

**Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가제가 PTCR의 전기적 특성에 미치는 영향**

최경철, 이능현, 박성현, 김용혁, 추순남, 이덕출  
 경원대, 경원대, 경원대, 경원전문대, 경원전문대, 인हा대

**Effect of additives on the PTCR Electrical Properties with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 기본조성으로 하는 반도체 세라믹스인 PTC 씨미스터에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을 미량 첨가하여 미세구조 및 PTCR의 전기적 특성에 대해서 연구하였다. 또한 복소 임피던스 측정을 통하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 grain, grain boundary 저항변화에 대해서도 고찰하였다.

(Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub>-0.01SiO<sub>2</sub>-0.001MnCO<sub>3</sub>를 기본조성으로 하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량을 0.15~0.2mol%까지 변화시켰으며 소결조건은 소결온도 1350℃, 2h 유지하였으며 냉각속도는 100℃/h로 하였다. 첨가된 Nb의 양이 증가할수록 grain의 크기는 점차로 작아졌으며 상온저항과 peak 저항이 함께 증가하였다. 0.15mol% 첨가된 시편의 경우 상온저항은 19[Ω]이었으며 peak 저항은 5×10<sup>6</sup>[Ω]정도가 되었다.

**1. 서 론**

1940년대에 BaTiO<sub>3</sub>의 강유전성이 최초로 발견된 이후 1950년대에 BaTiO<sub>3</sub>에 미량의 희토류계 원소를 첨가하여 원자가 제어형 BaTiO<sub>3</sub>의 반도체화가 이루어졌으며 1960년대에 비로소 실용화가 이루어졌다.<sup>[1-3]</sup> 이것을 PTC(Positive Temperature Coefficient) 저항체라 하며 정방정계(Tetragonal) - 입방정계(Cubic) 구조의 상변이점인 큐리점(Curie point) 이상으로 온도가 증가하면 저항이 급격히 증가하는 현상을 보인다.<sup>[4-5]</sup> 이러한 정저항 온도특성을 갖는 PTC 씨미스터는 무접점 스위치, 전자전기기기의 과열방지, 정온 발열체, 온도보상용, 모터의 기동소자, 전류제한소자, 컬러 TV의 Degaussing 소자 등 다양한 분야에 이용되고 있다.<sup>[6]</sup>

이와같은 PTC 현상을 이론적으로 처음 정립한 사람은 Heywang 으로서 그는 저항의 급격한 증가현상은 입계에 생기는 Schottky 장벽에 의한 것으로서 소성시 결정립내에 형성되는 산소공공이 공정이 진행됨에 따라 확산속도의 차이 때문에 입계로 이동하게 되고 이로인해 표면준위가 생성되어 전자를 포획하기 때문에 입계 부근에 전하공핍층이 생기게 되어 전위장벽이 형성되는 것으로서 설명하고 있다.<sup>[7-8]</sup> 또한 현재 상용 제품에 사용되고 있는 전극으로는 Ni paste, Al/Ag 이중 증착막, In 또는 Zn-containing Ag paste 등이 있다.<sup>[9]</sup> 현재 상용화되고 있는 PTC 씨미스터의 요구조건으로는 전압의 존성이 낮아야 하며, 상온저항이 낮고 PTC effects( $\rho_{max}/\rho_{min}$ )와 저항-온도변화계수가 크며 재현성이 뛰어난 것이 요구되고 있다.<sup>[10]</sup> 본 연구에서는 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>로서 BaTiO<sub>3</sub>를 제조하고 큐리점(Curie point)을 낮추기 위해 미량의 SrCO<sub>3</sub>을 첨가했으며 소결조제로서 SiO<sub>2</sub>을 사용하였다. PTCR 효과를 증대시키기 위해서 MnCO<sub>3</sub>을 첨가한 조성에서 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조 및 결정구조 변화와 전기적인 특성을 주사전자현미경과 X-선 회절분석 및 온도에 따른 비저항의 변화와 복소 임피던스 측정을 통해서 조사하였다.

**2. 본 론**

**2.1 실험 방법**

**2.1.1 시편제조**

시편제조를 위해서 순도 99.9% 이상의 원료를 사용했으며 본 실험에서 제조된 시편의 조성은 다음과 같다. (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub> - 0.01SiO<sub>2</sub> - 0.001MnCO<sub>3</sub> - x Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 이며 여기서 x = 0.15, 0.16, 0.18, 0.2 mol% 까지 첨가하였다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우 미량이 첨가되기 때문에 조성식 보정을 위해서 하소 후에 첨가하였다. 실험과정은 그림 1과 같다.

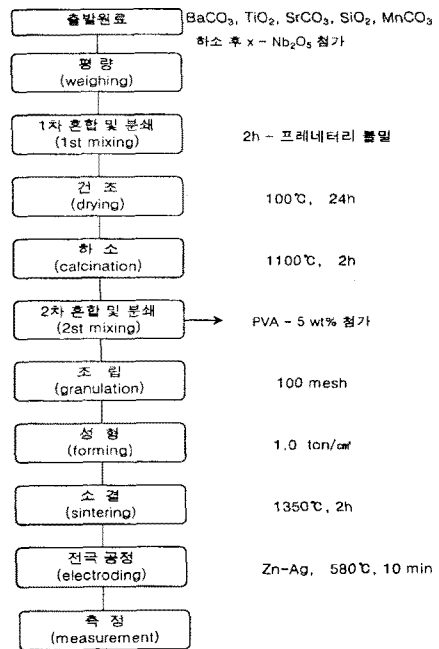


그림 1. 시편의 제조 공정도  
 Fig 1. Process flow of Specimen

평량 후에 지르코니아 볼통을 사용하여 프레네터리 볼밀 (Planetary ball mill)장치를 이용하여 2시간 동안 혼합 및 분쇄를 하였으며 건조 후에 1100℃에서 2시간 동안 하소하였다. 2차 혼합 및 분쇄 때 바인더로 5%의 PVA를 0.5 wt% 첨가하였으며 건조과정을 거쳐 100mesh 체를 사용하여 조립을 한 후 원통형 몰드에서 성형하였다. 소결은 공기중에서 행하였으며 1350 [℃]에서 2h의 유지시간을 두고 수행하였다. 이때 승온 속도는 300℃/h였고 소결 후 700℃까지는 100℃/h의 속도로 냉각하였으며 이후에는 노냉하였다.

### 2.1.2 전극처리

시편의 전기적인 특성을 측정하기 위해서 소결체의 양면에 Zn-Ag 2중 전극을 도포 후 580°C에서 10분 동안 열처리하였다.

### 2.2 측정

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따라 소결된 시편의 물리적 특성을 알아보기 위해서 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 시편의 미세구조 특성을 보았으며 X-선 회절(XRD) 분석을 통하여 결정구조를 확인하였다. 또한 소결체의 전기적인 특성을 보기 위해서 온도에 따른 시편의 저항을 30°C ~ 280°C 사이에서 측정하였으며 복소 임피던스 측정법을 사용하여 결정립과 결정립계 저항을 각각 측정하였다. 이때 LF Impedance Analyzer(HP 4192A)을 이용하여 5Hz~13MHz 범위에서 측정하였다.

### 2.3 결과 및 고찰

#### 2.3.1 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 에 따른 미세구조 및 결정구조 분석

그림 2는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따른 PTC 씨미스터의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가할수록 결정립(grain)의 크기는 작아지며 조밀해짐을 볼 수 있다. 평균 결정립의 크기의 경우는 SEM에 나타난 사진으로부터 구할 수 있으며 평균 결정립 크기는  $d=1.5/n$ 으로 구해진다. 이때 d는 평균 결정립 크기이며 n은 시편의 연마면과 교차하는 임의의 직선의 단위 길이당 결정립계에 의해서 잘리는 횟수이다.<sup>[6]</sup> 첨가량이 증가할수록 평균 결정립의 크기는 26.6[ $\mu$ m]~7.55[ $\mu$ m]로 감소하였다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 균일하고 조밀해지는 이유는 Nb가 소성중에 입계로 석출되어 결정립의 성장을 억제함으로써 일어난 것으로 추정된다.

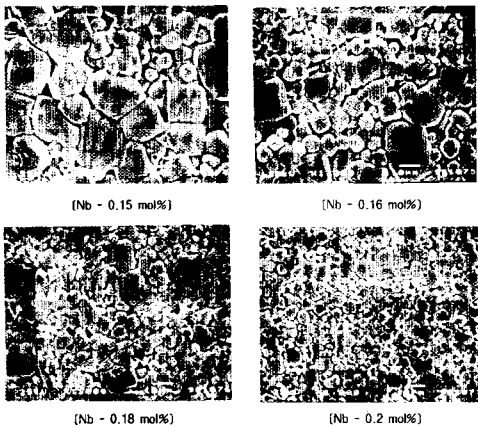


그림 2. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 주사전자현미경 사진  
Fig 2. SEM photograph with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

그림 3은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 X-선 회절분석을 한 것이다. X-선 회절형태에서 각각의 peak의 위치는 결정면간의 간격을 정해주며 peak의 폭은 결정의 크기 및 격자의 변형에 대한 정보가 담겨져 있다.<sup>[11]</sup> 동그라미를 보면 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가와 관계없이 페로브스카이트(perovskite)구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조에 별다른 변화가 없음을 알 수 있다.

#### 2.3.2 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 에 따른 전기적인 특성분석

그림 4는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따른 비저항-온도 특성 변화를 나타낸 것이다. 순수한 BaTiO<sub>3</sub>의 큐리점은 120[°C]근방이지만<sup>[7]</sup> Sr의 첨가효과로 인하여 큐리점을 100[°C]근방으로 낮출 수

있었다. 큐리점 이하에서의 비저항의 변화는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 상관없이 거의 변화가 없으며 큐리점을 지나면서 급격한 저항증가현상을 보이는 PTCR 현상을 보이고 있다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가할수록 상온비저항 및 저항증가폭이 증가하였으며 상온저항은 Nb가 0.15 [mol%] 첨가된 시편의 경우 가장 낮았으며 19[ $\Omega$ ]정도가 되었다. 가장 높은 저항증가폭을 나타낸 시편은 Nb 첨가량이 0.2 [mol%]인 것으로 peak 저항이  $7 \times 10^8$ [ $\Omega$ ] 정도가 되었다. 그림 4.에서 특이한 사항은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라서 특성곡선이 위로 올라감을 볼 수 있다. 이는 Nb가 소성중에 결정립계에 물리면서 결정립의 크기를 제어하여 결정립계의 전위장벽의 높이가 증가하여 상온저항 및 peak 저항이 모두 증가한 것으로 사료된다.

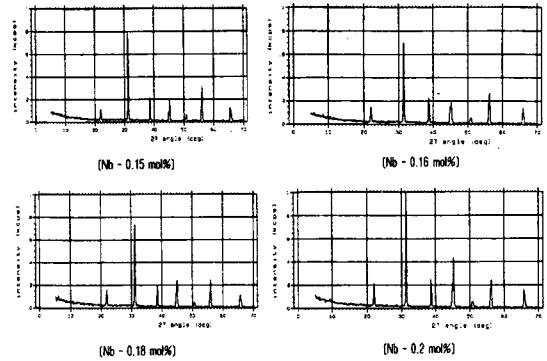


그림 3. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 X-선 회절분석  
Fig 3. XRD pattern with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

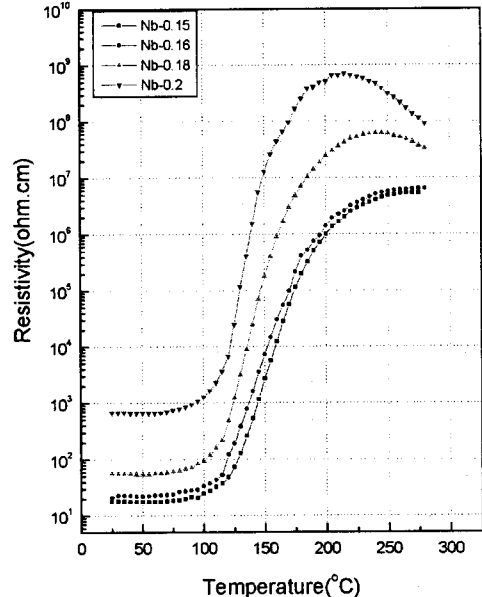


그림 4. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 비저항-온도 특성곡선  
Fig 4. Resistivity-temperature characteristic curve with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

그림 5는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 상온저항 및 온도변화계수를 나타낸 그림이다. Nb 첨가량이 증가할수록 상온저항, 온도변화계수 모두 증가하였으며 Nb 첨가량이 0.2 [mol%]시에 상온저항 및 온도계수가 가장 높았으며 이때 온도계수는 다음식<sup>[10]</sup>으로 구하였다.

$$\alpha = \frac{2.303 \text{Log}(R_2/R_1) \times 100}{T_2 - T_1} (\%/^{\circ}\text{C})$$

여기서  $\alpha$  : 온도계수(%/°C)  
 $T_1$  : 125°C,  $T_2$  : 150°C  
 $R_1$  &  $R_2$  :  $T_1$  &  $T_2$  에서의 각각의 저항치

$T_1$  과  $T_2$ 는 비저항-온도 곡선에서 선형적으로 올라가는 부분을 선택하였다.

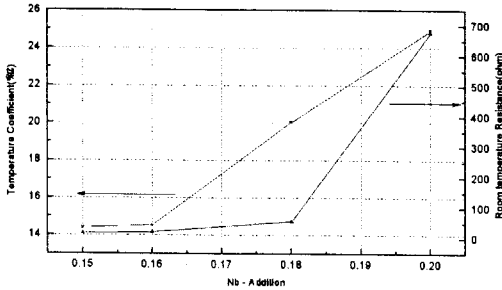


그림 5. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 상온저항 및 온도계수  
 Fig.5. Room temperature resistance & Temperature coefficient with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

그림 6은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 결정립과 결정립계의 저항을 구하기 위해 복소 임피던스 측정법을 이용하여 상온에서 측정한 결과이다.<sup>[12-13]</sup> 사용된 측정장비는 HP4192A Impedance Analyzer로서 측정주파수 대역은 5Hz~13MHz 범위에서 측정하였다.

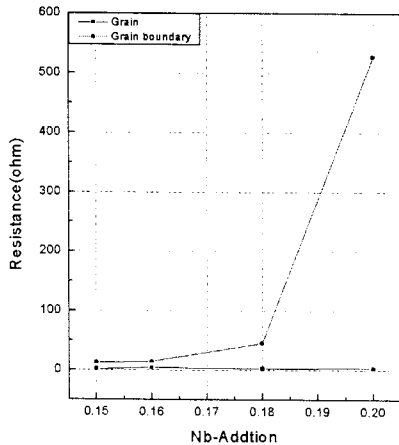


그림 6. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 결정립 및 결정립계 저항  
 Fig.6 Grain & Grain boundary resistance with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition

그림에서와 같이 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 관계없이 결정립의 저항은 변화가 없지만 결정립계의 저항은 큰 변화가 있음을 보이고 있다. 그림 4의 비저항-온도 특성곡선과 비교해볼 때 결정립의 저항보다는 결정립계의 저항이 PTCR 특성에 더 지배적인 영향을 미침을 볼 수 있다. 이는 온도에 따른 복소 임피던스 측정을 통하여 결정립과 결정립계 저항을 각각 측정한 T.Y.Tseng 과 S.H.Wang 실험결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.<sup>[13]</sup>

### 3. 결 론

본 연구에서는 (Ba<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ca<sub>0.05</sub>)TiO<sub>3</sub> - 0.01SiO<sub>2</sub> - 0.001MnCO<sub>3</sub> 기본조성에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량 변화에 따

른 PTC 써미스터의 특성변화를 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 주사전자현미경을 이용한 미세구조 분석에서는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 결정립은 조밀해 졌으며 Nb가 0.2 [mol%] 첨가된 경우 7.55(μm)의 평균 결정립 크기를 얻을 수 있었다.
- 2) 비저항-온도 특성곡선에서는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 상온저항 및 peak 저항이 모두 증가하였으며 Nb가 0.15 [mol%] 첨가된 시편의 경우 상온저항이 가장 낮았으며 0.2 [mol%] 첨가된 시편의 경우는 peak 저항이 가장 높았다.
- 3) 상온저항 및 온도계수 특성에서는 Nb의 첨가량이 증가함에 따라 상온저항 및 온도계수 모두가 증가하였으며 Nb가 0.2 [mol%] 첨가된 시편의 경우 양자 모두 가장 높았다.
- 4) 복소 임피던스 측정을 통해 결정립과 결정립계 저항을 구한 결과 PTCR 특성에는 결정립계 저항이 지배적인 요소로 작용하고 있음을 확인할 수 있었다.

### (참 고 문 헌)

- [1] B.H.Kim 외 5인, "Development of PTCR composition for automobile", J. of Korea Association of Crystal Growth, Vol.8, 151-159, 1998
- [2] H.N.Youm 외 3인, "Effect of Additives and cooling rates on the Electrical Resistivity of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics", J. of Kor. Ceramic Society, Vol.28, 803-809, 1991
- [3] Osamu Saburi, "Properties of Semiconducting Barium Titanates", J. of the Physical Society of Japan, Vol.14, 1159-1174, 1959
- [4] Y.Matsuo 외 4인, "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, 292-297, 1967
- [5] T.Fukami 외 1인, "Dependence of Resistivity on Donor Dopant Content in Barium Titanate Ceramics", Jap. Journal of Applied Phys., Vol.18, 735-738, 1979
- [6] K.Dodtert, "Application of self-heated PTC-thermistors to flow and Quantity of Heat Measurements", Sensor and Actuators, Vol.3, 159-167, 1982
- [7] W.Heywang, "Semiconducting Barium Titanate", Journal of Materials Science, 1214-1226, 1971
- [8] D.Y. Wang 외 1인, "Electrical Properties of PTCR Barium Titanate", J.Am.Ceramics Society, vol.73, 669-677, 1990
- [9] C.W.Park 외 3인, "반도성 PTC BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에서 전극의 접촉 저항 및 퇴화", J. of the Korea Ceramic Society, Vol.33, 1231-1236, 1998
- [10] W.H.Kang 외 3인, "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.Cerm.Soc., Vol.25, 42-48, 1988
- [11] T.H.Shin, "PTC 써미스터의 특성에 미치는 TiO<sub>2</sub>의 영향에 관한 연구", J. of the Kor.Ins.Elec.Mat.Eng. Vol.8, 83-89, 1995
- [12] T.Y.Tseng 외 1인, "ac Electrical Properties of High-Curie-Point Barium-Lead Titanate PTCR Ceramics", Materials Letters, Vol.9, 164-168, 1989
- [13] T.Yamamoto 외 1인, "Complex Impedance Analyzer 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, 3120-3123, 1992