

습식 직접합성법에 의한 반도체성 BaTiO₃의 PTCR 효과에 관한 연구

이경희 · 이범하 · 정연식
명지대학교 요업공학과
(1986년 12월 16일 접수)

A Study of PTCR Effects in Semiconducting BaTiO₃ Prepared by Direct Wet Process

Kyung-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Youn-Shik Chung

Dept. of Ceramic Eng. Myoung Ji Univ.

(Received December 16, 1986)

요 약

본 연구실에서 개발한 습식 직접합성법으로 고순도 BaTiO₃를 상온부터 90°C 사이에서 입경별로 합성할 수 있었다.

습식 직접합성법을 이용하여 BaTiO₃의 분말을 입경별 0.03 μm, 0.1 μm, 0.16 μm로 합성한 후 dopant 로써 Sb₂O₃를 첨가하여 BaTiO₃의 입경변화에 따르는 PTCR 효과를 측정하였다.

그 결과 BaTiO₃ powder의 결정립크기가 작을수록 상온저항은 낮아지며 PTCR 효과가 향상됨을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

By the method of direct wet process which has been developed in our laboratory, the high purity BaTiO₃ powders could be synthesized from the room temperature to 90°C according to particle sizes.

For to detect the PTCR effects, Sb₂O₃ was doped in the BaTiO₃ powders which had been prepared on above method.

As the results, the PTCR effects were increased with the decreasing grain size of BaTiO₃ powders.

1. 서 론

반도체성 BaTiO₃에 있어서의 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 현상은 1955년 Hayman에 의해 처음 보고된 이래 온도계측용 소자, 무접점 스위치, 전자기기의 과열방지용 소자등 폭넓게 이용되고 있으며^{1,2,3)}, 이러한 현상의 이론적 규명^{4,5,6)}

과 PTCR 효과^{8,9,10)}에 미치는 영향의 인자들에 관한 연구는 현재까지도 계속되고 있다.

한편 현재까지 밝혀진 바로는 BaTiO₃의 입경이 미세하면 할수록 PTCR 효과는 좋을 것이라는 보고는 있으나 이에 대한 실질적 연구보고는 아직까지 발표되지 않고 있다.

따라서 본 연구는 이에 목적을 두고 습식 직접합성

법¹¹⁾을 이용하여 BaTiO₃의 분말을 조건별로 합성한 후 dopant 로써 Sb₂O₃를 첨하여 BaTiO₃의 입경변화에 따르는 PTCR 효과를 측정하고자 한다. 이와같이 함으로써 습식 직접합성법으로 합성한 BaTiO₃ 분말의 PTCR 소자로의 이용가능성 및 BaTiO₃의 입경 변화에 따르는 PTCR 효과의 변화를 연구하는데 그 목적이 있다.

2. 실험 방법

1) 시편의 제조

시편의 제조는 Fig.1에 나타낸 바와 같이 일반적인 세라믹 제조공정에 따라서 제조하였으며 이때 사용한 BaCl₂는 Junsei Chemical Co.의 특급시약, TiCl₄는 Kanto Chemical Co.의 특급시약 그리고 KOH는 Tokyo Ohka Kogyo Chemical Co.의 특급시약을 사용하였으며 Sb₂O₃는 SbCl₃를 가수분해시켜 얻어진 침전물을 600°C에서 2시간 동안 하소하여 만든 것이다.¹²⁾ BaTiO₃는 습식 직접합성법으로 합성하였으며 X-ray 회절분석에 의해 합성여부를 확인후 원관형으로 성형하였다. 성형된 시편을 전기로에서 승온 및 냉각속도를 300°C/hr으로, 1160°C부터 1320°C까지 40°C 간격으로 1시간동안 소성된 시편의 양면을 잘 연마한 후 무전해 Ni 도금법¹³⁾에 의해 전극을 부착하였다.

2) 측정

합성된 순수한 BaTiO₃ 분말의 주사현미경 관찰과 이 분말을 성형하여 소성온도 변화에 따르는 결보기 비중과 흡수율을 측정하였고 Sb₂O₃의 첨가량 변화와 소성온도변화에 따르는 결보기 비중과 흡수율도 측정하였다.

온도변화에 의한 비저항의 측정은 절연성을 높이기위

해 Silicone oil로 coating한 후 측정하였다.

또한 시편의 표면을 (100°C, 85% 인산속에서) etching한 후 편광현미경을 사용하여 표면의 미세구조를 관찰하였다.¹⁴⁾

3. 결과 및 고찰

90°C에서 1시간, 70°C에서 15시간, 50°C에서 25시간 반응시켜 습식 직접합성법으로 합성한 BaTiO₃ 분말의 주사현미경의 사진을 Fig.2의 A) B) C)에 나타내주었다. 그 결과 습식합성법으로 합성한 BaTiO₃는 합성온도에 관계없이 전형적인 provskite형인 구상으로 되어 있으며 합성온도에 따라 입경변화가 현저한 것을 알 수 있다. 온도변화에 따른 입경변화를 보면 90°C에서 1시간 동안 합성한 시료는 0.03 μm, 70°C에서 15시간 동안 합성한 시료는 0.1 μm, 50°C에서 25시간동안 합성한 시료는 0.16 μm으로 나타나 입경은 합성온도에 의해 크게 영향받을 수 있다. 즉 합성온도가 낮아짐에 따라 BaTiO₃ 분말의 평균입경은 커짐을 알 수 있다. 이는 BaTiO₃의 합성온도는 핵생성속도가 빨라 결정이 작아지고 낮은 온도에서는 핵생성속도가 늦어 결정이 커지는 온도 의존성을 잘 나타내주고 있다.

Fig.3은 시약용 Sb₂O₃와 SbCl₃를 가수분해시켜 제조한 Sb₂O₃ 분말의 주사현미경 사진이다. 사진에 나와 있는 것과 같이 일반 시약용의 경우 평균입경은 0.61 μm이고 SbCl₃를 사용하여 만든 Sb₂O₃의 평균 입경은 0.24 μm로 더 미세함을 알 수 있다.

M. F. Yan¹⁵⁾ 등은 최종물질의 밀도에 영향을 주는 입경분포는 서로 다른 입경분포를 가진 compact 내입 성장에 대한 pore drag와 driving force 사이의 force

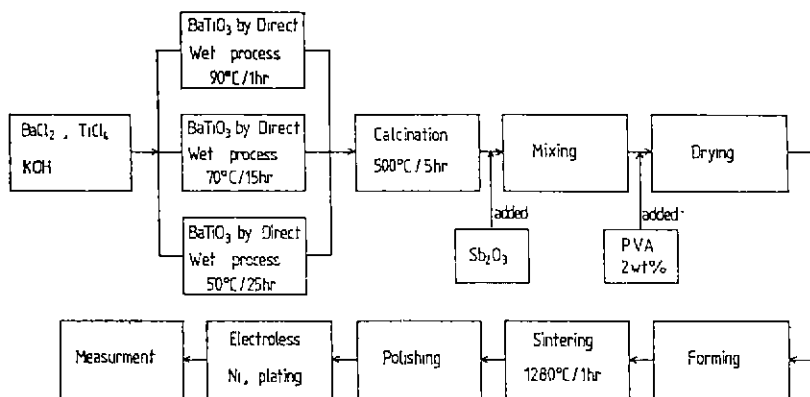
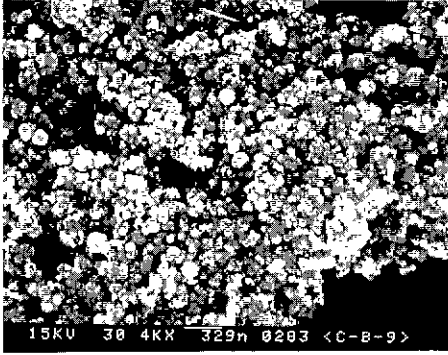
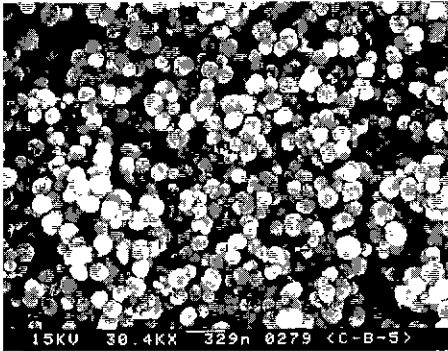


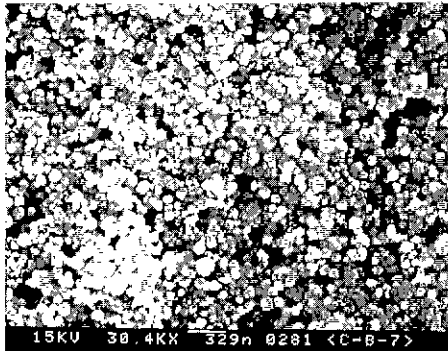
Fig. 1. Flow chart of specimen preparation.



A)



B)



C)

Fig. 2. SEM microphotographs of BaTiO₃ synthesis at 90°C/1 hr, 70°C/15hr, 50°C/25hr.

balance 분석을 보고하고 있고 starting powders 입경분포는 소결의 final stage 내 입경분포와 유사하고 밀도와 그밖의 물성에 긴요하다는 것을 보여 주고 있다.¹⁰⁾ 따라서 BaTiO₃의 입자가 미세하기 때문에 Sb₂O₃도 미세한 것을 사용하기 위해 SbCl₃로 제조한 Sb₂O₃를 dopant 로 이용하였다.

Fig. 4는 습식 직접합성법으로 50°C/25hr 합성한

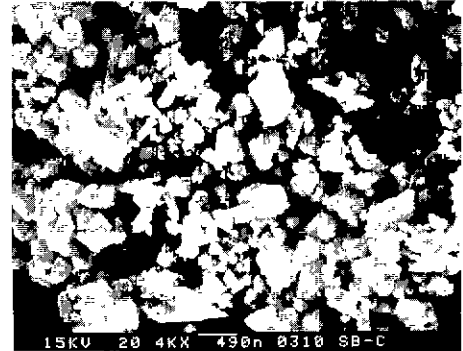
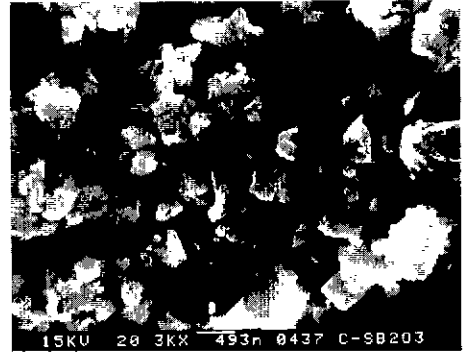
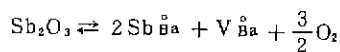


Fig. 3. SEM microphotographs of Sb₂O₃ powder.

BaTiO₃ 분말을 성형하여 1160°C에서 1320°C 까지 40°C 간격으로 소성한 시편에 대한 절보기 비중이다. 그 결과 1280°C까지는 밀도가 계속 증가하다가 1280°C부터 일정하게 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 위 시편에 대한 소성온도 변화에 따른 흡수율을 측정한 것이다. 그 결과 절보기 비중과 마찬가지로 1280°C부터 흡수율이 거의 0에 가까워 되는 것을 알 수 있다. 절보기 비중과 흡수율 결과에 따라 앞으로의 시편에 대한 소성온도는 1280°C로 정하여 행하였다.

Fig. 6은 90°C/1hr, 70°C/15hr, 50°C/25hr 합성한 각각의 분말에 Sb₂O₃를 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 wt%을 넣어 소성한 시편에 대한 절보기 비중이다. 그 결과 BaTiO₃의 grain size가 작을수록 절보기 비중이 높아지는 것을 알 수 있다. 또한 Sb₂O₃ 첨가량에 따른 절보기 비중의 변화는 0.3 wt% 일때 절보기 비중이 최대로 나타남을 알 수 있다. 이는 원자가가 Ba보다 높은 Sb⁺³ ion이 Ba site에 치환되면서



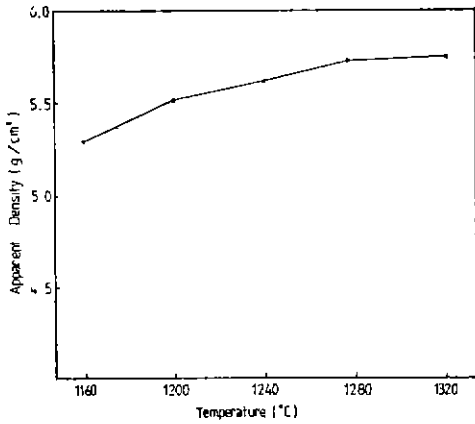


Fig. 4. The apparent density of pure BaTiO₃ at various sintering temperature.

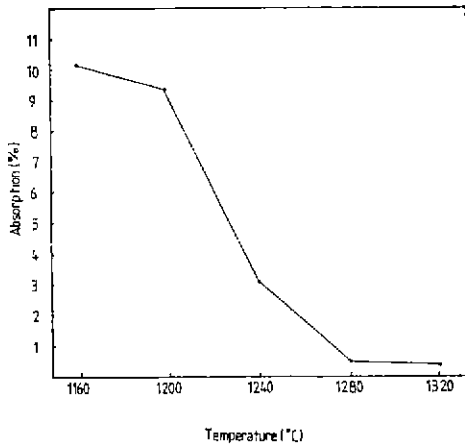


Fig. 5. Water absorption of pure BaTiO₃ at various sintering temperature.

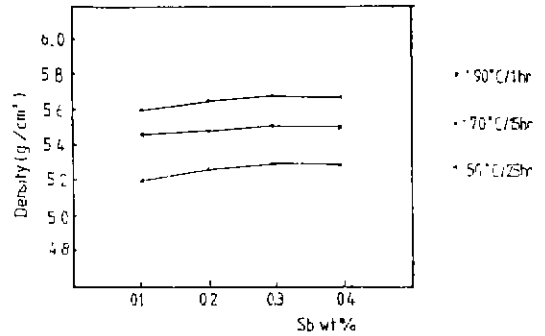


Fig. 6. The apparent density vs Sbwt % of specimens.

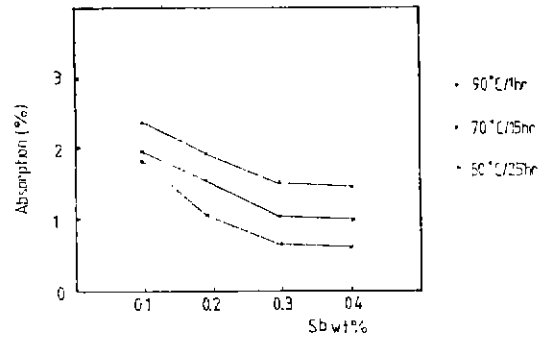


Fig. 7. Water absorption vs Sb wt % of specimens.

와 같은 결함반응에 의해 Ba vacancy가 생성되어 소결성이 증대되어 밀도가 증가했다고 할 수 있다.¹⁷⁾

Fig. 7은 위 시편에 대한 Sb₂O₃의 첨가량에 따른 흡수율 변화곡선이다.

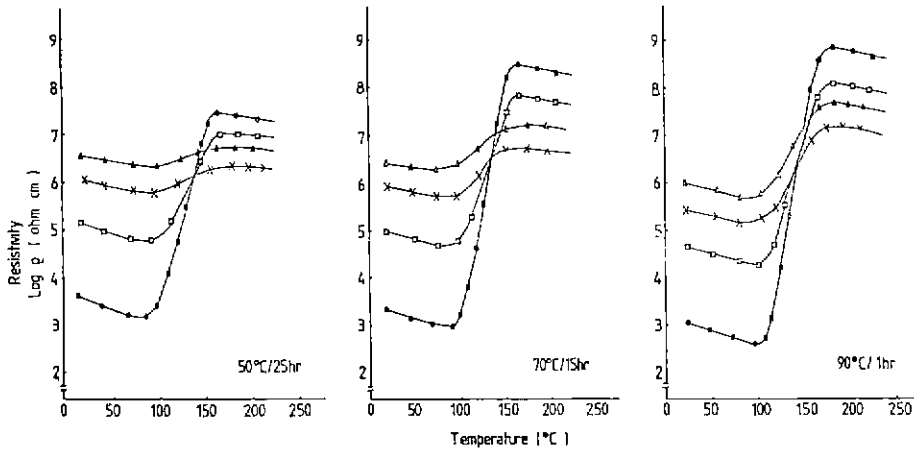


Fig. 8. Resistivity-temperature characteristics of BaTiO₃ variable Sb wt fraction.

여기서도 겔보기 비중과 마찬가지로 Sb₂O₃가 0.3 wt %일때 가장 낮은 흡수율이 나타남을 알 수 있다. 또한 입경이 미세할수록 흡수율을 낮게 나타냈다.

Fig. 8은 90°C/1hr, 70°C/15hr, 50°C/25hr에서 합성한 분말에 Sb₂O₃를 0.1~0.4 wt %까지 변화시켜 첨가하여 제조한 시편에 대한 온도-비저항 특성변화를 나타낸 것이다. 그 결과 0.3 wt %까지는 Sb 함량의 증가에 따라 상온저항이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 Ba²⁺ 보다 높은 원자가를 갖는 Sb³⁺가 Ba²⁺ site에 치환되면서 전하 운반자인 전자의 농도가 증가하였기 때문이다.¹⁸⁾

한편 PTCR 효과는 흡수율이나 겔보기 비중과 마찬가지로 Sb₂O₃가 0.3 wt %일때 입경에 관계없이 가장 좋은 PTCR 특성이 나타났다. 이는 첨가제의 첨가시 0.3 wt %까지는 첨가제가 Ba²⁺ site에 치환되면서 전도전자를 생성시키게 되다가 그 이상의 양이 첨가될 경우에는 Ti⁴⁺ site에 치환되어 정공을 생성함으로써 결국 self-compensation에 의해 저항이 커지기 때문이다.

Fig. 9는 90°C/1hr, 70°C/15hr, 50°C/25hr 합성한 분말에 Sb₂O₃를 0.3 wt %를 집어 넣을 경우의 PTCR 특성을 나타낸 것이다. M. Kuwabara⁸⁾에 의하면 BaTiO₃ 분말의 결정립크기가 작고 균일할수록 소결 후 open pore가 많은 미세구조를 이루게 되며 이러한 open pore가 많을수록 grain boundary의 산화가 잘 이루어져 PTCR 효과는 향상된다고 보고하고 있다.

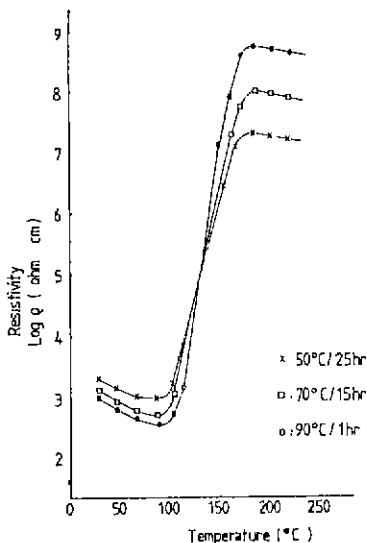


Fig. 9. Resistivity - temperature characteristics according to particle size.

따라서 본 합성법으로 합성한 BaTiO₃ 분말중 입자의 크기가 가장 작고 균일한 것으로 밝혀진 90°C에서 합성한 시료 즉 BaTiO₃의 입자가 미세하면 할수록 좋은 PTCR 특성이 나타남을 알 수 있다. 통상 고상반응법으로 합성한 BaTiO₃에 Sb₂O₃을 넣었을 경우 비저항값이 약 4 order 정도의 PTCR 효과가 일어나지만 본 합성법으로 90°C에서 합성한 시편에 대해서는 비저항값이 약 7 order 정도로 PTCR 효과가 나타남을 알 수 있다.

이와같이 출발원료인 BaTiO₃가 미세하면 할수록 더 좋은 PTCR 효과가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 10은 PTCR 효과가 좋게 나타난 시편과 좋지 않게 나타난 시편에 대한 표면사진이다. PTCR 효과를 높이고 저항 변화를 줄이기 위해 미세구조를 조절하는 것이 중요한데 Yodogawa¹⁹⁾와 Hirose²⁰⁾는 비교적 균일한 grain size와 smaller grain을 얻는 것이 중요하다고 보고 하였다.

따라서 본 실험에서 제조한 시편에 대한 미세구조 관찰결과 PTCR 효과가 좋게 나타난 시편에 대한 미세구조에 대해서 grain size는 입성장이 거의없이 균일하게 나타났으며 PTCR 효과가 좋지 않게 나타난 시편에 대해서는 입성장이 많이 불균일하게 나타남을

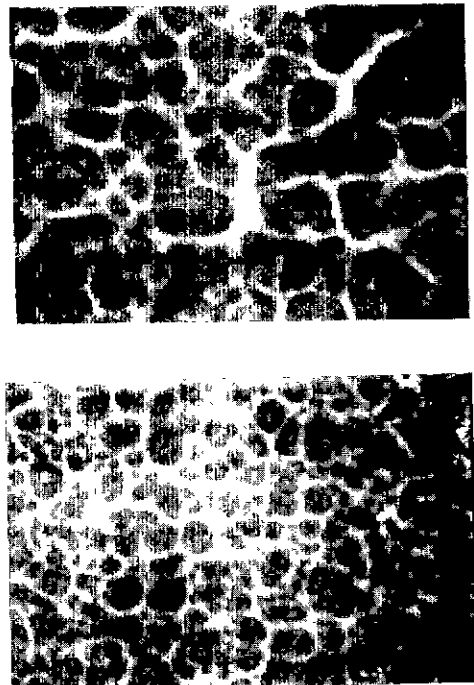


Fig. 10. Microstructures of specimens.

알 수 있다.

4. 결 론

1. BaTiO₃ powder의 결정립의 크기가 작을수록 상온저항은 낮아지며 PTCR 효과도 향상되었다.

2. 일정량의 Sb₂O₃는 BaTiO₃의 반도체화 뿐만 아니라 입계성장억제제로 작용하여 비교적 균일한 grain size를 갖게 하는 것이 확인 되었다.

3. 본 습식 직접합성법으로 합성된 분말은 dopant로서 Sb₂O₃를 사용하였을 경우 다른 방법으로 합성한 분말보다 상당히 좋은 PTCR 효과를 얻을 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단 연구비에 의한 것으로 한국 과학제단에 깊은 감사를 드린다.

References

1. E. Andrich, "Properties and Applications of PTC Thermistors," *Electronic Applications*, **26**(3) 123 (1965).
2. E. Andrich and K.H. Hardtl, "Investigation BaTiO₃ semiconductors," *Philips Tech. Rev.*, **26**, 119 (1965).
3. Y. Ichikawa and W.G. Garlson, "Yttrium-Doped Ferroelectric Solid Solutions with Positive Temperature Coefficients of Resistance," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **45**(2) 32 (1963).
4. V.J. Thenery and R.L. Cook, "Investigation of Rare-Earth Doped Coefficient Thermistors," *J. Am. Cer. Soc.*, **44**(4), 187-193 (1961).
5. W.T. Peria, W.R. Bratschun and R.D. Fenity, "Possible Explanation of Positive Temperature Coefficient in Resistivity of Semiconducting Ferroelectrics," *ibid.* **44**(5), 249-250 (1961).
6. W. Heywang, "Resistivity Anomaly of S-emiconducting Barium Titanate," *J. Am. Cer. Soc.*, **47**(10), 484-490 (1964).
7. G.H. Jonker, "Some Aspects of Semiconducting Barium Titanate," *Sol. State Electr.*, **7**, 895-903 (1964)
8. M. Kahn, "Effect of Heat-Treatment on the PTCR Anomaly in Semiconducting Barium Titanate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **50**(8) 676, (1971)
9. M. Kuwabara, "Influence of stoichiometry on the PTCR Effects in Porous Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(2) C-170 (1981).
10. M. Kuwabara, "Some Factors Affecting the Magnitude of the PTCR Effects in Semiconducting Barium Titanate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**(8) 470 (1982).
11. 이경희, 이병하, 이희승 "BaTiO₃의 습식 직접합성법 (I)," *요업학회지*, **21** (4) 323 ~ 326 (1984)
12. 日本化學會編 "新實驗化學講座 無機化合物의 合成 (II)" 670 ~ 676
13. P.R. Turner and H.A. Sauer. "Ohmic Contact to Semiconducting Ceramics," *J. Electrochem. Soc.*, **107**(3), 250-251 (1960).
14. 윤기현, 오기영, "용융염 합성법에 의한 반도체성 BaTiO₃의 PTCR 효과," *요업학회지*, **23**(3), 13 ~ 18 (1985).
15. M. F. Yan, R.M. Cannon, U. Chowdhry and H.K. Bowen, "Effects of Impurities and Pores in Grain Boundary Mobility," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **56**(3), 291 (1970).
16. M.F. Yan, R.M. Cannon, U. Chowdhry, and H.K. Bowen, "Effects of Grain Sizes Distribution on Sintered Density," Unpublished Report, Bell Laboratories, Murray Hill, NJ (1980).
17. M.N. Swilan and A.M. Gadalla, "Effects of Additions on the Sinterability of Barium Titanate," *Trans. J. Brit Ceram. Soc.*, **74**(5), 165 (1975).
18. 田中哲郎 "PTCサーミスタとレゾエレクトロニクス, セラミクス" **10** (修) 9 ~ 13 (1979)
19. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistors," *IEEE, Trans*, Vol MET3, **2**, 77-82 (1974).
20. N. Hirose and H. Sasaki, "Effect of Grain Size on the Resistivity Anomaly in Semiconductive BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(6), 320 (1971).