

PTC 써미스터를 위한 BaTiO₃ - (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ 계

박용준^a, 이영진¹, 백종후¹, 김대준², 이우영²

고려대학교, ¹요업기술원, ²(주)하이엘

BaTiO₃ - (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ system for PTC Thermistor

Yong-Jun Park^a, Young-Jin Lee¹, Jong-Hoo Paik¹, Dae-Joon Kim² and Woo-Young Lee²

Korea University, ¹Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, ²HIEL Corp

Abstract : An anomalous positive temperature coefficient of electrical resistivity (PTCR) was investigated in a ferroelectric lead-free perovskite - type compound (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ within BaTiO₃ - based solid solution ceramics. The effect of Nb₂O₅ content on the electrical properties and the microstructure of (1 - x) BaTiO₃ - x (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ (BNT) ceramics made using a conventional mixed oxide process also has been studied. The Curie Temperature was obviously increased with the increasing of (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ content. The Nb - doped BNT ceramics (x=0.01) display low resistivity values of 10¹Ω - 10²Ω ohm.cm at room temperature and the Curie Temperature of T_c=160°C.

Key Words : PTC, Thermistor, Lead-free, BNT, Curie Temperature

1. 서 론

세라믹 PTC thermistor는 과전류보호소자, 온도센서, 정온발열히터 등의 다양한 용도로 응용되고 있으나, 큐리온도가 130°C 이상인 응용분야에서는 환경적으로 문제가 되고 있는 PbTiO₃가 사용되고 있다. 따라서 빠르게 확산되고 있는 환경규제에 대처하기 위해서는 PTC thermistor의 T_c이동물질인 Pb를 대체할 수 있는 물질의 개발이 필요하다.

본 논문에서는 PbTiO₃를 대체하기 위한 재료로 큐리온도가 320°C인 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_x TiO₃를 선정하여 BaTiO_{3-x} + (Bi_{0.5}Na_{0.5})_x TiO₃(BNT) 조성 시스템에 반도체화 조제인 Nb₂O₅를 첨가하여 다양한 소결 조건과 첨가량에 따른 PTCR특성을 고찰하였다.

2. 실험

본 연구에서 일반적인 고상합성법으로 시편을 제작하였으며, 출발물질로는 TiO₂, Bi₂O₃, BaTiO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅ 분말을 사용하였다. 전자저울을 사용하여 10⁻⁴g까지 정밀하게 평량 하였으며 평량한 분말의 혼합은 HDPE jar에서 지르코니아 볼을 사용하여 습식으로 24시간 ball mill 하였다. 혼합된 시료는 100-120°C에서 건조시킨 후, 100°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 다시 습식으로 24시간 ball mill 하였다. 혼합된 시료는 100-200°C에서 충분히 건조시킨 후, 원통형금형(∅10mm)에 1[ton/cm²]의 압력으로 일축성형 하여 disc 시편을 성형하였다. 성형된 시편들은 1300-1350°C에서 4시간 소결하였으며, 냉각속도(100°C/hr, 200°C/hr, 600°C/hr)를 조절하여 PTC 소자를 제작하였다. 제작된 시편에 Ohmic 전극을 부착하여 열처리하였으며, 전극처리 후 상온비저항, PTC특성, 온도계수등을 측정하였다 또한 XRD(MacScience KFX-

987228-SE)과 주사전자현미경(SEM-Topcon SM-300)을 이용하여 소결 시편의 상 합성, 결정구조 및 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1350°C에서 4시간 소결한 Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01} TiO₃ + x m/o Nb₂O₅ 조성에서 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 X-선 회절 결과를 나타내었다. 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 2차상은 전체조성에서 관찰되지 않았으며, 전체 조성에 BT-based solid solution이 형성된 것을 알 수 있다.

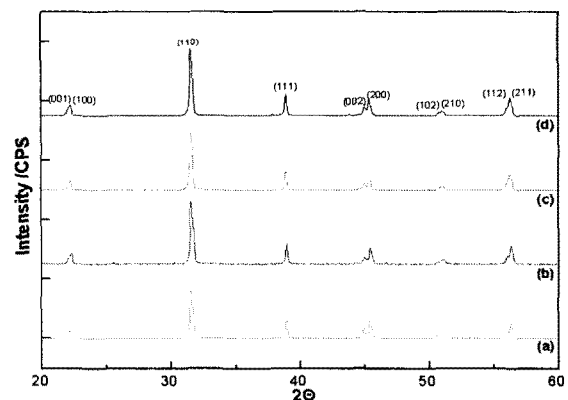


그림 1. 1350°C에서 4시간 소결한 Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01} TiO₃ + x m/o Nb₂O₅ 의 X선 회절패턴, a)x=0.05, (b)x=0.1, (c)x=0.2, (d)x=0.4

그림2는 Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ + x m/o Nb₂O₅ 의 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 주사전자 현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 x=0.05인 조성에서 20µm 정도의 매우 균일한 입경을 나타내었으며, 그 이상

Nb₂O₅ 첨가량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 급격히 감소되었으며, 이는 첨가량에 따른 비저항의 결과와 유사한 경향을 보여주고 있다.

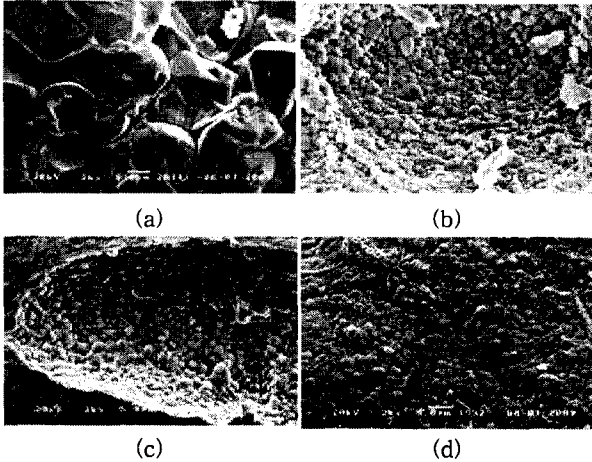


그림 2. 1350 °C에서 4시간 소결한 Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ + x m/o Nb₂O₅ 의 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 시편의 미세구조 a)x=0.05, (b)x=0.1, (c)x=0.2, (d)x=0.4

그림 3은 1350 °C에서 4시간 소결한 (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ + 0.05 m/o Nb₂O₅에서 다양한 냉각조건에서의 온도에 따른 비저항을 나타낸 것으로, 이때 냉각조건은 각각 100 °C/hr, 200 °C/hr, 600 °C/hr 이었다.

일반적으로 냉각시 분위기는 산소가 소자에 흡착되어 계면 저항을 증가시키기 때문에 냉각속도는 상온비저항에 크게 영향을 끼치는 인자이다. 실험 결과 200 °C/hr,인 경우 T_c=160 °C, PTC 효과가 5.65×10³ 로 우수한 특성을 나타내었다.

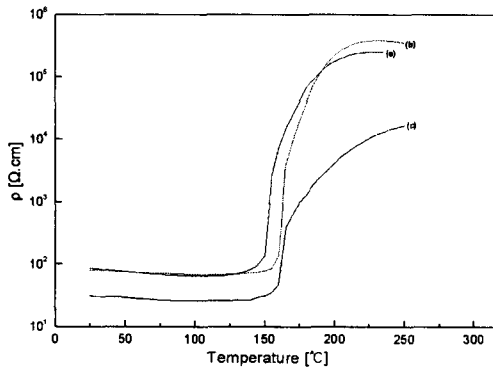


그림 3. (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ + x m/o Nb₂O₅에서 냉각속도에 따른 온도-비저항 특성 (a) 100 °C/hr, (b) 200 °C/hr, (c) 600 °C/hr

표1은 BNT조성과 냉각속도에 따른 PTC 특성을 나타내었다.

표 1. BNT조성 및 냉각조건에 따른 PTC 특성

| Cooling rate (°C/hr) | Contents of BNT (mol%) | Room resistivity (Ω.cm) | Magnitude of PTCR effect (ρ _{max} /ρ _{min}) (×10 ³) | Temperature coefficient (α) | T _c |
|----------------------|------------------------|-------------------------|--|-----------------------------|----------------|
| 100 °C/hr | 1 | 85.5 | 3.92 | 16.95 | 150 |
| | 2 | 478.3 | 4.31 | 9.52 | 172 |
| 200 °C/hr | 1 | 80.1 | 5.65 | 18.48 | 160 |
| | 2 | 115.9 | 0.15 | 8.58 | 181 |
| 600 °C/hr | 1 | 31.3 | 0.64 | 11.18 | 160 |
| | 2 | 132.02 | 0.03 | 5.04 | 177 |

4. 결 론

1. Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃조성에서 (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 치환에 따라 T_c가 30 °C 정도 증가하였다.
2. Nb₂O₅ 첨가에 의해서 상온 비저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며 Nb₂O₅ 0.05mol% 경우 80Ω.cm의 낮은 비저항값을 나타내었다.
3. 냉각속도는 PTC 서미스터의 저항특성에 큰 영향을 주었으며, 빠르게 냉각한 경우 상온비저항은 낮아졌으나, PTC특성은 오히려 감소하였다.

참고 문헌

- [1] Hiroaki Takeda, Qataru Aoto, and Tadashi Shiosaki, "BaTiO₃-(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃ solid-solution semiconducting ceramics with T_c>130 °C", APPLIED PHYSICS LETTERS 87, 102104 (2005).
- [2] Ying Luo, Xinyu Liu, Xvqiong Li, and Jun Cheng, "PTCR behaviour of Ba₂LaBiO₆-doped BaTiO₃ ceramics", Journal of Alloys and Compounds. 2006.11.011.
- [3] Markus Wegmann, Rolf Bronniman, Frank Clemens, and Thomas Graule "Barium titanate-based PTCR Thermistor fibers: Processing and properties", Sensors and Actuators A. 135(2007) 394-404.
- [5] T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, Hiroaki Takeda, and Tadashi Shiosaki, "Lead free PTCR ceramics and its electrical properties", Journal of the European Ceramic Society 27(2007) 3877-3882.
- [6] Weirong Huo, and Yuanfang Q, "Effect of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ on the Curie temperature and the PTC effects of BaTiO₃-based positive temperature coefficient ceramics", Sensors and Actuators A. 128(2006) 265-269
- [7] Ying Luo, Xinyu Liu, Xvqiong Li, Guizhong Liu, "PTCR effect in BaBiO₃-doped BaTiO₃ ceramics", Solid State Ionics 177 (2006) 1543-1546