

자동차용 PTC써미스터 조성개발에 관한 연구

김복희, 문지원, 전형탁, 최연규, 손명성*, 김기주**

전북대학교 재료공학과, 전주, 561-756

*삼양전자요업(주) 기술팀, 완주, 565-840

**전북대학교 화학공학부, 전주, 561-756

Development of PTCR compositions for automobile

Bok-Hee Kim, Ji-Won Moon, Hyung-Tag Jeon, Youn-kyu Choi, Myung-Sung Son*
and Ki-Ju Kim**

Department of Materials Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

**Technical Developing Team, Samyang Electronic Ceramics Lnc., Wanju 565-840, Korea*

***School of Chemical Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea*

요 약 자동차 모터 작동시에 사용되는 전류 제어 소자의 써미스터 조성을 개발하기 위하여 BaTiO₃에 첨가제로써 Y₂O₃, CaO, SiO₂ 및 Mn을 선정하여 실험하였다. 0.2 mol%의 Y₂O₃, 첨가에서 가장 낮은 상온 저항 16.5 Ω·cm를, 1.6 mol% SiO₂ 첨가에서 50 Ω·cm를 보였다. 5 mol%의 Ca를 Ba와 치환한 조성에서는 결정립의 크기가 34.95 μm에서 13.4 μm로 감소하였으며, 0.04 mol% Mn에서 상온저항 및 ρ_{max}/ρ_{min} 가 각각 30~40 Ω·cm, 1.5×10^5 의 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract Electrical properties of BaTiO₃ were characterized with addition of Y₂O₃, CaO, SiO₂ and Mn to develop the composition of PTC thermistor suitable as a current limiting device for automobile motor system. With the addition of 0.2 mol% Y₂O₃ to BaTiO₃, the minimum resistance of 16.5 Ω·cm was obtained at room temperature. (Ba_{0.996}Y_{0.004})TiO₃ exhibited a minimum resistance of 50 Ω·cm with addition of 1.6 mol% SiO₂. The grain size of (Ba_{0.996}Y_{0.004})TiO₃ decreased from 34.95 μm to 13.4 μm and thus the breakdown voltage could be improved by changing the composition as (Ba_{0.946}Y_{0.004}Ca_{0.05})TiO₃ with substitution of 5 mol% Ca into Ba sites. When 0.04 mol% Mn was added, the optimum PTCR properties could be obtained : the

resistivity at room temperature and ρ_{max}/ρ_{min} were 30~40 $\Omega \cdot cm$ and 1.5×10^5 respectively.

1. 서 론

1940년대에 BaTiO₃의 강유전 특성이 최초로 발견된 이래, 1950년대에 들어와 희토류 원소 등의 첨가로 원자가 제어형 BaTiO₃의 반도체화가 이루어졌으며, 정저항 온도특성을 갖는 것을 발견하였다[1,2]. 절연성 BaTiO₃는 강유전체로서 세라믹 콘덴서, 압전체 등으로 널리 이용되고 있으며 정저항 온도특성을 갖는 PTC 써미스터는 온도보상용[3,4], 모터의 가열방지[5,6], 자동 온도조절식 히터[7], 칼라 TV의 소자회로[8,9]등에 폭넓게 사용되고 있다.

BaTiO₃의 Ba site를 미량의 3가 La, Y [10] 등으로, Ti site를 미량의 5가 Nb, Ta [11] 등으로 치환하여 n형 반도체를 만들고, 여기에 SiO₂와 MnO를 첨가하여 PTCR특성이 뛰어난 써미스터를 제조하고 있다[12].

최근 자동차에는 각종 장치의 자동화를 위하여 모터의 사용이 현저하게 많아지고 있다. 각종 자동화를 위한 모터의 사용 예는 door lock, power window, door mirror, power antenna, auto seat belt, shock absorber system 등으로 현재는 고급차 뿐만 아니라 1500 cc의 대중차의 경우에도 고급화를 위해 점점 그 사용량이 증가하는 경향이다. 우리나라의 자동차 생산량이 급증하고 있는 추세와 일본 엔화의 급등에 발맞추어 그동안 국내에서 생산하지 못하고 외국에 의존하고 있는 이들 부품을 개발해야 할 시점에 있다고 하겠다. 대부분의 써미스터는 합성된 원료를 일본 등의 외국에서 들여와 국내에서 가공하는 정도에서 벗어나지 못하는 실정

따라서 본 연구에서는 자동차에 사용되는 각종 모터의 전류 제어용 소자인 써미스터에 적합한 조성을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험의 진행과정은 Fig. 1과 같다.

2.1. 사용시약

본 연구에 사용한 시약은 Table 1과 같으며, 미량의 불순물이 소결체의 특성에 큰 영향을 미치므로 소결체의 특성 제어를 위하여 고순도의 시약을 선정하여 사용하였다.

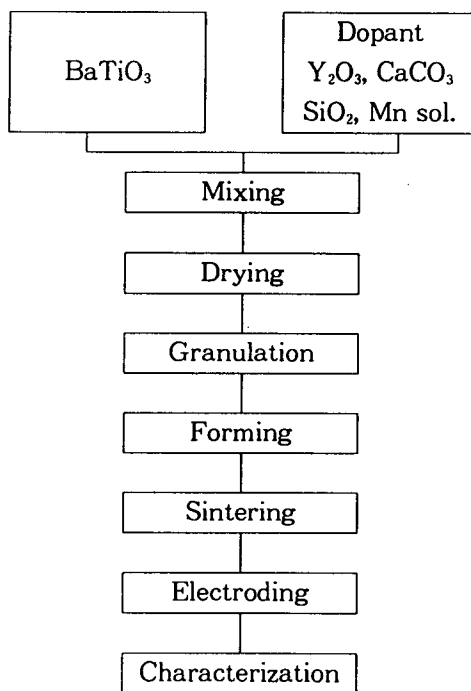


Fig. 1. Flowsheet of the experiment.

Table 1

Chemical reagents used in this experiment

Reagents	Purity (%)	Manufacturing company
BaTiO ₃	99.8	FUJI Titan Co.
Y ₂ O ₃	99.9	Aldrich Chem Co. Inc.
CaCO ₃	99.5	Showa Chem Inc.
SiO ₂	99.9	High Purity Chem. Co.
Mn(NO ₃)·nH ₂ O	Extra Pure	Junsei Chem. Co.

2.2. 시편제조

Table 1의 시약을 사용하여 선정된 조성
에 맞도록 0.1 mg까지 정확히 칭량하였다.
혼합과정중에 불순물이 혼입되지 않도록 하
기 위하여 혼합 용기로써 polyethylene 제

pot를 사용하고 볼은 지르코니아질로 직경이
3~5 mm를 사용하였으며, 증류수와 함께
칭량한 시료를 pot에 넣고 24시간 혼합하였
다. 단 Mn(NO₃)·nH₂O은 증류수에 용해하여
수용액을 만들어 이를 혼합하였으며, 혼합물
은 115°C에서 향량이 될 때까지 건조하였다.
취급의 용이성과 균일한 충전 및 성형밀도를
갖게 하기 위하여 바인더로 PVA 5 wt%,
증류수 5 wt%를 건조물에 첨가하고 알루미늄
나 유발에서 잘 혼합하여 건조한 다음, 분쇄
하고 이를 80 mesh 통과 230 mesh 잔류물
크기로 조립(造立)하였다. 조립물은 직경 13
mm의 디스크 몰드를 이용하고 유압프레스
로 500 kg/cm²의 압력을 가하여 직경 13
mm, 두께 2.5 mm 크기로 성형하였다.

성형된 시편은 승온속도 5°C/min로 600°C
까지 가열하고 1시간 유지하여 바인더를 완
전히 태워주고 다시 동일한 승온속도로
1300~1400°C까지 가열하여 1시간 유지한
다음, 700°C까지는 5°C/min의 냉각속도로

냉각하고 그 이후는 로냉하였다.

2.3. 소결체의 물리적 특성

제조된 소결체의 양면을 연마지로 잘 연마
한 다음, 크기와 무게를 측정하여 밀도를 계
산하였다. 실험한 모든 시편은 대체로 90 %
전후의 밀도를 나타내었다.

소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여, 소
결체를 경면 연마하고 소성온도보다 50°C
낮은 온도에서 20분간 열처리하였으며, 주사
전자현미경으로 표면을 관찰하여 결정립의
입의 크기를 측정하였다[13].

2.4. 소결체의 전기적 특성

소결체의 양면을 잘 연마한 뒤 시편의 양
면에 옴(ohmic)성 전극을 발라 600°C에서
20분간 열처리하여 전극을 부착하였다. 준비
된 시편을 1°C/min의 승온속도로 가열하면
서 전기저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Y₂O₃첨가에 의한 BaTiO₃의 반도체화

Dopant로써 Ba site와 치환하는 것으로 알
려진 Y₂O₃를 선정하여 (Ba_{1-x}Y_x)TiO₃ 조성
을 구성하고, Y₂O₃의 최적량을 찾기 위하여
x를 0.002~0.006까지 변화시켜 1300~1400
°C에서 소결체를 제조하였다. 소결체에 옴성
전극을 부착하여 상온에서 전기저항을 측정
한 결과는 Fig. 2와 같으며 상온에서 가장
낮은 전기저항을 보이는 조성은 x=0.004이
었다. Dopant의 양이 x=0.004보다 적은 경
우에는 2개의 Ba와 치환한 3개의 Y의 양이

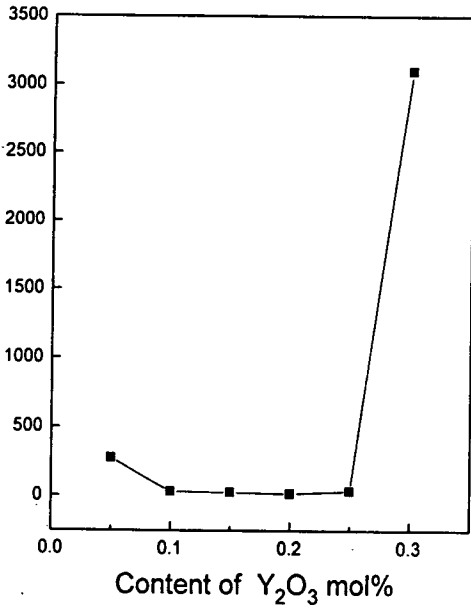


Fig. 2. Resistivity changes with Y₂O₃ content at room temperature.

적어 carrier의 농도가 낮아서 상온의 전기저항이 높았고, dopant인 Y₂O₃의 양이 많아지면 첨가한 Y₂O₃가 Ba와의 치환고용이 충분히 일어나지 못하고 남아있는 Y₂O₃가 입체등에 편석하는 것에 기인하여 상온저항이 증가한다고 생각된다. 따라서 상온에서 가장 낮은 전기저항을 보이는 (Ba_{0.996}Y_{0.004})TiO₃를 기본조성으로 하였다.

3.2. Mn 및 SiO₂첨가 효과

PTC써미스터에서 Mn의 역할은 Mn이 입체에 편석하여 온도가 상승하면 Mn의 원자가가 3가에서 2가로 변화하면서 doping에 의해 생성된 carrier인 전자가 입체에 trap됨에 따라 큐리온도에서 전기저항의 급격한 변화를 가져오게 하는 것으로 알려져 있다 [14]. 본 연구에서는 가장 큰 저항의 급증현상을 보이는 Mn의 적정량을 찾고자, 선정된

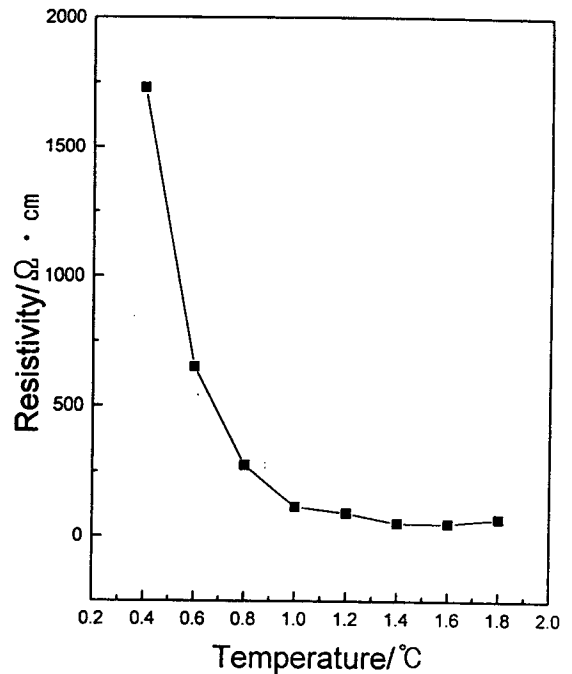


Fig. 3. Resistivity changes with SiO₂ content at room temperature.

(Ba_{0.996}Y_{0.004})TiO₃의 기본조성에 Mn의 양을 0.02~0.06 mol% 첨가하여 시편을 제조하였다. 제조된 시편의 전기적 특성을 측정된 결과, ρ_{max}/ρ_{min}(최고저항치/최저저항치)을 가장 크게하는 Mn의 양은 0.04 mol%이었다. 0.01 mol% Mn을 첨가한 시편에서는 첨가하지 않은 것에 비하여 저항의 급증현상을 보이지 않았고, 0.06 mol% Mn을 첨가한 시편에서는 절연성을 보였다. 이 현상은 Mn의 소량첨가에서는 전자의 trap현상이 미약하여 저항증가 현상이 크지 않았고, Mn의 과잉첨가에서는 Mn이 MnO₂의 산화물 형태로 입체에 편석하여 carrier의 이동을 제한하는 것에 기인한다고 생각된다. 따라서 온도변화에 따라 전기저항의 증가가 가장 뛰어난 Mn의 최적량이 0.04 mol%이었으므로 Mn의 양을 0.04 mol%로 고정하였다[14].

SiO₂가 소결조제 및 안정화제로써 써미스

터 제조에 널리 사용되고 있으므로, 본 실험에서는 SiO₂의 적정량을 찾기 위하여 SiO₂를 0.4 mol%에서 1.8 mol%까지 첨가하고, 1300~1400°C에서 소성하여 소결체를 제조하였다[15]. 얻어진 소결체의 전기적 특성은 소성온도의 변화에 따라 유사한 경향을 보였으며 1325°C 소결체에서 전반적으로 낮은 저항을 보였다. 1325°C에서 소성한 소결체의 25°C에서의 상온저항을 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 상온저항은 SiO₂의 첨가량에 따라 크게 변화함을 알 수 있다. SiO₂ 양이 1.0 mol%까지는 SiO₂양이 증가할수록 상온저항의 저하가 현저해지고, 그 이상의 SiO₂ 첨가에 대해서는 그 변화가 완만해져 1.6 mol%에서 가장 낮은 상온저항, 즉 50 Ω·cm를 보였으며, 다시 SiO₂가 많아지면서 상온저항이 다시 증가하였다. 따라서 응용목적에 따라서는 SiO₂의 양을 적당히 조절하여 첨가하면 상온저항을 제어할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 동작 저항이 매우 낮은 자동차에 사용하는 씨미스터의 조성을 찾고자 하였으므로, SiO₂의 첨가량을 상온저항을 가장 낮게 해주는 1.6 mol%로 선정하였다.

3.3. 미세구조 제어

BaTiO₃에 Y₂O₃를 첨가하면서 소결체의 결정립이 크게 성장(34.95 μm)하므로 인가전압에 충분히 견디기 위해서는 결정립의 성장을 억제하여 그 크기를 적게하여야 할 필요가 있다. 본 연구에서는 결정립 성장의 억제제로 CaO를 선정하고, CaO원으로써 CaCO₃를 5~15 mol%까지 Ba와 치환하여 첨가하고 소결체를 제조하였다. 그 중 1325°C에서 소성한 소결체의 저항-온도 특성은 Fig. 4

와 같다. CaO를 첨가하지 않은 경우(이하 1S라 약칭)에 비하여 CaO를 5, 10 mol% (이하 2SC 및 3SC라 약칭) 첨가에서는 상온저항이 1S에 비해 낮아져 30 Ω·cm를 보였고, 15 mol%(이하 4SC라 약칭) 첨가하였을 때는 상온저항이 1S에 비하여 높아졌을 뿐만 아니라 ρ_{max}/ρ_{min} 값도 작아졌다.

따라서 상온저항을 낮게하고 저항증가를 크게하는 CaO의 적정량은 5~10 mol%임을 알 수 있었다.

이들 각각에 대하여 미세구조를 관찰한 결과는 Fig. 5와 같으며 이들 SEM 사진으로부터 결정립의 크기를 측정한 결과는 Fig. 6과 같다. Fig. 5 및 6에서 결정립의 크기는 CaO를 첨가하지 않은 1S는 34.95 μm로 임이 크게 성장하여 있고, CaO양이 5 mol%에서는 13.4 μm, 10 mol%에서는 6.3 μm로 감소하였으나 15 mol%에서는 6.8 μm로 다시 성장하기 시작하였다. CaO양이 15 mol%에서는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 입성장이

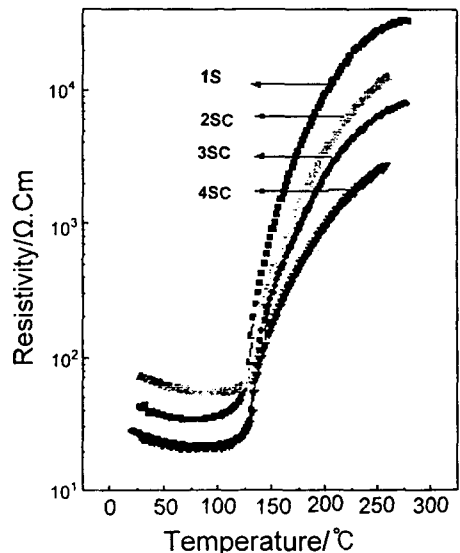


Fig. 4. Temperature-resistivity characteristics of the composition with various CaO content.

전반적으로 일어나는 것이 아니고 이상입성장을 보이고 있다. 즉, 평균 크기는 10 mol % 보다 약간 큰 것으로 나타났지만 실제로 이상입성장한 결정립의 크기는 10 μm 이상으로 적은 입자 크기의 5배 이상 성장하여

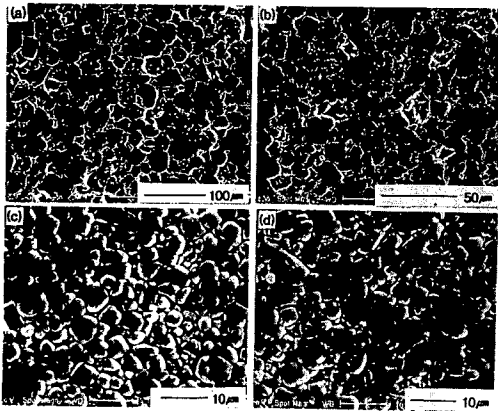


Fig. 5. SEM photographs of the thermally etched surfaces of $(Ba_{1-x}Y_xCa_x)TiO_3$ with CaO contents (1) 0.0 mol%, (b) 5.0 mol%, (c) 10 mol%, (d) 15 mol%.

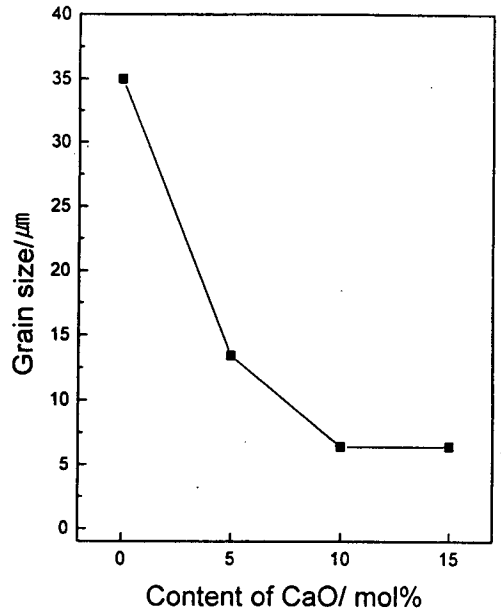


Fig. 6. Grain size diminished with CaO.

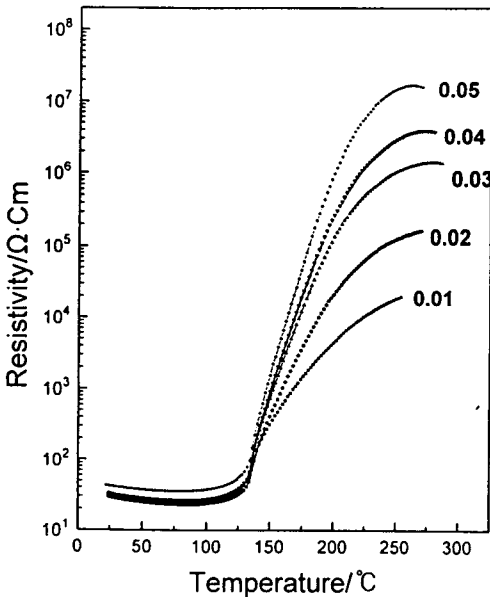


Fig. 7. Temperature-resistivity characteristics of $(Ba_{0.946}Y_{0.004}Ca_{0.05})TiO_3$ with Mn contents.

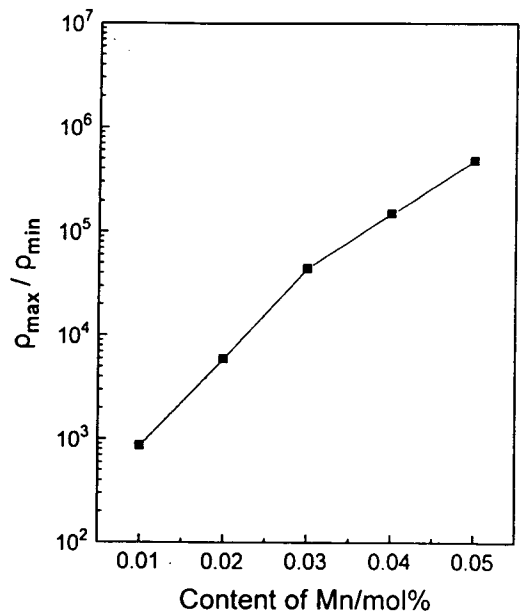


Fig. 8. ρ_{max}/ρ_{min} characteristics of $(Ba_{0.946}Y_{0.004}Ca_{0.05})TiO_3$ with Mn contents.

있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 CaO의 첨가가 BaTiO₃의 입성장을 억제시키는 효과가 있으나 첨가물이 어느 한계이상일 경우에는 첨가된 CaO가 이상입성장을 촉진시키는 원인이 되는 것으로 생각된다. 이상의 CaO 첨가실험에서 입성장에 영향을 미치는 CaO 양중에서 가장 적은 함량인 5 mol%를 선정하여 이후 실험을 진행하였다.

3.4. (Ba_{0.946}Y_{0.004}Ca_{0.05})TiO₃ 조성에 Mn첨가

앞에서 Mn의 양을 0.04 at%로 고정하여 SiO₂ 적정량을 구하였으나 기본 조성이 CaO를 일정량 고용시키는 새로운 조성으로 바뀌었으므로 Mn의 양을 0.01~0.05 at%까지 변화시켜 실험하였다. 그 중 1325°C에서 소

결한 소결체의 온도-저항특성을 Fig. 7에, ρ_{max}/ρ_{min}을 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7 및 8에서 첨가하는 Mn의 양에 따라 상온저항과 ρ_{max}/ρ_{min}의 변화가 뚜렷이 보여지고 있다. 상온저항은 Mn 첨가량이 0.04 mol%까지는 비교적 안정한 20~30 Ω·cm 정도의 범위를 보이다가 0.05 mol%에서는 40 Ω·cm 이상으로 높아지기 시작하였다. ρ_{max}/ρ_{min}은 Mn이 증가할수록 지수함수적으로 증가하고 있으며, 즉, ρ_{max}/ρ_{min}이 0.01 mol%의 Mn에서는 8.6×10², 0.02 mol%에서는 5.9×10³, 0.03 mol%에서는 4.4×10⁴, 0.04 mol%에서는 1.5×10⁵, 0.05 mol%에서는 4.8×10⁵이었다.

그러나 Mn 첨가량을 0.05 mol%로 증가한 시편에서는 상온저항도 함께 증가하기 시작함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Mn의 양을 증가시키면 ρ_{max}/ρ_{min}을 크게 할 수 있으나 상온저항이 높아지게 되므로 상온저항이 낮

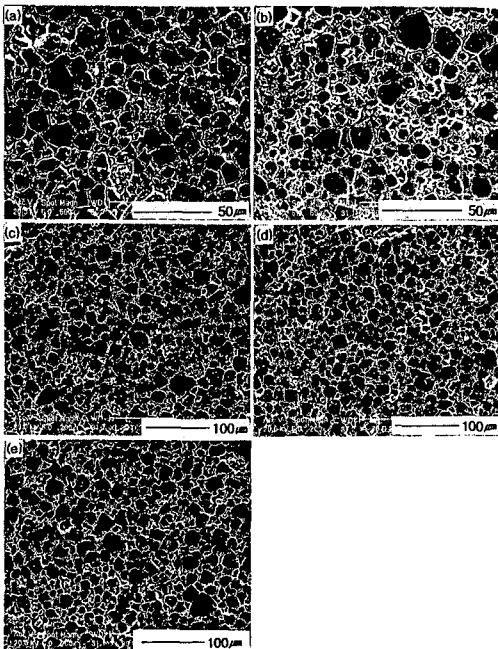


Fig. 9. SEM photographs of the thermally etched surfaces of sintered at 1325°C. (a) 0.01 mol%, (b) 0.02 mol%, (c) 0.03 mol%, (d) 0.04 mol%, (e) 0.05 mol%.

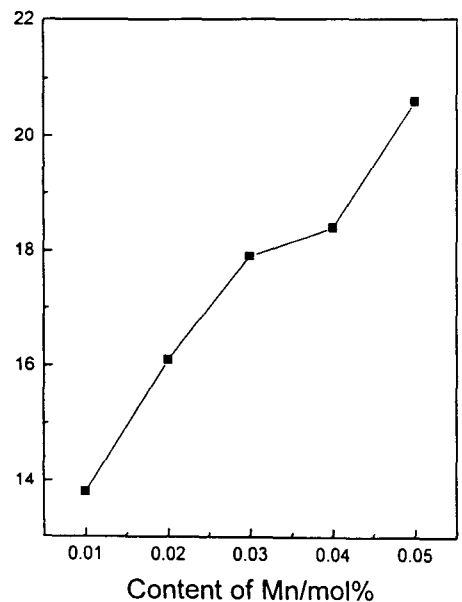


Fig. 10. Grain size of the specimens sintered at 1325°C.

아야 하는 등의 목적에 따라서는 Mn의 첨가량이 제한될 수 밖에 없을 것으로 판단된다.

1325°C에서 소성한 소결체의 미세구조를 SEM으로 관찰하여 Fig. 9에 보였으며 이 사진으로부터 결정립의 크기를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. Mn의 첨가량이 0.01 mol%에서는 13.8 μm , 0.02 mol%에서는 16.1 μm , 0.03 mol%에서는 17.9 μm , 0.04 mol%에서는 18.4 μm , 0.05 mol%에서는 20.6 μm 로 거의 직선적으로 결정립이 성장함을 알 수 있다. 이와 같이 Mn 첨가량이 증가함에 따라 결정립이 성장하는 것은 Mn이 증가하므로써 계면에너지가 증가하고 따라서 계면을 최소화하려는 경향에 기인한다고 생각된다.

따라서 본 연구에서는 상온저항이 4.4 $\Omega \pm 15\%$ 로 낮아야 하므로 상온저항이 높아지기 시작하는 Mn의 양인 0.05 mol% 이상에 대하여서는 실험을 진행시키지 않았다. 앞서 CaO를 첨가하지 않고 SiO₂와 Mn을 첨가하여 실험한 결과에서도 Mn의 첨가량이 0.04 mol%에서 상온저항도 낮으면서 $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 가 가장 큰 특성을 보였고, CaO를 Ba와 치환하였을 때도 동일한 Mn 양에서 상온저항이 낮으면서 $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 가 비교적 높은 값을 보였으므로 본 실험의 목적에 부합하는 Mn

의 최적 첨가량은 0.04 mol%이었다.

4. 시험편 제작 및 특성

이상의 실험결과로부터 원래 목표로 하였던 전류 제어 소자용으로서 PTC 써미스터의 규격을 만족시키는 조성은 BaTiO₃에 dopant로써 Y₂O₃를 0.4 mol%, 입경 억제제로서 CaO를 5 mol%, $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 를 높여주는 Mn을 0.04 mol%, 안정화제로서 SiO₂를 1.6 mol%를 첨가한 것이었다. 시험편의 크기는 규격에 맞추기 위하여 실험결과 상온저항치로부터 계산에 의하여 결정하였으며, 그 크기는 직경 20 mm, 두께 2.5 mm 정도이었다. 크기를 맞추어 제조한 성형품은 동일한 실험조건으로 1325°C에서 소결하였으며 전기적 및 물리적 특성을 조사하여 시험편의 물성과 목표로 했던 규격을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 제조한 시험편의 대부분의 특성이 목표 규격을 잘 충족하고 있음을 알 수 있다. 다만, Curie 온도가 약간 높게 나타나고 있을 뿐으로 추후 연구에서는 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것으로 판단된다.

Table 2

Specifications of current limiting device and characteristics of specimens

Properties	Specification of current limiting device	Characteristics of specimens (Prepared in this experiment)
Max rated voltage	DC 28 V	DC 28 V
Max current	7 A	Above 7 A
Initial resistance	4.4 $\Omega \pm 15\%$	3.47~3.87
Curie point	127 $\pm 7^\circ\text{C}$	130~132
Steady state current	200 mA	17.9~18.4 mA

5. 결 론

본 연구에서는 자동차의 각종 자동장치에 이용되는 전류제어 소자용 PTC 써미스터의 조성을 개발하기 위하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) BaTiO₃의 반도체화를 위하여 dopant로 써 Y₂O₃를 선정한 결과 0.4 mol% Y₂O₃에서 가장 낮은 상온저항 16.5 Ω·cm를 보였다.

2) SiO₂의 최적 첨가량은 1.6 mol%이었으며 이 때의 상온저항은 50 Ω·cm이었다.

3) BaTiO₃의 Ba와 Ca와의 치환고용은 결정립의 성장을 크게 억제하여 5 mol% 치환에서 13.4 μm의 크기를 보였다.

4) (Ba_{0.946}Y_{0.004}Ca_{0.05})TiO₃ 조성에 0.01~0.05 mol%의 Mn 첨가시 Mn 첨가량을 증가시킴에 따라 ρ_{max}/ρ_{min}의 값이 지수함수적으로 증가되었다.

5) Mn 첨가량이 0.01~0.04 mol%에서는 상온저항의 값이 큰 변화없이 ρ_{max}/ρ_{min}만이 증가하였으나 0.05 mol%에서부터는 상온저항 값도 증가하기 시작하였다.

6) 시험편의 실제 제조에서 목표로 한 전류제어소자용 써미스터의 규격을 만족하는 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 자동차 신기술 연구 과제(과제번호 : 9509)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A. Klassens, German Pat. June 23 (1955) 350.
- [2] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, F.C. Romeijn, and G.W. van Osterhout, Phillips Res. Repts. 5(6) (1950) 87.
- [3] 佐分 利, 電子工業 10(12) (1961) 28.
- [4] 東田一寛, 라지오技術 23(2) (1969) 227.
- [5] 石岡 詢, 松木圭介, エレクトロニクセラミックス 86(9) (1986) 61.
- [6] 石川一夫, 松本哲雄, エレクトロニクセラミックス 88(5) (1988) 9.
- [7] 黃木正美, 奈良昭夫, 堀 誠, エレクトロニクセラミックス 88(5) (1988) 67.
- [8] 八木晋一, 特許公告, 昭43-27080.
- [9] 石塚二三夫, 特許公告, 昭44-8524.
- [10] H. Ihrig, J. Am. Ceram. Soc 64(10) (1981) 617.
- [11] T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, J. Am. Ceram. Soc. 55(2) (1972) 108.
- [12] O. Saburi, J. Phys. Soc. Japan, 14(9) (1959) 1159.
- [13] W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, John Wiley and Sons, (1976) 529.
- [14] 김성희, 이준형, 조상희, 요업학회지 32 (1) (1995) 140.
- [15] Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Kagase and S. Hayakawa, Ceram. Bull. 47(3) (1968) 292.