

반도성 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 MnO₂ 첨가 효과

김준수·김홍수·백남석*·이병하*
한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 4월 6일 접수)

Effect of MnO₂ Addition on the Microstructure and PTCR Characteristics in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics

Joon-Soo Kim, Hong-Soo Kim, Nam-Senk Baik* and Byung-Ha Lee*

Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Myung Ji University

(Received April 6, 1994)

요 약

0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ 세라믹스에 소성온도를 변화시켜 MnO₂ 첨가가 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. PTCR 특성은 0.01, 0.02 wt% MnO₂를 첨가하여 1320°C에서 1시간 소성한 경우에 나타났으며 이는 소성중에 생성되는 액상에 의한 비정상 입성장의 입자의 숫자 및 크기에 기인한 것으로 설명할 수 있다. 그러나 MnO₂를 0.03 wt% 첨가하게 되면 소성온도에 관계없이 10⁹ Ωcm 이상의 상온 비저항값을 나타내어 NTCR 특성을 나타냈으며 이러한 현상은 앞서 언급한 비정상 입성장에 의한 미세구조 변화와 MnO₂ 첨가에 따른 전하보상 효과로 설명할 수 있다. 상온 비저항은 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며 비저항비(ρ_{max}/ρ_{min})는 0.02 wt% 첨가시 최대치를 나타내었다.

ABSTRACT

The effect of MnO₂ addition to 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics on microstructure and PTCR characteristics was studied. The PTCR characteristics was observed when 0.01 and 0.02 wt% MnO₂ were added and sintered at 1320°C for 1 hour. The characteristics can be explained by the changes in the number and size of the abnormal grain growth due to the liquid phase during sintering. When the amount of MnO₂ addition was 0.03 wt%, the sample showed NTCR characteristics with room-temperature resistivity over 10⁹ Ωm regardless of the sintering temperature. This behavior can be described by the microstructure change due to the abnormal grain growth and charge compensation effect by MnO₂ added. The room-temperature resistivity was increased as the amount of MnO₂ was increased. And the specific resistivity ratio (ρ_{max}/ρ_{min}) showed maximum at 0.02 wt% MnO₂.

Key words: Semiconducting BaTiO₃ ceramics, PTCR, Abnormal grain growth

1. 서 론

BaTiO₃ 세라믹스는 강유전체 재료로 널리 사용되어져 왔으나, 1955년 독일의 Haayman 등¹⁾이 원자가 제어 이론²⁾을 바탕으로 절연성을 띠는 BaTiO₃ 세라믹스에 La, Y 등의 희토류 원소 및 Nb 등의 특정 원소를 미량 첨가하여 공기중에서 소성하면 10~10⁴ Ωcm의 상온 비저

항값을 갖는 반도성 BaTiO₃ 세라믹스로 되어 온도가 높아질수록 저항이 감소하는 일변적인 반도체와 달리 어떤 온도 이상, 다시 말해서 일정한 전이 온도(Curic temperature)이상에서 10²배 이상 저항이 급격히 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상을 발견하였다.

이러한 PTCR 현상이 1955년 Haayman 등¹⁾에 의해

처음 보고된 후, 학계와 연구계에서 집중적인 연구가 진행되어 모터기동 소자, 칼라 텔레비전용 degaussing 소자, 각종 히타 등이 개발되었으며 현재는 이들 제품의 응용분야의 확대와 함께 생산량이 증가되고 있는 실정이다¹⁻¹²⁾.

PTCR 현상이 발견된 이후 초기에는 PTCR 효과를 얻기 위하여 BaTiO₃ 세라믹스를 반도체화 하는데 필요한 첨가제로서 희토류 원소를 사용한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 제조과정 및 방법¹⁰⁾에 대한 연구가 주류를 이루어 왔으나 1970년대 이후부터는 PTCR 효과를 증진시키기 위해서 PTCR 효과에 영향을 미치는 인자들에 대한 연구¹³⁾가 수행되어져 Mn^{15,17-18)}, Fe¹⁹⁾, Cu¹⁹⁻²¹⁾ 등과 같은 비저항비(ρ_{max}/ρ_{min}) 및 저항 온도 계수(α)를 증가시키는 첨가제와 임정을 조절하는 첨가제인 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂와 같은 소결조제를 첨가하여 PTCR 효과(비저항비 및 온도 저항 계수)를 증대시키기 위한 연구가 계속 되고 있다.

일반적으로 La₂O₃, Y₂O₃, Sb₂O₃, Nb₂O₅ 등과 같은 반도체화 첨가제를 첨가하여 제조한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스는 비저항비가 그리 크지 않으므로 큰 PTCR 효과를 기대하기 어렵다.

따라서 PTCR 효과에 영향을 주는 Mn^{15,17-18)}, Fe¹⁹⁾, Cu¹⁹⁻²¹⁾ 등과 같은 첨가제를 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 넣음으로써 큰 PTCR 효과를 얻을 수 있으나, 첨가제의 첨가량이 증가함에 따라서 상온 비저항도 급격히 증가하게 된다.

일반적으로 큰 PTCR 효과를 얻기 위해서 첨가되는 여러가지 첨가제중에서 Mn 이온이 가장 효과적인 것으로 알려져 수 많은 연구가 보고되어져 있는 실정^{15,17-18,22)}이나 Mn 이온 첨가에 따른 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조 변화 및 미세구조 변화에 따른 PTCR 특성에 미치는 영향에 대하여 보고되어진 연구결과는 미미한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 PTCR 효과를 증진시키는 여러가지 종류의 첨가제중 MnO₂를 선택하여 MnO₂ 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성에 관하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

출발원료로서 BaTiO₃(Fuji Titanium Ind. Co.), Sb₂O₃(Aldrich Chemical Co.) 및 MnO₂(Wako Chemical Co.)를

사용하여 기본조성이 (Ba_{0.995}Sb_{0.001})TiO₃가 되도록 한 후 PTCR 효과 증진 첨가제로 알려진 MnO₂를 각각 0, 0.01, 0.02, 0.03 wt% 첨가하여 이것을 polyethylene bottle에 분산매체로 zirconia ball를 이용하여 EtOH(James Burrough(F.A.D.) Ltd.)과 함께 16시간 동안 ball mill에서 혼합한 후 건조하여 분말을 준비하였다.

이렇게 얻어진 원료 분말에 1.5 wt%의 PVA(Kuraray Co. Ltd.)를 첨가하여 100 mesh로 조립화 한 후 63.3 MPa의 압력으로 성형하여 직경이 12 mm인 원판형 시편을 제조하였다.

이 성형된 시편을 시간당 150°C의 속도로 600°C까지 가열한 후 2시간 유지하여 성형체중에 포함된 유기물질을 제거하였으며 600°C부터 소성온도인 1300, 1320, 1340, 1360, 1380°C까지 시간당 300°C의 속도로 가열하여 1시간 동안 유지한 후 각 소성온도에서 1000°C까지 시간당 300°C의 속도로 냉각한 후 전기로 내부에서 자연 냉각하였다.

소성된 시편의 전기적 특성 측정을 위한 소성 시편의 전극처리하는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact를 형성시키기 위해서 Ag-In-Ga계 전극인 ohmic paste(Demetron 61900781)를 직경 6 mm 크기로 silk screen printing 하여 건조시킨 후 그 위에 Ag paste인 cover paste(Demetron 61900234)를 다시 silk screen printing 하여 560°C에서 열처리 하였다.

2.2. 전기적 특성

전기적 특성 즉, PTCR 특성은 two-probe method로 온도와 측정계기를 개인용 컴퓨터로 제어되게 하는 system을 만들어 온도를 상온(25°C)에서부터 5°C 씩 승온시키면서 400°C까지 측정하였다.

정확한 data를 얻기 위해서 digital multimeter(Fluke 8502A)에 내장되어 있는 IEEE 488 board와 IBM PC의 IEEE 488 bus를 연결한 후 본 연구에서 개발한 computer program을 사용하여 비저항-온도 곡선, 상온 비저항(25°C에서 ρ) 및 비저항비(ρ_{max}/ρ_{min})를 산출하였다.

2.3. 미세구조 관찰

각 시편의 미세구조 관찰을 위하여 시편을 절단하여 mounting한 후 SiC 연마지(#400, 600, 800, 1000, 1200)로써 순차적으로 잘 연마한 후, 다이아몬드 paste(30, 9, 6, 3 및 1 μ m) 및 알루미늄 paste(0.05 μ m)로써 최종 연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다.

이렇게 연마된 시편을 water bath를 사용하여 95°C까지 가열한 85% H₃PO₄(Nakarai Chemicals Ltd.)에 15분

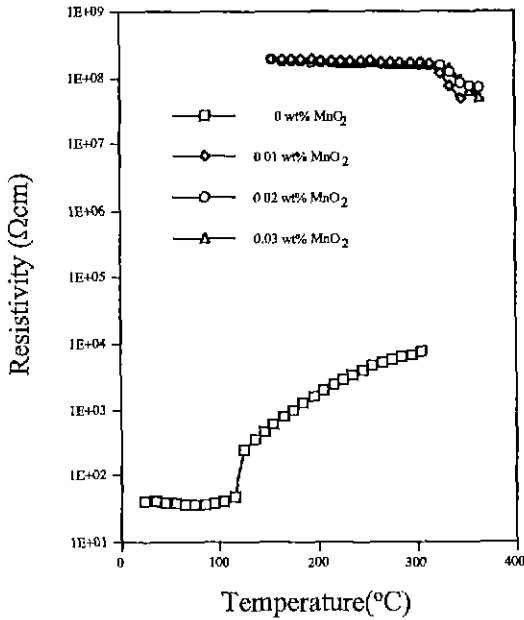


Fig. 1. Resistivity-temperature curves of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300°C for 1 hour as a function of MnO₂ content.

간 etching한 후 광학현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

0.1 mol% Sb₂O₃를 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스에 MnO₂를 0, 0.01, 0.02, 0.03 wt% 첨가하여 1300°C에서 1시간 소성한 시편의 비저항-온도 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 보통 실온에서 10¹⁰ Ωcm 이상의 비저항값을 나타내어 절연체로 확인된 BaTiO₃ 세라믹스에 MnO₂를 첨가하지 않고 Sb₂O₃를 0.1 mol% 첨가한 경우에는 반도체화되어 상온 비저항이 41 Ωcm로 낮아질 뿐만 아니라 BaTiO₃ 세라믹스의 Curie temperature인 120°C 부근에서 저항이 급격히 증가하는 PTCR 현상을 나타내었다. 그리고 소성색상도 절연성 BaTiO₃ 세라믹스의 소성색상인 황백색 계통에서 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 소성색상인 흑청색 계통의 색상을 나타내게 된다²⁾. 그러나 이와같은 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 MnO₂ 첨가량을 0.01, 0.02, 0.03 wt% 첨가하면 MnO₂ 첨가량에 관계없이 모두 실온 비저항이 10⁸ Ωcm 이상으로 증가하게 되어 절연성 BaTiO₃

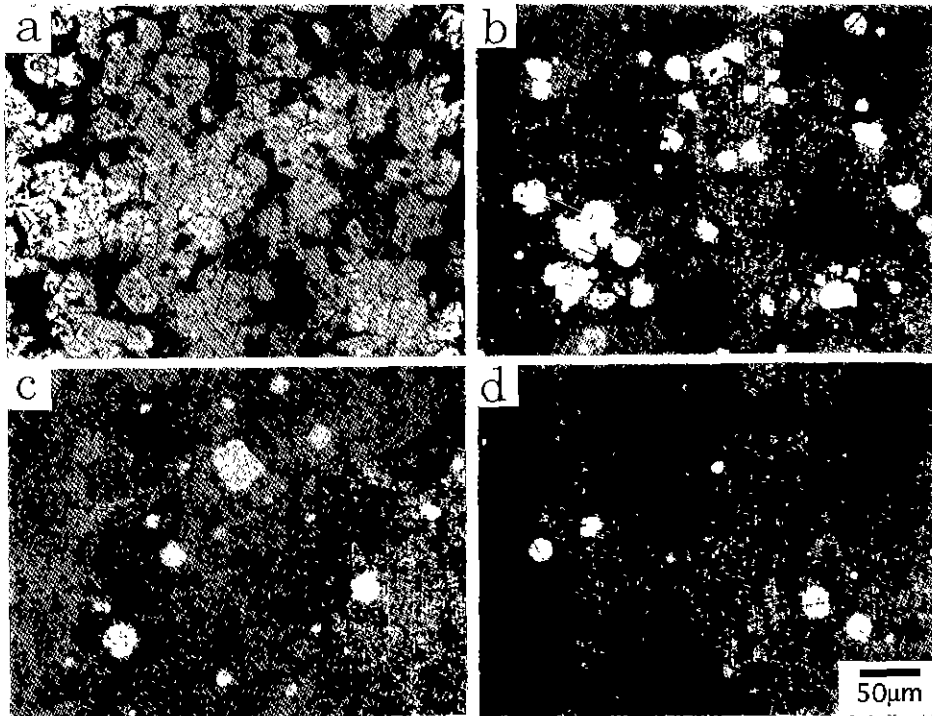


Fig. 2. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300°C for 1 hour as a function of MnO₂ content.

(a) 0 wt% MnO₂, (b) 0.01 wt% MnO₂, (c) 0.02 wt% MnO₂, (d) 0.03 wt% MnO₂

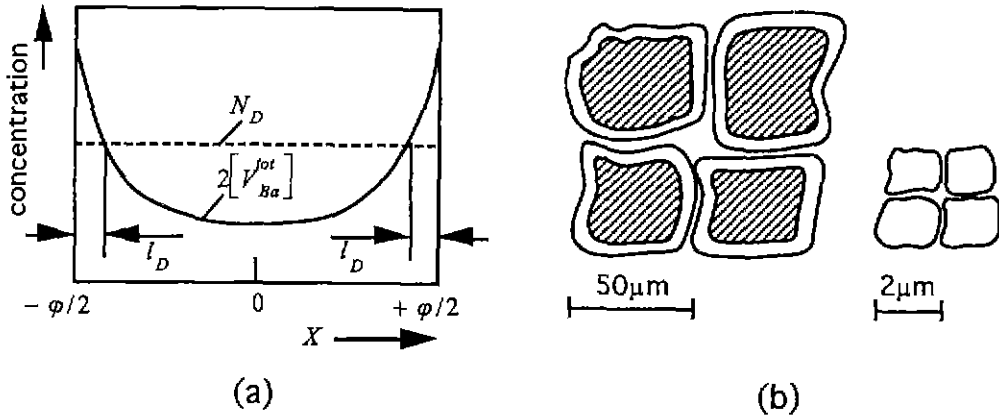


Fig. 3. (a) Schematic concentration profile within a grain of diameter ϕ .
 (b) Schematic defect distribution in two ceramics of different microstructure after normal cooling rate.
 hatch area: $N_D > 2 [V_{Ba}^{tot}]$, remaining area: $N_D < 2 [V_{Ba}^{tot}]$

세라믹스로 다시 변하게 되어 Fig. 1에 보여지는 것처럼 온도증기에 따라 저항이 감소하는 NTCR(Negative Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타내게 되며 소성색상 또한 반도체 BaTiO₃ 세라믹스의 소성색상인 흑정색 계통의 색상에서 절연성 BaTiO₃ 세라믹스의 소성색상인 황백색 계통으로 변하게 된다.

이와같은 현상은 Fig. 2의 미세구조 사진에서 확인할 수 있듯이 MnO₂ 첨가 유무에 관계없이 1300°C에서 1시간 소성한 시편은 모두 비정상 입성장이 발생되어 이러한 비정상 입성장에 기인한 미세구조 변화에 의해서 설명할 수 있다. 즉, BaTiO₃ 세라믹스에 MnO₂ 첨가량을 0, 0.01, 0.02, 0.03 wt%로 변화시켜 첨가하면 입자 크기가 submicron 정도로 작은 입자와 크게 성장한 입자들이 공존하여 비정상 입성장이 생성되고 있음을 확인할 수 있으며 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 비정상 입성장한 입자들의 숫자와 크기가 감소하고 있음을 알 수 있다.

Wernicke의 실험 결과에 의하면 입자계면 방해층을 형성하는 Ba vacancy는 Fig. 3(a)와 같이 Ba vacancy의 heterogeneous distribution이 생긴다. Ba vacancy가 grain boundary에서 grain 내부로 확산해 들어가다 멈춘 거리 l_D 는 주로 냉각속도와 Ba vacancy의 확산계수에 의해 결정된다. 즉, l_D 만큼의 두께는 저항이 높고 grain 내부는 높은 전기전도도를 보인다. 보통 사용되고 있는 냉각속도(3~30 K/mm)의 경우, l_D 값은 계산상 1~3 μm가 된다. 따라서 2 μm 전후의 입자크기를 갖는 입자들이 존재한다면 Fig. 3(b)에 보여지는 바와 같이 입자는 grain boundary에서부터 grain 내부까지 Ba vacancy에 의해 전부 확산해 들어가게 되어 고저항을 갖는 물질이

된다고 보고하였다²⁴⁾. 또한 Ueoka 등은 반도체 BaTiO₃ 세라믹스 시편내에 크게 성장한 입자가 존재하게 되면, 이들 입자들의 저항은 submicron 크기의 입자에 비해서 저항이 훨씬 낮다고 보고하였다²⁵⁾. 이러한 현상은 Fig. 3 (b)에 보여지는 것처럼 만도체화 첨가제가 grain 내부까지 전부 확산해 들어가지 못하고 grain boundary 부근에만 존재하기 때문이다.

따라서 MnO₂를 첨가하지 않은 경우에는 Fig. 2의 a에 보여지는 것처럼 낮은 비저항을 갖는 크게 성장한 입자들이 서로 밀접하게 연결되어 전류가 흐를 수 있는 path를 만들어 주기 때문에 낮은 상온 비저항과 PTCR 현상을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 MnO₂를 0.01, 0.02, 0.03 wt% 첨가한 경우에는 MnO₂를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 비정상 입성장에 의해서 크게 성장한 입자들이 존재한다 할지라도 MnO₂를 첨가하지 않은 경우와 달리 전류가 흐를 수 있을 만큼 밀접하게 연결되어 있지 않기 때문에 절연체로 되는 것으로 생각된다.

그러나 앞서 언급한 MnO₂ 첨가에 의한 비정상 입성장 억제 및 그 이유에 대한 연구 결과는 발표된 적이 없는 실정이며 따라서 앞으로 이에 대한 정확한 결과 규명이 있어야 할 것으로 생각된다.

소성온도 변화에 따른 PTCR 특성을 조사하기 위해서 소성온도를 1300°C에서 1320°C로 변화시켜 1시간 동안 소성한 시편의 미세구조 사진 및 비저항-온도 곡선을 Figs. 4, 5에 나타내었다.

소성온도를 1320°C로 증가시키면 Fig. 4의 미세구조 사진에서 보여지듯이 MnO₂ 첨가량에 관계없이 입성장이 급격히 증가하게 되며, 이는 BaO-TiO₂의 심평형도²⁷⁾에

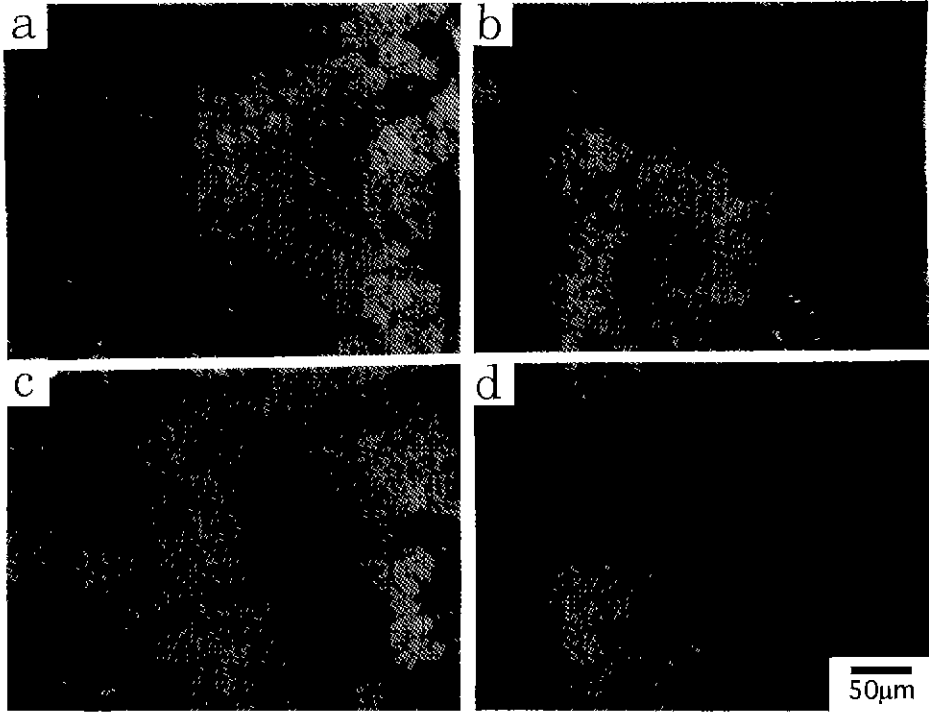


Fig. 4. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1320°C for 1 hour as a function of MnO₂ content. (a) 0 wt% MnO₂, (b) 0.01 wt% MnO₂, (c) 0.02 wt% MnO₂, (d) 0.03 wt% MnO₂

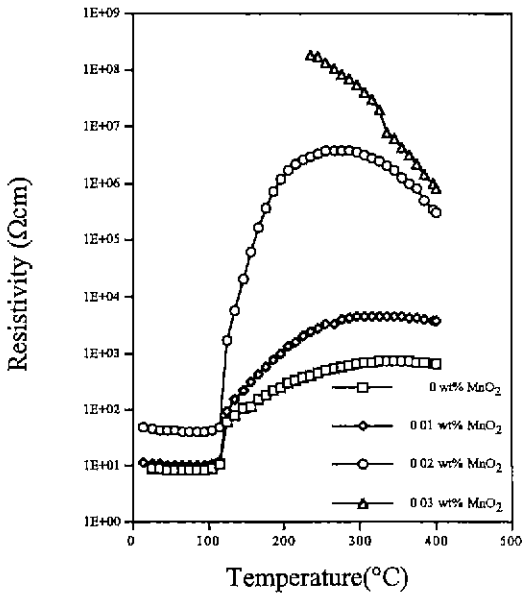
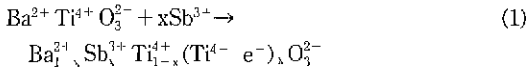


Fig. 5. Resistivity-temperature curves of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1320°C for 1 hour as a function of MnO₂ content.

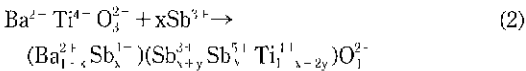
나타난 것처럼 1320°C 근방에서 공융반응(eutectic reaction)에 의해 형성되는 액상에 기인한 것으로 생각되어진다.

이에 따라 Fig. 5의 비저항-온도 곡선에서 보여지듯이 MnO₂를 0.01, 0.02 wt% 첨가하여 1320°C에서 1시간 소성한 경우에는 1300°C와 달리 반도체화되어 PTCR 현상을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 Fig. 4의 (a), (b), (c)의 미세구조 사진에서 확인할 수 있듯이 크게 성장한 입자들이 서로 밀접하게 연결되어서 전류를 흐를 수 있는 path를 제공해 주기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 MnO₂를 0.03 wt% 첨가하게 되면 Fig. 4의 (d)의 미세구조 사진에 보여지듯이 크게 성장한 입자들이 서로 밀접하게 연결되어 있다고 할지라도 1300°C와 마찬가지로 반도체화되지 않아 10⁶ Ωcm 이상의 상온 비저항값을 보일 뿐 아니라 온도증가에 따라서 저항이 감소하는 NTCR 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 앞서 설명한 비정상 입성장한 입자들에 의한 단위 부피 면적당 입자 계면의 면적의 차이로는 설명할 수 없기 때문에 이러한 현상에 대해서는 다른 설명이 필요하게 된다.

강유전 절연체인 BaTiO₃ 세라믹스를 반도체화시키기 위해서 Sb₂O₃를 0.1 mol% 첨가하면, 식 (1)과 같이 Sb³⁺ 이온은 Ba²⁺ 이온의 자리에 치환해 들어가게 되며, 이때 생성된 여분의 전하를 보상하기 위해서 Ti⁴⁺ 이온이 Ti³⁺ 이온으로 변하게 된다. 이러한 Ti 이온의 전이에 따라 생성된 전도 전자에 의해서 BaTiO₃ 세라믹스는 n형 반도체로 되어 PTCR 특성을 나타낼 뿐만 아니라 소성색상도 황백색 계통에서 흑청색 계통의 색상을 나타내게 된다^{23,28)}.



그러나 Sb₂O₃ 첨가량이 적정 첨가량 범위를 넘어서 첨가하게 되면 식 (2)와 같이 Sb 이온이 Ti³⁺ 이온의 생성을 방해하여 절연체로 펴고 동시에 소성색상도 흑청색 계통에서 황백색 계통의 색상으로 변하게 된다^{23,28)}.



일반적으로 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 MnO₂를 첨가하게 되면, Mn 이온(Mn⁴⁺ : 0.52 Å, Mn²⁺ : 0.67 Å)은 원자 반경으로 따져 볼 때 Ba²⁺(1.43 Å) 이온보다는 Ti⁴⁺(0.64 Å) 이온 자리에 쉽게 치환되어 반도체화 첨가제 첨가에 의해 생성된 전하를 보상하는 것으로 알려져 있다²⁹⁻³¹⁾. 그러나 MnO₂를 소량 첨가하게 되면 Mn 이온이 반도체화 첨가제 첨가에 의해 생성된 전하를 전부 보상하지 못하기 때문에 MnO₂를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 반도체화 되어 PTCR 특성을 나타낼 뿐만 아니라 소성색상도 반도체화 첨가제만을 첨가한 경우와 마찬가지로 흑청색 계통의 색상을 나타내어 MnO₂를 첨가한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 Ti⁴⁺ 이온이 존재하고 있음을 소성색상을 통하여 예상할 수 있다. 한편 MnO₂를 많이 첨가하게 되면 상온 비저항이 10⁸ Ωcm 이상의 값을 갖는 절연체로 NTCR 특성을 나타냄과 동시에 소성색상도 다시 흑청색 계통에서 황백색 계통으로 변하게 되며, 이와 같은 소성색상의 변화로부터 Ti³⁺ 이온이 Mn 이온에 의해 모두 전하 보상되어 Ti³⁺ 이온이 존재하고 있지 않음을 확인할 수 있다. 따라서 MnO₂를 0.01, 0.02 wt% 첨가한 경우에는 반도체화 되어 PTCR 특성을 나타냄과 동시에 흑청색 계통의 소성색상을 나타내어 Sb₂O₃ 첨가에 의해 생성된 전도 전자를 Mn 이온이 일부만 보상하여 반도체화 및 PTCR 특성을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 MnO₂를 0.03 wt% 첨가하면 황백색 계통의 소성색상을 나타냄과 동시에 NTCR 특성을

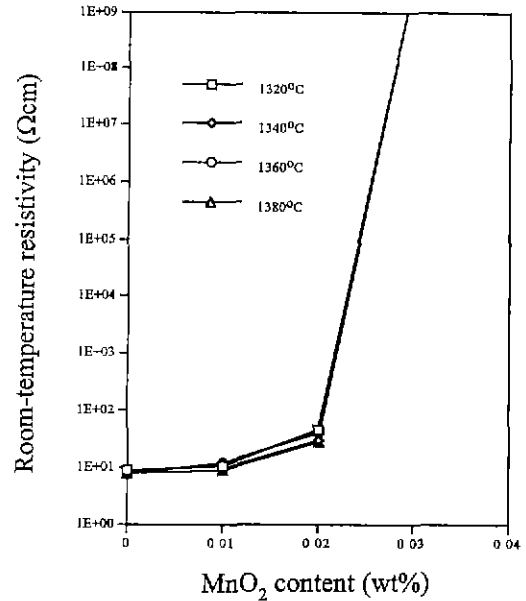


Fig. 6. Room-temperature resistivity of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at different sintering temperatures as a function of MnO₂ content.

나타내어 Sb₂O₃ 첨가에 의해 생성된 전도 전자를 Mn 이온이 모두 보상한 결과 나타나는 전하 보상 효과로써 설명할 수 있다.

Fig 6에는 소성온도 및 MnO₂ 첨가량 변화에 따른 상온 비저항값을 나타내었다. 상온 비저항은 Fig. 6에 보여지는 것처럼 소성온도에 관계없이 MnO₂ 첨가량이 0, 0.01, 0.02, 0.03 wt%로 증가할 수록 증가하였다. 그러나 MnO₂ 첨가량을 0.03 wt% 인 경우에는 본 연구에서 사용한 digital multimeter(model Fluke 8502A)의 측정 범위인 100 MΩcm 이상의 상온 비저항값을 나타내어 정확한 상온 비저항값을 알 수 없었으나, 보통 절연성 BaTiO₃ 세라믹스의 상온 비저항이 10¹⁰ Ωcm 이상의 값을 가지고 있는 것으로 알려져 있어 0.03 wt% MnO₂를 첨가한 경우에도 절연성 BaTiO₃ 세라믹스의 경우와 마찬가지로 10⁸ Ωcm 이상의 상온 비저항값을 가질 것으로 생각되어 Fig. 6의 그림에는 point 없이 나타내었다. 이와 같은 원인은 앞서 설명한 단위 부피 면적당 입자 계면의 차이 이외에 Mn 이온 첨가에 따른 전하 보상 효과로 설명할 수 있으며 이 원인들이 상온 비저항에 미치는 영향을 정량적으로 구분하여 설명하기는 어려운 실정이다.

그리고 MnO₂ 첨가량 변화(0, 0.01, 0.02 wt%)에 따

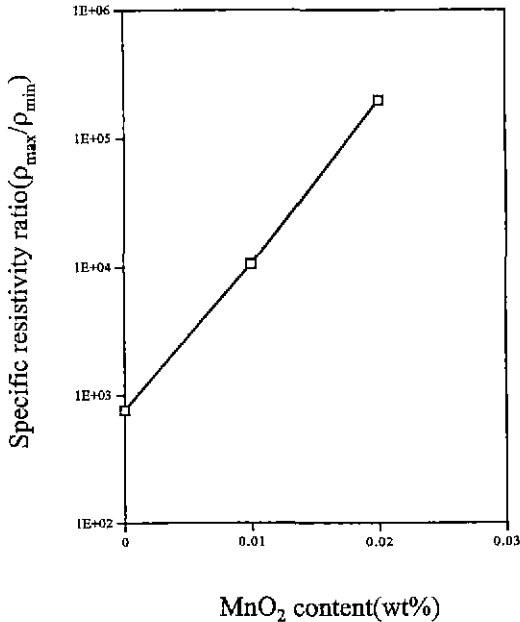


Fig. 7. Specific resistivity ratio of the 0.1 mol% Sb₂O₅-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1360°C for 1 hour as a function of MnO₂ content.

른 비저항비(ρ_{max}/ρ_{min})에 대해서는 Fig. 7에 대표적으로 1360°C에서 1시간 소성한 시편에 대해서 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 MnO₂를 첨가하지 않았을 때에는 비저항비가 7.62 × 10³으로 낮은 값을 나타내었으나 MnO₂를 0.01, 0.02 wt% 첨가하게 되면 Fig. 4에 보여지는 것과 같이 상온 비저항이 약간 증가하는 반면 최대 비저항치(비저항-온도 곡선에서 가장 높은 비저항)가 크게 증가하여 비저항비가 7.62 × 10³에서 1.94 × 10⁵로 증가하게 경향을 보이고 있다. 이러한 비저항비의 증가는 앞서 설명한 바와같이 MnO₂ 첨가량이 증가함에 따라 grain boundary에 Mn 이온의 concentration이 커짐에 따라서 potential barrier를 증가시켜 conductivity를 감소시키기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

1. PTCR 특성을 보이는 반도성 (Ba_{0.999}Sb_{0.001})TiO₃ 세라믹스에 MnO₂를 첨가하여 1300°C에서 소성한 결과, MnO₂ 첨가량에 관계없이 모두 절연체로 변하여 NTCR 특성을 나타내었으며, 이는 Mn 이온 첨가에 따른 단위 부피 면적당 입자 계면의 면적 차이로서 설명할 수 있다.
2. 소성온도를 1320°C로 증가시키면 MnO₂ 첨가량이

증가함에 따라서 상온 비저항이 증가하였으며 0.01, 0.02 wt%일 때에 한해서 다시 반도성 BaTiO₃ 세라믹스로 변하여 PTCR 특성을 나타내게 된다.

3. MnO₂ 첨가량이 0.03 wt%일 때는 소성온도에 관계 없이 NTCR 특성을 나타내어 절연체로 확인되었으며 이는 Mn 이온 첨가에 기인한 전자보상 효과 때문으로 생각된다.

4. 반도성 BaTiO₃ 세라믹스에 0.02 wt% MnO₂를 첨가하여 1320°C에서 소성한 결과, 비저항비가 1.94 × 10⁵ 정도의 우수한 PTCR 소자를 제조할 수 있었다.

REFERENCES

1. P.W. Haayman, R.D. Dam and H.A. Klasen, "Verfahren zur Herstellung Materatials," *German Patent*, 929, 350 (1955).
2. E.J.W. Verwey, P.W. Haajman, F.C. Romeljin and G.W. van Oosterhout. "Controlled-Valency Semiconductor," *Philps Res. Rep.*, 5, 173-187 (1950)
3. E. Andrich, "Properties and Applications of PTC Thermistors," *Electronics Applications*, 26, 123-144 (1966).
4. 古畑芳男, "BaTiO₃ 半導體の動向," *エレクトロニクセラミクス*, 3(11), 9-16 (1972).
5. 二本 久夫, "PTCサ-ミスタの新しい應用." *エレクトロニクセラミクス*, 8(49), 50-56 (1977).
6. 二本 久夫, "PTCサ-ミスタの新しい應用(2)," *エレクトロニクセラミクス*, 9(50), 51-56 (1978)
7. 百瀧輝, "家庭用電氣製品に於けるPTC ヒ-タ-の應用," *エレクトロニクセラミクス*, 10(54), 50-56 (1979).
8. H Niwa, T. Nagowa, M. Hori and N. Miwa, "Development of PTC Element," *JSAE Review*, 95-98 (August 1985).
9. 西井 基, "BaTiO₃系 半導體の現況," *エレクトロニクセラミクス*, 19(93), 2-27 (1988).
10. 黄木 正美, 奈良 昭夫, 堀誠, "自動車用 PTC ヒ-タ-," *エレクトロニクセラミクス*, 19(93), 67-71 (1988).
11. J.S. Kim, H.S. Kim and H.S. Jeon, "PTC Heater for Domestic Electric Product," *Energy R&D*, 12(1), 106-119 (1990).
12. J.S. Kim, H.S. Kim, J.H. Yang and H.S. Jeon, "PTC Heater for Automotive." *Energy R&D*, 13(3), 161-179 (1991)
13. H.A. Sauer and J.R. Fisher, "Processing of Positive Temperature Coefficient Thermistor," *J. Am. Ceram. Soc.*, 43(3), 297-301 (1960).
14. M. Kahn, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(8), 676-680 (1971).
15. T. Matsuoka, Y. Matsuo and S. Hayakawa, "PTCR Behavior of BaTiO₃ with Nb₂O₅ and MnO₂ Additives."

- J. Am. Ceram. Soc.*, **55**(2), 108 (1972).
16. M. Kuwabara, "Some Factors Affecting the Magnitude of the PTCR Effect in Semiconducting Barium Titanate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(8), 470-476 (1982).
 17. 上岡久芳, 梅谷和正, 特許公報 昭41-121, 46.
 18. 上岡久芳, 梅谷和正, 特許公報 昭42-3855.
 19. H. Brauer, "Zur Frage der Oberflächenterme in Ba-TiO₃-Kaltleitern," *Z. Angew. Phys.*, **23**, 373-376 (1967).
 20. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate," *J. Mat. Sci.*, **6**, 1214-1226 (1967)
 21. W. Heywang, "Ferroelectric Semiconductor Festkoerperproblemes," **6**, 66-84 (1967).
 22. N. Hirose, T. Matsuoka, T. Matsuo, S. Hayakawa, K. Ishikawa, K. Nagano, M. Miyamoto and H. Mifune, "A Semiconducting BaTiO₃ Ceramic Doped with Nb and Mn Ions and Its Application," *National Tech. Rep.*, **18**(4), 426-437 (1972).
 23. J.S. Kim, B.H. Lee and K.H. Lee, "Effect of Sb₂O₃ Addition on the Microstructure and the PTCR Characteristics in BaTiO₃ Ceramic," *J. Kor. Ceram. Soc.* **31**(2), 185-193 (1994).
 24. R. Wernicke, "The Influence of Kinetic Processes on the Electrical Conductivity of Donor-Doped BaTiO₃ Ceramics," *Phys. Stat. Sol. (a)*, **47**, 139-144 (1978).
 25. J. Daniels, K.H. Hardtl and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanate," *Philips Tech. Rep.*, **38**(3), 73-82 (1978/1979).
 26. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor," *IEEE, MFT-3*(2), 77-82 (1974).
 27. D.E. Rose and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 389-395 (1955).
 28. H. Schmelz, "Conducting and Insulating Incorporation of Antimony into the BaTiO₃ Lattice," *Phys. Stat. Sol.*, **35**, 219-225 (1969).
 29. T. Matsuoka, M. Fujimura, Y. Matuo and S. Hayakawa, "Behavior of Mn Ion and Grain Boundary in BaTiO₃ PTCR Semiconductor," *National Tech. Rep.*, **21**(3), 329-340 (1975).
 30. G.H. Jonker, "Equilibrium Barriers in PTC Thermistors," *Advance in Ceramics*, **1**, 155-166.
 31. S.B. Desu and E.C. Subbrarao, "Mn-Doped BaTiO₃," *Advance in Ceramics*, **1**, 189-206.