

화재감지센서 활용을 위한 BaTiO₃계 PTC 서미스터의 특성에 관한 연구 A Study on the Characteristics of the BaTiO₃ PTC Thermistor for Fire Detection Sensor

추순남·최명규·백동현*†·박정철**

Soon-Nam Chu·Myung-Kyu Choi·Dong-Hyun Baek*†·Jung-Cheul Park**

경원전문대학 전기제어시스템과

*경원전문대학 소방안전관리과

**경원전문대학 전자정보과

(2002. 8. 19. 접수/2002. 10. 28. 채택)

요 약

BaTiO₃계 PTC 서미스터의 조성개발을 위해 (Ba_{0.95-x}Sr_{0.05}Ca_x)TiO₃-0.01TiO₂-0.01SiO₂-αMnCO₃-βNb₂O₅ 와 같은 실험조성식을 설정한 후 최적 조건하에서 적층형 PTC시편을 제작하여 실험하였다. 실험 결과, 시편제조시의 최적 소결온도와 냉각속도는 각각 1350°C-2 hour 및 100°C/h였다. 또한 상온저항을 낮추는 효과가 있는 Dopant로서의 Ca와 Mn 그리고 피크(peak)저항값을 높일 수 있는 Nb를 Ca:5 mol%, Mn:0.08 mol%, Nb:0.18 mol%로 함으로써 비교적 낮은 상온저항과 높은 피크(peak)저항 및 양호한 온도계수 특성이 나타났으며, 화재감지센서로서의 활용 가능성을 확인하였다.

ABSTRACT

This dissertation is about the development of BaTiO₃-type PTC(Positive Temperature Coefficient) thermistor by composition method. A multilayer-type PTC samples were fabricated under optimal conditions after setting the experimental composition equation as (Ba_{0.95-x}Sr_{0.05}Ca_x)TiO₃-0.01TiO₂-0.01SiO₂-αMnCO₃-βNb₂O₅ and their testing results were analyzed. The optimal sintering and cooling temperatures were 1350°C for two hours and 100°C/h for an hour, respectively. By composing Ca and Mn, dopants to lower the resistivity at room temperature, and Nb, a dopant to raise peak resistivity(Ca:5 mol%, Mn:0.08 mol%, Nb:0.18 mol%), appropriately, a PTC thermistor, having the characteristics of relatively low resistivity at room temperature and high peak resistivity and a good temperature coefficient, has been developed. And we find that it is possible of application for fire detection sensor.

Keywords : PTC(Positive Temperature Coefficient), resistivity temperature

1. 서 론

BaTiO₃의 강유전특성이 발견된 이후 1950년대에 BaTiO₃에 미량의 희토류계 원소를 첨가하여 원자가 제어형의 BaTiO₃ 반도체화가 이루어졌다.¹⁻³⁾ 온도변화에 따른 저항특성이 부(-)의 온도계수를 갖는 NTC서미스터에 비해 정(+)의 온도계수를 갖는 BaTiO₃계 세라믹스를 PTC(Positive Temperature Coefficient)서미스터

라 한다. 이는 정방정계(Tetragonal) - 입방정계(Cubic) 구조의 상변이점인 큐리(Curie) 온도 이상으로 온도가 증가하면 저항이 급격히 증가하는 현상을 보인다.^{4,6)} NTC서미스터는 신호전달 회로구성이 용이하여 화재감지센서로 이용되고 있다. 그러나 PTC 서미스터(Thermally Sensitive Resistor - Thermistor)는 정저항 온도특성과 더불어 발열현상을 이용하여 무접점 스위치, 정온 발열체, 온도보상용 소자, 모터의 기동장치, 전류제한소자, 컬러 TV의 Degaussing 소자 등 다양한 분야에 이용되고^{7,8)} 있으나 화재감지기에는 이용되고

†E-mail: dhbaek@kwc.ac.kr

있지 않다. 그것은 각종제어 장치없이 반영구적으로 사용이 가능함에도 불구하고 제조시 소자의 특성이나 사용성에 한계가 있기 때문이다.⁹⁾

일반적으로 PTC 서미스터를 제조하기 위해서는 안정화된 공정 조건에 따른 양산성은 물론 소결 온도에 대한 안정성과 소결로의 온도분포에 대한 균일성 및 정확한 온도제어에 의한 재현성이 요구된다. 아울러 미량의 첨가물이나 조성변화에 민감하기 때문에 원료 분말의 제조 기술이 매우 중요하다.¹⁰⁾

본 연구에서는 화재감지소자로서의 활용을 위해 상온과 고온에서의 온도 특성이 좋은 BaTiO₃계 PTC 세라믹스의 개발을 목표로 Ca 첨가물과 공정 조건에 따른 그 최적특성을 실험적으로 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 재료의 조성과 시편 제조

본 실험에 사용된 시료는 순도 99% 이상의 시약급 원료로 조성하였으며, 산화물 혼합법을 이용하여 제조하였다. 기본적인 실험 조성은 (Ba_{0.95-x}Sr_{0.05}Ca_xTiO₃) - 0.01TiO₃ - 0.01SiO₂ - αMnCO₃ - βNb₂O₅)과 같이 하였다.

여기서 x = 0~15 mol%, α = 0.06~0.10 mol%, β = 0.15~0.2 mol%까지 변화시켰다.

주어진 조성에 따라 각 시료를 10⁻⁴g까지 평량하고 분말의 혼합 및 분쇄는 프레네티리 볼밀(planetary ball mill)장치를 이용하였으며 분산매로 3차 증류수를 사용하였다. 1차 혼합 및 분쇄 작업 후 100°C에서 24시간 건조하였으며, 지르코니아 도가니에 넣고 1100°C에서 2시간 열처리하였다. 열처리가 끝난 시료에 MnCO₃를 추가로 첨가한 후 2차 혼합 및 분쇄를 실시하였다. 2차 혼합 및 분쇄시 성형 조제로서 바인더인 PVA(5%)를 기준 g의 0.5 wt% 첨가하였다. 혼합 과정을 거친 시료를 건조한 후에 입자의 크기를 작고 균일하게 하고 소결시의 구동력을 크게 하기 위해서 140 mesh의 망체(sieving)를 사용하여 입자가 고르게 되어지도록 체치기 하였다. 시편의 성형을 위해 원통형 몰드를 사용하여 1.2 ton/cm²의 압력으로 성형한 후 전기로에서 시편을 YSZ(Yttria stabilized Zirconia) 세터 위에 올려놓고 소결하였다.¹¹⁾ 소결 온도는 1350°C로서 2시간을 유지하여 시행하였으며 승온 속도는 300°C/h였고, 소결 온도에서 700°C까지는 100°C/h의 속도로 냉각하였다.

소결이 끝난 시편의 전기적인 특성을 측정하기 위해서 시편 양면에 저항성 접촉 전극인 Zn-Ag을 이중으로 도포 후에 580°C에서 10분 동안 열처리하였다.

한국화학 · 소방학회, 제16권 제4호, 2002년

3. 실험 및 고찰

3.1 소결온도 특성

PTC 세라믹스의 소결은 전기적 성질을 변화시킬 수 있는 주요 공정중의 하나로 소결과정이 세라믹스의 결정구조와 미세구조에 크게 영향을 미치기 때문이다. (0.90Ba+0.05Sr+0.05Ca)TiO₃+0.01TiO₂+0.01SiO₂+0.0006MnCO₃+0.0015Nb₂O₅)의 조성식을 갖는 PTC 세라믹스에 있어서 냉각속도를 100°C/h로 하였을 때, 결정립의 크기는 소결온도의 감소에 따라 크게 감소한다. 1320°C~1280°C로 소결한 시편에서는 약 1~5 μm 였으나 1320°C이하의 온도에서 소결한 시편의 평균 결정립의 크기는 매우 작았다. Fig. 1은 1350°C와 1320°C의 온도에 대한 소결 시편의 직류저항의 변화를 나타낸 것이다. 소결 온도의 증가는 실온에서 저항의 급격한 감소를 가져오지만 최대저항치는 대체로 변화하지 않았다. 1300°C와 1280°C에서 소결된 시편의 저항값은 측정범위를 벗어났기 때문에 측정할 수 없었다. 결과적으로 1350°C가 적절한 소결 온도임을 알 수 있다.

3.2 냉각속도 변화에 따른 특성

냉각속도 변화에 따른 PTC 특성을 알아보기 위해 (0.90Ba+0.05Sr+0.05Ca)TiO₃+0.01TiO₂+0.01SiO₂+0.0006MnCO₃+0.002Nb₂O₅)의 조성식을 갖는 PTC 세라믹스에 있어서 1350°C에서 소결 후 700°C까지의 냉각속도를 70, 100, 150, 200, 250°C/h의 5단계로 실험하였다. 이결과 평균 결정립의 크기가 증가했으며 200°C/h인 경우에 22.92 μm로 가장 크게 나타났다.

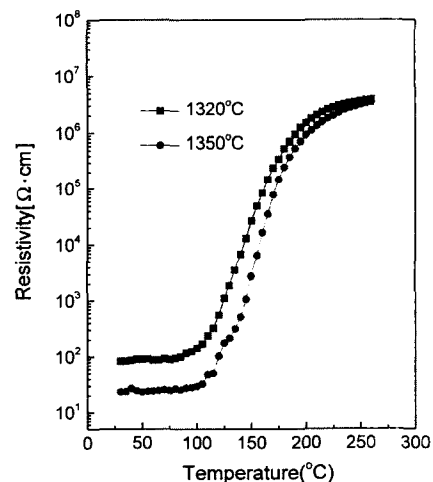


Fig. 1. Temperature - Resistivity characteristics as to the sintering temperature.

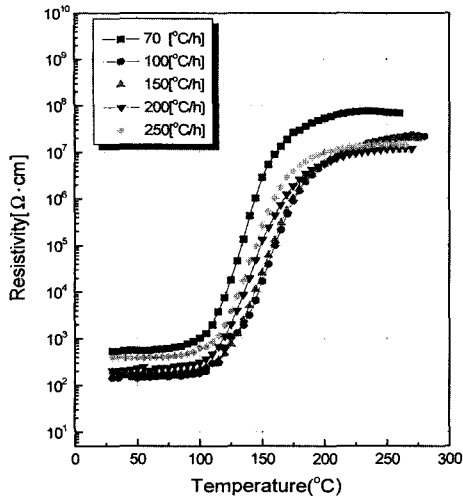


Fig. 2. Temperature - Resistivity characteristics as to cooling rate.

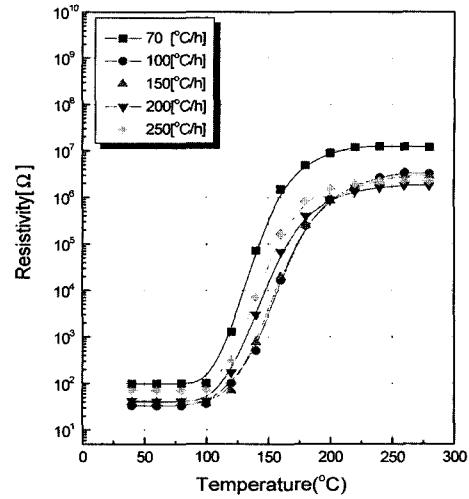


Fig. 4. Grain boundary resistance as to cooling rate.

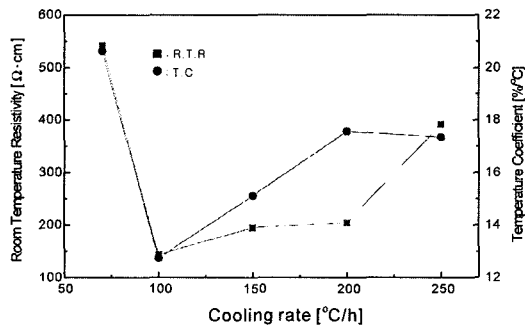


Fig. 3. Room temperature resistivity & Temperature coefficient characteristics as to cooling rate.

Fig. 2는 냉각속도 변화에 따른 온도에 대한 비저항 변화이다. 70°C/h의 경우 상온 비저항 및 피크(peak) 비저항값이 가장 크게 나왔으며 100°C/h 보다 빠르게 냉각한 경우는 상온 비저항이 모두 커지는 경향을 보였다.

Fig. 3은 냉각속도 변화에 따른 상온 비저항 및 온도계수를 나타낸 것이다. 상온 비저항은 70°C/h를 제외하고는 대체로 증가하는 경향을 보였으며 온도계수

는 70°C/h의 경우에 20.63%/°C로 가장 높게 나타났다.

Fig. 4는 냉각속도 변화에 따른 결정립계 비저항을 나타낸 것으로 Fig. 1의 온도-비저항 특성과 거의 동일한 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다.

3.3 Ca 첨가에 따른 PTC특성

Ca 첨가량에 따른 PTC서미스터의 특성을 조사하기 위해 Table 1과 같이 시료를 조성하고 Ca의 첨가량을 0, 5, 10, 15 mol%까지 변화시키면서 실험하였다.

측정은 선형간섭방법을 이용하였으며 Fig. 5와 같이 평균 결정립의 크기(Mean grain size)는 첨가량이 0 mol%인 경우에는 10.78 μm로 가장 작게 나타났다. Ca를 첨가할 경우 결정립의 크기는 커지는 경향을 보였으며 5 mol%인 경우에 18.33 μm로 가장 크게 나왔다.

Fig. 6은 Ca 첨가량 변화에 따른 온도에 대한 비저항 특성을 나타낸 것이다. 순수한 BaTiO₃의 큐리 온도(T_c)는 120°C 부근인데, Sr의 첨가로 인하여 100°C 부근으로 내려갔다. 측정은 30°C~280°C 사이에서 5°C 간격으로 행하였고, Fig. 6에서와 같이 큐리 온도(100°C) 이하에서는 비저항의 변화가 거의 없는 직선적인 구간이 나타났으며, 큐리 온도에서부터 비저항은

Table 1. Composition of experimental with the content of Ca addition mol%

No.1	BaCO ₃	SrCO ₃	CaCO ₃	TiO ₂	SiO ₂	MnCO ₃	Nb ₂ O ₅
C1	95	5	0	1	1	0.06	0.20
C2	90		5				
C3	85		10				
C4	80		15				

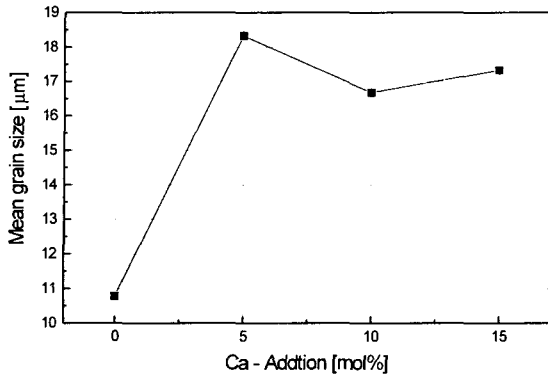


Fig. 5. Mean grain size with the content of Ca addition.

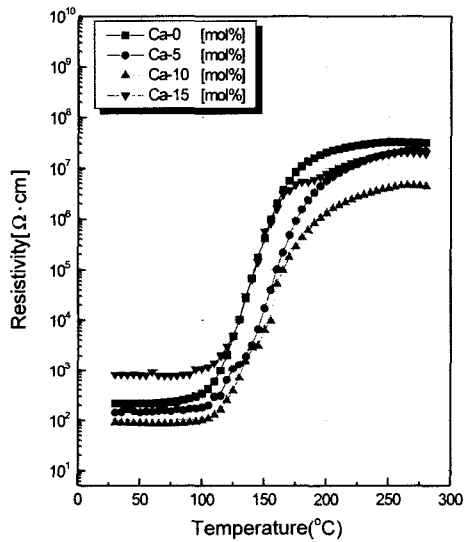


Fig. 6. Temperature - Resistivity characteristics with the content of Ca addition.

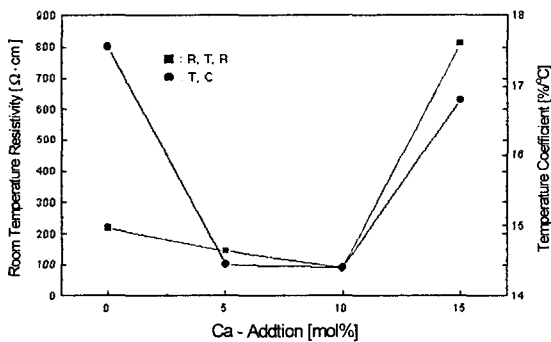


Fig. 7. Room temperature resistivity & Temperature coefficient characteristics with the content of Ca addition.

비선형적인 증가 현상을 보이기 시작했다. 또한 0 mol%을 제외하고는 Ca의 첨가량이 증가함에 따라 피크(peak) 비저항 온도도 점점 감소함을 알 수 있다.

Fig. 7은 Ca 첨가량 변화에 따른 상온 비저항과 온도계수를 나타낸 것이다. 상온 비저항은 첨가량이 증가함에 따라 점점 감소하여 10 mol% 시에 $89 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 작게 나타났으나 15 mol% 첨가시에는 $811 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 다시 증가하였다. 온도계수는 0 mol% 시에 $17 \%/^{\circ}\text{C}$ 였으나 Ca 첨가량의 증가에 따라 다소 감소하다

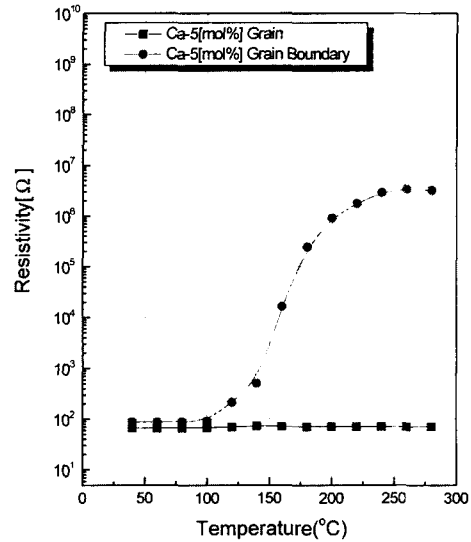


Fig. 8. Grain and G·B resistance with Ca-5 mol%.

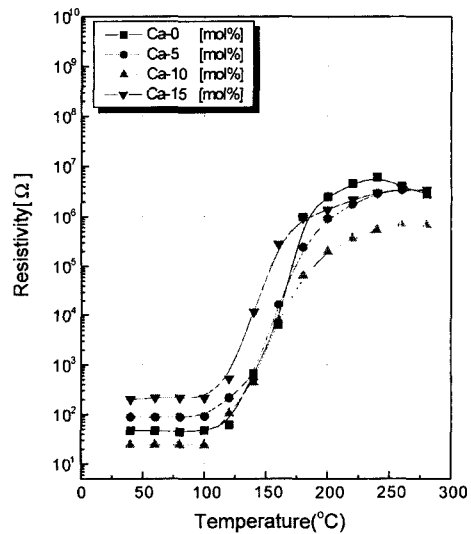


Fig. 9. Grain boundary resistivity with the content of Ca addition.

가 15 mol% 때에 16%/°C로 크게 증가하였다.

Fig. 8은 Ca 첨가량이 5 mol% 때 복소 임피던스 측정법을 이용하여 결정립(grain)과 결정립계(grain boundary) 저항을 각각 측정한 결과이다. Fig. 6과 대응하여 큐리점 이상에서 결정립계 비저항이 지배적으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 Ca 첨가량에 따른 결정립계 저항이다. 역시 큐리온도 이상에서 결정립계저항이 급격하게 증가하여 Fig. 6과 같은 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

BaTiO₃계 PTC 서미스터의 조성은 화재감지센서로 활용하기 위한 기초실험이다. 상온저항을 낮추는 효과가 있는 Dopant로서의 Ca, Mn과 피크(peak)저항을 높일 수 있는 Nb에 대해 각각 Ca:5 mol%, Mn:0.08 mol%, Nb:0.18 mol%로 함으로써 비교적 낮은 상온 비저항과 높은 피크(peak) 비저항값을 갖도록 하였으며 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 소결온도와 냉각속도는 PTC 세라믹스의 저항특성에 큰 영향을 주며 최적 소결온도 및 냉각속도는 각각 1350°C-2시간, 100°C/h이었다.

2. Ca 첨가시 상온저항과 피크(peak) 저항이 대체로 감소하고 있으며 Ca-5 mol% 첨가시 비교적 낮은 상온저항과 높은 피크(peak) 저항이 관측되었다.

3. 냉각속도 변화에 따른 상온 비저항 및 온도계수가 감지기의 동작온도인 70°C에서 가장 높게 나타나 화재감지센서로서의 활용에 유용함을 확인하였다.

본 실험을 통해 BaTiO₃계 PTC 서미스터의 양산성과 안정성이 큰 재료의 구성값을 확인하였다. 또한 냉각속도 변화에 따른 상온 비저항 및 온도계수가 화재감지 요건에서 가장 크게 나타나 화재감지센서로서의 활용 가능성을 입증하였다.

참고문헌

1. P. W. Haayman, R. W. Dam and H. A. Klassens, "Semiconductive Materials", German Pat. No. 929, pp. 350, June 23(1955).
2. Y. Matsuo and M. Fujimura, "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂", Ceramic Bulletin, No. 3, pp. 292, June 5(1968).
3. B. H. Kim and J. W. Moon, "Development of PTCR Compositions for Automobile", J. Kor. Ass. Cry. Growth, No. 1, pp. 151(1998).
4. W. Heywang, "Solid state Electron", 3, 51,(1961).
5. B. C. H. Steele, "Electronic Ceramics", Elsevier Applied Science", pp.29(1991).
6. H. J. Kwon and J. S. Lee, "The Electrical Characteristics of the Grain Boundary in a BaTiO₃ PTC Thermistor", 센서 학회지, No. 1, pp. 67 (1992).
7. K. Dodtert, "Application of Self-heated PTC-thermistor to flow and Quantity of Heat Measurements", Sensor and Actuators, Vol. 3, pp. 159(1982).
8. J. H. Lee and S. H. Cho, "The role of grain boundary modifier in BaTiO₃ system for PTCR Devic", Kor. J. Mat. Res., No. 5, pp.553(1993).
9. Al-Allak, H. M., Russell, G. J. and Woods, J., "Effect of Annealing on the Characteristics of Semiconducting BaTiO₃ Positive Temperature Coefficient of Resistance Devices", J. Phys. D., No. 12, pp.1645(1987).
10. 이용현 외 4명, "PTC 서미스터 소자의 개발(II)", 센서 기술 연구소(1993).
11. 백동현, 김용혁, 최일수, 화재감지센서용 PZN-PSS-PZT계 초전재료의 전기적 특성에 미치는 MnO₂ 첨가제의 영향, 한국소방학회지 Vol. 9, No. 2, pp.29-36, (1995).