

Ca가 첨가된 BaTiO<sub>3</sub> 반도체 세라믹스에 있어서 첨가제 Mn과 Nb에 의한 PTC 써미스터 특성 연구

최경철, 이능현, 박성현, 김용혁, 추순남, 이덕철  
 경원대, 경원대, 경원대, 경원전문대, 경원전문대, 인하대

A study of PTC thermistor characteristics by dopant Mn&Nb for BaTiO<sub>3</sub> semiconducting ceramics with Ca addition

K.C.Choi, N.H.Lee, S.H.Park, Y.H.Kim, S.N.Chu, D.C.Lee  
 Kyungwon Univ. Kyungwon Univ. Kyungwon Univ. Kyungwon Coll. Kyungwon Coll. Inha Univ.

**Abstract** - 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>를 기본 조성으로 하여 PTC 써미스터를 제조하였으며 여기에 첨가제로서 Ca, Mn, Nb의 양을 순차적으로 변화시켜 미세구조 및 전기적 특성을 연구하였다. 또한 복소 임피던스 측정을 통해서 PTC 효과에 미치는 주 저항 성분에 대해서 고찰하였다. Ca 첨가 실험에서는 5[mol%] 첨가된 시편에서  $2.3 \times 10^7 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 의 높은 peak 비저항이 나왔으며 Mn과 Nb에서는 각각 0.1[mol%], 0.2[mol%]에서  $1.5 \times 10^8 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 와  $3.71 \times 10^9 [\Omega \cdot \text{cm}]$ 의 수치가 측정되었다. 또한 Nb 첨가 실험에서는 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 조밀해지는 현상을 보였다. PTC 효과에 미치는 주 저항 요소에 대해서 관찰한 복소 임피던스 측정에서는 결정립계 저항 성분이 주가 됨을 확인하였다.

= 0~15[mol%]까지 첨가한 후에 순차적으로 Mn과 Nb를 첨가하였다. 첨가량은 Mn은 0.06~0.1[mol%], Nb는 0.15~0.2[mol%]까지 변화시켰다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

2.1.1 시편제조

일반적인 고상 반응법으로 제조하였으며 순도 99.9% 이상의 원료를 사용하였다. 조성의 정확성을 기하기 위해서 극미량이 들어가는 MnCO<sub>3</sub>의 경우는 2차 Mixing 시 첨가하였다. 실험 순서는 그림 1과 같다.

1. 서 론

PTC 써미스터(Thermistor)은 저항온도계수가 상변이 점인 큐리(Curie) 온도에서부터 양의 값을 나타내는 소자로서 BaTiO<sub>3</sub>을 주로 사용하고 있다.<sup>(1-2)</sup> BaTiO<sub>3</sub>의 Ba 자리에 3가인 La, Y, Dy 또는 Ti 자리에 5가인 Nb, Ta, Nd 을 미량 첨가하여 공기 중에서 소성하여 제조한다.<sup>(3)</sup> 또한 SiO<sub>2</sub>, MnCO<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 첨가하여 특성을 개선하고 있다. TV 및 모니터의 degaussing 회로, 가정용 heater, 전류제한소자, 정온발열체 등 폭넓게 사용되고 있다.<sup>(4)</sup> 일반적으로 PTC 써미스터를 제조시에는 두가지 측면에서 제조 기술이 고려되어야 한다. 첫째는 안정화된 공정 조건에 관한 것으로 소결 온도에 대한 안정성 또는 소결로의 온도분포에 대한 균일성과 정확한 온도제어에 의한 재현성 및 양산성이다. 둘째는 원료의 제조 기술에 대한 것으로서 써미스터의 특성이 미량의 첨가물이나 조성변화에 크게 영향을 받기 때문에 원료 분말의 제조 기술이 매우 중요하다.<sup>(5)</sup> 또한 공업적으로 실용화하기 위해서는 전압 의존성이 작고, 상온 저항이 낮으며, 온도변화계수가 크며 재현성이 뛰어난 것을 요구하고 있다. 일반적으로 PTC 현상은 입계에서 생기는 Schottky 장벽 때문에 생기는 것으로 알려져 있다.<sup>(6)</sup> PTC 써미스터는 등가적으로 결정립(Grain) 저항, 결정립계(Grain boundary) 저항, 입계정전용량으로 나눌 수 있으며 이 값들은 온도에 따라 그 값이 달라져서 PTC 효과에 큰 영향을 끼치게 된다. 최근에 복소 임피던스 측정을 통해서 PTC 현상에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 결정립계 저항으로 나타났다.<sup>(7-8)</sup> 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>을 주 물질로서 여기에 Ca, Mn, Nb의 첨가량 변화에 따른 PTC의 특성변화를 연구하였다. 또한 복소 임피던스 측정을 통해서 온도별로 결정립과 결정립계 저항을 각각 측정하였다.<sup>(9)</sup> 이번 실험에 사용된 조성은 다음과 같다.

(0.95Ba - 0.05Sr - xCa)TiO<sub>3</sub> - 1.01TiO<sub>2</sub> - 0.01SiO<sub>2</sub> - 0.0005MnCO<sub>3</sub> - 0.0013Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 x

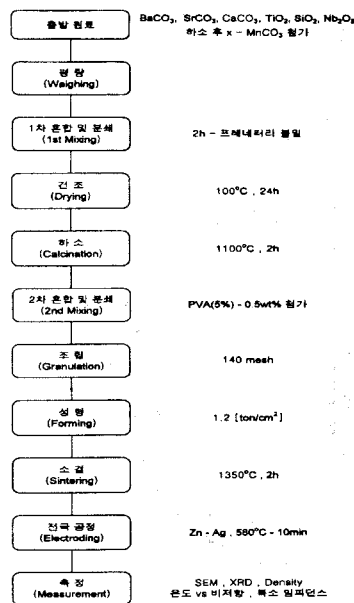


그림 1. 시편의 제조 공정도  
 Fig. 1. Process flow of Specimen

혼합 및 분쇄는 프래네터리 밀을 이용하여 수행했으며 건조 후에 1100°C에서 2h 동안 하소 하였다. 2차 Mixing 시에 바인더로 5%의 PVA를 0.5wt% 첨가하였다. 조립 과정을 거친 후 성형 몰드에서 성형하였다. 소결은 공기 중에서 행하였으며 1350°C에서 2h의 유지시간을 두고 수행하였다. 이때 승온속도는 300 [°C/h]였고 소결 후 700°C까지의 냉각속도는 100 [°C/h]였다. 소결과정을 거친 시편의 양면에 Zn-Ag 2중 전극을 도포 후 580°C에서 10분 동안 열처리 하였다.

### 2.1.2 측정

제조된 소결체의 물리적 특성을 보기 위해서 밀도, SEM, XRD를 수행했으며, 전기적인 특성을 보기 위해서 온도에 따른 저항의 변화 및 복소 임피던스 측정을 통한 결정립과 결정립계 저항을 각각 측정하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

### 2.1 Ca 첨가에 따른 PTC 특성

그림 2는 Ca 첨가에 따른 SEM 사진을 나타낸 것이다. 평균 결정립 크기는 첨가량이 0[mol%]인 경우에는 10.78( $\mu\text{m}$ )로 가장 작게 나왔으며, 5[mol%]인 경우에 18.33( $\mu\text{m}$ )로 가장 크게 나왔다.

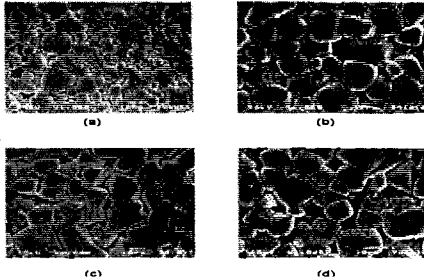


그림 2. Ca 첨가에 따른 SEM 사진  
Fig. 2. SEM photograph with Ca addition  
(a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 15[mol%]

그림 3은 Ca 첨가에 따른 온도에 대한 비저항 특성을 나타낸 그림이다. 0[mol%]을 제외하고는 첨가량 증가에 따라 peak 비저항 온도도 감소함을 볼 수 있다 (270( $^{\circ}\text{C}$ )~260( $^{\circ}\text{C}$ )).

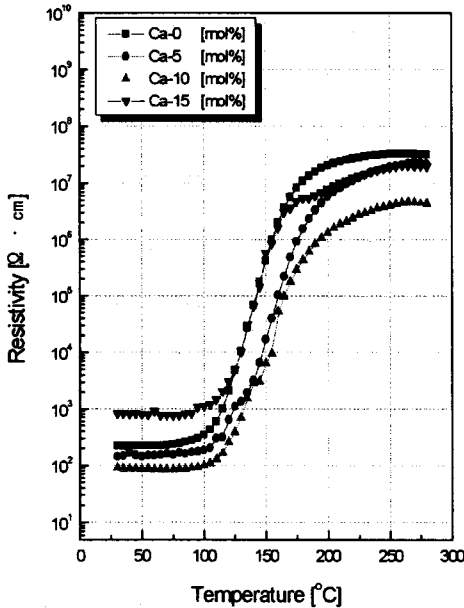


그림 3. Ca 첨가에 따른 온도 vs 비저항 특성  
Fig 3. Resistivity vs temperature characteristic s with Ca addition

### 2.2 Cooling rate 변화에 따른 PTC 특성

Cooling rate 변화가 비저항에 미치는 영향을 확인하기 위해서 Ca 첨가량 5[mol%]때의 소결 후 700( $^{\circ}\text{C}$ )까지 냉각 속도를 기존의 100( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )이외에 70~250( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )로 세분해서 실험하였다. 그림 3은 Cooling

rate 변화에 따른 온도에 대한 비저항 특성을 나타낸 그림이다. 냉각속도가 느린 70( $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ )의 경우 상온저항 및 peak 비저항이 커지는 현상을 볼 수 있는데 원인은 냉각속도가 느릴 경우 boundary layer의 결정립 내부로의 침투가 커져서 layer의 두께는 증가하게 된다. 이 결과로 barrier의 높이가 증가하여 도전율이 감소하여 저항이 높아지게 된다.<sup>(10)</sup>

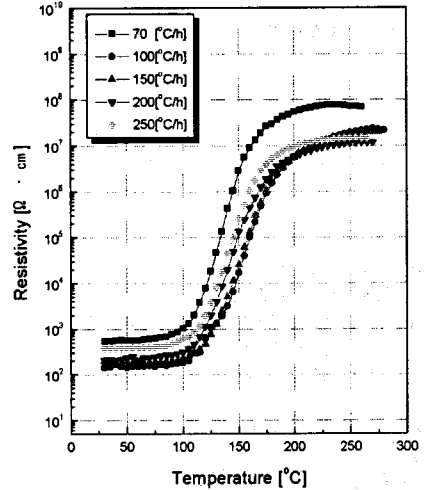


그림 3. Cooling rate에 따른 온도 vs 비저항 특성  
Fig. 3. Temperature - Resistivity characteristic s with cooling rate

### 2.3 Mn 첨가에 따른 PTC 특성

Ca 첨가량을 5[mol%]로 고정시킨 후 Mn의 첨가량을 변화시켰다. 그림 4는 Mn 첨가에 따른 온도에 대한 비저항 특성을 나타낸 것이다. Mn 첨가에 의한 효과로는 Mn이 입계에 편석하여 온도가 상승하면 Mn의 원자가 3가에서 2가로 변화하면서 doping에 의해 생성된 carrier인 전자가 입계에 포획되면서 큐리 온도 이상에서 비저항이 급격한 변화를 초래한다고 알려져 있다. Mn의 첨가량이 증가할수록 peak 비저항은 증가했으며 0.1[mol%]시에는  $1.5 \times 10^8$  ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )로 가장 크게 나왔다.<sup>(11)</sup>

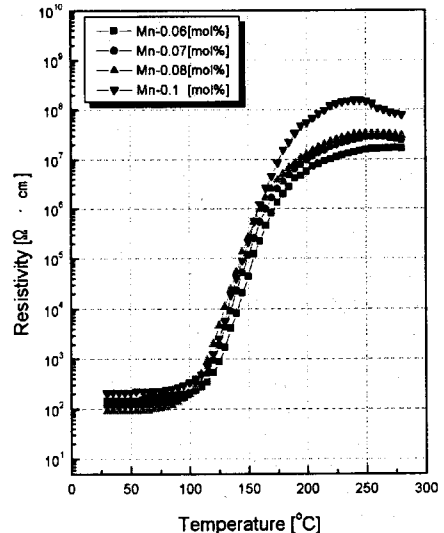


그림 4. Mn 첨가에 따른 온도 vs 비저항 특성  
Fig. 4. Resistivity vs temperature characteristic s with Mn addition

그림 5는 Mn 첨가량 0.1[mol%]시에 복소 임피던스 측정을 통한 온도에 따른 결정립과 결정립계 저항을 각각 구한 것이다. 그림 4와 대응하여 큐리점 이상에서 PTC 특성에는 결정립계 저항이 지배적으로 나타났다.

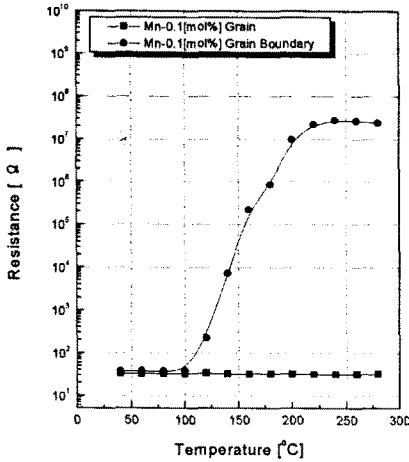


그림 5. Mn-0.1[mol%]시에 결정립과 결정립계 저항  
Fig. 5. Grain & GB resistance with Mn-0.1

#### 2.4 Nb 첨가에 따른 PTC 특성

Ca - 5[mol%], Mn - 0.1[mol%]로 고정한 후 Nb의 첨가량을 변화시켰다. 그림 6은 Nb 첨가량 변화에 따른 SEM 사진이다. 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 균일하고 조밀해지는 경향을 보였다. 평균 결정립 크기도 18.78~5.33[ $\mu\text{m}$ ]로 감소하였다.

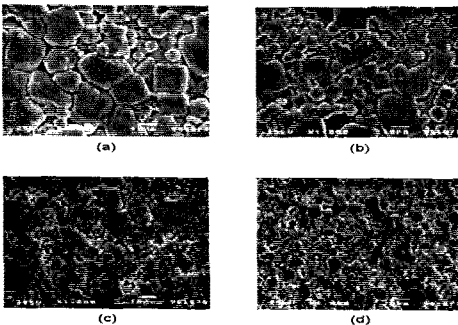


그림 6. Nb 첨가에 따른 SEM 사진  
Fig. 6. SEM photograph with Ca addition  
(a) 0.15 (b) 0.16 (c) 0.18 (d) 0.2[mol%]

그림 7은 Nb 첨가에 따른 온도 vs 비저항 특성을 나타낸 것이다. 첨가량이 증가함에 따라 상온 비저항 및 peak 비저항 모두 증가하였다.

그림 8은 Nb 첨가량 변화에 따른 상온 비저항과 온도계수를 나타낸 것이다. 온도계수는 0.2[mol%]시에 23.44[%/°C]로 가장 크게 나왔다.

그림 9는 Nb 첨가량 변화에 따른 온도에 따른 결정립계 저항을 나타낸 것이다. Mn 첨가 실험과 마찬가지로 큐리 온도 이상에서의 PTC 특성에는 결정립계 저항이 지배적임이 나타났다.

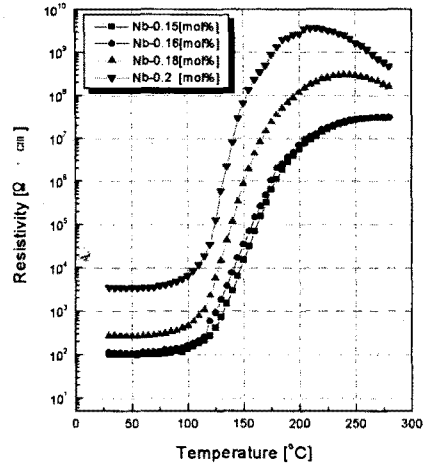


그림 7. Nb 첨가에 따른 온도 vs 비저항 특성  
Fig. 7. Resistivity vs temperature characteristic s with Nb addition

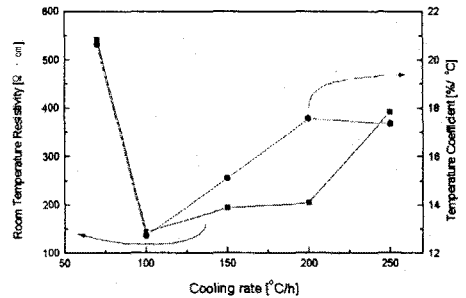


그림 8. Nb 첨가에 따른 상온 비저항 및 온도계수  
Fig. 8. Room temperature resistivity & Temperature coefficient with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

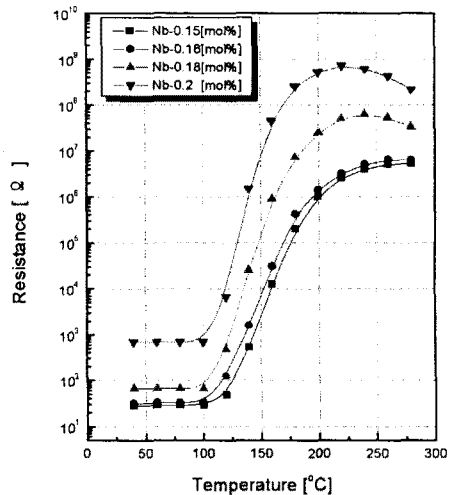


그림 9. Nb 첨가에 따른 온도 vs 결정립계 저항  
Fig. 9. Temperature vs GB resistance with Nb addition

### 2.3 결론

본 논문에서는 (0.95Ba 0.05Sr xCa)TiO<sub>3</sub> - 1.01TiO<sub>2</sub> - 0.01SiO<sub>2</sub> - 0.0005MnCO<sub>3</sub> -

[참 고 문 헌]

0.0013Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 Ca, Mn, Nb의 첨가물의 양을 순차적으로 변화시키면서 PTC 써미스터의 물리적 특성 및 전기적 특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ca 첨가 실험에서는 Ca-5[mol%] 첨가된 시편의 경우에 144(Ω·cm)의 낮은 상온 비저항과 2.3×10<sup>9</sup>(Ω·cm)의 높은 peak 비저항이 측정되었다.
2. Cooling rate 변화 실험에서는 기존의 100(°C/h)보다 느리게 냉각할 경우 상온 비저항이 커지는 경향을 보였다. 또한 70(°C/h) 경우에는 상온 비저항 및 peak 비저항이 모두 증가하였다.
3. Mn 첨가 실험에서는 0.07[mol%] 이상에서부터 밀도가 증가하였으며 이는 결정립의 크기가 커지면서 상대적으로 입계의 면적 감소로 이러한 현상이 보인 것으로 사료된다. 또한 온도 - 비저항 특성에서는 Ca 첨가 실험에서의 최고 비저항(3.26×10<sup>9</sup>)보다 1 order 증가한 1.5×10<sup>8</sup> 정도의 peak 비저항이 관찰되었다.
4. Nb 첨가 실험에서는
  - i) Nb의 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 균일하고 조밀해지는 경향을 보였으며, 이는 Nb가 소성 중에 입계에 석출되어 결정립의 성장을 억제함으로써 일어난 것으로 사료된다.
  - ii) 온도 - 비저항 특성에서는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 상온 및 peak 비저항이 모두 증가하였으며 0.2[mol%] 첨가된 시편의 경우 3.71×10<sup>9</sup>(Ω·cm)의 높은 peak 비저항이 나왔으며, 이는 Mn 첨가 실험에서보다 1 order 증가한 것이다.
  - iii) 온도계수의 경우는 대체로 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 높아지는 경향을 보였다.
5. 큐리 온도 이상에서의 PTC 특성에 미치는 주 저항 성분을 관찰하고자 한 복소 임피던스 측정법을 이용한 결정립과 결정립계 저항 측정결과 결정립계 저항이 지배적으로 나타났다.

- [1] W. Heywang, "Solid state Electron", 3, 51, (1961)
- [2] B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science, pp. 29, (1991)
- [3] R.D. Roseman, J. Kim and R.C. Buchanan, "PTC behavior in Yttria doped BaTiO<sub>3</sub> as related to Grain Boundary Structure", IEEE, pp. 185
- [4] K. Dodtert, "Application of Self-heated PTC-thermistor to flow and Quantity of Heat Measurements", Sensor and Actuators, Vol.3, pp.159, (1982)
- [5] 이용현 외 4명, "PTC 써미스터 소자의 개발(II)", 센서기술 연구소, (1993)
- [6] W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanate", J. Mat. Sci., pp. 1214, (1971)
- [7] D. Y. Wang, K. Umeya, "Electrical Properties of PTCR Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., No. 73, pp. 669, (1990)
- [8] T.Y. Tseng, S.H. Wang, "ac Electrical Properties of High-Curie-Point Barium-Lead Titanate PTCR Ceramics", E. Sci. Pub., Vol.9, No.4, pp.164, (1990)
- [9] T. Yamamoto, S. Takaao, "Complex Impedance Analysis of Nd-Doped (Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>)TiO<sub>3</sub> PTC Thermistors", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, pp. 3120, (1992)
- [10] W.H. Kang, B.I. Oh, "Effect of Additives on the PTCR Characteristics of La<sup>3+</sup> Doped (Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Ceramics", J. Kor. Cera. Soc., Vol. 25, No. 1, pp. 42, (1986)
- [11] J. Illingworth, H.M. Al-Allak, "The influence of Mn on the grain-boundary potential barrier characteristics of donor-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics", J. Appl. Phys., Vol. 67, No. 4, pp. 2088, (1990)