

저온 소결에 의한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스 제조에 관한 연구

김준수·김홍수·권오성*·이병하*
한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
*명지대학교 공과대학 무기재료공학과
(1994년 12월 23일 접수)

A Study on Fabrication of Semiconducting BaTiO₃ Ceramics at Lower Sintering Temperature

Joon-Soo Kim, Hong-Soo Kim, Oh-Seong Kweon* and Byung-Ha Lee*

Energy Mater. Research Team, Korea Institute of Energy Research

*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received December 23, 1994)

요 약

낮은 소성온도에서 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스를 제조하기 위하여 비산화물인 BN을 소결조제로 선택하여, BN 첨가량이 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 미세구조와 미세구조 변화에 따른 PTCR 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, BN 첨가에 의해 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ 세라믹스가 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스로 되는 소성온도를 1300°C에서 1140°C로 160°C로 낮출 수 있었으며, 비저항비는 BN 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다.

ABSTRACT

For the fabrication of semiconducting BaTiO₃ ceramics at lower sintering temperature, BN was selected as a sintering aid, and the microstructure of semiconducting BaTiO₃ ceramics and PTCR characteristics by their microstructural changes were investigated. By adding BN to 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics, the sintering temperature showing semiconducting BaTiO₃ ceramics was reduced by 160°C from 1300°C to 1140°C and the specific resistivity ratio was increased as the amount of BN was increased.

Key words: Semiconducting BaTiO₃ ceramics, PTCR, Low sintering temperature, BN

1. 서 론

반도체성 BaTiO₃ 세라믹스는 일반적으로 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity) thermistor나 GBBL(Grain Boundary Barrier-Layer) 소자로써 광범위하게 사용되어지고 있다. 이러한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스 즉, PTCR thermistor를 제조하기 위해서는 보통 1350°C 이상의 높은 소성온도를 필요로 하며 이렇게 소성온도가 높게 되면 소성온도에 대한 안정성 즉, 소성로 내부의 온도분포 균일성 및 정확한 온도제어 등에 의해 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 재현성 및 양산성에 크게 영향을 미친다. 따라서 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 저온 소결에 의한 제조 및 공정 자동화에 대한 연구가 중요

시되고 있는 실정이다.

일반적으로 BaTiO₃ 세라믹스를 저온에서 소결시키기 위해서는 입도가 작고 반응성이 좋은 분말을 사용하는 방법과 소결조제 첨가에 의한 방법 등이 있다. 이중 액상 소결조제 첨가에 의한 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 저온 소결 방법은 BaTiO₃ 세라믹스의 Ba/Ti의 조성비를 약간 변경하거나 소량의 소결조제를 첨가하는 것이다. 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 사용되는 소결조제로는 일반적으로 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 등이 있으며 Ba/Ti의 조성비의 변경은 TiO₂를 단독으로 첨가하는 효과를 얻을 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스를 제조하기 위해서는 1350°C 이상의 높은 소성온도를 필요로 하나 과잉의 TiO₂가 존재하면 1320°C에서 액상

의 barium meta-titanate가 형성되어 소결온도를 1320°C 부근으로 낮출 수 있으며 또한 SiO₂를 소량 첨가한 경우에도 1260°C에서 second phase polytitanate가 형성되어 소결온도를 1260°C로 낮출 수 있다¹⁻³⁾. 더욱 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ 조성이 4 : 9 : 3의 mol%를 갖는 조성일 때는 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 소결온도를 1240°C까지 낮출 수 있는 것으로 보고되어져 있다^{4,5)}. 한편 BaTiO₃ 세라믹스에 LiF를 사용하면 원자가 보상을 일으키기 때문에 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 소결조제로는 사용할 수 없다^{6,7)}. 그러나 본 연구에서 사용하고자 하는 BN은 950°C 부근에서 산화되기 때문에 이 온도에서 액상이 생성될 것으로 기대될 뿐만 아니라 산화에 의해 B₂O₃로 되어 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스에 무해한 첨가제로 사료된다.

따라서 본 연구에서 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스를 저온에서 제조하기 위해서 질화물 첨가제인 BN를 첨가하여 BN 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 미세구조 및 PTCR 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

출발원료로 순도 99.7%이며 명칭이 HPBT(High Purity Barium Titanate)-1인 BaTiO₃(Fuji Titanium Ind. Co.), 순도 99.999%인 Sb₂O₃(Aldrich Chemical Co.) 및 순도 99.85%인 BN(Hermann C. Starck)을 사용하여 BaTiO₃에 반도체화 첨가제로 Sb₂O₃를 0.1 mol%, 소결조제로 BN를 각각 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 wt% 첨가하여 ball mill에서 혼합한 후 혼합된 분말을 건조하였다. 이렇게 건조된 원료 분말에 PVA를 1.5 wt% 첨가하여 100 mesh로 조립화한 후 63.3 MPa의 압력으로 성형하여 직경이 12 mm인 원판형 시편을 제조하였다. 이 성형된 시편을 1120, 1140, 1160, 1180, 1200°C에서 각각 1시간 동안 공기중에서 소성하였다.

소성된 시편의 전극처리는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact를 형성시키기 위해서 Ag-In-Ga계 전극인 ohmic paste(Demetron 61900781)을 직경 6 mm 크기로 silk screen printing하여 건조시킨 후 그 위에 Ag paste인 cover paste(Demetron 61900234)를 다시 silk screen printing하여 560°C에서 열처리하였다.

전극처리가 완료된 시편의 PTCR 특성을 조사하기 위하여 비저항-온도 특성을 조사하였다. 이 비저항-온도 특성은 온도와 측정계기인 digital multimeter(Fluke 8502 A)을 개인용 컴퓨터로 제어되게 하는 system을 만들어 온도를 상온(25°C)에서부터 측정하고자 하는 최고온도까지 승온시키면서 5°C 씩마다 저항을 2단자법⁸⁾으로 측

정하여 비저항-온도 곡선, 상온 비저항(25°C에서의 비저항) 및 비저항비(최대 비저항/최소 비저항)를 산출하였다.

이렇게 전기적 측정이 완료된 각 시편의 미세구조 관찰을 위하여 시편을 diamond low speed saw로 절단하여 hydraulic specimen mounting press을 사용하여 mounting한 후 SiC 연마지(# 400, 600, 800, 1000, 1200)로써 순차적으로 잘 연마한 후, 다이아몬드 paste(30, 9, 6, 3 및 1 μm) 및 알루미늄 paste(0.05 μm)로써 최종 연마하고 초음파 세척기로써 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 water bath를 사용하여 95°C까지 가열한 85% H₃PO₄ (Nakarai Chemicals Ltd.)에 15분간 etching한 후 광학 현미경 및 SEM을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

그리고 BN 첨가에 따른 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ 세라믹스의 생성상 및 성분을 분석하기 위해서 X-선 회절 분석 및 WDS 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

반도체 첨가제인 Sb₂O₃를 0.1 mol% 첨가한 BaTiO₃ 세라믹스에 BN을 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 wt% 첨가하여 1140°C에서 1시간 소성한 시편의 비저항-온도 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. BN을 0.1 wt% 첨가한 경우에는 본 연구에서 사용한 digital multimeter(Fluke 8502A)의 측정범위를

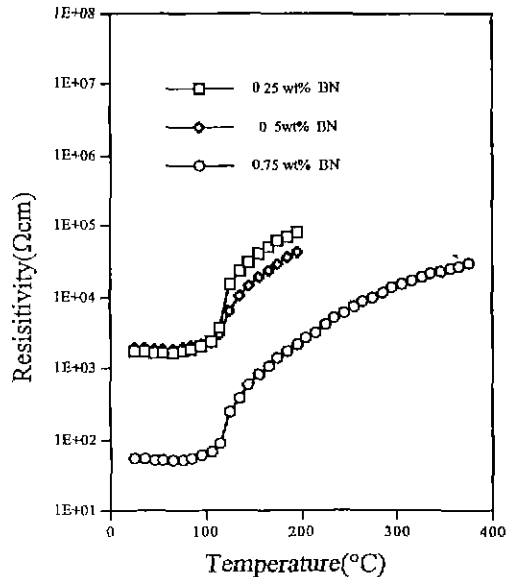


Fig. 1. Resistivity-temperature curves of 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1140°C for 1 hour, as a function of BN content.

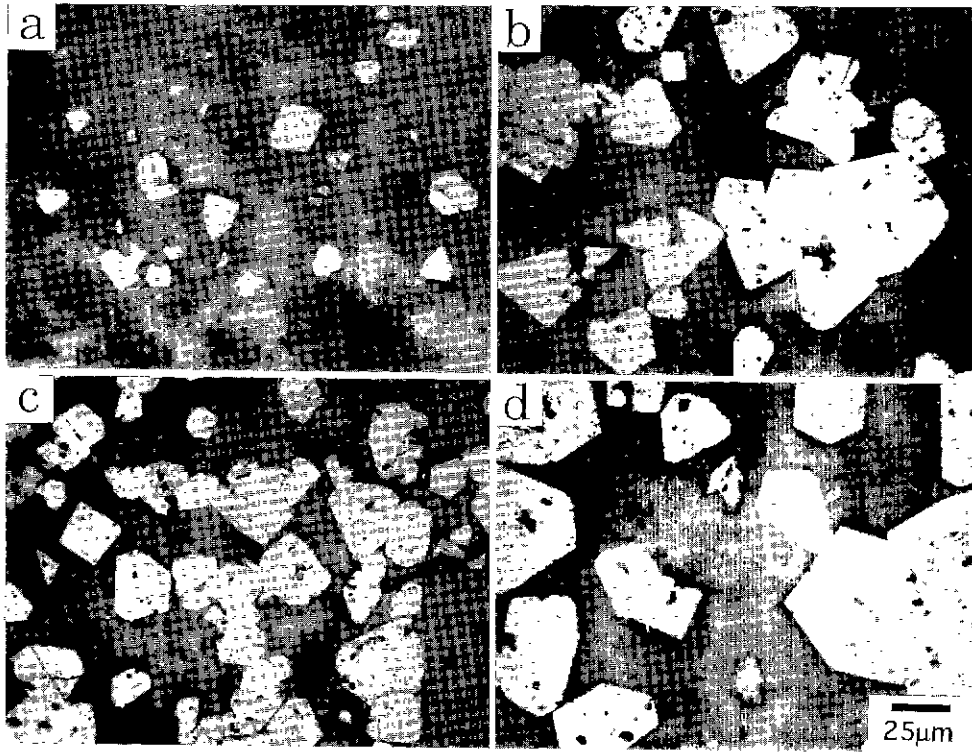


Fig. 2. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1140°C for 1 hour, as a function of BN content.

(a) 0.1 wt% BN, (b) 0.25 wt% BN, (c) 0.5 wt% BN, (d) 0.75 wt% BN

넘어서 $10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 이상의 상온 비저항값을 나타내어 Fig. 1에는 나타낼 수 없었으나 온도를 상승시키면 온도변화에 따라 저항이 감소하는 NTCR 특성을 나타낼 것으로 생각되어진다. 그러나 BN을 0.25, 0.5, 0.75 wt% 첨가하면 모두 반도체화되어 상온에서 낮은 비저항값을 나타낼 뿐만 아니라 온도변화에 따라 저항이 증가하는 PTCR 특성을 나타내게 된다. 이러한 결과는 BN의 산화에 의해 생성된 액상에 기인한 것으로 생각되어진다. Y-doped BaTiO₃에 BN을 0.4, 0.8, 1.6, 3.2 mol% 첨가하여 1350°C에서 1시간 소성한 시편의 XRD 및 열분석(DTA, TGA) 실험결과, BN이 소성과정중에 B와 N으로 분해되어 Y-doped BaTiO₃ 세라믹스에 고용되지 않는다고 보고되고 있다⁹⁾. 그리고 BN은 950°C 부근에서 산화되는 것으로 또한 보고되어져 있기 때문에 950°C 이후의 온도에서 액상을 형성시킬 것으로 생각되어진다. Si₃N₄를 소결소재로 사용한 실험결과¹⁰⁾에 의하면, 액상이 형성되는 온도 부근에서부터 비정상 입성장이 생성되는 것으로 확인되어 만약 BN 첨가에 의해 액상이 생성된다면 비정상 입성장이 일어나야 할 것으로 생각되어진다.

이러한 예상은 Fig. 2의 미세구조 사진에서 확인할 수 있었다. BN 첨가량이 증가함에 따라서 비정상 입성장한 입자의 숫자와 크기가 변하는 것을 알 수 있다. 즉 BaTiO₃ 세라믹스에 BN을 첨가하면 BN 첨가량에 따라 다른 미세구조를 나타내고 있다. 이러한 미세구조 차이 즉, 비정상 입성장한 입자의 숫자와 크기의 차이에 의해서 절연성 BaTiO₃ 세라믹스 또는 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스로 변하는 것으로 생각되어진다¹⁰⁻¹²⁾.

BN 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 반도체성 BaTiO₃ 세라믹스의 PTCR 특성을 조사하기 위해서 소성온도를 1140°C보다 높여서 1160, 1180, 1200°C에서 1시간 동안 소성하게 되면 Fig. 3의 비저항-온도 곡선에 보여지듯이 BN 첨가량에 관계없이 모두 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. BaTiO₃ 세라믹스에 Sb₂O₃를 반도체화 첨가제로 첨가하여 반도체화 유무를 확인한 실험결과¹¹⁾에 의하면, 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ 세라믹스의 경우에는 1300°C에서부터 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내었으며 그 이하 온도에서는 절연체로 확인되었다. 그러나 이 BaTiO₃ 세라믹

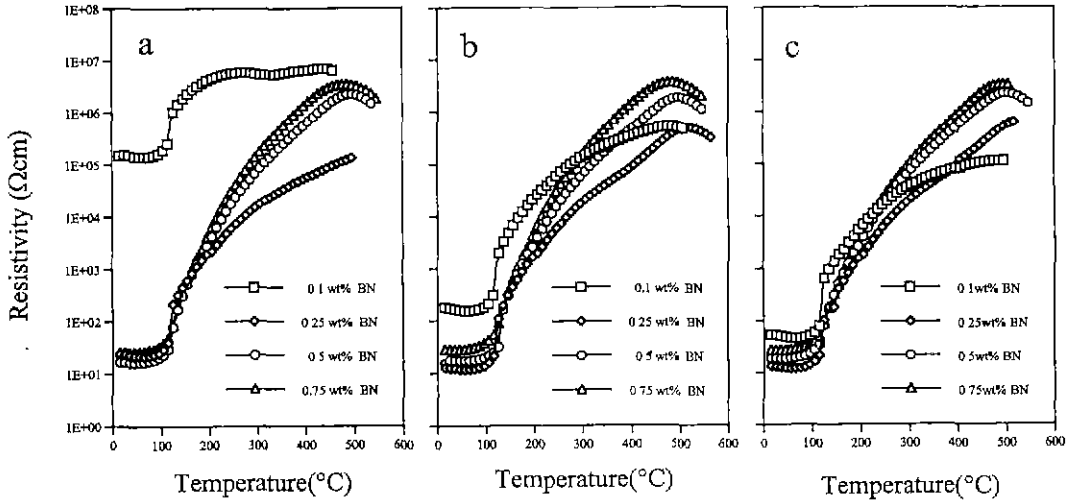


Fig. 3. Resistivity-temperature curves of 0.1 mol% Sb_2O_7 -doped BaTiO_3 ceramics sintered at different temperatures for 1 hour, as a function of BN content. (a) 1160°C, (b) 1180°C, (c) 1200°C

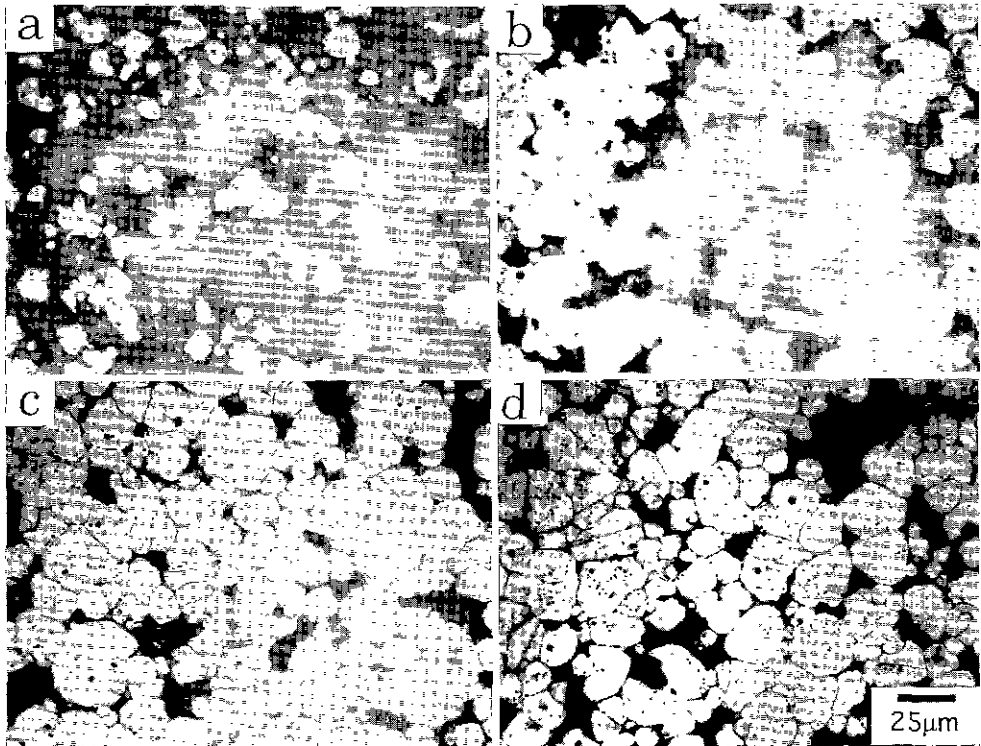


Fig. 4. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb_2O_7 -doped BaTiO_3 ceramics sintered at 1160°C for 1 hour, as a function of BN content. (a) 0.1 wt% BN, (b) 0.25 wt% BN, (c) 0.5 wt% BN, (d) 0.75 wt% BN

스 조성 즉, 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ 세라믹스 에 BN을 첨가하여 소성하게 되면 반도체화 되는 소성온도가 Fig. 1 및 Fig. 3의 비저항-온도 곡선에서 보여지는 것처럼 1140°C에서는 0.25, 0.5, 0.75 wt% 경우에 반도체화 되며 1160°C 이상에서는 BN 첨가량에 관계없이 반

도체화 되어 PTCR 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 비저항-온도 측정 결과, 반도체 BaTiO₃ 세라믹스의 소성온도는 BN 첨가에 의해 1300°C에서 1140°C로 160°C 정도 낮출 수 있었으며 이러한 결과는 액상소결에 의한 것으로 생각되어진다.

Fig. 4에 BN 첨가량을 변화시켜 1160°C에서 1시간 동안 소성한 시편의 미세구조를 나타내었다. BN이 0.1, 0.25 wt% 첨가시에서는 비정상 입성장에 의해 크게 입성장한 입자와 submicron 정도의 입자가 공존하고 있음을 알 수 있다. 그러나 BN을 0.5 wt% 이상 첨가하게 되면 submicron 정도의 입자는 존재하지 않게 됨을 알 수 있다. 그리고 BN 첨가에 의해 입계 근방에 판상형의 결정과 입계사이에 부정형의 물질인 액상이 생성됨을 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 4의 d 시편을 etching하지 않은 광학현미경 사진인 Fig. 4를 통하여 제차 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조 형태는 Fig. 6의 SEM 사진관찰을 행하여 보면 더욱 확실히 알 수 있다. SEM 사진에 의하면 광학현미경에 의한 미세구조 사진(Fig. 4의 a, b 참조)과 달리 Fig. 6의 a, b에 보여지는 것처럼 비정상 입성장한

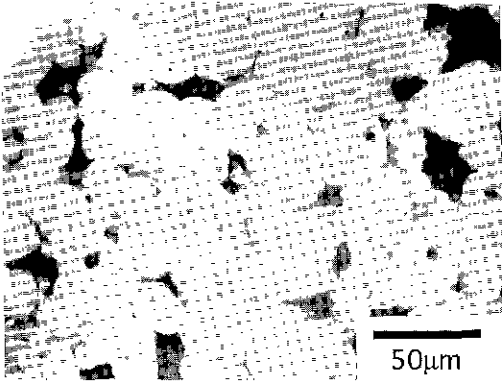


Fig. 5. Optical micrographs of polished and unetching surface of Fig. 4-(d) ceramics.

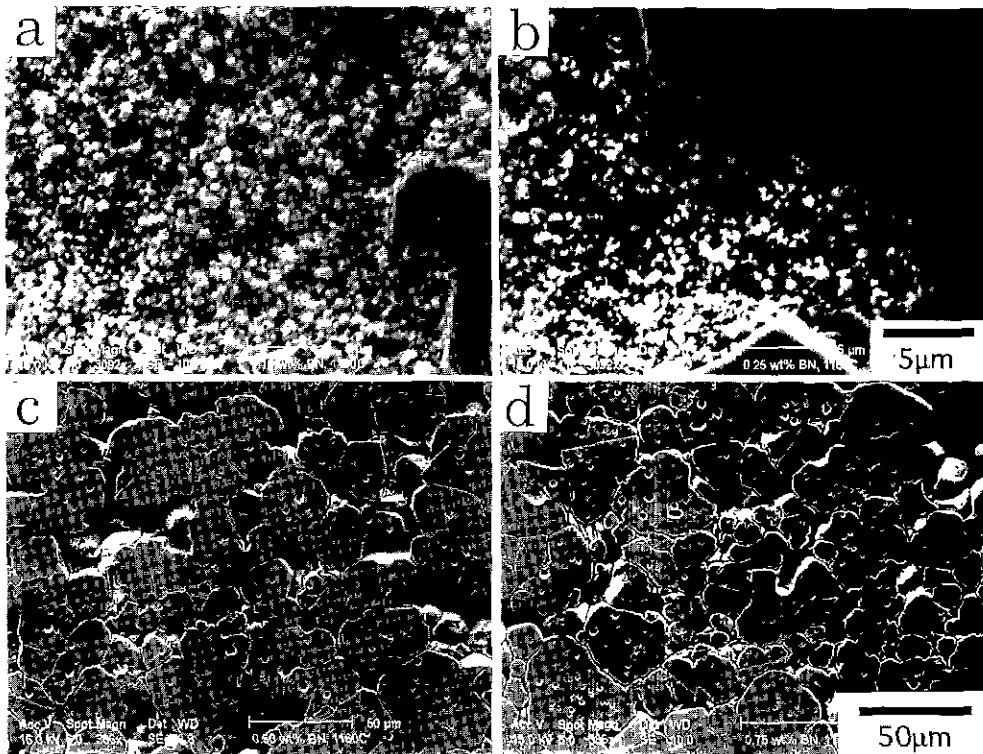


Fig. 6. Scanning electron micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1160°C for 1 hour, as a function of BN content.

(a) 0.1 wt% BN, (b) 0.25 wt% BN, (c) 0.5 wt% BN, (d) 0.75 wt% BN

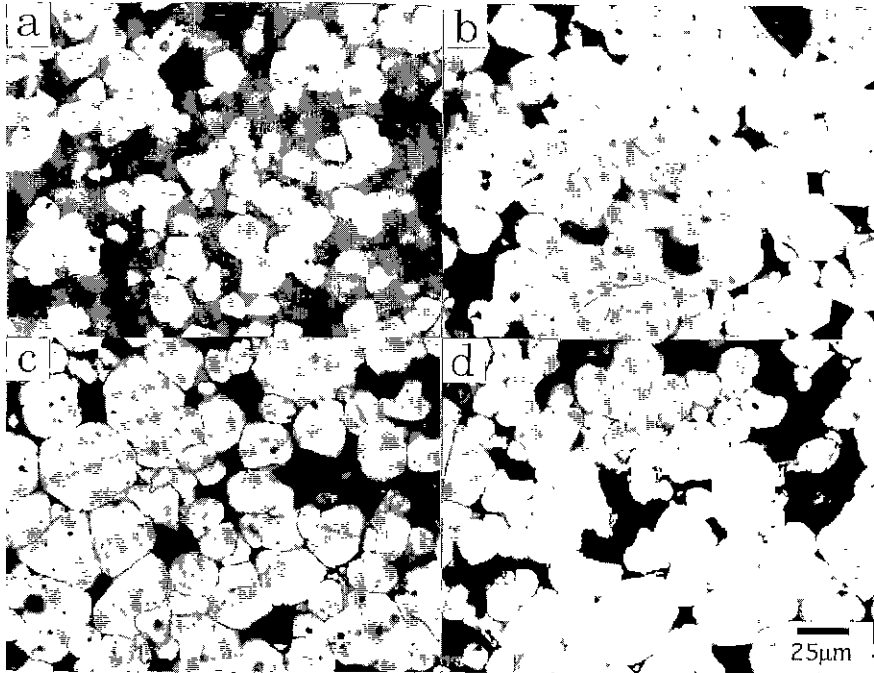


Fig. 10. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1180°C for 1 hour, as a function of BN content.
(a) 0.1 wt% BN, (b) 0.25 wt% BN, (c) 0.5 wt% BN, (d) 0.75 wt% BN

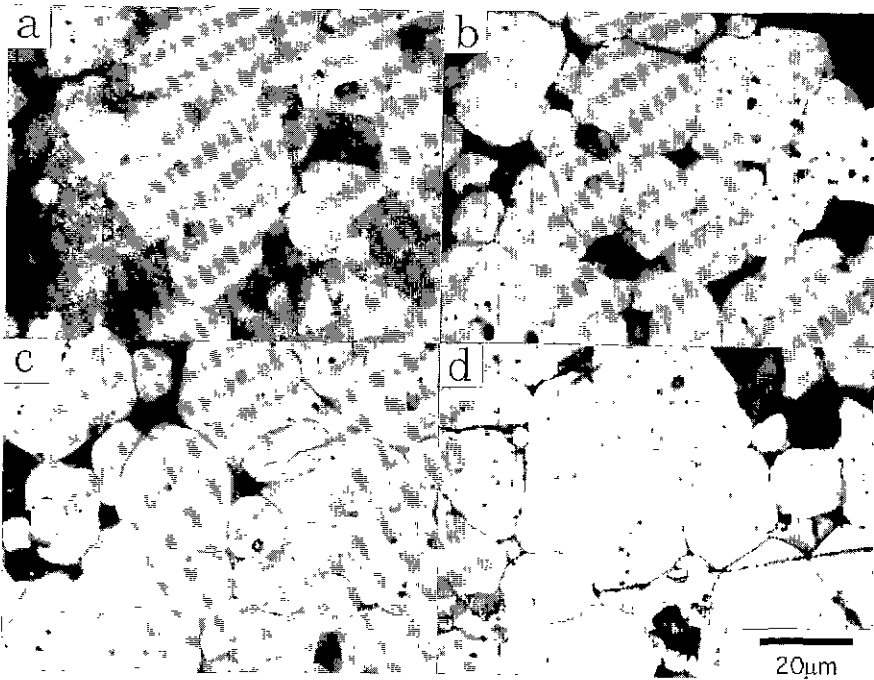


Fig. 11. Optical micrographs of polished surface of the 0.1 mol% Sb₂O₃-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1200°C for 1 hour, as a function of BN content.
(a) 0.1 wt% BN, (b) 0.25 wt% BN, (c) 0.5 wt% BN, (d) 0.75 wt% BN

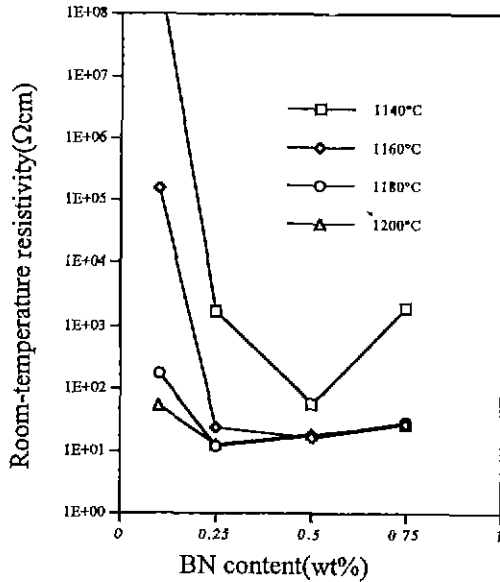


Fig. 12. Room-temperature resistivity as a function of BN content for the 0.1 mol% Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at different temperatures for 1 hour.

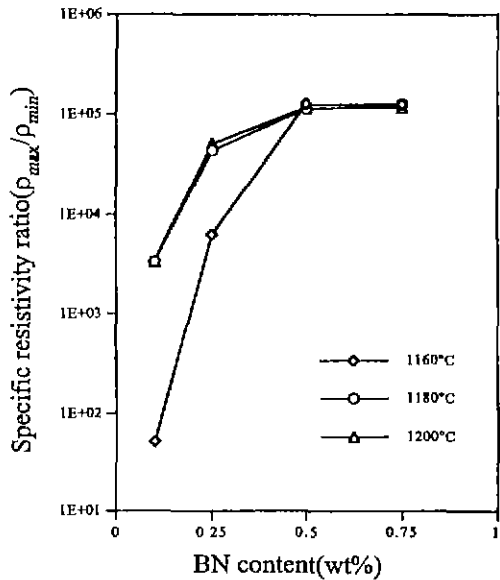


Fig. 13. Specific resistivity ratio as a function of BN content for the 0.1 mol% Sb_2O_3 -doped $BaTiO_3$ ceramics sintered at different temperatures for 1 hour.

계면층의 소멸로 설명할 수 있다. 그리고 0.25 wt% 첨가시에는 1160°C에서는 $23.2 \Omega \cdot cm$ 를 나타내다가 소성

온도가 1180°C 및 1200°C로 높아지면 $12.2 \Omega \cdot cm$ 및 $12.7 \Omega \cdot cm$ 로 거의 동일한 값을 나타내게 되는데 이러한 현상은 Fig. 2, 4, 10 및 11의 b에 보여지는 것처럼 1180°C에서 submicron 크기의 입자 소멸에 기인한 것으로 보여진다. 이러한 경향은 0.5 wt% 및 0.75 wt%를 첨가한 경우에도 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 즉, 0.5 wt%의 경우 소성온도가 1160°C에서 1200°C로 증가함에 따라 $16.3, 17, 18.4 \Omega \cdot cm$ 로 변하게 되며, 0.75 wt%의 경우에도 0.5 wt%의 경우와 마찬가지로 $26.1, 28, 27.5 \Omega \cdot cm$ 로 약간 증가하게 된다.

Fig. 13에 BN 첨가량을 변화시켜 1180°C에서 1시간 동안 소성한 시편의 비저항비를 나타내었다. 그림에 보여진 것처럼 BN 첨가량이 증가함에 비저항비는 $3.4 \times 10^2, 4.2 \times 10^4, 1.05 \times 10^5, 1.25 \times 10^5$ 으로 증가하였다. 이러한 BN 첨가량 증가에 따른 비저항비의 증가는 아직 정확하게 밝혀지지는 않았지만 BN의 산화에 기인하여 입체의 산화가 충분히 진행되어 입계층이 고저항을 형성하거나, 아니면 BN 첨가에 의해 생성되는 액상이나 판상 형태의 결정의 조성이 달라지기 때문으로도 생각할 수 있으나 정확한 근거는 아직 없는 실정이다.

4. 결 론

이상과 같은 실험 결과 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 0.1 mol% Sb_2O_3 를 첨가한 $BaTiO_3$ 세라믹스는 1300°C의 소성온도에서 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내며, 이 소성온도는 BN 첨가에 의해 1300°C에서 1140°C로 160°C 정도 낮출 수 있었다. 이때의 BN 첨가량은 0.25, 0.5, 0.75 wt%이었다. 소성온도를 1160°C로 높이면 0.1 wt% 첨가한 경우에도 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내었다.

2. 비저항비(1180°C에서 1시간 소성한 경우)는 BN 첨가량이 0.1 wt%에서 0.75 wt%로 증가함에 따라 3.3×10^2 에서 1.25×10^5 으로 증가하였다.

3. 반도체 $BaTiO_3$ 세라믹스에 나타나는 비정상 입성장은 BN 첨가량 및 소성온도에 크게 의존하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 BN 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 미세구조 차이에 따라 상온 비저항이 변하는 것으로 생각되어진다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 명지대학교 교비 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. Eastman, C.A. Elyard and D. Warren, "The Effect of Silica Addition on the Semiconducting Properties of Doped Barium Titanate," *Proc. British Ceram. Soc.*, **18**, 77-85 (1970).
2. 上岡久芳, "化學的立場からみだPTCサミスタ", *エレクトロニクセラミクス*, **10**(4), 16-22 (1972).
3. G. James, Fagam and R.W. Vasantha, Amarakoon, "Reliability and Reproducibility of Ceramic Sensor: Part II. PTC Thermistor." *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 69-76 (1993).
4. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Nagase and S. Hayakawa, "Semiconducting BaTiO₃ with Addition of Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *Ceramic Bulletin*, **47**(2), 292-297 (1968).
5. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, Y. Kasahara, T. Lhuchi, K. Nagase and S. Hayakawa, "Ceramistor: A Semiconductive BaTiO₃ Ceramics Doped Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂," *National Tech. Rep. (Matsushita Elect. ind co Ltd)*, **13**, 95-99 (1967)
6. G. Desgardin, I. Mey and B. Blum, "BaLiF-A New Sintering Agent for BaTiO₃-Based Capacitor," *Am Ceram Soc. Bull.*, **64**(4), 5654-570 (1985).
7. David A. Tolino and John B. Blum, "Effect of Ba : Ti Ratio on Densification of LiF-Fluxed BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(11), C-292-C-294, (1985).
8. 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.
9. Joon-Hyung Lee and Sang-Hee Cho, "The Role of Grain Boundary Modifier in BaTiO₃ System for PTCR Device," *Kor J. Mat. Res.*, **3**(5), 553-561 (1993).
10. Joon-Soo Kim, Yun-Hae Chung and Byung-Ha Lee, "Effect of Si₃N₄ Addition on the Microstructure and the PTCR Characteristics in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor Ceram Soc.*, **31**(10), 1089-1098 (1994).
11. Joon-Soo Kim, Byung-Ha Lee and Kyung-Hee Lee, "Effect of Sb₂O₃ Addition on the Microstructure and the PTCR Characteristic in BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31**(2), 185-193 (1994).
12. Joon-Soo Kim, Hong-Soo Kim, Nam-Seuk Baik and Byung-Ha Lee, "Effect of MnO₂ Addition on the Microstructure and the PTCR Characteristics in Semiconducting BaTiO₃ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, in Pressing.