Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 31, No. 10, PP. 1089~1098, 1994.

반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 Si_3N_4 첨가효과

김준수* · 정윤해 · 이병하
명지대학교 공과대학교 무기재료공학과
*한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
(1994년 1월 15일 접수)

Effect of Si_3N_4 Addition on the Microstructure and PTCR Characteristics in Semiconducting $BaTiO_3$ Ceramics

Joon-Soo Kim*, Yun-Hae Chung and Byung-Ha Lee
Department of Inorganic Materials Engineering, Myung Ji University
*Energy Materials Research Team, Korea Institute of Energy Research
(Received January 15, 1994)

요 약

반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 Si_3N_4 첨가 효과에 대해서 연구하였다. $BaTiO_3$ 세라믹스에 0.1 mol% Sb_2O_3 및 0.1, 0.25, 0.5. 0.75, 1 wt% Si_3N_4를 첨가하여 소성하면 1260℃ 공정반응에 의해 생성되는 액상의 양에 따라 미세구조 형태가 변하게 되며 이러한 미세구조 형태 변화에 기인하여 1300℃에서 1시간 소성한 시편의 비저항비(최대 비저항/최소 비저항)는 Si_3N_4 첨가량을 증가함에 따라 3.70×10^2(0.1 wt% Si_3N_4)에서 1.16×10^3(1 wt% Si_3N_4) 증가하였다.

ABSTRACT

The effect of Si_3N_4 addition on the microstructure and PTCR characteristics of $BaTiO_3$ was studied. When 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ codoped with Si_3N_4 (0.1, 0.25, 0.5, 0.75, and 1 wt%, respectively) were sintered, their microstructures were changed by the amount of the liquid phase as a result of eutectic reaction at 1260℃. By these microstructural changes, the specific resistivity ratio(ρ_{max}/ρ_{min}) with Si_3N_4 content variation of 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1300℃ for 1 hour varied between 3.70×10^2(0.1 wt% Si_3N_4) to 1.16×10^3 (1 wt% Si_3N_4).

1. 서 론

절연성 $BaTiO_3$ 세라믹스에 La, Sb, Nb, Y 등의 반도체화 첨가제를 미량 첨가하여 제조된 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스는 120℃ 부근의 Curie temperature에서, 결정구조가 정방정(tetragonal)에서 입방정(cubic)으로 전이하기 때문에 이 전이에 기인하여, 전기 저항은 온도상승에 따라서 정온도 계수(positive temperature coefficient)를 나타내는 것이 잘 알려져 있다[1-3]. 이와 같은 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 특성은 그 미세구조에 크게 의존하고 더구나 이 미세구조는 소성온도, 소성분위기, 첨가제 등의 제조조건에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다[4-9].

이 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결에는 소결을 촉진시키기 위해서 종종 액상소결이 이용되어지고 있다[10-17]. 그리고 적당한 조성을 선택하면, 소성과정에서 발생하는 액상은 반도체화 첨가제의 확산을 촉진하고 입자의 이상성장을 억제하여 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 특성을 안정화하는 작용을 할 뿐만 아니라 소결온도를 저하시키는 것으로 알려져 있다[10-13]. 일반적으로 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 소결시 액상의 발생을 촉진시키기 위해서 여러가지 첨가제가 검토되어져, 통상 TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 등의 산화물이 단독 혹은 2종 이상 첨가되어 사용되고

있다[10,11,14]. 그러나 질화물과 같은 비산화물이 사용되어진 예는 Si_3N_4를 사용한 Yamamoto[18]와 BN를 사용한 Kato, 조상희 등의 연구결과[8,19] 이 외에는 거의 보여지지 않는 실정이다.

첨가물로서 산화물이 많이 이용되어지는 것은, 소결이 통상 대기중에서 행하여지기 때문에 비산화물 첨가제도, 결국은 산화물로서 소결체에 작용한다고 하는 예상 이외에 산화물과 비산화물과의 사이에는 상호작용이 그다지 없다고 하는 예상이 있기 때문이 아닌가 생각된다. 그러나 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스는 중성 혹은 환원 분위기의 소성에 의해 특성이 현저히 변화하는 사실이 알려져 있고[20,21], 또 사이알론의 예와 같이 산화물과 질화물 사이에 상당한 작용이 있다는 사실이 알려져 있다[22]. 따라서 비산화물계 첨가제의 이용은 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스에 산화물계 첨가제와는 다른 어떠한 효과를 만들 것으로 예상된다.

앞서 언급한 바와 같이 $BaTiO_3$ 세라믹스에 산화물 첨가제 대신 비산화물 첨가제인 Si_3N_4를 첨가한 Yamamoto 등[18]은 열분석 결과에서 검출되어지는 흡열 및 발열 반응에 따른 조직 변화를 조사하였으며, 또한 조직 변화와 전기 저항과의 관계는 1300℃ 에서 소성한 시편의 경우에 대해서만 언급하였을 뿐 그 이외의 소성온도에 대해서는 언급되어 있지 않는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 Sb_2O_3를 0.1 mol% 첨가한 $BaTiO_3$ 세라믹스에 Si_3N_4을 소량(0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 wt%) 첨가하여 여러가지 소성온도에서 소성한 후, Si_3N_4 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 미세구조 변화가 전기적 특성(상온 비저항 및 비저항비)에 미치는 영향에 대하여 조사하여 이들에 관하여 보고하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

출발원료로서 $BaTiO_3$(Fuji Titanium Ind. Co.), Sb_2O_3 (Aldrich Chemical Co.) 및 Si_3N_4(Hermann C. Starck)를 사용하여 $BaTiO_3$에 반도체화 첨가제로서 Sb_2O_3를 0.1 mol%. 소결조제로서 비산화물 첨가제인 Si_3N_4를 각각 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 wt% 첨가하여 이것을 polyethylene bottle에 zirconia ball, EtOH과 함께 넣어 16시간 동안 ball mill에서 혼합한 후 혼합된 원료 분말을 건조하였다. 이렇게 얻어진 원료 분말에 1.5 wt%의 PVA를 첨가하여 100 mesh로 조립화한 후 63.3 MPa의 압력으로 성형하여 직경이 12 mm인 원판형 시편을 제조하였다. 이 성형된 시편을 1240, 1260, 1280, 1300, 1320, 1340, 1360, 1380℃ 에서 각각 1시간 동안 대기중에서 소성하였다.

소성된 시편의 전기적 특성 측정을 위한 소성시편의 전극처리는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact를 형성시키기 위해서 Ag-In-Ga계 전극인 ohmic paste(Demetron 61900781)를 직경 6 mm 크기로 silk screen printing하여 건조시킨 후 그 위에 Ag paste인 cover paste (Demetron 61900234)를 다시 silk screen printing하여 560℃ 에서 열처리 하였다.

2.2. 전기적 특성

전기적 특성 즉, PTCR 특성은 2단자법[23]을 사용하여 온도와 측정계기를 개인용 컴퓨터로 제어되게 하는 system[24,25]을 만들어 온도를 상온(25℃)에서부터 5℃ 씩 승온시키면서 400℃ 까지 측정하였다. 정확한 data를 얻기 위해서 digital multimeter(Fluke 8502A)에 내장되어 있는 IEEE 488 board와 IBM PC의 IEEE 488 bus를 연결하여 본 연구에서 개발한 computer program을 사용하여 측정된 data가 floppy disk에 들어오도록 처리하여 비저항-온도 곡선, 상온 비저항(25℃ 에서의 비저항) 및 비저항비(최대 비저항/최소 비저항)을 산출하였다.

2.3. 미세구조 관찰

각 시편의 미세구조 관찰을 위하여 시편을 절단하여 mounting한 후 SiC 연마지(#400, 600, 800, 1000, 1200)로 순차적으로 잘 연마한 후 다이아몬드 paste(30, 9, 6, 3 및 1 μm)로써 최종 연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 water bath를 사용하여 95℃ 까지 가열한 85% H_3PO_4에 15분간 etching한 후 광학현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 그러나 소결 시편의 입자 크기가 너무 작아서 광학현미경으로 관찰할 수 없는 경우에는 소결 시편을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 입자 크기는 단면분석법(liner intercept method)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

얻어진 소결체중 1240℃ 에서 소성한 시료는 Si_3N_4 첨가량 변화에 관계없이 모두 황백색을 나타내고 10^8 Ωcm 이상의 높은 상온 비저항값을 갖는 절연체로 되어서 반도체화되지 않았다. 이는 Fig. 1의 미세구조 사진에서 보여지는 바와 같이 Si_3N_4 첨가량에 관계없이 모두 비슷한 조직 형태를 나타내고 있으며 입자 크기는 1 μm 이하의 submicron으로써 이와 같이 입자 크기가 작은 경우에는 단위 부피당 입자 계면의 면적이 증가하므로

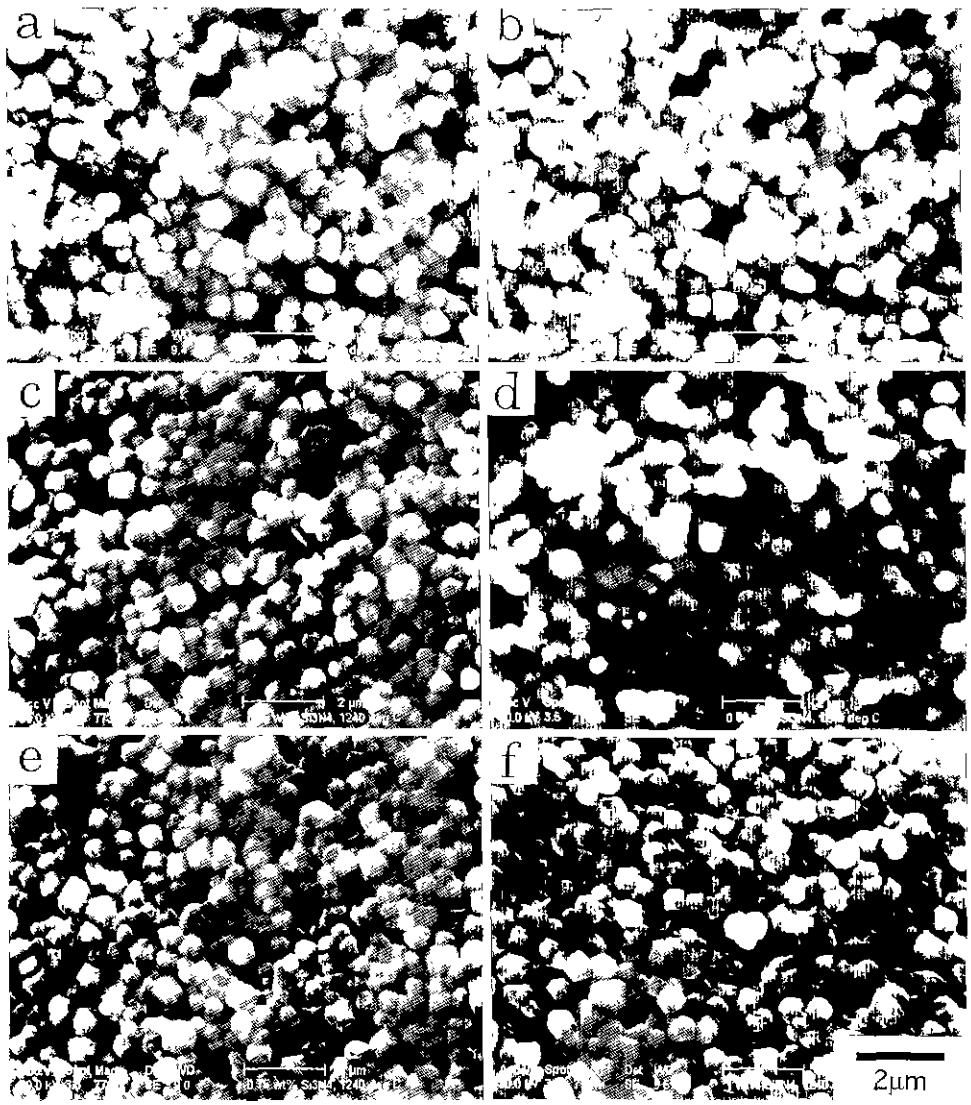

Fig. 1. Scanning electron micrographs of as-sintered surface of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1240℃ for 1 hour according to the change of the Si_3N_4 content.
(a) 0 wt% Si_3N_4 (b) 0.1 wt% Si_3N_4 (c) 0.25 wt% Si_3N_4 (d) 0.5 wt% Si_3N_4 (e) 0.75 wt% Si_3N_4 (f) 1.0 wt% Si_3N_4

입자 계면 방해층이 증가하게 되고 입자 계면 근처에서 전위장벽을 형성시키는 입자 계면 방해층이 중첩되며 또한 작은 입자에서는 입자 계면 방해층을 상쇄시키는 전계구조가 생기지 않기 때문에 매우 큰 저항을 나타내어 절연체로 되게 된다[26].

Fig. 2에 Si_3N_4 첨가량을 변화시켜 1260, 1280, 1300℃에서 1시간 동안 소성한 시편의 비저항-온도 곡선을 나타내었다. Fig. 2의 a, b에 보여지는 것처럼 Si_3N_4를 첨가하지 않은 시편을 1260, 1280℃에서 소성한 경우 황백색 계통의 소성색상을 나타낼 뿐만 아니라 10^8 Ωcm 이상의 상온 비저항값을 갖는 절연체로 되어서 온도증가와 함께 저항이 증가하는 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타내지 않고 온도증가에 따라 저항이 감소하는 NTCR(Negative Temperature Coefficient of Resistivity) 특성을 나타내고 있다. 이러한 특성은 일반적으로 전기 저항이 높은 절연체나 반도체의 경우 나타나는 특성으로 온도가 증가하면 전자 여기(transition)가 증가하여 전기 전도에 기여할 수 있는

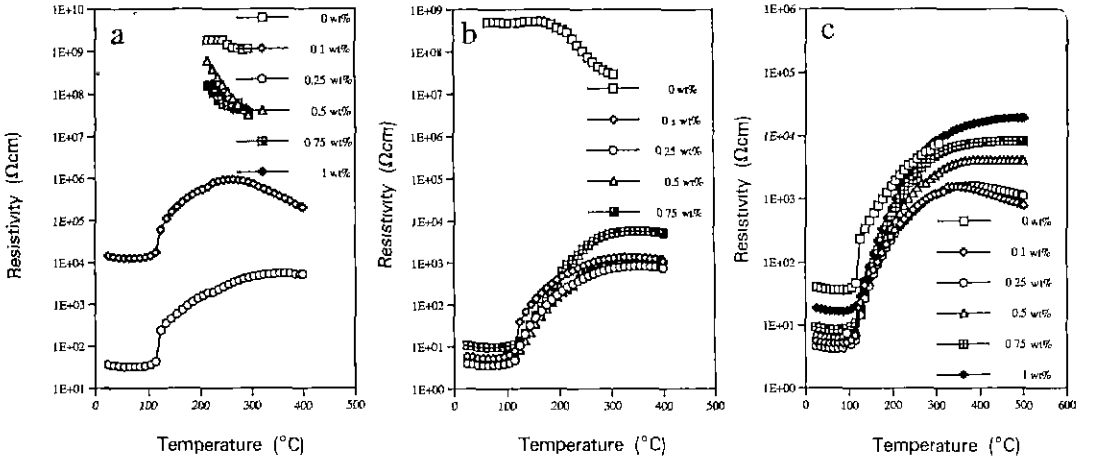

Fig. 2. Resistivity-temperature curves of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at different sintering temperature as a function of Si_3N_4 content.
(a) 1260℃ for 1 hour (b) 1280℃ for 1 hour (c) 1300℃ for 1 hour

전자의 수가 증가하여 전기 저항이 감소되기 때문으로 생각된다.

$BaTiO_3$ 세라믹스에 Si_3N_4를 첨가하여 1260℃에서 소성한 경우 Si_3N_4 첨가량을 소량 즉 0.1, 0.25 wt% 첨가한 경우에는 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우와 달리 낮은 상온 비저항과 PTCR 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러나 Si_3N_4 첨가량이 0.25 wt% 이상 첨가하여 0.5 wt %를 넘어가면 $10^8\,\Omega$cm 이상의 값을 갖는 절연체로 변함과 동시에 NTCR 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 미세구조 조직 변화를 고려하는 것에 의해 잘 이해될 수 있을 것이다.

Fig. 3은 Si_3N_4 첨가량 변화에 따라 PTCR 및 NTCR 특성을 나타낸 1260℃에서 1시간 소성한 시편의 미세구조 사진이다. Fig. 2의 비저항-온도 특성 조사 결과, NTCR 특성을 나타낸 0 wt% Si_3N_4의 경우에는 Fig. 3의 a에 보여지는 것처럼 submicron 정도의 작은 입자와 10 μm 정도로 커다랗게 입성장한 입자가 공존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 $BaTiO_3$ 세라믹스에 Si_3N_4를 0.1, 0.25 wt% 첨가하면 Fig. 4의 $BaTiO_3$-SiO_2 상태도에 나타난 것처럼 1260℃에서 액상이 생성되어 반도체화 첨가제의 확산을 수반하면서 결정립을 성장시켜 PTCR 특성을 나타내게 되나 0.1 wt% Si_3N_4를 첨가한 경우 0.25 wt% Si_3N_4를 첨가한 경우에 비해서 액상이 적게 생성되기 때문에 불균질한 입성장이 일어남과 동시에 반도체화 첨가재의 확산도 불충분하게 되어 0.25 wt% Si_3N_4를 첨가한 경우보다 높은 상온 비저항(Fig. 5 참조)을 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 Si_3N_4 첨가량을 0.5 wt% 이상 첨가하여 NTCR 특성을 나타낸 경우에는 뒤에서 설명할 Fig. 4의 $BaTiO_3$-SiO_2 상태도에서 액상이 형성되는 범위를 벗어나는 것으로 생각된다. 이에 따라 Si_3N_4를 0.5, 0.75, 1 wt% 첨가한 경우에는 액상이 존재하지 않게 되어 0.1, 0.25 wt% Si_3N_4를 첨가한 경우와 달리 불균질한 입성장조차 일어나지 않아서 1240℃에서 1시간 소성한 시편의 미세구조와 비슷하게 submicron 정도의 작은 입자를 갖게 된다. 따라서 1240℃에서 1시간 소성한 경우에 Si_3N_4 첨가량에 관계없이 반도체화되지 않고 절연체로 되는 이유를 설명한 것과 같은 이유 때문에 절연체로 되게 되는 것으로 생각된다[26].

그러나 소성온도를 높여서 1280℃에서 소성하게 되면 Fig. 2의 b에서 보여지는 것처럼 Si_3N_4를 첨가한 시편은 모두 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내었다. 소성온도를 1280℃보다 더욱 높여서 1300℃에서 소성하게 되면 Fig. 2의 c에 보여지는 것처럼 Si_3N_4 첨가 유무에 관계없이 모두 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내었다. 따라서 $BaTiO_3$ 세라믹스가 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스로 변하는 소성온도, 다시말해서 PTCR 특성을 나타내는 소성온도는 Si_3N_4 첨가에 의해 1300℃에서 1260℃로 40℃ 정도 낮출 수 있었다. 이와 같은 소성온도 저하 원인은 Yamamoto 등[18]이 1100℃ 전후에서 Si_3N_4가 모두 산화되어 SiO_2로 전이되는 것으로 보고하였기 때문에 Fig. 4의 $BaTiO_3$-SiO_2 상태도에서 보여지는 것처럼 1260℃에서의 공정반응에 의해 생성되는 액상에 의한 것으로 생각되어진다[27]. 이러한 연구결과는 공정반응에 의해 생성된 액상이 입성장을 촉진함과 동시에 반도체화 첨가제의

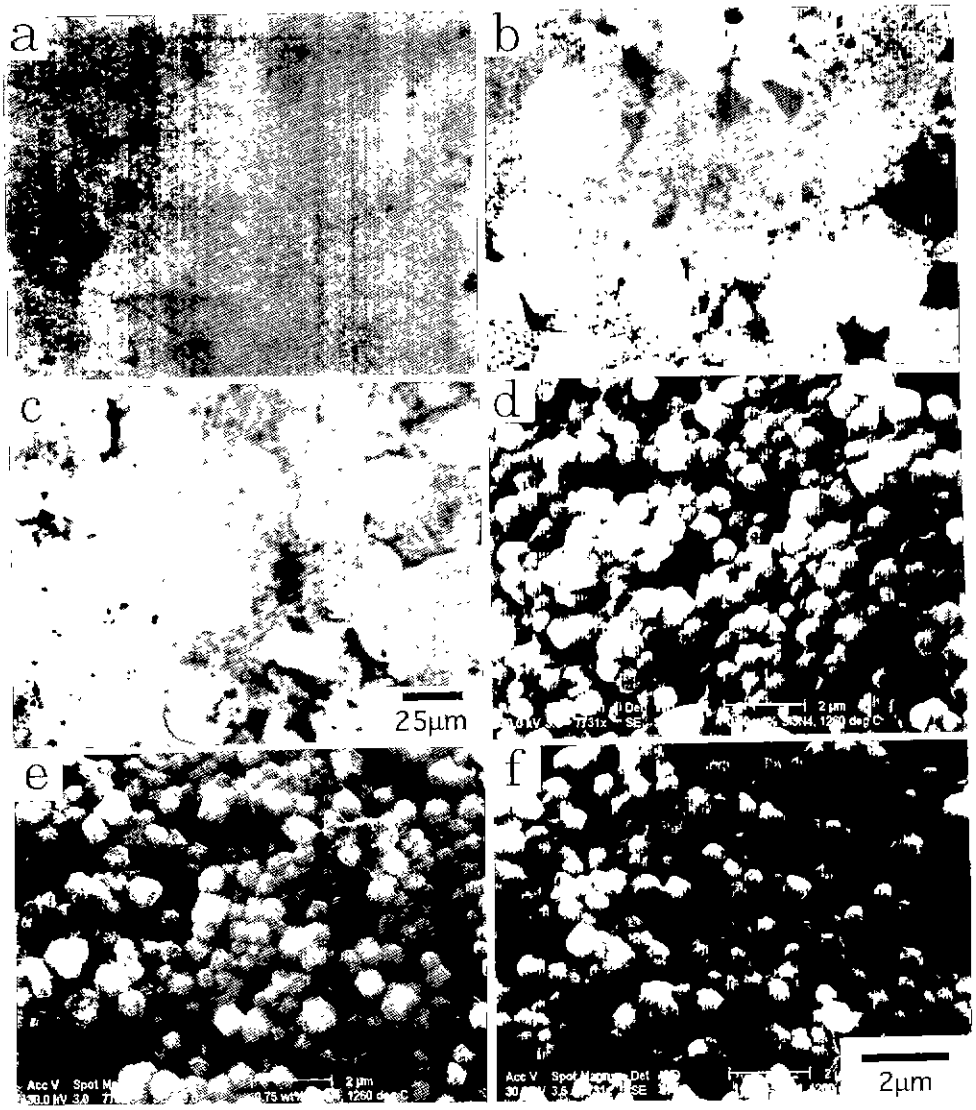

Fig. 3. Optical micrographs of polished surface and Scanning electron micrographs of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1260℃ for 1 hour according to the change of the Si_3N_4 content.
(a) 0 wt% Si_3N_4 (b) 0.1 wt% Si_3N_4 (c) 0.25 wt% Si_3N_4 (d) 0.5 wt% Si_3N_4 (e) 0.75 wt% Si_3N_4 (f) 1 wt% Si_3N_4

확산을 촉진하여 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스의 특성 증진 및 소성온도를 저하시킨다고 하는 연구결과와도 잘 일치되는 결과이다[12,15].

그리고 $BaTiO_3$-SiO_2 상태도에서 1260℃ 이하의 온도에서 생성되는 $BaTiSiO_5$는 $Ba_2TiSi_2O_8$(fresnoite)와 동일한 상인 것으로 Robbins[28], Koppen[29], Yamamoto[18] 등에 의해 보고되었다.

Si_3N_4 첨가에 따른 결정상을 분석하기 위해서 Si_3N_4 첨가량 및 소성온도를 변화시켜 소성한 모든 시편의 XRD 분석결과, $BaTiO_3$ 이외의 peak 즉 $Ba_2TiSi_2O_8$의 peak는 확인할 수 없었다. 이는 첨가제인 Sb_2O_3와 Si_3N_4 첨가량이 0.1 mol% 및 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 wt%로 미량 첨가된 관계로 생성된 생성량이 소량이기 때문에 XRD 상으로 확인할 수 없었던 것으로 생각된다.

Fig. 5와 6에는 Si_3N_4 첨가량 및 소성온도를 변화시켜 소성한 시편의 비저항-온도 곡선으로부터 Si_3N_4 첨가량에 관계없이 모두 PTCR 특성을 나타낸 1300℃에서 1시간 소성한 시편의 상온 비저항과 비저항비를 각각 나타내

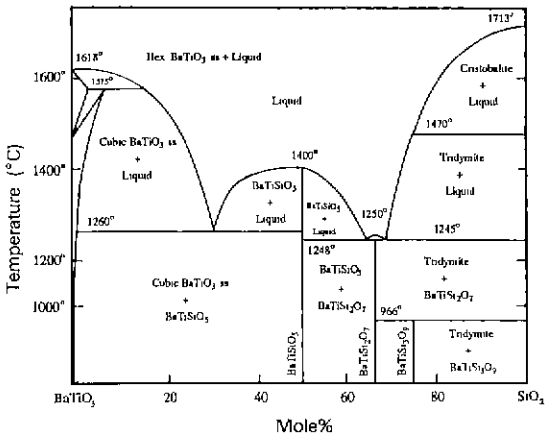

Fig. 4. $BaTiO_3$-SiO_2 Phase diagram[27].

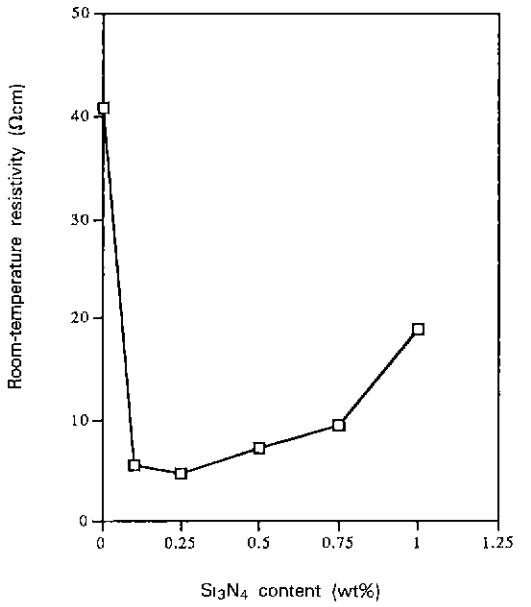

Fig. 5. Room-temperature resistivity of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1300 ℃ for 1 hour as a function of Si_3N_4 content.

었다. 상온 비저항은 Fig. 5에 보여지는 것처럼 Si_3N_4 첨가량이 0.1, 0.25 wt%로 증가함에 따라 상온 비저항이 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우에 비해서 급격히 감소하고 있으나 Si_3N_4 첨가량이 0.25 wt%를 지나서 0.5 wt%를 넘어서게 되면 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 Fig. 7의 미세구조 사진에 보여지는 것처럼 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우에는 불균질한 입성장이 일어나 상온 비저항이 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우에 비해서 높은

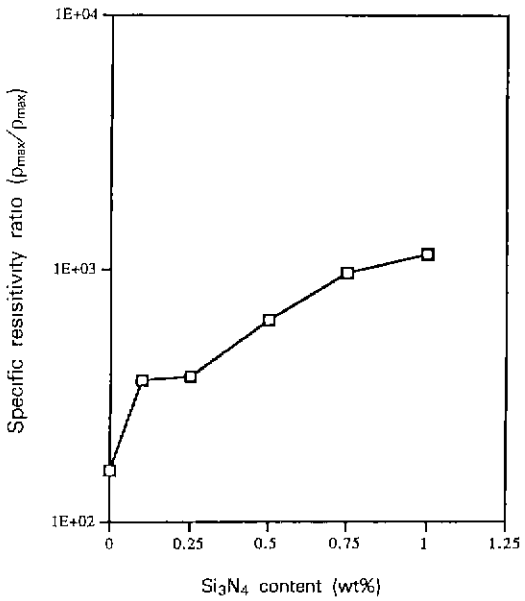

Fig. 6. Specific resistivity ratio of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1300℃ for 1 hour as a function of Si_3N_4 content.

상온 비저항값을 나타내고 있는 것으로 생각되어진다. 그러나 Si_3N_4를 첨가하게 되면 Si_3N_4 첨가량에 따라 생성되는 액상량의 차이에 따라 서로 다른 미세조직 형태를 나타내게 되며 이와 같은 미세구조 차이에 기인하여 상온 비저항치도 변하는 것으로 생각되어진다.

Si_3N_4 첨가량에 따라 생성되는 액상량의 차이에 대해 Yamamoto 등[18]은 $BaTiO_3$에 SiO_2 및 Si_3N_4를 각각 첨가하여 소성하면 Si 첨가량이 증가함에 따라 생성되는 액상량은 첨가제의 종류 즉 SiO_2, Si_3N_4에 관계없이 모두 증가하였으며, SiO_2보다 Si_3N_4를 첨가하였을 때에는 소성과정중에 Si_2N_4가 산화되어 N_2 gas를 발생시키게 되어 이 N_2 gas가 저온측의 공정반응에 있어서 액상의 발생을 촉진하여 SiO_2를 이용한 때보다 많은 액상이 존재하는 것으로 보고하였다. 그리고 첨가제에 따른 PTCR 특성 즉, 상온 비저항 및 비저항비는 SiO_2를 이용한 때보다 Si_3N_4를 첨가한 경우가 더 좋은 특성을 나타내고 있는 것으로 보고하고 있다.

비저항비는 Fig. 6에 나타난 것처럼 Si_3N_4 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내고 있다. 통상 $BaTiO_3$ 세라믹스를 질소 분위기에서 소성하면, PTCR 특성을 나타내지 않지만 이것을 적당한 분위기에서 재산화하면 PTCR 특성이 나타난다고 알려져 있다. 이것은 질소 분위기에서 소성하여 환원된 $BaTiO_3$ 세라믹스가

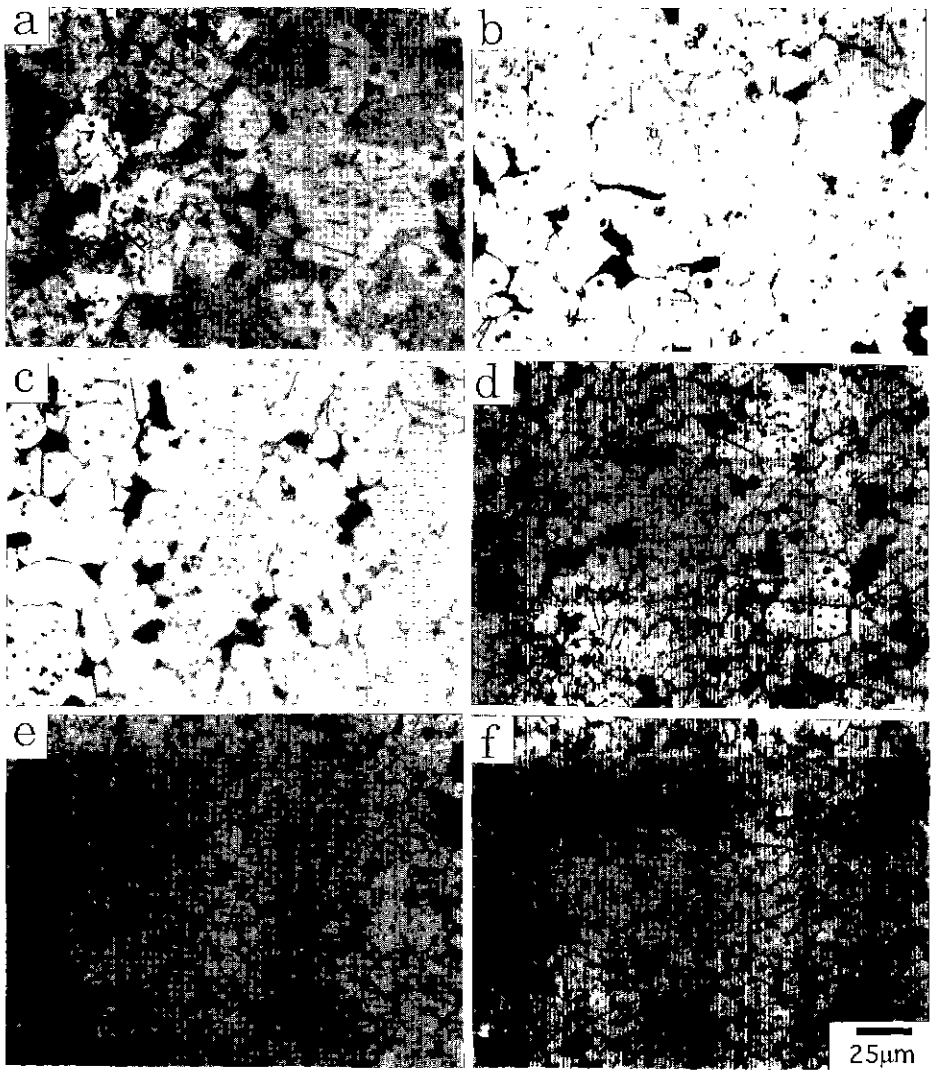

Fig. 7. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at 1300℃ for 1 hour according to the change of the Si_3N_4 content
(a) 0 wt% Si_3N_4 (b) 0.1 wt% Si_3N_4 (c) 0.25 wt% Si_3N_4 (d) 0.5 wt% Si_3N_4 (e) 0.75 wt% Si_3N_4 (f) 1 wt% Si_3N_4

적당한 분위기 즉, 산화 분위기에서 소성하면 결정립 일부가 재산화하여 입계층 자신이 고저항층을 형성하여 PTCR 특성을 나타내는 것으로 생각된다[30]. 따라서 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스에 Si_3N_4를 첨가하여 소성하면 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스에 첨가된 Si_3N_4가 질소를 발생시켜 SiO_2로 산화된 후에는, 통상의 산화 분위기로 되어 입계의 재산화가 충분히 진행되어 입계층이 고저항을 형성하기 때문에 Si_3N_4 첨가량이 증가함에 따라 비저항비가 증가하는 것으로 생각되어진다.

Fig. 8에 소성온도 변화에 따른 상온 비저항을 조사하기 위해서 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우와 Si_3N_4 첨가량을 변화시켜 1300℃에서 1시간 소성한 결과 낮은 상온 비저항를 나타낸 0, 0.1, 0.25 wt% Si_3N_4를 첨가한 시편을 선택하여 소성온도 변화에 따른 상온 비저항을 나타내었다. 이러한 상온 비저항 변화는 미세구조 조직 변화에 기인한 것으로 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우, 비정상 입성장에 기인한 입자의 크기와 수의 증가에 따라 상온 비저항이 감소되며 1340℃ 이후에는 최종적인 입경에 도달하게 되어 상온 비저항치는 거의 변하지 않게 된다[26]. 그러나 Si_3N_4를 0.1, 0.25 wt% 첨가한 경우에는 Fig. 9 및

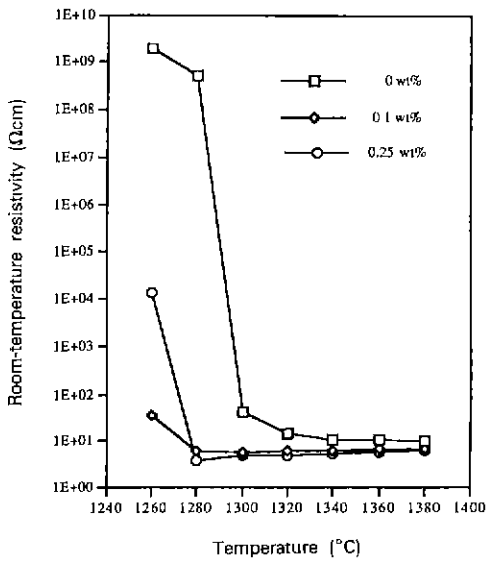

Fig. 8. Room-temperature resistivity as a function of the sintering temperature for the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics with different Si_3N_4 content.

10의 미세구조 사진에서 보여지듯이 1260℃ 를 지나 1280℃에 도달하게 되면 최종적인 입경으로 되어 소성온도를 1280℃ 이상으로 높여서 소성한다 할지라도 입자 크기는 거의 변하지 않고 1280℃와 거의 비슷한 입자 크기를 나타내게 되어 Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 상온 비저항은 거의 변하지 않는 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

이상과 같은 실험결과 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Si_3N_4를 첨가하지 않은 경우, 즉 $BaTiO_3$ 세라믹스에 0.1 mol% Sb_2O_3를 첨가한 경우 소성온도에 따른 반도체화 및 PTCR 특성을 나타내는 소성온도는 1300℃ 이상이였다.

2) Si_3N_4를 첨가한 경우 1260℃의 공정반응에 의해 생성된 액상이 반도체화 첨가제의 확산 및 입성장을 촉진하여 $BaTiO_3$ 세라믹스가 반도성 $BaTiO_3$ 세라믹스로 변하는 소성온도를 1300℃에서 1260℃로 40℃ 정도 저

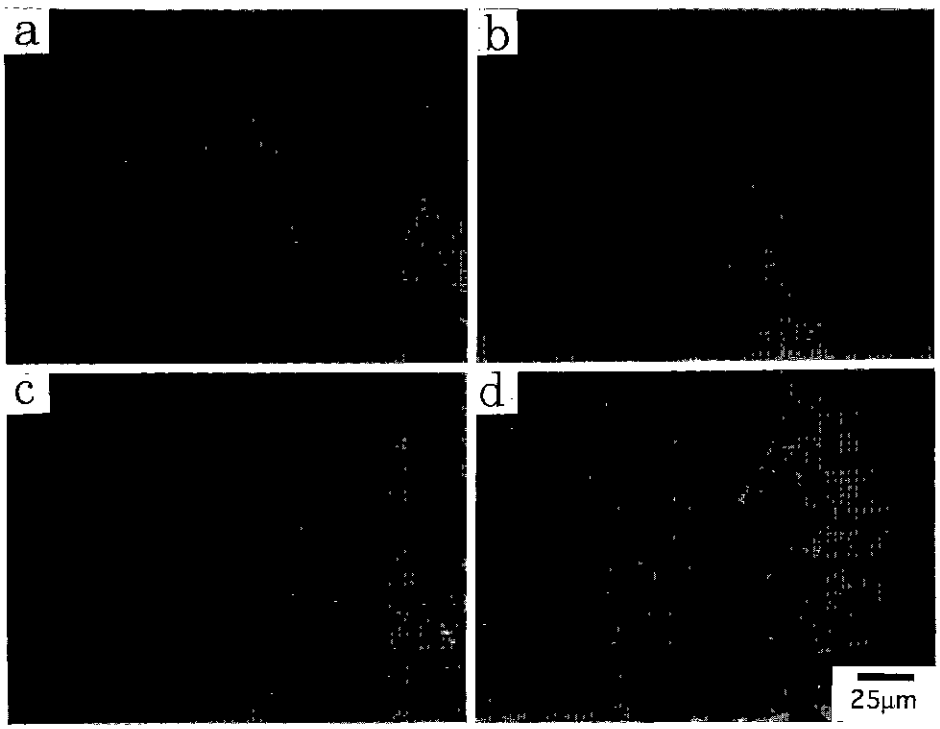

Fig. 9. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics codoped with 0.1 wt% Si_3N_4 sintered at different sintering temperature for 1 hour.
(a) 1260℃ (b) 1280℃ (c) 1300℃ (d) 1340℃

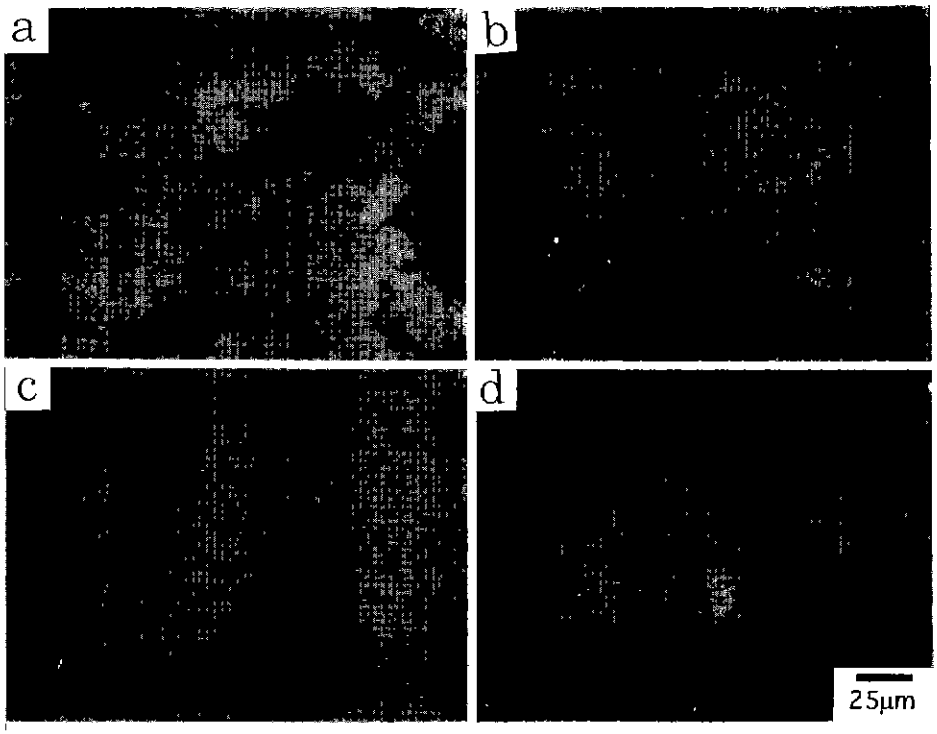

Fig. 10. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb_2O_3-doped $BaTiO_3$ ceramics codoped with 0.25 wt% Si_3N_4 sintered at different sintering temperature for 1 hour.
(a) 1260℃ (b) 1280℃ (c) 1300℃ (d) 1340℃

하시킬 수 있었다.

3) Si_3N_4 첨가량이 증가할수록 비저항비는 증가하였다.

4) 소성온도 변화에 따른 상온 비저항은 1280℃ 이상에서는 거의 변하지 않았다.

REFERENCES

1. W. Heywang, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," *J. Am Ceram. Soc.*, **47**, 484-490 (1964).
2. M. Kuwabara, "Influnce of Stoichometry on the PTCR Effect in Prous Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc* **64**(11), C170-171 (1981).
3. J. Daniels and R. Wernicke, "Part. V. New Aspects of an Improved PTC Model," *Philps Res Repts.*, **31**, 544-559 (1976)
4. M. Kuwabara, "Effect of Microstructure on the PTCR Effect in Prouse Barium titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Soc.*, **64**(11), 639-644 (1981).
5. O. Saburi, "Semiconducting Bodies in the Family of Barium Titanate," *J Am. Ceram. Soc.*, **44**, 54-63 (1961).
6. J.B. MacChesney and J.F. Potter, "Factors and Mechanisms Affecting the Positive Temperature Coefficient of Resistivity of Barium Titanate." *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(2), 81-88 (1965).
7. H. Kondoh, J. Tanaka, H. Haneda and S. Shirasaki, "PTC Effect and Elementary Distribution Near the Grain Boundary in $BaTiO_3$ Semiconductior," **97**(10), 1245-1249 (1989).
8. Y. Kato, M. Takeo, R. Liang and M. Kuwabara, "Influence of the Addition of BN and Bi_2O_3 on the Microstructure and the PTCR Effect in High-Curie-Point Barium-Lead Titanate Ceramic." *J. Jap. Ceram. Soc.*, **97**(10), 1239-1244 (1989).
9. Hsiu-Fung Cheng, "Effect of Sintering on of Sintering on the Electrical Properties of Positive Temperature Coefficient of Resistivity $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Appl. Phys*, **66**(1), 1382-1387 (1989).
10. Y. Matsuo. M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase and S Hayakawa, "Semiconducting $BaTiO_3$ with Addition of Al_2O_3, SiO_2 and TiO_2," *Ceramic Bulletin*, **47**(2), 292-297 (1968).
11. C. Eastman, C.A. Elyard and D. Warren, "The Effect of Silica Addition on the Semiconducting Properies of Doped Barium Titanate," *Proc. British Ceram. Soc.*, **18**, 77-85 (1970).

12. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid Phase Sintering of $BaTiO_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 471 (1971).
13. T. Fukami, "Formation of $BaTiO_3$ Ceramic Semiconducting Layer by Diffusion," *J Inst. Electron. Commun. Eng. Japan*, **55-C**(3), 186-188 (1972).
14. T. Fukami, "$BaTiO_3$ Ceramic Semiconductors by Liquid Phase Sintering," *J. Inst. Electron. Commun. Eng. Japan*, **57-C**(8), 248-254 (1974).
15. Y. Yoneda, H. Kato and H. Sasaki, "Sintering Process of Semicoductive $BaTiO_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(11-12), 531-533 (1976).
16. Y. Fukami and H. Tsuchiya, "Dependence of Resistivity on Donor Dopant Cotent in Barium Titanate Ceramics," *Japan J. Appl. Phys.*, **18**(4), 735-738 (1979).
17. W.Y. Howng and C. McCutcheon, "Electrical Properties of Semiconducting $BaTiO_3$ by Liquid-Phase Sintering," *Ceramic Bullentin*, **62**(2), 231-243 (1983).
18. N. Yamamoto and O. Kamigaito, "Sintering of Semiconducting $BaTiO_3$ Doped with Si_3N_4," *Yogyo-Kyokai-shi*, **93**(5), 237-243 (1985).
19. Joon-Hyung Lee and Sang-Hee Cho, "The role of grain boundary modifier in $BaTiO_3$ system for PTCR device," *Korean J. Mat. Rer.*, **3**(5), 553-561 (1993).
20. T. Ashida and H. Toyoda, "The Effects of Additives and of Ambient Atmosphere during Heating on the Electrical Resistivity of Semiconducting $BaTiO_3$," *Japan. J. Appl Phys*, **5**(4), 269-274 (1966).
21. I. Ueda and S. Ikegami, "Oxidation Phenomena in Semiconducting $BaTiO_3$," *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 546-552 (1965).
22. Y. Oyama and O. Kamigaito, "Hot-Pressing of Si_3N_4-Al_2O_3," *J. Ceram. Soc Japan*, **80**(8), 327-336 (1972).
23. 東京工業大學 工學部 無機材料工學科 著, セラミックス基礎講座 1. セラミックス 實驗, 233-237, 内田老鶴圃.
24. Chang-Jung Kim, "Impedeance analses of cooling rate effects on the electrical propertis of the PTCR materals," M.S. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea, 1991.
25. Hong-Soo Kim, "The mechanism of the formation of potential barrier in n-doped $BaTiO_3$ ceramics," Ph.D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea, 1992.
26. J.S. Kim. B.H. Lee, K.H. Lee, "Effect of Sb_2O_3 Addition on the Microstructure and the PTCR Chracteristic in $BaTiO_3$ Ceramics" *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(2), 185-193 (1994).
27. D.E. Rose and R. Roy, "$BaTiO_3$-SiO_2 Phase diagram," *J. Am Ceram. Soc.*, **38**(11), 393 (1955).
28. C.R. Robbins. "Systhesis and Growth of Fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$) from a TiO_2 Flux and its Relation to the System $BaTiO_3$-SiO_2," *J. Res. N. B. S-A*, **74.A**(2), 229-232 (1970).
29. N. Koppen and A. Dietzel, "On the System BaO-TiO_2-SiO_2," *Glastechn, Ber.*, **49**(9), 199-206 (1976).
30. 上岡久芳,"化學的立場からみだPTCサミスタ," エレクトロニ・セラミクス, **10**(4), 16-22 (1972).