

## 불순물 첨가에 따른 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 PTCR 특성

강정민, 조현무, 이종덕, 박상만, 이성갑, 이영희\*  
서남대학교, \*광운대학교

### PTCR Properties of BaTiO<sub>3</sub> Ceramic Variation of Dopant.

Jeong-min Kang, Hyun-moo Cho, Jong-deok Lee, Sang-man Park, Young-hie Lee\*, Sung-gap Lee  
Seonam Univ. \*Kwangwoon Univ.

#### Abstract

PTC Thermistors specimens were fabricated by added MnO<sub>2</sub> as donors, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as acceptors and sintered 1250°C/2hrs. Average grain size decreased with increased in added MnO<sub>2</sub>, and increased with added in Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. But, appeared liquid phase as Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, affect to grain growth. XRD result, peak strength waslowed then crystallization not well, but, secondary phase were not showed all specimens. All specimens resistance were so high, about 40MΩ over, couldn't measured to those resistance and doesn't appear PTCR effect.

**Key Words** : BaTiO<sub>3</sub> ceramics, PTCR effect, MnO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 1. 서 론

페로브 스퀴이트형 구조를 가지는 BaTiO<sub>3</sub>세라믹스는 높은 유전율을 가지고 있어 최근까지 강유전체, 적외선센서등으로 이용하기 위해 연구가 진행되어오고 있는 대표적인 강유전체 재료이다. 이 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹을 이용한 전기전자용 디바이스 중에 PTC Thermistor가 있다. 이는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹에 미량의 Sb, La, Bi, Al등의 도펀트를 첨가함으로써, 전기저항이 높은 세라믹스의 고유 특성에 반해 전기전도성을 부여한 n형 반도체의 일종이다. 이러한 PTC 효과는 단결정에서는 발현되지 않고, 오직 다결정체에서만 가능하다. PTC 효과는 큐리 온도에서 급격한 전기저항의 증가 특성으로 인해 과전류 보호소자, 자체 발열을 이용한 히팅용 소자, 모터 기동용, 온도 센서용등으로 사용된다.

최근, PTC의 자체 발열을 통한 히터용으로도 수

요가 증대하고 있는데, 종래의 니크롬선등의 히터는 고온 차단용 센서등이 필요하여 회로가 복잡하지만, 이와 달리 PTC Thermistor의 기본적인 전류감쇄특성, 전류 제한특성 및 정온 발열특성을 모두 이용한 것으로서, 회로가 단순하므로 매우 각광을 받고 있다.

이유는, PTC Thermistor가 부여된 Tc온도까지만 상승하는 정온 발열체이기 때문에 온도를 제어할 수 있는 부가 제어장치가 필요 없기 때문이며, 소비전력 또한 낮아 미용기기, 좌욕기, 온풍 히터등 이외에 의료기기, 생활기기등 여러 분야로 응용 및 개발이 확대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 높은 300°C 이상의 Tc를 가지는 고온용 PTC Thermistor를 제조하고, Tc에서의 저항 상승률 개선, 부성 저항영역을 감소시키기 위하여 도펀트로 이용되는 Mn, Nb의 첨가물의 양을 조절하였으며, 이로 인한 특성 개선의 연구를 하였다.

## 2. 실험

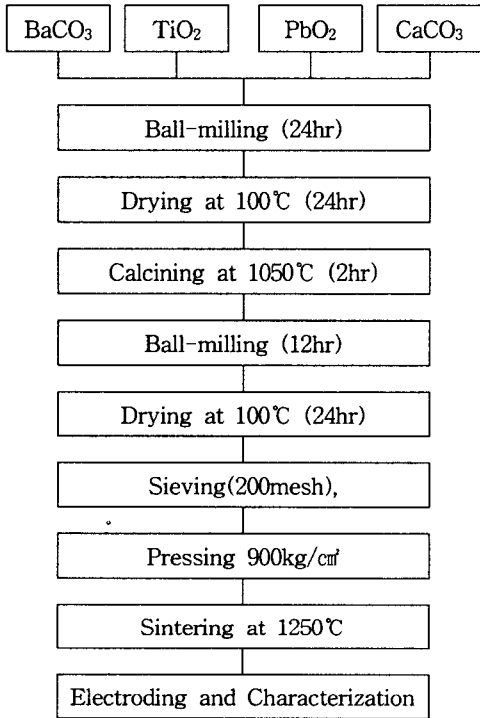


그림. 1. PTC Thermistor의 제조공정도  
Fig. 1. Flowchart for the preparation of PTC Thermistor.

표. 1. PTC Thermistor 제조 조성비  
Tabel. 1. Components of PTC Thermistors

Elements	#1(mol%)	#2(mol%)
BaCO <sub>3</sub>	25.5	25.5
PbO	22.5	22.5
CaCO <sub>3</sub>	2	2
TiO <sub>2</sub>	50	50
SiO <sub>2</sub>	0.05	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.015	0.015
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.4	y
MnO <sub>2</sub>	x	0.05

x = 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06, 0.07

y = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6

실험은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 고온용 PTC Thermistor 개발하기 위한 조성식은 표.1과 같으며, (Ba<sub>0.51</sub>Pb<sub>0.45</sub>Ca<sub>0.04</sub>)TiO<sub>3</sub>을 기본조성으로 하였다. 출발 원료는 1급 시약을 사용하였고, 분산 매는 에탄올을 이용하였다. 먼저, 조성식에 맞게 0.001g의 오차로 평량한 다음, 폴리프로필렌 용기에 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 습식혼합·분쇄하였다. 그 후, 100°C의 건조 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조시키고, 1050°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소가 끝난 기본 조성 분말에 첨가물을 0.001g의 오차로 정확히 평량하여, 폴리프로필렌 용기에 넣고, 에탄올을 분산매로 하여 지르코니아 볼로 12시간 동안 혼합·분쇄하였다. 그 후, 100°C의 건조 오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하고, 결합제를 1.5wt% 첨가하여 200mesh로 체가름하여 조립하였다. 조립된 분말은 12φ금형에 0.6g씩 넣고, 성형한 다음 1250°C에서 2시간동안 소결하였다. 소결된 시편은 9φ 스크린으로 Ag-Zn계 ohmic paste(대추전자재료)를 인쇄하고, 600°C에서 10분간 열처리하여 오믹 접촉이 되게 하였다. 제조된 시편을 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석을 진행하였다. 전기적 특성을 분석하기 위하여 Keithley 6517 고저항 측정기를 이용하여 상온에서의 저항, 온도 변화에 따른 R-T 곡선을 측정하였다. 또한, 전류 차단효과를 분석하기 위하여 1~100V의 직류 전압을 인가하여 V-I 곡선을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 MnO<sub>2</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 시편의 미세구조이다. 표면 미세구조 분석 결과 이물질인 saggar와의 반응, 또는 용점이 낮은 PbO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 소성시 TiO<sub>2</sub>와 반응하여 표면에 액상을 형성하고, 비등점이 낮은 PbO와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 휘발하면서 표면에 TiO<sub>2</sub> 주상이 발생한 것으로 판단된다. 이와 함께, 과잉 소성되어 표면 안쪽의 결정립이 영향을 받아 결정립의 크기가 커진 것으로 판단되며, MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 평균 결정립 크기가 0.04mol%까지는 첨가되면 증가하다가, 그 이상 첨가시 매우 작아졌는데, 이는, acceptor로 작용하는

MnO<sub>2</sub>가 결정립 및 입계에 상호 작용하여 액상의 형성을 MnO<sub>2</sub>가 차단함으로써, 결정립의 크기가 매우 작아진 것으로 사료된다. 또한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량에 따른 시편의 미세구조 관찰 결과, 결정립 크기가 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 donor로 작용하는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨으로 인하여 acceptor인 Mn과 달리 결정립의 성장에 영향을 미친 것으로 판단된다. 그러나, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 시편에서도 마찬가지로 표면에 TiO<sub>2</sub>가 주상인 액상이 나타난 것을 확인 할 수 있었다.

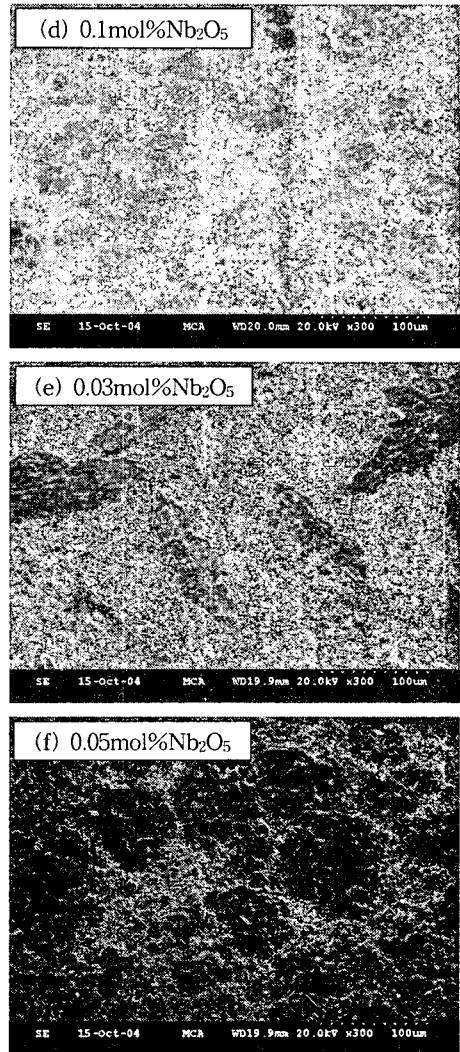
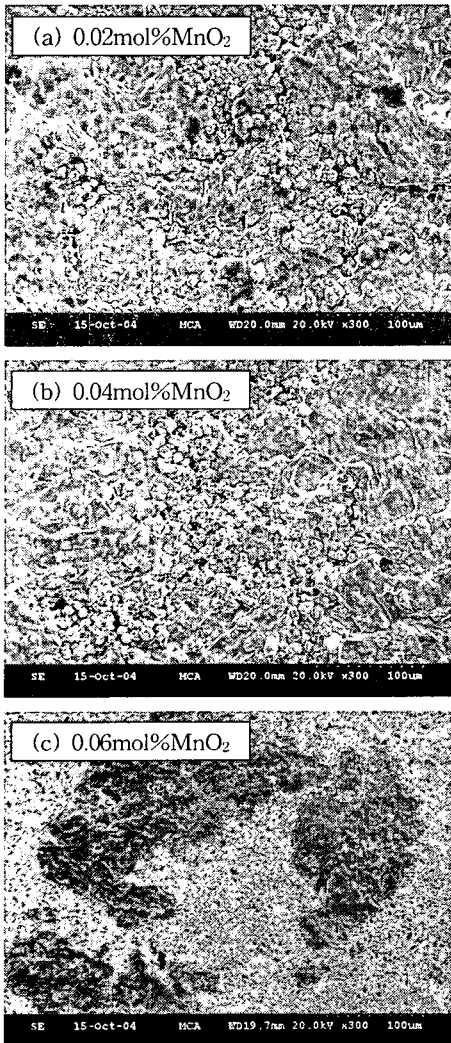


그림 2. 제조된 시편의 미세구조

Fig. 2. Microstructure of PTC Thermistors with variation of MnO<sub>2</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

그림 3은 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 제조된 시편을 XRD 분석한 결과이다. 모든 시편에서 이차상이 없는 페로브스카이트형 구조를 나타내었다. MnO<sub>2</sub>의 첨가량 증가에 따라 22° 부근에서 [001], [100]피크와 51° 부근의 [102]와 [201]피크가 분할되어지는 것을 알 수 있었으며, 회절 피크 강도가 증가하게 됨을 알 수 있었지만, 피크의 강도가 낮아 결정립 성장이 제대로 이루어지지 않았음을 알

수 있으며, 이로 인해 반도체화가 이루어지지 않았음을 예측할 수 있다.

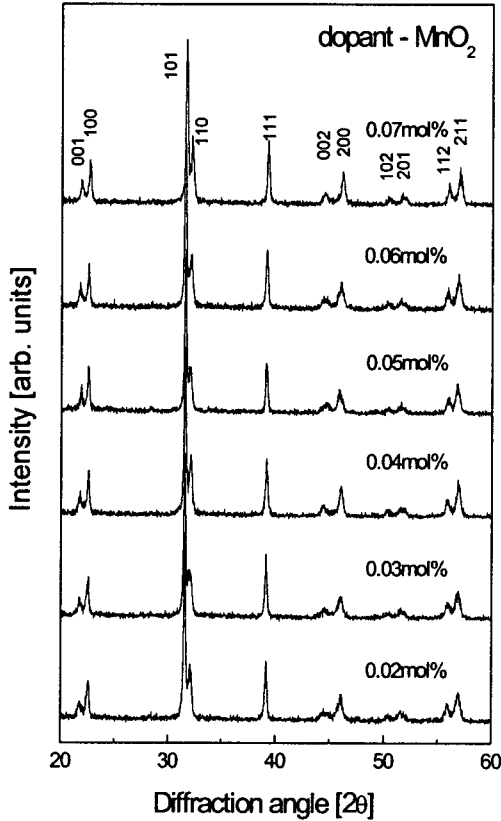


그림 3. 도펀트 첨가량에 따른 시편의 XRD 모양  
Fig. 3. X-ray Diffraction of PTC Thermistors with variation of MnO<sub>2</sub>.

이 후, 전극을 입힌 시편의 전기저항을 측정한 결과 모든 샘플이 40MΩ 이상의 저항값을 나타내어 일반 계측기로는 측정이 불가능하였으며, 이러한 이유로 R-T 곡선 및 V-I 곡선을 측정할 수 없었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 이용하여 고온에서 전기저항값이 급격히 증가하는 고온용 PTC

Thermistor용 조성실험을 하였다. SEM 이미지 분석결과, acceptor로 작용하는 MnO<sub>2</sub>를 첨가한결과, 결정립의 사이즈가 0.04mol%까지 첨가된 경우에는 증가하였지만, 그 이후에는 오히려 급격히 감소하였다. 또한, donor로 작용하는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 결과, 결정립 사이즈는 acceptor를 첨가한 경우와 반대로 증가하는 경향을 나타내었다. 이외에 표면에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 액상소결의 영향을 받아 소결시 PbO 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 휘발에 기인한 TiO<sub>2</sub> 주상이 표면에 널리 나타났다.

X선 회절 분석 결과, 모든 시편에서 2차상이 없는 균질한 페로브스카이트형 구조가 형성됨을 알 수 있었으나, 회절피크의 강도가 낮아 결정립 성장이 제대로 이루어지지 않음을 확인하였다. 따라서, PTCR 특성은 나타나지 않았다.

#### 참고 문헌

- [1] P. W. Haayman, R. W. Dam and H. A. Klasens, German Patent 929 350, 1955
- [2] A. B. Alles, V. R. Amarakoon and V. L. Burdick, J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 78, No. 1, p. 148, 1989.
- [3] M. Drofenik, J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 70, No. 5, p. 311, 1987.
- [4] T. Hjima, M. Okada and M. Homma, ISIJ Int. Vol. 29, p. 229, 1989
- [5]. J. Wang, J. Zhou, Z. L. Gui and L. T. Le. Wuji Cailiao Xuebao, J. Inorg. Mater. Vol 12, p. 231, 1997.