

Pb-free PTC에 있어서 $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ 첨가에 따른 BaTiO_3 효과

이미재, 백종후, 김세기, 김빛남, 이우영*

요업기술원, (주)하이엘*

Effect of BaTiO_3 according to $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ for Pb-free PTC

Mi-Jai, Lee, Jong-Hoo Paik, Sei-Ki Kim, Bip-Nam Kim and Woo-yong Lee*

KICET, HIEL*

Abstract : PTC thermistor are characterized by an increase in the electrical resistance with temperature. The PTC materials of middle Curie point were produced or that of high Curie point (above 200°C), it was determined that compositional modifications of Pb^{2+} for Ba^{2+} produce change sin the Curie point to higher temperature. PTC ceramic materials with the Curie point above 120°C were prepared by adding PbTiO_3 , PbO or Pb_3O_4 into BaTiO_3 . Thereby, adding Pb^{2+} into BaTiO_3 -based PTC material to improve T_c was studied broadly, however, weal know that PbO was poisonous and prone to volatilize, then to pollute the circumstance and hurt to people, so we should dope other innocuous additives instead of lead to increase T_c of composite PTC material.

In order to prepare lead-free BaTiO_3 -based PTC with middle Curie point, the incorporation on $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ into BaTiO_3 -based ceramics was investigated on samples containing 0, 1, 2, 3, 4, and 50mol% of $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$. $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$ was compounded as standby material by conventional solid-state reaction technique. The starting materials were $\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$, BaCO_3 , TiO_2 and Y_2O_3 powder, and using solid-state reaction method, too. The microstructures of samples were investigated by SEM, DSC, XRD and dielectric properties. Phase composition and lattice parameters were investigated by X-ray diffraction.

Key Words : PTC, Pb-free, Heater, BiNaTiO_3

1. 서론

현재 RoHS에서는 전자세라믹스에 포함되어 있는 Pb, 형광등과 냉음극관에 포함되는 Hg 등에 대해서는 예외규정을 두고 있으나, 중금속 함유제품에 대한 규제 추세는 향후 전 세계적으로 첨단기술 집약적인 부품소재로 확대되어 갈 것이 확실시되어 대응책 마련이 시급한 실정이다. 이중 PTC (Positive Temperature Coefficient) 써미스터는 일정한 전류가 흐르면 저항값이 상승하는 정온도계수 특성을 가지고 있는 저항체로, 과전류보호, 과열보호, 정온 발열히터 및 온도센서 등으로 응용되어 사용되고 있다. 특히 히터용 제품 (T_c 120°C)으로 드라이어, 난방용, 미용기구 등에 사용되고 있는데, 히터로 사용되는 PTC의 경우 고온 사용을 위해 T_c 를 고온으로 이동시켜야 하며, 이렇게 T_c 를 고온으로 이동시키는 물질로는 Pb가 사용되어진다. PTC는 주조성인 perovskite 구조를 갖는 BaTiO_3 에 소량의 희토류 원소를 첨가하여 전도성을 나타내며, Ba site의 일부를 Sr 또는 Pb등으로 치환하여 임계온도 (Critical Temperature, T_c)의 이동이 가능한 n형 반도체이다.

현재 PTC에 적용되는 Pb는 RoHS에서 규제 예외 조항으로 되어 있으나, 향후 PTC에 적용되는 Pb에 대한 대체 물질의 개발이 요구되어 지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Pb를 대체할 수 있는 물질로 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 를 선정하여 BaTiO_3 에 0~50mol.%까지 첨가하여 생성된 물질인 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_x\text{TiO}_3$ 조성의 결정상, T_c 변화 등을 살펴본다 Pb 대체 가능성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험

$\text{Ba}_{1-x}(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_x\text{TiO}_3$ 제조를 위한 공정도를 그림 1에 나타내었다. 출발물질로, BaCO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 , Na_2CO_3 를 선정하여, 24시간동안 에탄올과 함께 불침하여 혼합한 후 80°C 에서 20시간동안 건조하였다. 건조한 분말은 $950\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 각각 2시간 동안 하소하여, XRD 및 DT-TGA를 행하여 하소온도에 따른 결정상과 온도에 따른 결정상을 확인하였다.

하소한 분말은 $0.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 하중으로 성형하여 1300°C 에서 2시간 동안 소결하여, TMA 및 DSC를 측정하여 T_c 의 변화를 관찰하였다. 또한, PTCR 특성을 확인하기 위해 일정량의 dopant를 첨가하여 특성을 평가하였다.

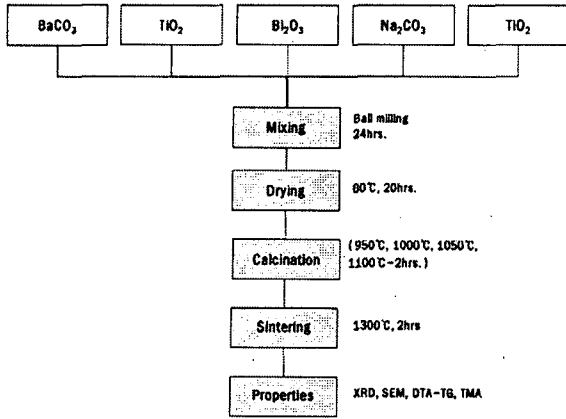


그림 1. 제조 공정도

3. 결과 및 고찰

그림 1의 제조공정에 의해 합성한 $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 열분석결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 무게감량은 전체적으로 약 7% 정도였고, 850°C 정도에서 단일상을 형성하는 peak가 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다.

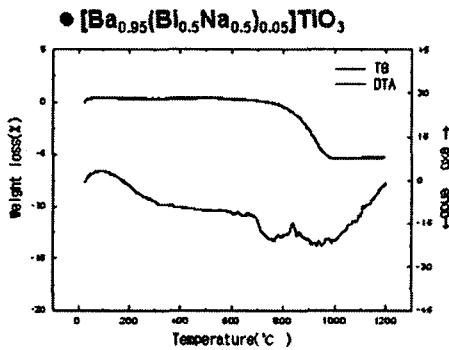


그림 2. 합성한 $[Ba_{0.95}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.05}]TiO_3$ 의 열분석결과

표 1은 합성한 $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 첨가량에 따른 결정상을 rietvelt와 JCPDS card를 이용하여 분석한 결과를 나타내었다. 표에서 살펴보면 Rietvelt에 의한 결과는 조성에 관계없이 orthorhombic 구조와 tetragonal 구조가 섞여있으나, JCPDS의 결과는 tetragonal 구조만이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

그림 3은 $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 x 함량에 따른 Tc (Curie Temperature) 변화를 나타내었다. 그림에서 살펴보면 $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ 첨가량에 따라 상 전이 온도가 증가하고 있는 볼 수 있는데, $BaTiO_3$ 의 경우 약 122°C의 Tc를 나타낸 반면, $[Ba_{0.7}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.3}]TiO_3$ 의 경우는 약 180°C의 Tc를 나타내어, 3°C/1.5mole의 변화를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다.

표 1. $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 x 함량에 따른 결정구조

x 값(mole)	1100	
	Rietvelt	JCPDS
0	Orthorhombic	Tetragonal
0.005	Orthorhombic	Tetragonal
0.010	Orthorhombic	Tetragonal
0.015	Orthorhombic	Tetragonal
0.020	Tetragonal	Tetragonal
0.025	Tetragonal	Tetragonal
0.030	Orthorhombic	Tetragonal
0.035	Orthorhombic	Tetragonal
0.040	Tetragonal	Tetragonal
0.045	Orthorhombic	Tetragonal
0.050	Tetragonal	Tetragonal

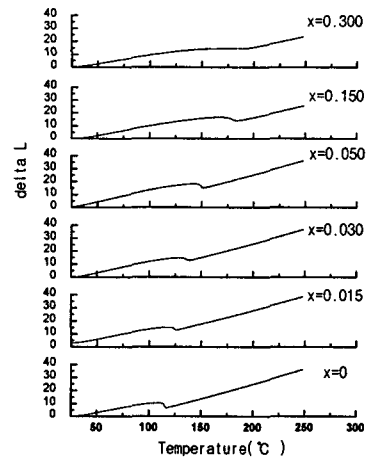


그림 3. $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 의 x 함량에 따른 Tc 변화

4. 결론

- 1000°C에서 2시간 하소하였을 때 단일상인 $[Ba_{1-x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_x]TiO_3$ 를 얻었으며,
- X의 첨가량을 0~0.5 mole의 범위에서 결정구조를 관찰한 결과, JCPDS 결과 전체 범위에서 tetragonal structure를, Rietvelt는 첨가량이 0.020, 0.025, 0.040, 0.050 mole의 경우만 tetragonal structure로 나타났고, 나머지의 경우는 orthorhombic structure를 나타내었다.
- BNT를 첨가하였을 때 3°C/1.5mole%로 Tc를 증가됨을 관찰할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] T. Takenaka, K. Maruyama and K. Sakata, " $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ - $BaTiO_3$ system for Lead-Free Piezoelectric Ceramics", J. J. App. Phys., 2236-2239, 1991
- [2] H. Takeda, W. Aoto and T. Shiosaki, " $BaTiO_3$ - $(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_3$ solid-solution semiconducting ceramics with $T_c > 130^\circ C$ ", App. Phys. Lett, 102-104, 2005