

Ti 組成이 (Ba, Sr)TiO₃系 半導體 세라믹에 미치는 影響

朴金德·趙相熙
慶北大學校 工科大学 電子工學科
(1985年 2月 15日 接受)

The Effects of Ti Compositions on (Ba, Sr)TiO₃ Semiconducting Ceramics

Kun-Daeg Park and Sang-Hee Cho
Dept. of Electronics, Kyungpook National Univ.
(Received 15 Feb., 1985)

ABSTRACT

(Ba_{0.8}Sr_{0.2})TiO₃ semiconducting ceramic with and without Ti-excess compositions were prepared by various sintering temperatures. The effects of Ti compositions on the samples were discussed in terms of color, microstructure, resistivity at room temperature, and the positive temperature coefficient resistivity(PTCR). The 1.02mol Ti-excess composition provides better PTCR properties and has uniform microstructures with 5~7 μ m.

1. 序 論

BaTiO₃는 perovskite 構造¹⁾를 가지는 物質로 常溫比抵抗이 10¹⁰ Ω ·cm 以上인 좋은 絶緣材料이나 純도가 높은 BaTiO₃에 希土類元素 Dy, La, Y 등을 極微量添加해서 燒結하면 常溫比抵抗이 10~10⁸ Ω ·cm 가 되는 n-形 半導體 세라믹이 만들어진다.^{2~6)}

半導體화된 BaTiO₃는 强誘電相인 正方晶系에서 常誘電相인 立方晶系로 變形되는 curie 溫度인 약 120°C 以上에서 比抵抗이 10⁸~10⁵배로 異常增加를 보이는 PTC(positive temperatur coefficient) 現象을 나타낸다.^{2~6)} 이 現象은 다른 半導體에서는 보이지 않는 特異한 現象으로 1950年代 初에 네덜란드의 Haayman 等⁷⁾에 의해 發見된 以來 많은 研究者들에 의해 廣範圍한 研究가 行해지고 있다.

Curie 溫度가 약 -240°C 인 SrTiO₃는 BaTiO₃나 結晶構造가 같고 Ba²⁺와 Sr²⁺의 이온半徑의 차이가 15% 以內이며 全 電荷의 中性이 維持된다. 때문에 全 組成範圍에서 BaTiO₃와 이온擴散에 의한 固溶體를 形成한다.⁸⁾ 그러므로 Ba²⁺를 Sr²⁺로 一部 置換하면 PTC 開始溫度가 低溫側으로 移動된 (Ba, Sr)TiO₃系 半導體 세라믹을 製造할 수 있다.^{3,4)}

一般的으로 (Ba, Sr)TiO₃系 半導體 세라믹 製造에서 過量의 Ti 組成은 液相燒結을 促進하여 燒結溫度의 低下 및 均一한 粒成長에 效果的으로 作用하는 것으로 알려져 있다.^{8,9)} 또 過量의 Ti 組成은 1240°C 以上の 溫度에서 液相을 만들어 粒界에 있는 半導體化를 阻하는 不純物¹⁰⁾의 影響을 감소시켜 常溫比抵抗의 安定化에 影響을 준다.^{11~13)}

本 研究에서는 Ti 組成變化에 따른 (Ba, Sr)TiO₃系 半導體 세라믹의 色相과 微細構造의 變化를 觀察하고, 半導體化 및 PTC 特性에 미치는 影響을 調査하였다.

2. 實 驗

2-1. 試片의 製造

本 實驗에서는 良好한 半導體 特性 및 再現성을 얻기 위해서 다음과 같은 技術的인 要因에 留意했다.¹⁾

- 1) 高純度の 原料를 使用함.
- 2) 工程中에 組成 및 純度の 變動을 防止함.
- 3) 添加物의 秤量을 嚴密하게 行함.
- 4) 雰圍氣를 包含한 燒成過程의 program을 正確하게 制御함.

本 實驗에서 使用한 原料試藥은 BaCO₃, SrCO₃, Y₂O₃, SiO₂ 및 TiO₂이며, TiO₂는 1.00~1.04mol 까지 0.01

mol 씩 組成을 變化시켰다. BaCO₃는 0.8mol, SrCO₃는 0.2mol 로 固定시켰으며 不純物로 Y₂O₃를 0.2mol% 添加하고, 液相 燒結을 위하여 SiO₂를 0.5wt% 添加했다¹³⁾.

혼합은 各 組成마다 化學天秤으로 100±0.0001g 씩 秤量한 後 內徑 10cm 인 플라스틱 jar 와 直徑 5mm 인 alumina ball 로 ball-mill 의 回轉速度를 120rpm 으로 5時間 濕式 混合하였다. 단 이때 混合 agent 로는 탈이온수를 100cc 使用했다. 煨燒조건은 混合된 試料를 120°C 의 乾燥爐에서 24時間 乾燥시킨 後 alumina crucible 에 담아 box 形 爐에서 300°C/hr 로 昇溫시켜 1150°C 에서 1時間이었다. 煨燒된 粉末덩어리는 역시 混合時와 같은 條件으로 濕式 粉砕한 後 乾燥했다.

成形은 結合劑로 10wt% PVA 水溶液 0.5wt% 를 넣어 10分間 混合하고 70mesh 체로 造粒한 後 1.5t/cm²의 壓力으로 지름 15mm, 두께 2.4mm, 成形密度 3.6g/cm³ 이 되도록 했다.

製造工程에서 가장 重要한 것은 燒結인 데, 이때의 燒結條件은 溫度를 1280°C 부터 1380°C 까지 20°C 씩 變化시켰고 維持時間은 1時間이었으며, 昇溫速度는 300°C/hr, 冷却速度는 100°C/hr, 그리고 雰囲気는 空氣中이었다⁹⁻¹⁵⁾.

2.2. 測定

燒結된 試片의 收縮率은 試片의 直徑을 0.01mm 까지 읽을 수 있는 micrometer 로 測定하여 다음 式에 의해 計算하였다.

$$\text{收縮率} = \frac{\text{燒結前의 直徑} - \text{燒結後의 直徑}}{\text{燒結前의 直徑}} \times 100[\%]$$

燒結密度는 다음 式에 의해 求하였다.

$$\text{密度} = \frac{\text{試片의 무게}}{\text{試片의 體積}}$$

微細構造는 測定에 使用한 試片을 220番, 600番 研磨紙의 順으로 研磨한 다음 1μm 의 diamond paste 로 最終 研磨하여 1200°C 에서 30分間 熱 etching 한 後 光學顯微鏡을 使用하여 觀察하였다.

常溫比抵抗은 In-Hg 電極을 使用하여 測定하고, PTC 特性은 silver paste 電極을 screen 印刷法으로 칠한 다음 800°C/hr 의 昇溫速度로 580°C 에서 10分間 가열 부착하여 測定했다.

比抵抗의 溫度急變指數인 α 값은 아래 式과 같이 正義된다¹⁶⁾.

$$\alpha = 2.303 \times \frac{\log_{10} \rho_2 - \log_{10} \rho_1}{T_2 - T_1} \times 100[\%/^{\circ}\text{C}]$$

여기서 ρ₁, ρ₂ 는 그림 1 에서와 같이 각각 溫度 T₁, T₂ 에서의 比抵抗값이다. 이 α 값은 PTC 特性을 나타내

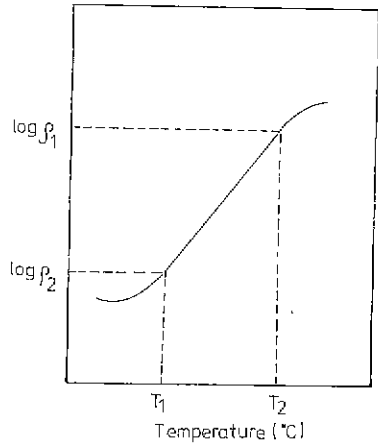


Fig. 1. Temperature coefficient of resistivity (α).

는 重要한 指數로서 이 값이 크면 溫度變化에 對해 比抵抗이 急變하여 優秀한 特性을 나타내게 된다.

3. 結果 및 考察

3-1. 試片의 色相

그림 2 는 Ti 組成과 燒結溫度에 따라 試片의 色相을 比較한 것이다. Ti 組成이 많고 燒結溫度가 낮은 때는 노란색을 나타내 게 된다. 본 實驗에서 半導體化 된 試片은 모두 푸른색을 띄고 있으며 Ti 組成이 적고 燒結溫度가 낮은 때는 진한 푸른색, Ti 組成이 많고 燒結溫度가 높은 때는 연한 푸른색을 띄었다.

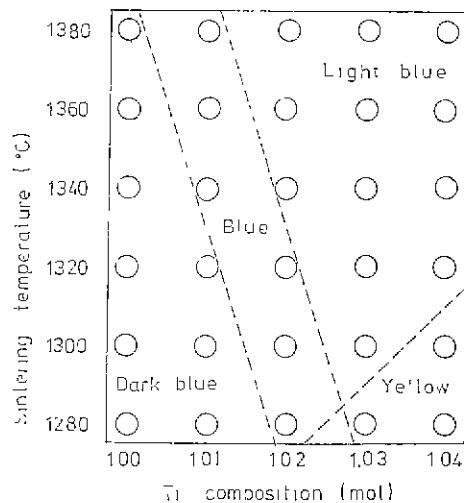


Fig. 2. Color of sintered ceramics.

3-2. 微細構造의 觀察

試片의 粒子크기와 粒子分布는 PTC 特性에 대단히 重要하다. 대개 優秀한 特性을 가진 試片은 5~10 μ m 의 粒子크기와 고른 粒子分布를 가진다

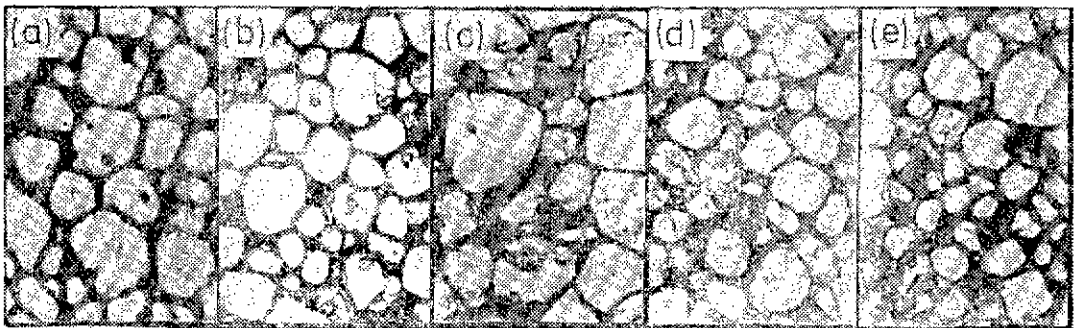
그림 3은 1300°C에서 燒結된 試片들의 微細構造를 Ti組成에 따라 배열한 것이다. Ti組成이 1.04mol인 (c)와 같이 粒子크기가 작은 경우 半導體化가 안된 것으로 나타났다^{13,14}. Ti組成이 많아짐에 따라 粒子크기는 조금씩 커지나 Ti組成이 1.02mol 이상이 되면 다시 작아졌다.

그림 4는 1380°C에서 燒結된 試片의 微細構造를 Ti組成에 따라 배열한 것이다. 역시 Ti組成이 많아짐에 따라 粒子의 크기가 커졌다가 Ti組成이 1.02mol 이상

에서는 다시 작아지지만 全 Ti組成範圍에서 完全히 燒結되어 半導體 特性을 나타내었다. 위의 結果로 본 粒子의 크기는 Ti組成이 1.02mol인 때 가장 크고, 그 크기는 5~10 μ m 정도였으며, 이때의 試片의 PTC 特性도 좋았다.

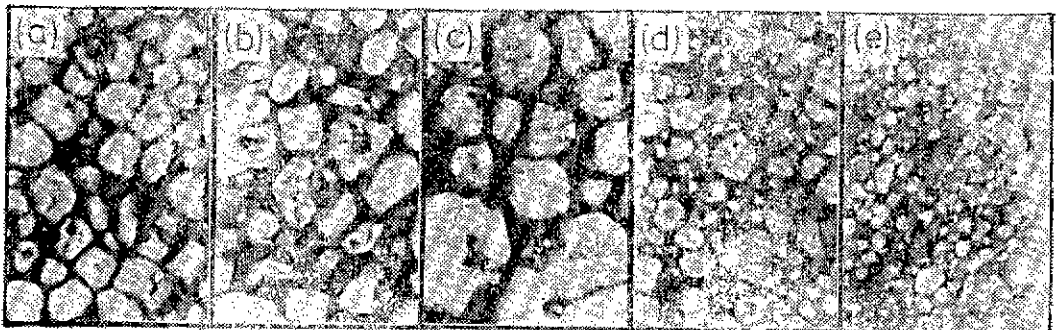
3-3 燒結密度

燒結密度는 5.25~5.45g/cm³이며 이것은 理論值의 91~95% 區域되는 값이다. 그림 5에서 알 수 있는 것은 Ti組成이 많아지면 燒結密度는 점점 작아지는 傾向을 보이고 있는 데, 이것은 過量의 Ti가 結晶을 形成하지 못하여 결함으로 남아있기 때문이다. 또한 燒結溫度가 1320°C인 때보다 1380°C인 때가 全組成範圍에서 燒結密度가 큰 것은 燒結이 完全히 進行되었



10 μ m

Fig. 3. Microstructure of ceramics sintered at 1300°C.
(a) Ti 1.00mol, (b) 1.01, (c) 1.02, (d) 1.03, (e) 1.04.



10 μ m

Fig. 4. Microstructure of ceramics sintered at 1380°C.
(a) Ti 1.00mol, (b) 1.01, (c) 1.02, (d) 1.03, (e) 1.04.

기 때문인 것으로 생각된다.

3-4. 常溫比抵抗

常溫比抵抗은 대부분 18.59~78.97Ω·cm 程度이다.

그림 6은 Ti 組成에 따른 常溫比抵抗의 變化를 나타낸 것이다. Ti 組成이 많아지면 常溫比抵抗은 작아져서 最小값을 나타낸다. Ti 組成이 너무 過量이 되면 常溫比抵抗은 다시 커진다. 상온비저항은 根本的으로 Y₂O₃의 첨가에 의해서 결정되지만 Ti 조성에 따라서 상온비저항값의 차이가 나타나는 것은 結晶粒子的 크기가 작용한 것으로 사료됨 (Fig. 3 참조). 한편 燒結溫度가 1320°C인 때는 燒結溫度가 1380°C인 때보다 常溫比抵抗은 작아지나 組成이 1.04mol 이 되면 常溫比抵抗이 急增하여 不安定하였다. 이 이유는 현재로는 설명이 不可하다.

그림 7은 燒結溫度 變化에 따른 常溫比抵抗의 變化를 나타낸 것이다. 燒結溫度가 1300~1320°C에서 常溫比抵抗은 急減하여 最小값을 나타내고 燒結溫度가 높아지면서 이 값은 서서히 增加했다. 그림에는 나타나지 않았으나 소결온도에 따른 粒徑을 조사하면 1300~1320°C 때의 시료가 粒徑이 가장 均一한 것으로 보아 이의 영향으로 사료되었다. 한편 Ti 組成이 1.00mol 인 때 보다는 Ti 組成이 過量인 1.02mol 인 때 全 燒結溫度範圍에서 常溫比抵抗은 작아져 半導體化가 促進되었다. 이 結果로 過量의 Ti 組成은 粒界生成 및 성장에 관련이 있는 것으로 Ti 조성이 1.02mol 때 5~10μm의 均一한 粒界를 生成, 상온비저항의 低下된 PTC 化에 크게 기여한 것으로 생각되었다.

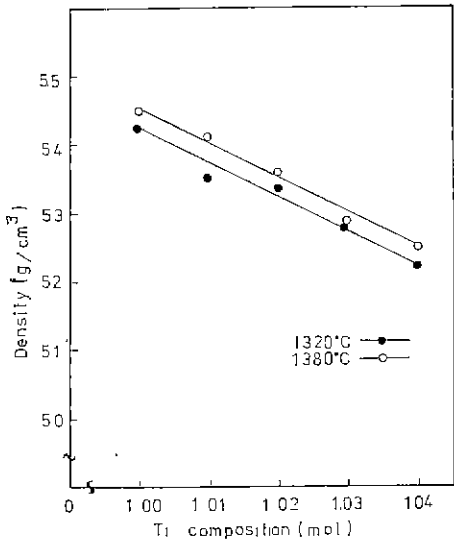


Fig. 5. Sintered density vs. Ti composition.

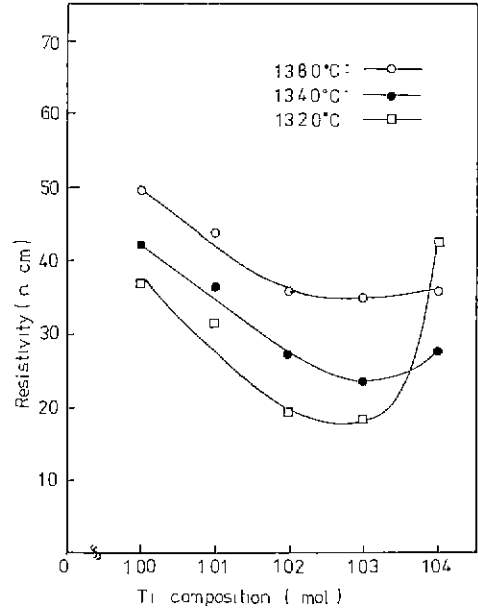


Fig. 6. Resistivity vs. Ti composition at room temperature.

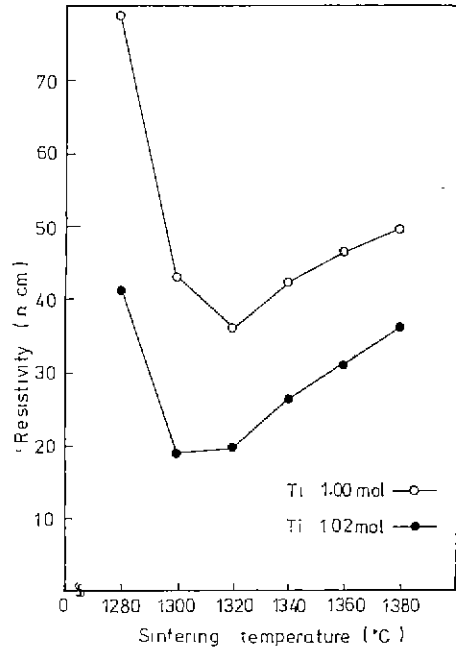


Fig. 7. Resistivity vs. sintering temperature at room temperature.

3-5. PTC 特性

그림 8은 Ti 組成變化가 比抵抗~溫度 特性에 미치는 影響을 나타낸 것이다. Ti 組成이 過量이 됨에 따

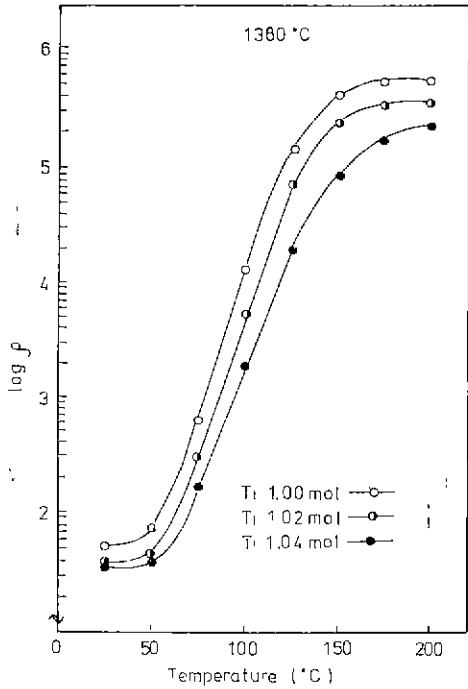


Fig. 8. Resistivity to temperature characteristics for three Ti compositions.

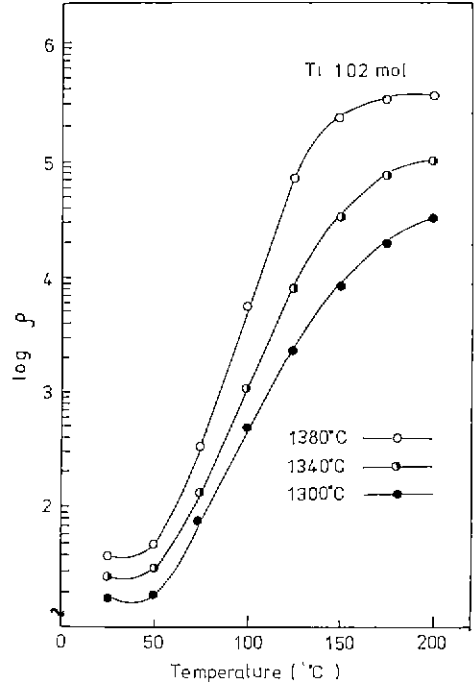


Fig. 9. Resistivity to temperature characteristics for three sintering temperatures.

라 測定溫度가 低溫일 때 比抵抗은 작아지고, 測定溫度가 高溫일 때 比抵抗도 함께 작아져서 全體적으로 下向 移動했다^{3,4)}. PTC 開始溫度는 Sr²⁺에 의해서 低溫 쪽 70°C 근처로 移動되었다.

그림 9는 燒結溫度가 比抵抗-溫度 特性에 미치는 影響을 나타낸 것으로 燒結溫度가 낮은 試片은 低溫에서의 比抵抗도 작고, 高溫에서의 比抵抗도 작아졌으며 變化의 幅은 Ti 組成變化 때보다 크게 變했다.

表 1은 Ti 組成 變化에 따른 最小比抵抗과 最大比抵抗을 比較한 것이다. 最大 比抵抗은 Ti 組成이 많아 질 수록 점 점 減少했으며 그 값은 수백 kΩ·cm 程度였다. 한편 最大比抵抗은 最小比抵抗이 약 10⁴배 程度로서 이것은 通常의인 結果와 一致하고 있다^{3,5)}. 또한 Ti 組成이 1.04mol 에서는 그 값이 0.75×10⁴배로 작아졌다.

3-6. 比抵抗의 溫度急變指數(α)

그림 10은 Ti 組成 變化에 따른 α 값의 變化를 나타낸 것으로 Ti 組成이 1.00~1.02mol 까지는 變化없이 一定한 값을 維持하나 1.03mol 以上이 되면 α 값은 減少하였다.

本 實驗에서 α 값은 9~11%/°C 程度로 이것은 α 값의 增大를 위한 特殊한 不純物의 添加없이 얻은 값으

Table 1. Minimum and Maximum Resistivity. (Sintering temperature 1380°C)

| Ti composition (mol) | ρ min (Ω·cm) | ρ max (kΩ·cm) | ρmax/ρmin |
|----------------------|--------------|---------------|----------------------|
| 1.00 | 49.6 | 532.5 | 1.07×10 ⁴ |
| 1.01 | 51.2 | 517.8 | 1.01×10 ⁴ |
| 1.02 | 36.2 | 383.5 | 1.06×10 ⁴ |
| 1.03 | 35.2 | 354.3 | 1.01×10 ⁴ |
| 1.04 | 36.0 | 271.1 | 0.75×10 ⁴ |

로 α 값의 增大를 위한 不純物을 極微量 添加하면 α 값은 1.5~2倍로 改善할 수 있다¹⁰⁾.

그림 11은 燒結溫度의 變化에 對한 α 값의 變化를 나타낸 것으로 燒結溫度가 높을 수록 α 값도 增加하였다. 이 結果로 큰 α 값을 가진 試片을 얻기 위해서는 燒結溫度가 높아야 될을 알 수 있다.

4. 結 論

(Ba, Sr)TiO₃系 半導體 세라믹을 Ti 組成에 따라 製造하고 다음의 結果를 얻었다. 燒結溫度가 1300°C 以上에서는 Ti 組成이 1.00~1.04mol 인 모든 試片에서 푸른색이 나타났으며 半導體化 되었다. 微細構造는 Ti

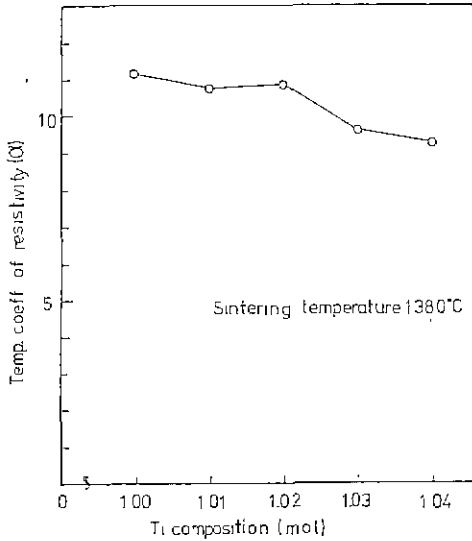


Fig. 10. Temp. coeff. of resistivity vs. Ti composition.

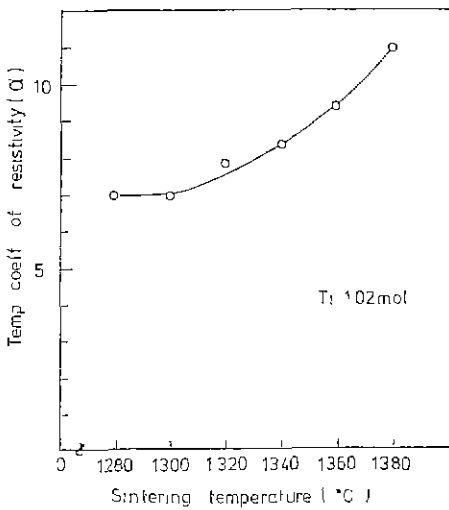


Fig. 11. Temp. coeff. of resistivity vs. sintering temperature.

감사의 말

본 연구는 한국학술진흥재단의 1983년도 첨단연구비 지원에 의하여 연구되었음을 밝힙니다.

REFERENCE

- 1) J. M. Haussonne, G. Desgardin, Ph. Bajolet and B. Raveau, "Barium titanate perovskite sintering with lithium fluoride", *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, pp. 54-63(1961)
- 2) Hisayoshi Ueoka and Masatada Yodogawa, "Ceramic manufacturing technology for the high performance PTC thermistor", *IEEE Trans., MFT-3*, pp. 77-82(1974)
- 3) E. Andrich and K. H. Hardtl, "Investigations on BaTiO₃ semiconductors", *Philips Tech. Rev.*, **26**, pp. 119-127(1965)
- 4) Osamu Saburi, "Semiconducting bodies in the family of Barium titanates". *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, pp. 54-65(1961)
- 5) G. Goodman, "Electronical conduction anomaly in samarium doped barium titanate", *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 48-54(1963)
- 6) R. C. Pohanka, S. W. Freiman and B. A. Bender, "Effect of the phase transformation on the fracture behavior of BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, pp. 72-75(1978)
- 7) P. W. Haayman, German Patent No. 929350(1955)
- 8) O. Kolar, M. Trontelj and Z. Stadler, "Influence of interdiffusion on Solid solution formation and sintering in the system BaTiO₃-SrTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. 470-474(1982)
- 9) Yasunobu Yoneda, Haruhiko Kato and Hiromu Sasaki, "Sintering process of semiconductive BaTiO₃ Ceramic", *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, pp. 531-533(1976)
- 10) Holger Ihrig, "PTC effect in BaTiO₃ as a function of doping with 3d elements", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, pp. 617-620(1981)
- 11) R. K. Sharma, N. H. Chan and D. M. Smyth, "Solubility of TiO₂ in BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, pp. 448-451(1981)
- 12) N. H. Chan, R. K. Sharma and D. M. Smyth, "Nonstoichiometry in undoping BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, pp. 556-562(1981)
- 13) Wei-Yean Howng and Cheryl McCutcheon, "Ele-

組成이 1.02mol 일 때 粒子的 크기가 5~10 μ m 로 가장 크게 나타났으며 比較的 均質하였다. 燒結密度는 Ti 組成이 增加함에 따라 線形的으로 減少했으며. 燒結溫度가 1320°C 인 組成이 1.03mol 인데 18.59 Ω ·cm 로 最小였다. 比抵抗의 溫度急變指數는 燒結溫度가 높을 수록 크게 나타났으며, 燒結溫度가 1380°C 인 素子에서는 測定溫度範圍가 25~200°C 에서 11.54%/°C 로 最大였다.

- critical properties of semiconducting BaTiO_3 by liquid-phase sintering", *Ceram. Bull.*, **62**, pp. 231-243(1983)
- 14) H. Ihig, M. Klerk, "Visualization of the grain boundary potential barriers of PTC-type BaTiO_3 Ceramics by cathodoluminescence in an electron-probe microanalyzer", *Appl. Phys. Lett.*, **35**, pp. 307-309(1979)
- 15) Hideji Igarashi, Shoji Hayakawa and Kiyoshi Okazaki, "PTC behavior of semiconductive ceramics under reduced atmosphere", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, pp. 135-138(1981)
- 16) 丁潤夏, "($\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_x$) TiO_3 PTC thermistor의 添加 量의 最適條件", 慶南工業專門大學論文集, **7**, pp. 55-59(1979).