

수열합성법에 의한 반도체성 나노 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{TiO}_3$ 분말제조 및 PTCR 특성평가

최용각[†] · 이종현* · 이혁희** · 원창환

충남대학교 금속공학과

*충남대학교 금속응고 신소재 연구소

**한국 화학 연구원

Preparation and PTCR Characteristics of Semiconductive Nano $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{TiO}_3$ Ceramic PowderS by Hydrothermal Process

Y.K Choi,[†] J.H Lee* H.H Lee** and C.W Won

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, 305-764

*Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National Univ., Daejeon, 305-764

**Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600

(2002년 1월 8일 받음, 2002년 3월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Semiconductive nano $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{TiO}_3$ powders were synthesized by the hydrothermal process and Sb was simultaneously doped in the hydrothermal condition. $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{TiO}_3$ powders obtained from optimum condition(at 200 °C for 3hr) exhibited spherical shape, high purity and nano size. The PTCR characteristics was observed when 0.1 and 0.2 mole% Sb were added and sintered at over 1300°C for 1 hour, respectively. And The ceramics exhibit the PTCR characteristics with a resistively jump ratio($\rho_{\text{max}}/\rho_{\text{min}}$)of about 10^4 . Also we found that PTCR characteristics were dependent on the microstructure.

Key words : Semiconductive $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{TiO}_3$, Hydrothermal process, PTCR effects

1. 서 론

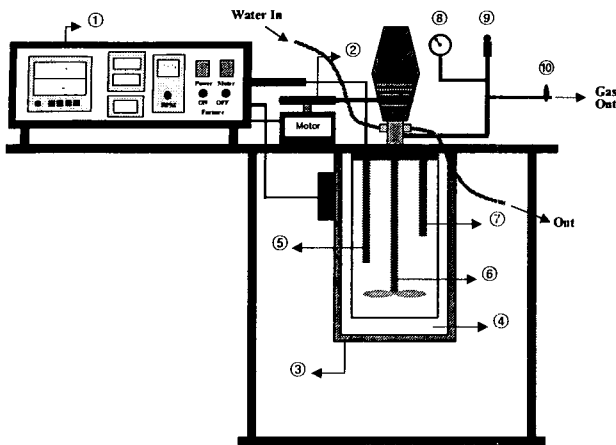
고순도 유전체 BaTiO_3 에 0.1~0.3mol% 정도의 미량의 La, Ce, Y 등의 희토류 원소를 첨가하거나 Nb, Sb, Ta 등의 반도체화 원소를 첨가시켜 공기중에서 소성하면 상온의 고유저항치가 $10^2 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 값이 되며 일종의 반도체가 된다. 이러한 반도체성 BaTiO_3 세라믹스는 주로 고가의 원료분말을 고상법을 이용하여 합성하거나, 수열합성후 고상법을 적용하여 반도체화 원소를 첨가시켜 제조하는 방법이 대부분이었다. 이러한 방법들은 원료의 비율을 정확히 제어할 수 있는 장점이 있으나 혼합과정에서 불순물이 혼입될 가능성이 크며, 공정이 복잡하다는 단점이 있다.^{1~3)} 그러나 BaTiO_3 의 수열합성시에 반도체화 원소를 동시에 첨가하여 산화물형태로 합성시킨다면 별도의 혼합 공정 없이 1회 공정으로 반도체성 BaTiO_3 를 제조할 수 있어 매우 경제적인 것으로 사료되며, 수열 조건하에서의 도핑기구를 규명한다면 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$)와 같은 전도성 세라믹 등에도 적용될 수 있어 합성시에 기초 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 초미립 세라믹 분말 제조시에 최근 활발하게 연구가 진행되고 있는 수열합성법을 이용하여 BaTiO_3 분말 합성과 동시에 도핑이 이루어지도록

반도체화 첨가제를 첨가하여 수열조건에서의 도핑 특성 및 소결조건을 조사하고, 제조된 소성체의 반도체화 여부 PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) 효과는 전기-비저항 특성평가를 통하여 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 주원료는 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99+%), TiO_2 (Anatase, 98%) 이고, dopant로 SbCl_3 (99+%)가 이용되었으며, pH 조절제로는 KOH (95%)가 사용되었다. 분말의 합성에 사용된 수열합성반응기는 본 실험실에서 설계하여 제작된 것으로 장비의 개략도는 Fig. 1과 같으며, 분말의 제조공정은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 TiO_2 (Anatase)의 몰비는 예비실험을 통하여 얻어진 최적조건인 1.2 : 1로 고정하였으며, SbCl_3 의 첨가량은 기존논문⁴⁾을 참고하여 0.1~0.4 mole% 범위로 변화시켜도 평가하였다. 또한 반응온도 및 시간, 교반속도는 각각 200°C, 2시간, 470 rpm으로 고정시켜 실험하였다. 제조된 분말은 유도결합플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, ICP) 분석을 통하여 순도를 확인하고 XRD (X-Ray Diffractometer)로 상분석을, FESEM (Field Emission Scanning

† E-mail: yk1005@hanmail.net



- ① Process controller
- ② Motor
- ③ Heating vessel
- ④ Teflon vessel
- ⑤ Thermo couple
- ⑥ Impeller
- ⑦ Gas nozzle
- ⑧ Pressure gauge
- ⑨ Pressure relief valve
- ⑩ Vent valve

Fig. 1. Experimental equipment.

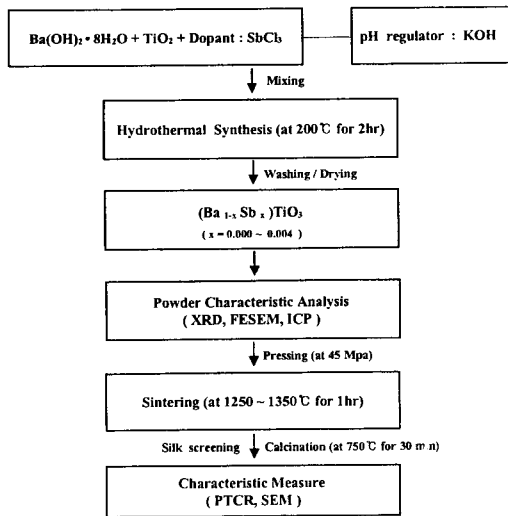


Fig. 2. Flow diagram of experimental procedure.

Electron Microscope)으로 입자형상 및 크기를 관찰하였다. 또한 PTCR측정을 위한 소결체를 만들기 위해 약 45 MPa의 압력으로 성형함으로써 20 φ의 원판형 시편을 제조하였으며, 제조된 성형체 시편의 소결온도 및 시간은 기존논문의 최적조건⁴⁾을 참고하여, 전기로에서 1250~1350 °C로 1시간 유지한 후 로냉함으로써 소결체를 얻었다. 얻어진 모든 소결체는 #1200 SiC 연마지로 두께가 동일하도록 연마하였다.

소결체의 전기적 특성측정을 위한 전극처리는 시편의 양쪽표면에 오염접촉을 형성시키기 위하여 Ag-Zn계 전극인 ohmic paste(DS-7185TR)를 직경 15mm 크기로 silk screen하여 건조시킨 후 그 위에 Ag cover paste(DS-7178TR))를 다시 silk screen하여 400°C에서 30분간 유지하여 paste에 포함된 유기물을 제거하고 750°C에서 30

분간 열처리하였다.

전극이 부착된 시편을 시편홀더에 고정시킨 후 니크롬선을 발열체로한 튜브로에서 가열하였으며, 실리콘 제어정류기 (silicon controlled rectifier, SCR) 단자와 연결된 온도 조절용 제어기를 컴퓨터로 제어하여 측정온도를 유지하였다.

저항은 digital multimeter (Keithley Instrument, Inc)를 이용하여 2단자법으로 측정하였으며, 이때 측정된 저항값은 아래와 같은 관계식 (1)에 의하여 저항값으로 산출하여 온도변화에 따른 비저항 곡선을 도해하였다.

$$\rho = R \frac{S}{T} \tag{1}$$

ρ : 비저항 (Ω · cm)

R : 측정저항값 (Ω)

S : 시편의 전극처리 면적 (cm²)

T : 시편의 전극간의 두께 (cm)

각 시편의 미세구조 관찰을 위해 시편을 SiC 연마지로써 순차적으로 잘 연마한 다음 다이아몬드 연마제와 알루미늄 연마제를 이용하여 최종연마하고 초음파 세척기로 세척하였다. 이렇게 연마된 시편을 95°C의 끓는 85% H₃PO₄ 용액 중에서 약 15분간 에칭한 후 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조분말의 순도분석

ICP분석기를 이용하여 순도를 분석한 결과 Table 1과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 사용된 초기 원료 중 TiO₂의 순도가 98%, Ba(OH)₂ · 8H₂O의 순도가 99% 이었던 점을 감안하면 매우 높은 순도(약 99.89%)의 분말이 얻어졌음을 알 수 있다. 이는 수열합성 반응이 강알카리 분위기의 고온·고압 하에서 이루어지므로 대부분의 불순물들이 반응시에 수용액 중에 용해되고, 반복된 수세과정을 통하여 모두 제거된 것으로 판단된다. 따라서 고순도를 요하는 반도체성 BaTiO₃의 소결체 원료로서 적합한 분말이 얻어졌음을 확인할 수 있었다.

3.2. Sb 함량에 따른 XRD 및 FESEM 분석결과

제조된 분말의 Sb 함량에 따른 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Sb 함량이 매우 미량인 이유로 큰 변화를 살펴볼 수는 없으나 2θ가 31~32° 범위에 있는 주피크를 확대해본 b)의 그림을 보면 Sb 함량이 증가할수록 피크가 왼쪽으로 조금씩 이동했음을 알 수 있다. 이것은 Ba site에 Sb가 치환됨으로써 Ba 이온(1.34Å)과 Sb이온(0.62Å)의 이온반경차이로 BaTiO₃격자에 뒤틀림(distortion)이 발생

Table 1. Chemical composition of final product.(purity = 99.89%)

Component	Al	Ca	Fe	K	Pb	P
Content (%)	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.01

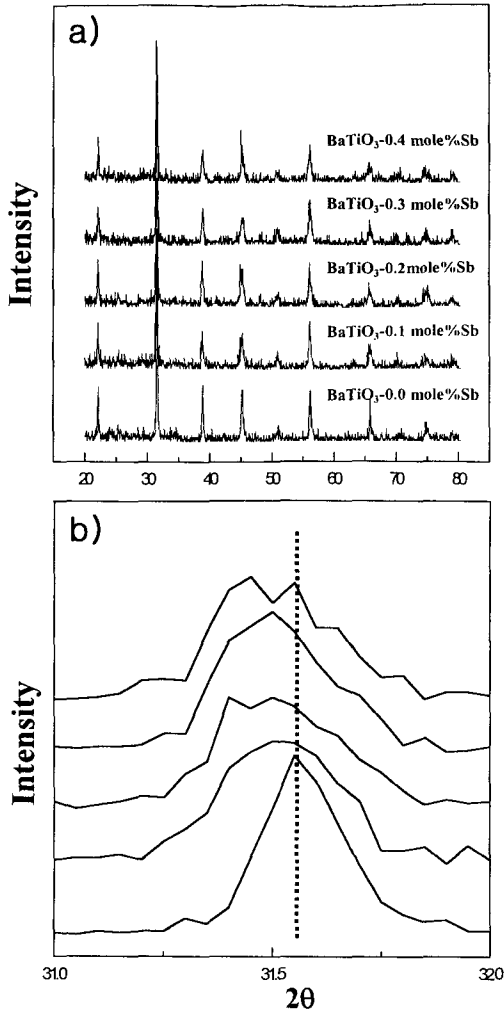
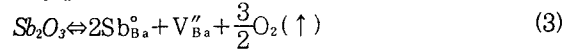
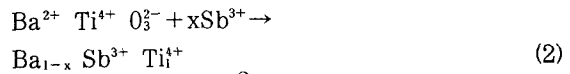


Fig. 3. XRD patterns of BaTiO₃ powders with Sb contents.

했기 때문이라고 할 수 있다.⁵⁾

Fig. 4는 제조분말의 FESEM 분석결과로 Sb 함량에 따른 큰 변화를 살펴볼 수 없었으나, 입형은 전형적인 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가진 구형으로 되어 있으며, 각각의 입자에 부분적으로 정공이 발생한 것으로 보아 Sb³⁺ 이온이 Ba²⁺ 자리에 치환됨에 따라 다음과 같은 결합방정식⁶⁾에 의해 Ba 빈자리가 생성되었다고 사료된다.



한편 제조된 분말의 평균입자 크기는 약 0.1~0.2 μm로 매우 미세함을 알 수 있었다.

3.3. 소결시편의 온도-비저항 특성

소결시편의 Sb 함량 및 소결온도에 따른 PTCR 특성을 Fig. 5와 6에 나타내었다. PTCR 특성은 온도-비저항 곡선으로부터 확인할 수 있었는데, 1300°C에서 소결한 시편의 특성평가결과인 Fig. 5의 경우 Sb 첨가량이 0.2 mole %까지는 130°C 근방에서 저항이 급격히 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 0.2 mole% 이상에서는 이미 상온 비저항이 높은 값을 나타내고 있어 현격한 저항변화는 살펴볼 수 없었다. 1350°C에서 소결한 시편의 특성평가 결과인 Fig. 6의 경우를 살펴보면 1300°C에서 소결한 시편과는 달리 모두 130°C 근방에서 급격한 저항변화를 나타내었으며, Sb 함량이 증가함에 따라서 상온에서의 저항이 증가하는 경향이 나타났다. 이는 Sb의 용해도 한계까지는 Sb가 Ba site에 치환됨으로써 전도성을 부여하는 전자의 밀도가 증

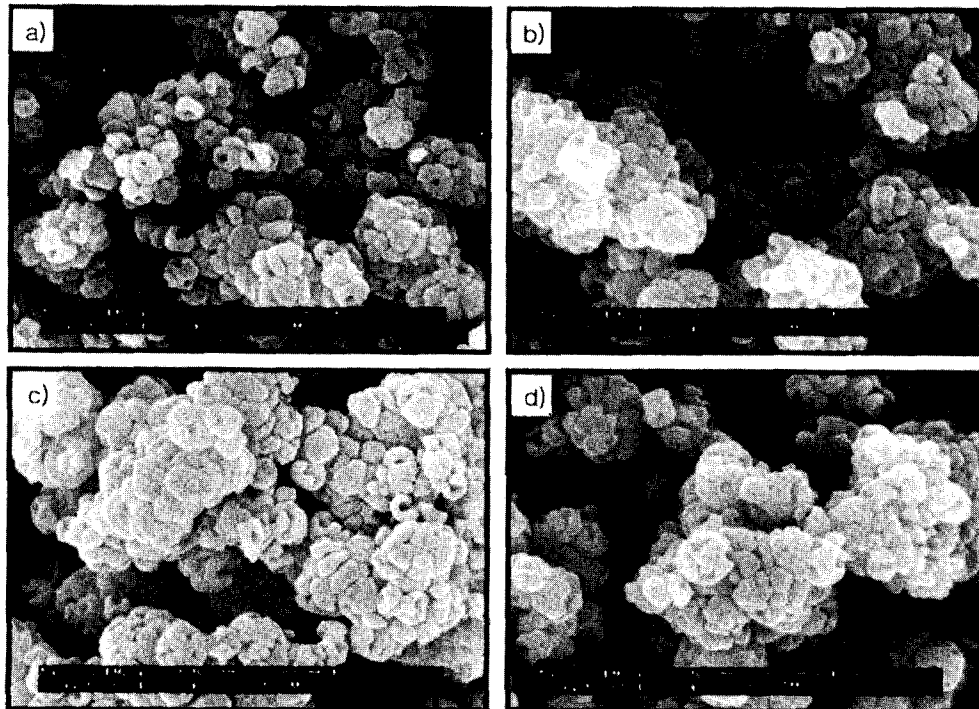


Fig. 4. FEM photographs of BaTiO₃ powders with Sb contents. a) (Ba_{0.999}Sb_{0.001})TiO₃, b) (Ba_{0.998}Sb_{0.002})TiO₃, c) (Ba_{0.997}Sb_{0.003})TiO₃, d) (Ba_{0.996}Sb_{0.004})TiO₃

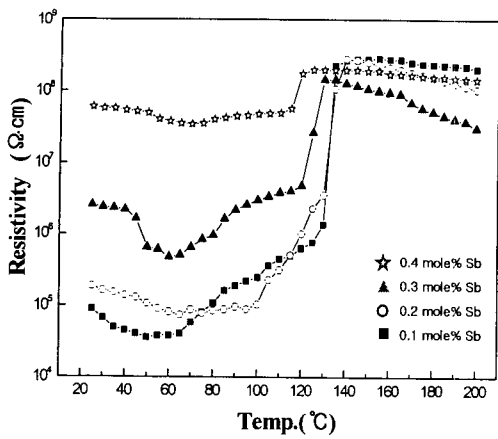


Fig. 5. Resistivity-temperature curve of Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300°C for 1hr.

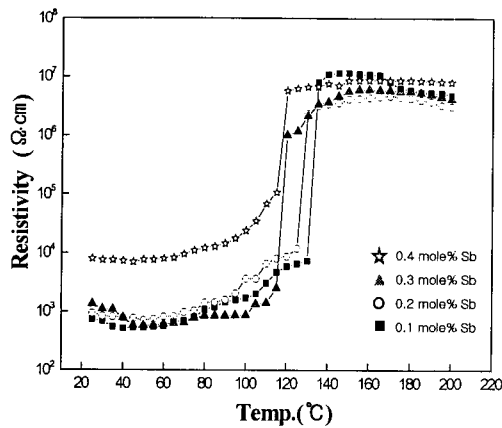


Fig. 6. Resistivity-temperature curve of Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1350°C for 1hr.

가하다가 용해도 한계를 넘으면 grain boundary에 산화물 상태로 존재하여 고저항층을 형성하기 때문이다.⁷⁾ 또한 Sb 함량이 증가함에 따라 큐리점이 저온쪽으로 이동하는 경향이 나타났는데 이는 앞서 살펴본 XRD 분석결과와도 일치하는 것으로 Ba site에 Sb가 치환됨으로써 Ba 이온과 Sb 이온의 이온반경차이로 BaTiO₃격자에 뒤틀림(distortion)이 발생했기 때문이라고 할 수 있다.⁵⁾ Fig. 7은 Sb 함량이 0.1%인 경우의 소결온도에 따른 온도-비저항 특성을 나타낸 것으로 1250°C에서 소결한 시편은 온도에 관계없이 거의 무한대에 가까운 비저항값을 보여 PTCR 특성을 살펴볼 수 없었으며, 1300°C에서 소결한 시편은 상온비저항값이 10⁵ Ω·cm 정도로 비교적 높은 값을 나타내었으나 130°C 부근에서 비저항이 10² Ω·cm 이상 상승하는 PTCR 특성을 나타내었다. 1350°C에서 소결한 시편은 상온 비저항값이 10³ Ω·cm으로 가장 낮은 값을 보였으며 130°C 부근에서 비저항이 10⁴ Ω·cm 이상 급격히 상승하는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다. 한편 소결온도에 따른 각 시편들의 상온비저항을 측정할 결과 Fig. 8과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 1250°C에서 소결한 시편은 Sb 함량에 관계없이 1.0 × 10⁸ Ω·cm 이상의 매우 높은 상온비저항값을 나타내었으며, 1300°C에서 소결한 시편은 0.1 mole% Sb가 첨가된

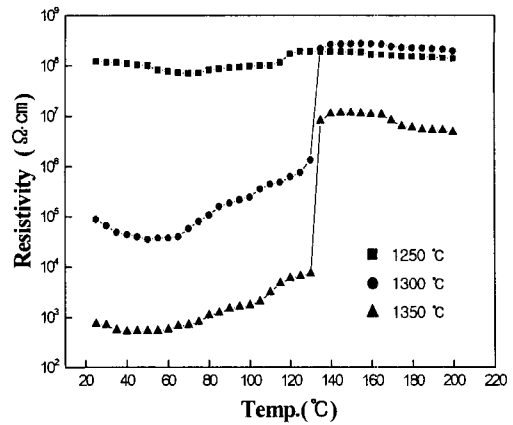


Fig. 7. Resistivity-temperature curve of 0.1 mole% Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at different temperatures.

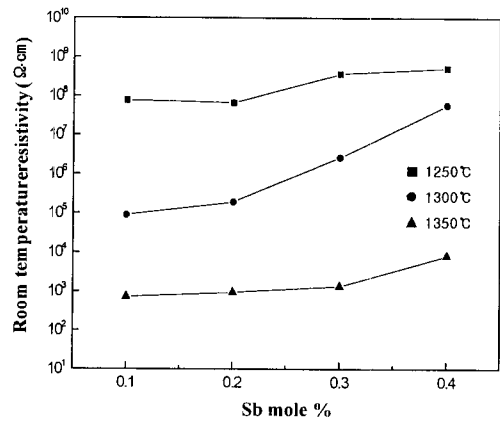


Fig. 8. Room-temperature resistivity of Sb-doped BaTiO₃ ceramics at different sintering temperature.

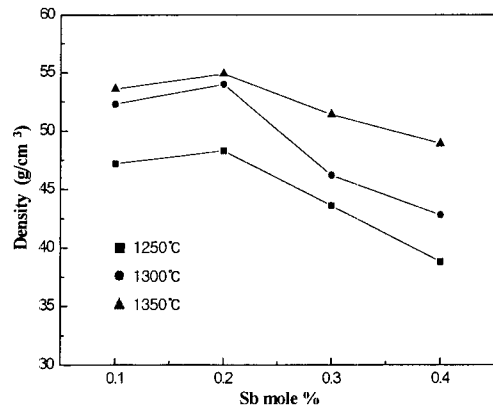


Fig. 9. The apparent density with Sb contents of sintered specimens.

경우에 9 × 10⁴ Ω·cm 정도로 가장 낮은 값을 나타내었으며, 0.4 mole% Sb가 첨가된 경우에는 5.6 × 10⁷ Ω·cm로 상당히 높은 값을 나타내었다. 또한 1350°C에서 소결한 시편은 Sb 함량에 관계없이 모두 8 × 10³ Ω·cm 이하의 비교적 낮은 값을 나타내었으며, 0.1 mole% Sb가 첨가된 경우에 7 × 10² Ω·cm로 가장 낮은 상온비저항값을 나타내었다. 이것은 Heywang의 연구⁸⁾와도 일치하는 결과이다.

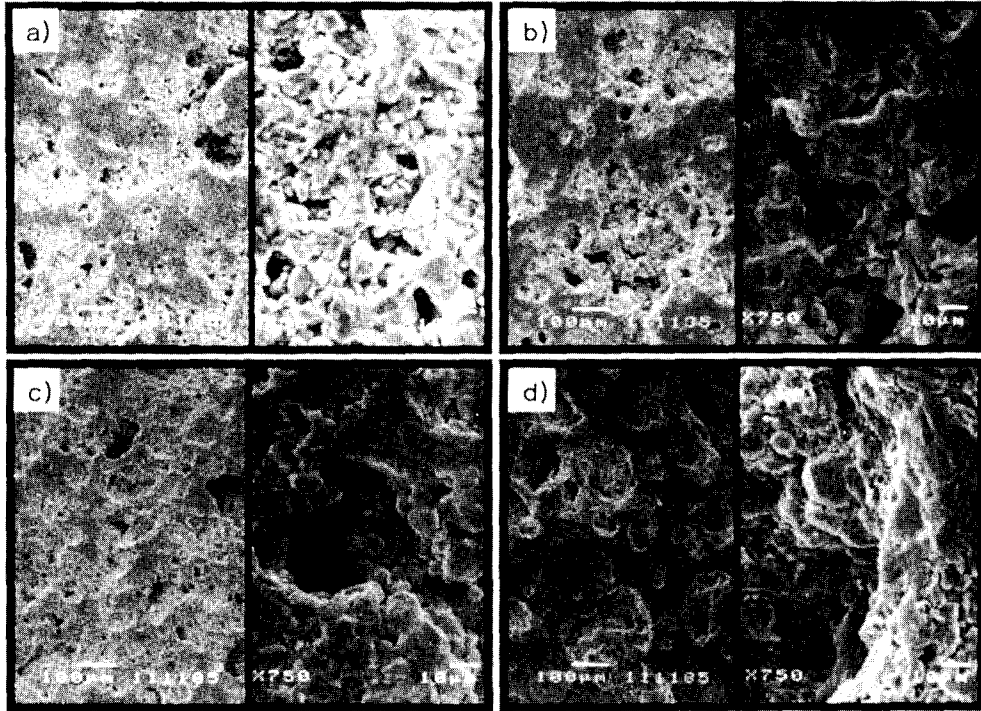


Fig. 10. Microstructures of Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1300°C for 1hr. a) (Ba_{0.999}Sb_{0.001})TiO₃, b) (Ba_{0.998}Sb_{0.002})TiO₃, c) (Ba_{0.997}Sb_{0.003})TiO₃, d) (Ba_{0.996}Sb_{0.004})TiO₃

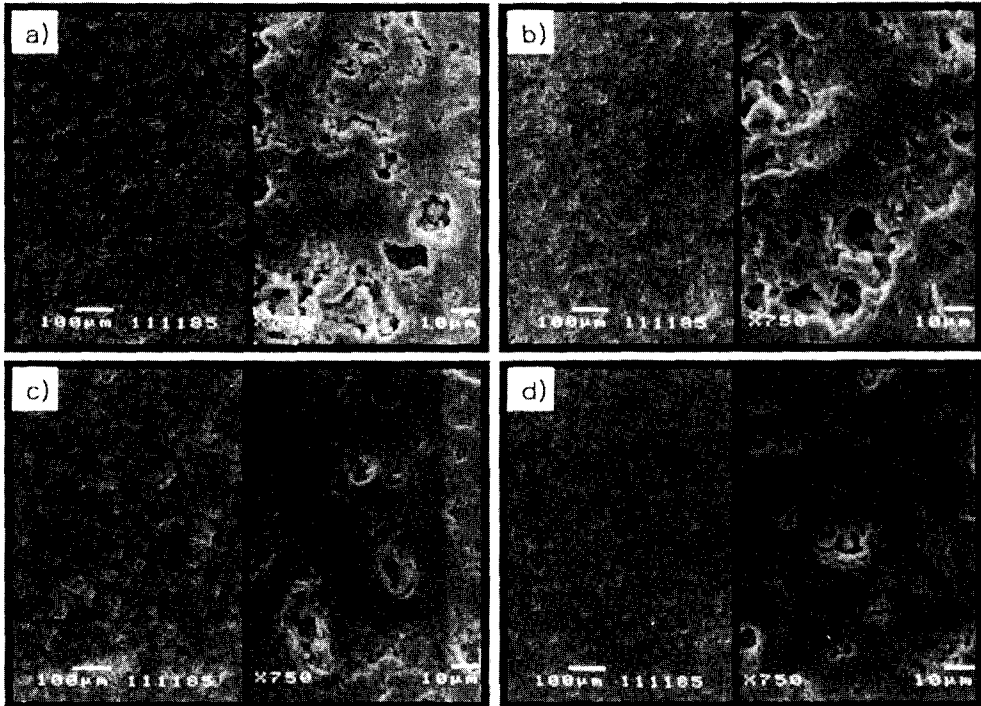


Fig. 11. Microstructures of Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at 1350°C for 1hr. a) (Ba_{0.999}Sb_{0.001})TiO₃, b) (Ba_{0.998}Sb_{0.002})TiO₃, c) (Ba_{0.997}Sb_{0.003})TiO₃, d) (Ba_{0.996}Sb_{0.004})TiO₃

3.4. 소결시편의 밀도변화 및 미세구조 관찰

Fig. 9는 소결시편의 Sb 함량변화에 따른 밀도변화를 나타낸 것으로, 소결온도가 증가할수록 시편의 밀도가 증가되었으며, 1250°C에서 소결한 시편은 1300°C 이상에서 소결한 시편에 비해서 현저히 낮은 밀도분포를 보였다. 한편 모든 소결온도에서 Sb 함량이 0.2 mole%까지는 밀도가 증가하다가 0.3 mole% 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나

타내고 있다. Swilam 등⁹⁾은 BaTiO₃에서는 Ba²⁺ 이온의 확산이 소결단계에서 주된기구이며, SbTiO₃나 La₂O₃와 같은 Ba²⁺ 보다 원자가가 높은 이온을 첨가하여 3Ba²⁺ 자리가 2Sb³⁺으로 치환됨으로써 Ba²⁺ 빈자리(vacancy)를 생성하여 첨가제의 고용한계까지는 소결성이 증대된다고 보고하였다. 본 실험에서도 0.2 mole% 첨가시까지의 Sb³⁺ 이온이 Ba²⁺ 자리에 치환됨에 따라 아래와 같은 결합반응⁶⁾

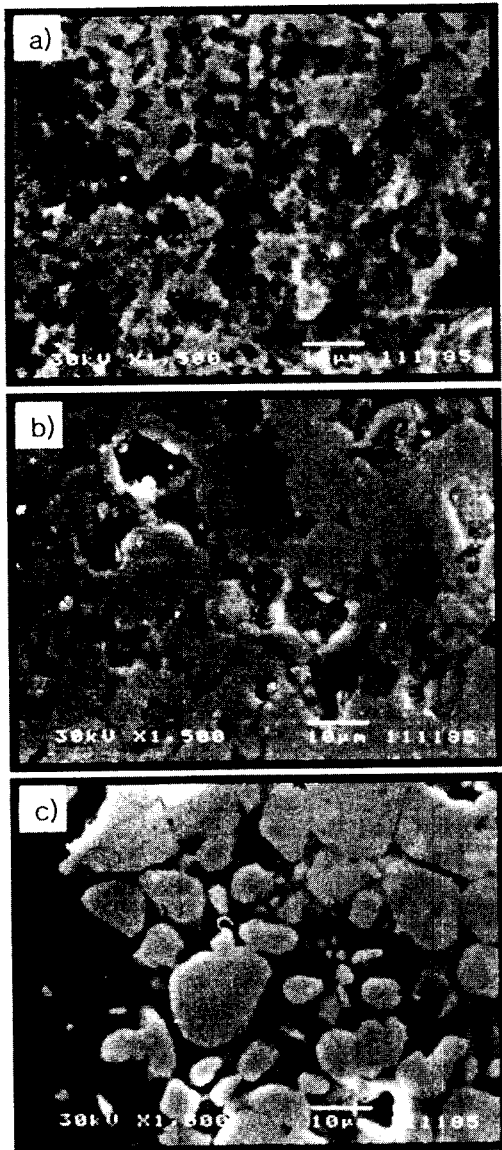
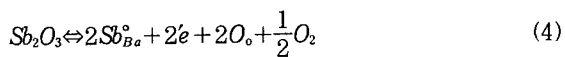


Fig. 12. Microstructures of 0.1 mole% Sb-doped BaTiO₃ ceramics sintered at different temperatures. a)1250°C, b)1300°C, c) 1350°C

에 의해 Ba 빈자리가 생성되어 이를 통한 확산이 증가되어 소결성이 향상되었으며, 밀도가 증가되었다고 할 수 있다.



이때 생성된 전도전자는 입계에서 다음과 같은 반응에 의해¹⁰⁾ 산소와 결합하여 Ba 빈자리를 형성하며 점차 결정립 내부로 확산된다.



그러나 Sb가 0.3 mole% 이상 첨가되면 과잉의 Sb가 산화물 형태로 입계에 석출되어 입계벽의 이동도를 감소시킴으로써 결정립의 성장을 억제하기 때문에 밀도가 감소하였다고 할 수 있으며, 이미 보고된 결과와도 잘 일치하는 경

향이다.⁷⁾

Fig. 10은 1300°C에서 소결한 시편의 Sb 함량에 따른 미세구조 관찰 결과로 Sb 함량의 증가에 따라 기공(open pore)이 감소하는 경향을 볼 수 있으며, 입자성장이 비교적 균일하게 일어났음을 알 수 있다. Fig. 11은 앞서 PTCR 특성이 모두 양호하고 상온 비저항값이 비교적 낮은 분포를 보인 1350°C에서 소결한 시편의 Sb 함량에 따른 미세구조 관찰 결과로 Sb 함량에 관계없이 1300°C에서 소결한 시편에 비하여 기공이 현저히 증가된 것을 관찰할 수 있다. 이는 기공 많은 미세구조를 이룰 수록 grain boundary의 산화가 잘 이루어져 PTCR 효과가 향상된다고 보고한 Kuwabara의 연구결과¹¹⁾와도 잘 일치한다. 또한 Fig. 11에서 오른쪽의 확대된 사진(×750)들을 보면 입성장한 거대입자와 미세입자가 혼재한 복합조직을 형성하는 것을 관찰할 수 있는데 같은 거대 입자의 존재에 의해서 반도체화되는 것으로 사료된다. 이와 같은 소결온도 변화에 따른 비정상 입자성장은 UeoKa¹²⁾ 등의 실험 즉 열처리과정에서 승온속도 변화에 따라 커다란 입자들이 생성되어 비정상 입자성장이 일어나며 1260°C 부근에서 커다란 입자들이 생성되어 반도체화가 일어나며, 소결온도를 증가시키기에 따라서 입자성장이 급격히 증가한다고 보고한 결과와도 잘 일치하고 있다. Fig. 12는 Sb가 0.1 mole% 첨가된 경우의 소결온도에 따른 미세구조 관찰 결과로 1250°C에서 소결한 시편은 결정립 성장이 완전히 이루어지지 않았음을 볼 수 있으며, 1350°C에서 소결한 시편은 결정립 성장이 완료된 것을 볼 수 있다. 이러한 결정립 성장이 비교적 낮은 상온 비저항과 우수한 PTCR 특성을 나타내는 원인으로 생각되며, 이러한 생각은 Kato¹³⁾ 등의 실험결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

수열합성반응법을 이용한 반도체성 BaTiO₃의 분말제조 및 동시도핑효과에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반도체성 BaTiO₃분말의 수열합성시 반도체화 원소인 Sb를 동시도핑하여 제조한 분말은 나노크기의 구형입자로서 입도분포가 균일하고, 분산성이 양호하였으며, XRD 분석결과를 통하여 반도체화 원소인 Sb가 적정 몰비로 도핑되었음을 알 수 있었다.

2) 소결시편의 반도체화 유무를 Sb 함량 및 소결온도에 따른 소결 색상변화로 확인한 결과 1250°C에서 소결한 시편은 Sb 함량에 관계없이 대부분 황백색 계열의 색상을 띄며 107 Ω·cm 이상의 매우 높은 상온 비저항값을 갖는 절연체로 확인되었고, 1350°C에서 소결한 시편은 모두 흑청색 계열의 색상의 띄며 10²~10⁴ Ω·cm 정도의 비교적 낮은 상온 비저항값을 갖는 반도체로 확인되었다.

3) 소결시편의 반도체화 및 PTCR 특성평가 결과 PTCR 특성을 나타내는 소결온도는 1300°C 이상이며, 1350°C의 소결온도에서 Sb가 0.1~0.2 mole% 첨가된 경우에 130°C 부근에서 비저항이 10⁴ Ω·cm 이상 급격히 상

승하는 우수한 PTCR 특성을 나타내었다.

4) Sb 첨가량을 0.1~0.4 mole% 로 변화시켜 1350℃ 에서 1시간 소결한 시편의 미세구조 관찰결과 이상 입성장 한 거대입자와 미세입자가 혼재한 복합조직이 형성된 것을 관찰 할 수 있었는데, 이와 같은 거대 입자의 존재에 의해서 반도체화 되는 것으로 사료된다.

5) Sb 첨가량이 0.1 mole% 인 경우 소결온도에 따른 시편의 미세구조를 비교해본 결과 소결온도가 증가할수록 기공이 많은 미세구조를 나타내는 것으로 볼 때 기공이 많을 수록 PTCR 효과가 향상됨을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : 2001-1-30100-003-1) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.K. Choi and P.C. Kim, J. Kor. Assoc. Cryst. Growth, **8** (1), 49 (1998).
2. J.H. Lee, H.K. Sung, C.W. Won and H.S. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **30** (7), 768 (1992).
3. H.S. Kim, G.J. Choi, S.K. Lee, Y.D. Kim, S.J. Sim, K.J. Woo, K.L. Kim and Y.S. Cho, J. Kor. Ceram. Soc., **36** (4), 343 (1999).
4. J.S. Kim, B.H. Lee and K.H. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **31** (2), 185~193 (1994).
5. K.H. Yoon and K.Y. Oh, J. Kor. Ceram. Soc., **22** (3), 15 (1985).
6. N.H. Chan and D.M. Smith, J. Am. Ceram. Soc., **67** (4), 285 (1984).
7. K.H. Yoon, K.Y. Oh and S.O. Yoon, Mat. Res. Bull., **21** (12), 1429 (1986).
8. W. Heywang, J. mater. Sci., **6**, 1214~1226 (1977).
9. M.N. Swilam and A.M. Gudalla, Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **75** (5), 165 (1975).
10. H.M. Chan, M.P. Harmer and D.M. Smith, J. Am. Ceram. Soc., **69** (6), 507 (1986).
11. M. Kuwabara, J. Am. Ceram. Soc., **64** (11), 639 (1981).
12. H. Ueoka and M. Yodogawa, IEEE MFT-3 (2), 77~82 (1974).
13. Y. Kato, M. Takeo, R. Liang and M. Kuwabara, J. Jap. Ceram. Soc., **97** (10), 1239~1244 (1989)