

# BaTiO<sub>3</sub> 계 PTC 서미스터의 특성에 관한 연구

박정철<sup>1</sup>, 추순남<sup>2</sup>, 이능현<sup>3</sup>, 소대화<sup>4</sup>  
경원전문대학<sup>1</sup>, 경원대학교<sup>2</sup>, 명지대학교<sup>3</sup>

## A Study on the Characteristics of the BaTiO<sub>3</sub> PTC Thermistor

Park Jung-Cheul<sup>1</sup>, Chu Soon-Nam<sup>2</sup>, Lee Neung-Heon<sup>3</sup>, Soh Dea-Wha<sup>4</sup>  
KyungWon College<sup>1</sup>, Kyungwon university, Myongji University<sup>4</sup>

### Abstract

This dissertation is about the development of BaTiO<sub>3</sub>-type PTC(Positive Temperature Coefficient) thermistor by composition method. PTC samples were fabricated after setting the experimental composition equation as (Ba<sub>0.95-x</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> - 0.01TiO<sub>2</sub> - 0.01SiO<sub>2</sub> - aMnCO<sub>3</sub> - 0.2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and their testing results were analyzed. a PTC thermistor, having the characteristics of relatively low resistance at room temperature and c and a good temperature coefficient, has been developed.

**Key Words** : PTC, high peak resistance,

### 제 1 장 서 론

1940년대에 BaTiO<sub>3</sub>의 강유전특성이 최초로 발견된 이후 1950년대에 BaTiO<sub>3</sub>에 미량의 희토류계 원소를 첨가하여 원자가 제어형의 BaTiO<sub>3</sub> 반도체화가 이루어졌다.<sup>[1][2][3]</sup> 온도변화에 따른 저항특성이 정(+온도)계수를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹스를 특히 PTC서미스터라 하며 정방정계-입방정계구조의 상변이 점인 큐리 온도 이상으로 온도가 증가하면 저항이 급격히 증가하는 현상을 보인다.<sup>[4][5][6]</sup> 이러한 정저항 온도특성과 더불어 자체 발열현상이 수반되는 PTC서미스터는 무접점 스위치, 전자·전기기의 과열방지, 정온 발열체, 온도보상용, 모터의 기동장치, 전류제한소자, 컬러 TV의 Degaussing 소자 등 다양한 분야에 이용되고 있다.<sup>[7][8]</sup> 이들 소자들은 각종 제어 장치가 없이 반영구적으로 사용이 가능하며, 적은 비용으로 제조할 수 있는 장점이 있다.<sup>[9]</sup>

일반적으로 PTC 서미스터를 제조하기 위해서는 두 가지 측면에서 제조 기술이 고려되어야 한다. 첫째는 안정화된 공정 조건에 관한 것으로서 예를

들어 소결 온도에 대한 안정성 또는 소결로의 온도 분포에 대한 균일성과 정확한 온도제어에 의한 재현성 및 양산성이다. 둘째는 원료의 제조 기술에 대한 것으로 PTC의 특성은 미량의 첨가물이나 조성변화에 민감하기 때문에 원료 분말의 제조 기술이 매우 중요하다.<sup>[10]</sup>

본 연구에서는 우선 상온과 고온에서의 온도 특성이 좋은 BaTiO<sub>3</sub>계 PTC 세라믹스의 개발을 목표로 Ca, Mn 등 첨가물과 공정 조건에 따른 최적특성에 대해 연구하였다. 이들 연구결과를 바탕으로 전자 부품의 소형화 추세에 부응할 수 있는 표면실장형(SMD, Surface Mounted Device) PTC 서미스터의 적층화 기술 개발 및 실용화 가능성을 기대 할 수 있다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시편 제조

본 실험에서 조성성비는 다음과 같다.

(Ba<sub>0.95-x</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.01TiO<sub>2</sub>-0.01SiO<sub>2</sub>-aMnCO<sub>3</sub>-0.2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 여기서 x = 0~15mol%, a = 0.06 ~

0.10mol%까지 변화시켰다. 주어진 조성에 따라 전자저울을 이용하여 각 시료를  $10^{-4}$ g까지 평량하였다. 분말의 혼합 및 분쇄는 프레네터리 볼밀(planetary ball mill)장치를 이용하였으며 분산매로 3차 증류수를 사용하였다. 1차 혼합 및 분쇄 작업 후 100℃에서 24시간 건조하였으며 지르코니아 도가니에 넣고 1100℃에서 2시간 하소하였다. 하소가 끝난 시료에  $MnCO_3$ 를 추가로 첨가한 후 2차 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 2차 혼합 및 분쇄시에  $MnCO_3$ 를 첨가하는 이유는 이 물질이 극미량 들어가기 때문에 조성의 정확성을 기하기 위해서다. 2차 혼합 및 분쇄시 성형 조제로서 바인더인 PVA(5%)를 0.5 wt% 첨가하였다. 혼합 과정을 거친 시료를 건조한 후에 입자의 크기를 작고 균일하게 하여 소결시의 구동력을 크게 하기 위해서 140 mesh의 망체(sieving)를 사용하였다. 시편의 성형을 위해 원통형 몰드를 사용하여  $1.2 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형한 후 전기로에서 소결하였다. 소결시 시편을 YSZ (Yttria stabilized Zirconia) 세터 위에 올려놓고 실시하였으며 성형 조제인 PVA를 제거하기 위해서 600℃에서 2시간 열처리하여 완전 제거하였다. 소결 온도는 1350℃로서 2시간을 유지하여 시행하였으며 승온 속도는 300 ℃/h였고 소결 온도에서 700℃까지는 100 ℃/h의 속도로 냉각하였다.

소결이 끝난 시편의 전기적인 특성을 측정하기 위해서 시편 양면에 저항성 접촉 전극인 Zn-Ag을 이종으로 도포 후에 580℃에서 10분 동안 열처리하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Ca 첨가에 따른 PTC특성

조성식  $(Ba_{0.95-x}Sr_{0.05}Ca_x)TiO_3-0.01TiO_2-0.01SiO_2-0.06MnCO_3-0.2Nb_2O_5$ 에서 Ca의 첨가량을 0, 5, 10, 15mol%까지 변화시키면서 실험을 하였으며 그림 1에 Ca 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조 사진(SEM)을 나타내었다. 선형간섭방법으로 측정된 평균 결정립의 크기(Mean grain size)는 첨가량이 0mol%인 경우에는  $10.78\mu m$ 로 가장 작게 나왔으며 Ca를 첨가할 경우 결정립의 크기는 커지는 경향을 보였으며 5mol%인 경우에  $18.33\mu m$ 로 가장 크게 나왔다.

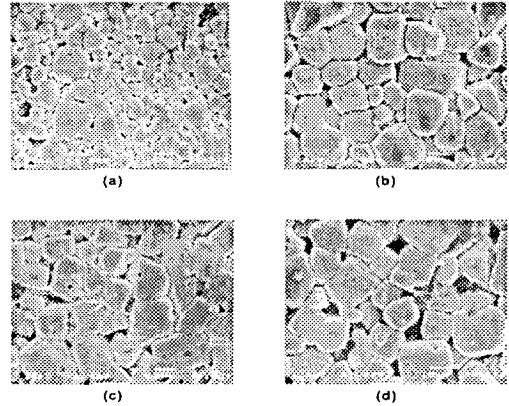


Fig. 1 Microstructure with the content of Ca addition (a) 0 (b) 5 (c) 10 (d) 15mol%

그림 2는 Ca 첨가량 변화에 따른 온도에 대한 비저항 특성을 나타낸 것이다. 순수한  $BaTiO_3$ 의 큐리 온도( $T_c$ )는 120℃ 근방인데, Sr의 첨가로 인하여서 100℃ 부근으로 내려갔다.<sup>[11]</sup> 측정은 30℃ ~ 280℃ 사이에서 5℃ 간격으로 행하였으며, 그림에서와 같이 큐리 온도(100℃) 이하에서는 비저항의 변화가 거의 없는 직선적인 구간이 나타났으며 큐리 온도에서부터 비저항은 비선형적인 증가 현상을 보이기 시작했다. 0mol%을 제외하고는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 peak 비저항 온도도 점점 감소함을 볼 수 있다(270 ~ 260℃). 그림 3은 Ca 첨가량 변화에 따른 상온 비저항과 온도계수를 나타낸 그림이다. 상온 비저항은 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하여 10mol% 시에  $89\Omega \cdot cm$ 로 가장 작게 나타났으나 15mol% 첨가시에는  $811\Omega \cdot cm$ 로 다시 증가하였다. 온도계수는 0mol% 시에 17%/℃ 였으나 첨가량의 증가에 따라 다소 감소하다가 15mol% 때에 16%/℃로 크게 증가하였다.

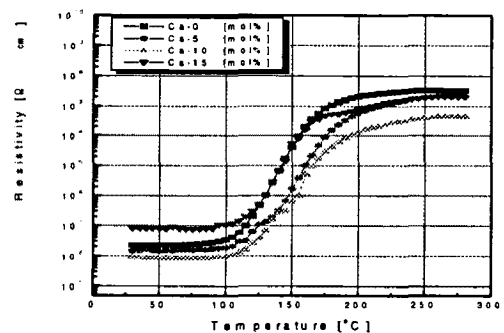


Fig. 2 Temperature - Resistivity characteristics with the content of Ca addition

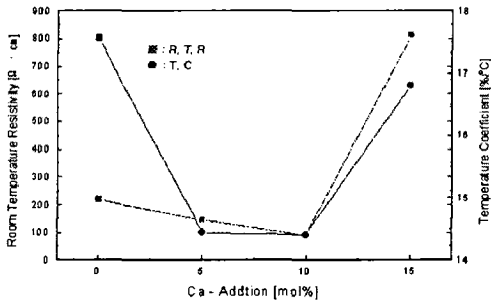


Fig. 3 Room temperature resistivity & Temperature coefficient characteristics with the content of Ca addition

그림 4는 Ca 첨가량이 5mol%때 복소 임피던스 측정법을 이용하여 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary) 저항을 각각 측정된 결과이다. 그림 3과 대응하여 큐리점 이상에서 결정립계 저항이 지배적으로 나타내고 있다. 그림 5는 Ca 첨가량에 따른 결정립계 저항을 나타내고 있다. 역시 큐리온도 이상에서 결정립계저항이 급격하게 증가하여 그림 2와 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

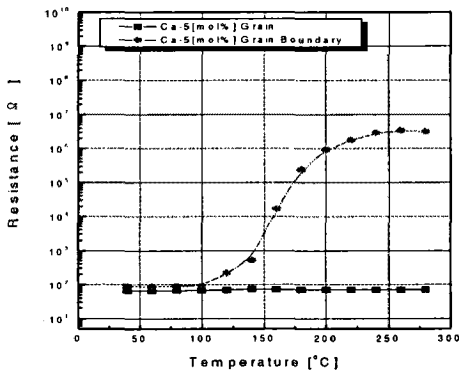


Fig. 4 Grain and G · B resistance with Ca-5mol%

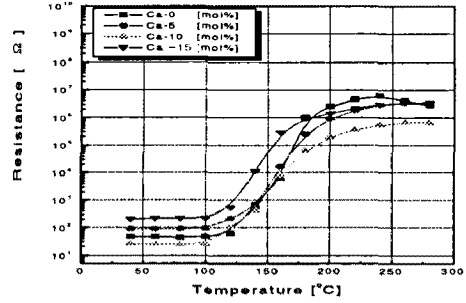


Fig. 5 Grain boundary resistance with the content of Ca addition

### 3.2 Mn 첨가에 따른 PTC 특성

(Ba<sub>0.95-x</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.01TiO<sub>2</sub>-0.01SiO<sub>2</sub>-0.06MnCO<sub>3</sub>-0.2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서 Ca 첨가량을 5mol%로 고정 한 후 Mn의 첨가량을 0.06, 0.07, 0.08, 0.1mol% 변화에 따른 PTC 특성을 고찰하였다. Ca-5mol%로 고정한 이유는 온도에 따른 비저항 측정 실험에서 가장 낮은 상온 비저항이 측정되었기 때문이다.

그림 6에 Mn 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조 사진을 나타내었으며 평균 결정립 크기는 첨가

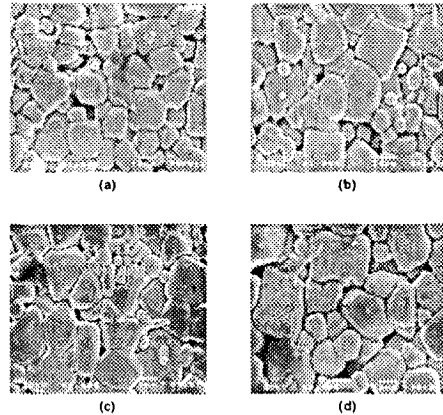


Fig. 6 Microstructure with the content of Mn addition (a) 0.06 (b) 0.07 (c) 0.08 (d) 0.1mol%

량이 0.07mol%인 경우에 15μm로 가장 작게 나왔으며 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 커지는 경향을 보였다.

Mn의 첨가량이 0.07mol%인 경우 5.042g/cm<sup>3</sup>로 가장 작게 나왔으며 첨가량이 증가할수록 밀도가 커지는 현상을 보였다. 이러한 현상은 Mn의 첨가량이 0.07mol% 이상에서는 결정립의 크기가 커지면

서 상대적으로 입계의 면적 감소로 밀도가 커지는 것으로 사료된다.

그림 7은 Mn의 첨가량 변화에 따른 온도에 대한 비저항 변화를 나타낸 것이다. Mn 첨가에 따른 영향으로는 Mn이 입계에 편석하여 온도가 상승하면 천이원소계열인 Mn의 원자가 불안정한 상태인 3가에서 2가로 변화하고 doping에 의해 생성된 carrier인 전자가 입계에서 포획되면서 큐리 온도 이상에서 비저항이 급격한 변화를 초래한다고 알려져 있다.<sup>[12]</sup>

이 경우 Ca 첨가 실험에서보다 상온 비저항이 증가했는데 Mn의 첨가량이 증가할수록 peak 비저항도 증가하는 경향을 보였으며 Mn을 0.1mol% 첨가시  $1.5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 크게 나왔다. 이 경우는 Ca 첨가 실험에서의 최고 peak 비저항( $3.26 \times 10^7$ )보다 1 order 증가한 결과를 보이고 있다. 그림 8은 Mn의 첨가량 변화에 따른 상온 비저항과 온도계수를 나타내었다. 상온 비저항은 0.08mol%까지는 감소하다가 0.1mol%시에 다시 커지는 현상을 보였으며 온도계수 역시 0.1mol% 첨가시 최대값을 보이고 있다.

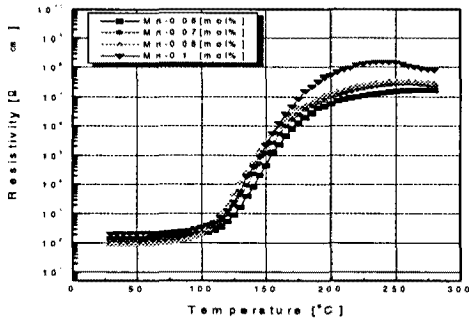


Fig. 8 Temperature - Resistivity characteristics with the content of Mn addition

그림 10은 Mn의 첨가량이 0.08mol%때의 결정립과 결정립계 저항을 나타냈으며 11에 Mn의 첨가량 변화에 따른 결정립계 저항을 나타내었다.

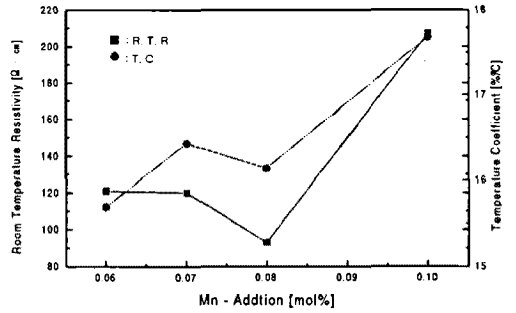


Fig. 9 Room temperature resistivity and Temperature coefficient with the content of Mn addition

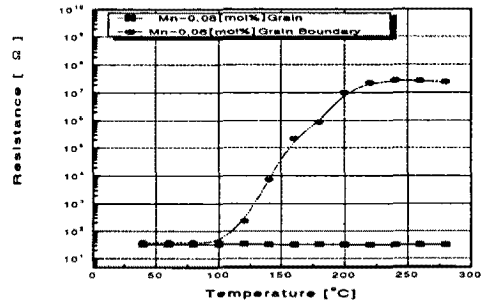


Fig. 13 Grain and Grain boundary resistance with Mn-0.08mol%

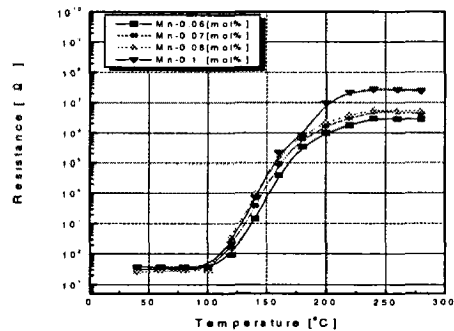


Fig.14 Grain boundary resistance with the content of Mn addition

#### 4. 결론

BaTiO<sub>3</sub> 계 PTC 서미스터의 조성개발을 위해  
(Ba<sub>0.95-x</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.01TiO<sub>2</sub>-0.01SiO<sub>2</sub>-αMnCO<sub>3</sub>-

0.2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성식으로 실험 및 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. Ca 첨가시 상온저항과 peak저항이 대체로 감소하고 있으며 Ca - 5mol% 첨가시 비교적 낮은 상온저항과 높은 peak 저항이 관측되었다.

2. Mn 첨가시 상온저항과 peak저항이 대체로 완만한 감소를 보이고 있으며 Mn - 0.08mol% 첨가시 보다 낮은 상온저항과 높은 peak저항이 관측되었다.

이 결과를 기초하여 적층형 PTC 시편 제작에 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Positive Temperature Coefficient of Resistance Devices", J. Phys. D., No. 12, pp. 1645, (1987)

[10] 이용현 외 4명, "PTC 서미스터 소자의 개발 (II)", 센서기술 연구소, (1993)

[11] 이경희 역, "세라믹 유전체 공학", 대광 출판사, pp. 42, (1994)

## 5. 참 고 문 헌

[1] P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A.Klassens, "Semiconductive Materials", German Pat. No. 929, pp. 350, June 23 (1955)

[2] Y. Matsuo, M. Fujimura, "Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> with Additions of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>", Ceramic Bulletin, No. 3, pp. 292, June 5 (1968)

[3] B.H. Kim, J.W. Moon, "Development of PTCR compositions for automobile", J. Kor. Ass. Cry. Growth, No. 1, pp. 151, (1998)

[4] W. Heywang, "Solid state Electron", 3, 51, (1961)

[5] B.C.H. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science", pp. 29, (1991)

[6] H.J. Kwon, J.S. Lee, "The Electrical Characteristics of the Grain Boundary in a BaTiO<sub>3</sub> PTC Thermistor", 센서 학회지, No. 1, pp. 67, (1992)

[7] K. Dodtert, "Application of Self-heated PTC-thermistor to flow and Quantity of Heat Measurements", Sensor and Actuators, Vol. 3, pp. 159, (1982-1983)

[8] J.H. Lee, S.H. Cho, "The role of grain boundary modifier in BaTiO<sub>3</sub> system for PTCR device", Kor. J. mat. Res., No. 5, pp. 553, (1993)

[9] Al-Allak H. M., Russell G. J. and Woods J., "Effect of Annealing on the Characteristics of