

Oxalic Acid법으로 합성한 BaTiO₃ 분말과 소결한 PTC 세라믹스에 대한 하소조건의 효과

이미재 · 황선아 · 최병현

국립공업기술원 요업기술원

(1994년 7월 24일 접수)

Effect of the Calcination Conditions for the Synthesized BaTiO₃ Powder and the Sintered PTC Ceramics by Oxalic Acid Method

Mi-Jai Lee, Sun-A Hwang and Byung-Hyun Choi

Institute of Ceramic Technology, NITI

(Received July 24, 1994)

요 약

BaCl₂·2H₂O, TiCl₄와 수산, ethanol을 사용하여 Oxalic acid법으로 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O를 합성하여 각각의 온도와 하소시간에 따라 하소된 BaTiO₃ 입자 및 소결한 PTC 소자의 특성에 대하여 조사하였다. 하소온도와 유지시간을 적당히 조절하여 하소 후 입자크기 0.1 μm 이하일 때는 저항값이 MΩ 이상으로 매우 높았으나, 0.2~0.3 μm 정도였을 때는 소자의 저항값이 100 Ω 정도(소성 후 grain 크기가 10~30 μm)였다. 900°C 에서 하소유지시간을 증가시키에 따라 tetragonality는 점차 증가하였고, 하소유지시간이 24시간인 경우는 입자크기가 0.2~0.3 μm 정도로 균일하였다. 하소시 적당한 크기의 BaTiO₃ 입자로 성장시켰다 하더라도 소결시 소결제어 dopant를 첨가하여 grain의 크기를 10~30 μm로 균일하게 제어하여야만 비저항은 110 Ω·cm, α값은 24%/°, 저항값이 10⁶으로 jump될 수 있는 전기적 특성을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

The characteristic of calcined BaTiO₃ powder and sintered PTC ceramics was investigated varying with calcination temperature and time of BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O synthesized from BaCl₂·2H₂O, TiCl₄, oxalic acid and ethanol by oxalic acid method. When the particle size was less than 0.1 μm by controlling calcination temperature and time, the resistance at room temperature was measured very high (above MΩ). However, when the calcined particle sizes ranged from 0.2 to 0.3 μm, the resistance was 100 Ω (After sintering, the grain size was 10~30 μm). The tetragonality had been increased as the holding time of calcination got longer at 900°C and then the particle size was 0.2 to 0.3 μm homogeneously for 24 hours calcination time. Although the BaTiO₃ particles was calcined properly, when grain size was controlled as the 10~30 μm homogeneously with the addition of dopant in sintering, the resistivity, resistance, α value and jumped to were 110 Ω·cm, 24%/° and 10⁶ Ω, respectively.

1. 서 론

강유전체인 BaTiO₃는 자체 고유 특성을 이용하여 반도체성 써미스터, 세라믹스 콘덴서, 절연체 및 캐피시터, 회로보호용 부품으로 이미 널리 사용되고 있고, 또한 끊임없는 연구도 각 방면으로 행하여지고 있다. 특히

그 중에서도 고성능의 PTC 써미스터를 제조하기 위하여 분말의 합성방법, 입자의 제어, dopant 첨가에 따른 효과 및 소결된 입자의 제어 등에 관한 많은 연구를 하고 있는 실정이다¹⁾.

BaTiO₃ 분말을 합성하기 위한 방법으로는 고상의 분말을 이용한 건식합성법과 미립이면서 고순도를 얻기위

한 oxalic acid법, 공침법, 금속 alkoxide의 가수분해법 및 수열합성법의 습식방법 등이 있다²⁻⁵.

특히 습식합성방법중에서 oxalic acid법은 반응이 간단하여 대량합성이 가능하고, 반응 후 화학양론적인 BaTiO₃를 얻을 수 있으며, 합성된 분말의 입자제어가 용이하다는 장점을 갖고 있다^{3,6}. Oxalic acid법은 1956년 Clabaugh 등이 거의 완전하게 화학양론적(stoichiometry)인 고순도 BaTiO₃를 barium titanyl oxalate 침전법에 의해 합성하여 하소한 후 얻었다고 발표된 이래 많은 연구자들에 의해 계속적인 연구가 진행되어 왔다⁶. 특히, Gallagher 등은 barium carbonate의 구별된 peaks로 인하여 BaTiO·(C₂O₄)₂·4H₂O의 분해반응 기구를 규명하였다⁷. Kudaka 등은 Ba/Ti비가 1.05에서 화학양론적인 BaTiO·(C₂O₄)₂·4H₂O가 얻어진다고 보고하고 있으며, Yamamura 등은 oxalate ethanol 용액을 사용하여, BaCl₂·2H₂O와 TiCl₄ 또는 Ba(NO₃)₂와 Ti(NO₃)₂를 비교 또는 Ba와 Ti의 mol비에 따른 영향을 보고한 바 있다^{8,9}.

그런데 위와같이 많은 습식연구보고 중에서 합성된 분말을 어떻게 열처리하였을 때 반도체성을 나타낼 수 있는 하소분말이 될 수 있는가, 즉 하소조건에 따라 입자의 형태 및 크기가 어떻게 변화되고, 하소된 입자를 이용하여 소결할 때 입자의 크기나 형상 등은 어떻게 변화하여 전기적 특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서는 연구보고된 바가 거의 없다.

따라서 본 연구는 BaCl₂·2H₂O와 TiCl₄, ethanol, oxalic acid를 출발물질로 하여 BaTiO·(C₂O₄)₂·4H₂O를 합성하고, 각각의 온도에서 하소시간에 따라 하소된 BaTiO₃ 입자 및 소결한 소자의 특성에 대한 효과를 규명하였다.

연구방법은 열분석기, X-선 회절분석기, 전자주사현미경, 투사전자현미경, 비표면적측정기 및 저항측정 장치를 이용하여 우선 합성된 분말에 대하여 열적특성을 규명한 후 하소조건을 선택한 다음 하소조건에 따라 하소 처리한 분말에 대해 결정상, 미세구조, 입자형상, 비표면적값 등을 측정하였다. 또한 하소 처리한 분말에 dopant를 첨가하여 소자를 제조하고 제조된 소자에 대해 미세구조 및 전기적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

Oxalic acid법에 의한 BaTiO₃ 분말합성과 PTC 세라믹스 소자제조에 대한 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1. 분말합성

출발원료로는 Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 BaCl₂·

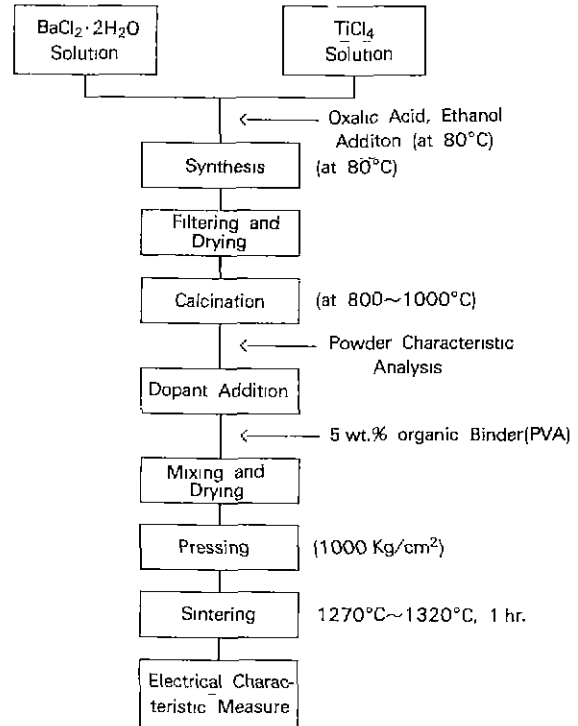


Fig. 1. Flow chart for PTC ceramics manufacture.

Table 1. Calcination Conditions

Sample No.	Temp. (°C)	Time (hrs.)
1	800	2
2-1	900	2
2-2	900	8
2-3	900	16
2-4	900	24
2-5	900	32
3	1000	2

2H₂O와 TiCl₄를, 침전용액제로 oxalic acid를 Ti몰 기준으로 하였을 때 2.5 mole로 하여 첨가하였으며, 첨가제로 ethanol을 사용하였다. BaCl₂·2H₂O와 TiCl₄는 증류수에 녹여 수용액을 만들어 정량분석을 행한 후 mol수를 계산하였다. Ba와 Ti의 mol비는 정량보다 약간 excess로 하여 80°C로 유지된 상태에서 혼합하였다. 80°C로 유지된 혼합 수용액에 미리 혼합한 oxalic acid 수용액과 ethanol을 drop by drop으로 첨가하여 BaTi(C₂O₄)₂·4H₂O 침전물을 얻은 후 5% AgNO₃ 용액으로 Cl⁻이 검출되지 않을 때까지 뜨거운 증류수와 에탄올로 세척하여 100°C에서 함량이 될 때까지 건조하였다. 건조한 분말은 Table

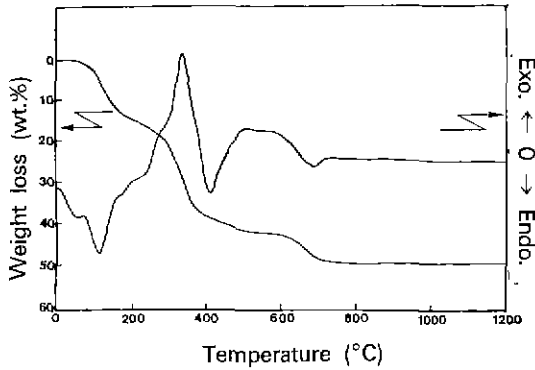


Fig. 2. TG-DTA curve of synthesized $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ powder.

1의 하소조건으로 열처리하였다.

2.2. 소자제조

하소한 BaTiO_3 에 Sb_2O_3 , MnO_2 , SiO_2 , Li_2CO_3 , CaCO_3 , Al_2O_3 , TiO_2 를 dopant로 첨가하여 ethanol과 함께 tep-lon용기에서 zirconia ball을 사용하여 혼합한 후 건조하여 mould에서 1000 Kg/cm^2 의 압력으로 성형하여 시편을 제작하였다. 이 시편을 1300°C 에서 1시간 동안 소결하여 800°C 까지는 80°C/hr 로 냉각하였고 800°C 이하에서는 로냉하였다. 소결된 시편은 silver 전극으로 screen printing한 후 560°C 에서 열처리하여 전기적 특성 측정용 시료로 하였다.

2.3. 분말 및 소자특성 측정

열처리 온도 및 결정전이 온도를 확인하기 위해 시차열분석장치(TAS-100, Rigaku사, 일본)를 사용하였는데, 이때 표준시료는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 승온속도는 10°C/min 로 하여 열분석하였고, 결정상을 확인하기 위하여 $\text{CuK}\alpha$ target (Ni filter)를 이용하여 X-선 회절분석(Geiger flex, Rigaku사, 일본)을 행하였다. 또한, 분말의 입자형태를 확인하기 위해 투사전자현미경(CM-12/3 TEM, Philips사제, 네델란드)을, 입자크기 및 소결체의 입자크기와 입계내의 액상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(DS-130S, Akashi 사제, 일본)을 사용하였다. 입자의 비표면적은 specific surface area 측정기(Digisorb 2600, Micromeritic사제 미국)로 350°C 에서 5시간 degassing하여 측정하였다. 전기적 특성은 $10^9 \Omega$ 까지 측정가능한 multimeter를 사용하여 시료를 silicon oil에 담그어 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

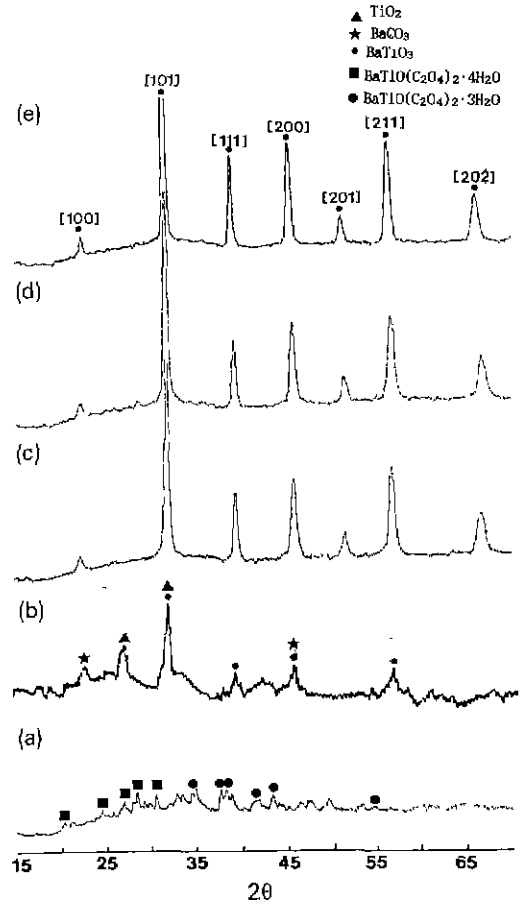


Fig. 3. XRD patterns of calcined BaTiO_3 powder with the various calcining temperature.

(a) Dried powder, (b) 600°C , 2 hrs., (c) 800°C , 2 hrs., (d) 900°C , 2 hrs. and (e) 1000°C , 2 hrs.

3.1. 합성분말

3.1.1. 열분석

Fig. 2는 하소온도 및 무게감량을 조사하기 위하여 합성한 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에 대해 열분석한 TG-DTA 곡선이다. 130°C 부근의 흡열 peak는 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에서 결정수 $4\text{H}_2\text{O}$ 가 분해되며 나타나는 peak이며, 약 15%의 감량이 이루어졌다. 350°C 부근에서 나타나는 강한 발열 peak는 130°C 에서 분해에 의해 생긴 $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 가 무정형의 Ba와 Ti로, 또한 CO와 CO_2 gas로 분해되어 생긴 peak이며 무게감량이 약 27% 정도 일어났다. 또한 500°C 와 700°C 부근의 약한 발열 peak는 Kudaka 등이 보고한 미지의 중간화합물이 나타났다 사라지며 무정형의 Ba가 공기중의 CO와 반응하여 BaCO_3 를 형성한다⁹⁾. 750°C 부근에서 나타나는 작은 peak는

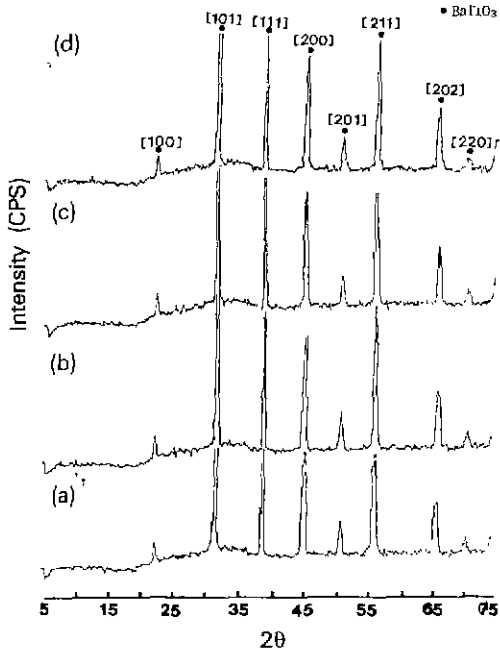


Fig. 4. XRD patterns of calcined BaTiO₃ powder with the various calcining time at 900°C on synthesized BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O.
(a) 2 hrs., (b) 8 hrs., (c) 16 hrs. and (d) 32 hrs.

무정형의 Ti와 BaCO₃가 BaTiO₃ 화합물을 형성하면서 생기는 peak로 CO₂ gas로 분해되면서 약 6%의 무게감량이 나타났다. 따라서 본 연구에서는 위의 결과로부터 oxalic acid법으로 합성한 분말의 하소온도를 선정하였다.

3.1.2. 결정상

Fig. 3은 합성한 분말을 600°C, 800°C, 900°C 및 1000°C에서 2시간씩 하소하였을 때 생성되는 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석한 결과이다. 합성한 후 건조시킨 분말의 경우 비정질 상태의 peak가 나타나고 있으며, 600°C의 경우 BaTiO(C₂O₄)₂·nH₂O가 BaCO₃와 TiO₂를 거쳐 BaTiO₃로 전이하는 과정을 나타내고 있다. 600°C의 경우에서는 BaCO₃, TiO₂ 및 BaTiO의 세 peak가 함께 존재하고 있으며, 800°C, 900°C 및 1000°C에서는 peak의 강도세기(Intensity)변화, 즉 결정량 및 결정입자 크기의 변화만 있을 뿐 순수 BaTiO₃ 단일결정 peak만을 나타냈다. 따라서 수산염법으로 합성한 BaTiO(C₂O₄)₂·nH₂O의 하소온도는 800°C 이상이어야 함을 알 수 있다.

900°C에서 하소시간을 변화시켜 하소한 분말의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 하소시간을 2시간에서 32시간으로 변화시켜 하소한 경우 강도세기의 강, 약은 있으나 하소시간이 2시간 이상이 되면 순수 Ba-

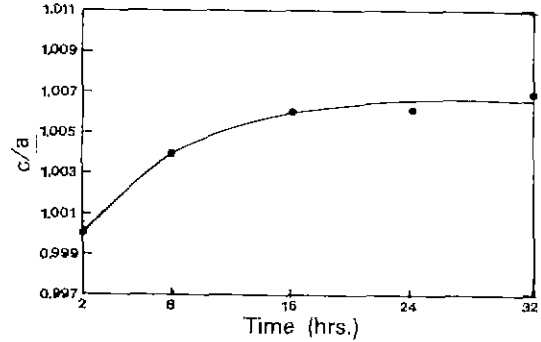


Fig. 5. c/a value of calcined BaTiO₃ powder at 900°C for the various calcining time.



Fig. 6. Morphology of calcined BaTiO₃ powder at 900°C for 24 hrs.

TiO₃ peak만이 나타나고 있다.

Fig. 5는 900°C에서 2시간 이상 하소한 경우 순수 BaTiO₃ 결정 peak만이 존재하므로 어느정도 결정상이 생성되었는지, 결정의 구조는 무엇인지를 확인하기 위하여 900°C에서 각각의 하소시간에 따라 하소한 BaTiO₃ 분말의 c/a축의 값을 구하여 나타낸 것이다. 하소시간을 2시간에서 32시간으로 증가시키에 따라 c/a축의 값은 점차 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 입자의 tetragonality가 점차 증가하여 입자의 형태를 타원형으로 만드는 것으로 생각되어 진다. 그러나 16시간에서 32시간까지 증가한 경우는 거의 변화가 없이 비슷한 값을 나타내었는데, 이는 JCPDS로부터 구한 c/a축의 이론값 1.008과 거의 유사한 값을 나타내었다.

3.1.3. 미세구조 및 입자크기

Fig. 6은 900°C에서 24시간 하소한 BaTiO₃ 분말에 대해 입자형상 및 크기를 확인조사 하기 위해 투사전자미경으로 관찰한 사진이다. 입자의 형태는 Fig. 5의

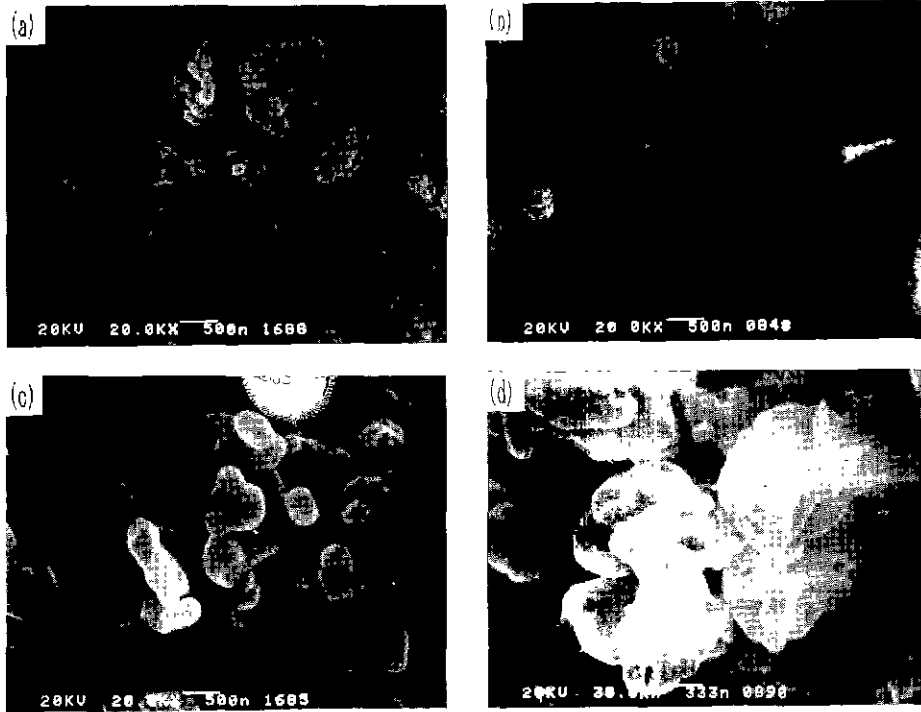


Fig. 7. SEM photographs of calcined BaTiO_3 with the various calcining temperature. (a) 800°C, 2 hrs., (b) 900°C, 2 hrs., (c) 1000°C, 2 hrs. and (d) 1000°C, 16 hrs.

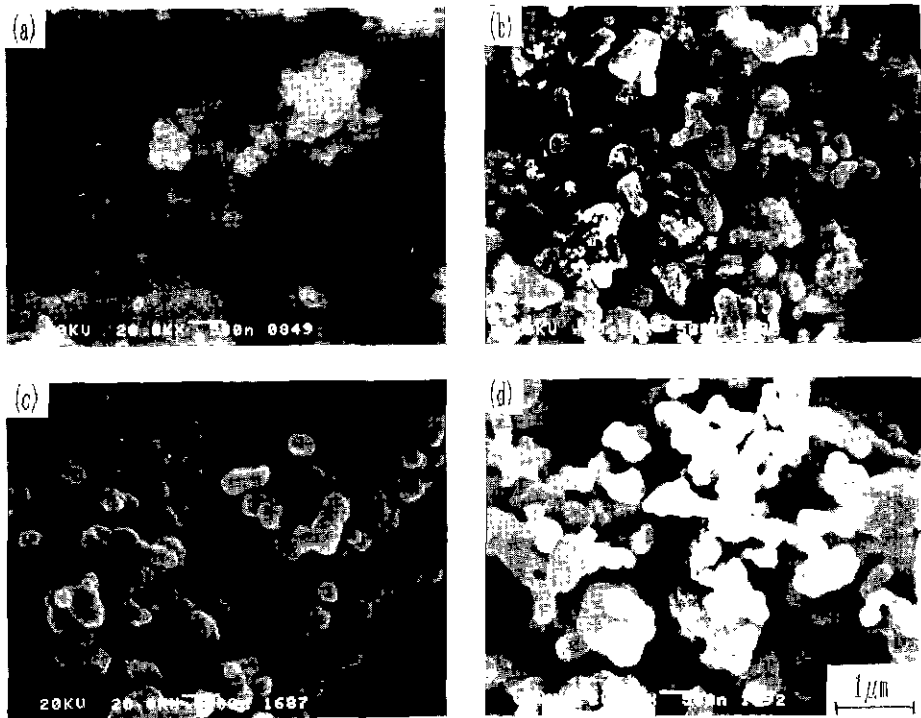


Fig. 8. SEM photographs of calcined BaTiO_3 powder at 900°C with the various calcining time. (a) 8 hrs., (b) 16 hrs., (c) 24 hrs. and (d) 32 hrs.

c/a값에서 나타낸 바와 같이 c축이 약간 긴 tetragonal을 나타내었다. 결정입자의 크기는 0.2 μm~0.3 μm 정도를 나타내었다.

800°C에서 1000°C까지의 온도에서 2시간 또는 16시간 하소한 BaTiO₃ 분말에 대해 주사전자현미경으로 입자들의 분포상태 및 크기를 관찰한 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 800°C와 900°C에서 2시간 하소처리한 경우 입자의 크기는 작고 agglomeration되어 있었다(사진 (a)와 (b)). 1000°C에서 2시간 하소한 경우는 입자의 크기가 0.5 μm 정도로 성장해 있으며, 또한 agglomeration 정도도 감소하고 있으나 입자와 입자사이에 약간의 소결이 진행됨을 알 수 있다. 1000°C에서 16시간 하소한 경우는 이러한 소결 현상이 더욱 뚜렷함을 나타내었다. 따라서 적절한 하소온도는 900°C, 2시간 이상에서 1000°C, 5시간 이하가 적당한 것으로 보인다.

Fig. 8은 하소온도 변화에서 얻어진 결과를 토대로 하여 900°C에서 각각의 하소시간에 따라 하소한 BaTiO₃ 분말 입자들의 분포상태 및 입자크기를 나타낸 사진이다. 900°C에서 2시간(Fig. 7의 (b) 참조)에서 8시간까지 하소한 (a)의 경우는 입자의 크기가 작고 agglomeration이 심하게 일어나 있으나, 하소시간을 16시간과 24시간으로 증가시킨 (b)와 (c)의 경우는 입자의 크기가 성장하여, agglomeration도 감소하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러나, 하소시간을 32시간으로 증가시킨 경우는 Fig. 7의 (d)의 1000°C의 경우와 마찬가지로 입자의 성장 대신에 입자와 입자 사이에 어느 정도의 소결이 진행되고 있음이 관찰되었다. 또한, 하소시간이 16시간과 24시간으로 증가시킬 때 입자크기가 증가하고 agglomeration이 감소하는 현상은 앞의 TG-DTA에서 설명한 바 있는 미지의 중간생성물이 하소시간이 길어짐에 따라 BaTiO₃로 전환하면서 입자의 크기를 증대시킬 뿐 아니라 CO₂의 증

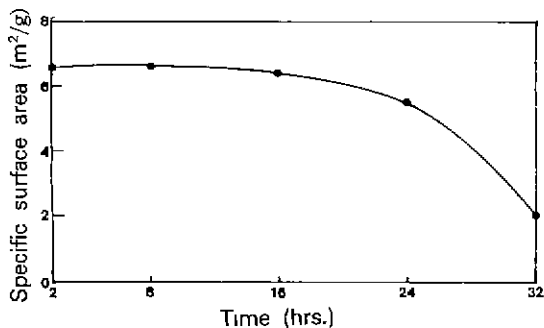


Fig. 9. BET value of the calcined BaTiO₃ powder at 900°C for the various calcining time.

분한 분해등으로 agglomeration 정도를 감소시키는 것으로 생각되어진다.

900°C에서 2~32시간까지의 각각의 하소시간에 따라 하소한 BaTiO₃ 분말의 비표면적을 Fig. 9에 나타내었다. 하소시간이 2시간에서 32시간으로 증가함에 따라 비표면적은 점차 감소하고 있으며 특히 24시간에서 32시간으로 증가하는 경우 갑작스런 감소를 보이고 있는데 이는 앞의 SEM사진 결과에서 관찰되었듯이 입자들이 소결되어 성장되었기 때문이다.

3.2. BaTiO₃ 세라믹스 소자

3.2.1. 하소조건이 전기적 특성에 미치는 영향

Table 2는 3.1에서 합성한 BaTiO₃ 분말에 0.14 mol.% Sb₂O₃, 0.04 mol.% MnO₂ 및 0.5 mol.% SiO₂를 첨가하여 1270°C에서 1320°C까지의 온도에서 1시간 유지하여 소결한 PTC 세라믹스에 대하여 상온에서의 저항 정도를 나타낸 것이다. 시료 1, 2-1, 2-2, 3의 경우 높은 저항값을 나타내고 있으며, 2-3, 2-4, 2-5의 경우는 1300°C와 1320°C에서 100 Ω 이하의 낮은 저항값을 나타내었다. 저항값이 높은 이유는 하소후의 agglomeration이 심하고 0.1 μm 이하의 작은 입자크기를 갖는 분말의 경우 소결 후에도 grain 크기가 작게 되는데(Fig. 10 참조), 이는 grain 크기가 작은 경우 grain boundary의 산소 vacancy의 농도보다 metal의 농도가 더 크기 때문이라 생각된다.

또한, 하소 후의 입자크기가 0.2~0.3 μm 정도의 크기일 때 소결 후에 PTC 세라믹스의 grain 크기가 10~30

Table 2. Resistance of the Sintered PTC Ceramics with Change of Sintering Conditions

Sample No.	Sintering Temp. (°C)			
	1270	1280	1300	1320
1	×	△	△	△
2-1	△	△	△	△
2-2	×	△	△	△
2-3	×	×	○	○
2-4	×	×	○	○
2-5	×	×	○	○
3	△	△	△	×

*Base Composition of PTC Ceramics (BaTiO₃+Sb₂O₃+MnO₂+SiO₂)

△: 100 Ω~10 MΩ

○: 30 Ω~90 V

×: 100 MΩ 이상

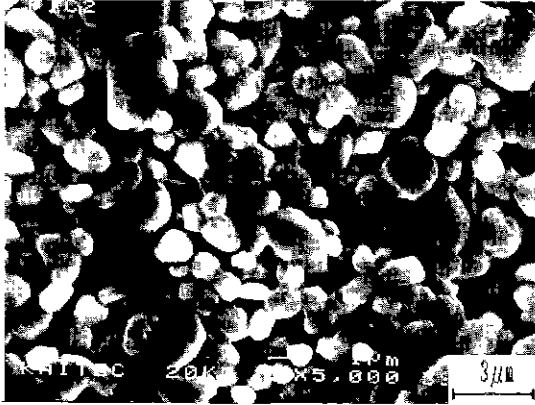


Fig. 10. Microstructure of PTC ceramics (Sample No. 2).

μm로 성장되어 전기저항 값이 100 Ω 이하를 나타내었다.

3.2.2. 첨가제 첨가 효과

BaTiO₃ 세라믹스 소자의 grain 크기 및 전기적 특성 제어를 위해 여러가지 dopant를 첨가한 연구는 이미 보고된바 많아 이 결과를 이용하였다¹¹⁰⁻¹²⁰. Dopant 첨가를 위한 합성원료는 3장의 합성입자 분석 결과에 의해 900°C에서 24시간 하소한 BaTiO₃ 분말 시료 2-4를 선택하여 사용하였다. 시료 2-4의 하소분말에 Sb₂O₃과 MnO₂의 mole수는 변화시킨 예비실험에서 최적 mol.%를 도출하여 0.14 mol.% Sb₂O₃, 0.04 mol.% MnO₂로 하였으며 그의 나머지 dopant는 藤村正紀 등이 연구 보고한 결과를 토대로 첨가하여 소자를 제작 후 전기적 특성 시험을 행하였다¹¹.

Fig. 11에서는 기본조성에 0.03 mol.% CaO를 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 미세조직을 나타낸 주사전자현미경사진이다. CaO를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 grain 크기는 약 3배 정도로 감소하고 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 Ca가 첨가되면서 생성 가능한 상들이 입자경계에 존재하여 입성장을 방해하여 입자크기가 감소한다고 생각되어진다.

기본조성에 0.03 mol.% CaO 첨가 유무에 따른 영향을 조사하고자 온도상승에 따른 저항값을 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. CaO를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 약 100 Ω·cm 정도의 높은 저항을 나타내고 있으며 곡선의 shape 상태를 나타내는 α값도 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 5% 이상 높은 값을 나타내었다.

따라서 하소온도에서 적당한 크기의 입자크기로 성장

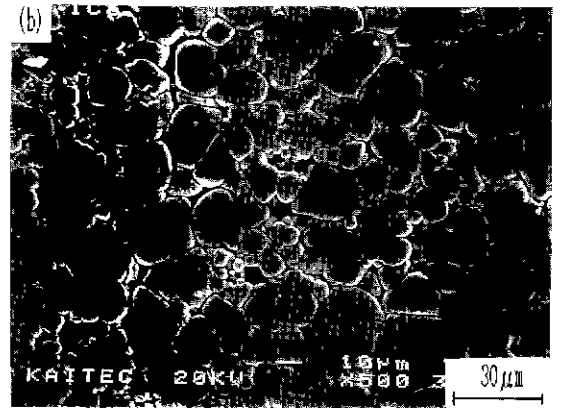
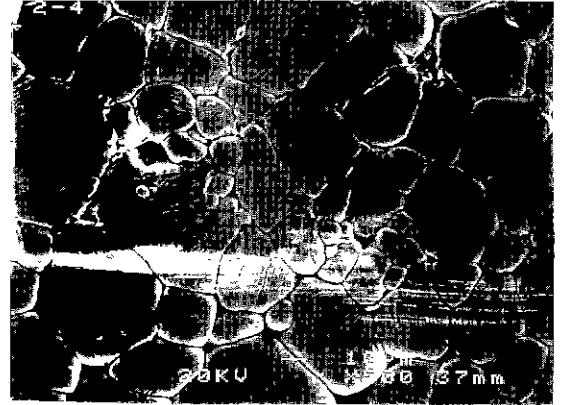


Fig. 11. Microstructures of sintered PTC ceramics. (a) Base composition and (b) 0.03 mol.% CaO + base composition

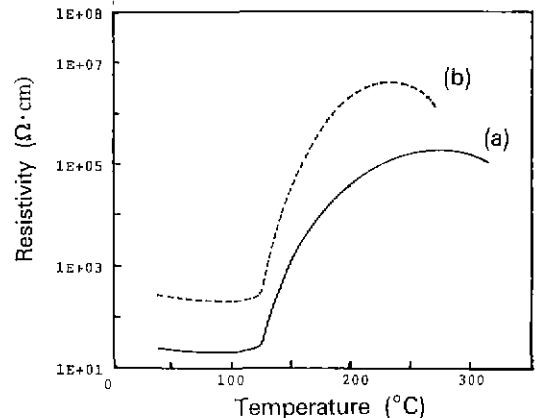


Fig. 12. Resistivity vs. temperature characteristics relationship on sintered PTC ceramics with the CaO addition (1300°C). (a) Base composition and (b) 0.03 mol.% CaO + Base composition

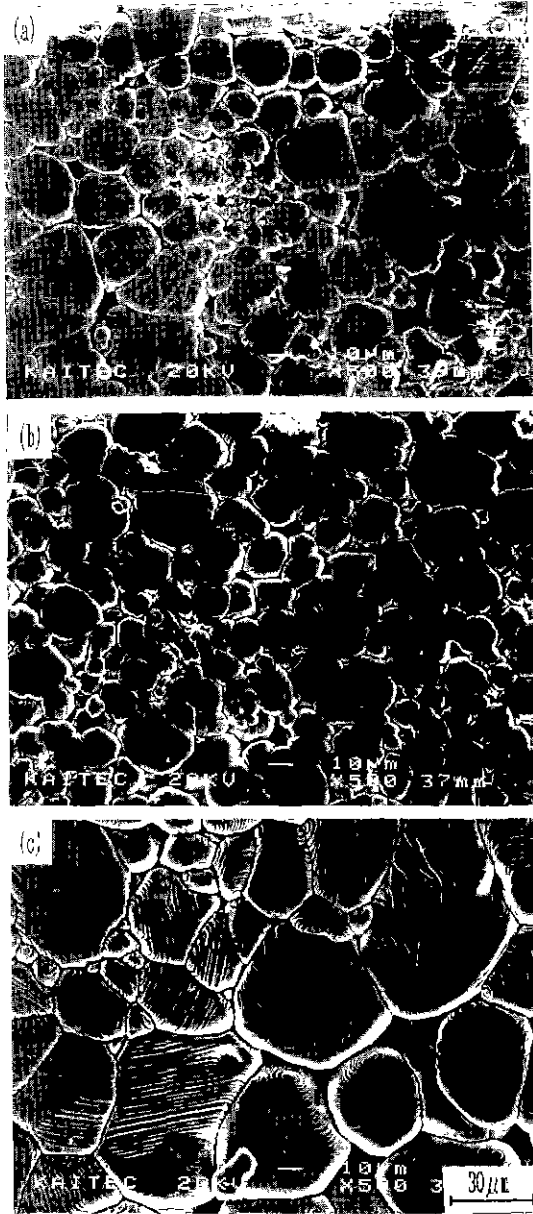


Fig. 13. Microstructures of sintered PTC ceramics with dopant addition.

(a) Base comp., (b) Base comp.+CaO+Al₂O₃+TiO₂ and (c) Base comp.+CaO+Al₂O₃+TiO₂+Li₂CO₃

시켰다 하더라도 소결할 때에 입자크기를 제어하지 않으면 원하는 전기적 특성곡선을 얻을 수 없음을 알 수 있다.

Fig. 13에서는 기본조성에 소결후에 grain 크기를 조

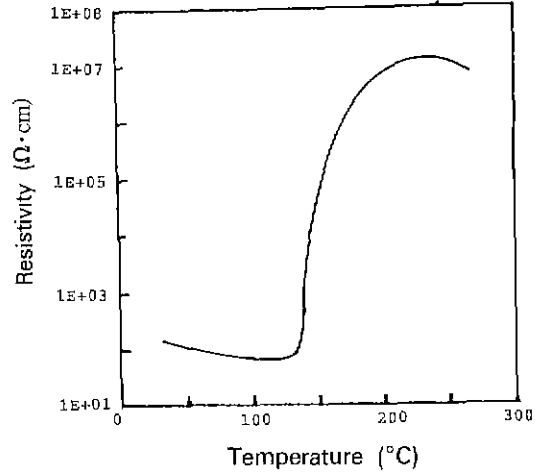


Fig. 14. R-T characteristics of sintered PTC ceramics (Base comp.+CaO+Al₂O₃+TiO₂).

사하고자 0.03 mol.% CaO, 0.168 mol.% Al₂O₃, 0.1 mol.% TiO₂, 0.1 mol.% Li₂CO₃를 첨가하여 1300°C에서 1시간 유지하여 소결한 소결시편에 대한 미세조직을 관찰한 사진을 나타내었다. Al₂O₃와 TiO₂를 첨가한 (b)가 첨가하지 않은 (a)보다 균일한 입자의 분포를 나타내고 있는데 이는 TiO₂가 약 20 μm 정도로 균일하게 입자를 성장할 수 있도록 제어 하였기 때문이라 생각된다. 또한 TiO₂와 Li₂CO₃를 동시에 첨가한 (c)의 경우는 40 μm 이상의 큰 입자로 성장을 보이고 있는데 낮은 용점을 갖는 Li₂CO₃로 인해 저온에서 입자간의 소결반응이 촉진되어 일어난 것으로 판단된다.

Fig. 13의 조직사진 중에서 입자크기가 작고 균일한 (b) 소자에 있어서의 온도변화에 따른 저항 변화를 측정하여 Fig. 14에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 알수 있듯이 입자크기가 20~30 μm 정도일 경우 상온비저항은 110 Ω·cm, α값은 24°C/% 및 jump는 10⁶을 나타내었다.

4. 결 론

1) Oxalate법에 의해 합성한 BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 분말을 800~1000°C에서 2~36시간 동안 변화시켜 하소 하였을 때

(1) 800°C 이상에서 하소한 경우 BaTiO₃ 결정상만 존재하였으나 800°C의 경우 입자크기가 0.1 μm 정도로 매우 미세하고 agglomeration이 심하였다. 1000°C에서 16시간 이상의 경우는 입자와 입자사이의 소결이 일어나

입자크기가 0.5 μm 이상이였다.

(2) 900°C 에서 하소유지시간을 2시간에서 36시간으로 증가시키에 따라 입자의 tetragonality는 점차 증가하였고 하소유지시간이 900°C, 24시간의 경우 agglomeration이 적고 입자크기가 0.2~0.3 μm 정도였으며, 비표면적은 6 m^2/g 였다. 또한 유지시간이 36시간의 경우 약간의 소결이 일어나 입자크기는 0.3 μm 이상이었고 비표면적은 2 m^2/g 으로 급격히 감소하였다.

2) Oxalate법에 의해 제조한 후 하소한 BaTiO₃ 분말에 dopant를 첨가하여 1270~1320°C 에서 1시간 유지하여 BaTiO₃ 세라믹스 소자를 제조한 경우

(1) 하소 후 입자크기가 0.1 μm 이하일 때는 입자의 크기가 매우 작아 전기저항 값이 매우 높으나 0.2~0.3 μm 인 경우는 입자크기가 10~30 μm 로 성장하여 100 Ω 정도의 전기저항을 나타내었다.

(2) 하소시 온도와 유지시간을 control하여 적당한 크기의 BaTiO₃ 입자를 성장시켰다 하더라도 소결시 소결 제어제인 CaO, TiO₂, Al₂O₃를 첨가하여 입자크기를 10~30 μm 로 균일하게 하여야만 100 Ω 정도의 전기적 특성을 얻을 수 있다.

REFERENCES

1. 藤村正紀, 松尾嘉浩, "高性能 PTC 사-미스타材料," *International Tech Report*, **25**(5), 898-907 (1979).
2. 芦村隆士, "高純度微粒子酸化物," *елеكترو닉 세라*

- 믹스, **104**, 60-63 (1991).
3. Tsang-Tse Fang and Horng-Bin Lin, "Factors Affecting the Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(10), 1988-1906 (1989).
4. 青木昌史, 安倍一允, "水熱法 チタン酸バリウム," *елеكترو닉 세라믹스*, **104**, 10-16 (1991).
5. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, "Preperation of Barium Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution," *Ceramics International*, **11**(1), 17-22 (1985).
6. W.S. Clabaugh, E.M. Swiggard and R. Gilchrist, "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity," *J. Res. Natl. Bur. Std.*, **56**(5), 289-291 (1956).
7. P.K. Gallagher and F. Schrey, "Preparation of Semiconducting Titanates by Chemical Methods," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 359-365 (1963).
8. K. Kudaka et al., "Preparation of Stoichiometric Barium Titanyl Tetrahydrate," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61**, 1236 (1982).
9. K. Iizumi, K. Sobata and K. Kudaka, "Thermal Decomposition of Barium Titanium (IV) bis (Oxalate) Oxide and the Formation of Barium Titanate," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **91**(1), 4-9,(1984).
10. O. Saburi, "Properties of Semiconductive Barium Titanates," *J. Japan. Phys. Soc.*, **14**(9), 1159-1174 (1959).
11. 松尾嘉浩, 佐佐木宏, "PTC 세라믹스의製造法," *елеكترو닉.세라믹스*, **4**, 23-27 (1972),.
12. 津田泰男, 玉井孝, "PTC 사-미스타의材料とその反應," *센사技術*, **10**(4), 44-49 (1990).