Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 23, No. 12, pp. 929-935, December 2010
DOI: 10.4313/JKEM.2010.23.12.929



# 수정합성공정에 의한 무연 (1-x)$BaTiO_3$-x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (0.01≤x≤0.10) 세라믹의 PTCR 특성 연구

김경범[1], 김창일[1], 정영훈[1,a], 이영진[1], 백종후[1], 이우영[2], 김대준[2]
[1] 한국세라믹기술원 전자부품센터
[2] (주)하이엘 기술연구소

# Investigation on PTCR Characteristics of (1-x)$BaTiO_3$-x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (0.01≤x≤0.10) Ceramics by Modified Synthesis Process

Kyoungbum Kim[1], Chang-Il Kim[1], Young Hun Jeong[1,a], Young-Jin Lee[1], Jong-Hoo Paik[1], Woo-Young Lee[2], and Dae-Joon Kim[2]
[1] Optic and Electronic Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea
[2] HIEL Corporation, Jeonbuk 565-844, Korea

(Received September 1, 2010; Revised October 29, 2010; Accepted November 2, 2010)

**Abstract:** (1-x)$BaTiO_3$-x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (0.01≤x≤0.10) ceramics were fabricated with muffled sintering by a modified synthesis process. Their positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) characteristics were investigated systematically. All specimen showed a perovskite structure with a tetragonal symmetry. Both the lattice parameter of a and c axes were slightly decreased with increasing $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (BNT) content. Grain growth was achieved when the incorporated BNT was increased to 6 mol% and the inhibition of grain growth is considered to be due to the appearance of Ba vacancy ($V''_{Ba}$) in the (1-x)$BaTiO_3$-x$(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$ (0.08≤x). With 4 mol% BNT addition, room temperature resistivity decreased to 48 Ω·㎝ and a resistivity jump ($\rho_{max}/\rho_{min}$) was as high as $1.1\times10^4$, respectively. Curie temperature was also increased to 171°C with increasing BNT content.

**Keywords:** PTCR, Lead-free, $(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO_3$, Thermistor, Modified synthesis

## 1. 서 론

도너가 도핑된 $BaTiO_3$ (BT)계 반도성 세라믹은 상전이온도인 큐리온도 ($T_C$) 부근에서 비저항이 급격하게 증가하는 특성을 나타내는 positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) 써미스터 재료로 널리 활용되어 왔다 [1-4]. 최근에는 친환경 소재의 써미스터를 개발하기 위하여 $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ (BNT)를 BT 세라믹에 일부 고용한 BT-BNT 시스템에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다 [5-8]. BNT 세라믹은 38 $\mu C/cm^2$의 높은 잔류 분극량 및 73 kV/cm의 우수한 항전계 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 320°C의 비교적 높은 $T_C$로 인하여 기존의 BT계 써미스터의 응용 온도범위를 더욱 높일 수 있어 유리하다. 하지

a. Corresponding Author; yhjeong@kicet.re.kr

만 BT-BNT 시스템의 주원료인 $Bi_2O_3$와 $Na_2O$는 고온 열처리 공정에서 높은 휘발성으로 인하여 PTCR 써미스터 제조 공정 시 문제가 되어왔다. 뿐만 아니라 3 mol% 이상의 BNT를 BT에 고용하는 경우 공기 중에서 소결 시 입자의 성장이 이루어지지 않아 반도성이 사라지게 되어 $T_C$를 높이는 데 한계가 있었다 [9]. 최근에는 Takeda 등이 BT-BNT PTCR 써미스터 제조 시 낮은 농도의 산소를 포함한 질소 분위기에서 소결하여 우수한 성능을 구현하였다. [10] 또한 Wei 등은 환원 분위기에서 소결한 후 재산화(reoxidation) 공정을 통해 8 mol%까지 BNT를 고용한 BT-BNT 써미스터의 PTCR 특성을 도출하였다 [11]. 하지만 이러한 가스 분위기 조절을 통한 열처리 공정 또한 재현성이 낮아 실제 공정에 적용하기 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 도핑되지 않은 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹 조성으로부터 수정합성공정을 통하여 시편을 제조하였다. 이를 통하여 휘발원소의 영향에 따른 PTCR 특성의 저하를 최소화하고 입자성장을 유도하여 보다 높은 함량의 BNT가 도핑된 BT 세라믹에서도 높은 $T_C$를 가지는 고성능 PTCR 써미스터의 구현이 예상된다. 일부 원소의 휘발효과를 최소화하기 위해 머플링 (muffling) 소결을 적용하였으며, 공기 중에서 소결하여 실제적인 적용 가능성을 향상시켰다. 이렇게 제조된 시편들의 미세구조와 PTCR 거동에 대한 연구를 수행 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 그림 1과 같은 수정합성공정을 이용한 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) PTCR 세라믹 시편을 제작하였다. 사용된 원료들은 99% 순도 이상의 양산용 $BaCO_3$, $Bi_2O_3$, $Na_2CO_3$, $TiO_2$ 분말을 사용하였다. 우선 BNT를 합성하기 위하여 $Bi_2O_3$, $Na_2CO_3$, $TiO_2$ 원료분말을 전자저울을 사용하여 $10^{-4}$ g까지 정밀하게 평량한 후, 분말을 HDPE (high-density polyethylene) jar에 넣어 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 1차 볼밀링을 수행하였다.

혼합된 시료는 120°C에서 건조시킨 후, 유발에 넣고 분쇄, 알루미나 도가니에 넣어 850°C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 다시 $BaCO_3$와 $TiO_2$ 분말을 첨가하여 24시간 동안 동일한 방법으로 볼밀링하였다. 혼합된 시료는 120°C에서 건조시킨 후, 유발에 넣고 분쇄, 알루미나 도가니에 넣어 1100°C에서 2시간 하소하여 0.06BT-0.94BNT를 합성하였다. 그림 1의 붉은 색 박스로 표시하였듯이 상기의 공정이 추가됨으로써 본 연구에서는 일반적인 세라믹 공정과 비교하여 수정합성 공정으로 표기하였다. 이렇게 합성된 분말은 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 최종 조성을 설계하기 위하여 다시 $BaCO_3$와 $TiO_2$ 분말을 첨가하여 24시간 동안 볼밀링을 수행하였으며, 건조 후 분쇄된 시료는 원통형 금형(∅: 10 mm)에 1 ton/cm$^2$의 압력으로 디스크 형태의 시편을 일축 성형하였다. 성형된 시편들은 1300°C에서 4시간 동안 소결하였다. 이때 승온 속도는 분당 5°C로 하였으며, 공냉처리 하였다.

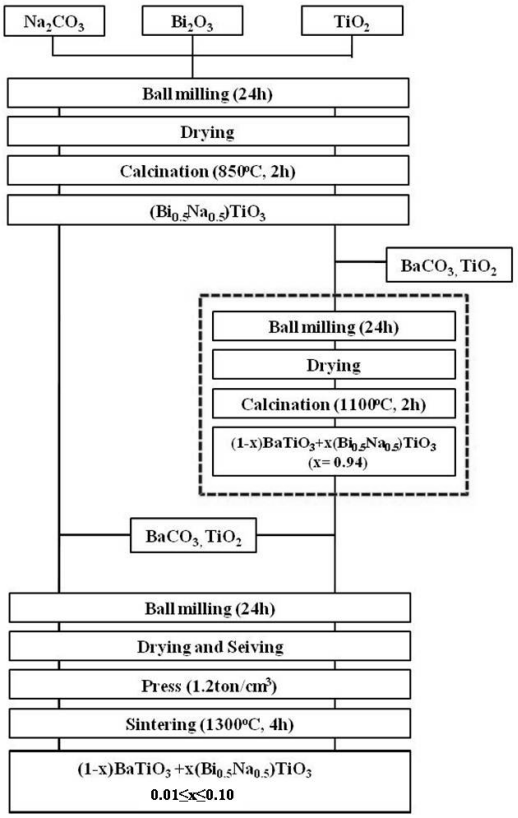


**Fig. 1.** The flow chart of (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) PTCR thermistor by modified synthesis process.

그림 2는 0.95BT-0.05BNT PTCR 세라믹 제조를 위한 일반합성공정과 수정합성공정을 열처리 공정 위주로 단순 비교한 도식도이다. 일반합성공정의 경우 그림 1에서 사용한 분말과 동일한 양산용 $BaCO_3$,

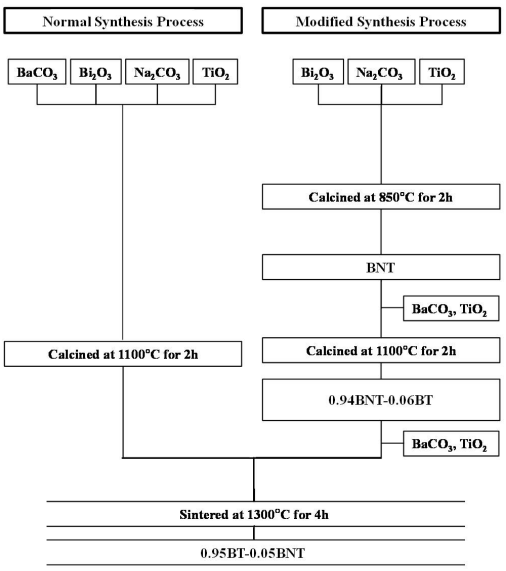


**Fig. 2.** Comparison of normal and modified synthesis process to fabricate the 0.95BT-0.05BNT PTCR ceramics (focused on annealing process).

$Bi_2O_3$, $Na_2CO_3$, $TiO_2$를 사용하여 일괄적으로 혼합한 후, 1100°C에서 2시간 하소하고 하소한 분말을 HDPE jar에 넣어 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링을 수행하였다. 건조 후 분쇄된 시료는 수정합성공정과 동일하게 원통형 금형(∅: 10 mm)에 1 ton/cm$^2$ 의 압력으로 디스크 형태의 시편을 일축 성형하였다. 성형된 시편들은 1300°C에서 4시간 동안 소결하였으며 승온 속도와 공냉처리방법 모두 동일하였다. 제작된 모든 시편의 결정구조 및 미세구조 분석을 위하여 각각 XRD (Siemens, D5005, German)와 SEM(Topcon SM-300, America)을 이용하였다. 또한 제작된 시편의 PTCR 특성을 분석하기 위하여 Ag-Zn 전극을 디스크 형태의 시편 상,하부면에 각각 형성시킨 후, 상온에서부터 350°C 까지 온도를 증가시키면서 시편의 저항을 측정하였다. 저항을 측정하기 위하여 digital multimeter (Agilent, 34410A, USA)를 이용하였으며 식 (1)을 이용하여 비저항 ρ를 계산하였다.

$$\rho = R(A/d) \quad (\Omega*\mathrm{cm}) \tag{1}$$

여기서 R은 저항, d는 시편의 두께, A는 시편의 면적이다. 또한 온도 변화에 따른 비저항의 기울기를 나타내는 저항 온도 계수 α (resistivity temperature factor)는 식 (2)로부터 계산하였다.

$$\alpha = 2.303 \times \frac{\log \frac{R_2}{R_1}}{T_2 - T_1} \times 100 \tag{2}$$

여기서, $T_1$은 $T_C$, $T_2$는 $T_1$+20°C, $R_1$은 $T_1$에서의 저항, $R_2$는 $T_2$에서의 저항이다.

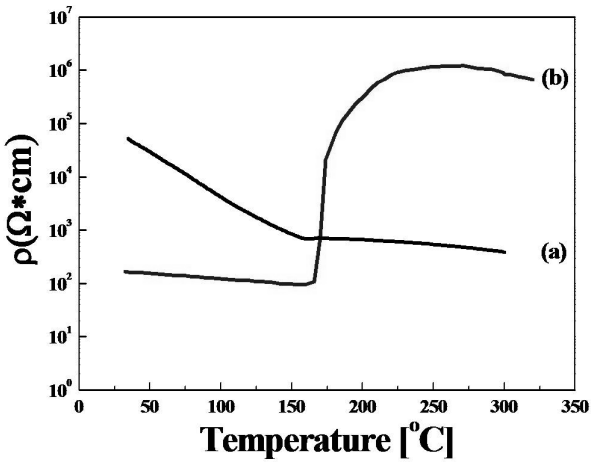


**Fig. 3.** A temperature dependence of resistivity for 0.95BT-0.05BNT PTCR ceramics fabricated with (a) normal synthesis process and (b) modified synthesis process.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 수정합성공정에 의한 0.95BT-0.05BNT 세라믹의 비저항의 온도 의존성

그림 2에서 보듯이 일반합성공정의 경우 원료 분말을 일괄적으로 혼합하여 하소공정, 소결공정을 거치지만 수정합성공정의 경우 처음의 BNT 합성공정과 중간의 BNT를 다량 함유한 0.94BNT-0.06BT 합성공정을 거치게 된다. 이렇게 제조된 0.95BT-0.05BNT 세라믹의 PTCR 거동을 알아보기 위하여 상온에서 350°C까지 온도변화에 따른 저항을 측정한 후 (2-1)을 이용하여 계산한 비저항의 변화를 그림 3에 나타내었다. 일반합성공정으로 제조된 0.95BT-0.05BNT 시편의 경우 상온에서 측정한 비저항이 $10^4$ Ω·㎝를 훨씬 초과하였으며 PTCR 거동이 나타나지 않았다.

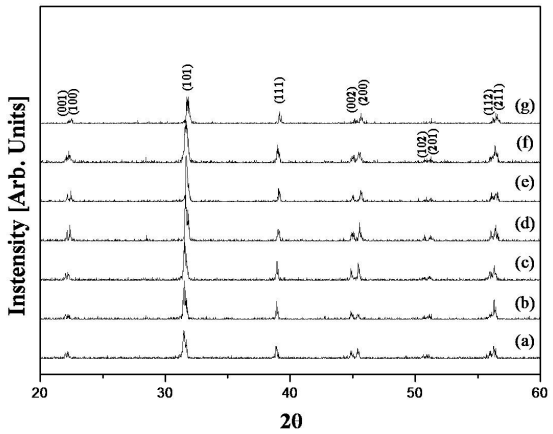


**Fig. 4.** X-ray diffraction patterns of (1-x)BT-xBNT ceramics; (a) x=0.01, (b) x=0.02, (c) x=0.03, (d) x=0.04, (e) x=0.06, (f) x=0.08, and (g) x=0.10.

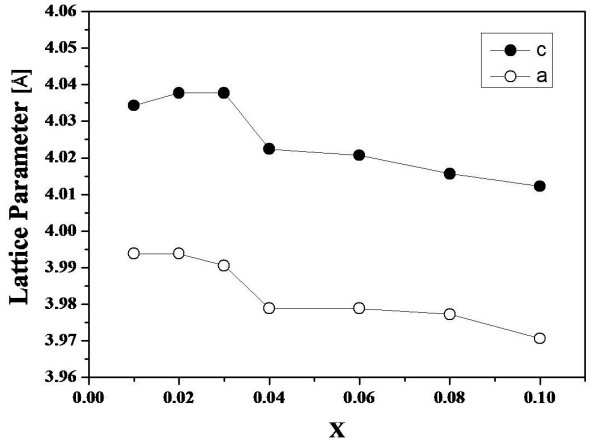


**Fig. 5.** Variation of lattice parameter of (1-x)BT-xBNT ceramics.

하지만 수정합성공정으로 제조된 시편의 경우 상온 비저항 ($\rho_{RT}$)이 급격하게 감소하였으며 170℃ 부근의 큐리온도를 전후하여 비저항이 급격하게 증가하는 PTCR 거동을 잘 보여주었다. 따라서 수정합성공정으로 제조된 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) PTCR 세라믹의 BNT 도핑량의 변화에 따른 구조적 특성과 PTCR 특성의 변화에 대하여 조사하였다.

### 3.2 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹의 구조적 특성

그림 4는 수정합성공정으로 제조된 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹의 X선 회절 패턴을 보여준다. 모든 시편은 페롭스카이트 결정구조를 형성하였으며 상온에서 정방정상을 나타내었다. 기존의 보고에 따르면 BNT의 첨가량이 90 mol%까지 증가함에 따라

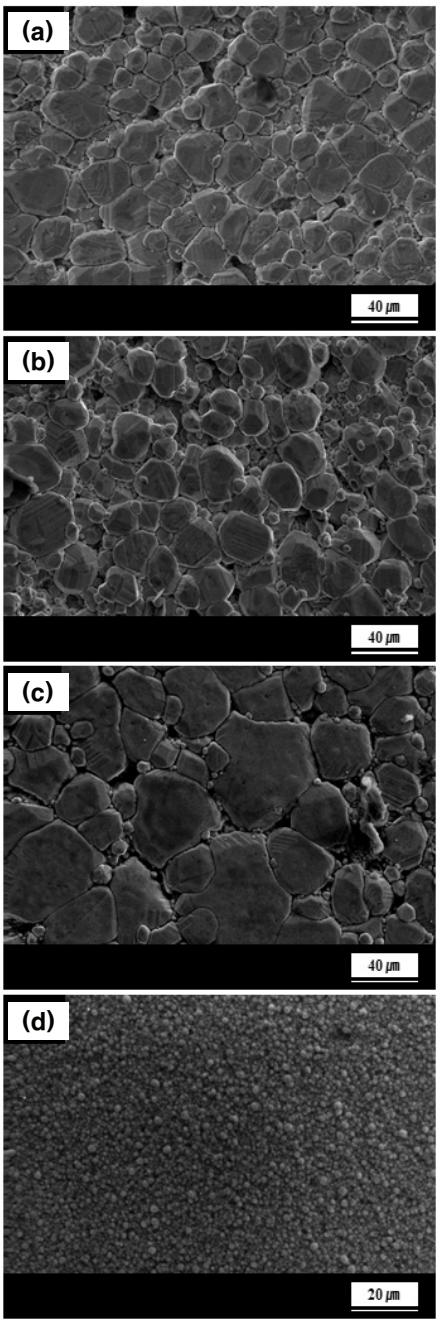


**Fig. 6.** Surface SEM images of (1-x)BT-xBNT ceramics; (a) x=0.01, (b) x=0.03, (c) x=0.06, and (d) x=0.08.

BT-BNT 세라믹의 a 및 c 축의 격자길이가 꾸준히 감소하였는데 이는 비교적 작은 이온반경을 가지는 $Bi^{3+}$ (1.17Å)와 $Na^{+}$ (1.18Å) 이온이 $Ba^{2+}$ (1.42Å) 이온 위치에 치환되기 때문이다 [12,13]. 본 연구에서도 유사하게 BNT의 도핑량이 1 mol%에서 10 mol%까지 증가함에 따라 그림 5에서 보듯이 a축과 c축의 격자길이가 대체로 감소하는 경향을 나타내는 것으로 보아 Bi와 Na 이온이 Ba 이온 위치에 계속적으로 치환되고 있음을 알 수 있었으며, 특히 4 mol%의 BNT 도핑을 전후하여 격자상수가 상당히 감소하는 것으로 보였다. 또한 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹의 모든 조성의 회절패턴에서 이차상이 관찰되지 않는 것으로 보아 BNT는 BT에 안정적으로 고용된 것으로 판단된다.

그림 6은 (1-x)BT-xBNT 세라믹의 표면 SEM 이미지를 보여준다. 그림 6(a)에서 보듯이 BNT의 첨가량이 1 mol%일 경우, 비교적 균일한 입자들이 관찰되었으며 평균 19 ㎛의 입자크기를 나타내었다. BNT의 첨가량이 6 mol%까지 증가함에 따라 비정상적으로 성장한 입자들이 상당수에 달하였으며 평균 입자크기는 32 ㎛에 달하였다 [그림 6(c) 참조]. 하지만 그림 6(d)에서 보듯이 BNT의 첨가량이 8 mol% 이상 증가함에 따라 평균입자크기는 약 2 ㎛ 이하로 입자의 성장은 급격히 억제되었다. 도너가 도핑된 BT 세라믹의 결함반응에 대한 기존의 보고에 따르면, 도핑물질로 $Bi^{3+}$가 첨가될 경우, 도핑된 양의 많고 적음에 따라 각각 아래 식 (3-1,2)을 따르게 된다 [14]. 아래 식 (3-1)에 따르면 많은 양의 $Bi^{3+}$가 도핑될 경우, 이때 생성된 Ba vacancy ($V''_{Ba}$)로 인해 비정상적인 입자의 성장이 억제된다. 본 연구에서도 8 mol% 이상의 BNT가 첨가될 때, 입자의 성장은 급격히 억제된 이유도 과다한 Ba vacancy의 생성에 기인한 것으로 판단된다.

$$2Bi_2O_3+6TiO_2 \rightarrow 4Bi_{Ba}^{\bullet}+2V''_{Ba}+6Ti_{Ti}+18O_O \quad (3\text{-}1)$$

$$2Bi_2O_3+4TiO_2 \rightarrow 4Bi_{Ba}^{\bullet}+4Ti_{Ti}+12O_O+O_2+4e' \quad (3\text{-}2)$$

### 3.3 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹의 PTCR 특성

그림 7은 온도변화에 따른 (1-x)BT-xBNT PTCR 세라믹의 비저항 특성 변화를 나타낸다. BNT의 고용량이 6 mol%까지 증가할수록 $\rho_{RT}$는 꾸준히 감소하는 특성을 나타내었다. 이는 식 (3-2)에서 이미 확인하였듯이 미량의 $Bi^{3+}$이온이 도핑될 경우, 도핑량이 증가함에 따라 발생된 전자(e′)에 의한 보상 효과가 더욱 증가하면서 $\rho_{RT}$가 계속적으로 감소한 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 그림 6의 SEM을 통한 미세구조 관찰결과 역시 6 mol%까지 BNT가 도핑됨에 따라 급격하게 성장한 입자와 함께 낮아진 입계밀도 (grain boundary density)가 비저항의 감소에 직접적인 영향을 미쳤음을 또한 뒷받침해 준다. 일반적으로 우수한 PTCR 써미스터는 $\rho_{RT}$가 낮아야 하고 큐리온도 부근에서 최소 비저항($\rho_{min}$)에 대한 최대 비저항($\rho_{max}$)의 상대적인 비($\rho_{max}/\rho_{min}$)를 나타내는 비저항 점프 (resistivity jump) 특성이 높아야 하며, 저항온도계수 α가 높아야 한다. 상기의 (1-x)BT-xBNT PTCR 세라믹의 PTCR 특성을 표 1에 상세하게 나타내었다.

표 1은 수정합성공정으로 제조된 (1-x)BT-xBNT

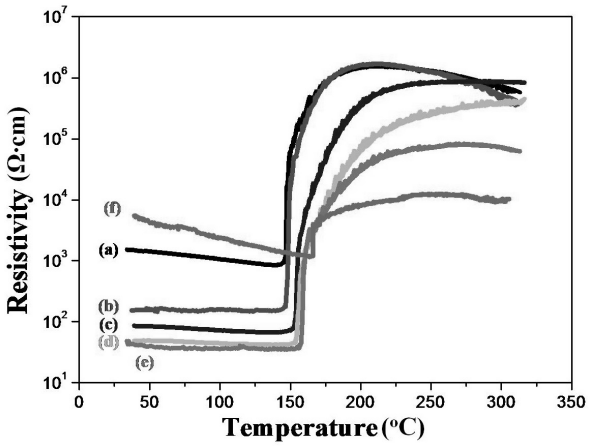


**Fig. 7.** Temperature dependence of resistivity of the (1-x)BT-xBNT PTCR ceramics; (a) x=0.01, (b) x=0.02, (c) x=0.03, (d) x=0.04, (e) x=0.06, and (f) x=0.08.

**Table 1.** $\rho_{RT}$, resistivity jump and α of (1-x)BT-xBNT ceramics fabricated by the modified synthesis process.

| Specimen | $\rho_{RT}$ (Ω·cm) | Registivity jump ($\rho_{max}/\rho_{min}$) | α (%/°C) |
|---|---|---|---|
| x = 0.01 | 1500 | $1.5\times10^3$ | 30.5 |
| x = 0.02 | 133 | $1.1\times10^4$ | 33.0 |
| x = 0.03 | 86 | $1.3\times10^4$ | 29.4 |
| x = 0.04 | 49 | $1.1\times10^4$ | 20.7 |
| x = 0.06 | 48 | $2.4\times10^3$ | 21.4 |
| x = 0.08 | 5933 | 1.0 x 10 | 27.0 |

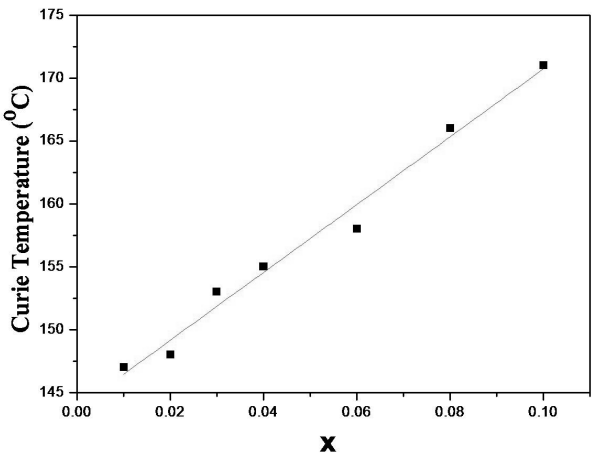


**Fig. 8.** Variation of Curie temperature for the (1-x)BT-xBNT PTCR ceramics

세라믹의 $\rho_{RT}$, 비저항 점프, α 특성을 보여준다. BNT의 첨가량이 1 mol%에서 2 mol%까지 증가함에 따라 $\rho_{RT}$는 급격하게 감소하였으며 이미 언급하였듯이 BNT가 6 mol%까지 증가함에 따라 상온비저항은 48 Ω·㎝까지 계속해서 감소하였다. 그러나 8 mol% 이상의 BNT가 도핑된 경우, 입자의 성장이 억제됨에 따라 $\rho_{RT}$는 다시 급격히 증가하였다. 비저항 점프의 경우 PTCR 써미스터의 성능을 나타내는 매우 중요한 파라미터로 활용된다. 본 연구의 BT-BNT 세라믹의 경우, BNT가 2-4 mol% 범위에서 도핑되었을 때, 비저항 점프는 $10^4$ 이상으로 매우 우수한 특성을 나타내었다. α 특성의 경우, 본 연구에서 제작된 모든 시편에서 20%/℃ 이상의 만족스러운 결과를 나타내었다. 그림 8은 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹의 큐리온도 변화를 보여준다. BNT가 도핑된 양이 1 mol%에서 10 mol%까지 증가할수록 큐리온도는 147℃에서 171℃까지 꾸준히 증가하였으며 붉은 선으로 표시한 것처럼 대체로 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 친환경 PTC 써미스터의 조성을 개발하기 위하여 도핑되지 않은 (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹 조성으로부터 수정합성공정을 이용하여 머플링 소결을 통해 시편을 제조하였다. 이렇게 제조된 시편들의 미세구조와 BNT 도핑량의 변화에 따른 PTCR 특성에 대한 연구를 수행하였으며 그 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

1. 수정합성공정으로 제조된 0.95BT-0.05BNT 세라믹의 경우 상온 비저항 ($\rho_{RT}$)이 급격하게 감소하였으며 170℃ 부근의 큐리온도를 나타내어 주로 Tc 160~180℃의 제품이 적용되는 자동차 Air pre-heater용 PTC 히터에 적용이 가능한 우수한 PTCR 거동을 보여주었다.
2. (1-x)BT-xBNT ($0.01 \leq x \leq 0.10$) 세라믹은 이차상이 없는 페롭스카이트 정방정상의 결정구조를 가졌으며 BNT의 도핑량이 1 mol%에서 10 mol%까지 증가함에 따라 a축과 c축의 격자길이가 감소하는 경향을 나타내었다.
3. BNT의 첨가량이 6 mol%까지 증가함에 따라 비정상적으로 성장한 입자들이 상당히 증가하였으며, 8 mol% 이상의 BNT가 도핑될 경우, Ba vacancy ($V''_{Ba}$)로 인해 비정상적인 입자의 성장이 억제되었다.
4. BNT의 첨가량이 6 mol%까지 증가할수록 $\rho_{RT}$는 꾸준히 감소하였으며, BNT가 2-4 mol% 범위일 때, 비저항 점프는 $10^4$ 이상으로 매우 우수하였으며, α 특성은 모든 시편에서 20%/℃ 이상의 만족스러운 결과를 나타내었다. 큐리온도 또한 10 mol%까지 BNT가 증가할수록 171℃까지 꾸준히 증가하였다.

## REFERENCES

[1] O. Saburi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1174 (1959).
[2] H. Nagamoto, H. Kagotani, and T. Okubo, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 2058 (1993).
[3] W. Huo and Y. Qu, *Sensors and Actuators A: Physical* **128**, 265 (2006).
[4] X. Wang, H. L. Chan, and C, Choy, *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1227 (2004).
[5] P.-H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 6995 (2007).
[6] P.-H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 162904 (2007).
[7] P.-H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *J. Appl. Phys.* **103**, 064102 (2008).
[8] M.-L. Liu, Y.-F. Qu, and D.-A. Yang, *J. Alloys. Comp.* **503**, 237 (2010).
[9] H. Takeda, W. Aoto, and T. Shiosaki, *Appl. Phys.*

*Lett.* **87**, 102104 (2005).
[10] T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda, and T. Shiosaki, *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3877 (2007).
[11] J. Wei, W. Pu, Y. Mao, and J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1527 (2010).
[12] H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama, and T. Shiosaki, *J. Electroceram.* **22**, 269 (2009).
[13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **A32**, 751 (1976).
[14] N.-H. Chan and D. M. Smyth, *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 285 (1984).