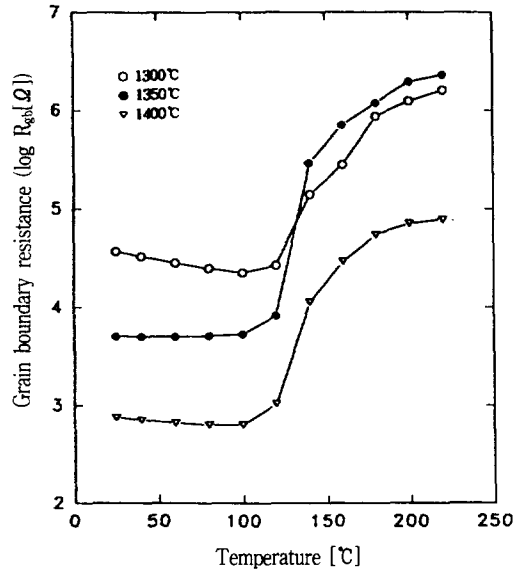


그림 8. 소결온도에 따른 온도 대 입계저항 특성 (TiO_2 과잉 : 0.02mol)

Fig. 8 Temperature vs. grain boundary resistance characteristics at various sintering temperature (TiO_2 excess : 0.02mol).

주면 임계저항(R_{gb})을 구할 수 있다.

그림 8은 TiO_2 가 0.02[mol]과잉첨가시 소결온도에 따른 온도 대 임계저항 특성을 나타낸 것이다.

소결온도의 증가에 따라 고저항의 임계가 감소함을 알 수 있으며 결정립의 저항이 증가하여도 임계의 고저항에 무시 될 정도로 작아서 임계저항 특성은 직류 저항률 특성과 같은 결과를 보임을 알 수 있다.

이것으로서 PTC효과는 시편의 임계저항에 의해 기인한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 미세구조의 제어가 용이하고 생산성이 우수한 고상반응법을 이용하여 ($Ba_{0.997}La_{0.003}$) TiO_3+xTiO_2 , $x=0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ [mol]의 전기적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM측정 결과로 부터 과잉 TiO_2 에 의해 결정립이 성장함을 알았으며 XRD형태에서 0.03 [mol]까지 TiO_2 를 과잉첨가하여도 페로브스카이트형 결정구조를 얻을 수 있음을 알았다.
- 2) PTC효과는 1350℃에서 소결한 ($Ba_{0.997}La_{0.003}$) $TiO_3 + 0.02 TiO_2$ 시편이 가장 좋았다.
- 3) 복소 임피던스 궤적에서 시편의 전기적 등가회로는 (R_{gb}/C_{gb})와 R_g 가 직렬로 연결된 회로를 그릴 수 있었다.
- 4) 복소임피던스법에 의해 구해진 교류저항률특성에서 PTC효과가 시편의 임계저항에 기인한다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서 아직 기구특성에 관한 많은 연구를 필요로 한다고 생각되지만, 결과로 부터 PTC서미스터의 특성개선은 임계의 성분을 제어하면 이루어질 수 있다고 생각한다.

※ 본 연구는 유한전문대학 부설 산업과학기술 연구소 연구비 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. 佐彬利治 : チタンバリ系 半導體 “BaTiO₃ 半導體と 應用(1)” pp. 4, 技獻(1977).
2. 旭 重男, 大西 孝志 : チタンバリ系 半導體 “BaTiO₃系 磁氣半導體の PTCへの 應用” pp. 118-123, 技獻 (1977).
3. 岡崎 清 : “セラミック 誘電體工學” pp. 19-22.
4. W. Heywang, “BARIUMTITANAT ALS SPERRSCHICHTAL-BLEITER” Solid-State Electronics Vol. 3, pp. 51-58 (1961).
5. 脇野 喜久男 : チタンバリ系 半導體 “BaTiO₃ 半導體と 應用(2)” pp. 19-20, 技獻 (1977).
6. 古畑芳男 : チタンバリ系 半導體 “BaTiO₃系 半導體の 動向” pp. 19-20, 技獻 (1977).
7. D.Y. Wang and K. Umeya, “Electrical properties of PTC Barium Titanate” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 3, pp. 669-677 (1990).
8. Seshu B. Desu, David. a. Payne, “Comment on ‘Interfacial Segregation in Perovskites : III’, Microstructure and Electrical Properties” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 11, pp. 3407-3415 (1990).
9. W. Heywang, H. Thomann, : Electronics Ceramics “Positive Temperature Coefficient Resistes” ELSEVIER APPLIED SCIENCE pp. 29-47, (1991).
10. Tsai-Fa Lim, Chen-Ti Hu, “Influence of stoichiometry on the Microstructure and Positive Temperature Coefficient of Resistivity of semiconducting Barium Titanate Ceramics” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 3, pp. 531-536 (1990).