

논문 21-7-9

## 무연 Ba<sub>0.99</sub>(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹의 PTCR 특성에 미치는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO<sub>2</sub>의 효과

### Effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> on the PTCR behavior of Lead-free Ba<sub>0.99</sub>(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> Ceramics

박용준<sup>1</sup>, 남 산<sup>1</sup>, 이영진<sup>2</sup>, 정영훈<sup>2</sup>, 백종후<sup>2,a</sup>, 김대준<sup>3</sup>, 이우영<sup>3</sup>

(Yong-Jun Park<sup>1</sup>, Sahn Nahm<sup>1</sup>, Young-Jin Lee<sup>2</sup>, Young Hun Jeong<sup>2</sup>, Jong-Hoo Paik<sup>2,a</sup>, Dae-Joon Kim<sup>3</sup>, and Woo-Young Lee<sup>3</sup>)

#### Abstract

The effects of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> on the positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) behavior of lead-free Ba<sub>0.99</sub>(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> (BaBiNT) ceramics were investigated in order to fabricate a PTC thermistor available at high temperature of > 120 °C. In particular, 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> added BaBiNT ceramic, which has significantly increased Curie temperature (T<sub>C</sub>) of 160 °C, showed good PTCR behavior; low resistivity at room temperature (ρ<sub>r</sub>) of 80.1 Ω · cm, a high ρ<sub>max</sub>/ρ<sub>min</sub> ratio of 5.65×10<sup>3</sup> and a large resistivity temperature factor (α) of 18.5 %/°C. Furthermore, the improved ρ<sub>max</sub>/ρ<sub>min</sub> of 6.48×10<sup>4</sup> and α of 25.4 %/°C along with higher T<sub>C</sub> of 167 °C despite slightly increased ρ<sub>r</sub> of 569 Ω · cm, could be obtained for the BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.02 wt% MnO<sub>2</sub> ceramic cooled down at a rate of 200 °C/h.

**Key Words** : PTCR, Lead-free, Ba<sub>0.99</sub>(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub>, Curie temperature, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>

#### 1. 서론

강유전체를 대표하는 재료로서 BaTiO<sub>3</sub> (BT) 세라믹은 상온에서 절연체이나 미량의 원소를 도핑하면 반도체성을 가지게 된다[1,2]. 이렇게 도핑된 BT계 세라믹은 온도가 증가함에 따라 정방정계(Tetragonal)에서 입방정계(Cubic)로의 상전이 온도인 큐리 온도(T<sub>C</sub>) 부근에서 저항이 비선형적으로 급격히 증가하는 positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) 특성을 나타내게 된다. 이러한 PTCR 특성을 좌우하는 요소인 BT

계 세라믹의 입계 특성과 미세구조를 제어하기 위하여 제조 공정과 세라믹의 조성을 변화시키는 연구가 진행되어 왔다[3].

특히 BT 세라믹의 조성을 변화시켜 우수한 PTCR 특성을 얻기 위한 방법은 비교적 손쉬운 방법으로서 많은 관심을 받았다. 페롭스카이트(Perovskite) 구조를 가지는 BT 세라믹의 조성을 조절하기 위한 방법으로 우선 Ba<sup>+2</sup>의 위치에 동일한 원자가를 가지는 원소를 치환할 수 있다. 이들 치환된 원소에 기인하여 BT계 세라믹의 T<sub>C</sub>를 조절할 수 있다. 예로써, -240 °C와 420 °C의 T<sub>C</sub>를 각각 가지는 SrTiO<sub>3</sub>와 PbTiO<sub>3</sub>를 BT에 고용할 경우 +2가의 Sr<sup>+2</sup>이나 Pb<sup>+2</sup>이 Ba<sup>+2</sup> 자리에 치환됨으로써 BT계 세라믹의 T<sub>C</sub>를 각각 낮추거나 높일 수 있다. 그리고 Ba<sup>+2</sup>과 Ti<sup>+4</sup>를 치환하기 위하여 이들 보다 원자가가 높은 La<sup>+3</sup>, Sb<sup>+3</sup> 과 Nb<sup>+5</sup>, Ta<sup>+5</sup> 등을 도너(donor)로서 각각 첨가하여 n형 반도체성을 가지는 BT계 세라믹을 제조함으로써 우수한 PTCR 특

1. 고려대학교 신소재공학과  
2. 요업기술원 전자부품팀  
(서울시 금천구 가산동 233-5)  
3. (주)하이엘 기술연구소  
a. Corresponding Author : jhpaik@kicet.re.kr  
접수일자 : 2008. 2. 22  
1차 심사 : 2008. 3. 11  
심사완료 : 2008. 6. 4

## 2. 실험

본 실험에서는 그림 1과 같은 일반적인 고상합성법으로 시편을 제작하였으며, 사용된 원료들은 불순물의 영향을 최소화하고자 99.9 %의 고순도 BaTiO<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 분말을 사용하였다. BaBiNT 세라믹에 도판트 물질로 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99.9 %)와 MnO<sub>2</sub> (99.9 %)를 선택하였으며, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 0.025 mol%에서 0.2 mol%까지 첨가하였으며, MnO<sub>2</sub>는 BaBiNT+0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성에서 0.005 wt%에서 0.04 wt%까지 첨가한 후, 원료분말을 전자저울을 사용하여 10<sup>-4</sup> g까지 정밀하게 평량한 후, 분말을 HDPE jar에 넣어 증류수를 분산매로 하여 24시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링을 수행하였다.

성을 구현하였다[4-6]. 이렇게 제작한 BT계 세라믹은 가용하고자 하는 온도 범위 및 PTCR 특성에 따라서 온도 센서, 히터, 과전류 보호소자 등과 같이 다양한 용도로 응용되고 있다[7].

현재까지 BT계 세라믹의 T<sub>C</sub>를 120 °C 이상으로 증가시키기 위해서 490 °C의 T<sub>C</sub>를 갖는 PbTiO<sub>3</sub>를 일부 치환하여 사용하였다. 그러나 환경에 대한 관심이 증대되면서 환경에 유해한 Pb가 포함되어 있는 PTC 써미스터 대신 무연계 조성개발에 대한 수요가 날로 증가하고 있다. 뿐만 아니라 Pb가 포함되어 있는 PTC 써미스터는 Pb의 휘발로 인해서 제조된 소자들의 균일성을 악화시키는 요인이 되고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여 PTC 써미스터의 T<sub>C</sub> 이동물질인 Pb를 대체할 수 있는 물질의 개발이 필요하다. Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> (BiNT) 세라믹은 비교적 높은 T<sub>C</sub> (320 °C)를 가지며 상온에서 38 μC/cm<sup>2</sup>의 높은 잔류 분극량과 73 kV/cm의 우수한 항전기장 특성을 갖고 있어서 환경에 유해한 PbTiO<sub>3</sub>를 대체할 수 있는 재료 중의 하나이다. BiNT의 높은 T<sub>C</sub>로 인하여 BT 세라믹과의 고용을 통해 T<sub>C</sub>를 120 °C 이상의 온도로 높일 수 있다[8]. Gomah-Pettry 등의 보고에 의하면, BiNT를 0 mol%에서 50 mol%까지 BT에 고용하면 T<sub>C</sub>는 120 °C에서 200 °C까지 증가하였다[9]. 그리고 Gao 등은 (1-x)BT-xBiNT 조성의 (강)유전 특성에 관한 연구에서 x의 양을 1 %에서 30 %까지 증가시킴에 따라 T<sub>C</sub>의 변화는 예상과 달리 매우 불규칙함을 보고하였다. 그러나 PTCR 특성에 대한 연구결과는 보고하지 않았다[10]. HuO 등은 Ba<sub>0.92</sub>Sr<sub>0.08</sub>TiO<sub>3</sub>+Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> (AST) 및 MnO<sub>2</sub>를 부가적으로 첨가한 세라믹의 T<sub>C</sub>와 PTCR 특성에 미치는 BiNT의 효과에 대하여 보고하였다[11]. 특히 BiNT를 1 mol% 첨가한 경우 PTCR 특성이 매우 우수하였으나, 이를 제조하기 위해서 첨가한 AST 및 MnO<sub>2</sub>와 같은 소결 조제의 종류가 지나치게 많아 경제적 측면에서 다소 불리한 점이 있다.

본 연구에서는 >120 °C 온도에서 응용 가능하며 우수한 성능을 가지는 무연 PTC 써미스터 조성을 개발하기 위하여 BT 세라믹에 BiNT를 1 % 고용하여 T<sub>C</sub>를 증가시킨 무연 Ba<sub>0.99</sub>(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> (BaBiNT) 세라믹을 반도체화기 위하여 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 미량 첨가한 후, 구조적 특성과 PTCR 특성을 분석하였다. 그리고 이 세라믹에 다시 MnO<sub>2</sub>를 극미량 첨가하여 PTCR 특성을 더욱 향상시키고자 하였다.

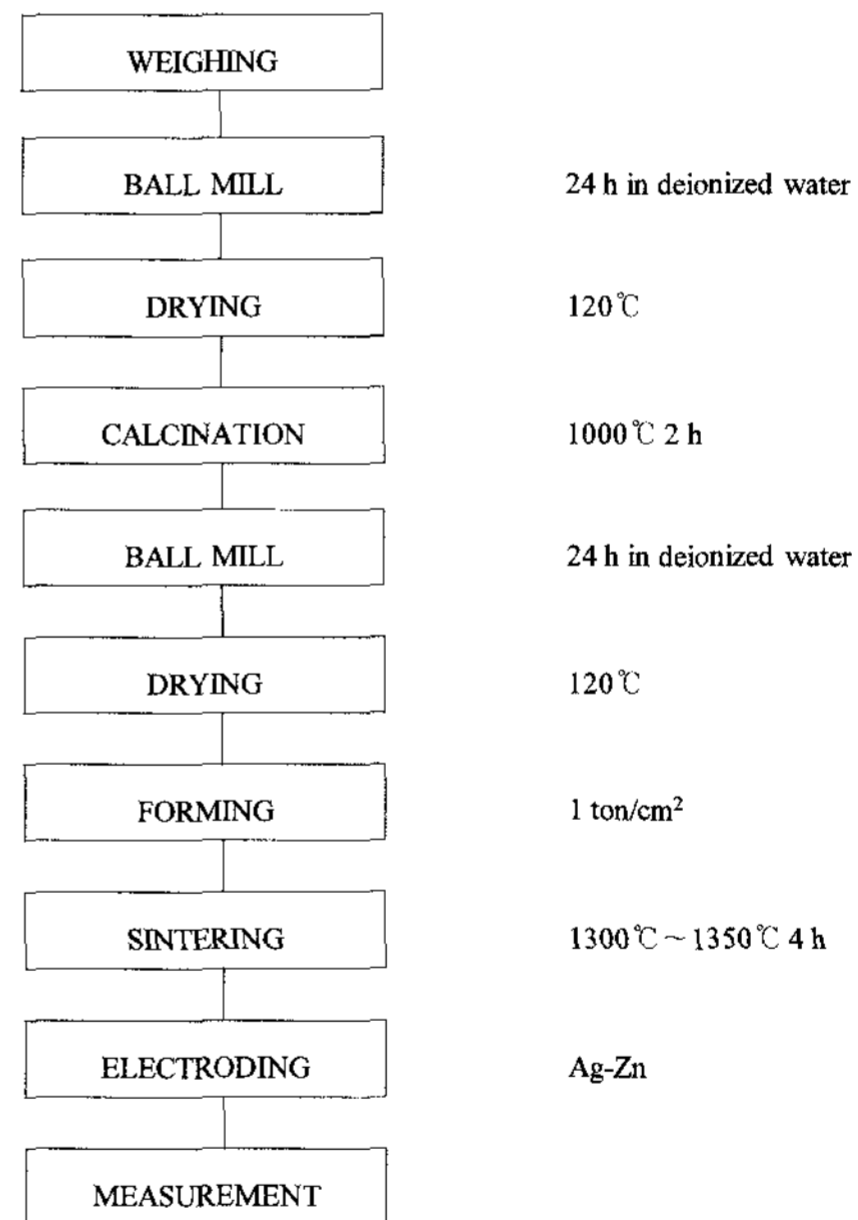


그림 1. 세라믹의 제조 공정.

Fig. 1. The flow chart of the experiment.

혼합된 시료는 120 °C에서 건조시킨 후, 유발에 넣고 분쇄, 알루미늄이나 도가니에 넣어 1000 °C에서 2시간 하소하였다. 하소한 분말은 다시 24시간 동안 동일한 방법으로 볼밀링 하였다. 건조 후 분쇄된 시료는 원통형 금형(∅: 10 mm)에 1 ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 디스크 형태의 시편을 일축 성형하였다. 성

형된 시편들은 1300 °C~1350 °C에서 4시간 동안 소결하였다. 이때 승온 속도는 분당 5 °C로 하였으며, 냉각 속도는 시간당 100 °C, 200 °C, 600 °C로 변화시켰다. 제작된 시편은 결정구조 및 미세구조 분석을 위하여 각각 XRD(Mac Science KFX-987228-SE)와 SEM(Topcon SM-300)을 이용하였다. 또한 제작된 시편의 PTCR 특성을 분석하기 위하여 Ag-Zn 전극을 디스크 형태의 시편 상,하부면에 형성시킨 후, 상온에서부터 300 °C까지 온도를 증가시키면서 5 °C 간격으로 시편의 저항을 측정하였다. 저항을 측정하기 위하여 Digital Multimeter (Agilent, 34410A)를 이용하였으며 식 (2-1)을 이용하여 비저항  $\rho$ 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  $\alpha$  (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  $T_1 + 50$  °C,  $R_1$ 은  $T_1$ 에서의 저항,  $R_2$ 는  $T_2$ 에서의 저항이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 BaBiNT + x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0<x≤0.2)세라믹의 미세구조와 PTCR 특성

그림 2는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량을 변화시켜 1350 °C에서 4시간 소결한 시편에 대한 X선 회절분석 결과를 보여준다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시편은 모두 정방정상을 이루고 있으며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량의 변화에 따른 2차상은 관찰되지 않았다.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량 변화에 따른 시편의 미세구조를 분석하기 위하여 이들의 주사전자 현미경(SEM) 사진을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)에 나타낸 바와 같이 0.05 mol%의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 시편의 경우, 약 20 μm 정도의 평균 입자 크기를 가지는 매우 균일한 미세구조를 관찰할 수 있었다. 그러나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 그림 3(b), 3(c)에서 보듯이 결정립의 크기가 평균 5 μm 이하로 감소하였다.

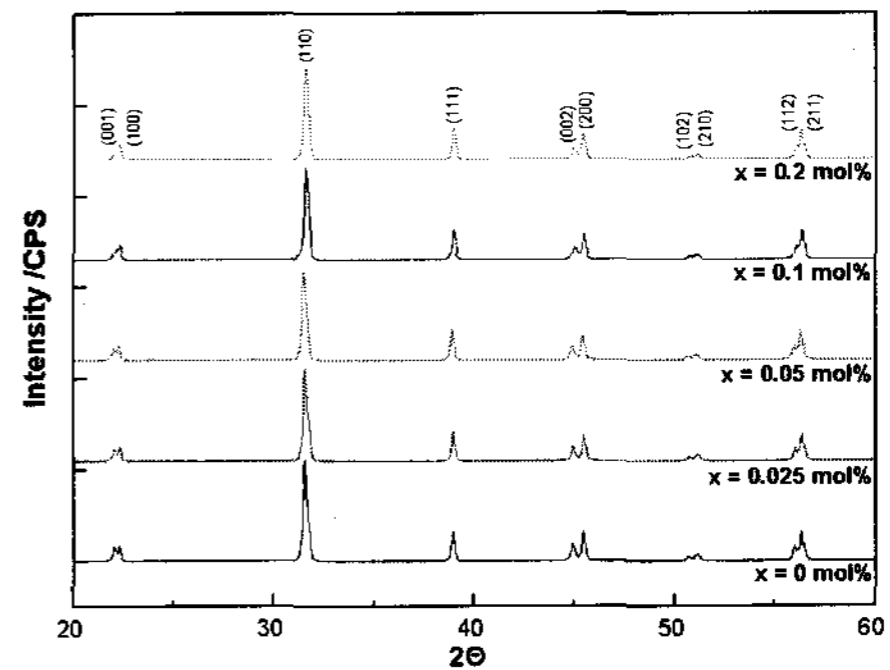


그림 2. 1350 °C에서 4시간 소결한 BaBiNT + x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 X선 회절패턴;(0≤x≤0.2).  
Fig. 2. XRD patterns of BaBiNT + x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintered at 1350 °C for 4 h (0≤x≤0.2).

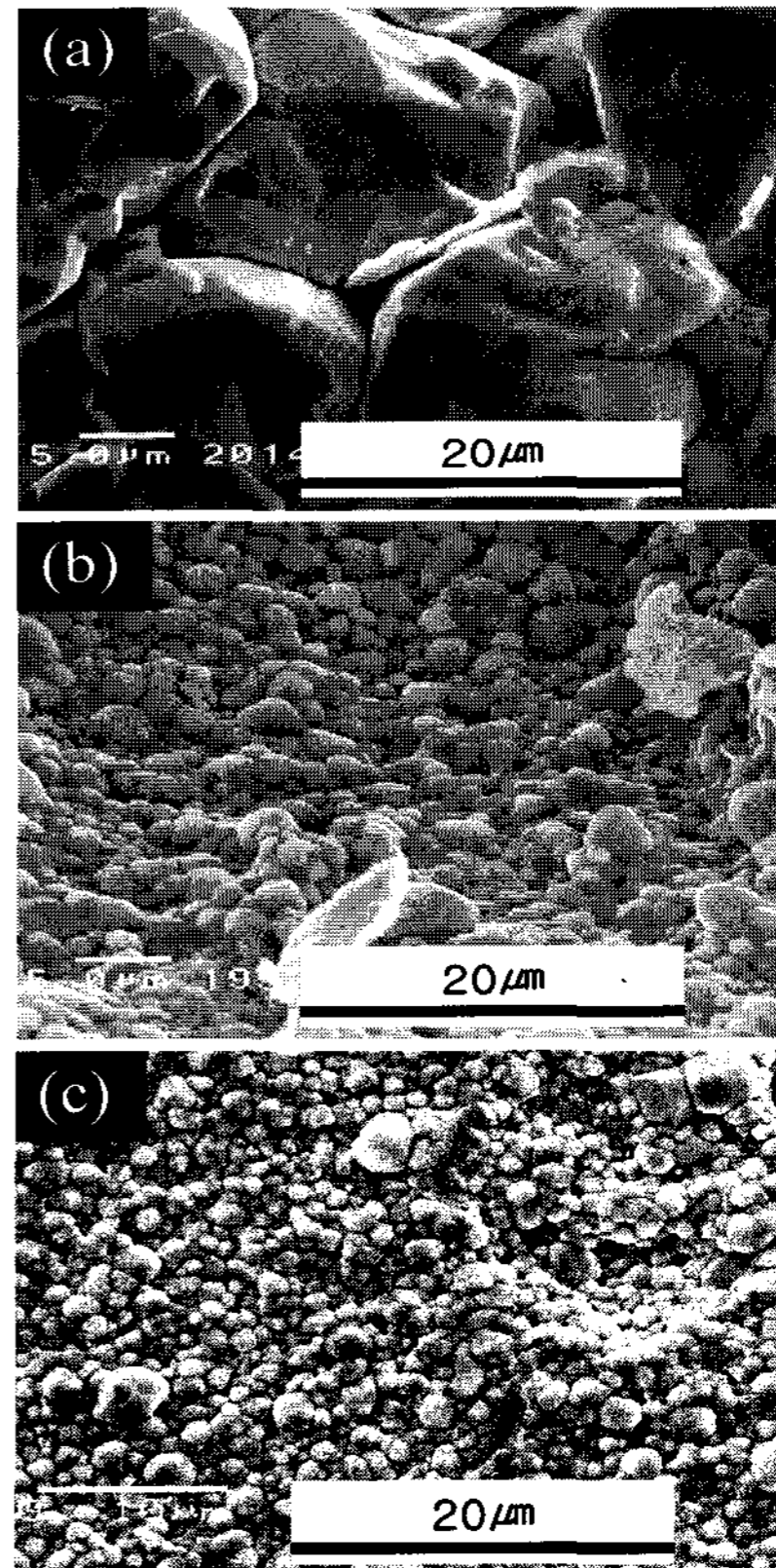


그림 3. 1350 °C에서 4시간 소결한 BaBiNT + x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 시편의 SEM 관찰사진; (a) x=0.05, (b) x=0.1, (c) x=0.2.  
Fig. 3. SEM images of BaBiNT + x mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintered at 1350 °C for 4 h; (a) x=0.05, (b) x=0.1, (c) x=0.2.

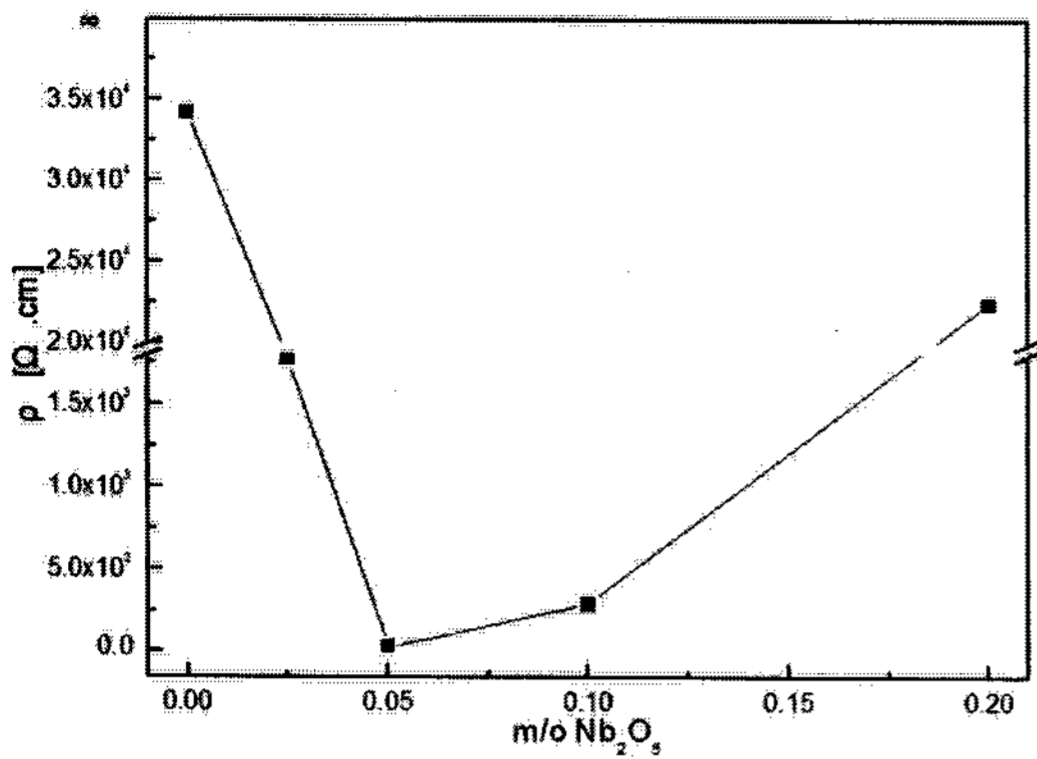
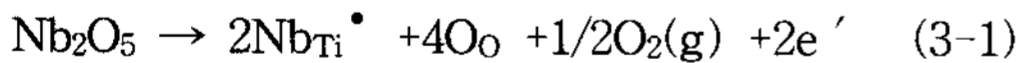


그림 4. 1350 °C에서 4시간 소결한 BaBiNT 세라믹의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 상온에서의 비저항.

Fig. 4. The resistivity at room temperature of BaBiNT ceramics sintered at 1350 °C for 4 h as a function of added Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contents.

그림 4는 1350 °C에서 4시간 소결한 BaBiNT 세라믹의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량에 따른 상온 비저항을 보여준다. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되지 않았을 때는 절연체로서 비저항이 약 34,000 Ω·cm 정도였으나 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.05 mol%까지 첨가함에 따라 비저항은 31.3 Ω·cm까지 감소하였다. BaBiNT 세라믹에 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.05 mol%까지 첨가하면 식 (3-1)과 같이 Nb<sup>+5</sup>이온이 Ti<sup>+4</sup> 위치에 치환됨으로써 전자보상 (electron compensation)에 의한 잉여전자가 방출되어 전도도가 증가한다.



하지만, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첨가량이 0.05 mol%를 넘게 되면, Nb<sup>+5</sup>이온이 입계에 편석 (segregation)되어 입자의 내부 (grain interior)보다 입계 (grain boundary)에 존재하는 양이 증가함으로써 전자를 trapping하는 acceptor로서 작용하여 입계의 저항층을 형성함으로써 전위 장벽층의 높이가 증가하여 상온 비저항이 크게 증가한 것으로 추정된다. 기존의 보고에 따르면, 도판트의 첨가는 입자 크기의 변화와 관련이 있으며, 입자의 크기와 관련된 입계의 이동은 전기전도도와 상호 관련되어 있다 [12]. 이러한 현상은 그림 3에서 이미 확인하였듯이 본 연구의 결과와 일치한다.

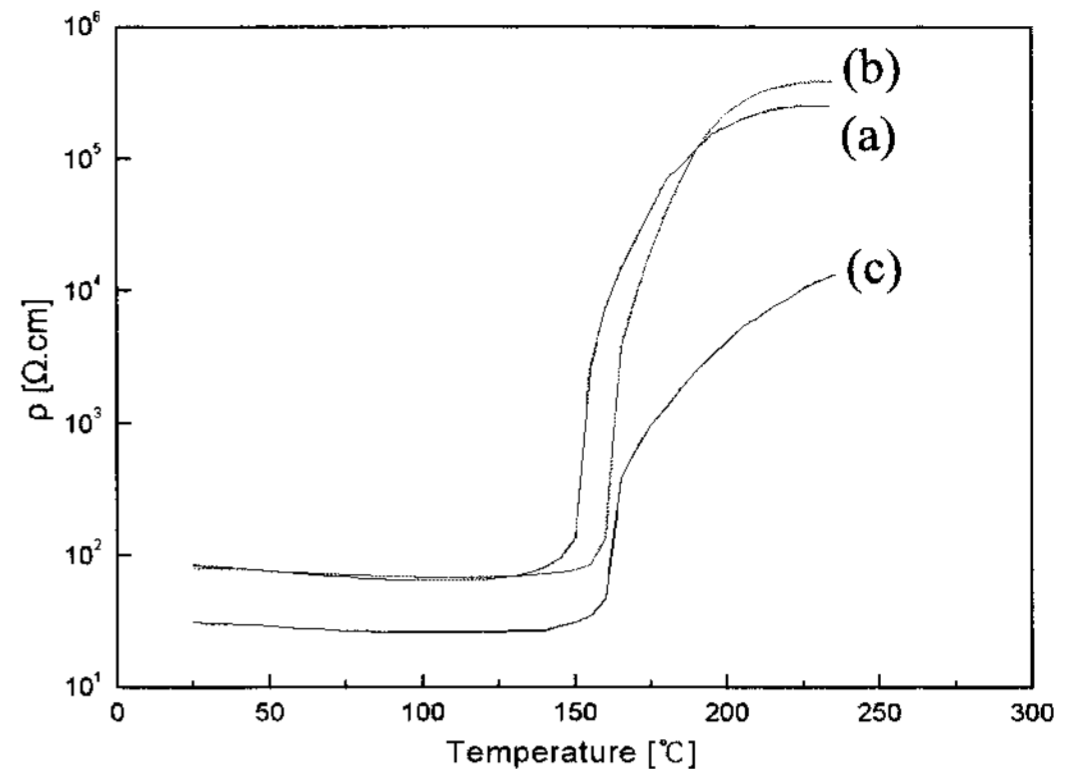


그림 5. 냉각 조건을 변화시킨 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 온도 변화에 따른 비저항; (a) 100 °C/h, (b) 200 °C/h (c) 600 °C/h.

Fig. 5. Temperature dependance of resistivity of BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics as a function of cooling rates; (a) 100 °C/h, (b) 200 °C/h and (c) 600 °C/h.

일반적으로 소결 공정에서 냉각 속도는 입계 저항의 변화를 일으키는 흡착 산소량에 많은 영향을 주기 때문에 비저항 변화에 결정적인 영향을 끼치는 공정요소이다[13,14]. 따라서 냉각 조건을 달리 한 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 PTCR 특성을 조사하기 위하여 온도에 따른 비저항을 측정 후 그림 5에 나타내었다. 시간당 100 °C, 200 °C, 그리고 600 °C로 냉각시킨 이들 시편의 PTCR 특성을 표 1에 요약하였다. 표 1에서 알 수 있듯이 특히 200 °C/h의 속도로 냉각시킨 시편의 경우,

표 1. 냉각 조건을 변화시킨 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 ρ<sub>r</sub>, T<sub>c</sub> 및 PTCR 특성.

Table 1. ρ<sub>r</sub>, T<sub>c</sub> and PTCR behavior of BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics with variation of cooling rates.

Cooling rate (°C/h)	ρ <sub>r</sub> (Ω·cm)	ρ <sub>max</sub> /ρ <sub>min</sub> (x 10 <sup>3</sup> )	a (%/°C)
100	85.5	3.92	17.0
200	80.1	5.65	18.5
600	31.3	0.64	11.2

160 °C의 비교적 높은  $T_c$ 를 가지면서, 약  $80.1 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 상온 비저항과  $T_c$  전후의 최대 비저항( $\rho_{\text{max}}$ )과 최소 비저항( $\rho_{\text{min}}$ )의 상대적인 비를 나타내는  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 은 5650으로 비교적 높았으며 약 18.5 %/°C의  $\alpha$  값을 가지는 우수한 PTCR 특성을 얻을 수가 있었다.

또한, BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 PTCR 특성을 향상시키기 위하여 MnO<sub>2</sub>를 미량 첨가하여 소결온도를 1300 °C로 낮추고 PTCR 특성을 분석하였다.

### 3.2 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + y wt % MnO<sub>2</sub> (0 ≤ y ≤ 0.04)의 PTCR 특성

그림 6은 MnO<sub>2</sub>의 첨가량을 변화시켜 1300 °C에서 4시간 동안 소결한 시편의 비저항을 상온에서 측정 한 것이다. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 0.005 wt%일 때는 비저항이 79.3 Ω · cm로 비교적 낮았지만 MnO<sub>2</sub>가 0.01 wt% 첨가되면 비저항이 서서히 증가하기 시작하며 0.04 wt%가 첨가되면 급격히 증가하여 대략  $2.29 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 에 이르렀다.

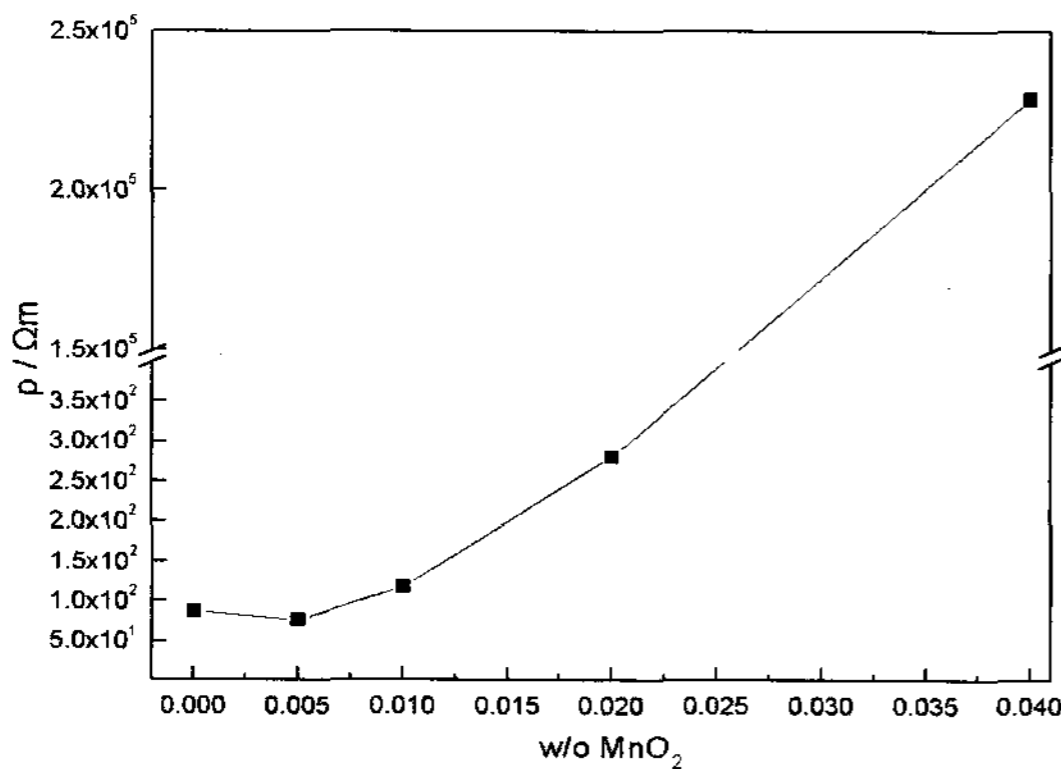


그림 6. BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 상온에서의 비저항.

Fig. 6. The resistivity at room temperature of BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ceramics as a function of added MnO<sub>2</sub> contents.

그림 7은 600 °C/h로 냉각시킨 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹에 MnO<sub>2</sub>의 첨가량을 변화시킨 시편의 온도 증가에 따른 저항의 변화를 나타낸 그림이다. MnO<sub>2</sub>의 첨가량이 ≤ 0.01 wt%일 때, 상온 비저항은 최대 135 Ω · cm 이하의 낮은 값을

가졌지만  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 은 1000 이하로 만족스럽지 못하였다. 하지만, MnO<sub>2</sub>를 0.02 wt% 첨가하였을 때는 약  $1.86 \times 10^4$ 의 비교적 높은  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$ 와 22.4 %/°C의 매우 우수한  $\alpha$  값을 나타내었다. 또한  $T_c$  역시 152 °C로 MnO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 시편과 비교해서 약간 증가하였다.

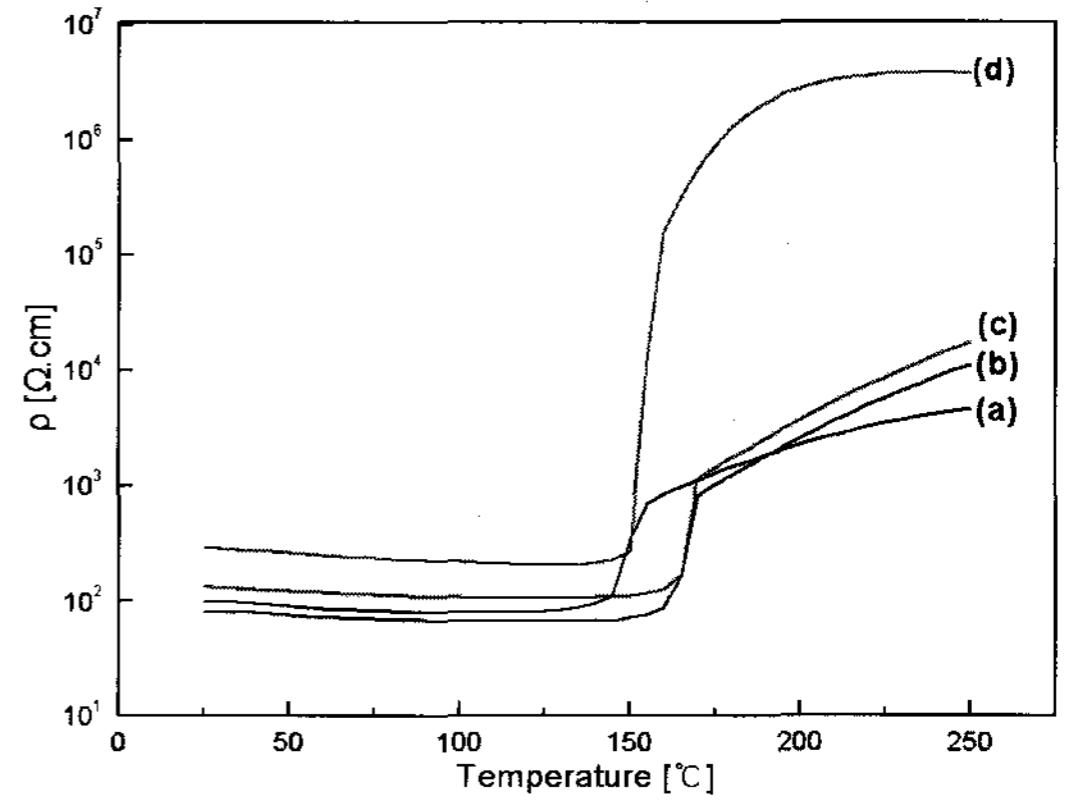


그림 7. 200 °C/h로 냉각시킨 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + y wt% MnO<sub>2</sub> 세라믹의 MnO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 비저항; (a) y=0, (b) y=0.005, (c) y=0.01, (d) y=0.02.

Fig. 7. Temperature dependance of resistivity of BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + y wt% MnO<sub>2</sub>; (a) y=0, (b) y=0.005, (c) y=0.01, (d) y=0.02 with a cooling rate of 200 °C/h.

한편 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹의 냉각 속도에 따른 PTCR 특성을 분석하였다. 아래의 표 2는 냉각속도를 100 °C, 200 °C 및 600 °C로 변화시킨 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + y wt% MnO<sub>2</sub> 세라믹의 MnO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른  $\rho_r$ ,  $\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$  및  $\alpha$  특성을 보여준다. 결정입계의 공핍층 두께는 주로 냉각속도에 의해서 결정되며 냉각속도가 느릴수록 결정 입계층의 입자 내부로의 침투가 커져서 입계층의 두께는 증가하게 된다. 따라서 냉각속도가 느릴수록 전위장벽층의 높이가 증가하여 입계의 저항이 증가하게 된다. 또한  $T_c$  이상의 높은 온도에서는 Ba vacancy가 입자 내부로 확산됨에 따라 공격자 보상 (vacancy compensation) 층이 형성된다. 냉각속도가 느린 시편의 경우, 입계의 공핍층 두께가 넓

어져 입계에서의 공격자 보상층이 커지고 결정 입계의 전위 장벽층이 높아지므로 더욱 높은 저항을 나타내게 되어  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  특성이 급격히 향상된다. 이는 표 1에서 보듯이, 본 연구의 결과와 거의 일치함을 알 수 있다. 하지만 저항 온도 계수 ( $\alpha$ )는 냉각속도와는 무관한 대체로 일정한 특성을 가짐을 관찰할 수 있었다. 특히 200 °C의 냉각속도를 가진 0.02 wt% MnO<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 경우, 상온 비저항은 569 Ω·cm로 약간 높은 값을 갖지만 167 °C의 높은 T<sub>c</sub>와 약 6.48×10<sup>4</sup>의  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$ , 25.4 %/°C의  $\alpha$ 값을 가지는 매우 우수한 PTCR 특성을 나타내었다.

표 2. 다양한 양의 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 시편의 냉각 속도에 따른  $\rho_r$ , T<sub>c</sub> 및 PTCR 특성.

Table 2. Summary of  $\rho_r$ , T<sub>c</sub> and PTCR behavior of various amounts of MnO<sub>2</sub> added samples with different cooling rates.

Cooling Rate (°C/h)	MnO <sub>2</sub> (wt%)	$\rho_r$ (Ω·cm)	$\rho_{\max}/\rho_{\min}$ (x 10 <sup>3</sup> )	$\alpha$ (%/°C)
100	0	50.0	0.26	1.09
	0.005	149	8.10	9.32
	0.01	2.24 x 10 <sup>3</sup>	5.05	13.2
	0.02	5.26 x 10 <sup>3</sup>	-	26.8
	0.04	∞	-	-
200	0	76.4	0.07	5.91
	0.005	84.6	0.93	9.73
	0.01	133	1.09	8.33
	0.02	569	64.8	25.4
	0.04	1.20 x 10 <sup>7</sup>	0.18	9.20
600	0	98.4	0.06	4.19
	0.005	79.3	0.17	7.29
	0.01	134	0.16	8.19
	0.02	282	18.6	22.4
	0.04	2.29 x 10 <sup>5</sup>	-	-

#### 4. 결론

본 연구에서는 > 120 °C 온도에서 응용 가능하며 우수한 성능을 가지는 친환경 PTC 써미스터의 조성을 개발하기 위하여 BT 세라믹에 BNT를 일부 고용한 BaBiNT 조성에 미량의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 MnO<sub>2</sub>

를 단계적으로 첨가하여 미세구조 및  $\rho_r$ , T<sub>c</sub>와 PTCR 특성을 분석하였으며 그 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

1. 1350 °C에서 4시간 소결한 후 시간당 200 °C의 냉각속도로 제조된 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹은 정방정상의 결정구조와 20 μm의 입자 크기를 가지는 균일한 미세구조를 이루고 있다.
2. BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 세라믹은 160 °C의 증가된 T<sub>c</sub>를 가지면서, 약 80.1 Ω·cm의  $\rho_r$ , 5650의 높은  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  및 18.5 %/°C의  $\alpha$ 값을 가지는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다.
3. 시간당 200 °C의 냉각속도로 제조된 BaBiNT + 0.05 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 0.02 wt% MnO<sub>2</sub> 세라믹의 경우, T<sub>c</sub>는 167 °C로 증가하였으며  $\rho_r$ 은 569 Ω·cm로 비록 약간 증가하였으나 6.48×10<sup>4</sup>의 매우 높은  $\rho_{\max}/\rho_{\min}$  와 25.4 %/°C의 높은  $\alpha$  값을 가지는 향상된 PTCR 특성을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] B. Huybrechts, K. Ishizaki, and M. Takata, "Review; The positive temperature coefficient of resistivity in barium titanate", J. Mater. Sci., Vol. 30, p. 2463, 1995.
- [2] H. Ihrig, "PTC effect in BaTiO<sub>3</sub> as a function of doping with 3d elements", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 64, No. 10, p. 617, 1981.
- [3] E. Brzozowski and M. S. Castro, "Conduction mechanism of barium titanate ceramics", Ceram. Int., Vol. 26, p. 265, 2000.
- [4] M.-H. Lin and H.-Y. Lu, "Densification retardation in the sintering of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped barium titanate ceramic", Mater. Sci. Eng. A, Vol. 323, p. 167, 2002.
- [5] Y. Sasaki, I. Fujii, K. Morii, and T. Matsui, "Influence of antimony doping on electrical properties of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) thin films", Mater. Lett., Vol. 26, p. 265, 1996.
- [6] T. Matsuoka, Y. Matsuo, H. Sasaki, and S. Hayakawa, "PTCR behavior of BaTiO<sub>3</sub> with Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and MnO<sub>2</sub> additives", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 55, No. 2, p. 108, 1972.
- [7] D. X. Zhou and S. P. Gong, "PTC materials and application, The Press of Huazhong

- University of Science & Technology", Wuhan, China, 1989.
- [8] T. Takenaka, K. Maruyama, and K. Sakata, "(Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-BaTiO<sub>3</sub> system for lead-free piezoelectric ceramics", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, p. 2236, 1991.
- [9] J.-R. Gomar-Petry, S. Said, P. Marchet, and J.-P. Mercurio, "Sodium-bismuth titanate based lead-free ferroelectric materials", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 24, p. 1165, 2004.
- [10] L. Gao, Y. Huang, Y. Hu, and H. Du, "Dielectric and ferroelectric properties of (1-x)BaTiO<sub>3</sub>-xBi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics", Ceram. Int., Vol. 33, p. 1041, 2007.
- [11] W. Huo and W. Qu, "Effects of Bi<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub> on the curie temperature and the PTC effects of BaTiO<sub>3</sub>-based positive temperature coefficient ceramics", Sens. Actuators A, Vol. 128, p. 265, 2006.
- [12] H. T. Langhammer, T. Muller, R. Bottcher, and H.-P. Abicht, "Crystal structure and related properties of copper-doped barium titanate ceramics", Solid State Sci., Vol. 5, p. 965, 2003.
- [13] D. Y. Wang and K. Umeya, "Electrical properties of PTC barium titanate", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 3, p. 669, 1990.
- [14] S. B. Desu and D. A Payne, "Comment on "Interfacial segregation in perovskites : III", microstructure and electrical properties", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 73, No. 11, p. 3407, 1990.