

BaTiO₃ 세라믹스의 전기저항에 미치는 첨가제와 냉각속도의 영향: (II) TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃ 복합첨가

염희남 · 하명수 · 이재춘 · 정윤중

명지대학교 무기재료공학과

(1990년 5월 21일 접수)

Effect of Additives and Cooling Rates on the Electrical Resistivity of BaTiO₃ Ceramics: (II) Multi-Component Systems of TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ Additives

H.N. Youm, M.S. Ha, J.C. Lee and Y.J. Chung

Dept. of Inorganic Materials Eng., Myong Ji University

(Received May 21, 1990)

요 약

BaTiO₃에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가한 기본조성에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 복합 첨가하여 미세구조, 상온비저항 및 온도계수를 측정하였다. 1 mol% TiO₂, 2 mol% SiO₂ 및 0.5 mol% Al₂O₃를 동시에 첨가하였을 때 상온비저항은 최대값을 보였으며 온도계수도 최대였다. 그러나 1 mol% TiO₂ 및 1 mol% Al₂O₃ 2성분 첨가일 때 상온비저항은 가장 높았으며 이때 온도계수는 가장 낮았다. 3성분이 복합적으로 첨가되면 온도계수는 최대와 최소값을 보였으며 결정입계상으로 BaTi₃O₇, BaTiSiO₅ 및 BaAl₂Si₂O₈가 혼재되었다.

ABSTRACT

Micrstructure, room temperature resistivity and temperature coefficient of resistance of BaTiO₃ ceramics were characterized and measured in this study. The basic composition of the BaTiO₃ ceramics was formed by adding 0.25 mol% Dy₂O₃ and 0.07 mol% MnO₂ to the BaTiO₃ composition. Samples of the BaTiO₃ ceramics were prepared by adding various amounts of the TiO₂, SiO₂ and Al₂O₃ to the basic composition. An addition of 1 mol% TiO₂, 2 mol% SiO₂ and 0.5 mol% Al₂O₃ to the basic composition resulted both the values of the room temperature resistivity and the temperature coefficient being maximum. Meanwhile, an addition of 1 mol% TiO₂ and 1 mol% Al₂O₃ to the basic composition resulted the value of the room temperature resistivity maximum and the temperature coefficient minimum. The temperature coefficient showed a maximum value as well as a minimum value when the three kinds of the additives were added together to the basic composition of the BaTiO₃ ceramics. Mixed phases of BaTi₃O₇, BaTiSiO₅ and BaAl₂Si₂O₈ were present at the grain boundary.

1. 서 론

PTC(Positive Temperature Coefficient) thermister는 산화물반도체 ceramics의 일종으로 온도상승에 의해 큐리온도 부근에서 급격한 저항증가를 나타낸다^{1,2)}. 이러한 특징을 지닌 PTC thermister는 온풍기발열체, 자동온도 제어용 히터, 칼라 TV degaussing, motor starter, 무접점 스위치 그리고 온도 sensor 등으로 많이 이용되고 있다. BaTiO₃ 반도체에 대해서는 1951년 Philips사에 의해

PTC 현상이 발견된 후 1960년에 비로서 실용화되기 시작하였으나 입계의 기동에 대한 연구는 기술적으로 어려운 점이 많았기 때문에 최근에 와서야 연구가 활발해 졌다. Heywang^{3,4)}은 barrier layer model을 실증키 위해 Cu와 Fe를 첨가하여 입계 석출상의 존재를 확인하였고, Matsuo⁵⁾는 Al₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂를 첨가한 BaTiO₃ 자기에서 입계석출상으로 Al, Si, Ti가 응집되어 있는 것을 확인하였다. 또 Matsuoka⁶⁾는 BaTiO₃에 SiO₂와 TiO₂를 첨가하면 고온에서 액상으로 존재하다가 냉각에 의해

이들 액상이 BaTi₅O₇, BaTiSiO₅ 및 BaAl₂Si₂O₈상으로 석출되므로써 PTC특성에 영향을 미친다고 보고하였다.

따라서 본 실험에서는 BaTiO₃에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가하고 여기에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 각각 단미로 첨가한 결과를 토대로 이들 중 2성분 및 3성분을 복합 첨가할 때의 결정립 변화와 결정입계에 형성되는 상을 확인하고, 이들과 냉각속도가 PTC의 상온비저항(ρ_{25})과 온도계수(α)에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

상용 BaTiO₃(Fuji Titan 순도 99.5%)를 출발물질로 여기에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가하여 기본조성으로 하였다. 기타 사용한 첨가물은 모두 순도 99%이상의 것을 사용하였다. 기본 조성에 대한 첨가제로는 단미첨가 결과를 기초로 하여 첨가제 상호관계에 따른 첨가영향을 규명하기 위해 다음의 4계열을 선택하였다. 즉, TiO₂를 1 mol% 첨가하고 이밖에도 SiO₂와 Al₂O₃를 각각 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 mol% 변화시켜 첨가한 계열. 그리고 SiO₂를 2 mol% 첨가하고 Al₂O₃의 첨가량을 0.5~4 mol%까지 변화시켜 첨가한 계열 및 TiO₂ 1 mol%, SiO₂ 2 mol%를 고정하여 첨가하고 여기에 Al₂O₃의 첨가량을 0.5~4 mol%변화시킨 계열 등으로 하였다. 여기에 PVA(10% solution)를 성형보조제로 4 wt%첨가하고 에탄올을 사용하여 20시간 습식혼합한 후 건조하여 얻은 과립상태의 분말을 800 kg/cm²의 압력을 가하여 disk상의 성형체(19.5×3.5 mm)를 만들었다. 소결 후 700℃까지는 각각 2, 3, 5, 7 및 8.5℃/min로 속도를 변화시켜 냉각시켰으며 이후 상온까지 자연 냉각하였다. 소성시편의 양면에 In-Ga paste (Murata사 GP-7)를 도포한 후 500℃에서 20분간 열처리하여 측정하였다.

2.2. 측정 및 분석

측정 및 분석은 TiO₂, SiO₂ 또는 Al₂O₃를 각각 단미로 첨가한 경우와 동일하게 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂-SiO₂ 첨가

BaTiO₃ 기본조성에 TiO₂를 1 mol%로 첨가하고 여기에 SiO₂를 0.5, 1, 2, 3 및 4 mol%로 변화시켜 첨가하였다.

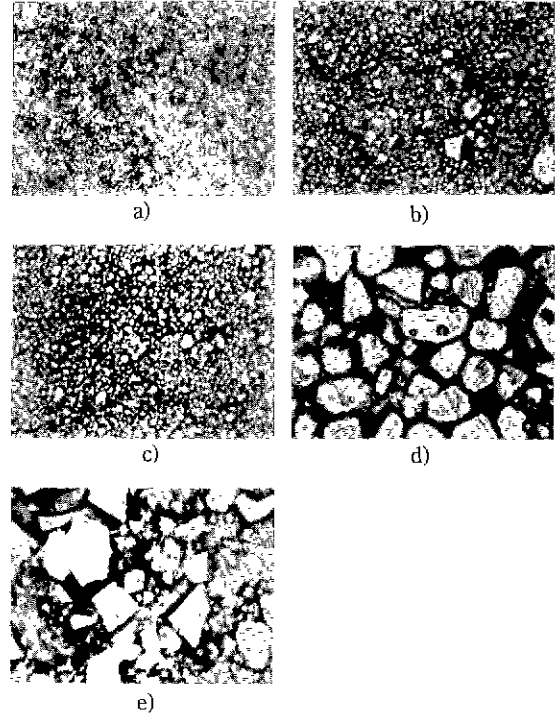


Fig. 1. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340℃ for 2 hrs with various SiO₂ contents (with 1 mol% TiO₂ added to BaTiO₃ ceramics). (a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

Fig. 1은 냉각속도 5℃/min일 때 SiO₂의 첨가량 변화에 따른 소결체의 미세구조이다. SiO₂의 첨가량이 2 mol%까지는 대체로 결정립의 크기가 2 μm정도로 균일하며 TiO₂ 단미첨가일 때와 비슷한 현상을 보이지만 3 mol%부터 갑자기 입성장일이 일어났다. 4 mol%첨가때는 결정립의 크기가 SiO₂ 단미첨가 때와 같은 크기가 되었으며 입계면이 넓어져 SiO₂의 첨가로 인한 영향이 지배적이었다.

Fig. 2는 냉각속도 5℃/min일 때 각 첨가계열의 소결체에 대한 X-선 회절분석의 결과이다. Fig. 2(a)는 TiO₂ 첨가를 1 mol%로 하고 SiO₂를 4 mol% 첨가한 것으로 SiO₂ 단미첨가 때와 마찬가지로 입계면에 BaTiSiO₅상만이 관찰되었다.

Fig. 3은 냉각속도별 상온비저항과 온도계수를 나타낸 결과이다. 그러나 0.5 및 1 mol% SiO₂ 첨가의 경우는 상온비저항이 높아 제외하였다. 이 때, TiO₂ 첨가량을 1 mol%로 하고 SiO₂의 첨가량을 2, 3 및 4 mol%로 하였을 때의 상온비저항은 냉각속도가 빠를수록 낮은 값을

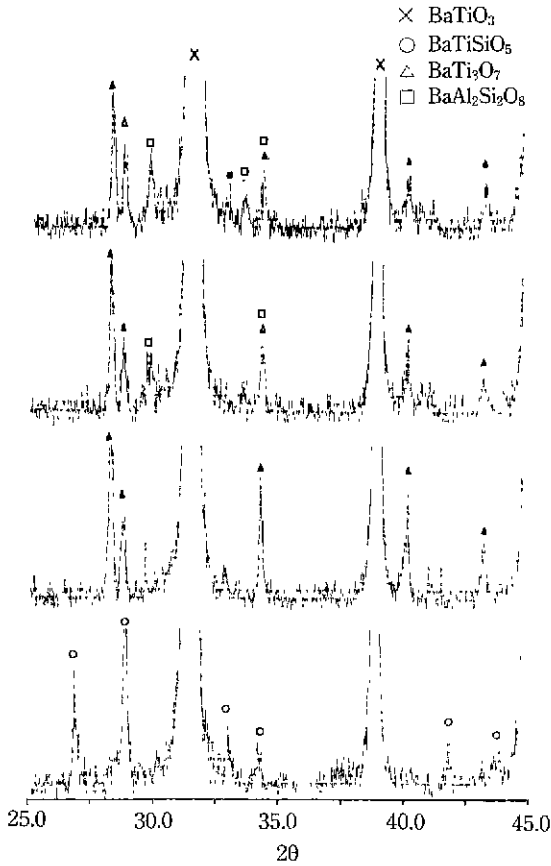


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of sintered bodies with various additives. (cooling rate 5°C/min)
 (a) 4 mol% SiO₂ (1 mol% TiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics)
 (b) 4 mol% Al₂O₃ (1 mol% TiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics)
 (c) 4 mol% Al₂O₃ (2 mol% SiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics)
 (d) 4 mol% Al₂O₃ (1 mol% TiO₂ and 2 mol% SiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics)

나타내었으나 5°C/min에서 최소값을 나타낸 후 그 이상에서는 다시 증가하였다. 이러한 현상은 SiO₂의 첨가량이 증가될수록 상온비저항이 낮아지는 것으로 나타나 TiO₂와 SiO₂가 각각 단미로 첨가되었을 때와 비교하여 볼 때 Fig. 1의 결정립의 제어 효과보다는 오히려 입계의 발달과 입계생성상의 종류에 따라 더 큰 영향을 받는다고 생각된다.

3.2. TiO₂-Al₂O₃ 첨가

TiO₂의 첨가량을 1 mol%로 하고 Al₂O₃를 0.5, 1, 2, 3 및 4 mol%로 변화시켜 첨가하였을 때, 소결체의 미세

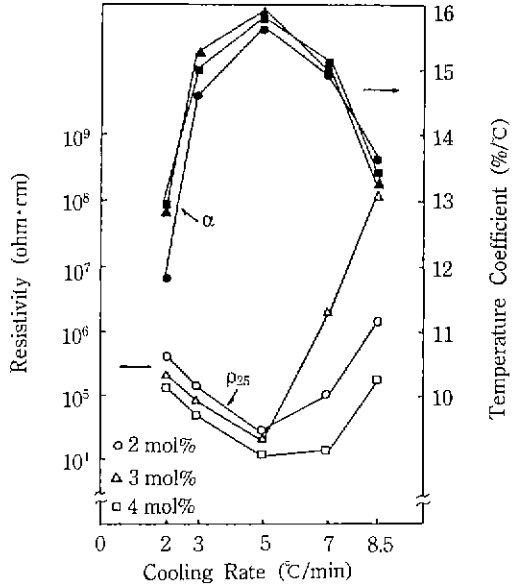


Fig. 3. Room temperature resistivity and temperature coefficients vs. cooling rates with various SiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics (1 mol% TiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics).

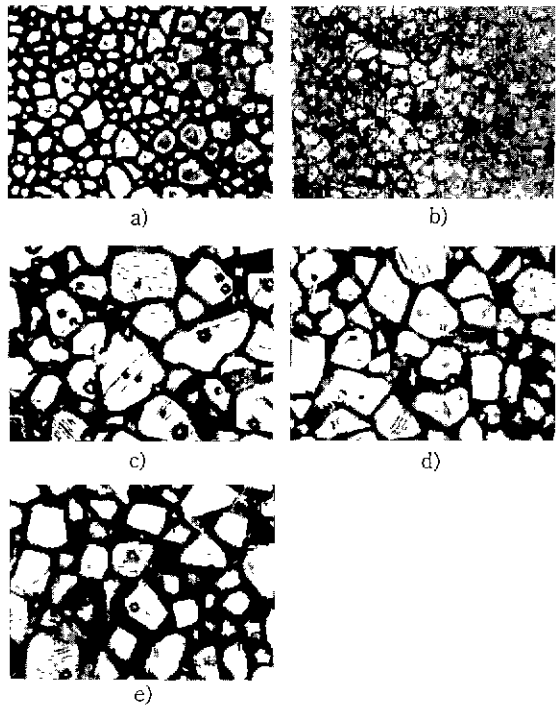


Fig. 4. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340°C for 2 hrs with various Al₂O₃ contents (with 1 mol% TiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).
 (a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

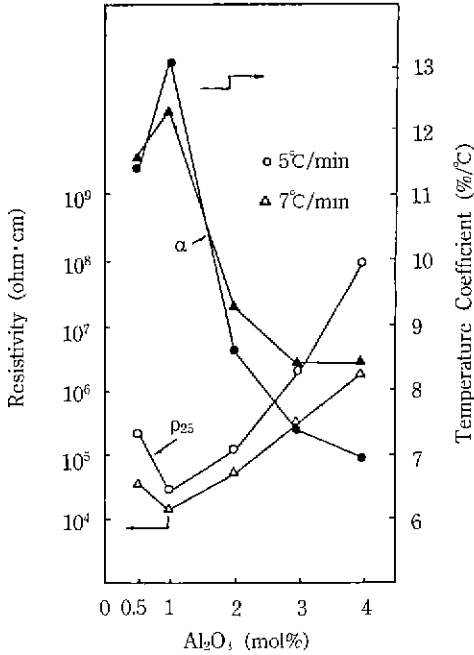


Fig. 5. Room temperature resistivity and temperature coefficients vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics (with 1 mol% TiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

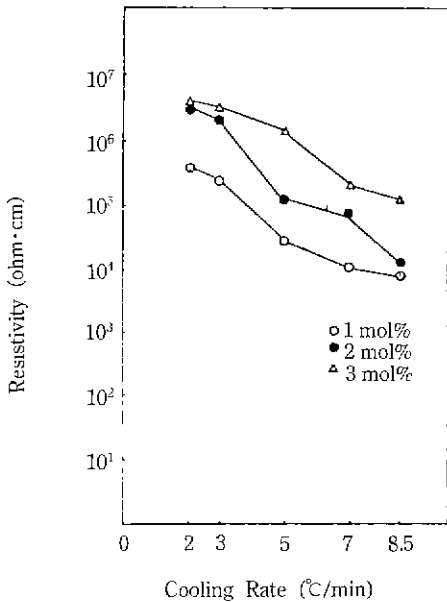


Fig. 6. Room temperature resistivity vs. cooling rates for various Al₂O₃ components added to BaTiO₃ ceramics (1 mol% TiO₂ content added to BaTiO₃ ceramics).

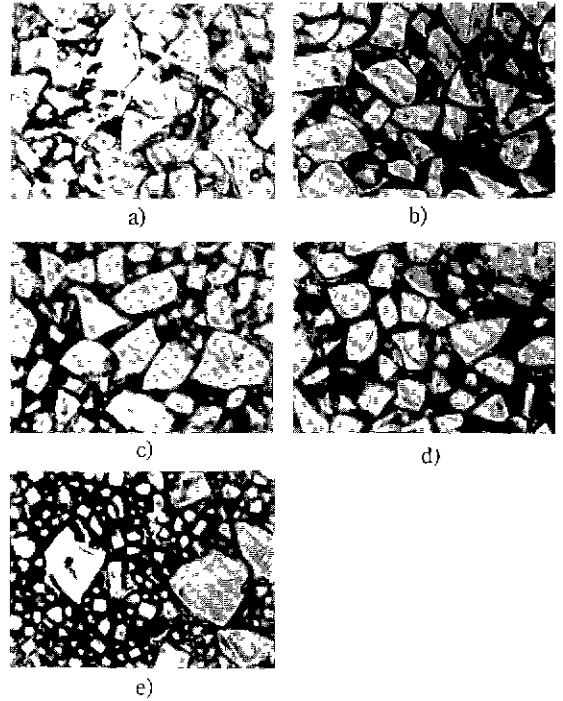


Fig. 7. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340°C for 2 hrs with various Al₂O₃ contents (with 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics). (a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

구조는 Fig 4와 같다. Al₂O₃의 첨가량이 1 mol% 이하일 때는 결정립의 크기가 5 μm 정도였으나, Al₂O₃의 첨가량이 증가하여 2 mol%로 되면서 10 μm 정도로 성장하였다. 그러나 첨가량이 더욱 증가되면 결정립의 크기변화는 거의 없어 Al₂O₃ 단미첨가에 의한 입성장 형태와 거의 비슷한 형태를 보인다. TiO₂ 첨가량을 1 mol%로 하고 Al₂O₃를 4 mol% 첨가한 경우의 X-선 회절 분석결과는 Fig. 2(b)와 같이 입계면에 존재하는 상으로 Al₂O₃ 단미첨가일 때와 같이 BaTi₃O₇상이 주로 확인되었다. Al₂O₃의 첨가량 변화에 따른 상온비저항 및 온도계수는 Fig. 5와 같다. 냉각속도가 5 및 7°C/min일 때 Al₂O₃ 1 mol%첨가에서 최소값을 보여 Al₂O₃가 단독으로 첨가된 경우와 비슷하며 또한 이 때 온도계수는 최대값(13.2%/°C)를 나타내었다. 냉각속도별 상온비저항 변화 경향은 Fig. 6과 같다. 그림에서 첨가량에 관계없이 대체로 냉각속도가 빨라짐에 따라 상온비저항은 감소함을 알 수 있다.

3.3. SiO₂-Al₂O₃ 첨가

SiO₂ 첨가량을 2 mol%로 하고 Al₂O₃를 각각 0.5, 1,

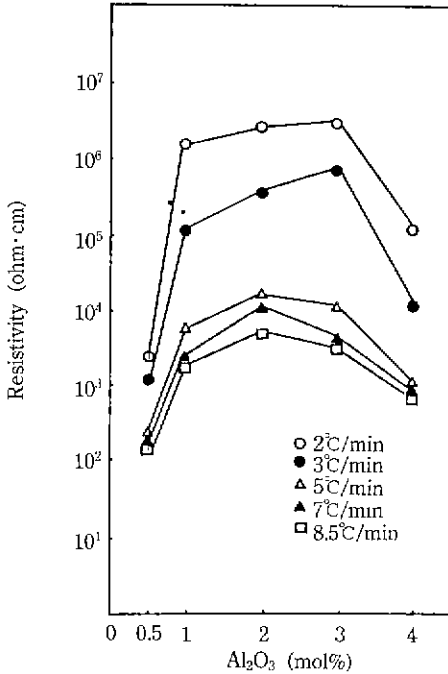


Fig. 8. Room temperature resistivity vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics at various cooling rates (with 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

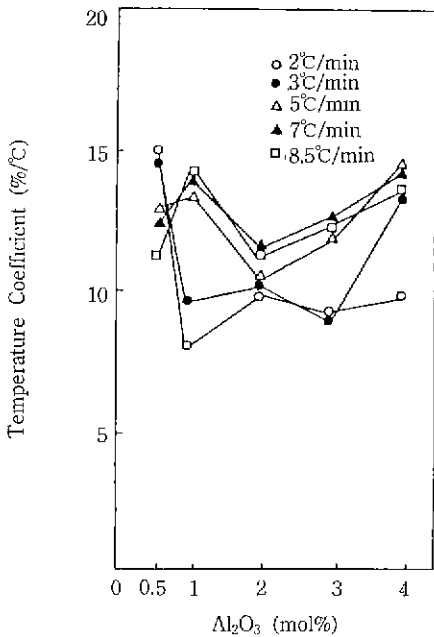


Fig. 9. Temperature coefficient vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics at various cooling rates (with 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

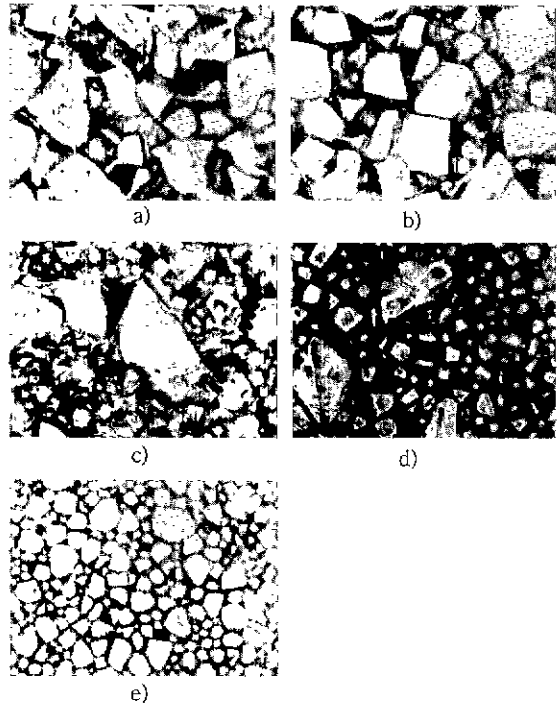


Fig. 10. Photo-micrographs of sintered BaTiO₃ at 1340 °C for 2 hrs with various Al₂O₃ contents (with 1 mol% TiO₂ and 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

(a) 0.5 mol% (b) 1 mol% (c) 2 mol% (d) 3 mol% (e) 4 mol%

2, 3 및 4 mol% 첨가하였을 때 소결체의 미세구조는 Fig. 7과 같다. Al₂O₃의 첨가량이 3 mol%까지는 결정립의 크기가 15 μm 정도였으나 4 mol%로 증가하면서 부분적으로 입성장이 억제되어 불균일한 결정립 분포를 보였다.

이들 중 SiO₂의 첨가량을 2 mol%로 하고 Al₂O₃를 4 mol% 첨가한 경우의 X-선 회절 분석의 결과는 Fig. 2(c)와 같다. 이때 결정일계상은 BaTi₃O₇로 SiO₂ 첨가에 의한 영향보다는 주로 Al₂O₃ 첨가에 의해 입체생성상이 크게 영향을 받을 수 있다. 이때의 상온저항값 변화결과는 Fig. 8과 같다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Al₂O₃ 첨가량에 따라 상온저항값이 증가하다가 2 mol% 첨가에서 최대값을 나타내었다. 이러한 경향은 Al가 단독으로 첨가되었을 때나 TiO₂와 Al₂O₃가 복합으로 첨가되었을 때에는 다르게 SiO₂의 영향으로 최소값을 기대하기가 어려웠다. 이 계의 온도계수 결과는 Fig. 9와 같다. 냉각속도가 느릴 때는 0.5 mol% 첨가에서 또한 5°C 이상일 때는 4 mol%첨가에서 온도계수의 최대값을 나타내

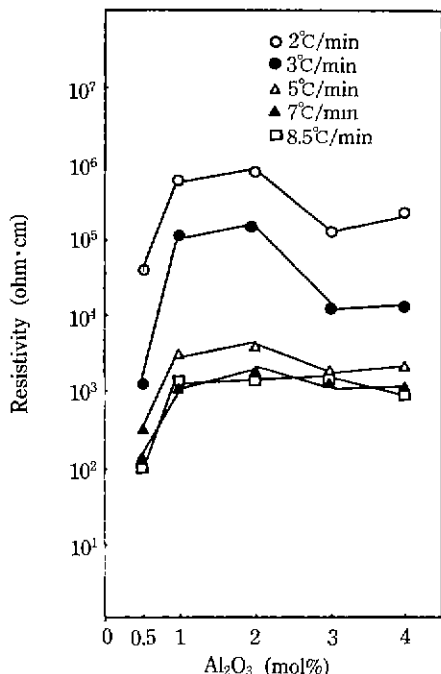


Fig. 11. Room temperature resistivity vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics at various cooling rates (with 1 mol% TiO₂ and 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

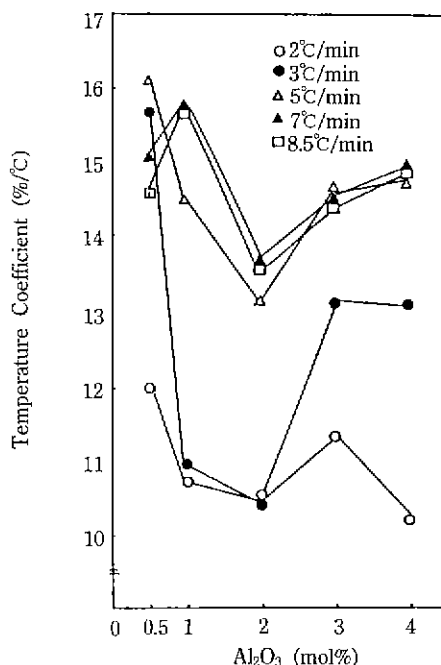


Fig. 12. Temperature coefficient vs. Al₂O₃ contents added to BaTiO₃ ceramics at various cooling rates (with 1 mol% TiO₂ and 2 mol% SiO₂ added to BaTiO₃ ceramics).

냉각속도가 빠를수록 Al₂O₃의 첨가량이 적은 곳에서 높은 온도계수를 보이고 있다.

3.4. TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ 첨가

TiO₂와 SiO₂의 첨가량을 각각 1 mol% 및 2 mol%로 고정하고, 여기에 Al₂O₃를 각각 0.5, 1, 2, 3 및 4 mol% 첨가하였을 때 소결체의 미세구조는 Fig. 10과 같다. 이때 Al₂O₃ 첨가량이 1 mol%까지는 입자크기가 20 μm 정도였으나, 1~3 mol% 첨가되면 큰 입자와 작은 입자가 공존하였다. 그러나 첨가량이 4 mol%로 증가함에 따라 다시 입자크기는 10 μm 정도로 작아지며 또한 균일하였다.

TiO₂ 1 mol%, SiO₂ 2 mol% 첨가하고 여기에 Al₂O₃를 4 mol% 첨가한 3성분 복합첨가계의 XRD 결과는 Fig. 2 (d)와 같다. 이때 소결체의 임계상으로는 BaTi₃O₇, BaTi-SiO₅ 및 BaAl₂Si₂O₈상이 관찰되었으며 이는 Matsuoka⁹⁾의 보고와도 같다.

3성분 복합첨가계에서 Al₂O₃ 첨가량 변화에 따른 상온비저항은 Fig. 11과 같다. 그림에서 알 수 있듯이 2 mol% Al₂O₃ 첨가까지 상온비저항값이 증가하였다가 첨

가량의 증가와 더불어 그 값이 다시 감소하였다. 이것은 SiO₂와 Al₂O₃가 동시에 첨가된 계에서의 결과와 같은 변화를 보이는 것으로 Al₂O₃의 영향이 상온비저항값의 변화에 크게 작용되는 것으로 생각된다.

이 계의 Al₂O₃ 첨가량에 따른 온도계수 변화경향은 Fig. 12와 같다. Fig. 9의 SiO₂-Al₂O₃계의 경향과 마찬가지로 냉각속도가 빨라지면 1 mol% Al₂O₃ 첨가에서 온도계수의 최대값을 나타내었다. Al₂O₃가 첨가된 계에서 Al₂O₃의 첨가량 변화에 따라 온도계수가 대체로 증가, 감소를 반복하는 경향을 보이며 이때 온도계수의 최대값은 1 mol%일 때 나타난다.

4. 결 론

BaTiO₃에 0.25 mol% Dy₂O₃ 및 0.07 mol% Mn(NO₃)₂·6H₂O를 첨가한 기본조성에 TiO₂, SiO₂ 및 Al₂O₃를 2 및 3성분 복합첨가하여 첨가제 상호관계에 따른 미세구조, 상온비저항 및 온도계수변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1 mol% TiO₂, 2 mol% SiO₂ 그리고 0.5 mol% Al₂O₃를

동시에 첨가하였을 때 상온비저항은 최소값을 보였으며 또 이때 온도계수는 최대이었다. 그러나 가장 높은 상온비저항을 나타낸 1 mol% TiO₂ 및 1 mol% Al₂O₃ 첨가의 경우 온도계수는 가장 낮았다. 또한 어느 경우에서나 냉각속도가 빨라짐에 따라 상온비저항은 감소하였다. 3성분이 복합적으로 첨가된 경우 대부분의 온도계수는 Al₂O₃ 첨가량의 증가에 따라 감소와 증가를 반복하는 경향을 보였으며 이때 결정입계상은 BaTi₃O₇, BaTiSiO₅ 및 BaAl₂Si₂O₈이었다.

REFERENCES

1. P.W. Haayman, R.W. Dam and H.A. Klasens, "Method of Producing Semiconducting Material," German Pat. 929, 350, June 23, 1955.
2. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Phys. Soc. Japan*, **14**(9), 1159-1174 (1959).
3. W. Heywang, "Semiconducting Barium Titanates," *J. Mater. Sci.*, **6**(5), 1214-1224 (1971).
4. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(10), 484-490 (1964).
5. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase, S. Hayakawa, "Semiconducting BaTiO₃ with Additions of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **47**(3), 292-297 (1968).
6. T. Matsuoka, M. Fujimura, Y. Matsuo and S. Hayakawa, "Behaviors of Mn Ion and Grain Boundary in BaTiO₃ PTCR Semiconductor," *National Tech. Rep.*, **21**(3), 329-340 (1975).