

전기-전자기기의 과열 방지용 PTC서미스터 개발

박 춘 배, 송 민 중
 원광대학교 전자재료공학과 *홍익대학교 전기제어공학과

The Development of PTC Thermistor using a preventive of Over Heating in Electrical-Electronic Machinery and Apparatus.

Choon-Bae Park, Min-Jong Song.

(Dept. of Electronic Materials Eng., Wonkwang Univ.)
 (Dept. of Electronic & Control Eng., Hong Ik Univ. Grade.)

ABSTRACT

A curious resistivity anomaly in high curie point barium-lead-titanate materials with positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) has been observed just below the curie point, besides the normal PTCR anomaly. The additional resistivity anomaly was observed in the resistivity-temperature characteristics

1. 서 론

1950년 BaTiO₃ 강유전체 세라믹으로부터 PTC 특성이 발견된 이래 PTC 서미스터는 무접점 저항 발열체 소자로서 그 응용범위가 날로 확대되어 가고 있다.

종래의 전기-전자 기기 과열 방지 장치는 Thermo couple과 자기회로(contrarer)가 필요하여 제작비가 고가이고 복잡한 기계구조와 기계의 장치가 커서 효율성이 크게 뒤떨어졌다. 그러나 반도체성 PTC 서미스터의 개발로 온도센서나 자기회로가 불필요하기 때문에 가격이나 구조가 간단하여 효율성이 크게 증대되었다.

PTC 서미스터의 주 성분은 BaTiO₃ 이지만 1961년 O. Sa buri등은 Ba의 일부를 Pb로 치환하면 큐리점이 고온측으로 옮겨지며 Sr로 치환하거나 Ti의 일부를 Sn이나 Zr로 치환하면 큐리점이 저온측으로 옮겨짐을 보고하였고(1), 1983년 M.Kuwabara등은 큐리점이 고온 영역으로 shift됨을 보고하였으며(2,3), B. Jaffe등은 Ba를 0.8mol%의 Pb로 치환하면 큐리온도가 약 420℃ 부근으로 shift됨을 보고하였다(4) 1988년 K. Nakao등은 Ba의 일부를 Pb와 Sb로 치환하여(Ba0.398, Pb0.600 Sb0.002) 큐리점이 360[℃] 부근의 고온으로 shift됨을 보고하였다(5)

이와 같이 큐리점의 shift 가능함으로써 PTC 소자는 저항-온도 특성을 이용하여 온도 보상 소자등에 이용되고, 전압-전류 특성을 이용하여 온도히터등에 사용되며, 전류-시간 특성을 이용하여 모타, 형광등 등의 과전류 방지에 사용되고 있다. 본 연구는 Ba의 일부를 Pb로 치환하고, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ (AST) 첨가제 일부를 도핑(doping)하여 Matsuo등이 제안한 비율로 혼합하여, 큐리점이 혼합 비율에 따라 고온측으로 shift됨을 확인하고 R-T특성과 회로내부의 전기적 특성을 조사하여 전기-전자 기기 과열 방지용 소자로서의 이용 가능

성을 검토 하고자 한다.

2. 실 험

2-1. 시편의 제조.

본 실험에서는 BaTiO₃ 강유전체 세라믹스를 고온 영역으로 큐리점을 shift 하기 위하여, Ba일부를 Pb로 치환하고, 첨가제 일부를 Matsuo등이 제안한 PTC서미스터 첨가제의 적정 첨가량 6.67mol%를 첨가하여 1/3Al₂O₃ • xSiO₂ • (1-x)TiO₂ 의 비율로 혼합하였으며 PTCR특성 향상을 위하여 Mn를 첨가하였다. 이 시편 일부의 조성은 (1-x)BaCO₃ + xPbO + 1/3Al₂O₃ + ySiO₂ + (1-y)TiO₂ + MnO이며, 시편의 분류는 표 1과 같다.

표1. 시편의 조성비

Table1. Composition rate of each specimen.

시료 시 편	Ba	Pb	Sb	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaCO ₃	Mn
#1	0.398	0.6	0.002			1.25		
#2	0.398	0.6	0.002					0.127
#3	0.2	0.8	0.88				0.6	
#4	0.2	0.8	0.88				0.6	0.127
#5	0.85	0.15		1.67	3.75	1.25		
#6	0.85	0.15		1.67	3.75	1.25		0.127
#7	0.8	0.2		1.67	3.75	1.25		
#8	0.8	0.2		1.67	3.75	1.25		0.127

혼합도를 높이기 위하여 아세톤을 분산매로 사용하였으며, 원료분말을 1100℃ 에서 1시간 하소한 다음, 결합제를 3wt% 혼합하여 건조시킨 후 1000[kg/cm²]의 압력을 가하여 지름이 17[mm], 두께가 2[mm]의 disk형으로 성형한 후, 소결온도는 300℃/1hr로 승온하고 300[℃]에서 1시간 유지시킨 후 각각 1230, 1250, 1270, 1300[℃]로 1시간 소결하였다.

2-2. 구조적 특성 측정.

시편의 결정구조의 결정화와 단위 세포의 크기를 구하기 위하여 X선 회절 분석기(Model GD/Max3. Rigaku)를 사용하여 회절각 2θ가 20 - 80° 범위에서 측정 하였다. 결정의 미세화는 전자 주사 현미경(SEal. Model: M.JSN -35CF)을 이용하였으며 저항가열방식을 사용하여 대기중에서 200 - 400[℃]까지의 온도범

위에서 2-probe 방법을 이용하여 측정하였다. 전극은 In-Ga 합금을 사용하였다.

2-3. 전기적 특성 측정

제조된 시편을 원판형으로 가공하여 전극 처리한 후, 공진-반공진법에 의해 시편의 주파수 변화에 대한 임피던스를 측정기 Impedance/Gain Phase Analyzer (HP- 4194A)를 사용하여 구하였다.

또한 시편의 저항율은 다음 식(1)에 의해 구하였다. 저항율 ρ 는

$$\rho = R \cdot S/d [\Omega\text{-cm}] \text{-----} (1)$$

여기서, R: 벌크의 저항 [Ω]

S : 시편의 단면적 [cm²]

d : 시편의 두께 [cm]

시편의 X-선 회절 분석을 위하여 아래의 식(2), (3), (4)의 Bragg방정식을 이용하였다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \text{-----} (2)$$

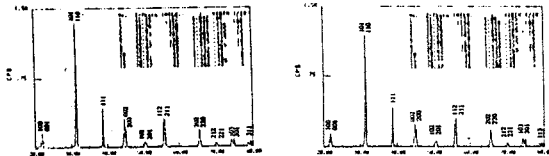
$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \text{-----} (3)$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \text{-----} (4)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1의 X-선 회절분석도에서 2θ가 30° - 34° 와 42° - 49° 의 범위에서 피크의 분리가 나타나는 것으로 보아 정방계(tetragonal system)임을 알 수 있다.(6,7)

또한 Bragg 방정식으로부터 시편의 격자상수 c/a의 비는 1.008로써 c축이 큰 값을 가짐을 알 수 있었다.



(a) 시편 #1의 XRD (b) 시편 #2의 XRD

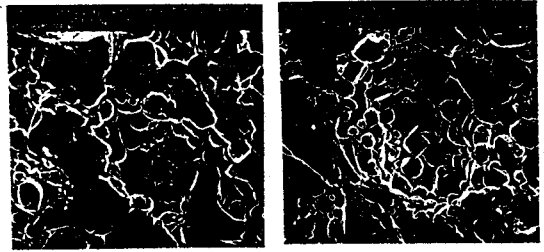
그림 1. 시편의 X-선 회절분석

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of each specimen.

그림 2는 시편의 미세구조를 관찰하기 위한 파단면의 전자주사현미경 사진이다. #2가 #1보다 조성적으로 구조가 치밀하고 결정립의 크기가 비교적 작으나 #1은 입내기공과 크랙이 많음을 알 수 있다. 이는 Mn이 소결 과정 중에 미세구조에 효과적으로 작용하여 입계면에 존재하면서 결정립 성장에 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

그림 3은 #2 시편의 소결 온도 변화와 주파수 변화에 대한 임피던스 특성을 나타낸 것이다. #2 시편의 임피던스는 100[Hz]에서 6[MHz]정도까지는 2×10⁶에서 2×10⁸까지 선형적으로 감소하다가 6[MHz]에서 20[MHz]정도까지 비선형적으로 감소함을 알 수 있다.

그림4는 1300[°C]에서 소결한 각 각 시편의 저항-온도 특성 곡선이다. #1과 #2의 시편은 큐리점이 120 [°C]에서 300[°C]로 shift되었으, 큐리점에서 각 각



(a)시편 #1의 SEM사진 (b)시편 #2의 SEM사진

그림 2. 시편의 전자주사현미경 사진

Fig. 2. SEM Photographs of each specimen.

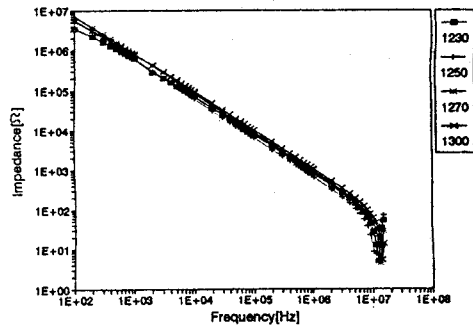


그림 3. 주파수에 대한 임피던스 특성곡선

Fig. 3. curves of impedance characteristics for the frequency

8.0×10⁴[Ω-cm], 1.2×10²[Ω-cm]의 비교적 낮은 값으로 반도체화 되었고, 큐리 온도 이상의 400[°C]에서 각 각 6×10⁴[Ω-cm], 7.2×10²[Ω-cm]가 되었다. #2에 Mn을 0.127mol% 도핑한 경우, 저항을 증가를 보이고 있다.

#3과 #4의 시편은 큐리점이 360[°C]와 340[°C]로 shift되었으, 큐리점에서 각 각 1.5×10⁴[Ω-cm], 9.9×10²[Ω-cm]의 비교적 낮은 저항값과 큐리 온도 이상의 400[°C]에서 각 각 5×10⁴[Ω-cm], 1.1×10²[Ω-cm]로 되었다. #4에 Mn을 0.127mol% 도핑한 경우 저항율은 큐리점에서 1 order 정도 낮았으며, 저항을 증가를 보이고 있다.

#5와 #6 시편은 큐리점이 200[°C]로 shift되었으, 큐리점에서 각 각 5×10²[Ω-cm], 1.2×10²[Ω-cm]의 비교적 낮은 저항값과 큐리 온도 이상의 400[°C]에서 각 각 9×10⁶[Ω-cm], 8.8×10⁶[Ω-cm]로 높은 저항값을 보이고 있다. #6에 Mn을 0.127mol% 도핑한 경우, 저항율은 큐리점에서 1 order정도 낮았으며, 저항 변화율(ρMax/ρCurie)은 각 각 1.8×10⁴[Ω-cm], 7.3×10⁴[Ω-cm]로 Mn을 첨가한 경우가 높게 나타났다.

#7와 #8 시편은 큐리점이 고온영역인 220[°C]로 shift되었으, 큐리점에서 각 각 1.2×10²[Ω-cm], 2.2×10²[Ω-cm]의 비교적 낮은 저항값을 나타냈으며, 340[°C]에서 각 각 3.4×10⁶[Ω-cm], 1.2×10⁵[Ω-cm]로 낮은 PTC특성을 나타내고 저항 변화율(ρMax/ρCurie)은 각 각 2.8×10⁴[Ω-cm], 5.5×10⁴[Ω-cm]로 Mn을 첨가한 경우가 높게 나타났다.

이는 Mn이 미세구조에 효과적으로 작용하고 있으며 입계면에 존재하여 결정립 성장에 영향을 미치고 있을 뿐 아니라 PTC증대를 위한 억셉터의 도판트로서 작용한 것이

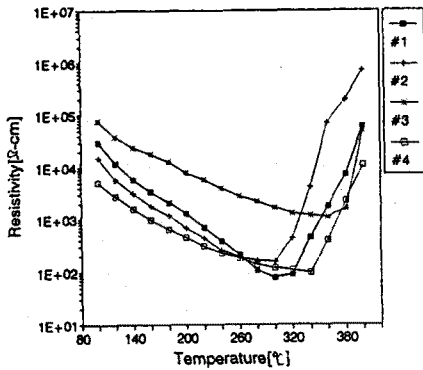


그림 4. 각 시편의 R-T 특성 곡선
Fig. 4. The R-T characteristics of each specimen.

표 2. 각 시편의 저항과 저항변화율
Table 2. The resistivity and resistivity variation ratio of each specimen.

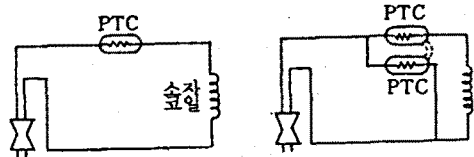
시편	큐리점	저항[Ω-cm] (큐리점)	저항[Ω-cm] (400°C)	ρ_{400}/ρ_{Curie}
#1	300	80	6×10^4	7.5×10^2
#2	300	160	7.2×10^4	6×10^2
#3	340	1200	5×10^4	3.3×10^2
#4	340	990	1.1×10^4	1.2×10^2
#5	200	500	9×10^4	1.8×10^2
#6	200	120	8.8×10^4	7.3×10^2
#7	220	120	3.4×10^4	2.8×10^2
#8	220	220	1.2×10^4	5.4×10^2

로 생각된다.

이상의 결과를 정리하면 표2와 같다.

이러한 고온 shift형 PTC서미스터의 회로 구성 방식은 PTC 단일방식, PTC-PTC-R 방식, PTC-VDR-NTC 방식, PTC-PTC 방식 등이 사용되고 있으며 그 대표적인 회로의 일례를 나타내면 그림5와 같다.

그림 5에서 PTC 서미스터는 소자(消磁)코일 온도가 큐리 온도 이상 증가하면 전류를 감소시켜 소자 코일에 흐르는 과전류를 차단하고 소자코일을 과열로부터 보호하는



(a) PTC 단일 방식 (b) PTC-PTC 방식

그림 5. 소자회로방식

Fig. 5. Method of circuit demagnetization.

보호 소자로서 이용되고 있다.

4. 결 론

서미스터 출발 원료인 BaTiO₃에 Ba의 일부를 Pb로 치환하여 소결한 각각의 시편에 대한 결정구조, 미세구조, 및 주파수, 저항-온도특성 등을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ba의 일부를 Pb로 치환한 경우, Pb량의 증가에 따라 큐리점이 고온 영역으로 shift되었다. Pb량이 각각 0.15, 0.2, 0.6, 0.8[mol%]일 경우, 큐리점의 온도는 각각 200, 300, 340, 340[°C]로 증가하였다.
2. 동일한 Pb의 조성비에서 Mn의 첨가량을 증가시키면 PTC의 저항율도 증가하였다. 이는 Mn이 미세구조에 효과적으로 작용하고, 입계면에 존재하여 결정립 성장에 영향을 미치며, PTC증대를 위한 엑셉터의 도판트로서 작용한 것이라 사료된다.
3. 주파수 변화에 대한 임피던스 특성 곡선에서 6[MHz] - 20[MHz]범위에서는 비선형적으로 감소함을 알 수 있으며, 10[MHz]에서 쌍극자 분극이 일어남을 알 수 있었다.

* 이 논문은 1994년 기초전력공학공동연구소 관리 번호 94-068에 의해서 지원 받아 수행되었음.

참 고 문 헌

- (1) D.Saburi, J.Am.Ceram. Soc., : 44(23), 54-63 (1961)
- (2) M.Kuqabara and K. Kumamoto : J.Am.Ceram. Soc., 66(11), C-214-C215.(1983)
- (3) M.Kuwabara, S.Suemura and M.Kawahara : Am.Ceram Soc, Bull., 64(10),pp. 1394-98. (1985)
- (4) B.Jaff W.R.Cook : Piezoelectric Ceramics, pp. 94-101. Acadmic press London, (1971)
- (5) K.Nakao et al., J.Am.Ceram.Soc.,71(2),C110-C112, (1988)
- (6) E.C.Subbarao. et al., J.Am.Ceram. Soc.,43(3) pp.119-121, 1960
- (7) K.Kakegawa. J.Mohri; Ibid,65(10), pp.515-519,(1982).