

## 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 Sol-gel법에 의한 SiO<sub>2</sub> 첨가 및 냉각속도 효과

권오성 · 정용선\* · 윤영호\*\* · 이병하

명지대학교 공과대학 무기재료공학과

\*한양대학교 세라믹소재연구소

\*\*삼화콘덴서 공업(주)

(1994년 12월 23일 접수)

### The Effects of SiO<sub>2</sub> Addition and Cooling Rate Change by Sol-gel Processing in Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Ceramics

Oh-Seong Kweon, Yong-Sun Chung\*, Young-Ho Yun\*\* and Byung-Ha Lee

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Myong Ji Univ.

\*Ceramic Materials Research Inst., Hanyang Univ.

\*\*Sam Hwa Capacitor Co., Ltd.

(Received December 23, 1994)

#### 요 약

일반적으로 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 제조하기 위한 고상반응법은 균질혼합이 어렵고 불순물 혼입등의 문제로 PTCR 특성에 영향을 미치며 1350°C 이상의 높은 소성온도를 필요로 하기 때문에 본 연구는 상기의 문제점을 제거시키기 위해 sol-gel coating법을 사용하여 재현성 있고 양산성 있는 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스 제조공정을 연구하였다. sol-gel법에 의해 SiO<sub>2</sub>를 Tetraethyl orthosilicate(TEOS)로 첨가한 본 연구의 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 경우는 1240°C의 낮은 온도에서도 반도체화 되었으며 1250~1300°C까지 일정한 상온 비저항 값과 최대 비저항 값을 가지므로 1250°C의 낮은 소성온도에서도 치밀한 조직을 용이하게 얻어 고온에서와 상응하는 최대저항치를 얻을 수 있었다. 또한 냉각속도가 느려질수록 SiO<sub>2</sub>의 양에 관계없이 비저항비와 최소저항으로부터 최대저항으로의 기울기가 증가하였다.

#### ABSTRACT

Generally, it requires high sintering temperatures more than 1350°C to make semiconductive BaTiO<sub>3</sub> ceramics. Also it is very difficult to achieve a homogeneous mixing in solid-state reaction method. Therefore, the liquid phase distributed to non-uniform dilute the characteristics of PTCR. In order to improve the uniformity, this study is used the sol-gel coating method. Using this method, we studied the new manufacturing process that had a high reproducibility and mass production capability. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) was used as a source of Si. The semiconductive BaTiO<sub>3</sub> ceramics, which was produced by sol-gel method for the SiO<sub>2</sub> addition and sintered between 1240°C and 1300°C, showed almost same resistivity at room temperature among 1250°C and 1300°C. As the results, We could be sintered the semiconducting BaTiO<sub>3</sub> ceramics at lower temperature, even at 1250°C, maintaining the same specific resistivity ratio ( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) at 1300°C. The specific resistivity both below and above the Curie temperature were increased by slow cooling, and the steepness of the plots in the reasion of transition from low to high resistance increased as the cooling rate decreased.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>, PTCR, Sol-gel coating method, Tetraethyl orthosilicate(TEOS), Thermistor

#### 1. 서 론

현재 Ferrite, Varistor와 함께 3대 전자 세라믹스 부품의 하나로써 광범위하게 사용되어지는 PTCR(Positive

Temperature Coefficient of Resistivity) Thermistor는 최근 전자공업의 비약적인 발달과 함께 그 용도도 날로 증가하고 있다. 또한 전기적으로도 특수한 기능을 부여하는 전자 세라믹스 부품의 중요성이 높아짐에 따라 이에

대한 재료 개발과 함께 학술적인 연구도 매우 활발히 진행되고 있다.

그러나, 이러한 PTCR 소자인 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 제조하기 위해서는 보통 1350°C 이상의 높은 소성 온도를 필요로 하며, 또한 널리 사용되어지는 고상반응법은 첨가제가 고상이고 소량이어서 혼합시 균질혼합이 어렵다. 따라서 소결중 불균일한 액상분포등의 문제가 수반되어 재현성이 없으며 제조상의 불순물 혼입등의 문제로 PTCR 특성에 영향을 미치기 때문에 소량의 첨가물을 균질하게 분포하여 제품의 재현성을 높이고 소성온도를 낮추어 제조 단가 절감을 위한 연구가 크게 중요시되고 있는 실정이다. 이에 따라 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결을 촉진시키기 위해서 액상소결이 일반적으로 이용되어지고 있다<sup>1-6)</sup>. 다시 말해서 소성과정중에서 액상이 형성되면 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스를 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스로 만들기 위해 첨가되는 반도체화 첨가제 확산을 촉진시킬 뿐만 아니라 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에서 일반적으로 나타나는 비정상 입성장을 제어하여 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 특성을 안정화시켜 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 재현성 및 양산성을 크게 향상시킴과 동시에 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결온도를 저하하는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>.

따라서 본 연구는 상기의 문제점을 제거시키기 위해 소성온도를 낮출 수 있으며 생성되는 액상의 양을 0.3 mol% 이하로 최소화할 수 있고 첨가제가 입자의 형태가 아닌 액상의 형태이므로 0.5 at% 미만의 첨가제를 균질하게 분포할 수 있는 sol-gel coating법을 사용하여 재현성 있고 양산성 있는 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 새로운 제조 공정을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편제조

본 실험에서는 BaTiO<sub>3</sub>(Fuji Titanium Co.)에 반도체화 첨가제로서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemical Co.)를 0.1 mol%, 소결조제로서 SiO<sub>2</sub>를 액상첨가제인 Tetraethyl orthosilicate(TEOS, Aldrich Chemical Co.)를 사용하여 각각 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1 wt% 첨가한 혼합물을 소결하여 만든 것으로 조성표를 Table 1에 나타내었다.

일차적으로 BaTiO<sub>3</sub>에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1 mol%를 첨가하여 불림에 넣고, Ethanol을 가해 잘 혼합한 후 건조하였다. 그리고 Si원으로서의 0.1~1 wt%의 용량을 변화시킨 TEOS를 Ethanol로써 각각 희석시킴으로서 물에 불용성인 TEOS를 물과 더불어 균일한 반응을 할 수 있는

Table 1. Composition of Material

Sample No.	Composition (wt%)		
	BaTiO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
0S	99.8751	0.1249	0.00
1S	99.8751	0.1249	0.10
2S	99.8751	0.1249	0.25
3S	99.8751	0.1249	0.50
4S	99.8751	0.1249	0.75
5S	99.8751	0.1249	1.00

상태로 만들고, 이와 같이 희석된 상태의 TEOS를 합성장치에 넣어 30분간 60°C에서 교반시킨 후, 증류수와 HCl을 소정량 적하시켜 교반하면 가수분해와 탈수축합 반응에 의하여 점도가 높아진다. 이때 일차적으로 혼합-건조한 BaTiO<sub>3</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼합된 분말을 첨가하여 계속적으로 교반하면 혼합 gel을 얻게 된다. 이렇게 얻은 혼합 gel을 건조한 후 1.5 wt%의 PVA를 첨가하여 100 mesh의 체로 조립화한 후 650 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 직경이 10 mm, 두께가 2 mm인 원판형 시편을 제조하였다. 이 성형된 시편을 지르코니아 setter에 놓고 1240, 1250, 1260, 1280, 1300°C에서 각각 1시간 동안 대기 중에서 소결하였다.

### 2.2. 특성평가

소결된 시편의 전극처리에는 시편의 양쪽 표면에 ohmic contact을 형성시키는 Ag-In-Ga계의 ohmic paste(Demetron 61900781)와 cover paste(Demetron 619002 34)를 각각 silk screen printing하여 건조시키고 560°C에서 열처리한 후 상온에서부터 5°C 씩 승온시키면서 소결체에 대한 비저항 온도특성을 측정하였다. 그리고 이 data로부터 온도-비저항 곡선, 상온 비저항(25°C에서의 비저항) 및 비저항비(최대 비저항/최소 비저항)를 산출하였다.

소결체의 미세구조와 온도-비저항 특성과의 관계를 알기 위해 주사전자현미경(SEM, ISI ABT SX-30E), 광학현미경 및 EDS를 사용하여 각 시편의 미세구조를 관찰하였으며, 또한 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 SiO<sub>2</sub> 첨가량 및 소성온도 변화에 따른 생성상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석(XRD, Shimadzu XD-D 1)을 행하였다.

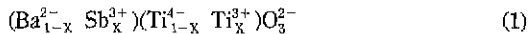
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. SiO<sub>2</sub> 첨가효과

Temp. \ SiO <sub>2</sub> wt%	0	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
1240°C						
1250°C						
1260°C						
1280°C						
1300°C						

Fig. 1. Color of the sintered specimens of (Sb-doped BaTiO<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> (0~1 wt%)) ceramics at different sintering temperature.

Fig. 1은 소성온도 및 SiO<sub>2</sub> 첨가량 변화에 따른 소성 시편 색상과 반도체화 관계를 나타내었다. 소성시간은 1시간, 승온속도는 300°C/hr, 냉각속도는 450°C/hr로 일정하게 하고 소성온도를 1240, 1250, 1260, 1280, 1300 °C로 변화하여 얻어진 소결체중 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편은 1240~1260°C까지는 전부 황백색을 나타내어 반도체화가 일어나지 않았으나, 1280°C에서부터 부분적으로 소성색상이 흑청색으로 변하여 부분적 반도체화가 일어나기 시작하고, 1300°C에서 완전히 반도체화되어 소성색상이 흑청색으로 변하였다. 그러나 BaTiO<sub>3</sub>에 SiO<sub>2</sub>가 0.1~0.5 wt% 첨가된 시편의 경우는 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우와 달리 1240°C의 낮은 온도에서부터 1300°C까지 모두 반도체화 되어 소성 색상이 흑청색으로 변하였다. 그러나 SiO<sub>2</sub>가 0.75 wt% 첨가된 시편의 경우는 1250°C부터 반도체화가 되기 시작하였으며, 1 wt% 첨가된 시편의 경우는 SiO<sub>2</sub> 첨가하지 않은 시편처럼 1280°C 이상에서 부분적으로 반도체화 되기 시작하였다. Eberspach<sup>9</sup>, Schmelz<sup>10,11</sup>는 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 적은 범위 내에서 (1)식과 같이 Sb<sup>3+</sup> 이온이 Ba<sup>2+</sup> 이온 자리에 치환되고 전하보상을 위하여 Ti<sup>4+</sup> 이온이 Ti<sup>3+</sup> 이온으로 변하게 된다.



따라서 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.1 mol% 첨가하면 (1)식과 같이 Sb<sup>3+</sup> 이온 첨가에 의해 Ti<sup>4+</sup> 이온이 Ti<sup>3+</sup> 이온으로 변하게 되어 전도 전자를 생성하기 때문에 반도체화 될 뿐만 아니라 소성색상도 흑청색으로 변하게 된다. 또한 소결을 촉진시키기 위해선 고상의 SiO<sub>2</sub> 분말로 첨가하는 것보다 Sol-gel법으로 SiO<sub>2</sub>를 첨가하게 되면 비표면적이 매우

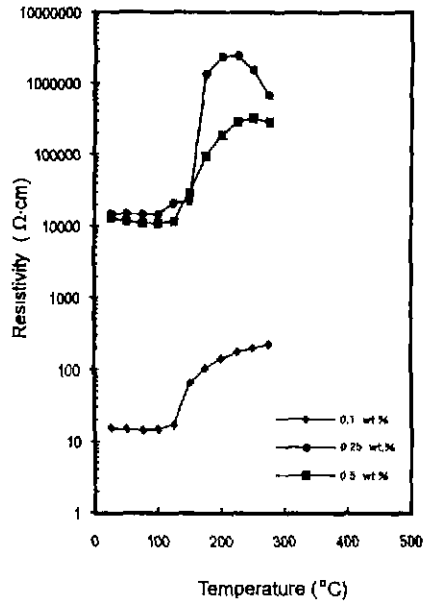


Fig. 2. Resistivity-temperature curve of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 1240°C for 1 hour as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%).

커져 소량의 SiO<sub>2</sub>를 첨가해도 homogeneous하게 첨가제가 분포할 수 있다. 따라서 sol-gel법으로 첨가된 SiO<sub>2</sub>는 반도체화 첨가제의 촉진, 다시 말해서 입계편석(grain boundary segregation)에 영향을 미치므로 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우에 비해 낮은 온도에서도 반도체화 되는 것을 볼 수 있다.

Fig. 2는 1240°C에서 소결한 시편의 비저항-온도 곡선으로 SiO<sub>2</sub>가 0.1~0.5 wt% 첨가된 시편의 경우는 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우와는 달리 낮은 소성온도에서도 PTCR 특성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 미세구조의 조직 변화를 고려하는 것에 의해 잘 이해될 수 있을 것이다. 즉, Fig. 3은 1240°C에서 1시간 소성하여 SiO<sub>2</sub> 첨가에 따라 절연체 및 PTCR 특성을 나타낸 시편의 미세구조 사진이다. 절연체의 특성을 나타낸 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편의 경우에는 Fig. 3의 ①와 같이 submicron 정도의 작은 입자들로 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. 이와 같이 소결이 완전히 이루어지지 않고, grain size가 적은 경우에는 단위부피당 입자 계면의 면적이 증가함으로 입자 계면 장벽층이 증가하게 되고 입자 계면 근처에서 전위장벽을 형성시키는 입자 계면 장벽층이 증착되며 또한 작은 입자에서는 입자 계면 장벽층을 상쇄시키는 전계 구조가 생기지 않기 때문에 매우 큰 저항을 나타내어 절연체로 되게 된다<sup>12</sup>.

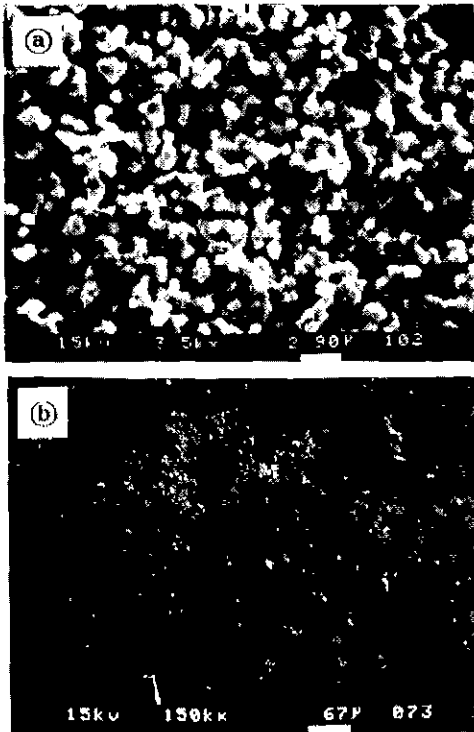


Fig. 3. SEM photographs of surface with SiO<sub>2</sub> content variations of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1240°C for 1 hour.  
 (a) 0 wt% SiO<sub>2</sub>, (b) 0.1 wt% SiO<sub>2</sub>

그러나, 반도체 특성을 나타낸 Fig. 3의 (b)는 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 시편의 경우와는 달리 액상이 생성되어 반도체화 첨가제의 확산을 수반하면서 소결을 촉진하여 PTCR 특성을 나타내게 된다. 또한 1250°C에서 소성하게 되면 Fig. 4에서 보여지는 것처럼 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 시편은 모두 반도체화되어 PTCR 특성을 나타내었다. 따라서 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스가 반도체성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스로 변하는 소성온도, 다시 말해서 PTCR 특성을 나타내는 소성온도는 sol-gel법에 의한 SiO<sub>2</sub> 첨가한 경우 1300°C에서 1240°C로 60°C 정도 낮출 수 있었다. 이는 앞서 말한 바와 같이 생성된 액상이 반도체화 첨가제의 확산을 촉진하여 반도체 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 특성 증진 및 소성온도를 저하시킨다는<sup>3,4,7)</sup> 연구 결과와 잘 일치되는 결과이다.

따라서 이러한 액상생성의 유무를 위해 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따른 DTA, SEM, XRD, EDS 분석결과를 Fig. 5~8에 각각 나타내었다.

Fig. 5는 승온과정 800°C 이상, 냉각과정 1000°C까지의 시차열 분석곡선을 나타낸 것으로 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은

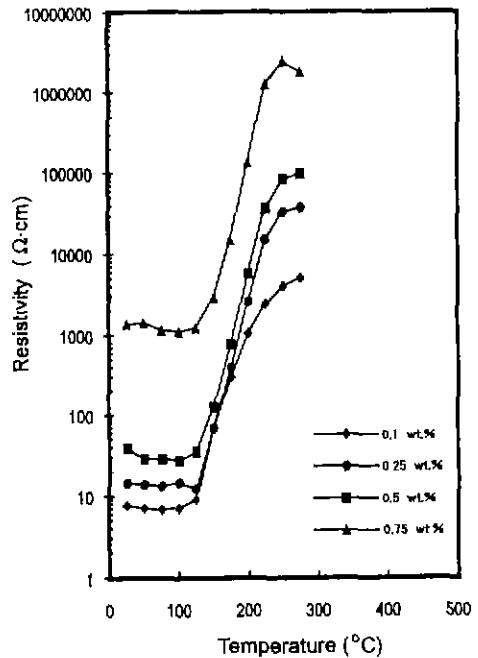


Fig. 4. Resistivity-temperature curve of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 1250°C for 1 hour as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%).

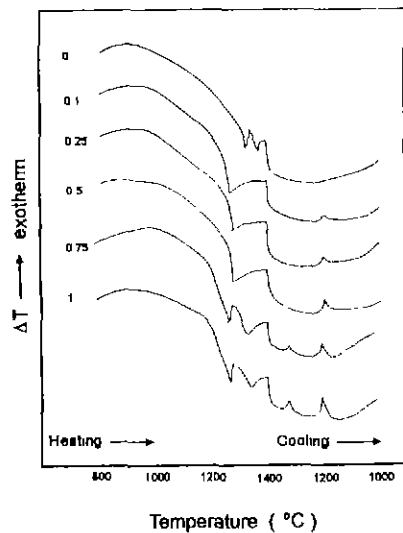


Fig. 5. Thermal analysis (DTA) curves for 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%).

경우에는 승온시 1320°C와 1380°C 부근에서 흡열 peak가 관찰되어졌다. 이는 BaTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계의 BaTiO<sub>3</sub> 측에서 포

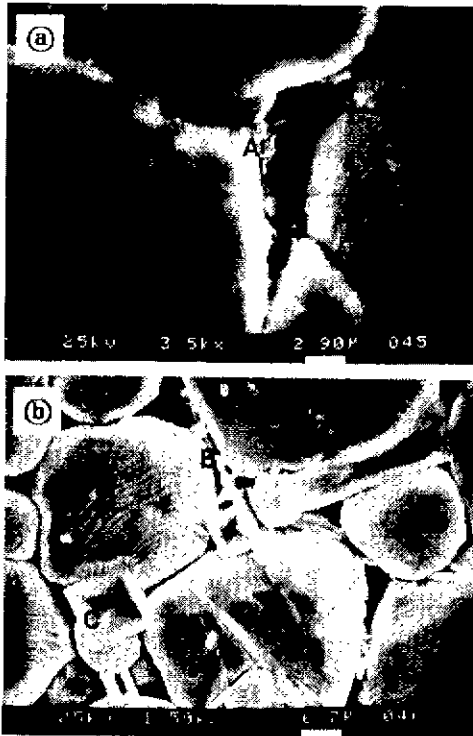


Fig. 6. SEM photographs of surface with SiO<sub>2</sub> content variations of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1300°C for 1 hour. ① 0.1 wt% SiO<sub>2</sub>, ② 0.75 wt% SiO<sub>2</sub>. A: glassy phase, B: needle-like phase, C: plate-like phase

정반응(1322°C)에 의한 BaTiO<sub>3</sub>O<sub>7</sub>의 형성 및 이것과 BaTiO<sub>3</sub> 사이의 공정반응(1317°C)<sup>13</sup>, 혹은 BaTiO<sub>3</sub>와 Ba<sub>6</sub>Ti<sub>17</sub>O<sub>40</sub> 사이의 공정반응(1312°C)<sup>14</sup>이 보고되어져 있으며 이것들의 반응에 대응하는 것이라고 생각되어진다.

그러나, SiO<sub>2</sub>가 첨가된 경우는 SiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 경우와는 달리 승온과정중 1250°C 부근의 흡열 peak와 냉각과정중 1200°C 부근에서 발열 peak가 관찰되어졌다. 이는 BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서는 1260°C에서 BaTiO<sub>3</sub>와 BaTiSiO<sub>5</sub> 사이의 공정반응이 보고되어져 있고<sup>15</sup>. 이 공정에 의한 액상이 입성장과 반도체화에 중요한 역할을 한다고 일컬어지고 있다<sup>37</sup>. 따라서, 승온시 1250°C 부근의 흡열 반응은 이 공정반응에 상당하는 것으로 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 액상화된데 따른 것이며, 또한 SiO<sub>2</sub>가 비표면적이 매우 큰 gel의 상태로 첨가되어지기 때문에 다소 낮은 온도에서 반응하는 것이라 생각되어진다. 냉각시 1200°C 부근의 발열 peak는 이렇게 승온시 생성된 액상이 냉각

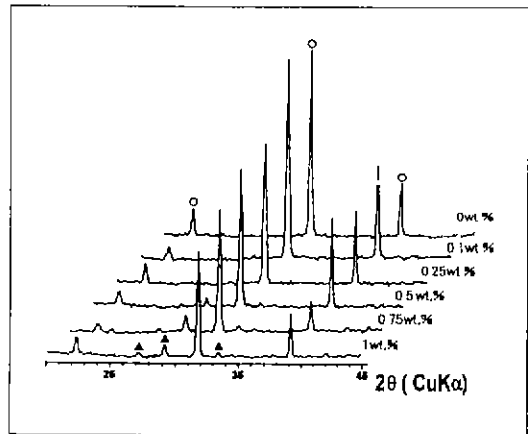


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1250°C for 1 hour as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%). (○ BaTiO<sub>3</sub>, ▲ BaTiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

과정중에 결정화된 것으로 추측할 수 있다.

또한, 이러한 2차상의 생성은 미세구조의 관찰로서 잘 살펴볼 수 있다. Fig. 6에서 보여지듯이 입계근방에 무정형태의 물질(liquid phase)이 입자사이를 채우고 있거나, 입계근방에 침상정 및 각판상의 물질이 일부 관찰되어지기도 한다. 위의 SEM에서 관찰되어지는 액상은 소성과정에 있어서 반도체의 확산 및 소결을 촉진하고 입성장을 제어하나, Si 양이 많은 영역에서는 충분한 양의 액상이 발생하므로 동시에 냉각중 전기저항이 높은 물질인 fresnoite가 입자 사이에 2차상으로 많이 형성되기 때문에 상온비저항이 높게 하는 원인이 되기도 한다.

Fig. 7은 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 따라 X-선 회절 분석한 결과로, SiO<sub>2</sub>가 첨가된 시편의 경우 첨가량에 관계없이 모두 이차상인 BaTiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>을 XRD 상으로 확인할 수 있었다 이것은 BaTiO<sub>3</sub> perovskite 상의 입체에 존재하던 액상이 냉각과정중에 결정화되어 나타난 것으로 추측할 수 있으며, 이는 Robbins<sup>16</sup>, Koppen<sup>17</sup> 등이 BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계에서 있어서 생성되는 BaTiSiO<sub>5</sub>는 BaTiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(fresnoite)과 동일한 상인 것으로 지적하였고, Yamamoto<sup>18</sup> 등은 소결체의 EPMA 분석결과 제2상의 성분비는 BaTiSiO<sub>5</sub>보다 BaTiSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 가까운 성분비를 얻었다고 발표한 사실과 잘 일치함을 알 수 있다.

또한 앞의 XRD 분석과 연관시켜 고찰해 보면 이차상의 존재가 입내에 위치하는지 또는 입계에 위치하는지를 확인하기 위하여 1300°C에서 소결한 0.25 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 시편을 line scanning하여 EDS 분석한

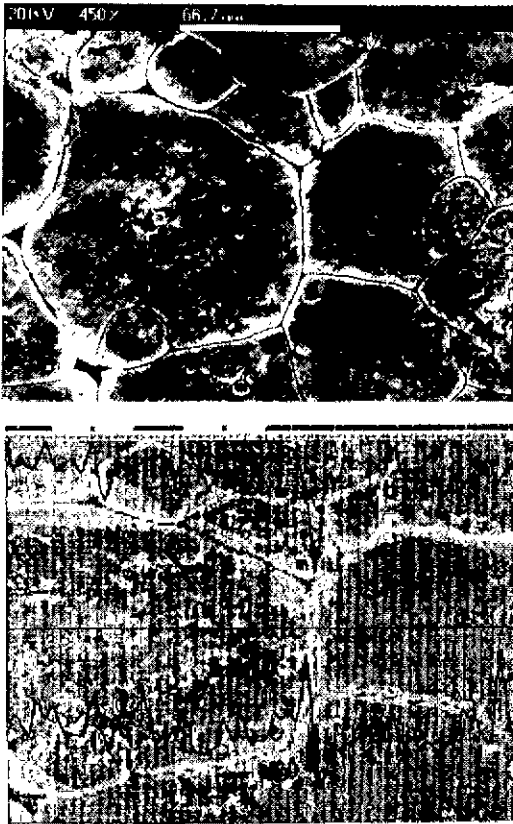


Fig. 8. SEM photographs and EDS analysis of the 0.1 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics processed by sol-gel coating (0.25 wt%  $SiO_2$  addition).

결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8과 같이 EDS 분석결과 입내에서 입계로 갈수록 Ba의 농도가 급격히 작아지며, 그에 반해 Si의 농도는 입계에서 급격히 증가함에 따라 Si가 포함된 이차상이 입계에 위치하는 것으로 추정할 수 있다.

$SiO_2$ 의 첨가량 및 소성온도를 변화시켜 소성한 시편의 온도-비저항 곡선으로부터  $SiO_2$ 의 첨가량에 관계없이 모두 PTCR 특성을 나타낸  $1300^\circ C$ 에서 1시간 소성한 시편의 상온 비저항 값을 Fig. 9에,  $1250^\circ C$ 와  $1300^\circ C$ 에서 각각 1시간 소성한 시편의 비저항비( $\rho_{min}/\rho_{max}$ )를 Fig. 11에 각각 나타내었다.

Fig. 9에서 보여지듯이 상온 비저항값은  $SiO_2$ 가 첨가됨에 따라서 전반적으로 낮아지며  $SiO_2$ 의 양이 0.1인 경우가 가장 낮고  $SiO_2$ 가 0.75 wt% 이상 첨가되게 되면 다시 급격히 증가하는 경향을 보이고 있다. 액상은 소성과정에 있어서 입성장을 돕는 것과 함께, 반도체의

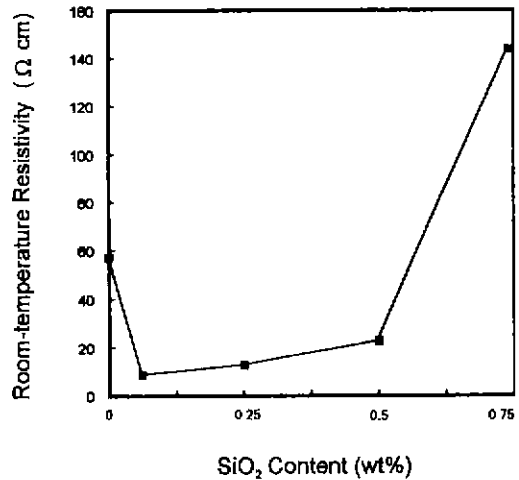


Fig. 9. Room-temperature Resistivity of the 0.1 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics at  $1300^\circ C$  for 1 hour as a function of  $SiO_2$  content (wt%).

확산을 촉진한다<sup>37)</sup>. Fig. 9에서  $SiO_2$ 가 0.1 wt% 첨가한 경우에 액상이  $BaTiO_3$ 의 모든 입자를 뒤덮고, 반도체화제의 확산을 동반하면서 결정립을 성장시키기 때문에 낮은 상온 비저항값을 나타내었으며, 이 양보다 Si 양이 많은 영역에서는 충분한 양의 액상이 발생하므로 동시에 전기저항이 높은 물질인 fresnoite가 입자 사이에 많이 형성되기 때문에 상온비저항이 높게 측정된다고 생각한다. 이는 또한 Fig. 10의 미세구조에서도 보여지듯이  $SiO_2$ 를 첨가하지 않은 경우에는 submicron의 입자들과 부분적으로 불균일한 입성장이 일어나 상온 비저항이  $SiO_2$ 를 첨가한 경우에 비해 상대적으로 높은 상온저항치를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 그러나  $SiO_2$  첨가시에도 첨가량에 따라 생성되는 액상량의 차이에 의해 서로 다른 미세조직 형태를 나타내게 되며, 이와 같은 미세조직 차이에 기인하여 상온 비저항도 변하는 것으로 생각된다. 즉,  $SiO_2$ 가 0.1 wt% 첨가된 시편의 경우(Fig. 10 ㉔), Fig. 10의 ㉔의 경우와 같이 submicron 정도 크기의 입자들이 존재하지 않아 비정상 입성장이 완료되었으며, 또한 그 분포도 균질하게 분포되어 낮은 상온 비저항 값을 가졌으나,  $SiO_2$ 가 1 wt% 첨가된 시편의 경우는(Fig. 10 ㉓) ㉔와 ㉔의 경우와 같이 비정상 입성장이 일어나지 않고, 다만 소성온도 증가에 따른 입성장 구동력의 증가에 기인하여 결정립의 크기가 약간 증가하는 경향만을 나타내어 높은 상온 저항을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한 비저항비는 Fig. 11에 나타난 것처럼  $SiO_2$ 의 첨가량이 증가함에 따라서 증가하는 경향을 나타내고 있다.

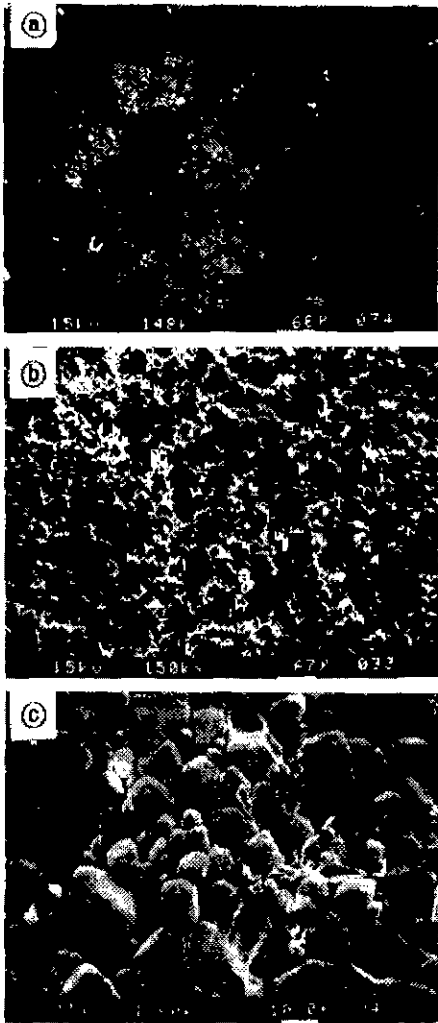


Fig. 10. SEM photographs of surface with SiO<sub>2</sub> content variations of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics sintered at 1300°C for 1 hour. (a) 0 wt% SiO<sub>2</sub>, (b) 0.1 wt% SiO<sub>2</sub>, (c) 1.0 wt% SiO<sub>2</sub>

Fig. 12는 SiO<sub>2</sub>를 0.25 wt% 첨가한 시편을 1240°C부터 1300°C까지 소성온도 변화에 따른 온도-비저항값을 나타낸 것으로 소성온도가 1250°C에서는 1240°C에 비해 상대적으로 낮은 상온비저항값과 높은 비저항비를 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 PTCR 특성이 온도변화에 상관없이 거의 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다.

따라서 소성온도 변화에 따른 상온 비저항을 조사하기 위하여 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않은 경우와 SiO<sub>2</sub> 첨가량을 변

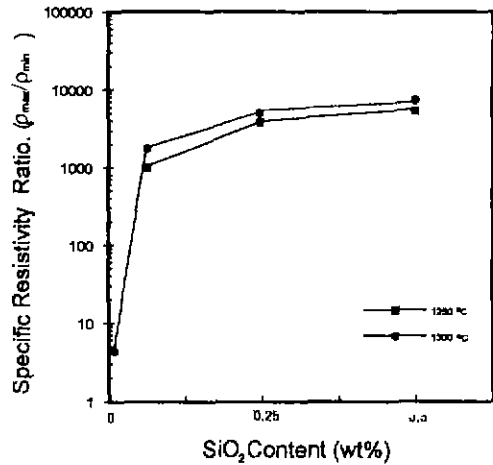


Fig. 11. Specific resistivity ratio ( $\rho_{max}/\rho_{min}$ ) of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at 1250°C for 1 hour as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%).

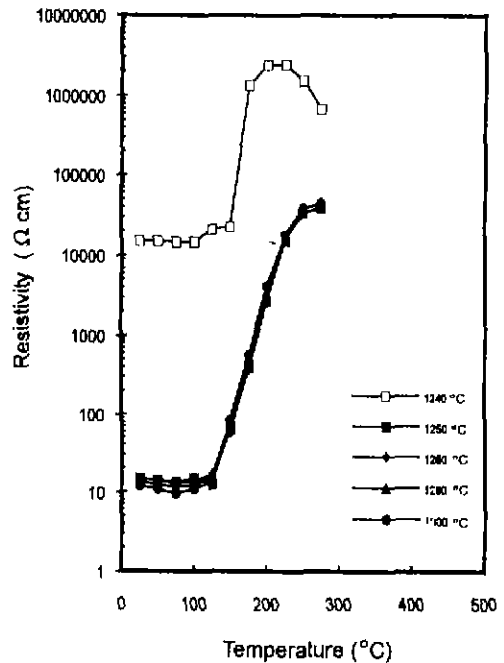


Fig. 12. Resistivity-temperature curve of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at different sintering temperature for 1 hour. (0.25 wt% SiO<sub>2</sub> addition)

화시켜 1240°C의 낮은 소성온도에서도 반도체화 특성을 나타낸 0.1, 0.25, 0.5 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 시편을 선택하여 소성온도 변화에 따른 상온 비저항을 Fig. 13에

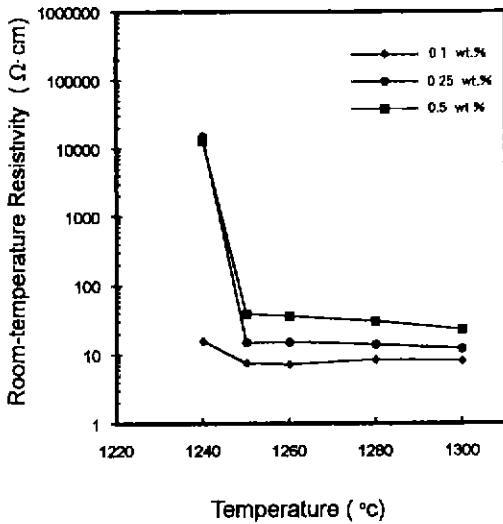


Fig. 13. Room-temperature Resistivity of the 0.1 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics at different sintering temperature as a function of  $SiO_2$  content (wt%).

나타내었다. 이러한 상온 비저항의 변화는 미세구조 조직변화에 기인한 것으로 0.25 wt%  $SiO_2$ 를 첨가한 시편의 미세구조를 Fig. 14에 나타내었다. 상온 비저항은 비정상 입자성장에 기인한 입자의 크기와 수의 증가에 따라 감소되어지는데 Fig. 14에서 보여지듯이 1240°C를 지나 1250°C에 도달하게 되면 최종적인 입경으로 되어 소성 온도를 1250°C 이상으로 높여서 소성한다 할지라도 입경은 거의 변하지 않고 1250°C와 거의 비슷한 입경을 나타내게 되어 상온 비저항은 거의 변하지 않는 것으로 생각되어진다<sup>19)</sup>.

### 3.2. 냉각속도의 영향

Fig. 15은  $SiO_2$ 의 첨가량 및 소성온도를 변화시켜 소성한 시편의 온도-비저항 곡선으로부터 상온저항이 가장 낮은 0.1 wt%의  $SiO_2$ 가 첨가된 시편을 1250°C에서 1시간동안 소성한 후 냉각속도 변화에 따른 온도-비저항 곡선을 나타낸 것이다. 냉각속도를 600°C/hr부터 25°C/hr까지 변화시킬 경우 냉각속도가 느려질수록 상온저항, 최대저항 및 비저항비는 증가하며, 최대저항을 나타내는 온도는 저하하고 최소저항으로부터 최대저항으로 증가하는 기울기는 커진다.

Fig. 16는  $SiO_2$  첨가량 및 냉각속도 변화에 따른 온도-비저항 곡선으로부터 상온비저항은 별 차이가 없으면서 비저항비만 증가한 냉각속도 600°C/hr와 50°C/hr에서

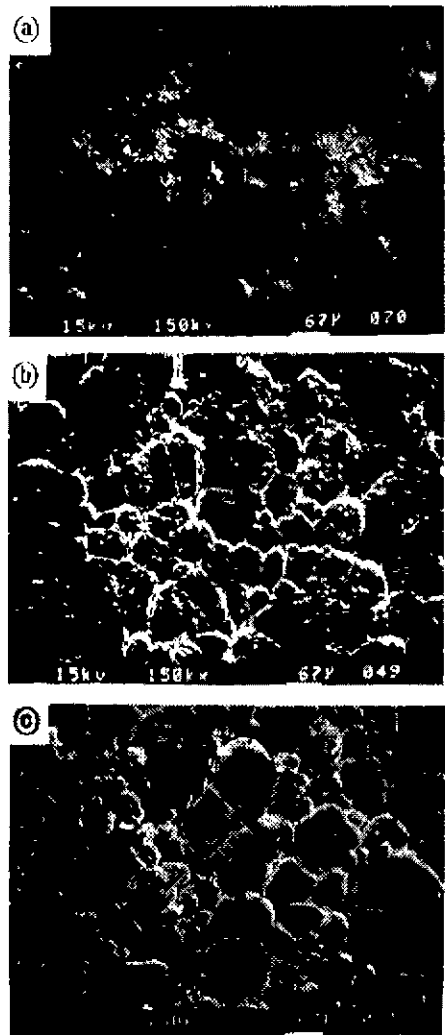


Fig. 14. SEM photographs of surface with 0.1 mol%  $Sb_2O_3$ -doped  $BaTiO_3$  ceramics sintered at different sintering temperature for 1 hour. (0.25 wt%  $SiO_2$  addition)  
 (a) 1240°C, (b) 1250°C, (c) 1300°C

$SiO_2$  첨가량의 변화에 따른 비저항-온도 곡선을 나타낸 경우로  $SiO_2$  첨가량에 관계없이 냉각속도가 느려질수록 비저항비는 증가하며 최소저항으로부터 최대저항으로 증가하는 기울기는 커진다. 또한  $SiO_2$  첨가량이 증가할수록 상온비저항은 증가한다.

이러한 결과는 냉각속도의 증가에 관계없이 비슷한 결정립 크기를 갖고 있기 때문에 냉각속도에 따른 PTCR 효과의 증가는 grain size 효과라고는 보기 어렵고, 단지 Ba 빈자리 보상에 의한 장벽층을 그 원인으로 볼 수



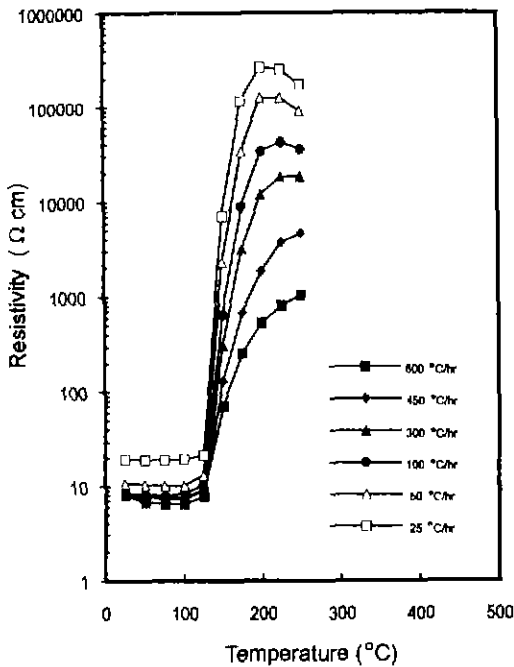


Fig. 15. Resistivity-temperature curve of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at different cooling rates. (0.1 wt% SiO<sub>2</sub> addition)

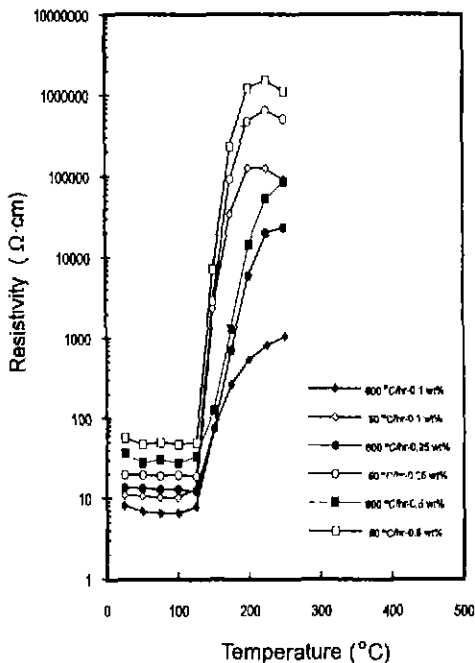


Fig. 16. Resistivity-temperature curve of the 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped BaTiO<sub>3</sub> ceramics at different cooling rates as a function of SiO<sub>2</sub> content (wt%).

있다. 즉, 입계에 형성되는 빈자리 보상층이 PTCR 현상을 일으키는 surface state 상태로 작용하고 있음을 의미한다<sup>21)</sup>.

즉, Daniel 등<sup>21)</sup>은 냉각속도가 느려질 수록 고온에서의 유지시간이 증가하여 빈자리 보상층이 두꺼워지고, boundary의 영역이 넓어지므로 상온저항은 증가하며, 최대 저항값은 grain 내부와 boundary의 접합관계에 의하여 결정되는 최대 접합전위에 의하여 결정되는데 결국 빈자리 보상층이 성장하여 최대 접합전위가 증가할 경우 비저항비는 증가한다. 또한 dopant에 대한 Ba 빈자리 보상이 많이 일어날수록 기울기는 증가한다고 보고하였다. 따라서 Fig. 15과 16에서 냉각속도가 느려짐에 따라서 상온 비저항과 비저항비가 증가하고, 최소저항으로 부터 최대저항으로의 기울기가 증가한 것은 이러한 boundary에서의 빈자리 보상층의 성장 및 전기적 특성의 변화에 의해 나타난 결과로 해석할 수 있다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 sol-gel법에 의한 SiO<sub>2</sub> 첨가효과 실험결과 및 고찰을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1 SiO<sub>2</sub>를 첨가하지 않는 경우, 즉 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스에 0.1 mol% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 소성온도에 따른 반도체화 및 PTCR 특성을 나타내는 소성온도는 1300°C 이상이나, sol-gel법에 의해 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우는 공정반응에 의해 생성된 액상이 반도체와 첨가제의 확산 및 소결을 촉진하고 입성장을 제어하여 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스가 반도성 BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스로 변하는 소성온도를 1300°C에서 1240°C로 60°C를 낮출 수 있었다.

2 sol-gel법에 의해 SiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우 SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 상온 비저항은 증가하였으며, 소성온도 변화에 따른 상온 비저항은 1250°C 이상에서는 거의 변하지 않고 일정하게 유지되었다. 또한, 비저항비는 0.25~0.5 wt%의 SiO<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우 가장 좋은 값을 나타내었다.

4. 냉각속도가 느려질수록 SiO<sub>2</sub> 첨가량에 관계없이 Ba 빈자리 보상에 의한 저항층의 원인으로 상온저항, 최대 저항 및 비저항비는 증가하며, 최대저항을 나타내는 온도는 저하하고 최소저항으로부터 최대저항으로 증가하는 기울기는 커졌다.

#### REFERENCES

1. Y. Matsuo, M. Fujimura, H. Sasaki, K. Negase and

- S. Hayakawa, "Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> with Addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>," *Ceram. Bull.*, **47**(2), 292-297 (1968).
2. 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).
  3. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid Phase Sintering of BaTiO<sub>3</sub>," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(9), 471 (1971).
  4. T. Fukami, "Formation of BaTiO<sub>3</sub> Ceramic Semiconducting Layer by Diffusion," *J. Inst. Electron. Commun Eng Japan*, **55-C**(3), 186-188 (1972).
  5. Y. Fukami and H.T. Suchiya, "Dependence of Resistivity on Donor Dopant Content in Barium Titanate Ceramics," *Japan J. Appl Phys*, **18**(4), 735-738 (1979).
  6. T. Fukami, "BaTiO<sub>3</sub> Ceramic Semiconductors by Liquid Phase Sintering," *J. Inst. Electron. Commun Eng Japan*, **57-C**(8), 248-54 (1976).
  7. Y. Yoneda, H. Kato and H. Sasaki, "Sintering Process of Semiconductive BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **59**(11-12), 531-533 (1976).
  8. W.Y. Howng and C. McCutcheon, "Electrical Properties of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> by Liquid-Phase Sintering," *Ceram. Bull.*, **62**(2), 231-243 (1983).
  9. O. Eberspach, *Naturwiss*, **49**, 155 (1962).
  10. H. Schmelz, "Conducting and Insulating Incorporation of Antimony into BaTiO<sub>3</sub> Lattice," *Phys. Status Solidi*, **35**, 219-225 (1969).
  11. H. Schmelz, "Incorporation of Antimony into Barium Titanate Lattice," *Phys. Status Solidi*, **31**, 121-28 (1969).
  12. R. Wernicke, "The Influence of Kinetic Process on the Electrical Conductivity Donor-doped BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *Phys Status Sol. (a)*, **47**, 139-44 (1978).
  13. D.E. Rase and R. Roy, "Phase Equilibria in the System BaO-TiO<sub>2</sub>," *J. Am. Ceram Soc.*, **38**(3), 111 (1955).
  14. H.M. O'Bryan, Jr., and J. Thomson, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 522-26 (1974).
  15. D.E. Rase and R. Roy, "BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Phase Diagram," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(11), 393 (1955).
  16. C.R. Robbins, "Synthesis and Growth of Fresnoite (Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) from a TiO<sub>2</sub> Flux and its Relation to the System BaTiO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>," *J. Res. N.B.S. -A*, **74**, A(2), 229-232 (1970).
  17. N. Koppen and A. Dietzel, "On the System BaO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>," *Glastechn. ber.*, **49**(9), 199-206 (1976).
  18. N. Yamamoto and O. Kamigaito, "Sintering of Semiconducting BaTiO<sub>3</sub> Doped with Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(5), 237-43 (1985).
  19. J.S. Kim, B.H. Lee and K.H. Lee, "Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Addition on the Microstructure and PTCR Characteristic in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Kor. Ceram Soc.*, **31**(2), 185-93 (1994).
  20. J. Daneil and K.H. Hardtl, "Electrical Conductive at High Temperature of Doner-doped Barium Titanate Ceramics," *Philips Res Rev*, **31**(6), 487 (1976).
  21. J. Daneil, K.H. Hardtl and R. Wernicke, "The PTC Effect of Barium Titanate," *Philips Res Rev*, **38**(3), 73-82 (1978/9).