

공학석사 학위논문

수산화물 원료를 사용한 수열합성법에 의한
BaTiO₃의 제조 및 물성

Hydrothermal Preparation and Characterization of
BaTiO₃ from Hydroxide Precursors

지도교수 이 병 우

2005년 2월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

김 현 기

본 논문을 김현기의 공학석사 학위논문으로 인준함

주 심 최 일 동 ㉠

위 원 문 경 만 ㉠

위 원 이 병 우 ㉠

2005년 2월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

김 현 기

목 차

1. 서론	1
2. 이론적배경	4
2.1 Barium titanate ($BaTiO_3$)	
2.1.1 $BaTiO_3$ 의 역사적 고찰 및 일반특성	4
2.1.2 $BaTiO_3$ 의 결정구조 및 특성	4
2.1.3 $BaTiO_3$ 의 세라믹스의 재료특성과 응용 및 전망	10
2.1.4 $BaTiO_3$ 등의 강유전체 응용 및 발전과정	14
2.1.5 $BaTiO_3$ 의 국내외 생산과 연구동향	16
2.2 $BaTiO_3$ 분말합성 기술	
2.2.1 일반적인 고상합성법에 의한 $BaTiO_3$ 분말의 합성	17
2.2.2 습식화학적합성법에 의한 $BaTiO_3$ 분말의 합성	18
2.3 $BaTiO_3$ 수열합성	
2.3.1 수열합성 메카니즘	22
2.3.2 수열합성에서의 pH의 영향과 원료물질	25
3. 실험방법	28
4. 실험결과 및 고찰	
4.1 Ti-과산화수산화물의 침전	32
4.2 수열합성	36
4.2.1 반응온도에 따른 분말합성 경향	36
4.2.2 반응물의 Ba/Ti 비율에 따른 분말합성 특성	41
4.2.3 반응유지 시간이 수열합성에 미치는 영향	45
4.2.4 소결특성 및 전기적 물성	48
5. 결론	51
참고문헌	52

Hydrothermal Preparation and Characterization of BaTiO₃ from Hydroxide Precursors

Hyun-Ki Kim

Dept. of Materials Engineering, Graduate School of
Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

ABSTRACT

High-purity ultrafine BaTiO₃ powders are mainly applied in manufacturing electronic ceramics. Among them, the multi-layer ceramic capacitor (MLCC) and PTC thermistor have a close relation with our daily life and the latter has wide applications, such as starter for refrigerator, automatic magnetic eliminator for color TV, heater in the specified temperature range, dial telephone and energy saving lamp, etc.

The BaTiO₃ is superior to the product made by the conventional solid-state reaction method due to its advantages such as high purity, homogeneous chemical composition, fine particle size and high sinterability of granules. These advantages contribute to the physical and electrical properties of the sintered ceramics.

According to the conventional hydrothermal process, the crystalline BaTiO₃ powders can only be synthesized above pH 13 and the processes requires strong basic conditions using KOH or NaOH mineralizer. The hydrothermal process often needs relatively high temperature and takes long reaction time. The alkaline cations (K⁺ or Na⁺), which are known to be difficult to remove, deteriorate the sintering and electronic properties of the final ceramic products. For these reasons before, a modified

hydrothermal process was studied with next objectives; to develop a modified hydrothermal synthesis in alkali-free system via a novel synthesis route from the titanium-peroxo-hydroxide precursor and to prepare BaTiO₃ without alkaline mineralizer, KOH or NaOH, which influence the performance of the prepared powders and resulting sintered ceramics. Barium hydroxide octahydrate (Ba(OH)₂ · 8H₂O) was used as both the Ba precursor and the mineralizer in the alkali-free system. Present process offers advantageous synthesis conditions at considerably lower temperature (≥80°C) with shorter reaction time (even without reaction time at 100°C) comparing to the conventional hydrothermal processes.

As the result, BaTiO₃ powders were prepared by a modified hydrothermal synthesis from barium hydroxide and titanium-peroxo-hydroxide (TiO₂O₅(OH)₂) precursor. The advantageous features of the modified hydrothermal process are an alkali-free system, lower reaction temperature, and shorter reaction time comparing to the conventional hydrothermal process. The phase-pure BaTiO₃ powders with a cubic perovskite structure were synthesized at temperature as low as 80°C. Synthesized powders were a ball shape having a particle diameter ranging from 0.5 to 1 μm. Well-developed crystalline (perovskite) BaTiO₃ was obtained in the mild synthesis conditions (temperature <130°C, reaction time < 2 h, pH <13). The BaTiO₃ ceramics sintered at a temperature as low as 1150°C for 1 h had a density over 95 of theoretical.

1. 서 론

산업사회의 고도화 및 첨단화를 이끌기 위해서는 무엇보다도 새로운 기능성과 편리성 그리고 부가가치를 창출할 수 있는 신소재가 요구된다. 이를 위해 최근에는 인위적으로 출발 원료 물질의 입자 제어를 통하여 나노 크기인 분자나 원자 단위로 재료를 설계함으로써 원하거나 또는 기대하지 않은 새로운 우수한 물성이나 구조를 가진 원료물질을 만들려는 시도가 많은 연구자들에 의해 활발히 진행되고 있으며 특히 액상법의 하나인 수열합성을 이용하여 나노 크기의 원료물질을 합성하려는 연구가 크게 증가하고 있다. 특히 높은 유전상수와 넓은 영역에서 화학적 안전성을 가지며 제조가 용이한 $BaTiO_3$ 가 전자재료 응용 분야에 많이 사용되어왔다.

Perovskite 구조의 barium titanate($BaTiO_3$)는 강유전성 무기재료로 초소형 전자기술과 광학기술 분야에서 광범위하게 사용된다.¹⁾ 물에 용해되지 않으며 열에도 안정한 전자재료로서 현재 PTCR(Positive Temperature Coefficient of Resistivity)소자²⁾, BLC(Barrier Layer Capacitor)나 MLCC(Multilayer Ceramic Capacitor)의 주된 재료이며 압전성이 있어서 압전체로서도 널리 이용되고 있는 재료이다.³⁾ 80년대 중반까지 벌크형태의 세라믹소자는 혼합분말의 하소 및 소성 공정을 통해 각 성분을 고상 반응시켜 원료를 얻는 고상합성법이 주류를 이루었다.⁴⁾ 고상합성법은 $BaCO_3$ 분말과 TiO_2 분말을 ball-milling 공정을 통하여 혼합한 후 고온에서의 하소 공정을 통하여 barium titanate를 제조하는 방법으로 제조비용이 저렴하다는 큰 장점을 갖고 있으나, 근본적으로 milling 공정에 기인한 불순물의 혼입, 입도 및 형상의 불균일성, 분말의 이상팽창 및 carbonate의 불안전 제거 등 많은 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 금속염 수용액에 광화제(mineralizer)를 첨가하여 침전시키는 침전법⁵⁾과 alkoxide를 원

료로 축합에 의해 gel을 만든 후 소성을 통해 분말을 제조하는 sol-gel⁶⁾ 및 유기산 합성법⁷⁾ 등의 습식합성법이 개발되어 있다. 하지만 이러한 습식합성법은 균일한 조성을 유지할 수 있어 2차상을 제조 단계부터 억제할 수 있는 장점이 있으나 이차 하소 과정에서 무게 감소에 따른 생산성 저하와 반응시 입자에 포함되어 있는 유기산을 제거하기 위한 에너지 소모가 크며 하소 후에도 응집체의 골격이 남아 조대 응집 입자를 생성하기 쉬운 단점이 있다. 또한 하소 과정, 응집체 분쇄 과정에서 불순물의 혼입 및 비화학적 양론비가 초래될 수 있으며 유기산 및 alkoxide 등은 원료물질의 비용이 높은 단점이 있다. 반면에 고압용기에서 고온 고압 반응시켜 분말을 합성하는 수열합성법^{8,9)}은 반응이 빠르고 분산성이 좋아 생성물은 균일한 결정을 갖는 고용체 화합물로 바로 얻어지기 쉬운 특징이 있다. 또한 수열합성의 조건(압력, 온도, 용액 및 광화제)에 따라 입경, 형상, 입도분포, 조성 및 순도를 제어할 수 있으며 유기물을 제거하기 위한 추가적인 에너지가 필요하지 않아 생산성을 높일 수 있는 장점이 있지만 반응을 촉진시키기 위해 광화제를 사용하거나¹⁰⁾ Ba를 과잉으로 공급하여 Ba/Ti=1로 맞추는 것이 어렵고 과잉 Ba, Ti에 따른 BaCO₃, BaTi₅O₁₁ 등 2차상이 생성될 수 있는 단점이 있다.^{11,12)} 그리고 BaTiO₃를 합성하는 경우, Ti 화합물은 pH 2~3에서는 쉽게 침전되지만 Ba 화합물은 강염기 조건에서 침전되므로 Ba과 Ti이 균일하게 침전되는 pH 범위를 찾아야 한다. 많은 선행 연구에 의해 pH가 높아질수록 입자크기가 작아지고 합성된 BaTiO₃ 분말의 Ba/Ti 비가 커지는 것으로 보고 되었다. 또한 일정 pH 이상에서부터는 수열반응 전의 침전 상태에서도 결정질의 BaTiO₃가 합성되는 것으로 나타났다. 이러한 BaTiO₃수열합성법에서 요구되는 pH ≥ 13의 합성조건을 만들기 위하여 NaOH 혹은 KOH 강염기를 사용한다. 하지만 강염기 원료성분인 K⁺와 Na⁺ 양이온들은 세척 후에도 미량이 분말에 잔존하게 되며 그 결과 소결체의 전기적 물성에도 영향을 주게 된다.¹³⁾ 이러한 일반적인 BaTiO₃의 수열합성법에서 보이는 단점들을 제거하기 위하여 수열합성의 원료로 과산화물 형태의 공침전물

을 사용함으로써 공침전과 수열합성의 전 과정을 암모니아수(NH₄OH)로 pH <12로 낮추어 연구한 결과가 있다.^{14,15)}

본 연구에서는 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 Ba²⁺과 pH의 공급 원료로 사용하여 무광화제¹⁶⁾에 의한 BaTiO₃ 분말 합성을 연구함으로써 광화제에 의해 야기될 수 있는 잔류 양이온에 의한 전기적 물성 저하를 방지하고 공정의 단순화를 통한 생산비 절감의 장점을 얻고 동시에 수산화물 원료(TiO₂O₅(OH)₂)를 수열합성의 precursor로 사용함으로써 얻을 수 있는 쉬운 조성 조절, 구형의 입자, 낮은 합성온도와 짧은 합성시간 등의 이점을 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 Barium titanate (BaTiO_3)

2.1.1 BaTiO_3 의 역사적 고찰 및 일반특성

1942년 Barium titanate의 강유전성이 미국, 일본, 소련 등의 연구진에 의하여 발견된 이후 전자산업의 발달과 함께 유전체 중에서 가장 많은 연구의 대상이 되어온 재료이다.

Barium titanate는 결정학적으로 페로브스카이트(perovskite)구조를 가지고 있으며, 물에 용해되지 않고 열에 안정하며 압전성이 있어 현재 BLC(Barrier Layer Capacitor), MLC(Multi Layer Capacitor), 압전체 및 범용 커패시터로 많이 이용되고 있다. BaTiO_3 의 일반적 물성과 세라믹스의 활용부분을 Table 1에 정리하였다.

2.1.2 BaTiO_3 의 결정구조 및 특성

페로브스카이트 구조를 갖는 BaTiO_3 는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 단위격자의 체심과 모서리 중심에는 각각 Ba^{2+} 이온과 O^{2-} 이온이 있고, Ti^{4+} 이온은 산소이온으로 이루어진 정팔면체 중심의 위치에 있다.¹⁷⁾ Curie 온도(약 125°C) 이하에서 입방정 BaTiO_3 가 정방정으로 상전이 하는데 이때 Ti^{4+} 가 산소이온의 팔면체 중심에서 입방정의 세 가지 기본 축의 어느 한쪽으로 치우쳐 이온 쌍극자의 자발분극이 일어난다. 정방정 이외에도 상온이하에서 사방정과 능면정의 동질이형이 있다. 0°C 부근에서 -90°C 부근 사이의 온도에서 사방정이 안정하고 Ti^{4+} 이온이 중심에서 벗어나 $[110]$ 방향으로 이동하며 이방향이 분극축이 된다. -90°C 이하의 온도에서는 능면정상이 안정하고 Ti^{4+} 이온의 이동방향과 자발분극의 방향이 $[111]$ 방향이 된다. 각 온도에 따른 결정구조와 자발분극의 방향을 Fig. 2에 나타

내었고 각각의 구조와 격자상수 등을 Table 2에 나타내었다.¹⁸⁾

결정구조는 보통 Ba-O₃층(ABCABC.....)과 Ti층(abcabc....)을 이용하여 설명하는데 온도에 따라 여러 가지 동질이상을 가지며, 그 구조는 강유전성과 밀접한 관계를 갖는 것으로 알려져 있다. 가장 고온상인 육방정계 결정구조(hexagonal)는 C축 방향으로 AaBbCcAcCbBaA....순서로 적층된 구조이며, 1460℃에서 입방정계 결정구조로 상전이 된다. 입방정계 결정구조(cubic)는 거의 이온성 결합으로 이루어진 페로브스카이트 구조를 가지며, <111>방향으로 AaBbCcAaBb...순서로 적층된 구조이다.

Table 1. Properties and applications of BaTiO₃

Properties of BaTiO ₃	
Melting point (T _m)	1618°C
Curie temperature (T _C)	120~130°C
Solid density (ρ)	6.02 g/cm ³
Dielectric constant (ε _r)	> 1000
Resistivity	> 10 ¹⁰ Ω·cm
PTC phenomenon	semiconducting BaTiO ₃
Applications of BaTiO ₃ ceramics	
1) Ceramic condenser and multilayer ceramic capacitor (MLCC) 2) PTC(R) (Positive temperature coefficient of resistivity) devices ※ temperature sensors, heating elements, current regulators etc. 3) Piezoelectric actuators 4) Electro-optical devices	

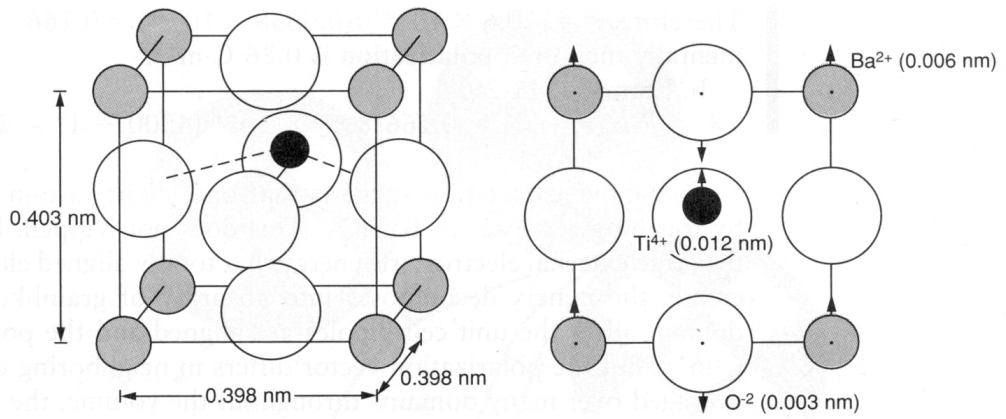


Fig. 1. Crystal structure of the perovskite ABO_3 unit cell.

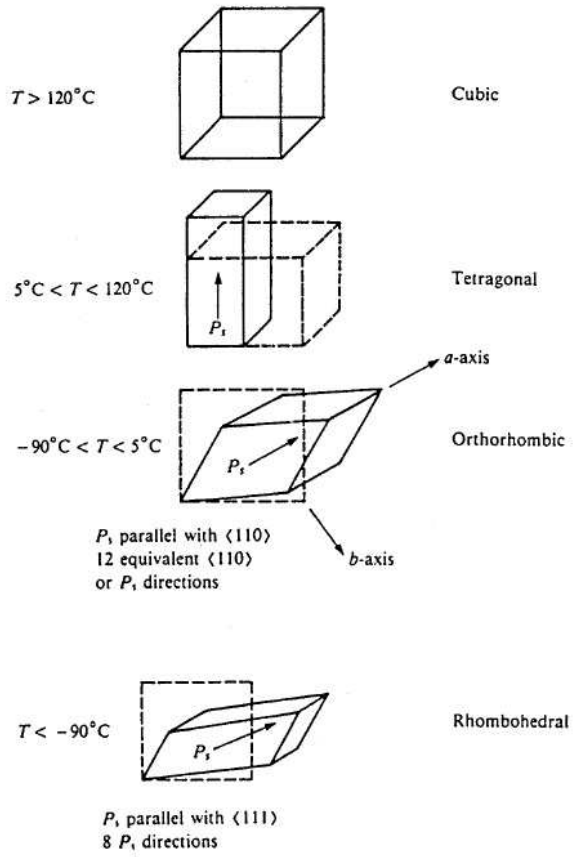


Fig. 2. Crystallographic transformation in BaTiO₃.

Table 2. Polymorphism of BaTiO₃

Crystal System	Polar Axis	Trasition Temp.(°C)	Lattice Parameter	Ferroelectricity
Hexagonal	–	1460°C	a ₀ = 5.375 c ₀ = 14.05	X
Cubic	–		a ₀ = 4.00	X
Tetragonal	<001>	120°C	a ₀ = 3.99 c ₀ = 4.03	O
Orthorhombic	<011>	5°C	a ₀ = 3.990 b ₀ = 5.669 c ₀ = 5.682	O
Rhombohedral	<111>	–80°C	a ₀ = 3.990 b ₀ = 5.669 c ₀ = 5.682	O

2.1.3 BaTiO₃ 세라믹스의 재료 특성과 응용 및 전망

1) 강유전성(强誘電性; ferroelectricity)

1920년 로셀 염이라는 물질에서 처음 그 성질이 발견되어 알려지게 되었다. 이 성질을 가지는 물질들의 특징적인 물성은 자발분극(spontaneous polarization)을 가지고 있을 뿐만 아니라 이 자발분극이 전기장에 의해 역전(polarization reversal)되는 현상을 보인다. 강유전체는 특정한 온도에서 상전이 현상을 보이는데, 상전이 온도 아래에서는 전기 쌍극자끼리의 상호작용을 통해 자발 분극이 특정한 방향으로 배열하고 있다가 그 온도 이상에서는 전기 쌍극자끼리의 상호작용을 통해 자발 분극을 잃게 되는 현상을 보인다.¹⁹⁾ 일반적으로 이 온도를 큐리 온도(curie temperature)라고 한다. Fig. 3에 그 현상을 나타내었다. 큐리 온도 아래에서는 자발 분극이 일정한 방향으로 배열을 하게 되지만, 소위 강유전구역(domain)이라는 것이 함께 형성되게 된다. 구역 구조는 전기 쌍극자의 배열로 인해 depolarization field가 형성되기 때문에 나타나는 것으로서 형태에 따라 90° 구역과 180° 구역으로 구분된다.

강유전체가 가지는 물성은 이 자발분극의 역전현상에 의해 D-E 이력곡선(hysteresis loop)을 보이는 특징과 함께 압전성(piezoelectric)과 초전성(pyroelectric)을 보인다. Fig. 4에 이력곡선을 나타내었다. D-E 이력곡선은 강유전체의 자발분극이 외부 전기장에 의해 역전되는 현상을 나타내는 것으로서 전기장의 방향과 세기에 따라 분극 상태의 변화를 보여주는 것이다. 이력곡선의 내부 면적은 분극의 반전(switching)에 필요한 전기에너지의 크기를 나타낸다. 이 성질은 자발분극이 안정된 2개의 상태를 가지기 때문에 나타나는 현상으로서, 이를 이용하여 최근에 비휘발성 기억소자를 개발하려는 연구가 세계적으로 활발히 연구되고 있다.

압전성이라고 하는 것은 물질의 전기적 성질과 기계적 성질의 결합에 의해 나타나는 현상으로, 물질에 압력을 가해서 변형을 일으키면 전기장이 형성되어 전극을

통해 전압이 발생한다. 거꾸로 압전성 물질에 전기장을 가하면 물질의 변형이 유발되기도 한다. 1947년 미국의 Roberts는 BaTiO₃ 다결정체에 고전압을 가하여 분극처리를 하면 압전성을 갖게 된다는 것을 발견하였다.

압전성 응용으로는 진동을 전기적인 에너지로 변환할 수 있는 원리를 이용해 가속도 센서 등으로 응용하고, 가정영역의 소리를 전기에너지와 상호 변환할 수 있는 원리를 이용해 레코드 디스크의 픽 업, 마이크로 폰, 스피커, 버저 등의 소자로 이용된다. 또한 초음파를 투과하고 받을 수 있으므로 초음파 센서의 프루브(probe), 어군탐지기 등으로 사용된다. 외부로부터 힘이나 압력을 받으면 고전압 스파크를 발생시킬 수 있어 가스 기기의 착화소자와 압전 변압기에 응용된다. 압전세라믹스는 초음파 응용기기 분야의 핵심 기초소자로서 응용분야에 따라 요구되는 특성이 매우 상이하며 정밀한 제조공정 제어가 필요하다.

초전성이라는 것은 자발분극의 크기가 온도에 따라 변화하는 성질 때문에 물질에 온도 변화를 주면 공간전하의 변화가 생겨 전극 사이에 전류가 흐르게 되는 성질을 말한다. 이런 전류를 초전류(pyroelectric current)라고 한다. 이러한 성질을 이용하면 적외선 감지 소자를 개발할 수 있다. 즉, 적외선을 단속적으로 쬐어 물질의 온도를 주기적으로 변화시키면, 이 주기에 해당하는 초전류가 발생함으로써 전기적 신호를 만든다. 주로 군사적 목적에서 이러한 용도의 연구가 많이 진행되는 데, 개인 휴대용 야시경의 개발을 목적으로 한다. 앞으로 위성을 이용한 위치추적 장치인 GPS와 함께 자동차의 야간 시야 확보를 위한 장치로도 개발될 수도 있다.

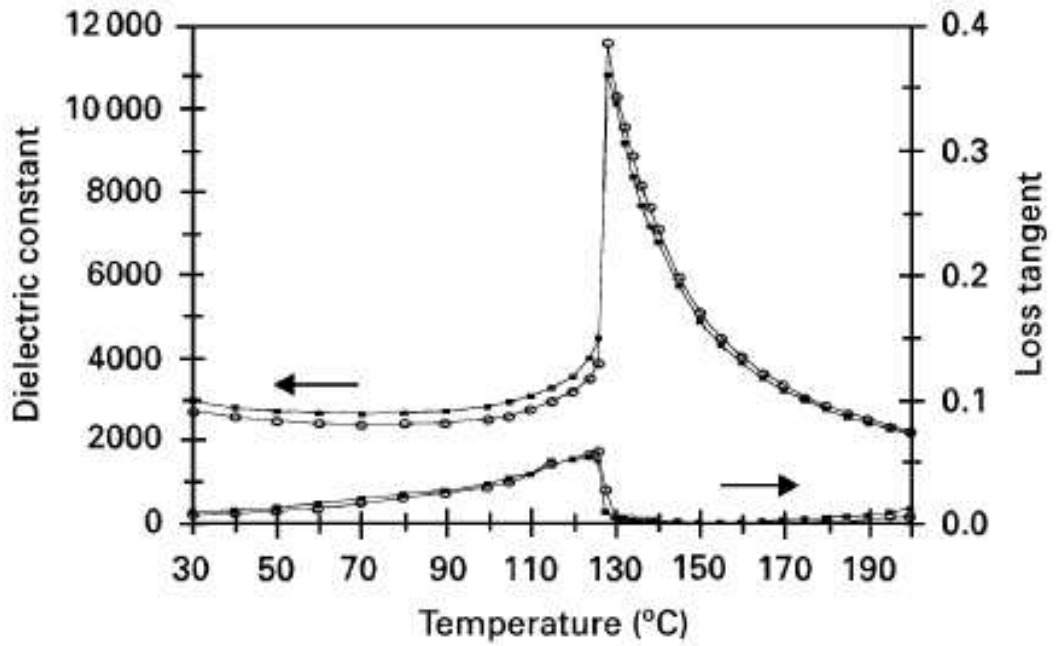


Fig. 3. The plot of the dielectric properties (ϵ_r and $\tan \delta$) of the sintered BaTiO₃ for 15 min at temperature of 1250°C.¹⁹⁾

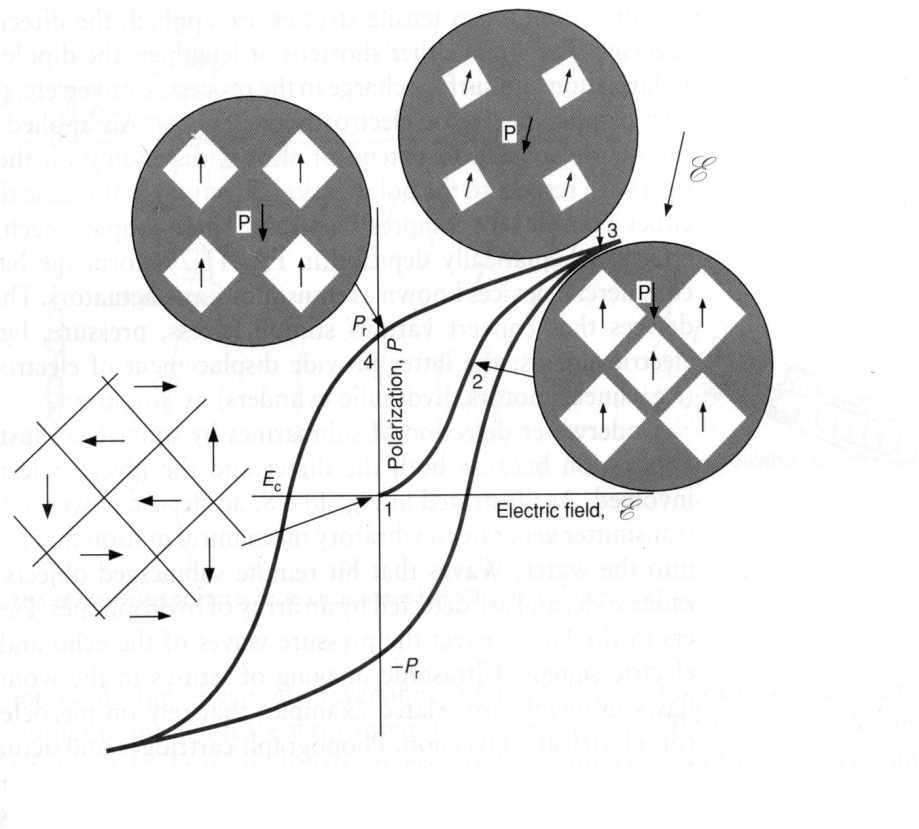


Fig. 4. Typical hysteresis loop and corresponding domain structure of the ferroelectrics.

2) PTCR 반도체성

순수한 barium titanate는 높은 비저항값($\rho = 10^{10} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$)을 갖는 절연체이다. 1950년대에 독일의 Haayman 등은 원자가 제어이론을 바탕으로 하여 절연성을 띠는 BaTiO_3 에 미량의 희토류 원소를 첨가하며 n형 반도체를 만들 수 있다는 보고를 하였다. 다결정 BaTiO_3 세라믹스에 희토류 원소를 소량 첨가할 경우, 일반적인 세라믹스와는 달리 온도가 증가함에 따라 퀴리 온도(T_C) 이상에서 저항이 급격하게 증가하는 현상이 나타나는데, 이 현상을 정저항 온도계수(Positive Temperature Coefficient of Resistivity; PTCR)라고 부른다. 이 특성을 보이는 반도체 BaTiO_3 에서 입자크기가 작아지면 상대적으로 저항이 큰 입체의 비율이 증가하고, 퀴리 온도 이하에서 쇼트키 장벽의 높이를 낮추게 하는 자발분극은 상대적으로 작아져서 상온저항이 증가하는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾

PTCR 반도체를 사용하는데 이용되는 기본특성은 온도-저항특성, 전압-전류특성, 전류-시간 특성 등이다. 온도-저항특성은 화재경보기 등의 온도검출 센서, 모터 등의 과열보호 등에 응용되고 있다. 전류-시간특성은 무접점으로 일정시간 경과 후에 전류강하곡선을 얻는 것이 가능하므로 모터의 기동용, 기기 과전류 보호, 타이머 등에 응용되며, 전압-전류특성은 정온발열체(헤어드라이어, 의류건조기 등), 항온조, 과전류 보호 등에 응용되고 있다.

2.1.4 BaTiO_3 등의 강유전체의 응용 및 발전 과정

80년대 중반까지 벌크형태의 세라믹소자는 혼합분말의 하소 및 소성 공정을 통하여 각 성분을 고상 반응시켜 원료를 얻는 고상법이 주류를 이루었으나, 90년대 이후 소자의 소형화에 따른 적층기술의 발전은 $0.1 \mu\text{m}$ 이하의 입도와 조성의 균일성 및 균일한 결정구조를 갖는 순도가 우수한 원료 분말을 필요로 하게 되었으며, 따라서 고상법에 비하여 입자의 형태와 구성 성분의 균일한 혼합이

가능한 액상법에 의한 입자 제조의 요구에 의해 발전되어 왔다. Table 2에 시대별 강유전체의 응용을 나타내었다.

Table 2. Applications of ferroelectrics since 1940

1940s	<i>Dielectric properties</i> Ceramic capacitors	1970s	<i>Pyroelectric properties</i> Intruder detection Fire alarms Thermal imaging
	<i>Piezoelectric properties</i> Underwater sonar (Rochelle salt, ADP)		<i>Electro-optic properties</i> Large area shutters (transparent ceramics) Integrated optic devices Page compositors
1950s	<i>Piezoelectric properties</i> Underwater sonar (Ceramic BaTiO ₃) Phonograph pickups Gas Lighter Bulk wave filters		<i>Semiconducting properties</i> Self-stabilizing ovens Sensors
	<i>Switching properties</i> Computer memories	1980s	<i>Pyroelectric properties</i> Multi-element arrays Solid state thermal imaging
1960s	<i>Piezoelectric properties</i> Surface acoustic wave devices Trapped energy filters Piezoelectric transformers		<i>Electro-optic properties</i> Integrated optic modulators, switches, sensors Displays
	<i>Electro-optic properties</i> Bulk modulators Q switches		<i>Switching properties</i> Memories (thin films)

2.1.5 BaTiO₃의 국내외 생산과 연구동향

근래까지 국내에서는 BaTiO₃의 원료 분말을 생산하지 못한 채 일본과 미국의 TAM, Ferro, Murata, TDK 등에서 전량 수입에 의존하였으나, 최근 삼성전기를 비롯한 몇몇 국내 기업들에 의해 국내 생산이 이루어졌다. 하지만 그 분말 특성이 선진국의 품질에 못 미치는 상태이며 여전히 수입에 의존하고 있는 상태이다. 따라서 미국과 일본의 연구동향을 바탕으로 BaTiO₃ 원료분말의 최근 제조 경향을 알아보아야 할 것이다.

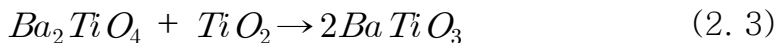
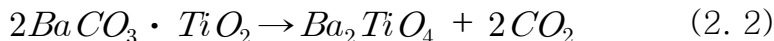
미국과 일본이 거의 비슷한 방법으로 생산하고 있다. 즉, 양쪽 모두 화학법을 이용해서 유전체 분말을 만들고 있다. 그중 미국에서는 옥살레이트 침전법이나 그밖의 화학합성법을 이용해서 순수한 분말을 만드는 방법을 연구하고 있다. 이에 반해 일본은 수열합성에 많은 노력을 기울이고 있다. 일본은 수열법으로 만든 BaTiO₃ 분말을 가지고 니켈 전극을 쓸 수 있는 X7R 캐패시터를 만들었는데, 일본에서는 사카이 화학(Sakai Chemical)이 수열합성으로 만든 BaTiO₃ 분말을 공급하고, 미국은 카봇(Cabot)사가 공급하고 있다. 그런데 카봇사는 이와 관련된 특허를 1980년대 초반에 등록시켰지만 아직도 생산은 시험단계에 있다. 그러나 사카이는 한달에 50톤 규모로 생산하고 있다. 그래서 이제 미국회사들은 수열합성법으로 만든 분말을 사용하느냐, 아니면 이제까지 하던 방법을 계속 연구하느냐 하는 기로에 서있다.

앞으로 소형화에 대한 요구가 지속됨에 따라 BaTiO₃ 유전분말을 비롯한 전자세라믹에서 다층 제조기술이 각광을 받을 것이다. 그리고 세라믹 패키징 기술과 반도체 제조공정이 하나로 통합되어 여러 가지 기능을 갖춘 제품이 제조될 것이다.^{21, 22)}

2.2 BaTiO₃ 분말합성 기술

2.2.1 일반적인 고상합성법(Solid-state reaction method)에 의한 BaTiO₃ 분말의 합성

BaTiO₃ 분말을 제조하는 가장대표적인 방법으로써 고상의 Ba 및 Ti 원을 기계적으로 혼합하고 고온에서 고상 확산 반응시켜 분말을 제조하는 것이다. 즉 BaCO₃와 TiO₂를 공기 중에서 하소하면 BaCO₃-TiO₂ 계면에서 최초로 반응이 일어나 CO₂가 빠져 나오면서 BaTiO₃가 형성된다. 이렇게 형성된 BaTiO₃는 BaCO₃와 반응하여 Ba₂TiO₄로 되며 이러한 반응은 BaCO₃가 모두 소모될 때까지 계속된다. 이렇게 형성된 Ba₂TiO₄ 중간상은 나머지 TiO₂와 반응하여 최종적으로 BaTiO₃가 된다. 이러한 고상 반응은 1300℃ 내외의 온도와 수 시간의 반응 조건을 필요로 한다. 이상의 반응은 다음의 식 (2. 1)~(2. 3)과 같다.



특히 불균일하게 혼합 되거나 반응 온도가 낮은 경우 Ba₂TiO₄나 BaTi₃O₇ 등의 중간상들이 잔류하게 되어, 이를 완전히 제거하기 위해서는 1300℃에서 장시간 소결해야만 한다. 결국 고상 반응에 의해 제조된 BaTiO₃ 분말은 그 높은 반응 온도 때문에 평균 입경이 매우 크며 따라서 ball milling 등의 입도를 작게 하는 과정이 필요하다. 따라서 이 방법으로 제조된 BaTiO₃ 분말은 간편하게 얻을 수 있다는 이점에도 불구하고 평균 입도가 크고 화학적 균일도가 낮으며 소결 온도가 높다는 단점이 있다. 게다가, 밀링 과정에서는 비대칭성의 입자가 만들어질 뿐만 아니라 milling 매체로부터 불순물이 혼입 될 수 있다. 따라서 경박탄소화가 요구 되는 유

전체 제품의 기본소자로 사용하기 어렵다.

2.2.2 습식화학적합성법(Wet-chemical synthesis routes) 의한 BaTiO₃ 분말의 합성

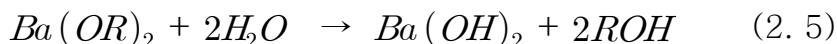
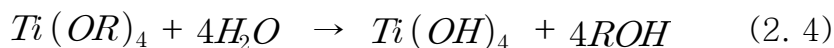
앞 절에서 기술한 바와 같이 고상 반응으로 제조된 분말은 큰 평균 입도, 낮은 화학적 균일성, 높은 소결온도 등의 결점을 갖고 있다. 이러한 결점을 개선하기 위하여 다양한 제조법들이 제안되었는데, 그 대부분은 화학적 방법이다. 원하는 조성을 용액 상태에서 석출 시키거나 새로운 형태의 전구체로 만드는 방식인데 이는 반응 이온 간의 거리를 짧게 함으로써 반응 온도를 낮추고 반응 시간을 단축시켜 궁극적으로 입도가 미세하고 화학적 균일도가 매우 높은 분말을 얻을 수 있다.

1) Sol-gel법

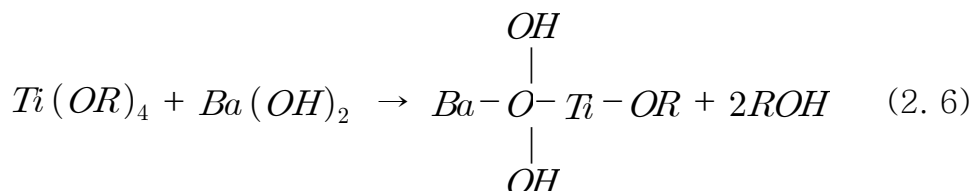
Sol-gel 법에 의한 세라믹 분말 제조법은 생성된 분말의 우수한 기계적 물성과 높은 화학적 순도 때문에 점차 그 응용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 이는 metal oxide들의 가수 분해 및 축합 반응을 통하여 얻어진 겔을 열처리하여 유기 성분을 제거하고 metal oxide를 얻는 방법이다. Sol-gel법은 겔화 하는 양태에 의해 크게 두 가지로 나누어진다. 첫 번째로 콜로이드 법은 용액 내의 콜로이드 입자의 분산에 의해 원료 용액인 졸을 형성하고 그 후에 졸 상태의 불안정화에 의해 겔화 되는 방법이다. 두 번째 방법은 출발 물질로써 알콕사이드와 같은 금속 유기 화합물을 사용하여 졸을 만들고 이를 가수 분해 및 고분자 농축 반응을 거쳐 겔 상태로 만들게 된다.

강유전체 세라믹스를 제조할 때 특히 sol-gel법을 이용하여 BaTiO₃분말을 제조할 경우 일반적으로 금속 알콕사이드(alkoxide)를 출발 원료로 사용한다. 알콕사이드를 사용한 sol-gel법으로 BaTiO₃ 분말을 제조한 경우 물이 첨가되면 다음

의 식 (2. 4) 및 (2. 5)와 같은 가수 분해 반응이 진행된다.



여기서 $R = C_nH_{2n+1}$ 이다. 이는 결국 반응의 생성물로 수산화물이 석출하고 알코올이 추출된다는 의미이다. 이러한 결과는 앞서 소개한 공침법에 의한 분말 제조 방식과 매우 유사하게 보일 수 있으나 근본적으로 sol-gel 법에서는 가수분해에 의하여 중합체가 형성된다는 점이 중요한 차이점이다. 즉 가수 분해 반응이 중합반응에 비하여 지나치게 빠르지 않다면 가수분해에 의하여 석출이 일어나기 보다는 중합반응에 의하여 고분자가 형성되며 이러한 Ba-Ti 고분자는 주위의 알코올 등의 액상을 포획함으로써 젤화 된다. 졸로부터의 성공적인 젤화는 가수 분해 반응과 중합반응의 속도차가 크지 않은 경우이며 이를 위하여 산이나 염기를 첨가하여 반응속도를 조절하기도 한다. 식(2. 5)의 반응에 쓰인 바륨 알콕사이드 ($Ba(OR)_2$)는 일반적으로 공기 중의 수분과 급격히 반응하므로 우리가 원하는 (Ba, Ti)중합체를 얻기 어렵다. 따라서 바륨 알콕사이드 대신에 수산화바륨 ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$)을 원료로 사용하는 경우가 많다. Ti-알콕사이드와 수산화바륨을 1:1몰 비로 혼합할 경우 다음과 같은 반응이 진행될 것으로 사료된다.



Ti(OR)₄를 가수분해 시키면 알킬기(R)가 떨어져 나가면서 Ba-O-Ti-(OH)₂

를 기본 골격으로 한 고분자가 형성된다. 알콕사이드의 고분자화에 영향을 미치는 인자로는 물과 알콕사이드의 혼합비, 반응염의 희석 정도, 온도, 전해질의 유무 등이 있다. 한편, 고분자들이 형성되면 고분자들의 ostwald ripening이 일어나는데 이 과정을 통하여 작은 고분자는 용해-석출 과정을 통해 큰 고분자로 성장하게 되어 고분자화가 가속된다. 이렇게 고분자 단위가 성장하고 연결되어 연속적인 network을 형성하고 액상을 포함하게 되는데 이를 젤화라 한다. 결국 젤화되는 동안 성장하는 고분자들끼리 서로 접합하고 엉키기도 하고 교차하면서 점도가 급격히 증가하게 된다. 이렇게 생성된 젤을 건조 및 열처리함으로써 BaTiO₃ 분말을 얻을 수 있다. 낮은 온도에서 건조하면 유기성분들이 분해, 휘발 되며 약 300~500℃에서 수산기가 분해 된다. 약 600℃가 되면 거의 대부분이 휘발 되고 결정질의 BaTiO₃가 나타나기 시작한다. 알콕사이드를 이용한 sol-gel법은 입도가 작고 화학적 균일도가 크다는 장점이 있는 반면 값이 비싼 점이 단점으로 지적 되고 있다.

2) 수열 합성법 (Hydrothermal method)

수열 합성법은 균질한 수용액이나 전구체(precursor) 현탁액(suspension)을 승온, 승압 하여 처리하는 것이다. 압력은 승온 상태에서 용액상을 유지하기 위해서 필요하고, 그 결과 확산 계수가 고체 상태 반응에서보다 크고 상변환 속도가 증가된다. 압력과 온도의 결합된 효과는 대기압 하에서는 불안정한 여러 가지 평형-안정상의 에너지를 감소시킨다. 따라서 수열 합성은 고체 상태 반응이기보다 용액 상태 반응이며, 용액 화학이 입자를 형성하는데 중요한 역할을 한다.

수열 합성법은 저 비용으로 낮은 온도에서 세라믹 분말을 만드는데 대단히 좋은 방법이다. 이 방법의 주요 장점은 소성과정이 없이 탈수된 결정성 금속 산화물을 직접 만들 수 있다는 데 있다. 다른 장점으로는 알콕사이드 같은 비싼 물질에 비해 산화물, 수산화물, 염화물, 질산염 같은 값싼 물질이 출발 물질로 사용된다는 것이

다. 또한, 조절된 입자 크기, 화학 양론 및 입자 형태를 갖는 결정성 분말을 제조할 수도 있다. 이 방법으로 제조된 분말은 소결시 높은 반응성을 나타낸다. Table 3에 대표적 습식법 종류의 일반적 특징을 비교해서 나타내었다.

Table 3. Comparison of powder preparation methods

Process	Advantages	Disadvantages	Particle size
Sol-gel (hydrolysis of metal alkoxides), precipitation, coprecipitation	High product purity and homogeneity, crystal symmetry; metastable compounds with unique properties; narrow particle size distribution; lower sintering temperatures	May require calcination, sometimes milling; mixed alkoxides can cause inhomogeneity, non-stoichiometry; sometimes expensive raw materials	Down to 5 nm 1.0 to 5 μm
Evaporative decomposition solids	Wide range of chemical compositions; single-step process; no separate calcination or milling required	Hollow aggregates formed; precursor must decompose at low temperatures; excess carbon impurities may require calcination	1 to 20 μm
Hydrothermal processing	High surface area; 99% dense sintered powders; submicron particles with narrow size distribution; no milling or calcination short reaction times; lower energy requirements	Requires moderate temperatures/pressures; requires additives (seed crystals), surface treatments	Down to 8 nm

Ceramics Synthesis (from the works of M. Yoshimura and S. Somiya)

2.3 BaTiO₃ 수열합성

2.3.1 수열합성 메카니즘

고온 고압하의 열수를 매개로 두 종류 이상의 원료를 반응시켜 원하는 최종생성물을 얻는 수열 합성법의 주요 반응 기구로는 용해-침전(dissolution-precipitation)기구, 통합(consolidation or in-suit transformation)기구가 있다.²³⁾ Fig. 5에 수열합성의 반응기구에 대하여 도식적으로 나타내었다. Fig. 5 (a)의 용해-침전 기구는 반응온도와 압력 하에서 원료들이 열수에 용해된 후 과포화에 의해 결정화된 분말이 석출되는 것으로, 출발물질의 용해도가 높거나 광화제의 농도가 높아 반응물이 용해 가능한 경우 혹은 임계온도 이상의 고온에서 우세한 것으로 알려져 있다. 용해-침전기구에서 Ti 원료물질이 용매에 의해 용해된 후 용액 중의 Ba 이온과 반응하여 균일 핵생성 및 불균일 핵생성에 의해 BaTiO₃가 합성되는 것을 보여주고 있다. 이 반응기구는 사용된 Ti 원료물질이 용해된 후 BaTiO₃가 생성되므로 Ti 원료물질의 형상과 상관 없는 BaTiO₃의 모양이 얻어질 수 있으며 실제 이 기구에 의하여 형성된 여러 입자들은 대개 뚜렷한 정벽(crystal habit)을 가진다.

무수 TiO₂ 초기물질 반응의 경우 첫 단계로 Ti 원료물질 내 Ti-O bond가 가수분해 반응으로 분리되어 수산화티탄복합체(Ti(OH)_x^{4-x})를 형성하고 두 번째 단계로 용액상의 Ba⁺, BaOH⁺ 이온과 반응하여 BaTiO₃로 침전되는 두 단계의 절차를 거쳐 BaTiO₃가 합성된다. 그러나 함수 반응물의 경우는 첫 단계의 가수분해 단계가 생략되거나 줄어들어 용액전체에서 BaTiO₃ 핵이 생성(균일 핵생성)되거나 TiO₂ 상에서 핵이 생성(불균일 핵생성)되는 반응으로 BaTiO₃가 합성된다. 따라서 함수 Ti 반응물을 사용할 경우 반응속도가 증가하는 장점이 있다. Vivekanandan 등은 TiO₂ 겔과 Ba(OH)₂ · 8H₂O를 원료로 하여 BaTiO₃를 수열합성을 통해 용해-침전기구를 주장하였다. 그들은 초기에 넣어준 Ti 산화물 겔의 용해와 동시에 Ti 수산화물 겔 내부로 Ba⁺ 이온이 들어가 Ti-O-Ti 구조를 파괴

하면서 Ti 겔 구조 내에 존재하게 되고 dehydration과 crystallization을 통하여 결정성의 BaTiO₃ 분말이 얻어진다고 추론하였다.²⁴⁾

통합 기구는 출발물질로 사용된 물질이 용액 내에 용해되지 않고 출발 물질간 물질 확산 및 반응에 의하여 결정화되는 반응 메커니즘이다. Fig. 5 (b)는 통합기구에 의한 BaTiO₃의 합성과정을 보여주고 있는데 겔 또는 결정상의 Ti 원료물질 표면에 수용성 Ba⁺ 이온이 흡착한 후 Ti와 반응하여 BaTiO₃ 층이 형성되며, 이층으로 Ba⁺ 이온이 계속 확산되어 반응이 완결되면 BaTiO₃가 생성된다. 이 메커니즘을 따르면 초기 반응 물질의 모양을 그대로 유지한 BaTiO₃가 생성될 것이다.

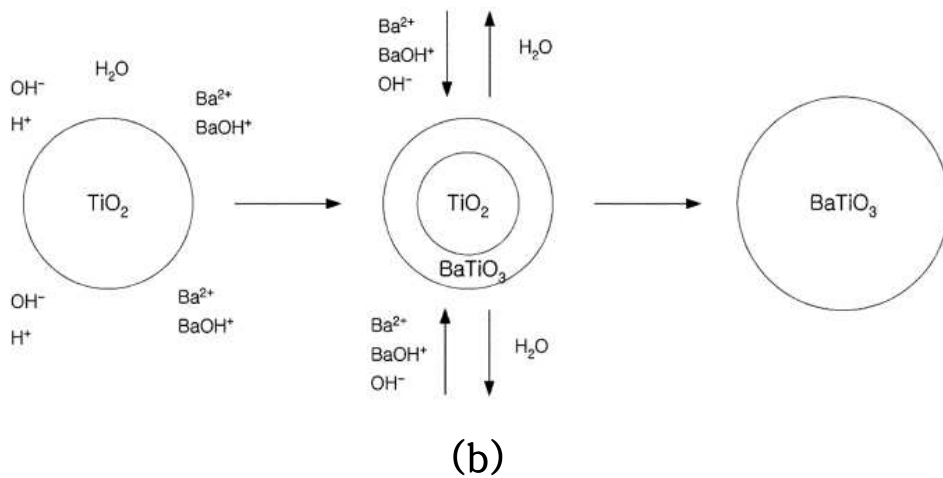
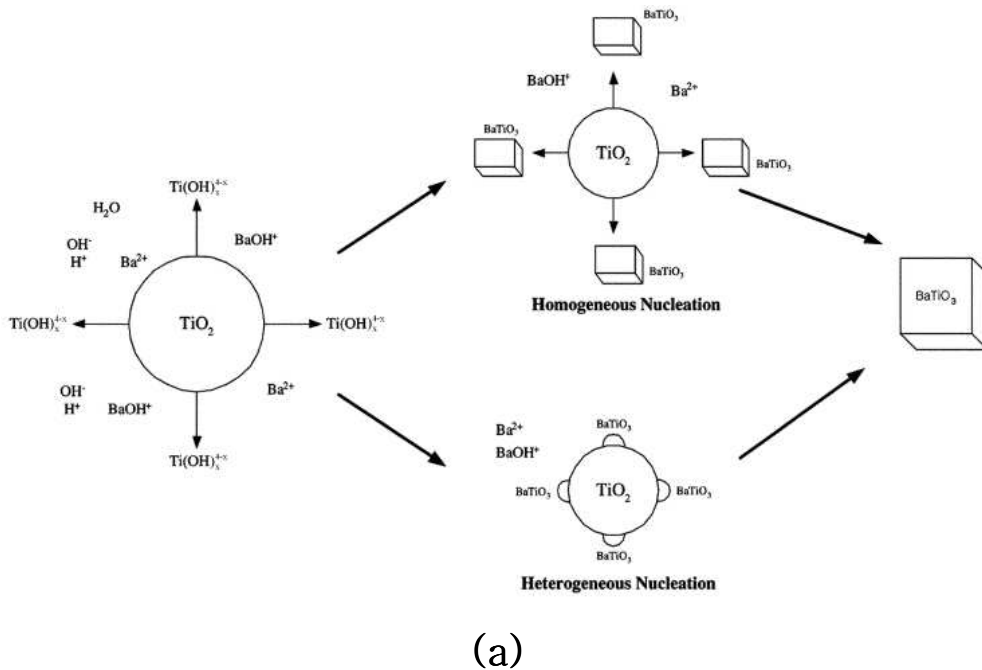


Fig. 5. The schematic diagram for (a) the dissolution-precipitation and (b) the in-situ reaction mechanism.

2.3.2 수열합성에서의 pH의 영향과 원료물질

수열합성법에서 두 종류 이상의 화합물이 수용액 상에서 반응하므로 각 화합물이 균일하게 침전하는 pH 범위에 대한 제어가 대단히 중요하다. 특히 BaTiO₃를 합성하는 경우, Ti 화합물은 pH 2~3에서도 쉽게 침전되나, Ba 화합물은 강염기 조건에서 침전되므로 Ti과 Ba이 균일하게 침전되는 pH 범위를 찾아야 한다. 또한 pH가 용액의 과포화도와 임계 핵의 생성에 영향을 주므로 BaTiO₃ 합성 시 pH 조절에 의해서도 입자의 크기와 분포를 제어할 수 있다. 이러한 목적을 이룰 수 있는 방법 중 하나로 Ba 이온의 침전이 생성되는 pH 영역을 낮추거나 Ti 침전이 생성되는 pH 영역을 상승시켜줄 수 있는 방법을 생각할 수 있다. 이러한 점에 이용될 수 있는 방법으로 H₂O₂를 도입하는 방법이 시도되고 있다.²⁵⁾

수열합성법으로 BaTiO₃를 제조할 때 그 제조 공법에 따라 hydroxide, oxide, chloride, citrate, alkoxide, acetate 등 여러 가지 원료가 사용 가능하다. 이들 원료는 크게 광화제를 사용해야 반응이 진행되는 원료와 사용하지 않아도 되는 원료로 구분된다. 광화제의 필요 여부는 반응 분위기에 크게 의존되며 광화제를 사용하지 않아도 되는 원료는 대부분 원료 자체가 용해될 때 높은 pH를 갖게 된다.

Ti 원료물질로 사용되는 여러 가지 원료물질에 대해 TiO₂로 환산한 무게 분율 및 원료가격을 Table 4에 비교 요약하였다. 표에서 알 수 있듯이 무게 감소 비율은 TiO₂가 가장 작으나 보통 반응시간이 수십 시간이상 요구되기 때문에 다른 원료에 비해 상대적으로 반응성이 낮으며 Ti 계 알콕사이드는 반응성은 좋으나 가격이 높고 Ti 분율이 낮은 단점이 있다. 그리고 TiCl₄, TiOCl₂ · 8H₂O는 Cl 이온에 의한 부식과 폐액 처리 비용이 추가되는 단점이 있다.

대표적인 Ba 화합물의 용해도와 원료당 무게감소 비율을 분석하여 Table 5에 제시하였다. Ba 화합물 중 첫째 열에 표시한 화합물은 유기산 반응법으로 적용 가능한 Ba 화합물로서 C, H, O의 분자량이 큰 화합물로 구성되어지며 각 화합물의 용액은 중성이거나 약산성을 나타내므로 OH⁻를 제공하는 광화제가 필요하다. 둘

재열의 할로겐화합물의 경우 $BaCl_2$ 는 $BaTiO_3$ 합성에 많이 사용되나 역시 용액의 pH가 높지 않으며 다른 할로겐화합물의 경우도 분식성 폐액 혹은 폐가스(HF, HCl 등)의 처리가 필요하다. 그리고 기타 phosphate나 sulfur 화합물의 경우는 물에 녹지 않아 반응성 또한 낮다. 따라서 논문에서 언급되는 반응물질로 고온합성법에는 Ba의 분율이 높은 $BaCO_3$ 가 가장 많이 사용되며 침전법이나 공침법에는 $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Ba(OH)_2$ 등이 많이 사용된다.

Table 4. Comparison of Ti starting materials

Starting material	TiO ₂ equivalent weight fraction	Treatment of ore	Characterization	Price
$Ti(O-iC_3H_7)_4$	28.14 %	alkoxide	very expensive	3.68
TiO_2	100 %	H_2SO_4 dissolution	low reactivity	1.5
$TiO_2 \cdot xH_2O$	82 %	H_2SO_4 dissolution	low cost	1
$TiO_2 \cdot xH_2O$	80 %	HCl dissolution	high cost	1.2
$TiOCl_2 \cdot 8H_2O$	28.65 %	HCl dissolution	HCl treatment	0.904
$TiCl_4$	42.12 %	HCl dissolution	HCl treatment	0.799

Table 5. Solubility data of various Ba-compounds in aqueous medium along with weight fraction of barium in these compounds

Compound	Solubility	Ba wt%
Acetate $Ba(C_2H_3O_2)_2$	soluble	53.79
Benzoate $Ba(C_7H_5O_2)_2$	soluble	36.20
Tartrate $Ba(C_4H_4O_6)$	weak soluble	48.13
Oxalate $Ba(C_2O_4)$	weak soluble	60.95
Citrate $Ba_3(C_6H_5O_7)_2$	weak soluble	52.15
Formate $Ba(CHO_2)_2$	soluble	60.40
Bromide $BaBr_2$	soluble	46.22
Chloride $BaCl_2$	soluble	65.95
Fluoride BaF_2	weak soluble	78.33
Iodide BaI_2	soluble	35.11
Chlorate $Ba(ClO_3)_2$	soluble	45.14
Carbanate $BaCO_3$	insoluble	69.59
Phosphate $Ba_3(PO_4)_2$	insoluble	68.21
Sulfate $BaSO_4$	insoluble	58.84
Sulfide BaS	decomposition	81.10
Cyanide $Ba(CN)_2$	soluble	72.53
Nitrate $Ba(NO_3)_2$	soluble	52.55
Hydroxide $Ba(OH)_2$	soluble	80.16

3. 실험 방법

본 연구에서는 주원료로 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (*Junsei, Extra Pure*)를 Ba 이온의 공급원과 pH 조절용 광화제로 사용하였으며, Ti 이온의 공급원으로는 TiOCl_2 (*Fluka*) 용액을 사용하였다. 과산화물을 형성시키기 위해 H_2O_2 (*Junsei, Guaranteed Reagent*)를 Ti 이온의 3mole 배에 해당하도록 넣은 후 혼합용액을 2h 동안 교반하였다. 교반된 혼합액을 암모니아수(NH_4OH)에 서서히 적하하여 pH8에서 Ti 수산화물을 형성시켰으며, 증류수를 이용하여 수세 후 AgNO_3 을 이용하여 Cl^- 의 잔류 여부를 확인하였다. TiOCl_2 는 공기 중의 수분과 반응하여 연막을 형성하고, 물에 들어가면 가수분해를 일으키므로 ice bath에서 교반되고 있는 냉각된 증류수에 서서히 적하하여 1.14M 농도로 만들어 냉장 보관하여 사용하였다.

분말의 합성에 사용된 수열합성반응기는 Fig. 6과 같으며, 분말의 제조공정은 Fig. 7과 같다. Fig. 7의 제조공정을 통해 반응물의 Ba/Ti의 몰비(1~3), 반응온도($70^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$), 반응시간(0~6h)의 변화에 대한 분말의 합성 여부 및 특성을 평가하였다. 교반속도를 100rpm, 수열반응 pH를 13으로 고정하여 용기 내에서 자연적으로 형성되는 압력에서 합성을 수행하였다. 위 반응조건을 Table 6에 나타내었다.

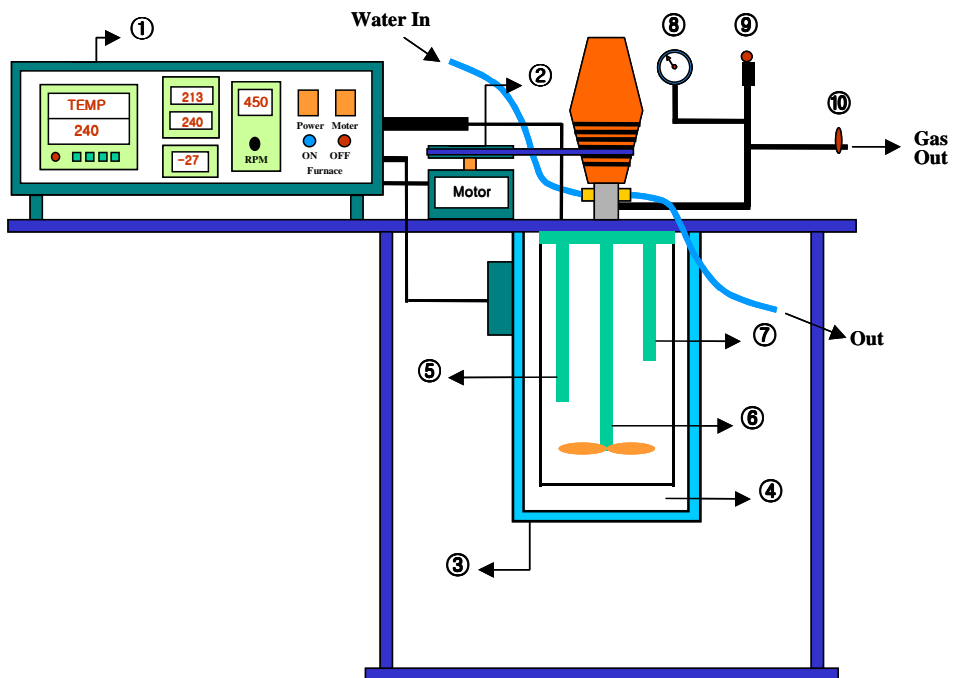
합성된 분말은 미 반응 Ba^{2+} 이온과 잔류 Cl^- 이온을 제거하기 위해 80°C 로 가열한 증류수와 0.5M-아세트산(CH_3COOH)을 이용하여 여과·세척하였으며 AgNO_3 용액을 이용하여 Ba^{2+} 와 Cl^- 이온이 검출되지 않을 때까지 세척하였다. 이렇게 얻어진 분말을 80°C 에서 24h 동안 건조하였고, 합성된 분말은 몰드(mold)에 넣어 1.8MPa의 압력으로 원판형으로 성형한 후 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 유지시간을 달리하여 소결하였다. 소결체의 양면에 전극을 스크린 인쇄(screen printing)한 후 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 로 열처리하고 유전물성을 측정하

었다. 그리고 Archimedes 법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다.

CuK α X-선을 이용하여 주사각도 $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$ 까지 X-선 회절분석 (*Rigaku:D/Max-2000*)을 실시하여 분말과 소결체의 상변화를 분석하였고, 분말 및 소결체의 입경과 형상은 주사전자현미경 (SEM, *JEOL:JEM 5410*)으로 관찰하였다. 분말과 소결체의 Ba/Ti를 유도결합플라즈마(ICP)를 이용하여 측정하였고, LCR-meter (*HIOKI 3532-50*)를 사용하여 1kHz에서 소결체의 유전특성을 측정하였다.

Table 6. The experimental conditions of BaTiO₃ powder synthesis

Experimental parameters	Experimental condition
① Reaction pH	13
② Reaction time	0~6 h
③ Reaction temperature	70~150°C
④ Heating ratio	1°C/min
⑤ Drying	at 80°C for 24 h
⑥ Sintering	at 1100~1200°C for 1 h



- | | |
|-------------------------|------------------|
| 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. 6. Experimental equipment.

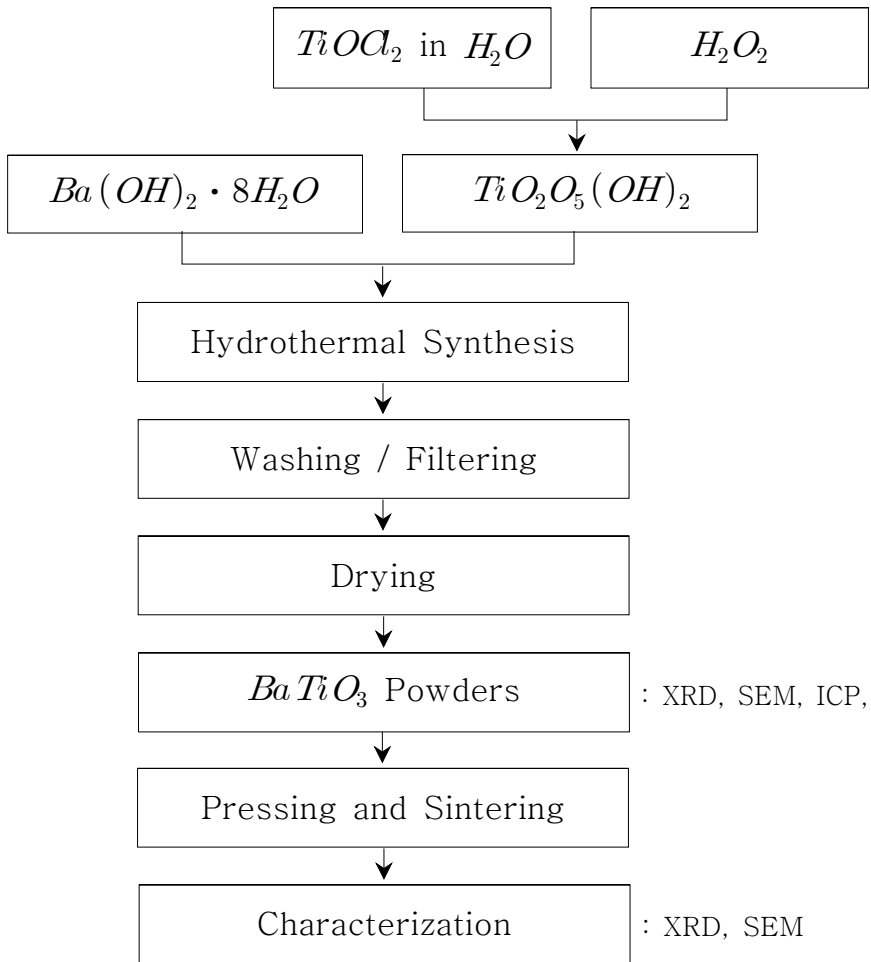


Fig. 7. Flow chart for hydrothermal synthesis of BaTiO₃.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Ti-과산화수산화물의 침전

본 실험에서는 반응 precursor로 Ti-과산화수산화물을 사용하였다. 수열반응 전 Ba/Ti의 비율이 반응 후 생성된 BaTiO₃에서의 형성기구와 분말의 형태, Ba/Ti 등에 중요한 역할을 할 것이다. 따라서 정확하게 계산상의 침전량과 실제 반응하여 침전된 양이 같아야 함은 매우 중요한 사항이다. 앞에서 이미 언급하였듯이 pH의 변화에 따라 titanium-peroxo-hydroxide의 침전형태가 달라지고 그 침전된 과산화수산화물의 수율이 변함을 알 수 있었다. 이 결과를 Fig. 8, 9에 각각 나타내었다.

Fig. 8에서 pH가 증가함에 따라 과산화수소에 의해 해리된 Ti₂O₅²⁺ 이온의 침전으로 Ti₂O₅(OH)₂가 생성되고 그 양이 차츰 증가하고 pH8 에서 거의 모든 침전이 일어난다. pH가 8 이상으로 증가하면 침전됐던 과산화수산화물이 오히려 다시 Ti₂O₅²⁺ 이온으로의 전리가 발생하여 수세과정에서 빠져나가게 된다. 또한 Ti의 용해도와 초기 형성된 겔의 형태가 최종입자의 크기와 형상을 좌우 한다는 연구결과가⁸⁾ 있어 각각의 pH에서 생성된 과산화수산화물의 morphology를 알아보기 위해 SEM을 이용하여 상의 형태를 관찰하였고 그 결과 Fig. 9에 나타낸 것처럼 각 pH에서 생성된 입자의 형태가 다름을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서는 최대의 Ti-과산화수산화물을 얻을 수 있는 pH8을 최적의 pH라 판단하고 모든 과산화수산화물의 침전 pH로 고정하였으며 반응된 과산화수산화물의 형태에 따른 분말합성 특성은 본 연구의 범위를 넘기 때문에 다루지 않기로 한다. 그러나 Fig. 10의 X-선 회절분석에서 나타난 결과에서 알 수 있듯이 모두 같은 특성을 보여주고 있다. 상온에서 생성된 Ti-과산화수산화물은 모두 비정질을 나타내며, 600°C에서 2h 열처리 후에는

모두 anatase 형태의 TiO_2 가 생성됨을 알 수 있었다.

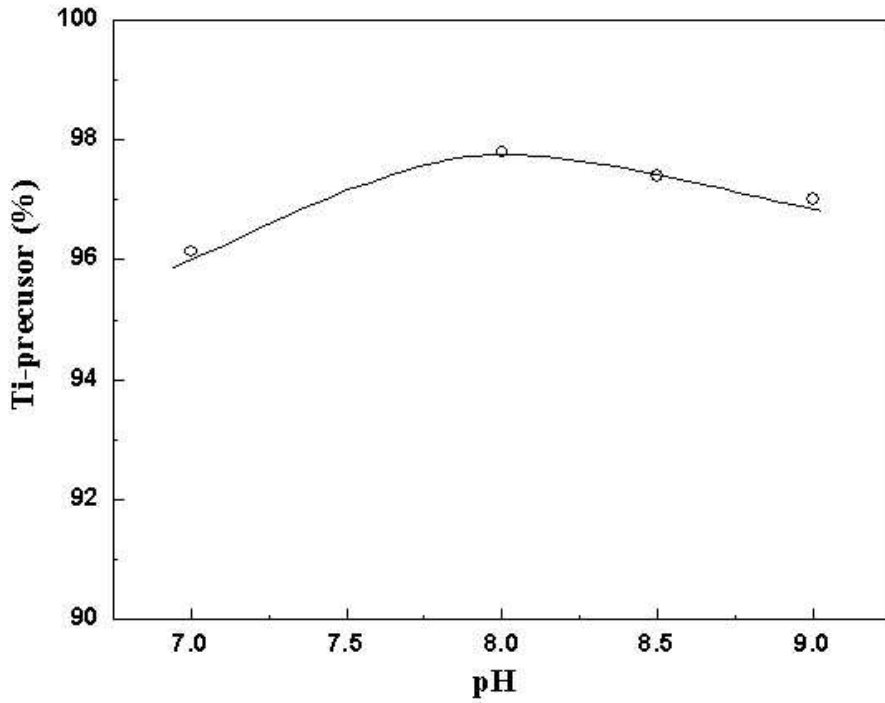
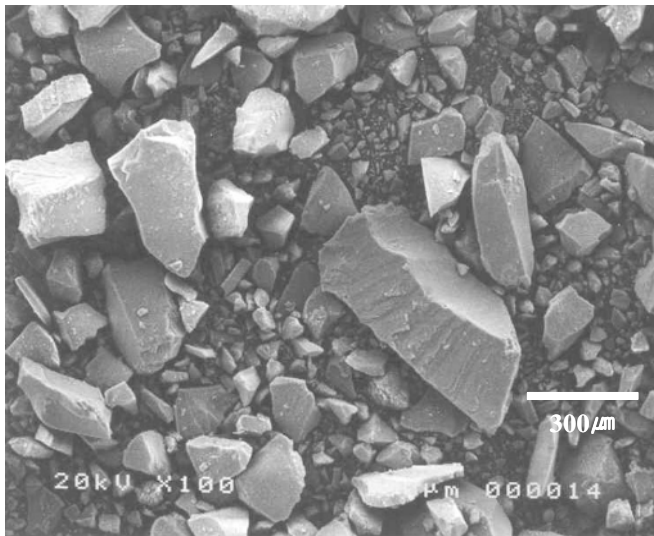
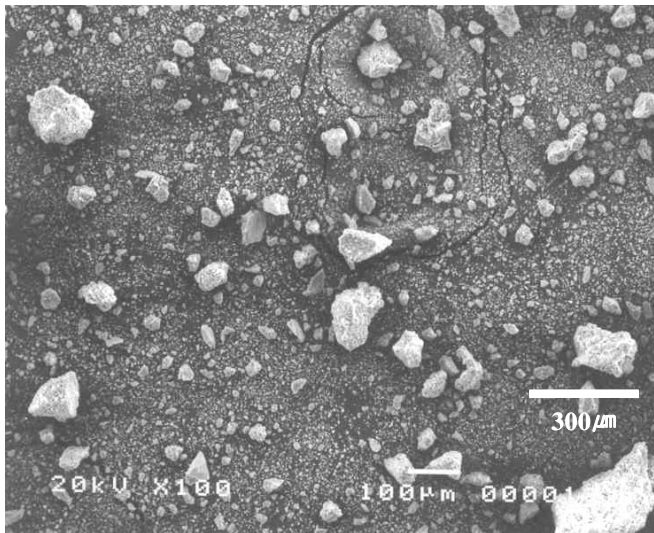


Fig. 8. Percentage of precipitated amorphous Ti-precursor with different pH.



(a)



(b)

Fig. 9. SEM photos of the amorphous Ti-precursor prepared at (a) pH 8 and (b) pH 9 (X 100).

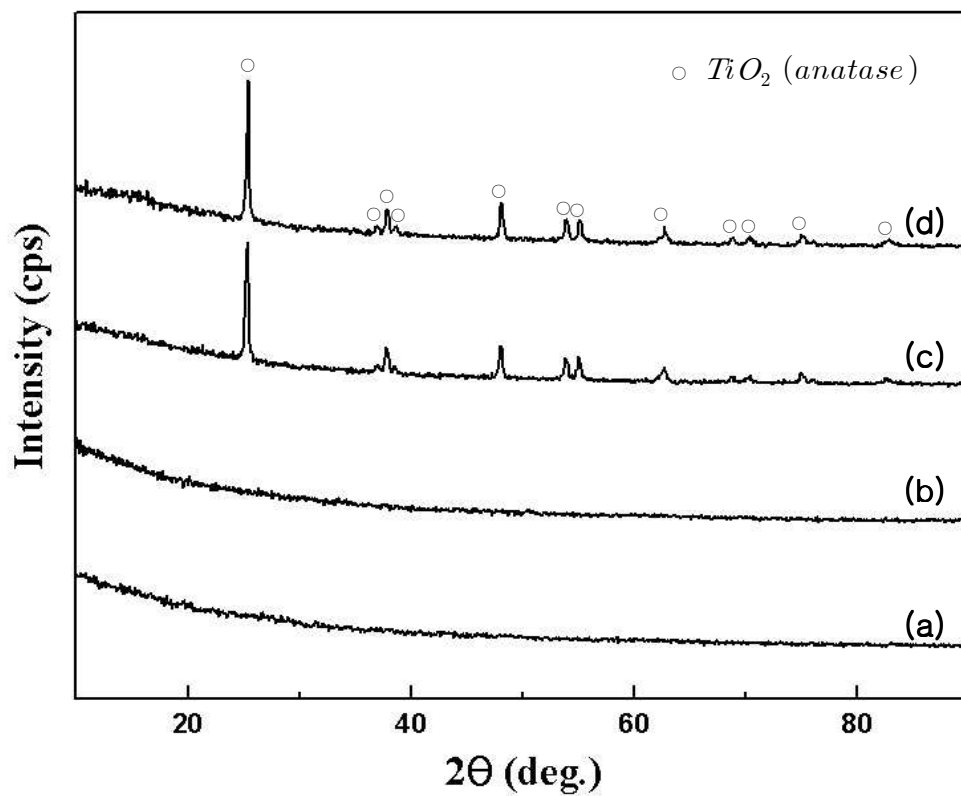


Fig. 10. XRD patterns of the Ti-peroxo-precursor prepared at (a) pH 8 and (b) pH 9 and the TiO_2 (anatase) powders prepared at (c) pH 8 and (d) pH 9 and heat treated at 600°C for 2 h.

4.2 수열합성

수열합성법에 의한 BaTiO_3 분말 합성 시 반응온도, 반응유지시간 그리고 반응전 Ba/Ti 비율 등의 인자들이 합성 반응에 영향을 미칠 것으로 생각되어 이러한 조건들을 변화시키면서 분말을 합성하였다.

4.2.1 반응온도에 따른 분말합성 경향

합성온도에 따른 분말특성을 알아보기 위해 반응유지시간을 2h, pH는 13, 그리고 반응물의 Ba/Ti 의 몰비를 3으로 고정하고 70~150°C 범위에서 단지 온도만 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이렇게 합성된 분말의 X-선 회절분석을 Fig. 11에 나타내었다. 합성온도가 70°C까지는 비정질이지만 75°C가 되면 입방정 BaTiO_3 피크(peak)들이 관찰되기 시작하고, 80°C 이상이 되면 잘 발달된 BaTiO_3 의 피크들이 보이고 있다. 그 이상 온도가 증가할수록 더욱 분명한 피크들이 나타나며 130°C가 되면 최고로 높은 intensity를 보이고 그 이상의 온도에서는 오히려 intensity가 감소함을 알 수 있다. 이 온도는 기존에 알려진 온도보다 상당히 낮은 온도에서 합성이 가능함을 보였다.

이렇게 합성된 분말은 SEM을 이용하여 10000 배의 배율로 morphology 특성을 관찰하였고 그 결과를 Fig. 12에 나타내었다. X-선 회절의 검출한계가 약 5% 정도이기 때문에 5% 이하로 존재한다면 검출되지 않기 때문에 70°C에서 일부의 구형 분말이 합성되었지만 그 양이 너무 적어 XRD분석에서는 나타나지 않은 것으로 보이며 대부분이 미세한 비정질의 입자로 존재하며, rod형태의 BaCO_3 가 관찰된다. X-선 회절분석에서도 나타난 것처럼 온도가 80°C로 증가하면서 미세한 비정질의 비율은 감소하면서 구형의 BaTiO_3 분말이 증가함을 알 수 있다. 그 이상의 온도에서는 완전한 구형의 BaTiO_3 분말의 합성이 이루어 졌고 온도가 더욱 증가하면 더욱 미세한 결정화도를 갖는 분말을 얻을 수 있지만 150°C이상에서는 결

정확도가 감소함을 알 수 있다. 이는 XRD 분석에서 intensity가 130℃를 정점으로 감소하는 결과와 일치한다. 각 온도에서 합성된 분말은 미세한 1차 입자(< 50nm)들이 서로 결합하여 비교적 큰 2차 입자(300nm~1 μm)로 형성된 분말이다. 130℃까지 온도가 증가할수록 미세하고 결정화도가 균일한 구형분말을 형성하는 mechanism은 높은 온도에서 높은 반응에너지에 의해 핵생성 속도가 빠르기 때문에 갑자기 많은 핵이 생성되고 성장하기 때문이라고 생각된다.

70℃에서 합성된 분말에 대한 SEM 결과에서 나타난 구형 입자를 확인하기 위해 고온의 온도에서 하소를 하였다. 또한 비교적 저온(80℃)에서도 합성이 가능하여 압력용기 내에서가 아닌 공기 분위기에서 끓여서 반응시켜본 분말에 대한 XRD 회절결과를 Fig. 13에 나타내었다. 70℃에서 2h 동안 수열 반응된 분말(a)의 경우 1000℃에서 BaTi₅O₁₁ 중간상이, 1100℃에서는 BaTi₄O₉의 중간상이 관찰되었으며, 대기압의 공기 중에서 끓여서 합성한 분말(b)의 경우 1000℃ 이하까지는 비정질을 나타내고 그 이상의 온도에서 BaTi₂O₅로 합성됨을 알 수 있다. 이상의 결과에서 pH가 13이상으로 높고 온도가 100℃ 이상 된다하더라도 충분한 반응 압력이 없는 상태에서는 BaTiO₃의 합성이 불가능함을 알 수 있었다.

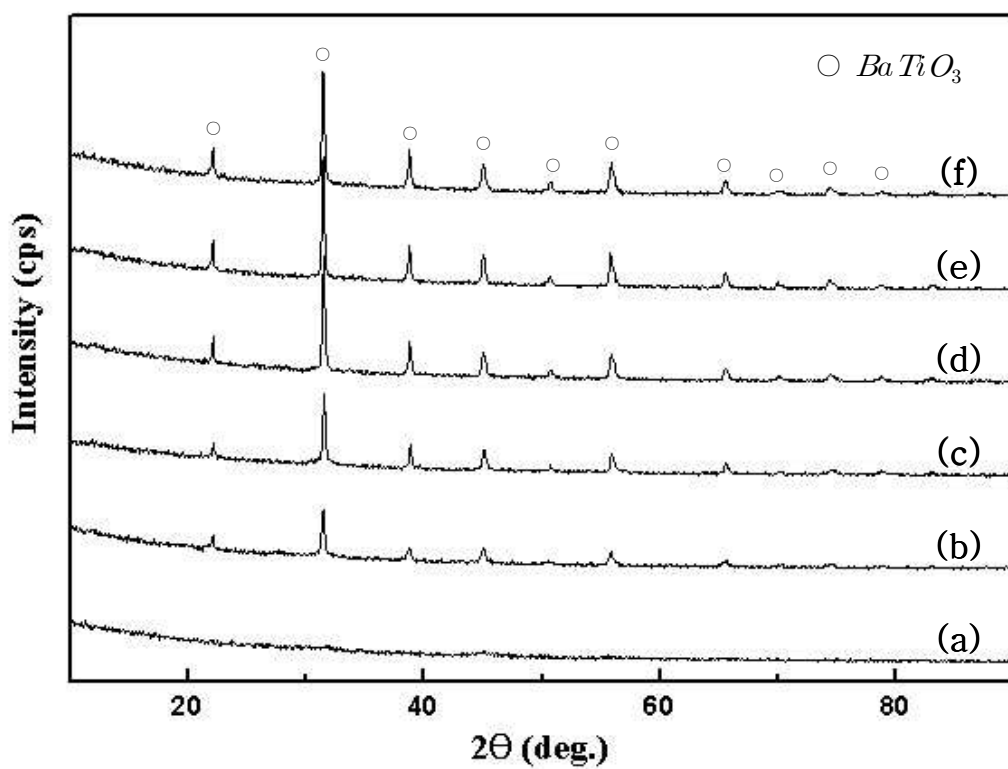


Fig. 11. XRD patterns of the hydrothermally synthesized powders at various reaction temperatures: (a) 70°C, (b) 75°C, (c) 80°C, (d) 110°C, (e) 130°C and (f) 150°C.

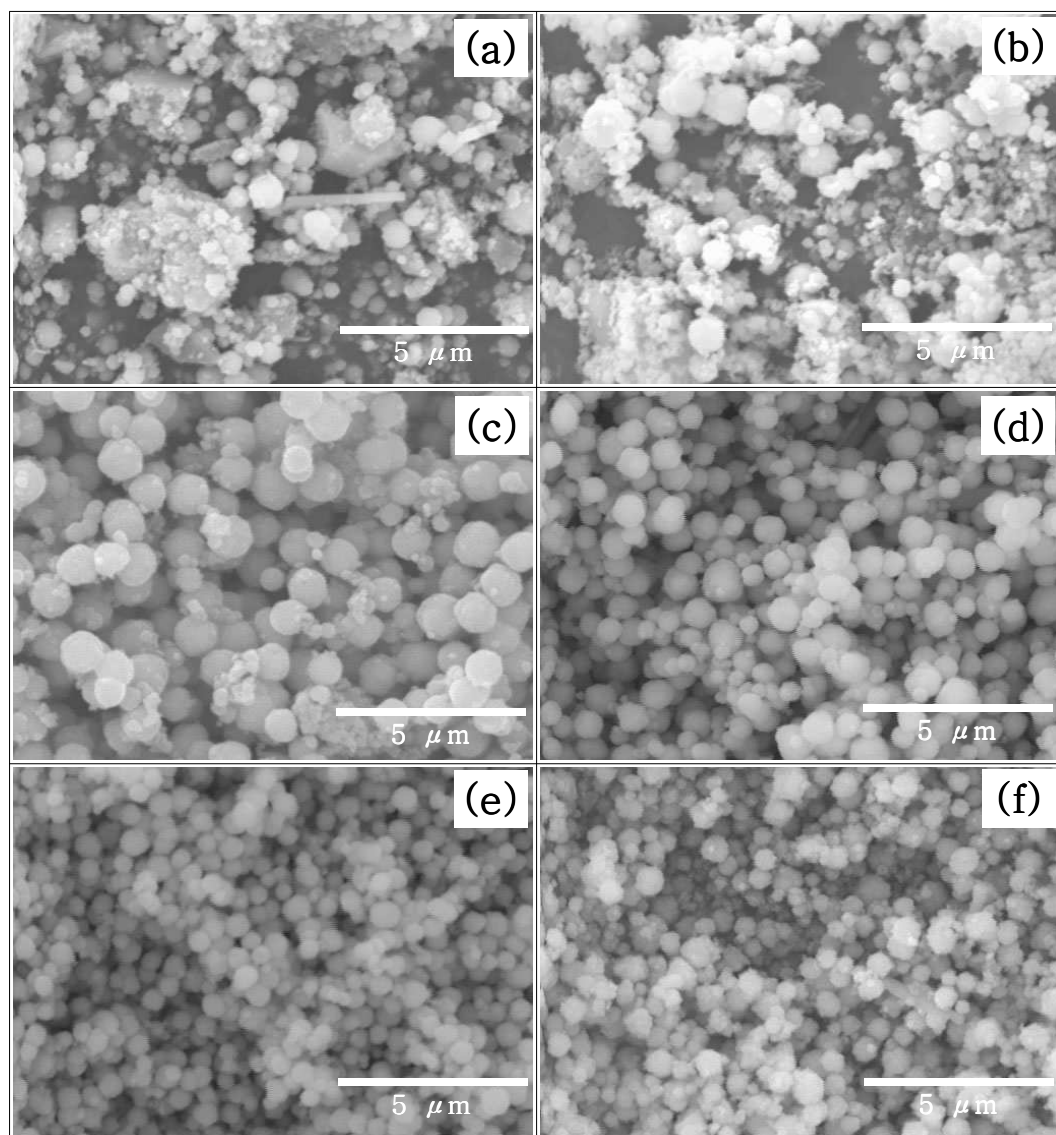


Fig. 12. SEM photos of BaTiO₃ powders synthesized at various reaction temperatures (pH 13, 2 h, Ba/Ti ratio of precursors : 3) : (a) 70°C, (b) 75°C, (c) 80°C, (d) 110°C, (e) 130°C and (f) 150°C.

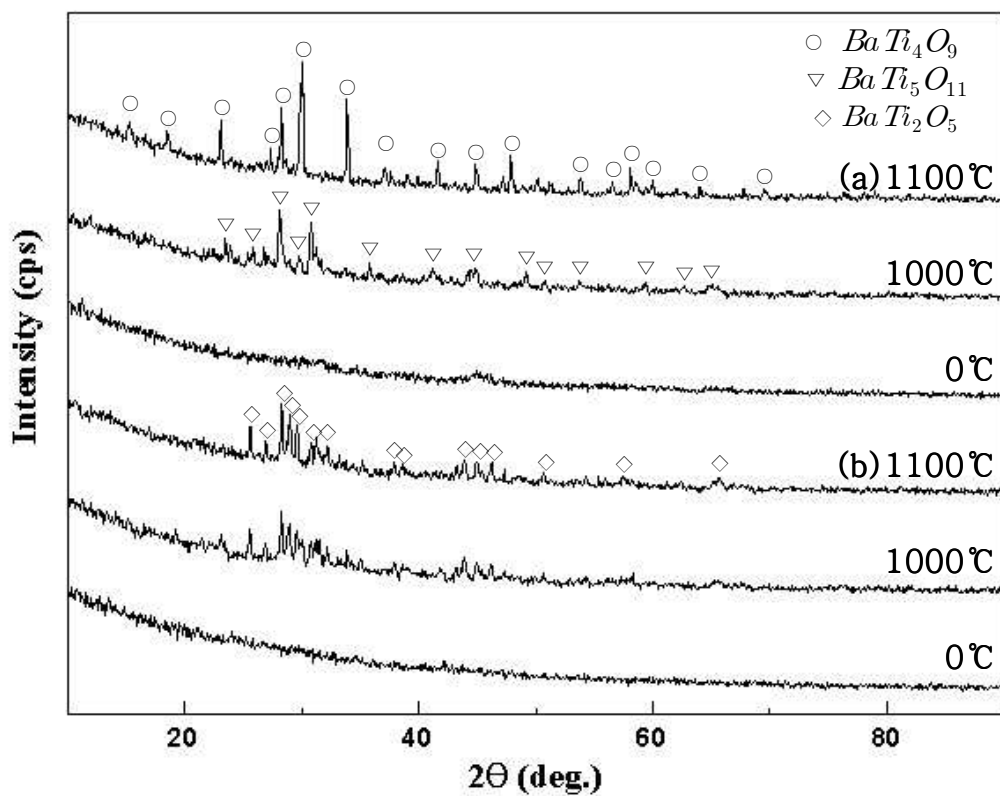


Fig. 13. XRD patterns of the heat treated powders (a) hydrothermally synthesized at 70°C for 2 h and (b) obtained by boiling for 1 h.

4.2.2 반응물의 Ba/Ti 비율에 따른 분말합성 특성

앞에서는 반응온도 조절로 분말의 size 및 결정화도를 제어 가능하다는 것을 보았고, 이번에는 반응물의 Ba/Ti 비율에 의해 어떻게 분말의 특성이 변하는지를 고찰하고자 한다. 본 실험에서 1000ml의 반응용기에 반응 pH인 13을 유지하기 위해서는 0.1522mole의 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 가 필요하였으므로 모든 실험에 Ba 양을 0.1522mole로 고정하여 Ti-과산화수산화물의 양만을 반응 Ba/Ti 비율에 맞게 변화하면서 실험을 수행하였다. pH8에서 침전에 의해 제조된 Ti-과산화수산화물을 테프론 압력용기에서 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 와 혼합하여 반응시켰다.

반응온도(130℃)와 반응 유지시간(2h)을 고정하여 반응물의 Ba/Ti 비율만 달리하여 합성한 분말은 반응물의 Ba/Ti 비율에 상관없이 입방정(cubic)의 BaTiO_3 로 합성됨을 Fig. 14의 XRD 분석으로 알 수 있다. 합성된 분말의 intensity는 Ba/Ti의 비율이 증가할수록 높게 나타났으며, Fig. 15에서 분말의 morphology는 반응물의 비율이 증가할수록 결정화도가 높고 미세한 분말이 형성됨으로써 XRD 분석의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 이는 반응 전과 후의 pH가 반응물의 Ba/Ti 비(ratio)가 낮은 경우일수록 감소하였기 때문으로 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 는 pH를 13으로 유지하기 위해 0.1522mole로 고정되었으나 Ba/Ti가 낮을수록 Ti-과산화수산화물의 상대적인 양은 증가하였다. 따라서 용해-석출에 의한 Ba와 Ti 이온의 동시 침전을 위한 충분한 pH를 제공하지 못했기 때문으로 사료된다. 즉 Ba/Ti의 비율이 낮을수록 결정화도가 낮고 intensity가 낮은 것은 일반적인 수산화물의 수열합성 기구인 용해(dissolution)-침전(precipitation)을 통한 균일(homogeneous) 또는 불균일(heterogeneous) 핵생성 mechanism을 통하지 않고 비정질 수산화물에서 결정질 산화물로의 빠른 직접반응기구(in-situ reaction mechanism)에 의해 발생하였기 때문으로 사료된다.

반응물의 Ba/Ti 비에 따른 생성물의 Ba/Ti의 ICP 분석결과 반응물의 Ba/Ti=2 일 때 0.905 그리고 Ba/Ti=3 일 때 0.995의 값을 나타내어 후자의 경우가 생성물의 Ba/Ti 비(比)가 높음을 알 수 있었고 따라서 반응물의 Ba/Ti=3이 합성을 위한 최적의 반응물의 비율이라 판단된다. 본 연구에서 합성된 분말과 시중에 판매되고 있는 분말과의 상대적인 비교를 위해 Sakai사의 분말을 구입하여 분석해 보았다. Sakai사 분말의 Ba/Ti는 0.980을 분석결과를 나타내었는데 이 값은 본 연구에서 합성한 분말의 Ba/Ti 비보다 낮음을 알 수 있었다.

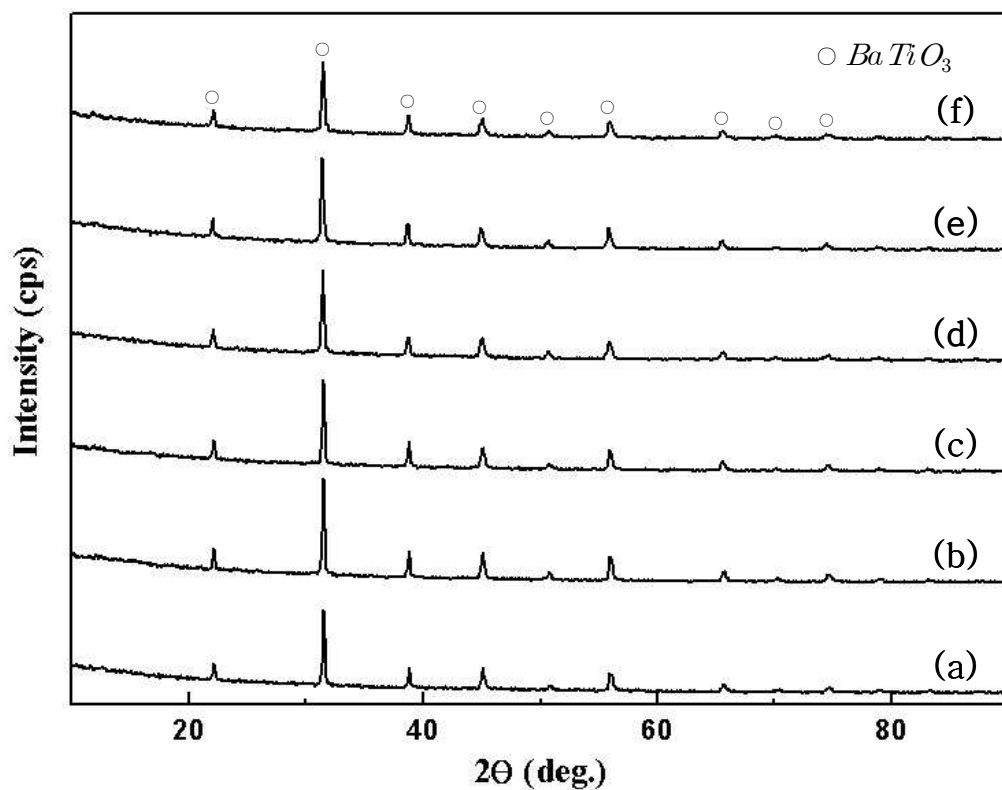


Fig. 14. XRD patterns of the synthesized powders by the hydrothermal process from various mole fractions (Ba/Ti) of precursors: (a) 1, (b) 1.2, (c) 1.5, (d) 2, (e) 2.5 and (f) 3.

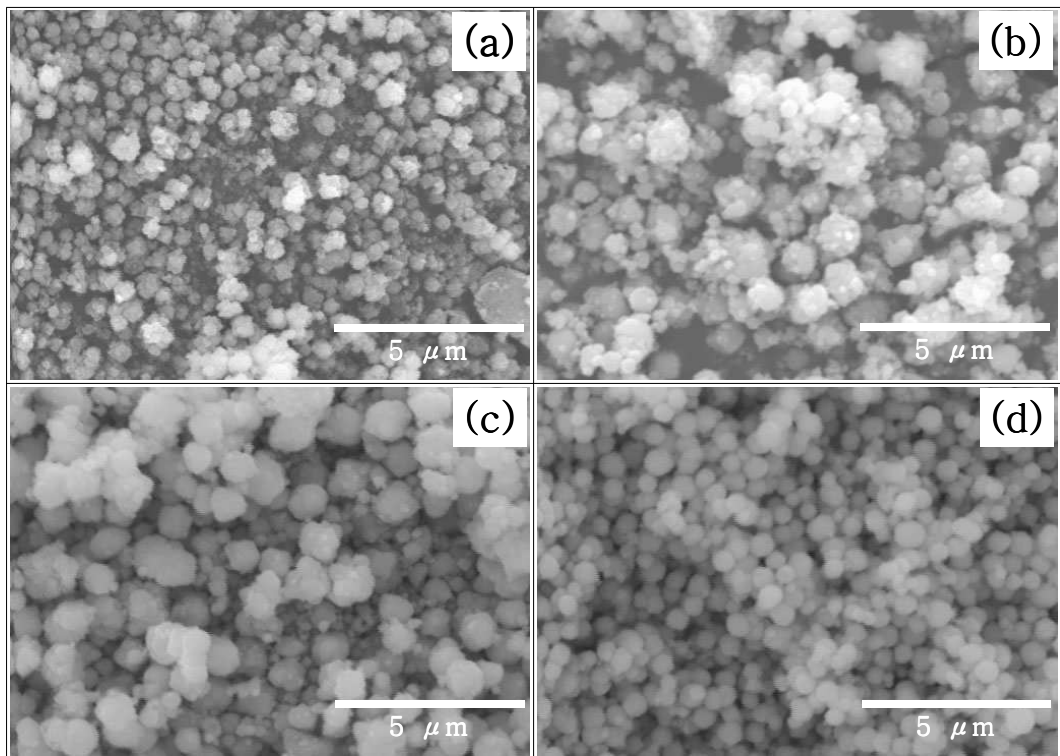


Fig. 15. SEM photos of BaTiO_3 powders of the synthesized powders by the hydrothermal process from various mole fractions (Ba/Ti) of precursors: (a) 1, (b) 1.5, (c) 2.5 and (d) 3.

4.2.3 반응유지 시간이 수열합성에 미치는 영향

반응유지 시간이 BaTiO₃ 분말합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 반응물의 Ba/Ti 비율을 3으로, 반응온도는 130℃로 고정하여 반응 유지시간을 0~6h까지 변화시키면서 시간만의 함수로 실험을 하였다.

Fig. 16에 합성된 분말의 X-선 회절분석 결과와 Fig. 17에 반응시간과 평균입자크기의 상관관계를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 시간이 증가할수록 peak의 강도가 약간씩 증가하다 6h 이후에는 오히려 감소하였으며, 2℃/min의 승온속도로 상온에서 130℃까지 온도가 증가하는 동안 결정화 반응이 이미 진행되어 모든 면이 고루 발달된 결정질을 얻을 수 있었다. 심지어 130℃의 온도에서 유지시간 없이 합성한 분말의 경우에도 결정화도가 높고 미세한 분말이 합성 가능하였고, 반응시간이 증가할수록 평균입자의 크기가 약간씩 감소하였으며 6h 이후로는 결정화도가 감소하였다. 이를 통해 반응유지 시간보다는 온도 및 반응물의 Ba/Ti 비율이 분말합성에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 일반적인 핵생성-성장 모델²⁶⁾에서는 결정이 형성된 후에는 입자의 성장이 반응을 지배하므로 입자가 커진다는 것이 일반적인 견해이나 본 실험결과는 이와 상이하다.

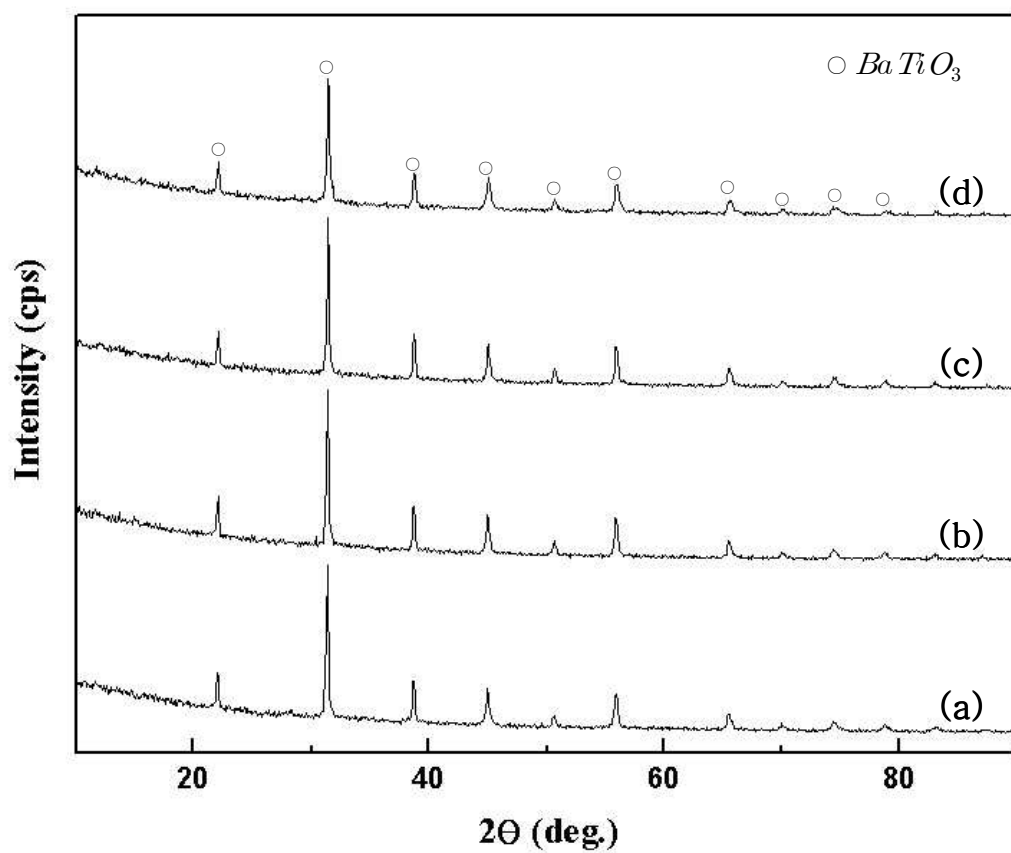


Fig. 16. XRD patterns of the hydrothermally synthesized powders for various reaction times : (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

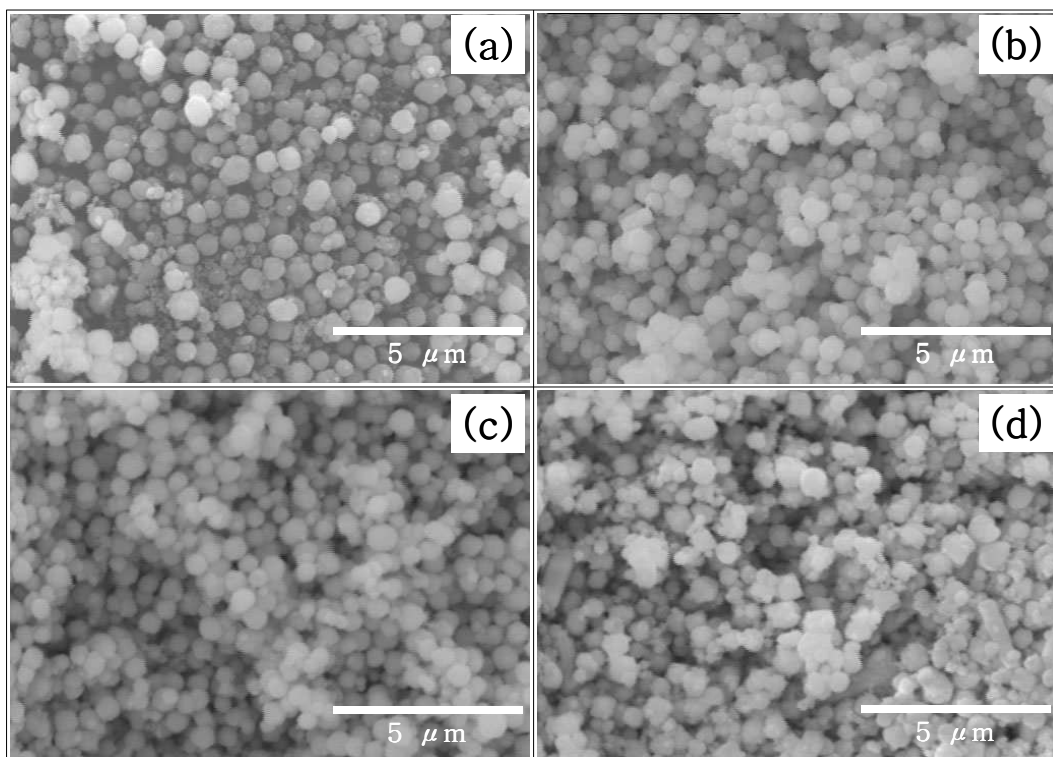


Fig. 17. SEM photos of BaTiO₃ powders synthesized for various reaction times: (a) 0 h, (b) 1 h, (c) 2 h and (d) 6 h.

4.2.4 소결특성 및 전기적 물성

합성된 분말의 소결과 전기적 물성을 측정하기 위해 반응물의 Ba/Ti를 달리하여 합성한 분말을 이용하여 1100°C에서 3h, 1150°C와 1200°C에서 각각 1h의 조건에서 소결하였다. 첨가된 PVA를 휘발시키기 위해 400°C, 10h 동안 유지한 후 3°C/min의 속도로 소결온도까지 승온시켰다. 각각의 소결시편은 연마 후 소결온도보다 약 50~100°C 낮은 온도로 10min간 thermal etching하였다.

Fig. 18에 소결된 BaTiO₃의 XRD 분석결과를 보였고 분말의 X-선 특성과 같은 경향을 보였다. 즉 반응물의 Ba/Ti가 높은 조건에서 합성된 분말의 소결체일수록 intensity가 증가하였다. 반응물의 Ba/Ti 비(比)가 3, 합성온도 130°C, 반응유지시간 2h 에서 합성된 분말의 소결된 미세구조를 Fig. 19에 나타내었고, 소결된 각 시편에 전극을 부착하여 1kHz의 주파수에서 비유전률(ϵ_r)을 측정하였다. 이렇게 측정된 비유전률(ϵ_r)은 2000~2500을 나타내었는데, 소결된 미세구조에서 나타나듯이 1100°C의 경우 1 μ m의 미세한 입자들 사이에 많은 기공이 관찰되는데 이는 소결 온도 및 시간이 낮고 부족하여 완전한 소결을 나타내지 못하였기 때문이며, 그 이상의 온도 즉 1150°C와 1200°C에서는 오히려 소결온도가 높아 2 μ m 이상의 비교적 조대한 입자가 성장하였고 그 결과 높은 소결밀도를 가지는 소결입자의 형성에도 불구하고 비유전률이 비교적 낮게 나타났다. 따라서 소결온도와 시간의 세부적인 조절을 통한 입성장 속도의 제어가 필요할 것으로 사료된다.

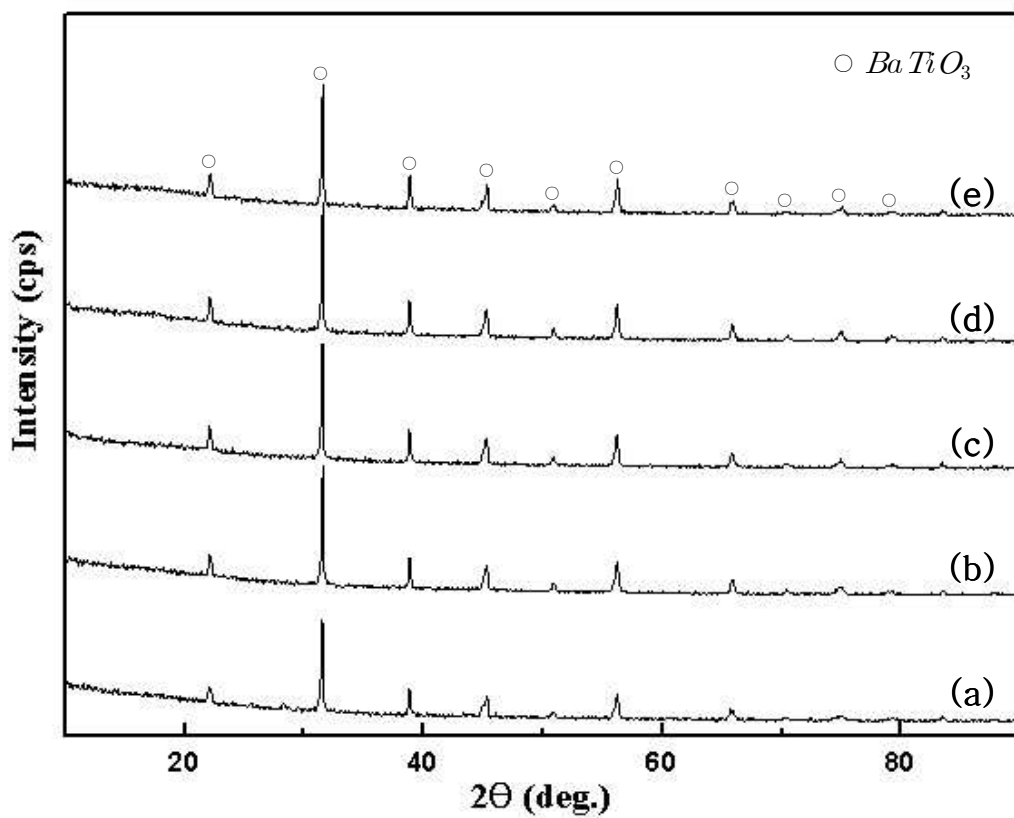
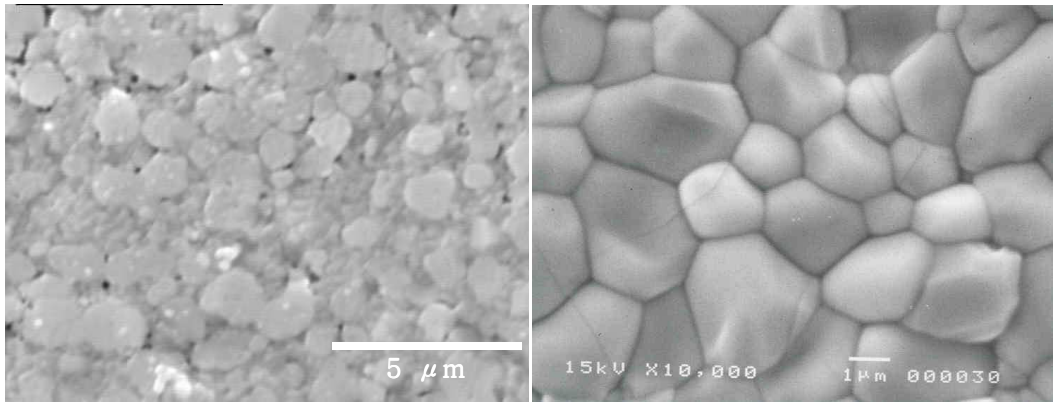
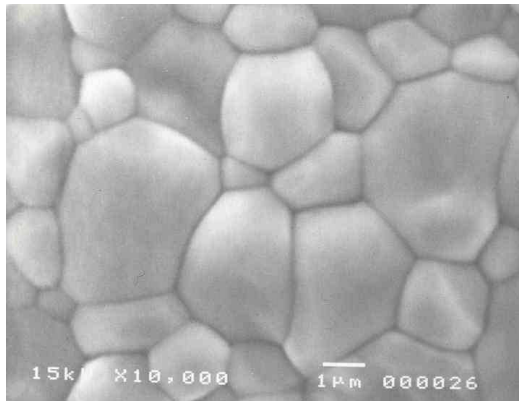


Fig. 18. XRD patterns of the sintered BaTiO₃ at 1150°C for 1 h from various precursors having different Ba/Ti mole fractions: (a) 1, (b) 1.5, (c) 2, (d) 2.5 and (e) 3.



(a)

(b)



(c)

Fig. 19. SEM photos of sintered BaTiO₃ at (a) 1100°C for 3 h, (b) 1150°C for 1 h and (c) 1200°C for 1 h.

5. 결 론

Titanium-peroxo-hydroxide precursor인 $\text{TiO}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 를 제조하여 Ti의 원료로 사용하고, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 Ba이온과 pH의 공급 원료로 이용한 새로운 수열합성법을 통해 균일, 균질하고 미세한 BaTiO_3 분말을 합성하였다. 기존에 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 를 원료로 사용하여 Ba이온의 공급과 광화제(mineralizer)로 사용한 연구결과가 있으나 결정화도가 높은 미분말을 합성하기 위해서는 150°C 이상의 높은 온도와 장시간의 합성 유지 시간이 필요한 것으로 보고 되었다. 그러나 본 실험에서는 기존의 합성온도와 유지시간에 비해 상당히 낮고 짧은 시간에 $1\mu\text{m}$ 이하의 nm size를 갖고 결정화도가 높은 구형의 barium titanate 분말의 합성이 가능하였다. 이상의 결과를 아래에 구체적으로 나타내었다.

- 1) 보통의 수열합성에서 광화제로 사용되는 NaOH, KOH, NH_4OH 등의 알카리 용액이 필요 없이 무광화제에 의해 BaTiO_3 합성이 가능하였다. 따라서 Na^+ , K^+ 등의 양이온이 합성된 분말 내에 잔류하여 유발되는 전기적물성 저하를 방지할 수 있었으며 공정을 단순화 할 수 있었다.
- 2) 일반적인 수열합성법에 비해 상당히 낮은 온도인 80°C 에서도 BaTiO_3 분말 합성이 가능하였고, 합성온도가 증가할수록 intensity가 높고 결정화도가 증가하였지만 150°C 이상의 온도로 증가하면 오히려 결정화가 완화되어 intensity가 감소하였다. 130°C 이상에서 얻은 분말의 경우 합성시간이 3h 이상으로 길어질수록 오히려 입자의 결정화도가 감소함을 보였다.
- 3) 반응물의 Ba/Ti 비율에 상관없이 BaTiO_3 의 합성은 가능하였으나 반응물의 Ba/Ti 비율이 증가할수록 intensity와 결정화도가 높은 미분말이 합성가능하였다.
- 4) 생성물의 Ba/Ti 비율은 반응물의 Ba/Ti 비율이 증가할수록 증가하였는데 그 값은 Ba/Ti=2일 때 0.905 그리고 Ba/Ti=3일 때 0.995를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. L. H. Parker, A. F. Tasch, IEEE Curcuit device mag, 17, (1990).
2. M. Kuwabara, S. Suemure and M. Kawahaea, "Preparation of high-curie-point barium lead titanates and their PTCR characteristics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 6(10), 1394-1398(1985).
3. R. E. Riman, D. M. Haaland, C. J. M. Northrup Jr., H. K. Bowen and A. Bleier, "Better ceramics through chemistry." edited by C. J. Brinker, D. E. Clark, D. R. Ulrich(North-Holland), 233(1984).
4. J. Nowotny, Electronic Ceramic Materials, Trans Tech Publication Ltd., Zurich, Switzerland, (1992).
5. D. Henning and W. Mayr, "Thermal decomposition of (BaTi) citrates into barium titanate," *J. Solid State Chem.*, 26, 329-338(1978).
6. B. Samuneva, S. Jambazov, D. Lepkova and Y. Dimitriev, "Sol-gel synthesis of BaTiO₃ and Ba_{1-x-y}Ca_ySr_x(Z_yTi_{1-y})O₃ perovskite powders," *Ceram. Int.*, 16, 355-360(1990).
7. Y. Teraoka, H. Kakebayashi, I. Moriguchi and S. Kagawa, "Hydroxy acid-aided synthesis of perovskite-type oxides of cobalt and manganese," *Chem. lett.*, 673-676(1991).
8. J. K. Oh and K. W. Seo, "Interpretation of hydrothermal synthesis BaTiO₃ powder," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 10(4), 509-514(1999).
9. C. T. Xia, E. W. Shi, W. Z. Zhong and J. K. Guo, "Preparation of BaTiO₃ by the hydrothermal method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 1171-1176(1995).
10. J. K. Oh and K. W. Seo, "Synthesis of fine powder for PTC-BaTiO₃," *Hwahak Konghak*, 37(1), 72-80(1999).
11. K. Y. Kim, Y. H. Kim and Y. B. Son, "Preparation of high purity submicron BaTiO₃ powder prepared by hydrothermal reaction," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 27(4), 493-498(1989).

12. K. H. Lee, B. H. Lee and D. W. Kim, "Reaction mechanism on the synthesis of BaTiO₃ by direct wet process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 26(3), 371–380(1989).
13. Y. S. Her, E. Matijevic and M. C. Chon, "Preparation of well-defined colloidal barium titanate crystal by the controlled double-jet precipitation," *J. Mater. Res.*, 10, 3106–3114(1995).
14. 이병우, 최경식, 신동우, "수열합성법에 의한 BaTiO₃ 분말합성 및 소결체의 제조," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 40(6), 577–582(2003).
15. B. W. Lee and G. S. Choi, "Hydrothermal synthesis of barium titanate powders from a co-precipitated precursor," *J. Ceram. Pro. Res.*, 4(3), 1–8(2003).
16. E. W. Shi, C. T. Xia, W. Z. Zhong, B. G. Wang and C. D. Feng, "Crystallographic properties of hydrothermal barium titanate crystallites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(6), 1567–1572(1997).
17. H. Lhrig, "Physics and technology of PTC-Type BaTiO₃ ceramics," pp. 117–127 in *Advance in Ceramics, Vol. 7, Additives and Interface in Electronic Ceramics*. Edited by M. F. Yan and A. H. Heuer. American Ceramic Society, Columbus, OH, (1983).
18. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics," *Academic Press, New York*, (1971).
19. W. Zhu, C. C. Wang, S. A. Akbar, R. Asiaie, "Fast-sintering of hydrothermally synthesized powders and their dielectric properties," *J. Mater. Sci.*, 32, 4303–4307(1997).
20. K. H. Lee, B. H. Lee and Y. S. Chung, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 24(2), 111(1987).
21. S. L. Swartz, T. R. Shrout and T. Takenaka, "Electronic Ceramics R&D in the U. S., Japan Part I:Patent history," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76(7), 59–65(1997).
22. S. L. Swartz, T. R. Shrout and T. Takenaka, "Electronic Ceramics R&D in the U. S., Japan Part II:Japanese view," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76(8), 51–55(1997).

23. J. O. Eckert Jr., C. C. Hung-houston, B. L. Gersten, M. M. Lencka and R. E. Riman, "Kinetics and mechanisms of barium titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79, 2929–2939(1996).
24. R. Vivekanandan, S. Philip and T. R. N. Kutty, "Hydrothermal preparation of Ba(Ti, Zr)O₃ fine powder," *Mater. Res. Bull.*, 22, 99–108(1986).
25. G. Pfaff, "A novel reaction path to barium zirconates by the decomposition of peroxide precursors," *Mater. Lett.*, 24, 393–397(1995).
26. A. E. Nielsen, "Kinetics of precipitation," Pergamon, Oxford, (1969).

감사의 글

먼 여정의 길을 무사히 마무리하게 도와주신 주의 모든 분들께 먼저 감사의 말을 올립니다. 특히 학술적, 인성적인 면에서 중요한 방향 제시와 시야를 넓힐 수 있게 많은 도움과 지도를 주신 이병우 교수님께 머리 숙여 깊이 감사를 드립니다. 학부와 대학원 과정에 많은 전공지식을 전해 주신 김영식, 문경만, 이성열, 최일동, 김윤해 교수님들께 감사드립니다. 그리고 이 논문이 무사히 나올 수 있도록 자신의 시간을 할애하면서 물심양면으로 실험에 도움을 준 최종원군에게 크게 감사를 표하는 바입니다. 이미 졸업은 하였지만 대학원생활에 대한 충고와 도움을 아끼지 않은 김경식, 박환영 선배와 저의 말을 잘 따라 열심히 실험에 임하고 대인관계의 폭을 넓게 가질 수 있게 도와준 실험실의 여러 후배들에게도 진심으로 감사를 드립니다. 저를 진정한 친구로 믿고 주의에서 도움과 조언을 아끼지 않은 소중한 친구들에게도 감사함을 전합니다. 마지막으로 저의 긴 학업의 여정을 지켜봐주시고 든든한 버팀목이 되어주신 부모님과 가족들에게 고마움을 전합니다.

부푼 꿈을 가지고 대학생활을 시작한지가 어제 같은데 벌써 10년 이라는 세월이 흘렀습니다. 많은 선·후배님들을 만나 기쁨과 슬픔을 함께 나누며 추억과 지식을 쌓는 좋은 시절이었습니다. 비록 남들보다 더 오래 학교에 있었던 만큼 더 많은 추억을 가지고 떠납니다. 화학약품 냄새가 진동하는 실험실과 그 속에서 같이 고생한 선배님과 후배님들을 영원히 잊지 못할 것이며, 몸에 좋은 것은 저 혼자 다 먹고 산다고 농담을 하시던 교수님이 많이 그리울 것입니다.

다가오는 새해에 교수님이하 여러 후배님들의 노력으로 나날이 발전하는 전자재료 실험실이 되기를 진심으로 기원하며, 이 실험실을 거쳐 간 모든 분들의 앞날에 무궁한 발전과 축복을 바랍니다. 또한 기업과 사업에 대한 이해의 폭을 넓히는데 도움을 주신 이노소닉 최재업 사장님께 감사를 드리며 무궁한 발전을 함께 기원합니다. 저를 아는 모든 분들의 건강과 성공을 기원합니다. 사회에 나가서 한국해양대학교 재료공학과 전자재료실험실 출신에 걸맞는 졸업자가 되기 위해 최선을 다하겠습니다. 후배님들께서도 교수님의 훌륭한 지도아래에서 좋은 전통을 세우는데 최선을 다해줄 것을 당부 드리며 앞날에 좋은 결과가 있기를 기원하며 감사의 글을 맺습니다. 부모님 감사합니다!