

MnO₂가 도핑된 무연 High T_c (>165°C) BaTiO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ 세라믹의 PTCR 특성 향상

김경범¹, 장용호¹, 김창일¹, 정영훈^{1,a}, 이영진¹, 백종후¹, 이우영², 김대준²

¹ 한국세라믹기술원 전자부품센터

² (주)하이엘 기술연구소

Enhancement of PTCR Characteristics of MnO₂ Doped Lead Free BaTiO₃-(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ Ceramics with High T_c (>165°C)

Kyoungbum Kim¹, Jang Young Ho¹, Chang-Il Kim¹, Young Hun Jeong^{1,a}, Young-Jin Lee¹, Jong-Hoo Paik¹, Woo-Young Lee², and Dae-Joon Kim²

¹ Optic and Electronic Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

² HIEL Corporation, Wanjo 565-844, Korea

(Received June 16, 2011; Revised July 22, 2011; Accepted August 5, 2011)

Abstract: 0.935BaTiO₃-0.065(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃+xmol%MnO₂ (BBNTM-x) ceramics with 0≤x≤0.05 were fabricated with muffled sintering by a modified synthesis process. Their microstructure and enhanced positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) characteristics were systematically investigated in order to obtain lead-free high T_c PTCR thermistors. All specimens showed a perovskite structure with a tetragonal symmetry and no secondary phase was observed. Grain growth was achieved when the doped MnO₂ was increased above 0.02 mol%. This is due to the effect of positive Mn ion doping as an acceptor compensating a Ba vacancy occurred by the higher donor dopant concentration of Bi³⁺ ion. Especially, enhanced PTCR characteristics of the extremely low ρ_{RT} of 99 Ω·cm, PTCR jump of 5.1×10³, α of 15.5%/°C and high T_c of 167°C were achieved for the BBNTM-0.04 ceramics.

Keywords: PTCR, Lead-free, (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃, Thermistor, Modified synthesis

1. 서 론

PTCR (positive temperature coefficient of resistivity) 특성을 가지는 세라믹을 활용한 써미스터 개발에 있어서 약 130°C 정도의 큐리온도 (T_c)를 가지는 BaTiO₃ (BT) 보다 높은 온도에서 작동이 가능한 소재의 개발은 오래 전부터 연구되어 왔다 [1-3]. Pb가 고용된 BT 세라믹이 상업적으로 활용되어 왔지

만, 최근 친환경 부품소재에 관한 전자산업계의 요구를 수용하기 위하여 Pb를 사용하지 않는 무연계 고용 PTCR 세라믹 소재 개발에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 320°C의 비교적 높은 T_c를 가지는 Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ (BNT)를 BT 세라믹에 고용한 BT-BNT 시스템에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다 [4-6]. 최근에는, (Bi_{0.5}K_{0.5})TiO₃ (BKT), (Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃ (BLT)와 같은 소재가 BT에 고용되어 높은 T_c를 가지는 PTC 후보 소재로 보고되기도 하였다. 그러나, BT-BKT 시

a. Corresponding author; ykjeong@kicet.re.kr

시스템은 만족스러운 PTCR 성능을 구현하기 위해 환원-재산화 공정을 반드시 거쳐야 하며, BT-BLT 시스템은 공기 중에서 열처리 시 상온에서의 비저항(ρ) 증가로 인한 BLT의 고용 한계가 3% 이하로 제한되는 등 이들 소재는 우수한 성능의 PTCR 써미스터 소재로 상용화하기에는 한계가 있다 [7,8]. 유사하게, BT-BNT 시스템에서도 3 mol% 이상의 BNT를 BT에 고용하는 경우 공기 중에서 소결 시 상온에서 반도체성이 사라지게 되어 T_C 를 높이는 데 한계가 있었다 [9]. 이 경우, 낮은 농도의 산소를 포함한 질소 분위기에서 소결하여 PTCR 특성을 개선하였으나, 재현성이 낮아 상용화하기에는 여전히 제약이 따른다 [10]. 최근에 본 연구그룹은 높은 T_C 를 가지는 무연계 BT-BNT 시스템을 개발하기 위하여 수정합성공정을 제안하였다 [11]. 그러나, 우리의 실험결과에 근거하면, 공기 중에서 소결 시 BNT의 고용량이 5%를 넘으면, 입자의 성장이 제한되어 상온 비저항 (ρ_{RT})이 급격하게 증가하여 PTCR 성능이 급격히 저하된다. 이러한 원인은 BNT의 고용량 증가에 따라 발생하는 Bi_{Ba} 결합을 보상하기 위한 Ba vacancy에 기인한 것으로 인식된다 [12]. 이로 인하여 BNT 고용량 증가를 통한 T_C 의 증가는 공기 중에서 소결 시 양산화에는 한계가 있는 것으로 인식되었다. 하지만 Mn은 열처리 시 +2에서 +4까지 다양한 원자의 양이온으로 이온화되는 액셉터 원소로써 Ba vacancy 결합을 보상하여 다량의 BNT 도핑 시에도 ρ_{RT} 의 개선이 예상되어 high T_C 의 BT-BNT PTCR 특성 구현이 가능하리라 예상된다. 이에 본 연구에서는 최적의 합성공정을 통하여 MnO_2 를 도핑한 $(1-x)\text{BT}-x\text{BNT}$ ($x>6\%$) 세라믹을 제조하였다. 열처리 공정 시 실용화 공정에 보다 접근하기 위해 공기 분위기에서 소결을 수행하였으며, MnO_2 의 도핑량에 따라 제조된 무연계 BT-BNT PTCR 세라믹의 미세구조 특성과 PTCR 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 그림 1과 같은 수정합성공정을 이용하여 $x \text{ mol\% MnO}_2$ 가 도핑된 $0.935\text{BaTiO}_3-0.065\text{Ba}_{0.06}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3$ (BENTM-x) PTCR 세라믹 시편을 제작하였다. 수정합성공정에 관한 구체적인 방법은 기존의 논문을 참조하면 된다 [12].

사용된 원료 분말은 99% 순도 이상의 양산용 BaCO_3 , Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 , MnO_2 파우더를 사용하

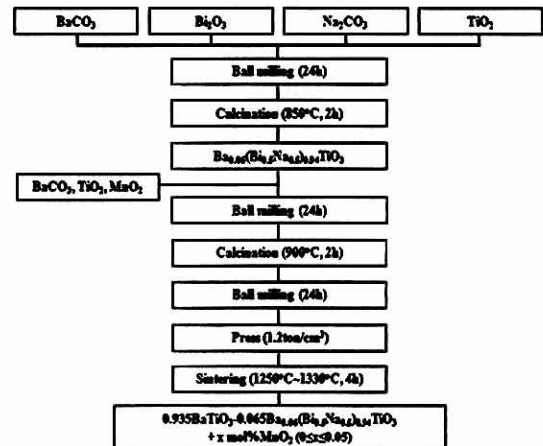


Fig. 1. Schematic diagram of the fabrication process for the $0.935\text{BaTiO}_3-0.065\text{Ba}_{0.06}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3+x\text{mol\%MnO}_2$ ceramics.

였다. 우선 $\text{Ba}_{0.06}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3$ 를 합성하기 위하여 BaCO_3 , Bi_2O_3 , Na_2CO_3 , TiO_2 원료분말을 전자저울을 사용하여 10^{-4}g 까지 정밀하게 평량한 후, 분말을 HDPE (high-density polyethylene) jar에 넣어 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 1차 볼 밀링을 수행하였다. 혼합된 시료는 120°C 에서 건조시킨 후, 유발에 넣고 분쇄, 알루미늄 도가니에 넣어 850°C 에서 2시간 하소하였다. 하소한 $\text{Ba}_{0.06}(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3$ 분말을 다시 BaCO_3 , TiO_2 및 MnO_2 분말과 혼합하여 24시간 동안 동일한 방법으로 볼 밀링한 후 120°C 에서 건조하여 유발에 넣고 분쇄, 알루미늄 도가니에 넣어 900°C 에서 2시간 하소하였다. 이렇게 합성된 분말을 다시 24시간 동안 볼 밀링한 후, 건조, 분쇄된 시료는 원통형 금형 ($\varnothing: 10 \text{ mm}$)에 1 ton/cm^2 의 압력으로 디스크 형태의 시편을 일축 성형하였다. 성형된 시편들은 $1,250-1,320^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 머플링 소결하였다. 이때 승온 속도는 분당 5°C 로 하였으며, 공 냉처리 하였다. 제작된 시편은 $1,310^\circ\text{C}$ 에서 최적의 소결특성을 나타내었으며, $1,310^\circ\text{C}$ 에서 소결된 시편의 결정구조 및 미세구조 분석을 위하여 각각 XRD (Siemens, D5005, German)와 SEM (Topcon SM-300, SINGAPORE)을 이용하였다. PTCR 특성을 분석하기 위하여 Ag-Zn 전극을 디스크 형태의 시편 상, 하부면에 각각 형성시킨 후, 상온에서부터 300°C 까지 온도를 증가시키면서 시편의 저항을 측정하였다. 저항을 측정하기 위하여 digital multimeter

(Agilent, 34410A, USA)를 이용하였으며 식 (2-1)을 이용하여 비저항 ρ 를 계산하였다.

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

여기서 R 은 저항, d 는 시편의 두께, A 는 시편의 면적이다. 또한 온도 변화에 따른 비저항의 기울기를 나타내는 저항 온도 계수 α (resistivity temperature factor)는 식(2-2)로부터 계산하였다.

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

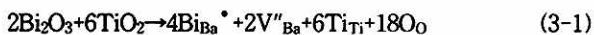
여기서, T_1 은 T_C , T_2 는 $T_1 + 20^\circ\text{C}$, R_1 은 T_1 에서의 저항, R_2 는 T_2 에서의 저항을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 구조적 특성

그림 2는 $1,310^\circ\text{C}$ 에서 소결된 BBNT-Mx ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 X선 회절 패턴을 나타낸다. 모든 시편은 정방정상 형태를 가지는 페롭스카이트 결정구조를 나타내었다. 도핑된 Mn의 양이 증가하여도 이차상의 생성은 관찰되지 않았다. 비록 도핑된 MnO_2 가 미량 이긴 하지만 본 연구에서 도핑된 범위의 Mn 이온은 BBNT 격자 내로 안정적으로 치환된 것으로 판단된다.

그림 3은 주사전자현미경으로 관찰한 $1,310^\circ\text{C}$ 에서 소결된 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 미세구조를 보여준다. 그림 3(a)는 MnO_2 가 도핑되지 않은 시편의 미세구조 이미지로, 평균 $2 \mu\text{m}$ 이하의 작은 입자크기를 가지는 균일한 미세구조가 관찰되었다. 기존의 보고에 따르면, BT 세라믹에 많은 양의 Bi^{3+} 이온이 도핑될 경우의 결합반응은 아래의 식 (3-1)을 따르게 된다.



BT 세라믹에 Ba^{2+} 자리에 주로 3가인 Bi^{3+} 이온이 치환되며 이로 인해 전자보상으로 방출된 잉여전자가 발생된다. 이때 과량 첨가된 Bi^{3+} 이온에 의해 Ba vacancy 생성에 기인한 것으로 보인다. 본 연구에서도

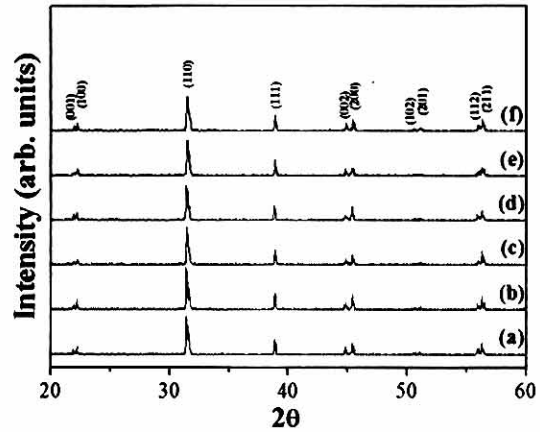


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at $1,310^\circ\text{C}$; (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, (f) $x=0.05$.

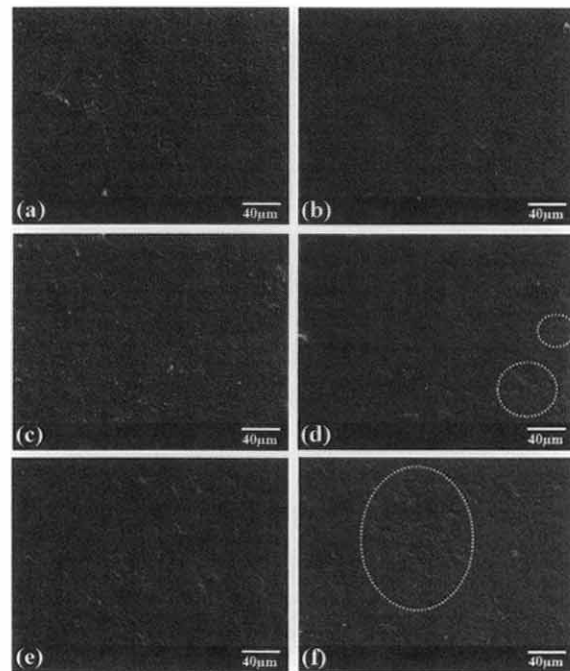


Fig. 3. Microstructure of BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at $1,310^\circ\text{C}$; (a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.02$, (d) $x=0.03$, (e) $x=0.04$, (f) $x=0.05$.

약 6 mol% 이상의 많은 양의 BNT가 첨가된 BBNTM-0 시편에서 관찰된 미세구조는 Ba vacancy의 생성에 기인한 것으로 판단된다. MnO_2 의 도핑량이 0.02 mol%까지 증가하여도 미세구조의 큰 변화는 관찰되지 않았다 [그림 3(b-c) 참조]. 그러나 그림 3(d)에서 보듯이, MnO_2 의 도핑량이 0.03 mol%에 이르면,

하얀 점선으로 나타낸 영역의 국부적으로 아직 성장하지 못한 작은 입자들과 함께 거대하게 성장한 많은 입자들을 관찰할 수 있다. 나아가, MnO_2 의 도핑량이 0.04 mol%에 이르면, 평균 입자 크기는 약 $50 \mu\text{m}$ 크기로 더욱 증가하였으며, 전체적으로 모든 입자들이 풀고루 성장하였음을 알 수 있다 [그림 3(e) 참조].

그러나, MnO_2 의 도핑량이 0.04 mol%를 초과하면, 평균 입자 크기는 다시 감소하였으며, 하얀 점선으로 표시한 영역에서 확인할 수 있듯이, 1-2 μm 정도의 입경을 가지는 미세한 입자들이 입계를 따라 분포하고 있음을 알 수 있다 [그림 3(f) 참조]. 이러한 미세구조의 변화는 다량의 Bi^{3+} 이온의 도핑에 기인한 Ba vacancy로 인해 입자의 성장이 억제되었지만, 양전하를 띄는 일량량 이상의 Mn 이온이 액셉터로써 Ba vacancy의 생성을 억제하여 입자의 성장이 촉진된 것으로 판단된다.

3.2 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 PTCR 특성

그림 4는 $1,310^\circ\text{C}$ 에서 소결된 BBNTM-x ($0.03 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 상온에서 300°C 까지 온도증가에 따른 비저항 특성 변화를 나타낸다. MnO_2 의 첨가량이 0.02 mol%까지 증가한 시편은 상온에서 모두 절연체로써 $10^9 \Omega\cdot\text{cm}$ 이상의 매우 높은 비저항을 나타내었으며, PTCR 특성이 구현되지 않았다. 하지만 MnO_2 의 첨가량이 0.03-0.05 mol%인 시편에서는 ρ_{RT} 가 급격히 감소하였으며 우수한 PTCR 특성이 구현되었다. 이러한 특성은 미세구조의 변화와 상당히 밀접한 관계가 있다. 이들 시편들의 정량적인 전기적 특성을 표 1에 상세히 요약하였다.

표 1은 $1,310^\circ\text{C}$ 에서 소결한 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹의 ρ_{RT} , 비저항 점프, α 및 큐리온도 특성을 보여준다. 미량의 적정 Mn 원소가 도핑될 경우, 급격하게 성장한 입자와 함께 낮아진 입계밀도 (grain boundary density)가 ρ_{RT} 의 감소에 직접적인 영향을 끼친 것으로 판단된다. MnO_2 의 첨가량이 0.02 mol%까지 증가함에도 불구하고 ρ_{RT} 는 전혀 감소하지 않았다. 이는 시편들이 모두 완전한 부도체임을 나타내며, 그림 3의 SEM 이미지에서도 관찰하였듯이, 이들 시편들은 모두 입자의 크기가 평균 $2 \mu\text{m}$ 이하의 지름을 가질 정도로 매우 작아 주된 전기적 저항 성분으로 작용하는 입계 밀도가 상대적으로 크기 때문인 것으로 판단된다. 하지만, MnO_2 의 첨가량이 0.03 mol%까지 증가함에 따라 상온비저항은 $290 \Omega\cdot\text{cm}$ 까지

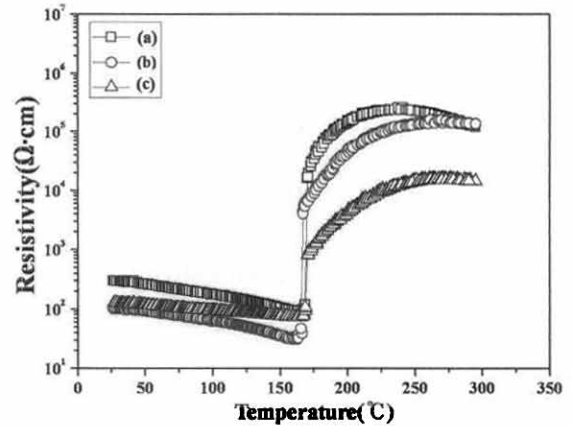


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity of BBNTM-x ceramics sintered at $1,310^\circ\text{C}$; (a) $x=0.03$, (b) $x=0.04$ and (c) $x=0.05$.

Table 1. ρ_{RT} , resistivity jump, α and T_C of BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) ceramics sintered at $1,310^\circ\text{C}$.

| x (%) | ρ_{RT} ($\Omega\cdot\text{cm}$) | Resistivity jump ($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$) | α (%/ $^\circ\text{C}$) | T_C ($^\circ\text{C}$) |
|-------|---|--|---------------------------------|----------------------------|
| 0 | - | - | - | 168 |
| 0.01 | - | - | - | 169 |
| 0.02 | - | - | - | 169 |
| 0.03 | 290 | 2.5×10^3 | 28.9 | 170 |
| 0.04 | 99 | 5.1×10^3 | 15.5 | 167 |
| 0.05 | 120 | 2.2×10^2 | 27.4 | 170 |

지 크게 감소하였으며 비저항 점프도 2.5×10^3 으로 크게 증가하였다. 뿐만 아니라, MnO_2 의 첨가량이 0.04 mol%까지 더욱 증가하면 ρ_{RT} 는 $99 \Omega\cdot\text{cm}$ 까지 감소하였으며 비저항 점프도 5.1×10^3 으로 2배 이상 향상되었다. 비록 α 와 T_C 가 약간 낮아지긴 하였지만, 각각 15.5%/ $^\circ\text{C}$ 와 167°C 로 무연계 high T_C PTC 써미스터 소재로서 사용이 가능한 우수한 특성을 나타내었다. 하지만, MnO_2 의 첨가량이 0.04 mol%를 초과하면, 상온비저항은 다시 증가하고 비저항 점프 특성도 저하되는 경향을 나타내었다. 이는 그림 3(f)에서 확인하였듯이 지름 $20 \mu\text{m}$ 이상의 큰 입자들 사이에 국부적으로 존재하는 평균 $2 \mu\text{m}$ 이하의 지름을 가지는 작은 입자들의 출현으로 저항으로 작용하는 입계의 효과가 증가한 것으로 판단된다. 이는 앞서도 언급하였지만,

미세구조의 변화 특성과 거의 일치한다. 즉, 균일하게 성장한 입자를 가지는 미세구조 제어가 PTCR 특성 향상에 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 높은 T_C 를 가지는 무연계 PTC 씨미스터의 조성을 개발하고 성능을 향상시키기 위하여 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹 조성으로부터 수정 합성공정을 이용하여 시편을 제조하였다. MnO_2 도핑량의 변화에 따라 제조된 시편들의 미세구조와 PTCR 특성 평가를 수행하였으며 그 결과를 종합해보면 다음과 같다.

1. 수정합성공정으로 제조된 BBNTM-x ($0 \leq x \leq 0.05$) 세라믹은 이차상이 없는 페롭스카이트 정방정상의 결정구조를 가졌다.
2. MnO_2 의 도핑량이 0.02 mol%까지 증가할수록 입자 성장은 일어나지 않았으나, 0.03 mol% 이상의 MnO_2 이 도핑 될 경우 급격한 입자성장이 일어났으며 이는 다량의 Bi^{3+} 이온의 도핑에 기인한 Ba vacancy로 인해 입자의 성장이 억제되었지만, 양전하를 띠는 Mn 이온이 액셉터로써 Ba vacancy의 생성을 억제하여 입자의 성장이 촉진된 것으로 판단된다.
3. MnO_2 의 도핑량이 0.04 mol% 일 때, ρ_{RT} 는 $99 \Omega \cdot cm$ 로 매우 낮았으며 비저항 점프도 2.5×10^3 으로 크게 증가하였으며, α 및 T_C 가 각각 15.5%/ $^{\circ}C$ 와 $167^{\circ}C$ 로 무연계 high T_C PTC 씨미스터 소재로써 사용이 가능한 우수한 특성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 지식경제부 산업원천기술개발사업에서 지원을 받아 수행된 연구입니다.

REFERENCES

- [1] O. Saburi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 14, 1174 (1959).
- [2] W. Huo and Y. Qu, *Sensor. Actuat. A-phys.*, 128, 265 (2006).
- [3] T. Shimada, K. Touji, Y. Katsuyama, H. Takeda, and T. Shiosaki, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 3877 (2007).
- [4] H. Takeda, T. Shimada, Y. Katsuyama, and T. Shiosaki, *J. Electroceram.*, 22, 269 (2009).
- [5] H. Takeda, W. Aoto, and T. Shiosaki, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 102104 (2005).
- [6] J. Wei, W. Pu, Y. Mao, and J. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 1527 (2010).
- [7] J. Wei, Y. Pu, Y. Mao, and H. Wu, *J. Mater. Sci.*, 22, 551 (2011).
- [8] Y. Pu, J. Wei, Y. Mao, and J. Wang, *J. Alloys Compd.*, 498, 5 (2010).
- [9] X. Wang, H. L. Chan, and C. Choy, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1227 (2004).
- [10] P. H. Xiang, H. Takeda, and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 6995 (2007).
- [11] Y. H. Jeong, C. M. Kim, C. I. Kim, Y. S. Cho, Y. J. Lee, J. H. Paik, W. Y. Lee, and D. J. Kim, *J. Electricchem. Soc.*, 158, 27 (2011).
- [12] M. L. Liu, Y. F. Qu, and D. A. Yang, *J. Alloys Compd.*, 503, 237 (2010).