

Nb₂O₅ 첨가와 소결시간에 따른 Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ 세라믹스의 PTCR 특성

오영광¹, 최승훈¹, 류주현^{1,a}

¹ 세명대학교 전기공학과

Positive Temperature Coefficient of Resistivity(PTCR) Behavior of Nb₂O₅ Added Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ Ceramics as a Function of Sintering Time

Young-Kwang Oh¹, Seung-Hun Choi¹, and Ju-Hyun Yoo^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received June 2, 2011; Revised June 13, 2011; Accepted June 20, 2011)

Abstract: In this study, the effect of Nb₂O₅ and sintering time on the positive temperature of coefficient of resistivity (PTCR) behavior of lead free Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO₃ (BBNT) ceramics were investigated in order to fabricate a PTC thermistor with high T_c temperature more than 140°C. In particular, BBNT ceramic doped with 0.1mol% Nb₂O₅ and sintered at 1350°C for 4 h has significantly increased Curie temperature (T_c) of about 200°C, showed good PTCR behavior of room-temperature resistivity (ρ_{rt}) of 40 Ω · cm, a high ρ_{max}/ρ_{min} ratio of 43.78×10³ and a large resistivity temperature factor (α) of 16.1%/°C. With increasing addition of Nb₂O₅ content, the ρ_{rt} decreased to a minimum value of 40 Ω · cm at 0.1mol% Nb₂O₅ and the ρ_{rt} increased for x value over 0.1 mol%.

Keywords: PTC (positive temperature coefficient), Lead-free, Nb₂O₅

1. 서 론

강유전체를 대표하는 재료로써 BaTiO₃ (BT) 세라믹은 상온에서 절연체이나 La 또는 Nb과 같은 미량의 불순물을 도핑함으로써 n형 반도체성을 지니게 된다. 이렇게 도핑된 BT계 세라믹은 온도가 증가함에 따라 정방정계(tetragonal)에서 입방정계(cubic)로의 상전이 온도인 큐리 온도(T_c) 부근에서 저항이 비선형적으로 급격히 증가하는 PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) 특성을 나타내게 된다 [1,2]. 이러한

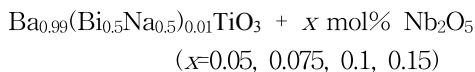
PTCR 효과를 기반으로 과전류 보호기, 가정용 히터 등과 같은 다양한 디바이스들이 널리 사용되어 지고 있다. 또한 PTC thermistor 소자가 전기회로에 적용되기 위해서는, 큐리 온도 이하의 저온에서는 저항값이 부하저항에 비하여 매우 작아야 하며, 반대로 큐리 온도 이상의 고온에서는 소자의 저항값이 부하저항에 비하여 대단히 커서 회로에 과전류가 흐르는 것을 방지할 수 있어야 한다. 이런 점에서 PTC thermistor의 개발연구는 상온에서의 저항을 가급적 낮추면서 동시에 T_c 부근에서의 저항값 변화를 나타내는 PTC jump를 극대화하는데 초점을 맞추어 왔다 [3,4]. 특히, BT 세라믹의 조성을 변화시켜 우수한

a. Corresponding author; juhyun57@semyung.ac.kr

PTCR 특성을 얻기 위한 방법은 비교적 손쉬운 방법으로서 많은 관심을 받고 있다. 페로브스카이트 구조를 갖는 BT 세라믹의 조성을 조절하기 위한 방법으로 Ba^{2+} 의 위치에 동일한 원자가를 치환시킬 수 있으며, 이렇게 치환된 원소에 의해 BT계 세라믹의 T_c 를 조절할 수 있다. 현재까지 BT계 세라믹의 T_c 를 120°C 이상으로 증가시키기 위하여 490°C 의 T_c 를 갖는 $PbTiO_3$ 를 일부 치환하여 사용하였다. 하지만 최근들어, 환경 친화적인 재료의 개발을 위해 Pb를 포함하지 않는 무연계 세라믹이 상당한 관심을 받고 있다. 이러한 이유로, Pb를 포함하지 않는 PTC thermistor 재료들이 많은 연구자들에 의해 개발되어 지고 있다 [5,6]. 따라서, 본 연구는 우수한 PTCR 특성을 갖으며 고온에서 응용을 위한 무연 PTC thermistor의 조성을 개발하기 위하여, $Ba_{0.99}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.01}TiO_3 + x \text{ mol\% } Nb_2O_5$ 조성을 사용하여 $x (=Nb)$ 의 첨가량과 소결시간에 따른 미세구조 및 PTCR 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 다음의 조성식을 사용하여 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



99%이상의 순도를 가지는 원료를 조성에 따라 10^{-4} g까지 칭량하였고 아세톤을 분산매로 하여 3 Φ zirconia ball을 사용하여 24시간 동안 혼합, 분쇄하였다. 불밀한 시료를 항온조에서 12시간 이상 건조한 뒤, 알루미나 도가니로 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하였다. 하소된 시료는 다시 24시간 동안 재 혼합 분쇄하였다. 건조된 시료에 PVA(5 wt% 수용액)를 혼합하여 9 Φ 의 몰더로 2 ton/cm²의 힘으로 성형하여 600°C 에서 3시간 burn out 하였다. 제작된 시편은 $1,350^\circ\text{C}$ 의 소결온도에서 30분, 1시간, 2시간, 4시간으로 소결시간을 변화시켰다. 이 때 승온 속도는 분당 5°C 로 하였으며, 냉각 속도는 $1,000^\circ\text{C}$ 까지 분당 10°C 로 한 뒤 상온까지는 자연냉각을 하였다. 제작된 시편은 결정구조 및 미세구조 분석을 위하여 각각 XRD (Rigaku, D/MAX 2,500 V/PC)와 SEM (Hitachi, S-4,300)을 이용하였다. 또한 제작된 시편의 PTCR 특성을 분석하기 위

하여 1.5 mm로 연마 후 Ag-Zn 전극을 시편 상·하부면에 도포한 후 600°C 에서 열처리를 하였다. 열처리를 마친 시편은 상온에서 400°C 까지 온도를 증가시키면서 5°C 간격으로 시편의 저항을 측정하였다. 온도 변화에 따른 저항을 측정하기 위하여 digital multimeter (KEITHLEY, 2,000 multimeter)를 이용하였으며 식 (2-1)을 이용하여 비저항 ρ 를 계산하였다.

$$\rho = R(A/d) \quad (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (2-1)$$

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 (2-2)로부터 계산하였다.

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

여기서, T_1 은 T_c , T_2 는 $T_1+50^\circ\text{C}$, R_1 은 T_1 에서의 저항, R_2 는 T_2 에서의 저항이다.

3. 결과 및 고찰

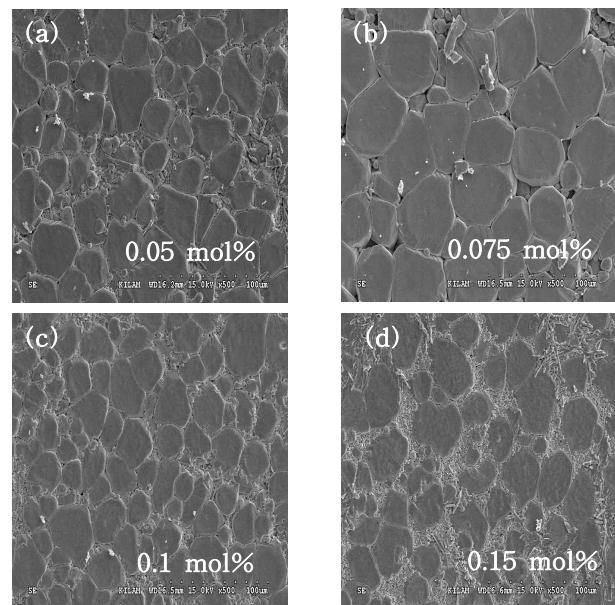


Fig. 1. Microstructure of BBNT + $x \text{ mol\% } Nb_2O_5$ ceramics sintered at $1,350^\circ\text{C}$ for 4 h.

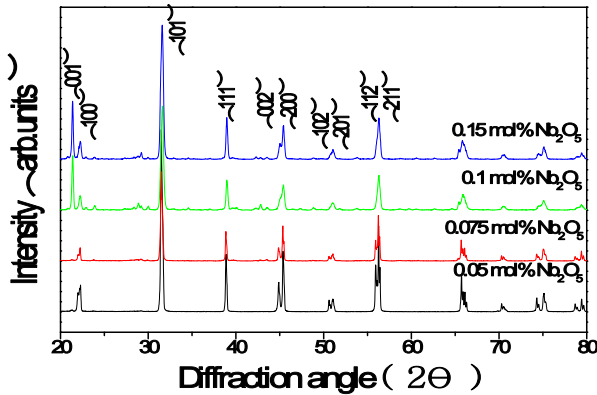


Fig. 2. XRD pattern of the BBNT ceramics sintered at 1,350°C for 4 h.

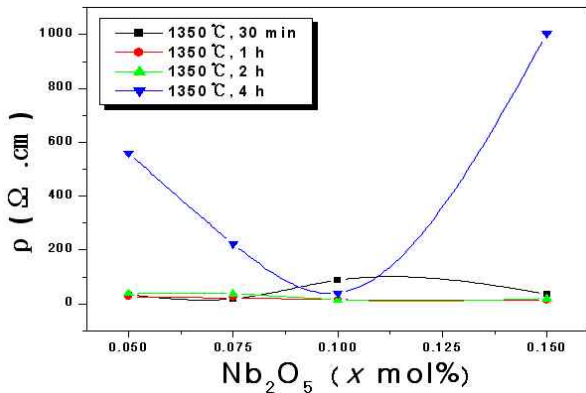


Fig. 3. The resistivity at room temperature of BBNT + x mol% Nb₂O₅ ceramics with variation of sintering time.

그림 2는 Nb₂O₅ 첨가량을 0.05 mol%에서 0.15 mol% 까지를 변화시켜 1,350°C에서 4시간 동안 소결한 시편의 미세구조를 나타낸 것이다. 그림 2(a)에서 보이는 것처럼 0.05 mol%의 Nb₂O₅를 첨가한 시편의 경우 다소 불균일한 평균 입자의 크기가 관찰되었으나, 0.075 mol% 이상의 Nb₂O₅를 첨가함으로써 그림 2(b), 2(c)에서 보듯이 약 23 μm 정도의 평균 입자 크기를 가지는 매우 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었다. 그러나 0.15 mol%의 Nb₂O₅를 첨가하였을 때에는 그림 3(d)에서 알 수 있듯이 Nb₂O₅가 입계에 편석되어 입자의 크기가 감소한 것이라 사료된다 [6,7].

그림 2는 Nb₂O₅ 첨가량을 0.05 mol%에서 0.15 mol%까지를 변화시켜 1350°C에서 4시간 동안 소결한 시편의 X선 회절패턴을 나타낸다. 모든 시편은 페로브

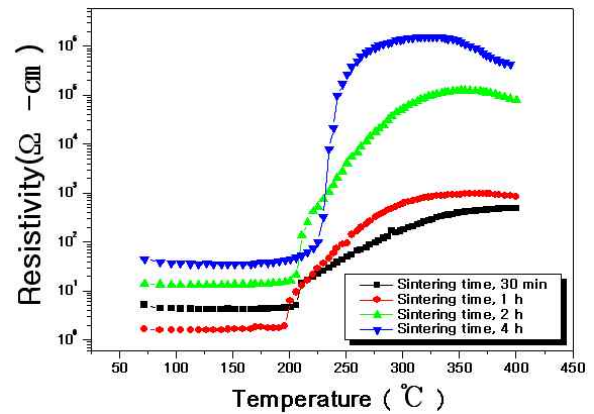
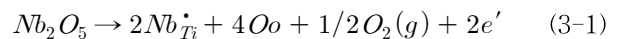


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity of BBNT + 0.1 mol% Nb₂O₅ ceramics with variation of sintering time.

스카이트 구조를 나타내었으며, 시편의 결정구조는 정방정(tetragonal)상을 나타내었다.

그림 3은 1,350°C의 소결온도에서 소결시간의 변화와 함께 BBNT 세라믹의 Nb₂O₅ 첨가량에 따른 상온 비저항 값을 보여준다. 1,350°C에서 4시간 동안 소결된 시편을 제외한 모든 시편에서는 소결시간 변화와 Nb₂O₅ 첨가량에 대하여 상온 비저항 값에 큰 변화가 없는 약 100 Ω·cm 이하로 낮은 비저항 값을 나타내었으며, 1,350°C에서 4시간 이상 소결한 시편의 경우, 절연체에 가까운 상온비저항(ρ_{RT}) 값을 보여 그림 3에 나타낼 수 없었다. 그러나 1,350°C에서 4시간 동안 소결된 시편에서는 Nb₂O₅ 첨가량의 변화에 대하여 상온 비저항 값에 큰 차이를 보였다. Nb₂O₅ 첨가량을 0.1 mol%까지 증가시키기에 따라 상온 비저항은 약 40 Ω·cm 로 최소값을 보이고 그 이상 첨가 하였을 때 비저항은 급격히 증가하였다. BBNT 세라믹에 Nb₂O₅를 0.1 mol% 까지 첨가하면 식 (3-1)과 같이 Nb⁵⁺ 이온이 Ti⁴⁺ 위치에 치환됨으로써 전자보상 (electron compensation)에 의한 잉여전자가 방출되어 전도도가 증가한다.



하지만, Nb₂O₅의 첨가량이 0.1 mol%를 넘게 되면, Nb⁵⁺ 이온이 입계에 편석 (segregation)되어 입자의 내부 (grain interior)보다 입계 (grain boundary)에 존재하는 양이 증가함으로써 전자를 trapping하는 acceptor로써 작용하여 입계의 저항층을 형성함으로써

Table 1. PTCR behavior of BBNT + x mol% Nb₂O₅ ceramics with variation of sintering time.

Sintering time	Nb ₂ O ₅ (mol%)	ρ_r ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ ($\times 10^3$)	α (%/°C)
30 min	0.05	34	0.42	4.65
	0.075	19	0.09	4.10
	0.1	88	0.11	3.09
	0.15	36	0.41	1.71
1 hour	0.05	25	0.67	6.86
	0.075	22	0.32	6.47
	0.1	16	0.61	5.44
	0.15	13	1.87	2.61
2 hour	0.05	39	16.80	9.57
	0.075	37	6.70	9.51
	0.1	16	9.52	12.01
	0.15	20	30	9.48
4 hour	0.05	560	2.43	12.64
	0.075	223	2.91	13.47
	0.1	40	43.78	16.10
	0.15	1004	3.91	6.94

전위 장벽층(potential barrier)의 높이가 증가하여 상온 비저항이 크게 증가한 것으로 사료된다.

그림 4는 BBNT + 0.1 mol% Nb₂O₅ 세라믹의 소결 시간 변화에 대하여 상온에서 400°C까지 온도 증가에 따른 비저항 ρ 의 변화를 나타낸 것이다. 1,350°C의 소결 온도에서 소결시간에 변화를 주어 제작된 모든 시편에서는 PTCR 거동을 나타내었으며, 비저항 점프특성($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$)은 소결시간이 증가함에 따라 1.13×10^2 에서 4.3×10^4 로 급격하게 증가하였다. 저항 온도 계수 α 또한 비저항 점프 특성과 유사한 경향을 보였으며, 소결시간이 증가할수록 점차 증가하였다가 1,350°C에서 4시간 동안 소결하였을 때 16.1%/°C로 가장 높은 값을 나타내었다.

표 1은 소결시간 변화에 따라 제조된 시편의 PTCR 특성을 정리한 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 기존 Pb계의 세라믹 히터보다 우수한 특성을 갖는 친환경 Pb-free PTC 써미스터의 조성을 개발하기 위하여 BT 세라믹에 BNT를 일부 고

용한 BBNT 조성에 미량의 Nb₂O₅를 첨가하여 미세구조 및 소결시간의 변화에 따른 PTCR 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 1350°C에서 4시간 소결한 BBNT + x mol% Nb₂O₅ 세라믹은 정방정(tetragonal)상의 결정 구조를 가졌으며, 0.1 mol% Nb₂O₅가 첨가되었을 때 약 23 μm 의 평균 입자크기의 균일한 미세구조를 나타내었다.
2. 소결시간 변화에 따른 상온 비저항 값은 30분, 1시간, 2시간 동안 소결한 시편에는 Nb₂O₅ 첨가량에 대하여 큰 변화를 보이지 않았지만, 4시간 동안 소결한 시편에서는 0.1 mol% Nb₂O₅가 첨가 될 때까지 상온 비저항이 감소하다 그 이상 첨가 시 증가하였다.
3. 1350°C에서 4시간 소결한 BBNT + 0.1 mol% Nb₂O₅ 세라믹은 상온 비저항 ρ_r 이 약 40 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이었으며, 4.3×10^4 의 높은 비저항 점프특성($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$), 16.1%/°C의 저항 온도 계수 α 값을 가지는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다.

감사의 글

This work (Grants No. 00043236) was supported by Business for Cooperative R&D between Industry, Academy, and Research Institute funded Korea Small and Medium Business Administration in 2010.

REFERENCES

- [1] Y. Park, S. Nahm, Y. Lee, Y. Jeong, J. Paik, D. Kim, and W. Lee, *J. KIEEME*, **21**, 638 (2008).
- [2] Y. Jeong, Y. Park, M. Lee, Y. Lee, J. Paik, J. Choi, and W. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 475 (2008).
- [3] M. Lee, J. Paik, S. Kim, B. Kim, W. Lee, and K. Lee, *J. KIEEME*, **22**, 35 (2009).
- [4] Y. Cha, Y. Jeong, Y. Lee, J. Paik, W. Lee, and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**, 575 (2010).
- [5] Y. Pu, J. Wei, Y. Mao, and J. Wang, *J. Alloy. Compd.*, **498**, 5 (2010).
- [6] H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama, and T. Shiosaki, *J. Electroceram.*, **22**, 263 (2009).
- [7] S. Yoon, K. Lee, and H. Kim, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2463 (2000).