

공침법에 의한 반도체 BaTiO₃ 제조

안영필 · 김복희 · 이태석

한양대학교 무기재료공학과

*전북대학교 재료공학과

(1988년 2월 11일 접수)

Fabrication of Doped BaTiO₃ by Coprecipitation Method

Young-Pil Ahn, Bok-Hee Kim* and Tae-Suk Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng., Han yang Univ.

*Dept. of Materials Eng., Chonbuk Univ.

(Received February 11, 1988)

요 약

Ti, Ba, Nb의 염화물의 수용액을 H₂O₂를 매개체로 하여 NH₄OH에 분무함으로써 침전물을 얻고 이것을 열처리하여 doped BaTiO₃ 분말을 얻었다. 이러한 원료분말을 사용하여 PTC 소자를 만들므로써 고상반응에 의한 원료분말을 사용한 경우에 비해 소결특성이 좋고 PTCR 효과가 우수한 소결체를 얻었다.

ABSTRACT

The Nb doped BaTiO₃ was synthesized by coprecipitation method using H₂O₂ media in region from pH 8 to pH 11. The powder prepared by using this method was crystallized at about 200°C and average particle size was controlled by heat treatment.

Because of preparation having fine particle and relatively narrow particle size distribution, high performance PTC device was made of these precipitated powders.

1. 서 론

강 유전성 물질인 BaTiO₃는^{1,2} 원자가 제어^{3,4}에 의해 반도체화되며 이렇게 반도체화된 BaTiO₃는 정온도계수저항(PTCR)을 갖으며 이는 온도계측소자, 스위칭소자, 항온소자등에 응용되어 진다. PTCR 효과는 Heywang,⁵ Daniel,⁶ Lewis 등에 의해 입계와 입자내부의 barrier layer model로 설명되어지고 있으며 우수한 PTC 소자를

인기 위해서^{7,8}는 고순도의 원료가 사용되어야 하며 첨가제의 종류 및 첨가량에 대한 정확한 조절이 필요하다. 또 제조공정중 발생되어지는 불순물의 혼입을 억제해야 하고 정확한 소성공정이 확립되어야 한다.

본 연구에서는 Ba와 Ti의 chloride를 주원료로 하고 NbCl₅를 사용하여 Nb를 첨가하였으며 H₂O₂를 매개체로 사용하며 불순물의 혼입이 적고 균질한 혼합상태의 미립 원료분말을 합성하였다. 분말합성에 사용되어진 화학식을

간단히 살펴보면 다음과 같다.^{9,10,11)}

TiCl₄에 H₂O₂를 가하면 TiCl₄(aq) + H₂O₂ → Ti(O₂)(OH)_{n-2}⁺ + nH⁺와 같이되며 Ba와의 동시침전 영역까지는 Ti(O₂)(OH)_{n-2}⁺는 Ti₂(O₂)₂O(OH)₆⁴⁻의 수용액 상태로 존재한다. Ba²⁺와 Ti₂(O₂)₂O(OH)₆⁴⁻는 2Ba²⁺ + Ti₂(O₂)₂O(OH)₆⁴⁻ → Ba₂Ti₂(O₂)₂(OH)₆ Δ 2BaTi(O₂)O₂ Δ 2BaTiO₃로 되어 BaTiO₃ 원료분말을 얻는다. 공침시 H₂O₂를 사용하여 복합과산화물로 침전시키지 않으면 pH 11 이하에서는 Ba의 침전이 완전히 일어나지 않으며 pH 11 이상에서도 BaTi(OH)₆ · H₂O 형태의 침전이 생기게 되어 Washing 도중에 Ba(OH)₂가 재용해 되게 되어 정량적 화합물을 만들수 없게 된다.

2. 실험 방법

2.1 출발 물질

본 실험에 사용한 시약은 Table 1과 같으며 각시약은 증류수로 수용액을 만든 후 BaCl₂ 수용액은 (NH₄)₂CO₃로 침전을 얻어 농도를 결정하였고 TiCl₄와 NbCl₅는 NH₄OH로 침전을 얻어 농도를 결정하였다. 이들 수용액들을 Ba와 Ti 그리고 Nb의 몰비가 1 : 0.999 : 0.002가 되도록 조합한 후 H₂O₂를 넣었으며 공기중의 CO₂와의 접촉을 막기 위해 질소가스를 충전하였다.

2.2 원료분말의 합성

본 실험의 전체적인 공정은 Fig. 1과 같다. 조합이된 수용액은 균질한 혼합을 위해 자력식 교반기로 12시간 이상 교반하였으며 Fig. 2의 장치를 사용하여 분무시켰다. 그리고 같이 계속 교반시켜주는 NH₄OH 용액에 질소가스를 사용하여 이중관을 통해 6 ml/min의 속도로 용액을 분무시켰다. pH의 측정을 위하여 교반 되어지는 용액 속에

Table 1. Raw Materials.

Materials	Purity(%)	Supplier	Grade
Titanium (IV) Chloride	99.9	Kanto Chemical CO. INC	E. P
Barium Chloride	99	Junsei Chemical CO. INC	Special Grade
Niobium (V) Chloride	99	Aldrich Chemical CO. INC	Special Grade

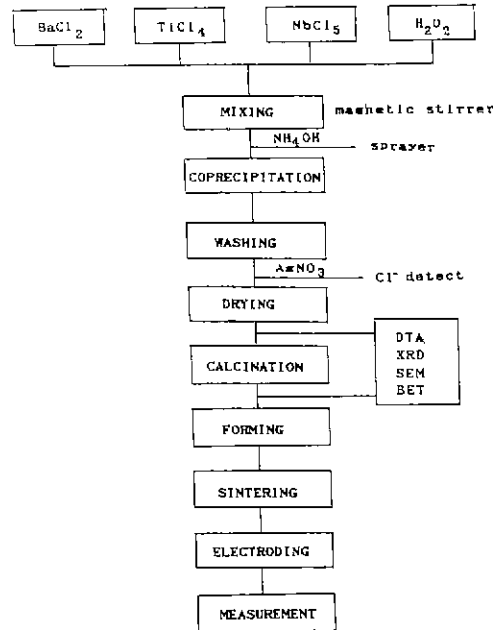


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

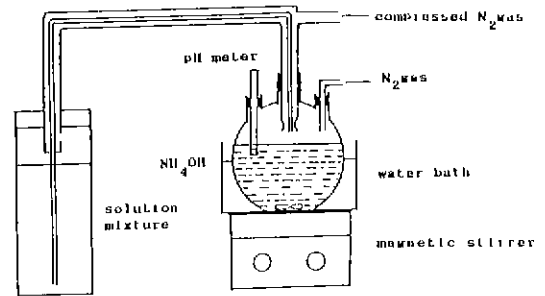


Fig. 2. Apparatus of spraying precipitation method.

pH meter를 설치하였으며 반응조의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 상온의 water bath를 사용하였다. 얻어진 침전물은 여과하고 AgNO₃로 Cl⁻이온이 검출되지 않을 때까지 증류수로 세척하였다. 여과 세척이 끝난 침전물은 진공건조기를 사용하여 건조하였으며 또 200°C, 600°C, 900°C로 열처리 하였다.

공침법과의 비교 실험에 사용된 고상반응법에 의한 분말합성은 BaCO₃와 TiO₂ 그리고 Nb₂O₅의 산화물들을 1 : 0.999 : 0.001의 몰비로 하여 plastic ball mill로 혼합하고 1000°C로 하소하여 원료분말을 얻었다.

2. 3 원료분말의 특성분석

2. 3. 1 시차 열분석

합성된 원료분말의 시차 열분석을 위해 침전후 pH가 8, 9, 10, 11 일때의 시료를 각각 취하여 Rigaku사 8112 H 시차 열분석기를 사용하여 10°C/min의 승온 속도로 600°C까지 시차 열분석을 행하였다

2. 3. 2 X-선 회절분석

건조분말 및 각 온도별로 열처리한 분말과 침전물의 pH별로 취한 시료를 600°C로 열처리한 분말을 Shimadzu사 VD-1 분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다.

2. 3. 3 입경 및 비표면적 측정

원료분말에 대한 평균입경 및 입도분포의 측정을 위해 micromeritics사 500 ET형 sedimentograph로 입도분석을 수행하였으며 micromeritics사 Autosorb 2100형 BET 측정기를 사용하여 건조시료 및 열처리 시료들의 비표면적을 측정하였다.

2. 3. 4 주사 전자현미경 관찰

원료분말의 입자크기, 응집상태, 형태등을 관찰하기 위해 Akashi사 DS-130형 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

2. 4 시편의 성형 및 소결

600°C에서 30분간 열처리한 원료분말을 직경 1cm인 원판형으로 1차성형한 후 1050 kg/cm²의 압력으로 정수압 성형 하였다. 성형된 시편을 지르코니아 기판위에 놓고 상압 공기분위기에서 1250~1350°C로 소결하였다. 이때 승온 속도는 6°C/min 이었으며 냉각속도는 5°C/min 으로 하였다.

2. 5 소결체의 특성 조사

소결온도에 따른 소결 정도를 알아보기 위해 KSL 3114 방법에 의해 증류수 속에서 3시간 끓인 후 밀도 및 흡수율을 측정하였으며 1350°C에서 소결한 시편을 연마한 후 무전해 Ni 도금을 하여 200°C, 30분동안 열처리 하였다. 이 시편을 silicon oil 속에 넣어 상온부터 220°C까지 온도를 변화시키면서 온도 변화에 따른 저항의 변화를 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3. 원료분말 특성조사

3. 1. 1 시차 열분석

공침 영역인 pH 8 과 11 에서 얻은 시료의 시차 열분석

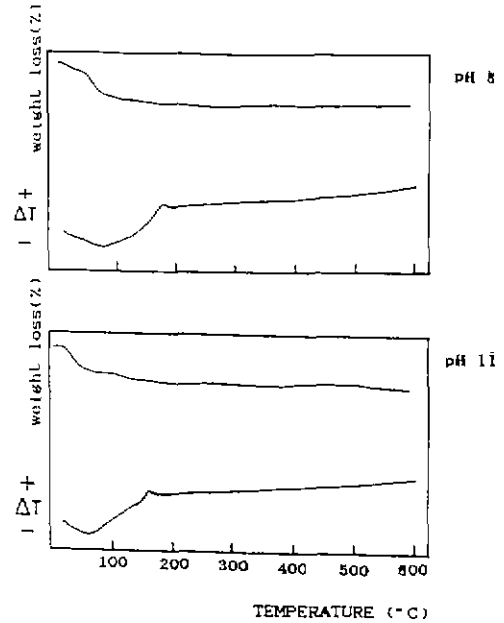


Fig. 3. TG-DTA curves of powders with pH.

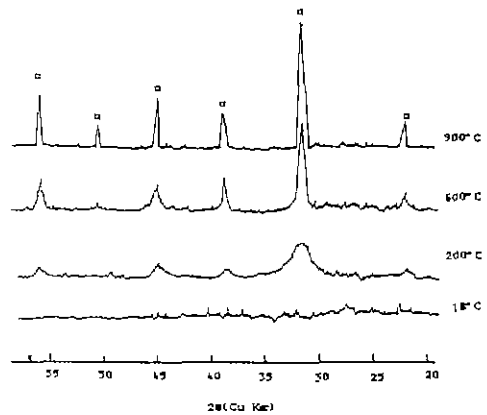


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of the powders at various temperature.

결과는 Fig. 3 과 같다. 100°C에서의 흡열피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이며 160~180°C의 변곡점은 BaTiO₃ 합성에 의한 것으로 사료되어지며 그 이후 아무런 특성피크가 나타나지 않은 것으로 보아 BaTiO₃는 160~180°C에서 합성되어짐을 알 수 있다.

3. 1. 2 X-선 회절분석

Fig. 4 는 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과인데 200°C 부터 BaTiO₃ 피크가 나타나며 열처리 온도가 높아

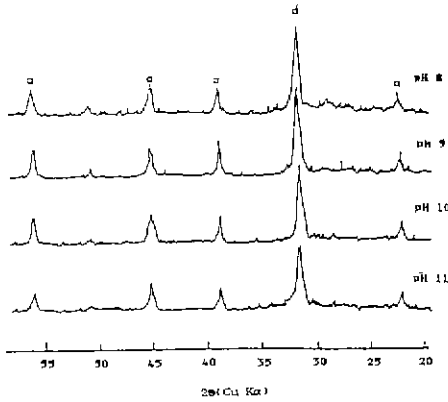


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the powder 600°C heat treated with pH 8, 9, 10, 11.

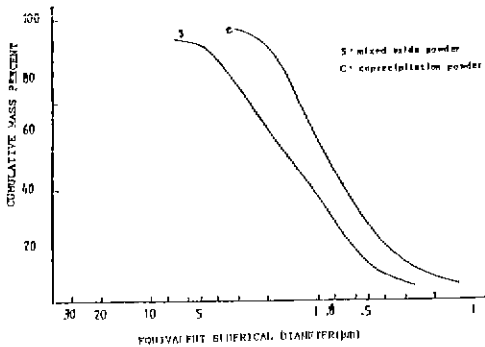


Fig. 6. Particle size distribution of powders prepared by coprecipitation and solid reaction.

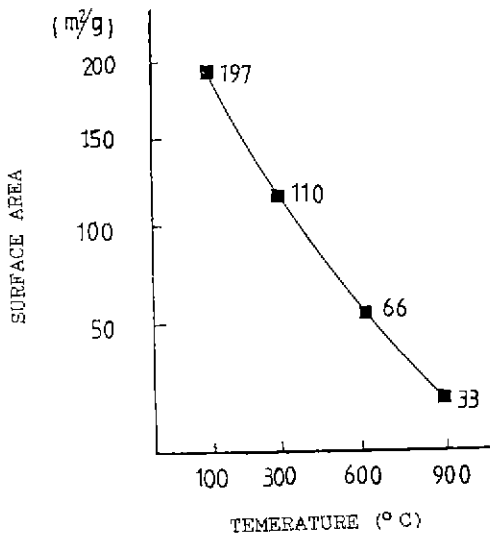
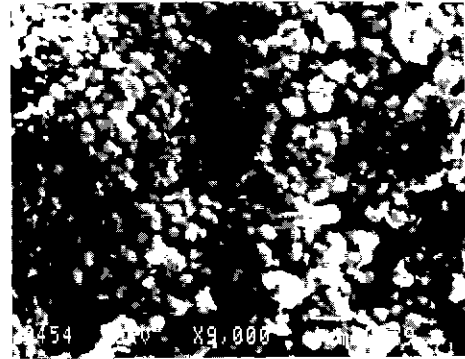
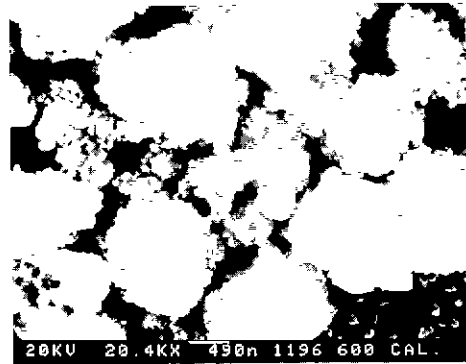


Fig. 7. Specific surface area with heat temperature.



(a)



(b)

Fig. 8. SEM photograph of prepared powder (A) Drying powder (B) 600°C calcination powder.

질수록 결정도가 좋은 BaTiO₃ 피크가 나타난다. Fig. 5는 침전물의 pH 별로 시료를 취하여 600°C로 열처리한 원료분말의 X-선 회절분석 결과이다. pH 8에서 pH 11 사이 모두에서 BaTiO₃를 합성할 수 있었다. 이 실험에서 pH 8~11로 침전조건을 잡은 이유는 pH 8 이하에서 Ba의 침전이 생기지 않으며 암모니아에 의한 침전이므로 pH 11을 상한선을 택했다.

3. 1. 3. 입경 및 비표면적 측정

Fig. 6에 비교실험에 사용된 고상반응시료와 공침시료의 입도분석 결과를 나타내었다. 공침시료의 경우 600°C로 열처리한 후 12시간 동안 Ball milling 한 시료이며 고상반응시료의 경우 1000°C 하소하여 역시 12시간 동안 Ball milling 하여 분쇄혼합한 시료이다. 고상반응시료의 평균 입경은 3 μm 이고 공침시료의 경우 평균입경은 0.8 μm 이고 submicron 범위의 입자가 많이 분포하고 있다.

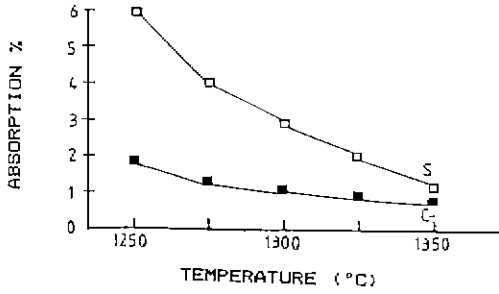


Fig. 9. Water absorption ratio of sintered body with various temperature.

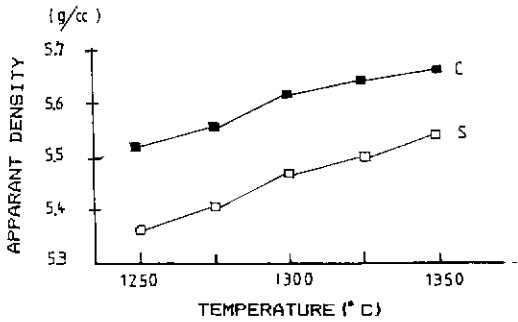


Fig. 10. Apparant density with various sintering temperature.

Fig. 7 에는 시료의 열처리 온도에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다. 건조시료의 경우 197 m²/g의 매우 큰 비표면적을 갖으며 열처리 온도가 증가함에 따라 급격히 감소해 간다.

3. 1. 4 주사전자현미경 관찰

Fig. 8 은 합성된 원료분말의 주사전자현미경 사진이다 A 는 건조시료이며 B 는 600°C로 열처리한 시료이다. A 의 경우 submicron 의 입자가 비교적 균질하게 구형을 이루며 분포하고 있으며 600°C로 열처리한 B 경우 평균입경이 1 μm 내외의 agglomeration 된 구형 분말들이 분포하고 있다

3. 2 소결체 특성

3. 2. 1 소결밀도 및 흡수율 측정

각 시편의 소성온도에 따른 밀도의 흡수율의 변화를 Fig. 9, Fig. 10 에 나타내었다. 고상반응시료에 비해 공침시료의 경우 100°C 가량 낮은 온도에서 동등의 소결정도를 얻을 수 있었다.

3. 2. 2 주사전자현미경 관찰



(a)



(b)

Fig. 11. SEM photograph of sintered body (A) Mixed oxide powder

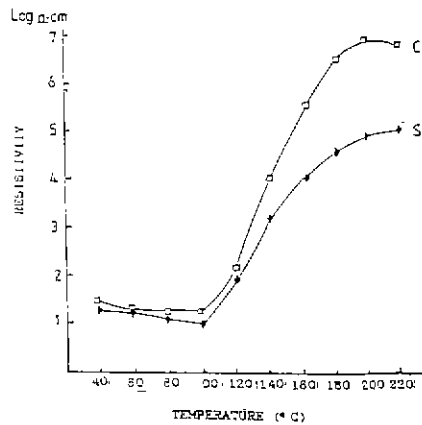


Fig. 12. Resistivity-Temperature characteristic curves of doped BaTiO₃ by coprecipitation and solid reaction.

Fig. 11 은 소결체의 미세구조를 관찰한 사진인데 A 의 경우 고상반응시료를 사용한 것으로 수 μm 내외의 입자가 비교적 고르게 분포하고 있다.

3. 2. 3 전기적 특성

Fig. 12 에 온도 변화에 따른 저항값의 변화를 나타내었다. 고상반응시료를 사용한 경우에 비해 비교적 입도가 크고 작은 입자를 갖는 공침시료를 사용한 경우, 소결체의 입자 분포가 고르고 입체가 균일하게 분포함으로 상온 저항은 다소 높으나 PTCR 효과는 2승 정도 증가 하였다.

4. 결 론

1. H_2O_2 를 매개체로 하여 BaCl_2 와 TiCl_4 그리고 NbCl_5 를 공침시킬 경우 pH 8~11 에서 복합과산화물을 얻을 수 있었고 이것을 $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 로 열처리하므로써 single phase BaTiO_3 결정층을 얻을 수 있었다.

2. 원료분말의 입경은 건조시료의 경우 submicron 범위이며 600°C 로 열처리한 경우 $1 \mu\text{m}$ 내외의 범위를 갖았다. 따라서 비교적 구형이 되며 다루기 쉬운 입경이 되는 600°C 1 시간을 본 실험의 하소조건으로 하였다.

3. 고상반응시료를 사용한 것과 비교해 100°C 가량 소결 온도를 낮출 수 있었다.

4. 원료분말의 입자가 미세하고 고른 입도분포를 갖으므로 grain 이 작고 비교적 분포가 고른 소결체를 얻을 수 있어 PTCR 효과도 2승정도 증가하였다.

REFERENCES

1. E. J. Verwey, P. W. Haaijman, F. C. Rameijn, and G. W. Oosterhant, "Controlled Valency Semiconductor", *Philips Res. Rep.*, **5**, 173(1950).
2. Netherlands Patent 631, 321, May 23, 1951.
3. V. J. Tennery and R. L. Cook, "Investigation of Rare Earth doped Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(6), 187-193(1961).
4. 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).
5. W. Heywang, "Barium Titanate as a Semiconductor with Blocking Layers", *Solid State Electron*, **3**(1), 51-58(1961).
6. J. Daniels, et al., "New Aspects of an Improved PTC Model", *Philips Res. Rep.*, **31**, 544-559(1976).
7. H. Ueoka and M. Yodogawa, "Ceramic Manufacturing Technology for the High Performance PTC Thermistor", *IEEE Trans. Mfg. Tech*, MFT-3(2), 77-82(1974).
8. 岡崎清セラミック誘電體工學, 學獻社 p 11(1978).
9. D. Schwarzenbach, "Die Kristallstrukturen Von zwei Mononuk-leareu Peroxititan(IV)-Dipicalinatem", *Helvetica Chimica Acta*, Vol. 55, Fasc 8, 2990(1972).
10. Cotton and Wilkinson, *Advanced Chemistry* 4th edition 694 Wiley(1980).
11. K. Gallapher, F. Schrey, and F. V. Dimarcello, "Preparation of Semiconducting Titanates by Chemical Means", *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**(8), 359-365(1963).