

BaTiO<sub>3</sub>계의 PTC 특성에 미치는 TiO<sub>2</sub> 첨가량의 영향  
The Effects of TiO<sub>2</sub> Addition on the PTC Properties of BaTiO<sub>3</sub>

김병수\*, 박준식°, 박광범°, 손명성°, 김철수°, 이덕출\*  
\* 인하대학교, ° 전자부품종합기술연구소, °° 삼양요업(유)

B. S. Kim\*, J. S. Park°, K. B. Park°, M. S. Shon°, C. S. Kim°, D. C. Lee\*  
\* Inha Univ., ° KETI, °° Samyang Ceramics

### Abstract

We have investigated the influence of Ti/Ba mole ratio in the characteristics of the modified BaTiO<sub>3</sub> systems with Ca addition. The specimens were fabricated with variations in Ti/Ba mole ratio between 0.995 and 1.01, and sintered in the temperature range between 1325°C and 1375°C. The room temperature resistivity, PTCR effect and ac complex impedance characteristics were studied.

It shows that the room temperature resistivity was increased with the increasing Ti/Ba mole ratio and sintering temperature. It was suggested that this result was mainly attributed to its grain-boundary properties

### 1. 서론

BaTiO<sub>3</sub>를 기본조성으로 하는 PTC 써미스터는 Curie 온도이상에서 저항이 급격히 상승하는 산

화물 반도체 세라믹이다. 이러한 성질을 이용하여 degaussing소자, 정온 발열체, 온도센서, 전류 제한소자등 상업적인 응용으로 여러분야에서 연구가 진행되어 오고 있으며, 상용되는 PTC 특성 개선을 위한 조성개발이 필요하다

본 연구는 미세구조 제어를 위해 Ca을 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>계 PTC 써미스터에 대한 Ti의 변화량을 조사하여 modified BaTiO<sub>3</sub>계 재료의 PTCR 특성에 미치는 Ti/Ba mol비의 변화에 따른 영향을 조사하고자 하였다.

### 2. 실험

PTC 써미스터용 modified BaTiO<sub>3</sub>계는 그림1에 나타낸 것과 같은 공정도에 의해 제조되었다. PTC 써미스터는 BaTiO<sub>3</sub>에 14mol% Sr, 7.5mol% Ca, 0.36mol% Y을 혼합하고 0.5wt% Si, 0.02wt% Mn를 첨가하여 제조되었으며 Ti/Ba mol비를 변화 시키기위해 TiO<sub>2</sub> 첨가량을 7mol%, 7.5mol%, 8mol%, 8.5mol%의 4가지로 변화 시켰다. 시편은 600kg/cm<sup>2</sup>으로 압력을 가하

여 직경 13mm 두께1.5mm로 제조되었으며 성형한 시편은 1325℃, 1350℃, 1375℃에서 각각 1시간동안 소결하였고, 이때 냉각속도는 200℃/hr로 하였다. PTC 써미스터의 내부구조를알아보기 위하여 SEM을 사용하였으며, 또한 PTC 써미스터 조성들의 결정립(grain)과 결정립계(grain-boundary)에서의 저항특성을 분석하기 위해서 복소 임피던스(Complex Impedance method)가 사용되었다. 복소 임피던스 방법은 Impedance/Gain-Phase Analyzer (HP 4194A)를 사용하여 측정하였으며, 측정온도는 상온(25℃)이고, 측정 주파수 대역은 100Hz~10MHz범위내에서 측정되었다.

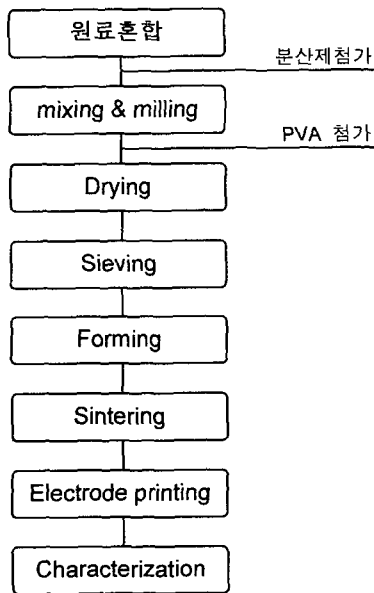


그림 1. 시편의 제조공정도  
Fig 1. Process flow of specimen

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 시편의 미세구조

사진1은 미세구조를 위해 SEM조사를 하였으며 소성온도 1350℃에서 Ti/Ba의 mol비가 0.995에서 1.01까지의 4가지 시편을 보여주고 있다. 이 사진

에서 mol비의 진행에 의해 입자크기가 4.5μm에서 5.3μm까지로 비교적 큰 변화가 없는 것으로 나타나고 있으며 mol비가 1.005일 때 입자크기가 5 μm정도로서 비교적 다른 입자들보다 비정상성이 없는 균일한 입자들을 보여주고 있다.[1]

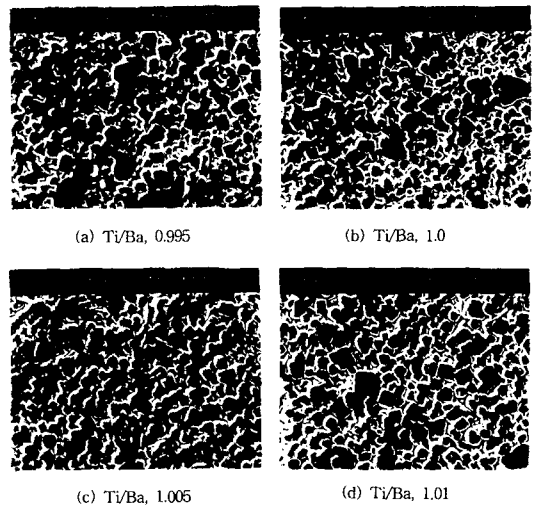


사진 1. 시편의 미세구조 (소결온도 1350℃)  
pho. 1. Microstructure of Specimen (sintering temp 1350℃)

#### 3-2 XRD 조사

그림2는 Ti/Ba의 mol비를 0.99, 0.995, 1.01로 증가시킴에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용된 조성은 BaTiO<sub>3</sub>가 주물질이므로 일반적인 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조에 근사하며, Ti량의 증가에 따라 peak가 오른쪽으로 shift되어 회절각이 증가되었으며, (002)와 (200)면이 점차 근접되었다. 이는 원자반경이 큰 Ba자리에 이보다 작은 Ti가 치환됨에 따라 격자상수가 감소되는 것으로 생각된다. 또한 Ti/Ba비가 1.01인 경우 0.99 및 0.995인 경우와 달리 제 2상으로 보이는 peak들이 관찰되었으며, 이에 대해서는 앞으로 TEM분석들을 통한 정확한 조사가 있어야 할 것으로 생각된다.

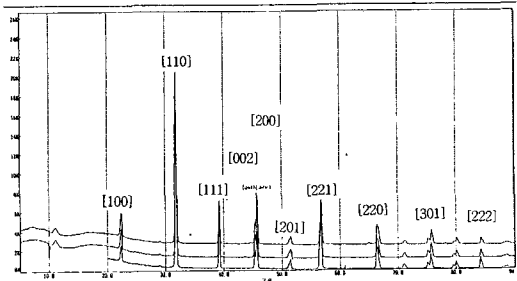


그림 2. Ti/Ba의 mol비에 따른 X선 회절형태  
(Ti/Ba몰비, 1번=0.99, 2번=0.995, 3번=1.01)

Fig 2. XRD patterns as Ti/Ba mole ratio  
(Ti/Ba mole ratio, 1st=0.99, 2nd=0.995, 3rd=1.01)

### 3-3 R-T 특성

그림3은 1350°C에서 제작된 소결체로서 Ti/Ba의 증가에 대한 특성을 조사함에 따라 온도에 대한 비저항의 경향이 조사되었다. Ti/Ba의 mol비가 0.995에서 1.01까지 증가함에 따라 비저항이 증가함을 나타내었으며 80°C부근의 큐리점에서부터는 전형적인 PTC효과인 비정상적인 비저항증가현상이 나타나고 있었다.[2]

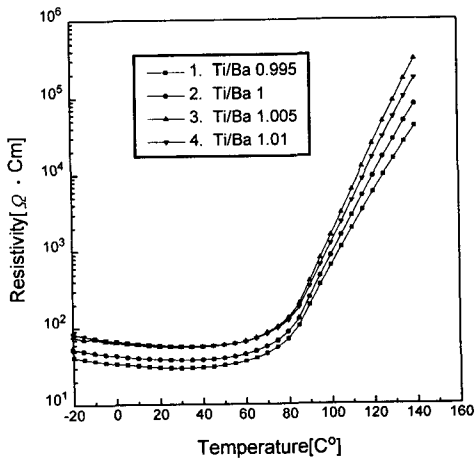


그림 3. 1350°C에서 소결한 각 시편의 온도에 따른 저항률의 변화

Fig 3. Resistivity Characteristics as a function of Temperature with various specimen at sintered 1350°C

그림4는 Ti/Ba의 mol비와 소결온도에 대한 상온 25°C의 비저항특성에 대해 나타내었다. 소결온도가 1325°C에서 1375°C의 증가에 따라 상온비저항이 증가함을 보여주고 있고 Ti/Ba의 mol비의 증가에 따라라도 증가하는 경향을 보여주고 있다.

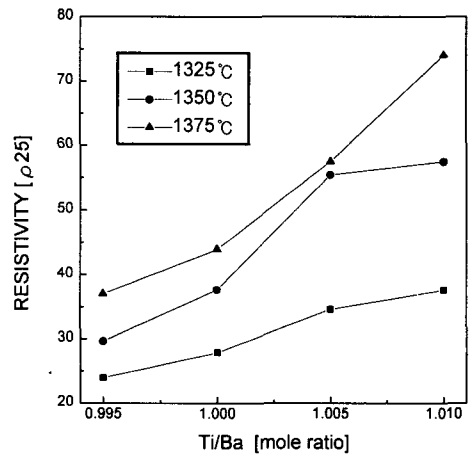


그림 4. 각 소결온도에서 Ti/Ba의 mol비에 따른 상온저항률의 변화

Fig 4. Room temperature resistivity as a function of Ti/Ba mole ratio with various sintered temperature

그림5는 Ti/Ba의 mol비와 소결온도에 대한 PTC효과( $\rho_{140}/\rho_{25}$ )를 나타내고 있다. PTC효과의 jump는 소결온도의 증가에 따라 증가함을 보여주고 있으며 Ti/Ba의 mol비가 1.005일 때 큰 jump효과를 보여주고 있다.

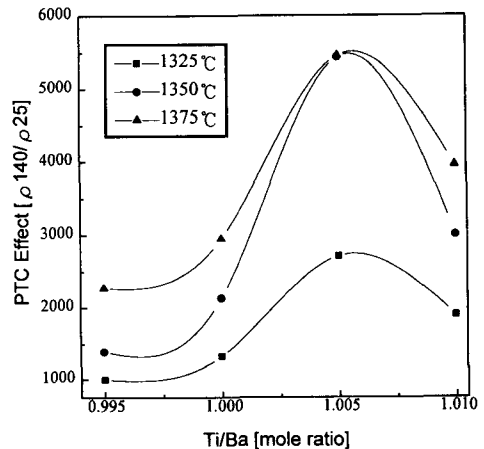


그림 5. 각 소결온도에서 Ti/Ba의 mol비에 따른 PTC크기의 변화

Fig 5. PTC magnitude as a function of Ti/Ba mole ratio with various sintered temperature

### 3-4 ac 복소임피던스

그림6은 1350°C에서 소결시킨 PTC소자의 주파수에 따른 복소 Impedence 궤적을 나타낸 것이다. Ti/Ba의 mol비에 따라 반경이 다른 반원형태를 나타내며 리액턴스값이 영이 되는 두 개의 점이 생긴다. 여기서 원점에 가까운 점은 grain저항을 나타내고 있으며 원점에서 먼곳에 있는 점은 grain저항과 시편의 입계저항의 합을 나타내고 있다. 그림6과 그림7에서 나타내고 있듯이 Ti/Ba의 mol비의 증가에 따라 grain저항의 증가는 미소증가하나 입계저항의 증가는 상대적으로 크게 증가함을 알 수 있었다.[3,4]

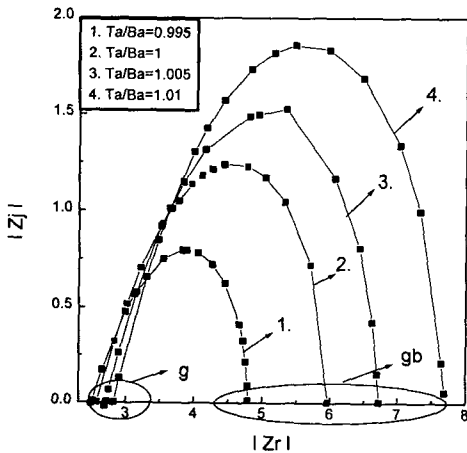


그림 6. Ti/Ba의 mol비에 따른 복소 임피던스 특성 (소결온도 1350°C)

Fig 6. A.C complex impedance characteristics as function of Ti/Ba mole ratio (sintering temp. 1350°C)

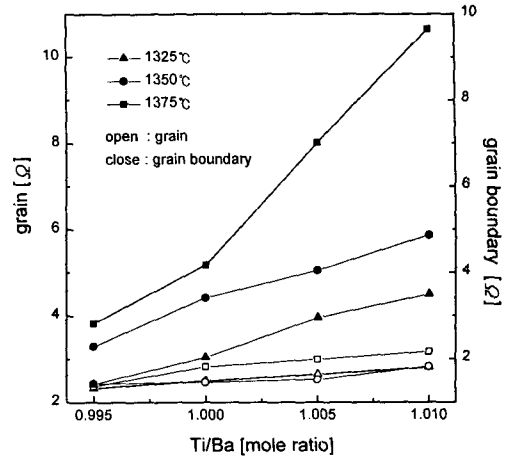


그림 7. 각 소결온도에서 Ti/Ba의 mol비에 따른 grain저항과 입계저항

Fig 7. Grain resistivity and grain-boundary resistivity as function of Ti/Ba mole ratio with various sintered temperature

## 4. 결론

본 연구에서는 미세구조를 개선 시키기위해 Ca를 첨가한 BaTiO<sub>3</sub>계 PTC 써미스터에서의 Ti의 변화량을 실험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ti/Ba의 mol비가 증가함에 따라 상온비저항이 증가하였으며 소결온도 1325°C에서1375°C의 증가에 따라서도 상온비저항이 증가함을 보였다.
2. PTC효과는 소결온도가 증가함에 따라 커졌으며, Ti/Ba의 mol비가 1.005일 때 가장 큰 효과를 나타내고 있다.
3. mol비와 소결온도 증가에 따른 상온에서의 비저항의 증가효과는 입계저항(grain-boundary)의 증가에 기인 된 것으로 생각된다.

## 참고문헌

- [1]. W. Heywang, H. Thomann, : Electronics Ceramics "Positive Temperature Coefficient"

Resistes" ELSEVIER APPLIED SCIENCE  
pp 29 ~ 47 (1991)

- [2]. 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 3407~15 (1990)
- [3]. S. K. Sundaram, "Complex-plane impedanc e analysis of PTC thermistor-intergranular capacitor transition" J. Phys. D; Appl. Phys. 23 pp 103 ~ 107 (1990)
- [4]. Toshishige Yamamoto and Satoshi Takao, "Complex Impedance Analysis of Nb -Doped (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> PTC (Positive Temperature Coefficient) Thermistors" Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 31 pp. 3120-3123 (1992)

본 연구는 정보통신부 및 삼양요업(유)의 산학  
연구공동기술개발 사업비 지원에 의해 수행 된  
것으로 이에 감사드립니다.