

## PTC 서미스터의 원적외선 방사특성과 미세구조에 관한 연구

### A Study on the Radiation Properties of Far-infrared and Microstructure in PTC Thermistor

박춘배\*                      송민종\*\*                      강도열\*\*

Choon-Bae Park, Min-Jong Song, Dou-Yol Kang

#### 요 약

발열체 소자에 있어서 발열체의 방사스펙트럼과 피가열체의 흡수스펙트럼을 일치시키는 문제는 효과적인 가열을 위하여 매우 중요한 연구과제이다.

본 연구는 재료의 합성기술과 열처리기술을 이용하여 PTC 서미스터의 R-T특성은 그대로 유지시키면서, 원적외선 방사특성을 증대시키기 위한 것이다.

이를 위하여  $BaTiO_3 + 1.67Al_2O_3 + 3.75SiO_2 + 1.25TiO_2$ 을 기본조성으로 하고, 여기에 첨가제로서  $Sb_2O_3$ 와  $MnO_2$ 를 선정하여 이의 첨가량과 소결온도 그리고 소결온도구배를 파라미터로한 시편을 제작하였으며 각 시편의 IR특성과 R-T특성등을 측정 검토한 결과 파장 4.5-14.5[ $\mu m$ ]범위에서 방사율 0.8이상의 고효율 원적외선 방사특성을 얻었다.

#### Abstract

It is very important that a spectrum of reflection is in accord with a spectrum of absorbance for a effective heating.

Therefore, the objective of this study was to achieve a technical composite for material plan which PTC thermistor increase a radiation properties of far-infrared and keep a characteristics of R-T. The main component of this material are  $BaTiO_3 + 1.67Al_2O_3 + 3.75SiO_2 + 1.25TiO_2$  and such additives as  $MnO_2$  and  $Sb_2O_3$ .

Specimens were prepared by the same procedure of manufacturing process by changing of amounts of additives, condition of sintering, and temperature increase rate of sintering.

This result shows that specimens produced high emissivity(average 0.8) of far-infrared at 4.5-15[ $\mu m$ ] by measuring a characteristics of IR and R-T.

#### 1. 서론

##### PTC(Positive Temperature Coefficient)

\*: 원광대학교 전자재료공학과

\*\* : 홍익대학교 전기제어공학과

接受日字: 1992年 9月 29日

서미스터는 강유전체재료인  $BaTiO_3$ 에  $AST (Al_2O_3, SiO_2, TiO_2)$ 등을 첨가제로 하여 1250-1350[ $^{\circ}C$ ]에서 소결하여 제조되며, 이렇게 제조된 서미스터는 무점점 저항발열체소자로서 식품, 난방, 가열, 건조, 인체 가열등에 널리 응용되고 있다.

이러한 고온 바이오 세라믹스에서 방사스

팩트럼에 관한 문제는 가열의 효율면에서나 피가열물의 열처리 특성을 만족시키려는 공명흡수현상의 측면에서 매우 중요한 연구과제중의 하나이다.<sup>(1)</sup>

따라서 본 연구에서는 PTC 서미스터의 첨가제로 사용된 알루미늄계(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 실리카계(SiO<sub>2</sub>)등이 고효율 원적외선 방사체인 점에 착안하여<sup>(2,3)</sup> 소자의 기능복합화를 이룩할 목적으로 PTC 서미스터의 비오염성 스위칭특성을 유지한 고효율 원적외선방사-서미스터 발열체를 소결온도와 소결온도구배 그리고 첨가제를 가변 파라미터로 한 시편을 제조하고, 이들시편에 대한 R-T특성, IR 특성 그리고 미세구조등을 검토하고자 한다.

2. 시편의 제작과 측정

반도체소자인 PTC서미스터는 기본소재인 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>을 주성분으로 한 BaTiO<sub>3</sub>(일반식 A<sup>2+</sup> B<sup>4+</sup> O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)에 첨가제로 AST (1/3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + xSiO<sub>2</sub> + (1-x)TiO<sub>2</sub>)가 일반적으로 사용되고 있다.<sup>(4)</sup>

시편의 반도체화를 위하여 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 선정하여 첨가하고, 원적외선 방사율과 저항구배특성의 향상을 위하여 MnO<sub>2</sub>를 선정하고 이의 양을 변화시켰다. 여기서, 첨가제 MnO<sub>2</sub>는 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O의 에탄올용액을 약 400 [°C]에서 MnO<sub>2</sub>로 분해시켜 첨가하였다.

각 시편에 사용된 시편별 조성비는 표 1과 같다.

표 1. 각 시편의 조성비  
Table 1. Compositions of each specimens.

Type	Composition ( mol% )						Sint. Temp. [°C]
	BaCO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MnO <sub>2</sub>					
A <sub>1</sub>	1.00, 1.00	1.67, 3.75, 1.25, 0.15,	1350				
A <sub>2</sub>	1.00, 1.00	1.67, 3.75, 1.25, 0.15	1300				
B <sub>1</sub>	1.00, 1.00	1.67, 3.75, 1.25, 0.15, 0.007	1350				
B <sub>2</sub>	1.00, 1.00	1.67, 3.75, 1.25, 0.15, 0.007	1300				

위의 표 1의 비율로 칭량한 시료는 습식법에 의해 12시간 혼합하고, 혼합분쇄가 끝난 원료는 건조용 오븐속에 넣어 150[°C]에서 24시간 동안 건조하였다.

건조된 이 분말을 고순도의 알루미늄 유발에서 재 분쇄한 후, 열처리용 알루미늄 도가니에 넣고 고상반응에 미치는 영향등을 고려해서 1100[°C]로 1시간 하소(calcining)시켰다.

이 시료를 재분쇄시킨 후, 325메-쉬(mesh) 이하의 입자만 선별하여 취하였다.

이분말을 성형하기 위하여 PVA (Poly-Vinyl Alcohol) 결합제를 넣은 후, 1000 [kg/cm<sup>2</sup>]의 압력으로 벌크형 시편을 성형하였다.

성형된 시편은 지르코니아 분말분위기에서 그림 1과 같이 소결하였다.

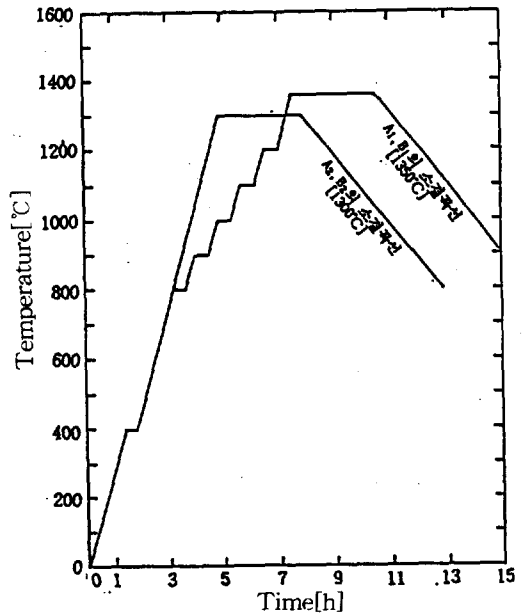


그림 1 각시편의 소결온도곡선  
Fig. 1 Sintering temperature curves of each specimens

시편 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>은 입자의 성장과 치밀화 그리고 반도체화 등에 미치는 영향을 고려하여 800, 900, 1000, 1100, 1200[°C]에서 각각 30분간, 그리고 소결온도 1350[°C]에서 3시간의 유지시간(holding time)을 준 후, 800[°C]까지 100°C/hr로 서냉후 자연냉각 시켰다.<sup>(5)</sup>

시편 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>는 소결온도 1300[°C]에서 3시간의 유지시간을 준 후, 시편 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>과 같은 방법으로 냉각시켰다.

이와같이 제조된 시편을 연마(Polishing)하여 세척한 후, 원적외선방사 측정기(Japan Spectroscope Co.LTD.J-0068)로 파장 4.5-15[μm]범위의 원적외선방사특성을 측정하고 또한 XRD분석을 하였다.

시편의 양면에 Hg-In을 사용하여 전극이 오염성접촉이 되게 한 후, R-T특성을 측정하고, 다시 전자주사현미경(SEM:Cambridge S360)으로 파단면의 미세구조를 관찰하였다.

### 3. 측정결과 및 고찰

#### 3-1. R-T특성

온도변화에 따른 저항을 ρ를 측정하기 위하여 시편을 밀폐된 항온조에 넣고 전압강압법에 의한 회로를 구성하여 주울열에 의해 시편의 주위온도를 조절하는 간접가열 방식을 하용하였다.

이렇게 측정한 각 시편의 R-T 특성곡선은 그림 2와 같다.

그림 2-(a)에서 시편 A<sub>1</sub>의 저항율은 큐리온도 120[°C]이하에서 1.3×10<sup>2</sup>[Ω-cm]의 비교적 낮은 값으로서 반도체화 되었고, 큐리온도 이상에서 저항율은 10<sup>7</sup>[Ω-cm]으로 높

은 절연성을 보였으며, 시편 A<sub>2</sub>의 저항율은 큐리온도 이하에서 1.2×10<sup>3</sup>[Ω-cm]의 비교적 낮은 값의 반도체성을 보이고, 큐리온도 이상에서는 1.1×10<sup>7</sup>[Ω-cm]의 피이크값을 보이어나 온도가 증가함에 따라 급속히 감소하는 현상을 보였다.

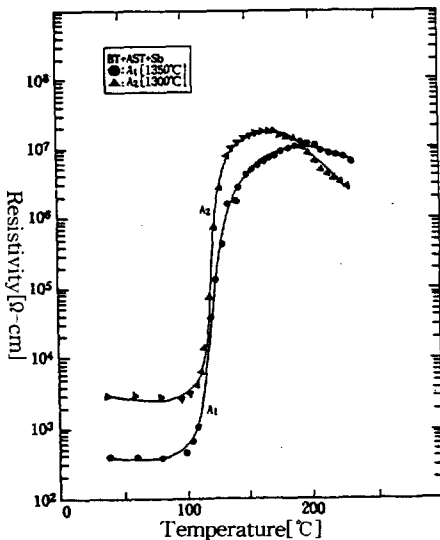
즉, 고상반응이 일어나는 온도영역에서 충분한 유지시간을 준 시편 A<sub>1</sub>은 동일 첨가제로서 급속한 온도구배를 준 A<sub>2</sub>에 비하여 안정된 PTC 특성을 갖고 있음을 알 수 있다.

그림 2-(B)에서 소결조건이 서로 다른 시편 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>의 저항율은 소결조건에 따라 큐리온도 이하에서는 각각 1.2×10<sup>2</sup>[Ω-cm], 1.7×10<sup>2</sup>[Ω-cm]로써 반도체화 되었고, 큐리온도 이상에서는 1.1×10<sup>8</sup>[Ω-cm]으로 절연성을 보였다.

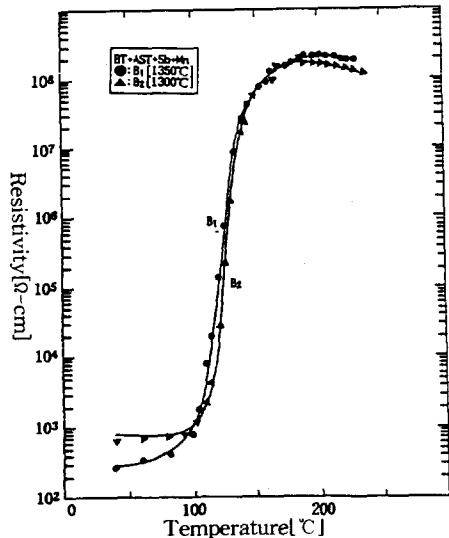
즉, PTC특성의 향상을 위해서 금속산화물 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편 B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>는 MnO<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 시편 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>보다 큐리점 이상에서 높은 저항율을 보이므로서 현저한 비오염성의 향상을 알 수 있으며<sup>(6)</sup>, 그림 2-(c),(d)에서 알 수 있듯이 충분한 유지시간을 준 시편 A<sub>1</sub>,B<sub>1</sub>은 급속한 온도구배를 준 시편 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>보다 큐리점 이하에서 안정된 반도체성을 나타냄을 알 수 있다.

#### 3-2. 원적외선 방사특성

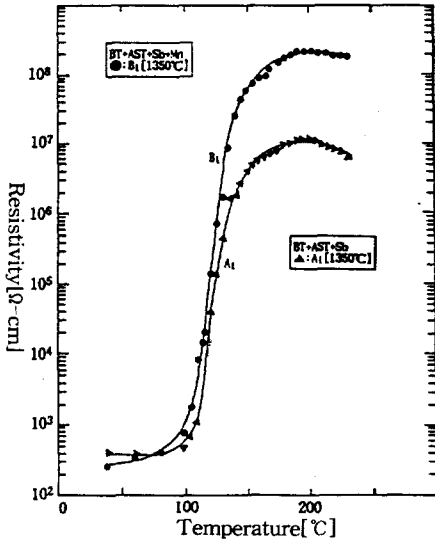
그림 3은 각 시편의 원적외선 방사특성을



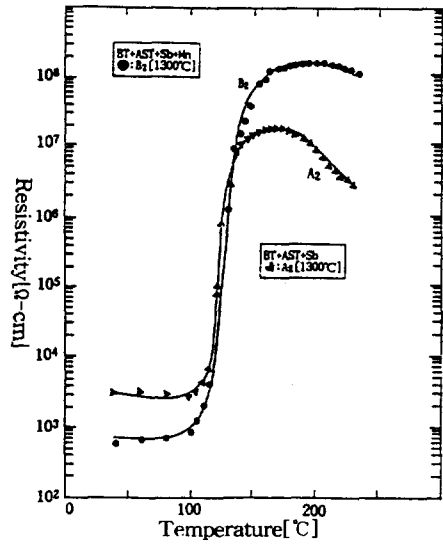
(a)시편 A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>의 R-T특성곡선



(b)시편 B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>의 R-T특성곡선



(c) 시편 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>의 R-T 특성곡선



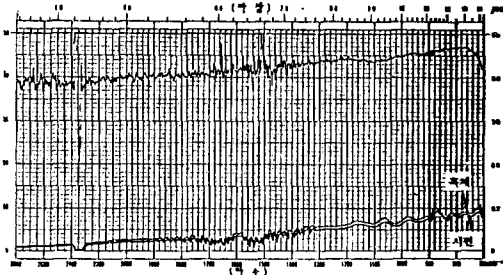
(d) 시편 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>의 R-T 특성곡선

그림 2 각 시편의 R-T 특성곡선

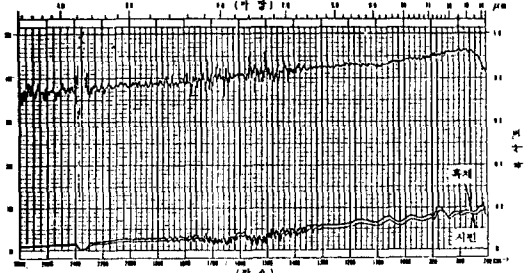
Fig. 2 The R-T Characteristics of each specimens.

관찰하기 위하여 열형 적외선 검출기를 사용하여 300[°C]에서 측정한 분광방사스펙트럼이다.

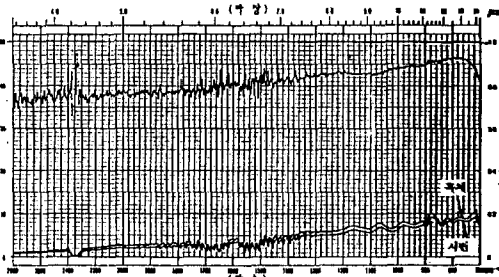
CIE 분류에서 원적외선을 5-10[μm]의 파장을 갖는 전자파로 분류하고 있음에 비추어 볼때, 시편 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>의 원적외선 방사는 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 장



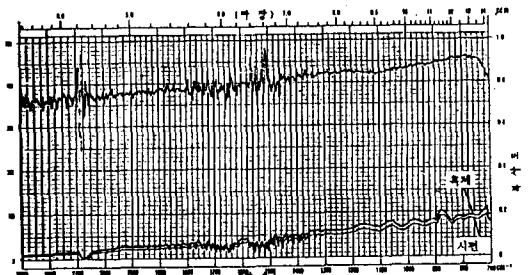
(a) 시편 A<sub>1</sub>의 IR 특성곡선



(b) 시편 A<sub>2</sub>의 IR 특성곡선



(c) 시편 B<sub>1</sub>의 IR 특성곡선



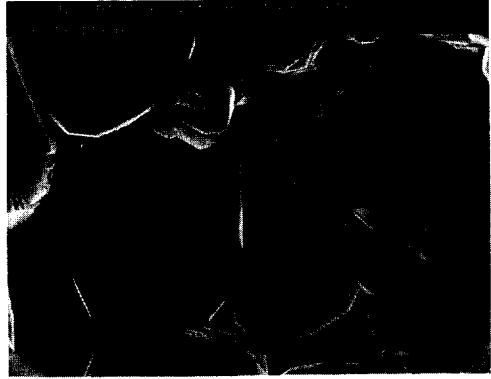
(d) 시편 B<sub>2</sub>의 IR 특성곡선

그림 3 각 시편의 분광 방사 스펙트럼

Fig. 3. IR spectrum of each specimens.



(a) 시편 A<sub>1</sub>의 SEM사진



(b) 시편 A<sub>2</sub>의 SEM사진



(c) 시편 B<sub>1</sub>의 SEM사진



(d) 시편 B<sub>2</sub>의 SEM사진

그림 4 시편의 전자주사 현미경 사진

Fig. 4 SEM photographs of each specimens.

파장 4.5-15[ $\mu\text{m}$ ]의 넓은 범위에 걸쳐 0.8이 상의 높은 방사율을 나타내고 있음을 알 수 있다.<sup>(7,8,9)</sup>

파장 5[ $\mu\text{m}$ ]에서 시편 A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>의 방사율은 차례로 0.8, 0.76, 0.76, 0.74로서 시편 A<sub>1</sub>이 가장 높고, 파장 10[ $\mu\text{m}$ ]에서 시편 A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>,B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>의 방사율은 0.9, 0.88, 0.88, 0.86으로써 시편 A<sub>1</sub>이 역시 높다.

그러므로 PTC서미스터의 기본조성식 AST에 반도체화와 원적외선 방사를 위한 첨가제 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만을 첨가한 시편 A<sub>1</sub>,A<sub>2</sub>는 PTCR특성 향상을 위한 첨가제 MnO<sub>2</sub>를 추가로 첨가한 시편 B<sub>1</sub>,B<sub>2</sub>보다 원적외선 방사특성이 우수함을 알 수 있을 뿐 아니라, 소결시 충분히 유지시간을 준 A<sub>1</sub>,B<sub>1</sub>이 A<sub>2</sub>,B<sub>2</sub>

보다 원적외선 방사특성이 우수함을 알 수 있다.

즉, 첨가제 MnO<sub>2</sub>는 저항을 증가에 기여하고, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 방사율 증가에 기여하고 있음을 알 수 있다.

### 3-3. 미세구조

그림 4는 시편의 미세구조를 관찰하기 위한 파단면의 전자주사현미경 사진이다.

그림 4에서 (a)가(b)보다 조성적으로 구조가 치밀하고 결정립(grain)의 크기가 비교적 작으나, (b)는 입내기공(pore within grain)과 크랙이 많음을 알 수 있다. 또한 (c)의 구조가 (d)보다 조성적으로 더욱 치밀해지면서 결정이 성장하고 있으며, 입계(grain

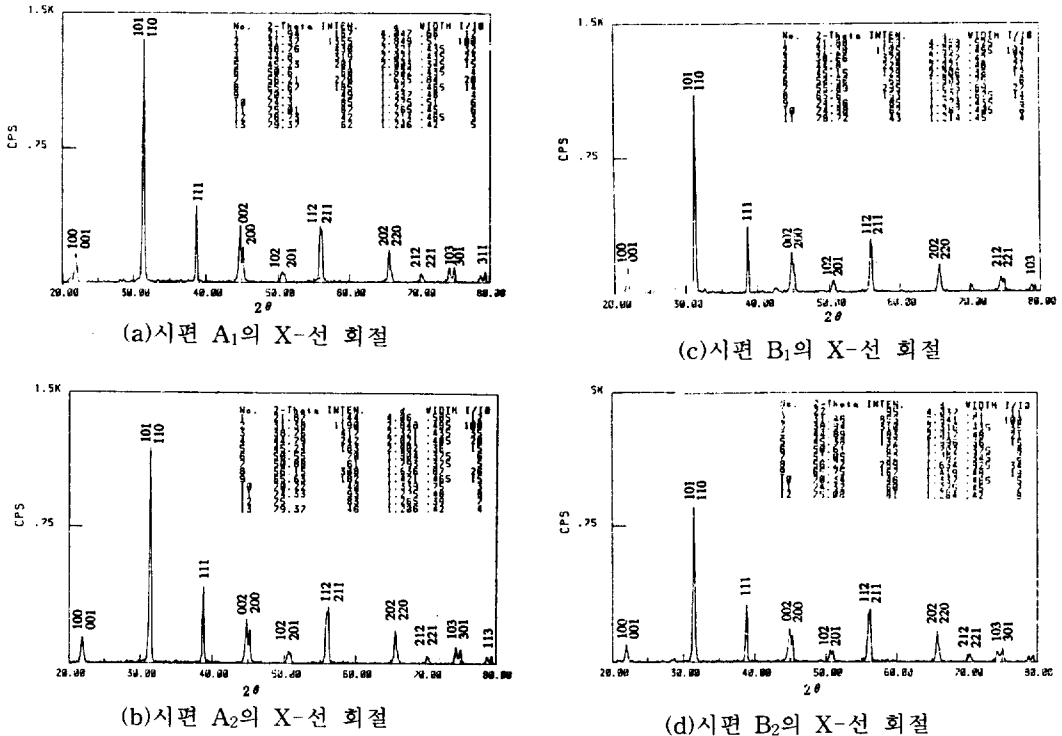


그림 5 시편의 X-선 회절분석도

Fig. 5 X-Ray Diffraction Patterns of each specimens.

boundary)가 완전한 곡선을 이루고 있음을 알 수 있다.

이는 MnO<sub>2</sub>가 소결과정중에 미세구조에 효과적으로 작용하여 입계면에 존재하며 결정립 성장에 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

소결시에 충분한 유지시간을 주면서 1350 [°C]에서 소결한 (a),(c)을 비교해 보면, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 MnO<sub>2</sub>를 도우핑한 시편 B<sub>1</sub>이 결정립 크기가 미세하면서도 비교적 치밀한 입도분포의 특징을 갖고 있다.

그림 5는 시편의 결정상을 조사하기 위한 X선 회절분석도이다. XRD는 D-Max3 (Rigaku, Japan)을 이용하였고, 이때의 조건은 2θ의 값을 20-80까지 주사하여 회절분석도에 나타내었다.

Bragg 방정식으로부터 시편 A<sub>1</sub>의 격자상수 a와 c는 각각 4.012Å, 4.046Å이고, 시편 B<sub>1</sub>의 격자상수 a와 c는 각각 4.031Å, 4.051Å로 계산되었다. 이와같은 격자상수값의

변화는 MnO<sub>2</sub>의 첨가량에 의한 것이며, 소결온도변화와는 거의 무관함을 보였다.

그림 5-(a), (b)에서 시편 A<sub>1</sub>의 격자상수값은 시편 A<sub>2</sub>의 격자상수값보다 감소하였으며, (c),(d)에서 시편 B<sub>1</sub>의 격자상수값은 시편 B<sub>2</sub>의 격자상수값보다 더 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 위의 Bragg계산에 의한 계산값과도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한, 시편 A<sub>1,2</sub>보다 시편 B<sub>1,2</sub>의 격자상수값이 비교적 급격히 감소하였으며, 시편 B<sub>1</sub>이 가장낮은 격자상수를 나타내었다.

이러한 격자상수값의 감소는 그림 2-(b), (c)의 R-T특성에서도 알 수 있는 바와 같이 시편 B<sub>1</sub>이 큐리온도 이상에서 가장 높은 저항구배를 보임으로서 MnO<sub>2</sub>가 저항을 증가에 기여함을 알 수 있다.

4. 결론.

서미스터의 시편을 첨가제와 소결조건을

변화시켜 제조하고, R-T특성과 원적외선방사특성 그리고 미세구조등을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PTC세라믹 저항발열체소자는 파장 4.5-15[ $\mu\text{m}$ ]범위에서 방사율 0.8이상의 원적외선을 방사하며, 이는 첨가물  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  등에 의한 것이다.

(2) 고상반응 영역에서 충분한 유지시간을 준 시편  $A_1$ ,  $B_1$  이 안정된 PTC특성과 높은 원적외선방사 특성을 나타내었다. 이는 소결조건 변화에 따른 입자의 미세화와 결정화에 의한 것이다.

이상의 연구결과로서 PTC 서미스터는 온도센서는 물론, 콘트롤러가 필요없는 원적외선 방사 발열체소자로서 그 응용 분야가 더욱 확대되리라 기대된다.

참 고 문 헌

1. M.La Toison: "Infrared and its Thermal Application", Philips Tech., Lib, 1964.  
 2. W.H. McAdams: "Heat Transmission", McGraw Hill Co. 1954,

3. 津田值樹: "遠赤外線放射セラミックスのすべて", オプトロニク社. pp. 70-77, 1989.  
 4. Yoshihiro Matsuo et.,: "Semiconducting  $\text{BaTiO}_3$  with Addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ ", Cera, Bull., Vol. 47, No. 3, pp. 292-297, 1968.  
 5. W.H. Kang, et.,: "Effect of Additives on the PTCR Characteristics", J.Kor. Cer. Soc., Vol. 25, no. 1, pp.42-48, 1988.  
 6. 岡崎清著: "セラミック誘電體工學" 第3版 學獻社. pp. 368-389, 1983.  
 7. M.Inaba. et., "Infrared Sensing Properties of  $\text{BaTiO}_3$  PTC Thermistor", Nippon Serumikkusu., Vol. 97[10], pp. 1250-55, 1989.  
 8. C.H. Kim, et.,: "Application and Radiation of Far-infrared(1)", KIEE, Vol. 41, no. 3, pp. 17-25, 1992.  
 9. C.H. Kim, et.,: "Application and Radiation of Far-infrared(II)", KIEE, vol. 41, no. 10, pp.16-23, 1992.

著者紹介



박춘대

1950년 11월 1일생. 1973년 2월 조선대학교 전기공학과 졸업. 1976년 8월 조선대학교 전기공학과 석사. 1990년 2월 전남대학교 전기공학과 박사. 1991년 1월-92년 1월미국 미시시피 주립대학 교환교수. 1993년 현재 원광대학교 공대 전자재료공학과 교수.



송민중

1963년 8월 10일생. 1989년 원광대학교 전기공학과 졸업. 1991년 원광대학 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 현재 홍익대 대학원 전기제어공학과 박사과정.



강도열

1934년 12월 30일생. 1958년 2월 연세대학교 전기공학과 졸업. 1979년 홍익대학교 대학원 전기공학과(공박). 1986년 2월 일본 동경 공업대학 객원연구원. 1993년 현재 홍익대학교 전기제어공학과 교수. 당 학회 부회장.