

MnO₂ 첨가량에 따른 BaTiO₃계의 PTC효과와 원격외선 방사특성에 관한 연구

A study on the Radiation Properties of Far-infrared and PTC Effect

in the BaTiO₃ system by MnO₂ Amounts of Additives

송민중* 홍익대학교 대학원 전기제어공학과

박춘배 원광대학교 전자재료공학과 교수

강도열 홍익대학교 전기제어공학과 교수

Min-joon song Dept. of Electrical & Control Eng., Hong Ik Univ., Grad.

Choon-Bae Park Dept. of Electronic Materials Eng., WonKwang Univ.

Dou-Youl Kang Dept. of Electrical & Control Eng., Hong Ik Univ.

Abstract

It is very important that a spectrum of reflectance is in accord with a spectrum of absorbance for a effective heating.

Therefore, the objective of this study was to achieve a technical composite for material plan which PTC thermistor increase a radiation property of far-infrared and keep a characteristic of R-T

The Ceramic specimen studies had the composition BaTiO₃ with additive of 1.67 Al₂O₃, 3.75 SiO₂, 1.25 TiO₂, 0.15 Sb₂O₃ and 0.00-0.182 MnO₂.

MnO₂ amounts of additives was both increase on the anomalous resistivity-temperature characteristics and high efficiency on the radiation properties bodies of far-infrared.

This result shows that specimens produced high emissivity(average 0.8) of far-infrared at 4.5-15[μ m] by measuring a characteristic of IR and R-T.

1. 서론

1950년 BaTiO₃ 강유전체 세라믹스에서 PTC(Positive Temperature Coefficient)특성이 발견된 이후, PTC서미

스터는 무접점 저항발열체소자 분야에서도 그 응용범위가 날로 확대되어 가고 있으며, 1982년 J.E Ralph¹⁾는 PTC서미스터의 임계온도 부근의 90°C 에서 IR특성을 측정하였고, 1989년 M.Inaba등²⁾은 전압과 온도를 변화시켜 IR특성을 측정함으로써 PTC서미스터 방사스펙트럼과 피가열체의 흡수스펙트럼을 일치시키기 위한 연구에 박차를 가하였다.

PTC서미스터의 원격외선방사특성에 관한 연구는 높은 비저항율과 고효율의 원격외선 방사특성을 동시에 얻기 위한 즉 기능의 복합화에 관한 연구이다.

이의 실현을 위한 방안으로서 PTC서미스터의 조성비에 변화를 주거나, 다른 산화물을 첨가하거나, 고효율 원격외선 방사체를 첨가하는 방법 등을 이용하여 특정목적의 용도에 부합되는 방사체 개발에 관한 연구가 진행중에 있다^{3, 4, 5)}.

본 연구에서는 고효율 원격외선 방사 PTC서미스터를 얻기 위한 목적으로 MnO₂가 고효율 원격외선 방사체일 뿐만 아니라⁶⁾, 이의 미소량 첨가가 비저항율을 크게 향상 시킨다는 점⁷⁾에 착안하여 이의 첨가량을 0-0.182 mol%까지 변화시켜 벌크형 시편을 제조하고, R-T특성과 원격외선 방사특성 그리고 미세구조를 관찰 함으로서 MnO₂첨가량이 원격외선 방사특성에 미치는 영향을 조사

하였다.

2. 실험

BaTiO₃에 AST(1/3Al₂O₃+xSiO₂+(1-x)TiO₂)를 첨가하고 MnO₂(순도99.999%,Aldrich)를 표1과 같은 조성비로 미소량 첨가하여 일반 세라믹 제조공정에 따라 각 시편을 제조하였다.

시편 양면전극은 오음성접촉이 되게 In-Hg를 도포한 후, R-T특성을 측정하였으며, 저항구배특성을 알아보기 위하여 최저저항을 (25[°C])과 최고저항을의 비 즉, 비저항을 표2와 같이 작성하였다.

한편, 시편의 방사특성을 검토하고자 열적외선 검출기(Japan Spectroscope Co.LTD, J-0068)을 이용하여 파장 4.5 -15[μm]범위의 원적외선 방사특성을 측정하여 R-T 특성곡선과의 상관관계를 검토하였다.

시편의 결정구조는 XRD를 이용하여 각 시편을 비교 검토하였으며, 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림1은 MnO₂ 첨가량의 변화에 따른 온도-저항을 특성 곡선이며 각 시편의 PTC 성능평가를 위해서 비저항을 값을 계산한 것이 표1이다.

그림1과 표1에서 알 수 있는 바와 같이 MnO₂ 첨가량이 0.046Mol%인 #2가 가장 우수한 특성을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한, MnO₂첨가량을 더욱 증가시킨 #3-#6시편의 비저항율은 점점 감소함을 알 수 있다.

PTCR특성이 가장우수한 #2와 MnO₂를 첨가하지않은 시편 #1의 IR특성곡선과 미세구조 그리고 XRD를 그림 2, 그림3, 그림4에 표시하였다.

그림2는 열형적외선 검출기를 사용하여 300[° K]에서 측정한 분광 방사스펙트럼이다. 그림에서 방사율은 장파장 4.5-15[μm]의 넓은 범위에 걸쳐 0.8이상의 높은 값을 나타내고 있으며, CIE분류에서 원적외선은 5-10[μm]의 파장을 갖는 전자파로 분류하고 있음에 비추어 시편 #1, #2는 모두 원적외선 방사체임을 알 수 있고, #2가 미소하나마 방사율의 증가를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그림3에서 MnO₂의 첨가량을 증가시킴에 따라 입자의

크기는 증가함을 알 수 있고, 이는 비저항을 증가에 기여한 것으로 여겨진다.

그림4는 생성된 결정변화를 조사하기 위하여 X-ray Diffractometer[D-Max3, Rigaku, Japan]를 사용하여 회절각도 2θ=20° -80° 범위에서 분석한 회절분석도이다. 그림에서 회절각 30° 에서 101, 110면의 Peak값이 감소하였고, 이는 MnO₂ 첨가량에 따른 결정구조 변화임을 알 수 있다.

4. 결론

BaTiO₃에 AST를 첨가하고 여기에 MnO₂의 첨가량을 변화시켜 제조한 시편의 R-T특성측정과 IR분석 그리고 미세구조 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MnO₂의 첨가량이 0.046Mol% 일때, 비저항을값은 6.7x10⁵[Ω·cm]로서 가장 우수한 PTC특성을 나타내었다.
2. MnO₂의 첨가량을 증가 시킴에 따라 결정 입자의 크기는 증대되었으며 원적외선 방사율 또한 증가함을 보였다.

REFERANCE

1. J.E.Ralph:Infrared Phys.,Vol.22,245-249(1982)
2. M.Inaba etal:"Infrared Sensing Properties of BaTiO₃ PTC Thermistor" Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunsh,97(10) 1250-1255(1989)
3. 三石明善:"不純物の 格子振動による 赤外ラマン스 벡トル" 應用物理, 41, pp.743-759(1972)
4. Manfred Kahn,;"Effect of heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate", Ceram.Bull,Vol.50, No.8. 676-680(1971)
5. W.Heywang;"The curie Shift in BaTiO₃ by Hetro Substitution", Ferroeletrics,Vol. pp.177-178(1970)
6. 津田直樹:"遠赤外線放射セラミツクスのすべて",オプトロニク社, pp.70-77(1989)
7. T.Matsuoka,Y.Matsuo and S.Hayakawa:"PTCR behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₃ and MnO₂ Additives",J.Am. Ceram.Soc.,55(2),108(1972)

표1. 각시편의 조성비

Table 1. Composition of each specimens[mol%]

기본 조성		MnO ₂ 의 첨가량					
출발원료	첨가계	시편					
BaCO ₃ :TiO ₂ 1 : 1	Al ₂ O ₃ : SiO ₂ 1.67 : 0.075	#1	#2	#3	#4	#5	#6
	TiO ₂ : Sb ₂ O ₃ 1.25:0.15	0	0.046	0.073	0.1	0.127	0.154

표2. 각 시편의 저항 변화를

Table 2. The ratio of Resistivity of specimens

시편	Ω·cm(at25°C)	ρMax(Ω cm)	ρMax/ρ25°C
#1	94	9.4×10 ⁴	1.1×10 ³
#2	1.8×10 ³	1.2×10 ⁹	6.7×10 ⁵
#3	2.4×10 ⁴	9.4×10 ⁹	3.9×10 ⁵
#4	1.4×10 ⁵	4.3×10 ⁸	3.0×10 ³
#5	3.3×10 ⁶	1.1×10 ⁹	3.3×10 ²
#6	5.0×10 ⁷	5.4×10 ⁹	1.0×10 ²

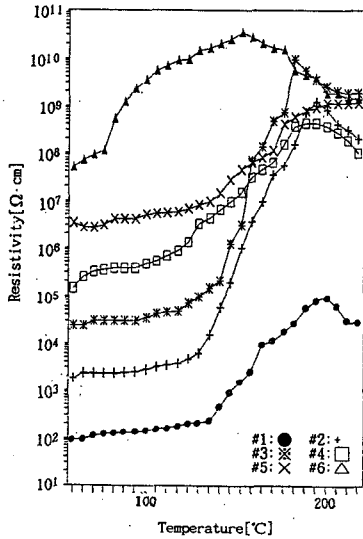
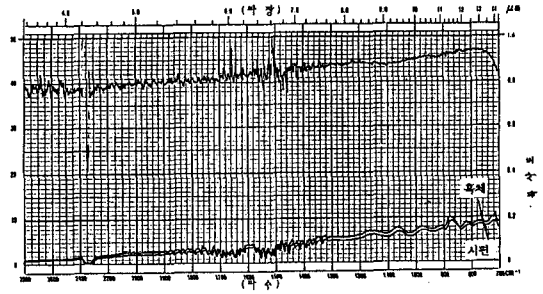
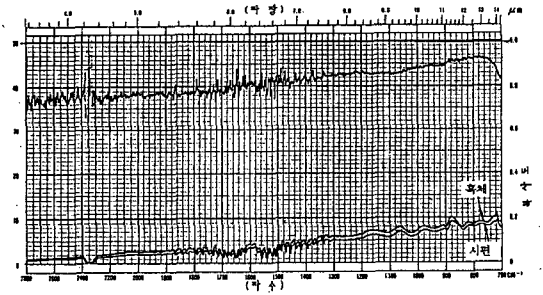


그림1. 각시편의 R-T특성곡선

Fig 1. The R-T Characteristic of each specimens



(a) 시편1의 IR특성곡선



(b) 시편2의 IR특성곡선

그림2. 각시편의 분광방사 스펙트럼

Fig 2. IR Spectrum of each specimens

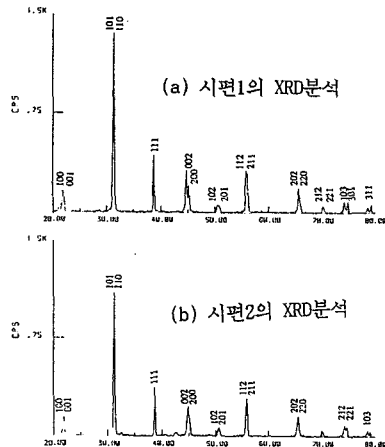
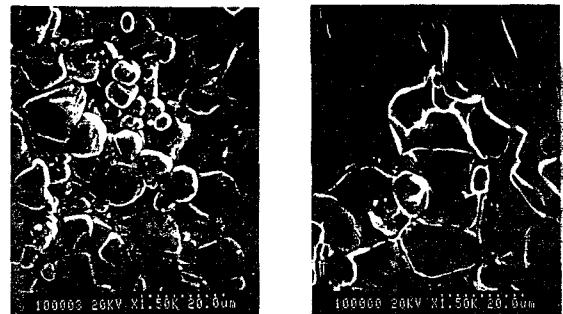


그림 4. 각 시편의 X-선 회절 분석도

Fig 4. X-ray Diffraction Patterns of each spesimens



(a) 시편1의 SEM 사진

(b) 시편2의 SEM 사진

그림3. 각 시편의 전자주사 현미경사진

Fig 3. SEM Photographs of each specimens