

한국에너지공학회(1999년도)
춘계 학술발표회 논문집 P159~164

큐리온도가 300℃ 이상인 PTC 소자의 제조 연구

김홍수, 박말희, 유윤중, 한성욱, 한문희, Andreas Schoenecker*
한국에너지기술연구소 에너지효율연구부, Fraunhofer Institut - IKTS Dresden*

Development of PTC material, the Curie temperature of which is higher than 300℃

Hong Soo Kim, Marhee Park, Yoon Jong Yoo, Seong Ok Han, Moon Hee Han,
Andreas Schoenecker*
Korea Institute of Energy Research, Fraunhofer Institut - IKTS Dresden*

1. 서론

PTC (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 소자는 티탄산 바륨 (barium titanate) 계열의 페로브스카이트 (perovskite) 구조를 가지는 물질을 반도체화시켰을 때 큐리온도 부근에서 저항이 1,000배 이상 증가하는 물질을 가리킨다. 처음에는 BaTiO₃를 대상으로 120℃ 부근에서 발생하는 PTC 현상을 연구하였으나, BaTiO₃에 SrTiO₃, PbTiO₃를 첨가하면, 큐리온도를 낮출 수도 있고, 높일 수도 있어서 PTC 소자의 사용 영역이 넓어졌다.

PTC 소자의 응용분야는 1) 천연색 텔레비전 수상기와 모니터에 사용하는 degausser와 같은 스위칭 소자, 2) 냉장고용 컴프레서등에 사용되는 모터 기동용 소자, 3) 자동차 연료조기증발용 히타와 같은 세라믹 히타 소자로 크게 구분된다.

PTC 소자를 세라믹 히타 소자로 사용하면, 소자의 저항이 작은 상온에서 큰 전류가 소자에 흐르고, 발생하는 Joule 열에 의해 소자의 온도가 상승한다. 소자의 온도가 큐리 온도에 이르면, 소자의 저항이 크게 증가하여 소자로 흐르는 전류가 급격히 감소하므로, 소자의 온도는 더 이상 상승하지 않는다. 부하의 증가와 같은 외부의 원인에 의해 발열온도가 감소하면, PTC 소자의 저항이 급격히 감소하여 소자에 흐르는 전류가 크게 증가함으로써, Joule 열에 의해 PTC소자는 소정의 온도를 유지할 수 있게 된다. PTC 히타 소자의 큐리온도는 조성을 변화시킴으로써 조절할 수 있고, PTC 소자의 발열온도는 큐리온도에 의해 결정되므로, PTC 소자는 별도의 온도조절장치를 사용하지 않고도 항상 일정한 온도를 유지할 수 있는 장점을 가지고 있다.

PTC 소자의 큐리온도는 이론적으로 PbTiO₃의 큐리온도인 480℃까지 증가시킬 수 있지만, PbTiO₃가 1100℃에서 PbO와 TiO₂로 분해되어 PbO가 휘발하므로 (Ba_{1-x}Pb_x)TiO₃의 stoichiometry를 유지하기 어려워서 PTC 소자의 큐리온도의 상한이 280℃로 한정되어 왔다. 본 연구에서는 액상소결조제를 첨가하여 큐리온도가 300, 360℃인 PTC 소자를 제조하여 특성을 측정하였으며, 고온용 PTC 소자의 제조방법을 제시하였다.

2. 실험방법

이론적으로 PTC 소자의 큐리온도는 PbTiO_3 첨가량이 1 mol % 증가할 때 4°C씩 증가하므로 큐리온도가 300°C인 PTC 소자를 만들기 위하여, 45 mol %의 PbO 와 45 mol %의 TiO_2 를 첨가하였으며, 반도체화 원료로 Sb_2O_3 를 0.1 mol% 첨가하였다. 이 분말들을 평량하여 직경 10 mm의 마노 ball이 340g 들어있는 500 ml의 polyethylene 병에 넣고 ethyl alcohol을 120 ml 첨가하여 16시간 동안 ball milling하였다. Ball milling이 완료된 혼합분말 슬러리는 IR lamp를 사용하여 건조시켰다. 건조된 혼합분말은 알루미늄 도가니에 넣고 950°C에서 2시간 하소하여, $(\text{Ba}_{0.55}\text{Pb}_{0.45})\text{TiO}_3$ 를 제조하였다.

하소한 분말은 마노 유발에서 분쇄한 후, 액상소결조제를 0.55, 1.1, 1.65, 2.2, 5, 7 mol % 첨가하였다. 액상소결조제를 첨가한 분말은 다시 마노 ball이 들어있는 polyethylene 병에 넣어 ethyl alcohol을 넣고 16시간 동안 ball milling한 후 IR lamp로 건조시켰다. 건조된 분말에 1.5 wt %의 PVA를 바인더로 첨가하여 조립한 후, 1.5 ton/cm²의 압력으로 일축가압 성형하여 직경 10 mm, 두께 2 mm의 원반형 시편을 제조하였다. 원반형 시편은 zirconia 판 위에 놓고 알루미늄 도가니를 덮은 후 1200, 1150, 1100°C에서 1시간 소결하였다.

소결한 시편은 밀도를 측정하고, 알루미늄 페이스트를 칠한 후, 900°C에서 8분간 소부하여 전극부착을 완료하였다. 전압 - 전류 특성 측정 결과 이 알루미늄 전극은 PTC 소자와 ohmic contact를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 제조된 시편의 PTC 특성을 측정하기 위하여 500°C까지 승온시킬 수 있는 전기로에 시편을 넣고 5°C/min의 속도로 승온시키면서, 온도변화에 따른 저항변화특성을 측정하였다.

본 연구에서 수행한 액상소결조제의 특성을 평가하기 위하여 큐리온도가 360°C인 시편은 PbO 와 TiO_2 를 60 mol % 첨가하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

(그림 1)은 1200°C에서 1시간 소결한 $(\text{Ba}_{0.55}\text{Pb}_{0.45})\text{TiO}_3$ 시편의 액상소결조제 첨가량 변화에 따른 온도 - 저항 변화특성이다. 그림에서 보는 바와 같이 첨가한 액상소결조제의 첨가량과 관계없이 1300°C 이상인 PTC 소자의 소결온도를 1200°C까지 낮출 수 있었으며, 소결조제의 첨가량이 0.55 mol %일 때는 소결이 부족하여 충분한 PTC 효과를 나타내지 못했으나, 1.65 mol % 이상 첨가했을 때는 충분한 PTC 효과를 얻을 수 있었다. 가장 좋은 효과를 얻은 조성은 소결조제가 2.2 mol %일 때로서 상온비저항이 32 Ωcm, 최저저항이 15 Ωcm, 최저저항온도가 260°C, 최고비저항이 711 kΩcm, 최고저항온도가 465°C, 저항증가율이 4.68 order를 나타내었다. 소결조제의 첨가량이 5 mol %와 7 mol %일 때는 과잉으로 발생한 액상이 시편 밖으로 흘러나와 zirconia 기판을 적시는 현상이 나타났다.

소결온도를 1150°C로 낮추어 1시간 동안 소결한 시편의 저항 - 온도 특성은 (그림 2)에 나타낸 바와 같이 소결조제 첨가량 전반에 대하여 PTC 현상을 나타내고 있으나, PTC영역에서의 기울기가 작아지는 현상이 나타났다. (그림 3)에 나타낸 1100°C에서 소결한 시편의 저항 - 온도 특성 측정 결과를 보면, 0.55 mol %의 소결조제를 첨가한 시편을 제외하고는 PTC 현상을 제대로 보이지 못하고 있다.

이와 같은 현상은 (그림 4)에서 보는 바와 같이 1100℃에서는 일부 소결에 의해 결정이 성장된 부분이 나타나 있으나, 아직 결정성장이 이루어지지 못한 부분도 절반 이상 보이고 있어 소결이 이루어진 결정에서만 PTC 현상이 나타나고 소결이 이루어지지 않은 결정에서는 PTC현상을 나타내지 않기 때문이다. 소결온도가 낮으면 액상이 시편의 전체에 고르게 퍼지지 못하고, 부분적으로 편중됨으로써 소결이 균일하게 되지 못하는 것이다. 소결온도를 1150℃로 높이면, 전 영역에 걸쳐서 결정성장이 일어났으나, 큰 결정들 사이로 미처 성장하지 못한 작은 결정이 여전히 존재하고 있다. 소결온도를 1200℃로 높이면 큰 결정들 사이에 존재하던 작은 결정은 거의 없어지고 균일한 결정립 분포를 관찰할 수 있다.

따라서, 액상소결조제를 첨가함으로써 1300℃이상이던 소결온도를 1200℃로 100℃ 이상 낮출 수 있었으며, PbO의 휘발로 인한 PTC 효과 저하도 방지 할 수 있었다.

액상소결조제 첨가에 따른 소결효과를 더욱 확실하게 알기 위하여 dilatometer를 사용하여 소결진행과정을 관찰하였다. Dilatometer 실험은 바인더 처리한 분말을 25×6×6mm의 막대형 시편으로 가압성형한 후, dilatometer(model Netzsch DIL 402C)에 넣고 5℃/min의 속도로 승온하면서, 수축형태를 측정하였다. 열간수축시험결과는 (그림 5)에서 보는 바와 같이 시편의 수축이 800 ~ 900℃ 사이에서 시작되고 있으며, 소결조제의 첨가량이 증가할수록 수축이 시작되는 온도가 낮아졌다. 또한 소결조제의 첨가량과 관계없이 10% 수축이 일어날 때까지는 일정한 속도로 수축이 일어나지만, 최종 수축량과 수축이 종료되는 온도는 소결조제의 첨가량에 따라 달라진다. 1200℃에서의 최종 수축량은 액상소결조제 첨가량이 0.55 mol %일 때 17.2%이던 것이 소결조제의 첨가량이 1.65, 2.2 mol %로 증가함에 따라 18.0, 19.0 %로 증가했다. 또, 수축이 종료되는 온도도 액상소결조제 첨가량이 0.55 mol %일 때 1170℃이던 것이 소결조제의 첨가량이 1.65, 2.2 mol %로 증가함에 따라 1120℃로 낮아졌다. 그러나 소결조제의 첨가량이 5 mol %로 많아지면 최종수축량은 17.3%로 감소하고, 수축종료온도는 1130℃로 약간 높아지는 현상이 나타났다. 이것은 액상소결조제가 지나치게 많아질 경우, 기본조성인 BaTiO₃, PbTiO₃와 혼합액상을 형성하지 못하고, 시편 밖으로 흘러 빠져나옴으로써, 시편 안에 기공을 남겨서 소결을 오히려 방해하는 것으로 판단된다.

(그림 6)은 큐리온도를 360℃로 하기 위하여 PbO와 TiO₂를 60 mol% 첨가하고 액상소결조제를 3 mol % 첨가한 조성의 시편을 1050, 1100, 1150, 1200℃에서 30 분간 소결했을 때의 온도 - 저항 특성을 나타낸 것이다. 큐리온도가 360℃인 시편은 큐리온도가 300℃인 시편에 비해서 PbO의 양이 15 mol % 증가했으므로, PbO의 화학적 반응성이 커진다. 액상소결조제와의 반응성도 그만큼 커지므로 소결이 일어나는 온도도 50℃ 정도 낮아져서 1150℃에서 1시간 소결했을 때, 상온비저항이 140 Ωcm, 최저비저항이 30Ωcm, 최저저항온도가 317℃, 최고비저항이 807kΩcm, 최고저항온도가 451℃, 저항증가율이 4.41 order로서 가장 좋은 PTC 특성을 보이고 있다. 1050, 1100℃에서 PTC 영역의 기울기가 작고, 저항증가율이 작은 것은 큐리온도가 300℃인 시편의 경우와 마찬가지로 소결온도가 낮아서 액상소결조제가 결정립 사이로 끌고루 분산되지 못하고, 성장이 충분히 이루어지지 않은 결정들이 큰 결정들 사이에 존재하기 때문일 것으로 예측된다. 1200℃에서 소결한 시편의 상온저항이 높아진 것은 PbO의 휘발 때문에 (Ba_{0.4}Pb_{0.6})TiO₃의 stoichiometry가 유지되지 못하기 때문이며, (그림 6)에서 보는 바와 같이 저항이 증가하기 시작하는 온도, 즉 스위칭온도가 설계온

도를 벗어나 360℃ 보다 낮아지는 전형적인 PbO 휘발 시의 저항 - 온도 특성을 보이고 있다.

<표 1>은 본 연구에서 가장 좋은 결과를 보였던 큐리온도 300℃와 360℃의 시편에 대하여 측정된 PTC 특성을 Siemens사에서 발표한 값과 비교한 것이다. Siemens사에서 제조하는 고온용 PTC 소자의 경우에도 PbO의 휘발문제로 인하여 상온저항이 높아지고, 저항증가율이 작아지지만, 본 연구에서 개발된 PTC 소자는 큐리온도를 300, 360℃로 높여도 상온비저항이 각각 32, 140Ωcm, 저항증가율이 4.6, 4.4 order로 Siemens사에서 제조한 큐리온도 290℃용 소자의 상온비저항과 저항증가율에 비해서 크게 개선된 값을 보이고 있다.

<표 1> 본 연구에서 개발된 시편과 Siemens catalogue의 값과 비교

	큐리온도(℃)	상온비저항(Ωcm)	저항증가율(order)
본 연구	300	32	4.6
본 연구	360	140	4.4
Siemens	290	18000	2.3
Siemens	280	170	3.7

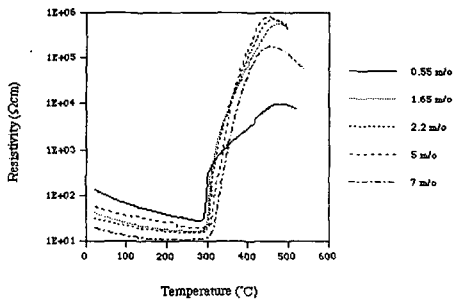
4. 결론

액상소결조제를 첨가하여 제조한 고온용 PTC 소자의 제조실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

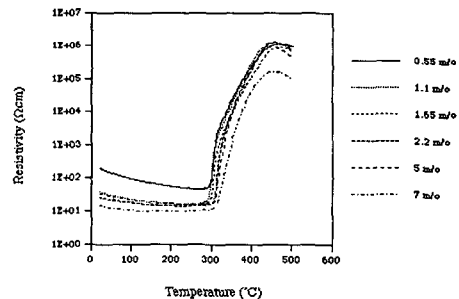
- 1) 액상소결조제를 첨가함으로써 1300℃이상에서 소결하던 PTC 소자를 1200, 1150, 1100℃에서 소결 가능함을 확인하였다.
- 2) 큐리온도가 300℃인 PTC 소자는 액상소결조제를 2.2 mol % 첨가했을 때 가장 좋은 특성을 얻을 수 있었으며, 최적 소결조건은 1200℃, 1시간이었다.
- 3) 큐리온도가 360℃인 PTC 소자에 액상소결조제를 3 mol % 첨가했을 때, 1050℃에서 소결한 경우에도 PTC 특성을 얻을 수 있었으며, 최적소결조건은 1150℃, 30분이었다.
- 4) 액상소결조제 첨가량을 증가시키면 소결을 촉진되지만, 최적 첨가량 이상 첨가시키면, 과량의 액상이 소자 밖으로 흘러나와 소결촉진효과가 감소한다.
- 5) PTC 소자의 미세구조가 크고 균일한 경우의 PTC 효과가 좋았다.

5. 참고문헌

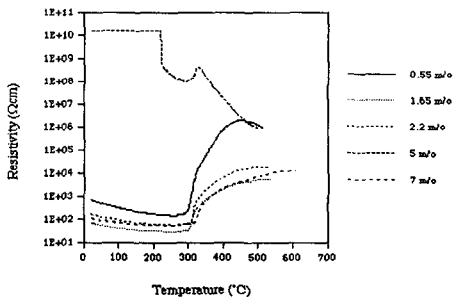
1. B. Huybrecht, K. Ishizaki, M. Tanaka, "Review - The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate," *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 2463-2474
2. Makoto Kuwabara, Shunji Suemura, Midori Kawahara, "Preparation of high-Curie-point barium-lead titanates and their PTCR characteristics," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **64** [10] (1985) 1394-1398
3. Shing-Hua Wang, Ford-Son Hwang, Tseng-Yuen Tseng, "Fabrication of High-Curie-point barium-lead titanate PTCR ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **73** [9] (1990) 2767-2770
4. Chun-Hung Lai and Tseng-Yuen Tseng, "Preparation and ac electrical response analysis for (Ba,Pb)TiO₃ PTCR ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **76** [3] (1993) 781-784
5. Chun-Hung Lai, Tseng-Yuen Tseng, "Investigation of resistivity and permittivity for (Ba,Pb)TiO₃ PTCR ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **77** [9] (1994) 2419-2424



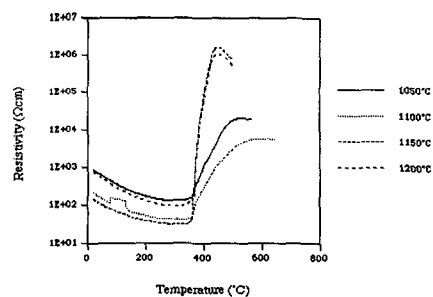
(그림 1) 1200°C에서 1시간 소결한 큐리온도 300°C용 시편의 저항 - 온도 특성



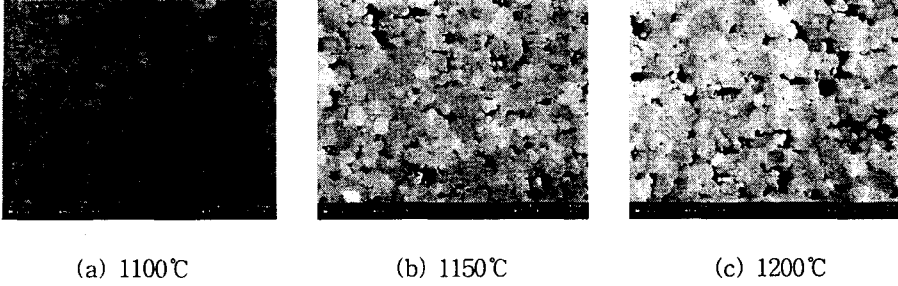
(그림 2) 1150°C에서 1시간 소결한 큐리온도 300°C용 시편의 저항 - 온도 특성



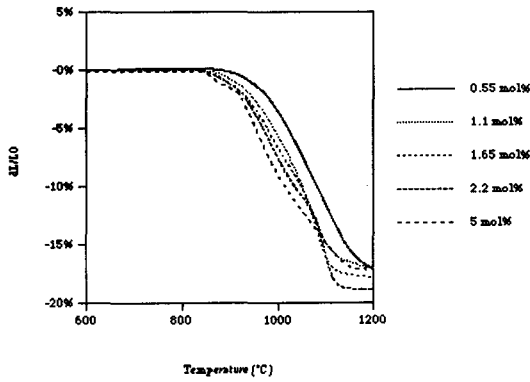
(그림 3) 1100°C에서 1시간 소결한 큐리온도 300°C용 시편의 저항 - 온도 특성



(그림 6) 큐리온도 360°C용 시편의 소결조건별 저항 - 온도 특성



(그림 4) 소결조제를 2.2 mol % 첨가한 조성의 소성온도별 미세구조



(그림 5) 소결조제를 0.55, 1.1, 1.65, 2.2, 5 mol % 첨가한 조성의 dilatometer 실험 결과