

# Ca 첨가가 PTCR 써미스터의 전기적 특성에 미치는 영향

논문  
11-2-7

## The Effects of Ca Addition on Electrical Properties of PTCR Thermistor

김병수\*, 김종택\*, 김철수\*\*, 김용혁\*\*\*, 이덕출\*

(Byung-Su Kim, Jong-Taek Kim, Chul-Soo Kim, Yong-Huck Kim, Duck-chool Lee)

### Abstract

In this paper, to develop PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistance) thermistor with high withstanding voltage, Ca were added to the compositions of  $(Ba_{0.9165-x}Sr_{0.08-x}Ca_xY_{0.0035})TiO_3 + MnO_2$  0.02wt% +  $SiO_2$  0.5wt%. the effects of Ca additions were researched according the increasing of Ca from 0[mol%] to 20[mol%], and the electrical properties were investigated.

As increasing Ca additions from 0[mol%] to 20[mol%], the grain size of the specimens was reduced from 11.1[ $\mu m$ ] to 6.15[ $\mu m$ ], and also the sintered density was reduced from 5.43[g/cm<sup>3</sup>] to 5.05[g/cm<sup>3</sup>]. and their the breakdown voltages were increased from 163[V/mm] to 232[V/mm].

It is shown that the breakdown voltage was increased with amount of Ca additions.

**Key Words(중요용어)** : PTCR thermistor(정온도계수 써미스터), Ca additions(칼슘 첨가), Breakdown voltage (파괴 전압)

### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>을 기본 조성으로 하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistance) 써미스터는 정방정계(tetragonal)-입방정계(cubic)구조의 상변이점인 Curie 온도이상에서 저항이 상온에 비해 10<sup>4</sup>~10<sup>8</sup>배 이상 증가하는 산화물 반도체 세라믹이다. 이렇게 급격한 저항 증가현상과 자체 발열현상과 같은 특성을 이용하여 PTCR 써미스터는 무접점 스위치, 전자(전기)기기의 과열방지, 정온 발열체, 모터의 기동장치, 전류 제한소자 및 다가우싱(degaussing)소자 등 다양한 분야에 응용되고 있다. PTCR 현상을 처음 이론적으로 정립한 Heywang<sup>1,2)</sup>은 저항의 급격한 증가현상은 입계의 쇼트키(Schottky) 장벽에 의해 형성되는 것으로서, 소결시 입계에서 형성된 표

면상태(surface state)가 전자를 트랩하기 때문에 입계 부근에 전하 공핍층이 형성되고 전위장벽이 생기게 되는 것으로 보고하고 있다. 또한 분석장비를 통해 해석을 시도한 Nozaki등<sup>3,4)</sup>은 복소 임피던스를 측정하여 입계의 저항을 분석하였으며, PTCR 써미스터의 이상저항 증가현상은 입계의 효과에 의한 것으로 보고하고 있다. 최근 PTCR 써미스터의 특성 향상에 대한 연구분야 중 내전압의 증대, 상온에서의 비저항 감소, 및 PTC효과의 증가 등에 많은 관심과 연구가 진행 되어지고 있으며 Yamamoto등<sup>5)</sup>은 높은 전압에서의 안정성이 요구되는 회로 보호용 소자개발을 위해 Ca 첨가에 따른 파괴전압과 미세구조 변화를 관찰하였으며, Tashiro등<sup>6)</sup>은 상온에서의 비저항 감소를 위해서 PTCR 특성의 조성 의존성, 특히 Ca 첨가량, Mn 치환량 등에 대한 구체적인 연구의 필요성을 주장하고 있다. 회로 보호용 PTCR 써미스터의 경우 상온에서의 비저항 감소, 소형화 및 내전압 강화를 위한 조성 개발이 필요한 시점이며, 특히 이상 전압에서의 내부회로 보호를 위한 내전압 강화 특성이 요구됨에 따라 Ca를 첨가하여 내전압 특성을 향상시키려는 시도가 다각적으로 이루어지고 있는

\* : 인하대학교 전기공학과 신소재연구소  
(인천시 남구 용현동 253, Fax:032-863-5822  
E-mail: g9611084@inhavision.inha.ac.kr)

\*\* : 전자부품종합연구소

\*\*\* : 경원전문대 전기과

1997년 10월 8일 접수, 1998년 1월 6일 심사완료

실정이며, 저저항의 PTCR 센서에서는 32[V]의 내전압을 보고하고 있다<sup>5)</sup>.

따라서 본 연구에서는 내부회로 보호 소자의 내전압 특성이 향상된 재료의 개발을 목적으로 실험을 수행하였으며, PTCR 특성을 잘 발휘하고 있는 Ti/Ba=1.005에서의 (Ba-Sr-Ca-Y)TiO<sub>3</sub>계+(Mn,Si)를 기본조성으로 하여 Ca 첨가량의 변화에 따른 소결체의 미세조직 변화, 소결밀도, 결정구조, 온도에 따른 PTCR 특성변화, 복소 임피던스 및 파괴전압 특성에 대하여 분석함으로써 보다 향상된 내전압 특성을 갖는 PTCR 써미스터의 제작이 가능함을 확인하였다<sup>7)</sup>.

## 2. 실험

시편은 BaTiO<sub>3</sub> 순도 99.5% 이상을 기본으로 하여 (Ba<sub>0.9165-x</sub>-Sr<sub>0.08</sub>-Ca<sub>x</sub>-Y<sub>0.0035</sub>)TiO<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub>0.02 [wt%]+SiO<sub>2</sub>0.5[wt%]인 조성식으로 Ca 첨가량을 0[mol%]에서 20[mol%]까지 5[mol%]씩 증가시키면서 PTCR 써미스터를 제작하였다. PTCR 써미스터의 제조공정도는 그림 1에 나타내었으며, 증류수를 분산매로 하여 3시간 볼밀링(Fritsh사, Planetary ball mill)을 행하였다. 성형시 압력은 600[kg/cm<sup>2</sup>]로 하였으며, 직경 12[mm], 두께 1.5[mm]로 성형하였다. 소결을 위한 열처리 과정은 승온속도 300[°C/hr]로 1350[°C]까지 승온시키고, 1350[°C]에서는 온도를 일정하게 한 후 1시간 동안 유지시켰다. 또한 1350[°C]에서 800[°C]까지 냉각속도를 200, 100, 50[°C/hr]로 변화시켜 제조하였다.

시료의 미세구조와 결정구조 분석을 위하여 주사전자현미경(SEM, Leica/Cambridge Stereoscan 360)과 X선 회절분석기(X-Ray Diffraction, Mac Science M18XHF)를 사용하였으며 항온조에 시편을 고정시켜 온도 25[°C]에서 300[°C]까지 5[°C]간격으로 승온시키면서 저항을 측정하였다. PTCR 써미스터를 형성하고 있는 결정립(grain)과 입계(grain boundary)의 저항특성을 분석하기 위해서 복소 임피던스(Impedance/Gain-Phase Analyzer, HP 4194A)를 사용하였으며, 측정온도는 상온 25[°C]이고 측정 주파수 대역은 100[Hz]~20[MHz]이었다.

소결밀도는 KS L 3114 규정에 명시된 건조중량(W<sub>0</sub>), 함수중량(W<sub>1</sub>), 및 수증중량(W<sub>2</sub>)을 측정하여 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{소결밀도} = \frac{W_0}{W_1 - W_2}$$

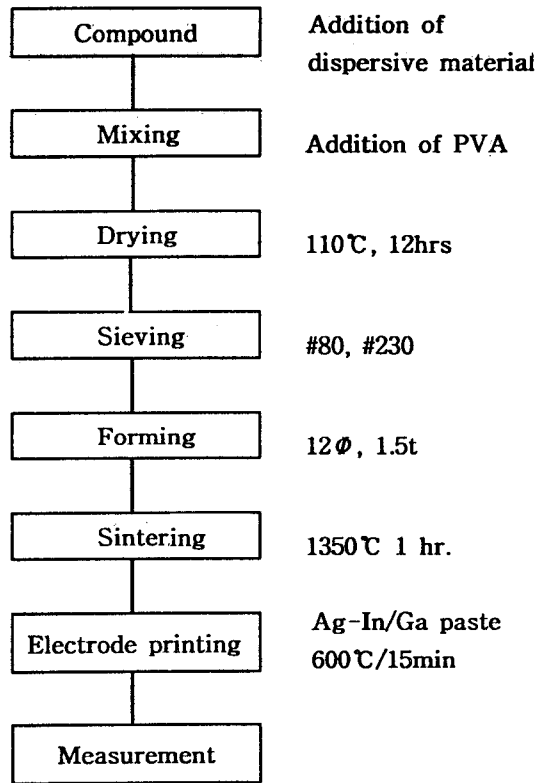


그림 1. 시편의 제조공정도

Fig. 1. Process flow of specimen.

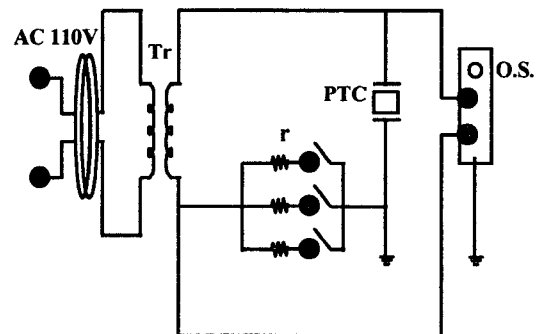


그림 2. 파괴전압 측정 실험회로

Fig. 2. Experimental circuit of breakdown voltage measurement.

시편의 파괴전압은 Akagami등<sup>8)</sup>이 실험한 파괴전압 측정장치 방법을 이용하여 측정하였으며 실험 회로도는 그림 2에 나타내었다. 파괴전압은 AC전압으

로서 150[V]까지 50[V/s] 속도로 승압시키고 다음은 1[V/s]간격으로 승압시켜 파괴되는 점을 파괴전압으로 하였으며, 각시편의 PTCR 써미스터는 상온에서의 저항을 약 30[Ω]로 맞추어서 파괴전압을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1 시편의 미세구조 및 소결밀도

소결이 완료된 시편을 주사 전자현미경으로 분석한 결과를 그림 3에 나타내었다. Ca 첨가량이 많아질수록 결정립이 작아지는 것을 알 수 있으며 결정

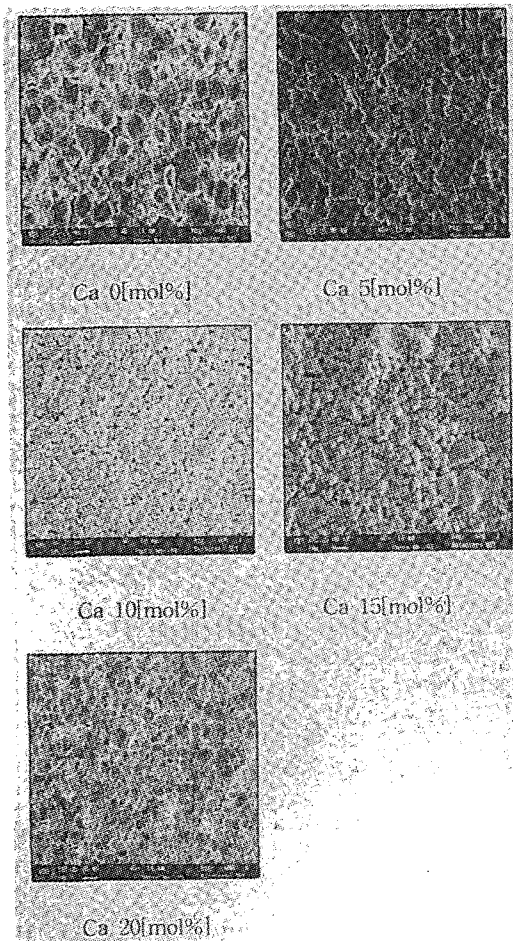


그림 3. Ca 첨가량에 따른 시편의 미세구조 (냉각비 200[°C/hr])

Fig. 3. Microstructure of specimen according to cooling rate of 200[°C/hr].

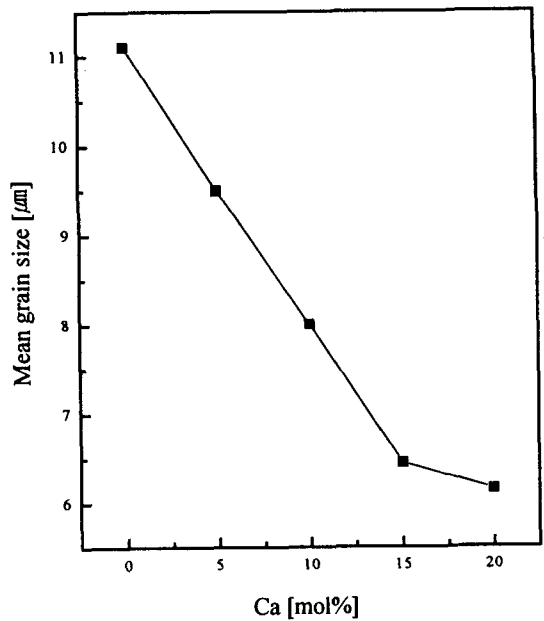


그림 4. Ca 첨가에 따른 평균 결정립경

Fig. 4. Mean grain size with Ca additions.

립의 평균크기는 그림 4에 나타내었다. Ca 첨가량에 따라 평균 결정립 크기는 0[mol%]에서 11.1[μm], 20[mol%]에서는 6.15[μm]로 첨가량이 증가하면서 평균 결정립 크기가 감소하는 경향을 보였으며 Ca첨가가 각각 5, 15[mol%]인 경우에는 결정립 크기가 불 균일한 것으로 나타났으며, 이것은 Ca 성분의 불 균일 분포에 기인한 것으로 생각된다. 반면에 Ca 첨가량이 20[mol%]의 경우는 결정립이 비교적 균일하게 분포되고 있어서 Ca의 첨가가 입자미세화 및 입자균일화에 영향을 미치는 것이 확인되었다.

시편의 색깔은 Ca 첨가량이 변화함에 따라 옅은 푸른회색에서 짙은 푸른회색으로 변화하였으며, 반면 Ca가 20[mol%]로 첨가된 경우에는 황회색으로 변화했다. 이것은 Ca 첨가가 20[mol%]에서는 Ca의 고용한계 부근으로서 황회색으로 나타나는 것으로 생각된다. Osamu saburi의 Ca가 첨가된 (Ba,Ca,Sr) TiO<sub>3</sub> 시스템의 삼각도에서는 Ca의 고용한계가 20 ~ 25[mol%] 부근임을 보여주고 있다<sup>9)</sup>.

소결밀도의 경우 Ca 0[mol%]에서는 5.43[g/cm<sup>3</sup>], 20[mol%]에서는 5.05[g/cm<sup>3</sup>]로 첨가량이 증가 할수록 감소하는 경향을 그림 5에 나타내었다. 이러한 현상은 Ca 첨가량이 증가하면서 결정립이 작아지고, 입계의 면적이 증가하여 상대적으로 소결도가 낮은 입계에 의해 소결밀도가 떨어지는 것으로 생각된다.

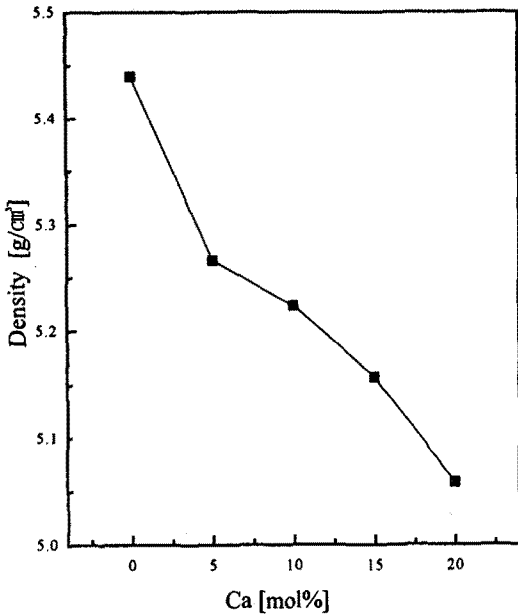


그림 5. Ca 첨가에 따른 소결밀도  
Fig. 5. Sintered density with Ca additions.

### 3-2. X선 회절분석

그림 6에 Ca 첨가량 증가에 따른 시료의 X선 회

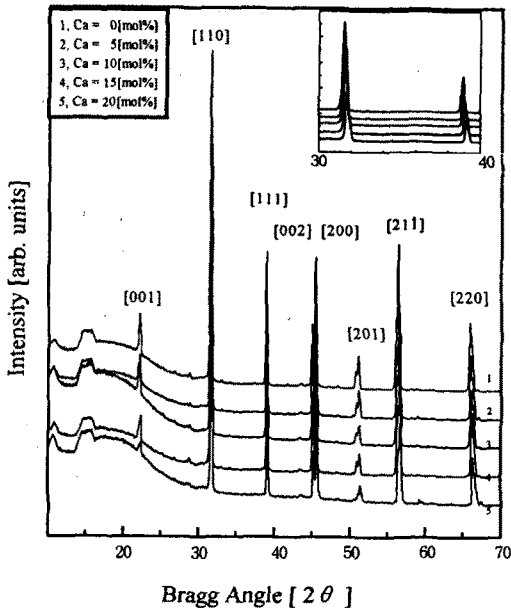


그림 6. Ca 첨가에 따른 X선 회절패턴  
Fig. 6. XRD patterns with Ca additions.

절분석 결과를 나타내었다. X축의 Bragg 각도가 증가하면서 나오는 회절 피크들은 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조에 근사하며, Ca의 첨가량의 증가에 따라 피크가 오른쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이는 원자반경이 2.18[Å]인 Ba자리에 원자반경이 1.97[Å] Ca가 치환되어 격자상수가 점차적으로 감소함으로써 회절 피크들이 전체적으로 오른쪽으로 이동되는 것으로 판단된다.

### 3-3 전기적 특성

그림 7은 시간에 대한 냉각 온도인 냉각비가 200 [°C/hr]인 경우로서, Ca 첨가의 증가에 따라 제조된 시편의 온도에 대한 비저항 특성으로 나타낸 것이다. 온도는 20[°C]에서 300[°C]까지 5[°C]씩 간격으로 비저항을 측정하였는데, Tc점 이하에서는 저항의 차가 미약하게 나타나는 직선적인 구간이 형성되고, Tc점인 100[°C]부터는 전형적인 PTC 특징인 비정상적인 비저항 증가 현상을 나타내었다. Ca 첨가가 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 Tc가 100[°C]부근에서 관측되며 Ca 첨가가 20[mol%]는 약 95[°C]부근에서 관측되었다.

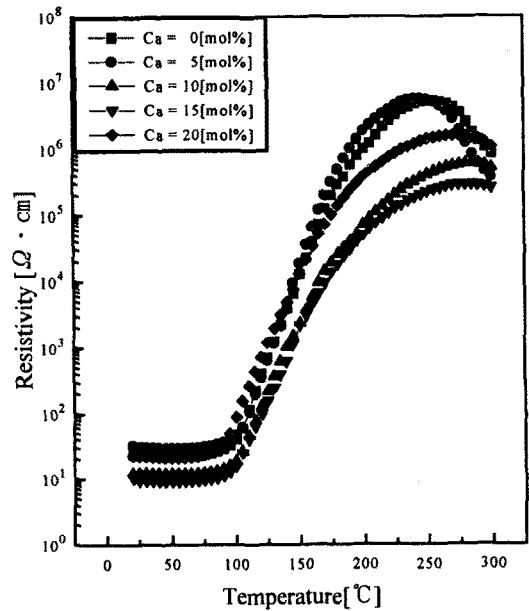


그림 7. 온도에 따른 비저항의 변화  
Fig. 7. Resistivity characteristics with temperature according to cooling rate of 200[°C/hr]

그림 8은 냉각비가 200[°C/hr]로서 Ca 첨가의 증가에 따라 상온에서의 비저항과 PTC효과에 대해서 조사한 것이다. 상온에서의 비저항은 Ca 5[mol%]의 32[Ω · cm]를 제외하고는 23[Ω · cm]에서 10[Ω · cm]까지 점차적으로 감소하다가 Ca 첨가가 20[mol%]인 점에서는 다시 23[Ω · cm]으로 증가하는 현상을 나타내었다. 이것은 시편의 색깔과 비교하여 점차적으로 반도체화가 잘되는 현상으로 보여지며 황회색이 보이는 Ca 첨가량이 20[mol%]에는 다시 저항이 증가하고 있었다. PTC효과 [ $\rho_{max}/\rho_{min}$ ]는 Ca 0[mol%]에서 15[mol%]까지는 약  $25 \times 10^4$ 에서  $4.7 \times 10^4$ 까지 줄어드는 경향을 보여주고 있으며 Ca 첨가량이 20[mol%]에서는  $8 \times 10^4$  정도로 다시 증가하고 있다. 이는 상온에서의 비저항과 유사한 경향으로서 Ca 첨가량의 증가에 따라 감소하다가 Ca 첨가량이 20[mol%]에서는 다시 증가하는 현상을 나타낸다.

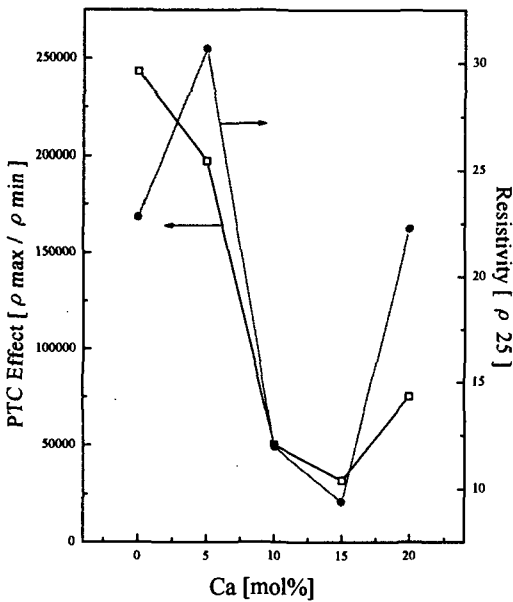


그림 8. Ca 첨가에 따른 PTC효과와 상온 비저항  
 Fig. 8. PTC effect and room temperature resistivity with Ca additions.

그림 9는 미세구조에서 가장 치밀한 구조를 나타내는 Ca 첨가량이 20[mol%]때의 냉각비의 변화에 따른 온도-비저항 특성곡선을 나타내었다. 냉각비가 200[°C/hr], 100[°C/hr], 50[°C/hr]로 변화함에 따라 상온 비저항은 20[Ω · cm], 88[Ω · cm], 620[Ω · cm]으로

증가하고 있으며, PTC효과도  $7.5 \times 10^4$ ,  $1.2 \times 10^6$ ,  $6.4 \times 10^6$ 으로 증가하였다. 냉각비가 늦어짐에 따라 Tc 점 이상에서의 저항의 증가가 급격하게 상승하는 것으로 나타내었고, 비저항의 최고점에 도달하는 온도는 냉각비가 200[°C/hr], 100[°C/hr], 50[°C/hr]인 경우에는 각각 270[°C], 250[°C], 180[°C]을 나타내었다.

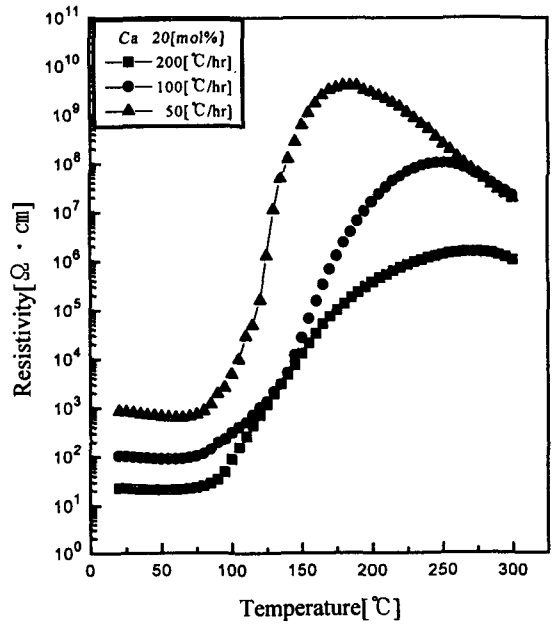


그림 9. 온도에 따른 PTCR의 비저항의 변화  
 Fig. 9. Three different PTCR of resistivity characteristics with temperature.

냉각비 변화에 따른 저항증가 현상을 관찰하고자 복소 임피던스를 측정하였으며, Ca 20[mol%]가 첨가된 시료들을 각각 200[°C/hr], 100[°C/hr], 50[°C/hr]의 냉각비로 소결시킨 PTCR 써미스터의 주파수의 변화에 따른 복소 임피던스(Complex Impedance) 궤적을 그림 10에 나타내었다. 측정결과, 냉각비가 늦어짐에 따라서 저항이 증가하는 것은 주파수에 의존하는 저항의 증가현상으로 해석할 수 있었다. 결정립 저항과 입계저항의 증가 회로에 의해 주파수의 의존성이 미약한 결정립 저항과 주파수의 변화에 민감한 결정립계의 저항으로 구분하여 냉각시간에 대한 저항값으로서 그림 11에 나타내었다<sup>3)</sup>. 이것은 입계가 가지고 있는 potential barrier층의 저항증가에 기인한 것으로서 입계를 직접측정한 Sumino<sup>12)</sup>, Nemoto 등<sup>13)</sup>에 의해서도 조사된 내용이다<sup>10,11)</sup>.

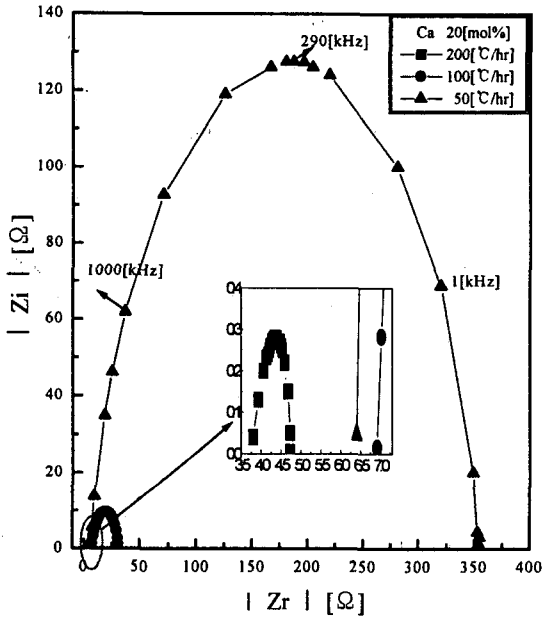


그림 10. Ca 20[mol%]의 복소 임피던스  
Fig. 10. Complex-plane impedance at Ca 20[mol%]

Ca 첨가량과 파괴전압과의 관계를 그림 12에 나타내었다. Ca 첨가량이 증가함에 따라 파괴전압은 직선적으로 상승하고 있으며, 그림 4의 결정립 평균크기와 비교하여 볼 때 결정립의 크기와 파괴전압은 반비례적인 경향을 나타내고 있다. 따라서 평균 결정립의 크기와 결정립의 균일성은 파괴전압의 증가를 위해 고려되어야 할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Ca를 0[mol%]에서 20[mol%]까지 첨가한  $(\text{Ba}_{0.9165-x}\text{Sr}_{0.08-x}\text{Ca}_x\text{Y}_{0.0035})\text{TiO}_3 + \text{MnO}_2$  0.02wt% +  $\text{SiO}_2$  0.5wt%계 PTCR 써미스터의 시편을 제작하여 미세구조, 소결밀도, 결정구조, 온도-비저항특성, 상온 비저항, PTC 효과, 복소 임피던스 및 내전압 등의 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Ca 첨가량이 0[mol%]에서 20[mol%]까지 증가함에 따라 평균 결정립 크기는 약  $11.1[\mu\text{m}]$ 에서  $6.15[\mu\text{m}]$ 까지 줄어들었고 비교적 균일한 미세구조를 얻었으며 따라서 Ca 첨가 효과는 결정립의 미세화 및 균일화에 중요한 영향을 주는 것이 확인되었다.

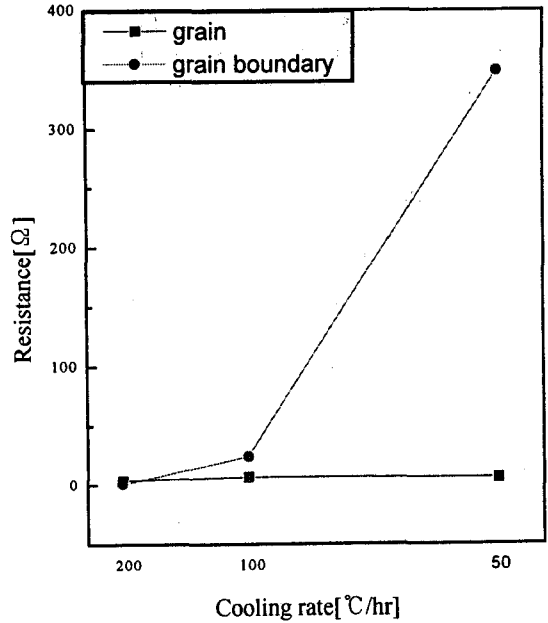


그림 11. 냉각비에 따른 결정립 저항 및 결정립계 저항  
Fig. 11. Grain resistance and grain boundary resistance with cooling rate.

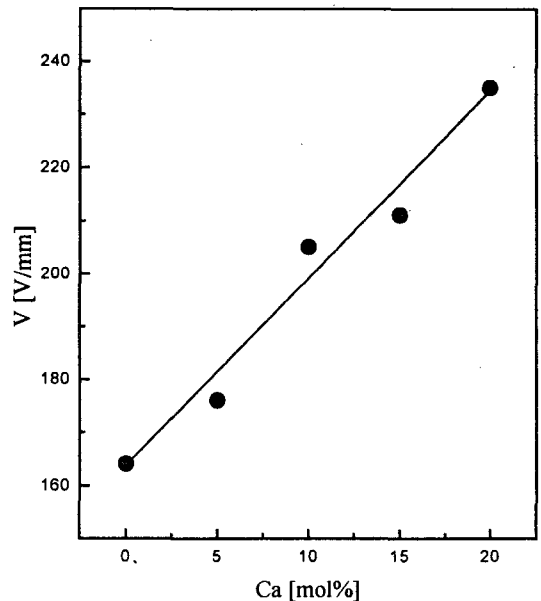


그림 12. Ca 첨가량에 따른 파괴전압  
Fig. 12. Breakdown voltage with Ca additions.

2. Ca 첨가량의 증가에 따른 회절 피크들이 전체적으로 오른쪽으로 이동되는 것이 관찰되었는데 이는 X선 회절분석기에서 이온반경이 Ba보다 작은 Ca이 치환되어 격자상수가 점차적으로 감소하는 것으로 판단된다.
3. Ca 0 ~ 15[mol%]로 증가함에 따라 상온 비저항이 23[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]에서 10[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ]까지, PTC효과도 약  $2.5 \times 10^5 \sim 4.7 \times 10^4$ 까지 감소하는 경향을 보였으며, Ca20[mol%]에서는 상온비저항 및 PTC효과가 각각 23[ $\Omega \cdot \text{cm}$ ] 및  $8 \times 10^4$ 정도로 증가하는 경향을 나타내었다.
4. 복소 임피던스 측정으로 냉각비가 빨라짐에 따라 비저항의 증가현상은 potential barrier의 증가에 기인한 것으로 확인되었다.
5. Ca 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 미세화 되어 파괴전압이 235[V/mm]까지 증가 하였으며, 비정상적인 결정립 성장이 없는 균일한 결정립 조성에서 보다 높은 파괴전압 특성을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Heywang "Resistivity anomaly in doped barium titanate", J. Am. Ceram., Soc., Vol. 47, No. 10, pp484~491, 1964.
2. W. Heywang "Semiconducting barium titanate", J. Mater. Sci. 6 pp.1214~1226, 1971.
3. K. Nozaki "BaTiO<sub>3</sub>-based positive temperature coefficient of resistivity ceramics with low resistivities prepared by the oxalate method", J. Mater. Sci. 30 pp 3395~3400, 1995.
4. M. A. A. Issa "Electrical properties of polycrystalline PTCR barium titanate" J. Mater. Sci. 27 pp 3685~3692, 1992.
5. 山本利重, "低抵抗 PTC 세미스타의開發", 住友金屬 Vol. 45-2. pp63~72, 1993.
6. 田代新二郎외 2인, "還元再酸化焼성한 (Ba,Ca) TiO<sub>3</sub> 半導體セラミックス의 PTC 特性", J. Ceram. Soc. Jpn., 102, pp284~289, 1994.
7. 이덕출외 5인, "BaTiO<sub>3</sub>계의 PTC 특성에 미치는 TiO<sub>2</sub> 첨가량의 영향", 한국전기전자재료학회, 추계학술, pp.44~48, 1996.
8. 赤上陽出男외 3인, "PTC 세라미ックス의半導體의簡易測定法, 靜電氣學會誌", 13, 6, pp. 509~516, 1989.
9. Osamu saburi, "Semiconducting bodies in the family of barium titanates", J. Am. Ceram., Soc., Vol. 44, No. 2, pp54~63, 1961.
10. Chang-Jung Kim "Impedance analyses of cooling-rate effects on the depletion layer of PTCR materials", J. Mat. Sci., Vol 28. pp.5765~5769, 1993.
11. H. M. Al-Allak, "The effect of annealing on the characteristics of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Positive temperature coefficient of resistance devices", J. Phys. D. Appl. Phys. 20 pp.1645~1651, 1987.
12. H. Sumino, "Direct Measurement of the PTC effect of a single grain boundary", J. Ceram. Soc. Vol. 100. pp.97~100, 1992.
13. H. Nemoto, "Direct examination of PTC action of single grain boundaries in semiconducting BaTiO<sub>3</sub> ceramics", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 63, pp398~401, 1980.