

공학석사 학위논문

수열합성법에 의한 미립 BaTiO_3
분말의 합성

Preparation of Fine BaTiO_3 Powder by
the Hydrothermal Process

지도교수 이 병 우

2002년 2월

한국해양대학교 대학원

재료공학과

최 경 식

本 論 文 을 崔 景 植 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

주 심 김 윤 해 인

위 원 최 일 동 인

위 원 이 병 우 인

2002년 12월

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

최 경 식

목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 BaTiO ₃ 의 유전적 특징	3
2.2 MLCC	8
2.3 BaTiO ₃ 의 합성방법	10
2.4 수열합성법(Hydrothermal Method)	13
3. 실험방법	15
4. 실험결과 및 고찰	19
5. 결론	37
6. 참고 문헌	38

Preparation of Fine BaTiO₃ Powder by the Hydrothermal Process

Gyoung-Sik Choi

Dept. of Materials Engineering
Graduate School Korea Maritime University

ABSTRACT

BaTiO₃ powders of nanometer-sized were synthesized at the temperature range of 110°C ~ 180°C in various pH range, and the hydrothermal process, one of the wet-chemical methods, that can make the morphology of powders more homogeneous and finer than solid-state reactions. BaCl₂ and TiCl₄ were used as starting materials, and NH₄OH was a precipitating agent.

The synthesized powders were analysed by the XRD, TG-DTA, SEM, TEM and BET. And then, the dielectric and electronic properties of BaTiO₃ ceramics sintered at the temperature range of 1150 ~ 1350°C were evaluated.

Homogeneous and fine BaTiO₃ powders were obtained at the reaction temperature over 110°C and the powders synthesized at

130°C shows that the properties of powders were almost the same regardless of the reaction time.

TEM investigation showed that the size of the BaTiO₃ powder synthesized at 130°C for 2h was 25~35nm and the result of BET revealed that the surface area of powders was about 77.43 m²/g. The dielectric constant of the ceramic sintered at 1270°C for 2h was as high as 3000.

1. 서론

페로브스카이트(ABO_3)형 구조를 가지는 세라믹스는 전자세라믹스 산업에서 유전성, 압전성, 전왜성, 초전성, 투광성등을 이용하는 관점에서 중요한 위치를 차지하고 있다.^{1,2)}

이중에서도 $BaTiO_3$ 는 고전적인 전자재료이지만, 유전율이 커서 콘덴서로 사용되고 있고³⁾, 요즘에는 미량의 다른 원소를 첨가하거나 강제 환원시켜 세라믹 반도체로 이용하고 있다.⁴⁾

최근 전자제품이 고성능화, 소형화, 집적화 됨에 따라 이들 전자제품에 사용되는 원료들도 또한 물리화학적으로 균일한 특성을 가지는 것이 요구된다.

이를 위해서는 부품제조의 여러 조건들도 중요하지만, 그에 앞서 부품제조에 사용되는 원료분말 제조시 초기의 분말 제어가 더 중요한 공정으로 인식되고 있다. 이를 위해서는 분말이 고순도이고, 조성이 균일하고, 입도 분포가 좁으며, 구형인 것이 요구된다.⁵⁾ 특히 나노 사이즈크기의 $BaTiO_3$ 는 capacitor의 제조가 단층형에서 적층형으로(MLCC) 전환되고 있는 시점에서 전자세라믹스 산업에서 중요한 위치를 차지하고 있고, 입자 사이즈가 작아질수록 표면 에너지의 증가로 인하여 저온 소결이 가능하기 때문에 많은 사람들이 관심을 가지게 되었다.^{6,7)}

오랫동안 $BaTiO_3$ 의 제조는 고상법으로 이루어져 왔는데, 고상법으로 제조된 분말들은 입자의 size가 크고, 고온의 합성공정이 필요하다. 고온합성으로 입자의 크기가 커서 milling과정이 필요하다.

이때 기계적 분쇄로 인해 $1\mu m$ 이하의 평균입도분포를 얻기 힘들며, milling media(ball)에서 불순물이 혼입되기 쉽다.⁸⁾

전자재료 분야에서는 아주 작은 량의 불순물이 포함되더라도 특성에는 아주 큰 영향을 미치기 때문에 일본과 미국등 외국에서는 불순물을 적게 포함하고, 초기분말의 제어를 용이하게 하기 위해 습식법을 개발하여 분말제조에 사용하고 있다.

이 습식법 중에서 수열합성법은 산화물 및 성분 금속의 염 또는 공침물을 이용하여 대개 300℃이하의 저온에서 합성하게 되고 milling과정이 필요 없게 된다.

최근에는 수열합성법을 이용하여 상업적으로 아주 중요한 위치를 차지하고 있는 BaTiO₃, SrTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃, Pb(Zr,Ti)O₃등의 전형적인 페로브스카이트 분말이 제조되고 있다.

그러나 이러한 수열합성법도 원료인 염의 불완전한 용해와 원료의 재석출로 인하여 분말의 조성이 불균일하게 되는 경우가 발생한다.^{9),10)}

따라서 본 실험에서는 종래의 수열합성법으로 BaTiO₃분말 제조시 발생할 수 있는 문제점을 보완하기 위해서 수열합성반응 전에 이미 화합물의 형태를 이루고있는 공침전물을 사용하여 이를 해결하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 BaTiO₃의 유전적 특징^{11),12)}

강유전성(ferroelectricity)은 결정내부에 존재하는 전기쌍극자가 상호작용에 의하여 자발적으로 일정한 방향으로 배열하는 성질을 말하며, 극성결정(polar crystal)의 일부가 이 성질을 가진다. 강유전성을 나타내는 유전체의 집합을 강유전체라 부르며, 외부에서 가한 전장의 세기가 변화함에 따라서 분극(polarization)이 변화하여, 강유전이력곡선(ferroelectric hysteresis loop)을 나타낸다.

BaTiO₃는 강유전성이 1994년에 미국, 일본, 소련 등의 국가에서 발견된 이래로, 유전체 중에서 가장 많은 연구의 대상이 되어온 재료이며, 현재 전자부품(electronic components)중에서 가장 많이 쓰이는 수동부품(passive components)인 커패시터(capacitor)의 재료로 널리 쓰이고 있다. 결정구조는 자연산으로 산출되는 광물인 페로브스카이트(perovskite)의 주성분인 CaTiO₃와 같다. BaTiO₃의 구조는 이온반지름이 큰 바륨이온과 산소이온이 면심입방격자를 형성하며, 면심입방 배열속의 팔면체 공극중에서 산소이온에 의하여 형성되는 공극에 크기가 작은 티타늄이온이 위치한다. 순수한 티탄산바륨은 약 120°C 부근의 온도에서 상전이를 보이는데, 상전이 온도에서 자발분극이 불연속적으로 변화하므로 제 1종 상전이(first-order transition)로 분류된다. 상전이 온도 이상의 온도에서는 상유전상태(paraelectric state)가 되는데, 이때는 결정구조가 입방 구조이고 자발분극이 사라진다. 반면에, 상전이 온도 이하의 온도에서는 강유전상태가 되어 입방결정의 한 방향이 다른 두 방향에 비하여 길이가 크고, 이 방향으로 자발분극이 생기게 된다.

이와 같이 주어진 강유전 결정이, 온도가 증가할 때, 자발분극을 완전히 잃는 온도를 큐리온도(Curie temperature) 또는 강자성 재료에서의 큐리온도와 구별하기 위하여 강유전큐리 온도(ferroelectric Curie temperature)라고 부른다.

상유전상태에 있을 때는, 분극이 외부에서 가한 전장의 세기에 비례하며, 이력곡선이 나타나지 않는다. 이 경우, 유전상수는 다음 식, 즉 Curie-Weiss법칙을 만족시킨다.

$$K \approx K - 1 = x = \frac{A}{T - T_0}$$

위 식에서 K : 상대유전율, 비유전율 또는 (상대)유전상수

x : 전기감수율(electric susceptibility)

A : 큐리 상수(Curie constant)

T₀ : 특성온도(extrapolated Curie temperature)

T₀는 실제의 큐리온도인 T_c보다 10℃정도 작는데, 이는 제 1 종 상전이를 보이는 강유전체의 특성이기도 하다. 순수한 티탄산바륨은 유전상수가 온도의 변화에 따라서 크게 변화하며, 단결정의 경우, 분극방향에 평행인 방향과 수직인 방향으로의 유전상수 값이 크게 다르다. 다결정인 세라믹의 경우 무수히 많은 단결정이 무질서하게 모여있는 상태에 있으므로, 단결정에서와 같은 이방성은 나타나지 않으나, 결정립의 크기의 변화에 따라서 유전상수도 크게 변화한다. 따라서, 순수한 티탄산바륨은 공업적으로 커패시터에

응용하기 위해서는, 용도에 맞는 바람직한 특성을 살리고, 바람직하지 못한 특성은 제거하거나 완화하여야 한다. 이러한 목적을 위하여 여러 가지의 첨가제를 티탄산바륨 원료분말을 넣게된다. 현재, 유전상수가 2,000 이상인 고유전율 커패시터의 대부분은 티탄산바륨을 주원료로 하고 있다. 일반적으로 커패시터에 교류전원이 가하여졌을 때, 유전율은 복소수로 표시하며, 다음식으로 정의한다.

$$K^* = K' - iK''$$

K^* : 복소 유전율

K' : 상대 유전율 ($=K$)

K'' : loss factor

한편, loss factor와 상대유전율의 비는 손실율(dissipation factor) 또는 loss tangent라 하며, 유전체를 통하여 흐르는 누출전류에 비례한다.

$$\tan \delta = K'' / K'$$

BaTiO₃는 perovskite구조를 가지며, 상온에서는 tetragonal이고 이로 인해서 강유전성을 가진다.

BaTiO₃는 상온에서의 저항이 10¹⁰Ω·cm 정도의 절연체이지만 원자가제어를 하여 +3가 및 +5가의 양이온을 도핑시킴으로써 반도체화하면 상온저항이 낮아지게 된다.

이렇게 하여 반도체화하면 PTCR (positive temperature

coefficient of resistivity)효과로 불리는 큐리온도 이상에서는 저항이 갑작스럽게 증가하는 현상이 발생하는데 이 현상을 이용하여 BaTiO₃의 사용용도를 확대시켰다.

BaTiO₃는 rhombohedral(능면체정), orthorhombic(사방정), tetragonal(정방정), cubic(입방정), hexagonal(육방정)의 동질형을 가지고 있다. 이러한 변형중에 상온부근에서 존재하는 tetragonal 상과 큐리온도 이상에서 존재하는 cubic상의 물성이 BaTiO₃의 전기적인 물성을 좌우하게 된다.

BaTiO₃에 대한 일반적인 물성과 세라믹스의 활용부분을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. The applications and properties of BaTiO₃

<p>Properties of BaTiO₃</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1) Perovskite structure (ABO₃ type) 2) Ferroelectric transition temperature: 130°C (tetragonal → cubic) 3) Easy T_c control with additives ex) adding Sr : down to room temperature adding Pb : up to 300°C 4) Relaxed dielectric constant at T_c: (adding Zr, Ca) ※having higher dielectric constant at room temperature → applied at MLCC 5) Electrical property: resistivity >10¹⁰ Ω·cm (insulator) in pure BaTiO₃ 6) Dielectric constant (ε_r): >1000 ※lower grain size & leading higher dielectric constant 7) PTC phenomenon: semiconducting BaTiO₃
<p>Applications of BaTiO₃ ceramics</p>	<ol style="list-style-type: none"> 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

2.2 MLCC(multilayer ceramic capacitor)^{13),14)}

유전체 파우더를 tape casting등으로 수 μm 두께로 성형하여 그 위에 전극을 입힌 후, 이것을 여러층으로 적층하여 소성한 ceramic capacitor로, 소형으로 대용량의 정전용량을 얻을 수 있다.

주로, 휴대전화, 노트북 및 PDA 등 휴대기기에 사용되며 MLCC의 종류는 용도에 따라 온도보상용의 산화티탄계와 고유전율용의 티탄산바륨계로 구분할 수 있으며, 내부전극에 따라 Pd, Pd/Ag, Ni, Cu MLCC로 구분하거나 소자의 크기로도 구분한다.

휴대전화, 노트북 및 PDA 등 휴대기기들이 점점 소형·박형화 되고 있기 때문에 작은 면적의 PCB 배선판에 많은 양의 부품을 탑재하는 SMD(Surface Mounting Device)화가 이루어지고 있다.

그러나, 현재 적층콘덴서 제조에는 tape casting용 slurry특성 향상과 세라믹스의 고온소성으로 인한 내부전극 선택에 따른 제약을 극복하기 위한 저온소성방법에 대한 문제점을 안고 있다.

MLCC의 주재료인 BaTiO_3 의 slurry 제조에는 분산특성이 우수한 유기용매가 사용되어 왔으나, 환경문제와 원자재 가격의 상승으로 인하여 환경 친화적이고, 저렴한 물을 이용한 수계 slurry제조가 이루어지고 있다. 하지만 BaTiO_3 는 물에서 Ba^{2+} 이온의 해리·재흡착과정을 통하여 Ba:Ti의 비가 1:1 에서 벗어나게 되어 원하는 특성을 얻을 수 없게 된다. 따라서 수계 BaTiO_3 slurry 제조 공정시 발생하는 Ba^{2+} 이온의 해리의 제어를 통한 slurry의 특성 향상이 필요하다.

또, 세라믹 sheet와 전극이 동시에 소성되므로 전극의 녹는점이 소성온도보다 높아야 한다. 지금까지 사용되어온 Pd는 고가의 귀

금속으로 계속적인 수요상승으로 인하여 가격이 급상승하였다.

현재는 고가의 Pd내부전극을 Pd /Ag합금, Ni 또는 Cu로 대체되고 있다. Ni 내부전극의 경우, 공기 중에서 쉽게 산화되어 전극으로의 특성을 잃어버리기 때문에 환원분위기 하에서 소성을 해야하고, 이때 파우더의 환원을 막기 위해 내환원성을 가지는 파우더를 사용해야한다. 따라서 이 파우더를 물에 분산시켰을 때의 해리와 분산특성에 대한 연구도 필요하다. slurry의 분산 특성이 좋지 않을 경우 소성시 전극과의 계면에 결함을 야기할 수 있다.

즉, 앞으로 MLCC가 안고 있는 이러한 문제점을 해결하기 위해서 slurry의 특성향상과 저온소결방법에 관한 연구가 필요하다고 할 수 있다. Fig.1에는 MLCC의 구조를 나타내고 있다.

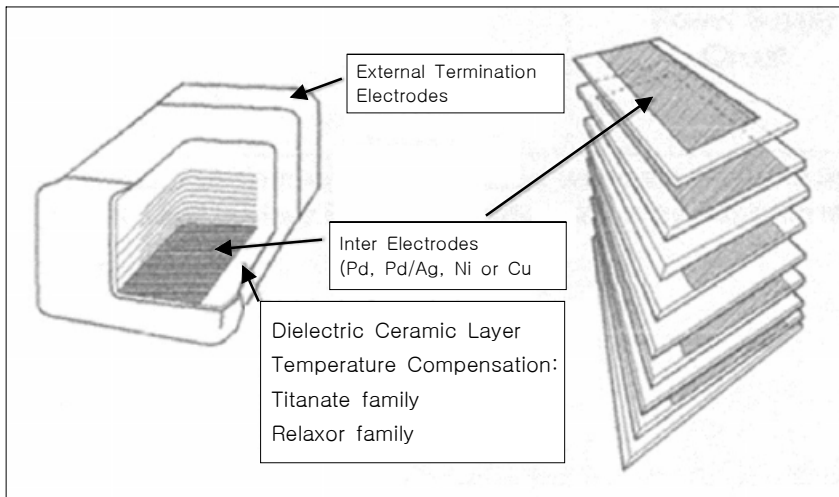


Fig. 1. Structure of the MLCC(multilayer ceramic capacitor).

2.3 BaTiO₃의 합성방법

기존의 세라믹스 제조공정에 사용되는 분말들은 대부분 고상법^{15),16)}을 통하여 제조되어 졌으며, 이러한 방법을 통하여 제조된 분말들은

- ① 입자의 크기가 크고,
- ② 입도 분포가 넓으며,
- ③ 입자의 형상이 불규칙한 형상이며,
- ④ 화학적 조성이 균일하지 못하고,
- ⑤ 순도가 낮다.

이러한 요인들에 의한 나쁜 분산성 및 충전성에 의하여 소결체를 효과적으로 치밀화 시키기가 어려울 뿐만 아니라 얻어진 소결체의 물리적, 화학적 균일성 또한 떨어진다. 따라서 이를 해결하기 위하여 금속 알콕사이드를 출발원료로 하는 졸-겔법¹⁷⁾과 금속염을 출발물질로 하는 침전법¹⁸⁾, 수열합성법등의 습식화학법¹⁹⁾에 의한 분말의 제조에 대한 연구가 이루어져 왔다.

일반적으로 졸-겔법에 의한 연구가 가장 활발히 연구되어 왔는데, 이 방법은 반응조건의 민감성 때문에 재현성을 가지기가 어렵고, 출발원료로 사용되는 금속 알콕사이드가 비교적 비싸다는 단점이 있다. 그리고 침전법은 반응시간이 길고, 높은 온도가 필요하다는 문제점을 안고 있다.

이에 반해서, 수열합성법은 미세하고 고순도의 분말을 쉽게 제조할 수 있다고 알려져 있으며, 이를 이용하여 perovskite구조를 가지는 전자세라믹 분말을 제조하고 있다.

위에서 설명한 고상법과 습식화학법에 의한 분말제조방법에 대한 특징을 Table 2와 Table 3에 정리하였다.

Table 2. The preparation of the BaTiO₃

<p>Solid state reaction</p>	<p>a. property: <ul style="list-style-type: none"> • need high temperature for calcination and sintering • low reactivity • need milling process </p> <p>b. raw materials: BaCO₃, TiO₂</p> <p>c. additives: SrCO₃, La₂O₃, Nb₂O₅ etc.</p> <p>d. calcination temperature: >1000°C</p> <p>e. sintering temperature: >1300°C</p>
<p>Wet-chemical methods</p>	<p>a. property: <ul style="list-style-type: none"> • low synthesis temperature • high purity & fine grain size • high reactivity </p> <p>d. Sol-gel: <ul style="list-style-type: none"> • use metallic alkoxide as raw materials • synthesized below 500°C • high production cost </p> <p>c. Coprecipitation: <ul style="list-style-type: none"> • use metal salts • high calcination temperature (~600°C) • need milling process </p> <p>d. Hydrothermal: <ul style="list-style-type: none"> • use oxides, salts or precipitates • synthesized below 300°C • no need milling process </p>

Table 3. Advanced Oxide Powder Process Comparison⁹⁾

	Conventional	Sol-gel	Coprecipitation	Hydrothermal
Cost	Low-moderate	High	Moderate	Moderate
State of development	Commercial	R&D	Commercial/ demonstration	Demonstration
Compositional control	Poor	Excellent	Good	Good-excellent
Morphology control	Poor	Moderate	Moderate	Good
Powder reactivity	Poor	Good	Good	Good
Purity(%)	< 99.5	> 99.9	> 99.5	> 99.5
Calcination step	Yes	Yes	Yes	No
Milling step	Yes	Yes	Yes	No

2.4 수열합성법(Hydrothermal Method)¹⁵⁾

수열합성법을 이용한 BaTiO₃분말합성은 일반적으로 원료원소인 Ba와 Ti을 포함하는 슬러리를 고온·고압하에서 일정시간동안 합성하는 방법이다. 다른 합성법과 비교해보면 상대적으로 산화물이나 수산화물과 같은 비교적 값싼 원료물질들을 사용한다.

그리고 분말 합성시에는 보통 물의 끓는점 이상의 온도범위(100~500℃)와 5~50MPa의 압력범위에서 반응시킨다.

일반적으로 수열합성법으로 분말을 제조할 때의 기본반응 공식을 다음과 같다.



이렇게 하여 합성된 분말은 하소과정이나 밀링과정이 필요 없고, 고상법으로 분말합성하는 것에 비해서 고순도의 미세한 분말을 가지게 되고, 다른 습식화합법에 의해서 합성하는 것보다 합성 process를 단순화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

그러나 기존의 수열합성법은 고온 고압하에서 원료의 용해와 재석출의 과정을 거치기 때문에 불완전한 용해와 재석출로 조성이 불균일해지고, 비교적 높은 합성온도와 긴 합성시간을 필요로 한다. 그리고 이러한 과정을 거쳐서 합성된 분말은 입경이 작고, 결정형태를 가지기 때문에 소결특성이 나빠지는 결과를 가져온다.

그리고 출발물질을 별도로 정량을 해야하는 문제점도 수반한다.

전자세라믹스 분야에서는 분말의 순도와 형상에 의해서 소결체의

물성이 좌우되는 경우가 대부분이기 때문에 우선적으로 최종분말 조성의 순도가 좋고, size가 균일한 것을 요구한다. 그리고 경제적인 면을 고려하면, 저온에서 단시간에 분말합성할 수 있는 process를 필요로 한다.

따라서 본 실험에서는 이미 화합물의 형태를 가지는 공침전물을 이용하여 위에서 제시한 문제점을 해결하고자 하였다.

즉, 공침전물을 이용하여 저온에서 단시간에 분말의 결정화를 가능하게 하였고, 이렇게 해서 얻어진 분말의 형태는 size가 작고, 구형을 가짐으로써 소결특성을 좋게 하고자하였다.

그리고 분말합성 process를 단순화하여 경제적인 측면에서도 다른 합성 process보다도 큰 잇점을 가질 수 있도록 하였다.

3. 실험방법

수열합성법에 의한 BaTiO₃분말 제조의 전체적인 process는 Fig. 2과 같이 나타내었다.

BaTiO₃분말 합성을 위한 수열합성시 고려해야 할 조건으로는 공침물 침전시의 pH, 수열합성 반응시의 pH, 분말합성시간, 분말합성온도등을 고려하였다. 그 조건들이 Table 4에 표시되어 있다.

출발원료로는TiCl₄와 BaCl₂를 사용하였고, 공침물의 매개체로서 과산화수소(H₂O₂)를 이용하였다. 그리고 공침물 형성을 위한 침전제로서는 암모니아수(NH₄OH)를 사용하였다.

먼저 Ba:Ti의 몰비가 1:1~2:1이 되도록 하여 충분히 교반한 다음, Ti의 몰비의 10배에 해당하는 과산화수소를 투입한다.

그 후 충분한 교반이 일어나게 한 다음, 암모니아수에 천천히 적하하여 충분한 침전이 생기도록 유도하였다. 공침물의 pH를 12로 유지하기 위해서 10.4N의 암모니아수가 필요하였다.

공침물의 충분한 침전이 일어나도록 하기 위해서 24시간동안 유지한 다음 분말의 합성을 위해 수열합성을 실시하는데, 이 precursor를 그대로 합성반응을 시킬 때에는 암모니아 가스에 의한 반응용기 안의 분압이 너무 높아서 반응이 제대로 일어나지 않는다. 따라서 현탁액 속에 포함되어 있는 암모니아 gas가 수열합성반응에 영향을 끼치지 않게 해주고, 반응용기 안의 pH가 분말 합성에 미치는 영향을 최소화하기 위해서 수열합성반응을 하기 전에 현탁액을 한번 여과해주는 과정을 거쳤다.

공침물이 생길 때 현탁액의 pH가 BaTiO₃분말 합성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 pH의 범위를 10~12까지 변화시켜가면서 실

험을 하였다.

그 다음 수열합성 반응을 실시하였는데, 분말 합성시간에 따른 변화를 알아보기 위해서 10분~8시간의 시간범위에서 수열합성반응을 실시하였고, 분말의 합성온도를 70℃~180℃로 변화시켜 가면서 실험을 실시하였다.

합성된 분말을 충분한 수세과정을 거쳐 잔존하는 OH⁻기와 Cl⁻이온을 제거한 다음, 80℃에서 6시간이상 충분히 건조시켰다.

이 분말의 특성을 알아보기 위해서 XRD, SEM, TEM, TG-DTA, BET등의 장비를 사용하여 상분석과 입자의 형상관찰 및 중량열분석등을 실시하였고 합성된 분말의 Ba:Ti의 몰비가 1:1이 되는지를 확인하기 위해서 ICP분석을 하였다. 마지막으로 이 분말을 이용해 1200~1300℃의 온도범위에서 소결하여 이 소결체의 유전특성을 알아보았다.

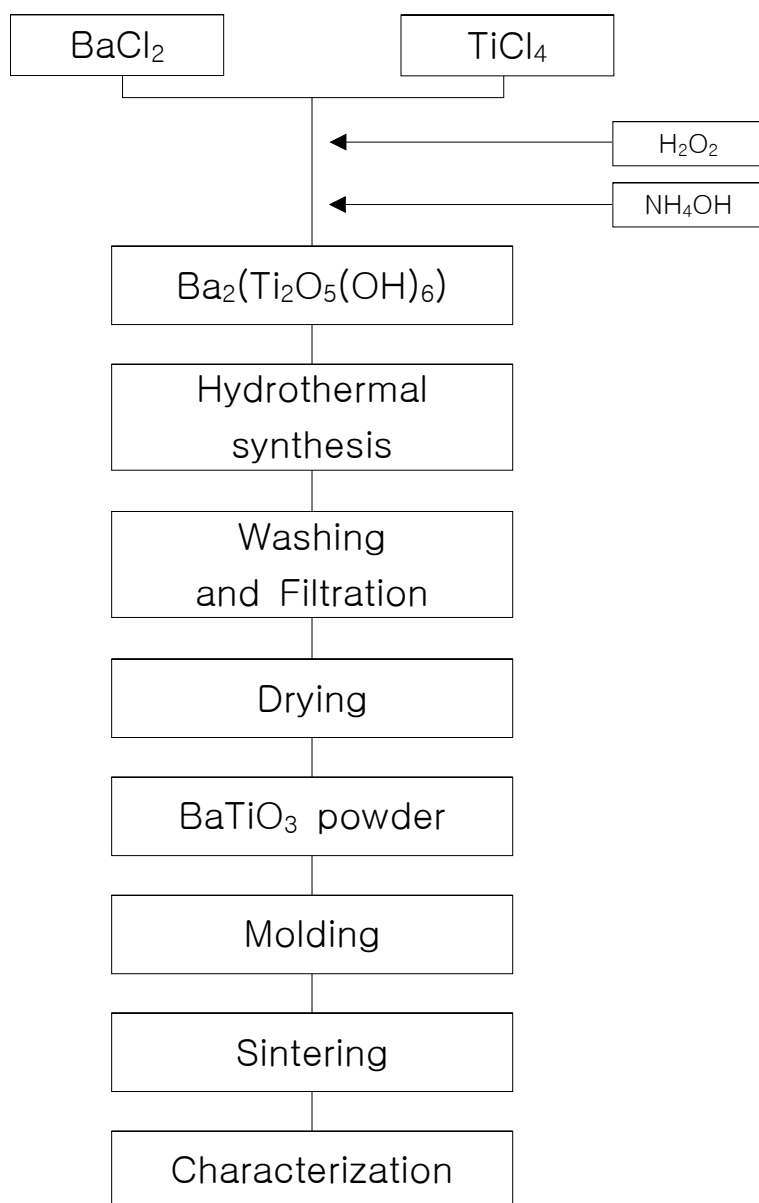


Fig. 2. Flow chart for hydrothermal synthesis process of BaTiO₃ powder.

Table 4. The experimental conditions of BaTiO₃ powder synthesis

experimental parameters	experimental condition
① molar ratio of Ba:Ti	1:1 ~ 2:1
② pH of precursor	10 ~ 12
③ Hydrothermal time	10min. ~ 8hrs
④ Hydrothermal temperature	70 ~ 180°C
⑤ Heating ratio	1°C/min.
⑥ Drying	at 80°C for 6 hrs
⑦ Sintering	at 1150 ~ 1350°C for 2 hrs

4. 실험결과 및 고찰

일반적인 수열합성 process에서 고순도의 티탄산바륨을 제조하기 위해서는 pH 13이상, 180°C 이상의 온도에서 8시간이상 수열반응을 거쳐야만 순도 99%의 산화분말을 얻을 수 있다고 한다.⁹⁾

그러나 본 실험에서는 BaCl₂와 TiCl₄를 출발원료로 사용하여 Ba와 Ti를 별개로 침전시키지 않고 과산화수소를 매개체로 하여 동시에 침전시키는 공침법을 채택하였다. 이때 혼합되는 BaCl₂와 TiCl₄의 양은 Ba:Ti의 몰비가 1:1~2:1에 해당하는 양을 투입한다.

이때의 이온방정식은



암모니아수를 반응시킨 후에 생성되는 공침물에 대한 특성을 알아보기 위해서 공침물을 건조시킨 후의 TG-DTA 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 70~300°C와 400~600°C의 온도범위에서 큰 중량의 변화가 관찰된다. 이것은 각각 수분이 제거되는 과정과 OH⁻기가 제거되는 과정을 거치면서 시편의 중량감소량이 분석전의 중량에 비해서 18%에 이른다. 시차열분석 결과를 살펴보면 600°C부근에서 흡열반응이 있는 것을 관찰해 볼 수 있는데 이 온도부근에서 비정질에서 BaTiO₃결정질로 상이 전환된다. 이때 중량의 감소량이 상당히 큰 것을 확인할 수 있다.

이 시료의 중량감소가 심한 온도영역에서의 변화를 알아보기 위해서 200~600°C영역에서 각각 2시간 열처리를 한 후 XRD분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4을 보면 400°C까지는 시료가 비정질으로 남아 있다가 500°C에서부터 BaTiO₃로 변환된다.

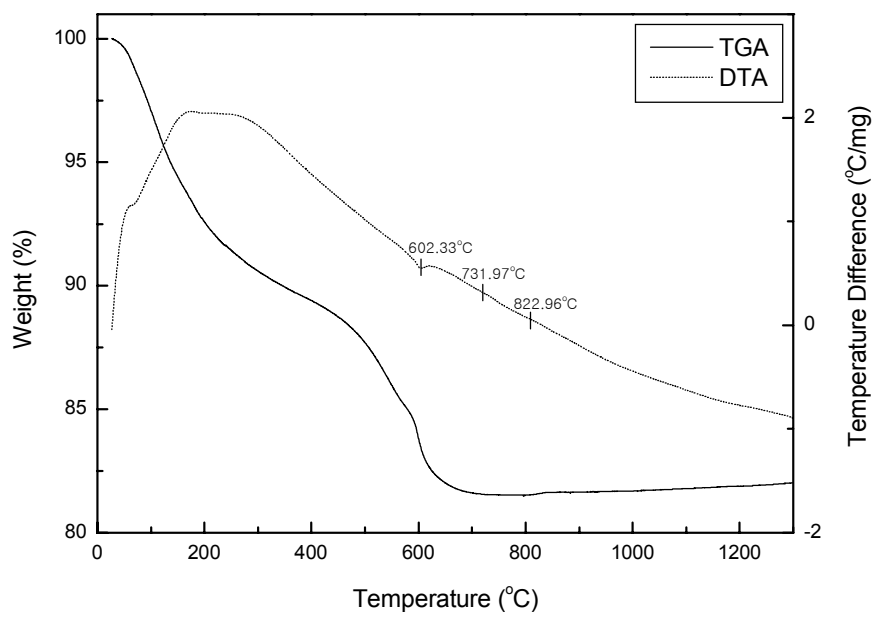


Fig. 3. TG-DTA curves of the coprecipitated powders dried at 80°C for 6hrs.

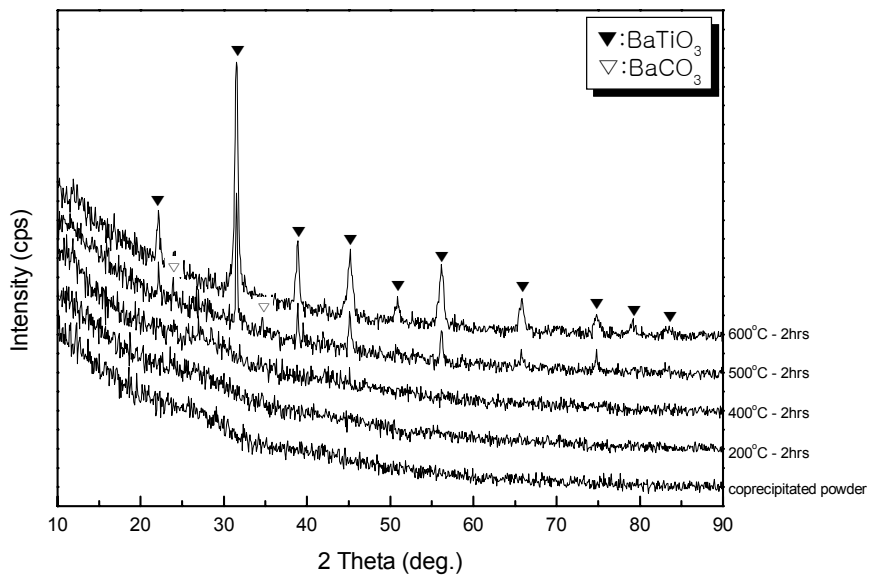


Fig. 4. XRD patterns of the coprecipitated powders heat treated for 2 hrs at various temperature range.

500°C에서는 BaCO₃의 peak도 같이 관찰되다가 열처리 온도가 600°C가 되면 완전한 BaTiO₃의 peak만 관찰된다. TG-DTA의 분석결과를 참고하면, 약 600°C부근에서 흡열반응이 일어나는 것과 같이 연관지어 생각해 볼 수 있다.

건조한 후의 공침물 형상을 SEM으로 촬영한 것을 Fig. 5에 나타내고 있는데, ~수십nm 크기의 입자들이 응집되어 있는 것을 볼 수 있다.

암모니아수에 의해서 침전되는 공침물의 pH의 범위를 달리하여 침전시킨 후 이 침전물로 130°C에서 2시간동안 수열반응을 거친 후에 생성되는 분말로 XRD peak분석을 한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 공침물이 생성될 때의 pH가 10이 되기까지는 수열합성시에 BaTiO₃가 생성되지 않고 약간의 BaCO₃를 포함하는 비정질 상태로 남아 있다가 pH가 10.5이상이었을 때 BaTiO₃분말이 합성되었음을 알 수 있다. 이것은 곧 공침물을 생성시킬 때 pH가 10.5 이상이 되지 않으면 수열합성반응시의 용기 안의 pH가 너무 낮고, 침전되는 Ba의 양이 적어 공침물이 수열합성반응을 거친 후 BaTiO₃분말로 합성되는 것이 아니고, 비정질 상태로 남아있음을 의미한다.

합성온도에 따른 분말특성을 알아보기 위해서 70~130°C의 온도 범위에서 2시간동안 수열합성한 후의 XRD분석결과를 Fig. 7에 나타내고 있는데, 합성온도가 70°C까지는 약간의 BaCO₃를 포함하는 비정질의 peak이 관찰된다. 온도를 더 상승시켜 90°C가 되면 BaTiO₃의 peak이 관찰되고, 110°C 이상이 되면 전형적인 tetragonal BaTiO₃의 peak이 보인다.

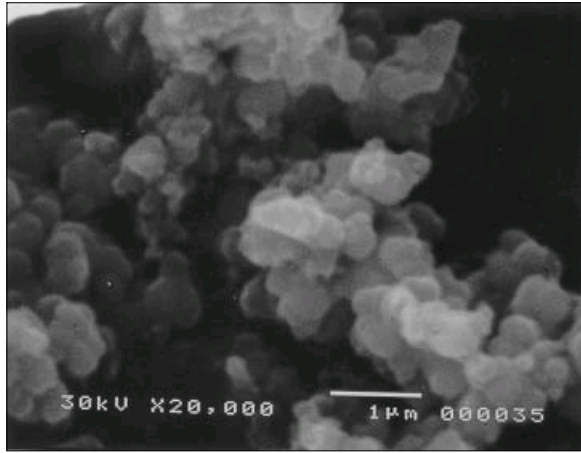


Fig. 5. SEM photo of coprecipitated powders dried at 80°C for 8hrs.

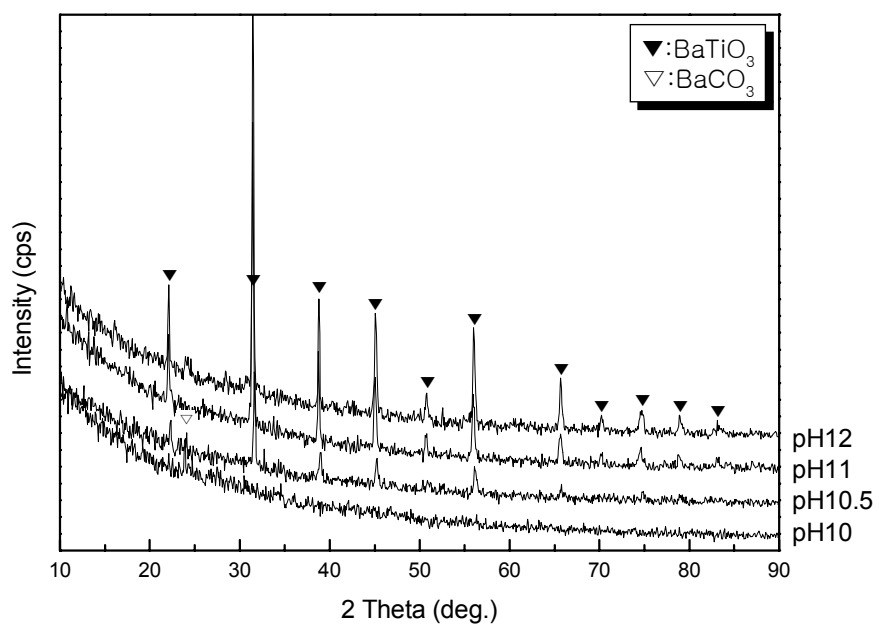


Fig. 6. XRD patterns of the synthesized powders at 130°C for 2hrs at various precipitating pH range.

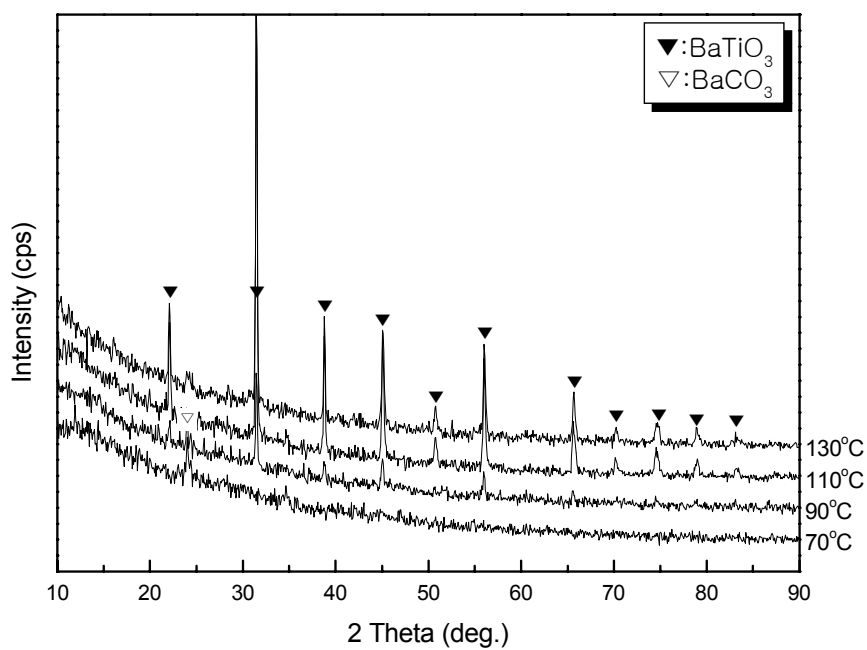


Fig. 7. XRD patterns of the synthesized powders at various reaction temperature for 2 hrs.

분말의 합성시간에 대한 영향을 알아보기 위해 합성온도를 130°C로 일정하게 유지하고 합성시간을 10분~8시간까지 달리하는 조건으로 합성한 분말에 대한 XRD 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보면 합성시간에 관계없이 BaTiO₃의 peak이 관찰되는데 이것은 분말합성 온도가 어느 일정온도 이상이 되면, 시간에 관계없이 분말이 합성되는 것을 보여주는 것이다.

그리고, 130°C에서 2시간 동안 수열합성한 분말의 TG-DTA분석결과를 보면(Fig. 9) 우선, 분석이 끝난 후의 분말의 질량감소량이 분석전과 비교할 때 약 4.8%정도인 것이 확인된다. 그리고 20~400°C의 온도범위에서 약 4%정도 질량이 감소하는 것을 알 수 있는데 약 200°C까지는 시료중의 수분이 제거되는 것이고, 400°C까지는 OH기가 제거되는 것이다.

수열합성으로 생성된 BaTiO₃분말(130°C, 2hrs)의 형상을 Fig. 10에 나타내고 있다. 그림에서 보면, 입자가 아주 조밀하게 엉켜져 있는 것이 보이는데, 엉켜져 있는 입자의 크기가 25~35nm정도인 것이 관찰 가능하다. 그리고 BET로 비표면적을 분석한 결과 77.43 m²/g으로 나타났는데, 이것도 또한 분말의 사이즈가 ~수십nm인 것을 확인해준다.

Fig. 11에는 합성된 BaTiO₃분말에 대한 size의 분포를 측정한 결과를 나타내고 있다.

약 1 μ m를 전후해서 불규칙하게 분포하고 있는데, 이 입자들은 1차 입자들을 완전히 분쇄하지 못한 상태에서 측정한 때문이라 판단된다. 세척공정 중에 알코올로 세척을 하면, 이러한 입자들이 엉키는 문제점을 상당부분 해결할 수 있으리라 판단된다.

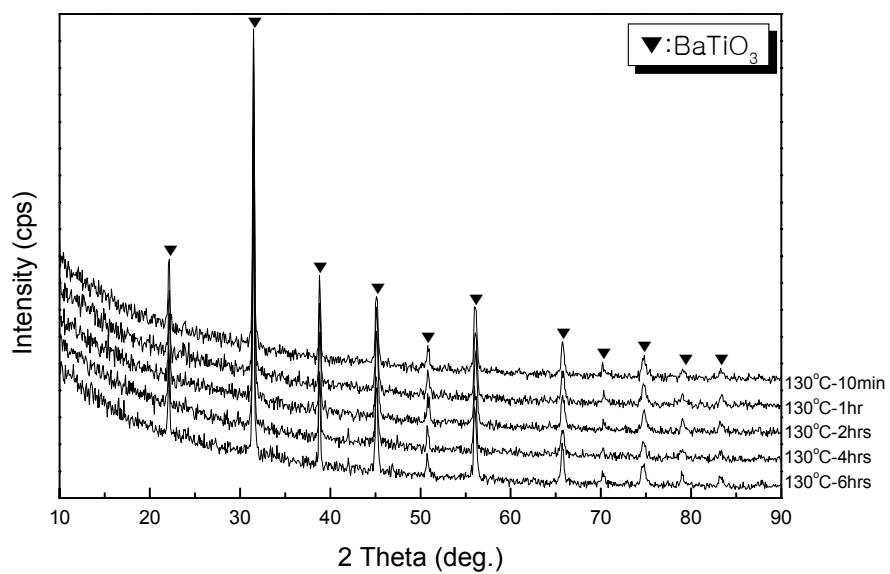


Fig. 8. XRD patterns of the synthesized powders of various reaction time at 130°C.

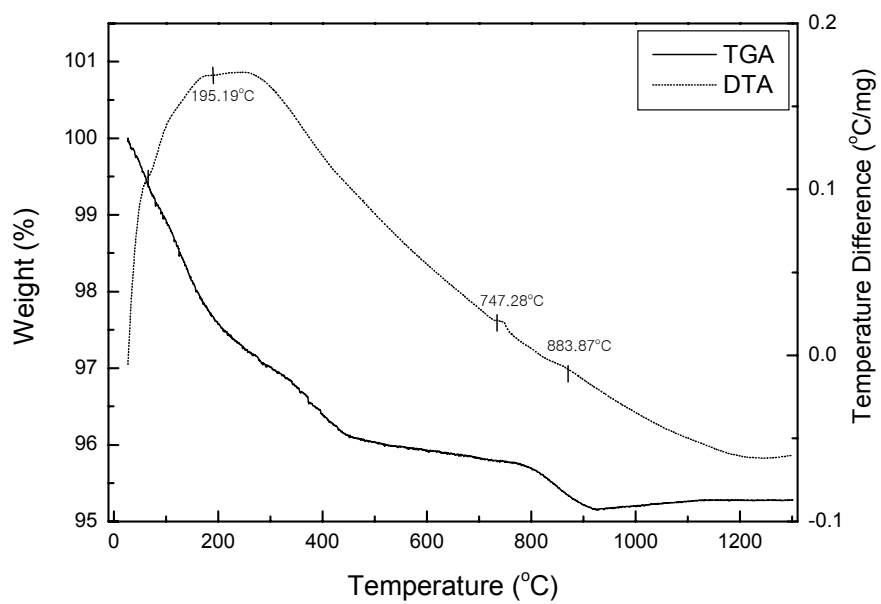


Fig. 9. TG-DTA curves of BaTiO₃ powder synthesized at 130°C for 2 hrs.

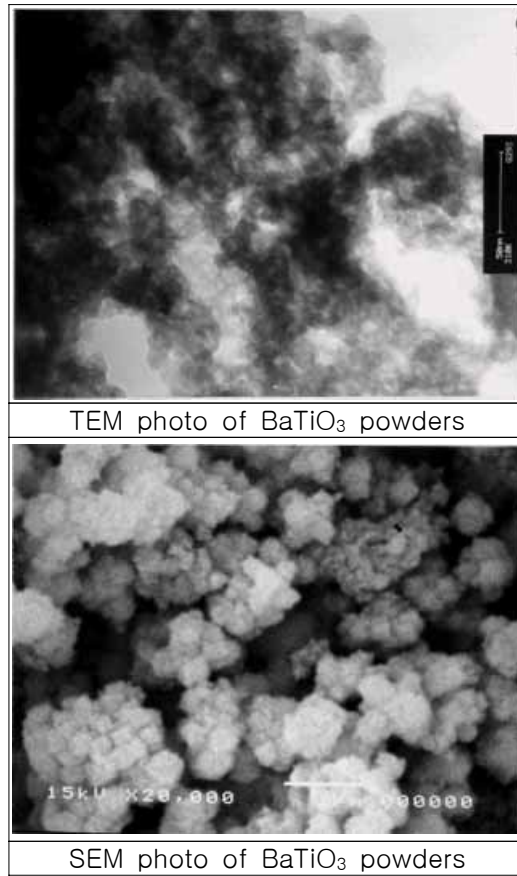


Fig. 10. The shapes of BaTiO₃ powders synthesized at 130°C for 2hrs.

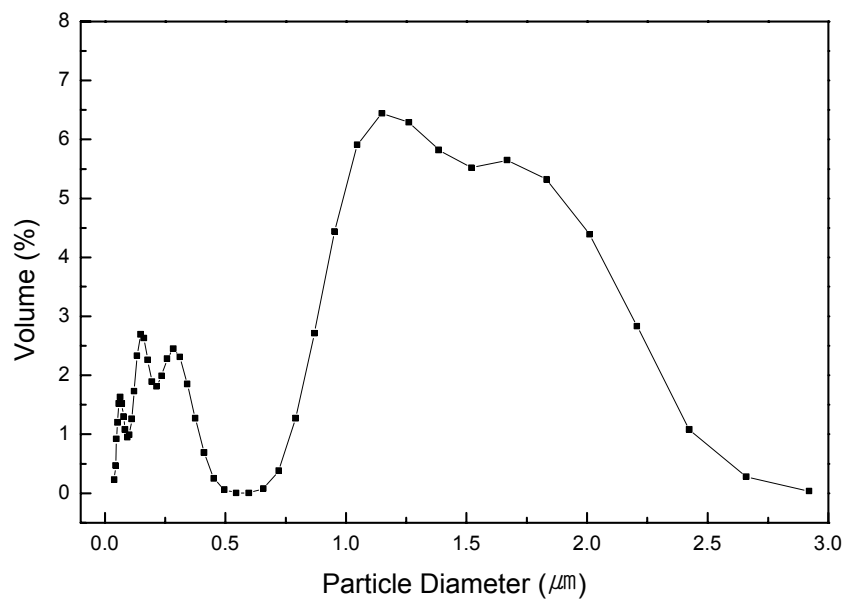


Fig. 11. Particle size analysis of BaTiO₃ powders synthesized at 130°C for 2hrs.

Fig. 12을 보면, 130°C에서 2시간 동안 수열합성한 분말로 800~1200°C사이에서 열처리한 분말에 대한 XRD peak 분석을 한 결과를 보여주고 있다. 1000°C에서 열처리한 시료에서 측정각도 20도와 30도 사이에서 제2상이 생겨났다가 온도가 더 올라감에 따라 사라지는 것을 볼 수 있다.

이때의 peak은 Ti이 Ba에 비해서 과량 포함되어 있는 상으로 BaTi₂O₅의 peak을 나타낸다. 이것은 수열합성후에 합성되는 분말의 몰비가 정확하게 1:1이 되지 않고 Ti이 Ba보다 더 많이 포함되어 있어서 생겨나는 현상인 것으로 판단된다.

즉, 정량적으로 Ba가 모두 분말합성에 사용되지 못하고, 몰비에서 부족분만큼 제거된 것으로 판단이 된다.

몰비가 정확하게 1:1이 되지 못한다는 것은 결과적으로 다른 상이 생겨서 불순물로 작용할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 유전체의 유전성질을 저하시키는 작용을 하게 된다. 지금까지의 실험결과에 대한 ICP분석결과를 Fig. 13에 나타내었다. ICP분석결과를 살펴보면, 공침전물을 형성시킬때의 pH가 높을수록, 합성시간이 길수록, 합성온도가 높을수록, 분말합성후의 Ba:Ti의 몰비가 1:1에 근접해가는 것을 확인할 수 있다. 그렇지만, 최종합성후의 분말의 Ba:Ti의 몰비가 1:1이 되지 않았기 때문에 위에서 제시된 Ti의 양이 과량 포함된 제2상이 소결과정중에 나타나는 문제점이 발생하게 된다.

이 문제점을 해결하기 위해서 Ba를 과량 투입하는 방법 (Ba:Ti=1.3:1~2:1)을 채택해서 실험을 하였다.

Fig. 14에는 공침물 생성시의 Ba:Ti의 몰비를 2:1로 하여 침전시킨

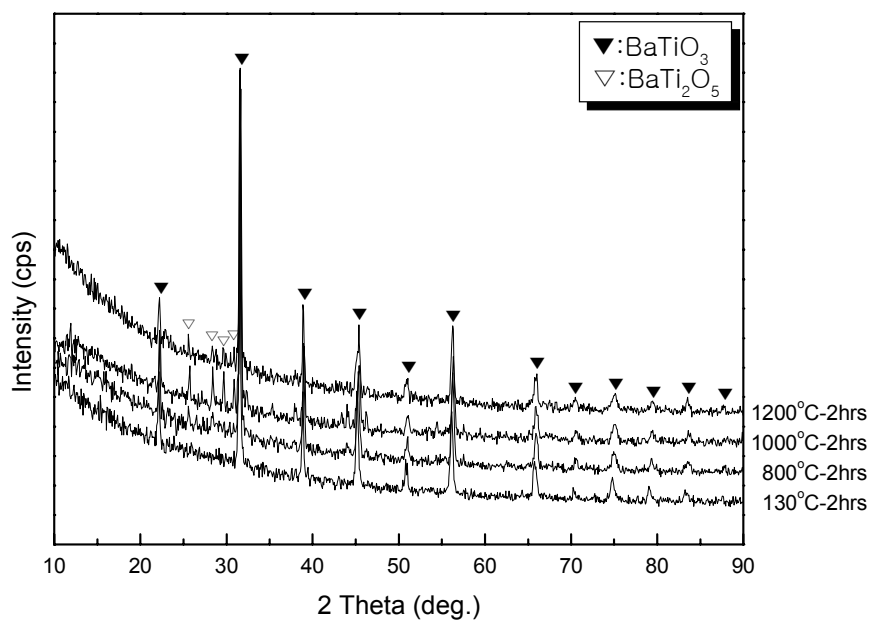


Fig. 12. XRD patterns of the synthesized powders at 130°C for 2hrs and then heated it at various temperature range.

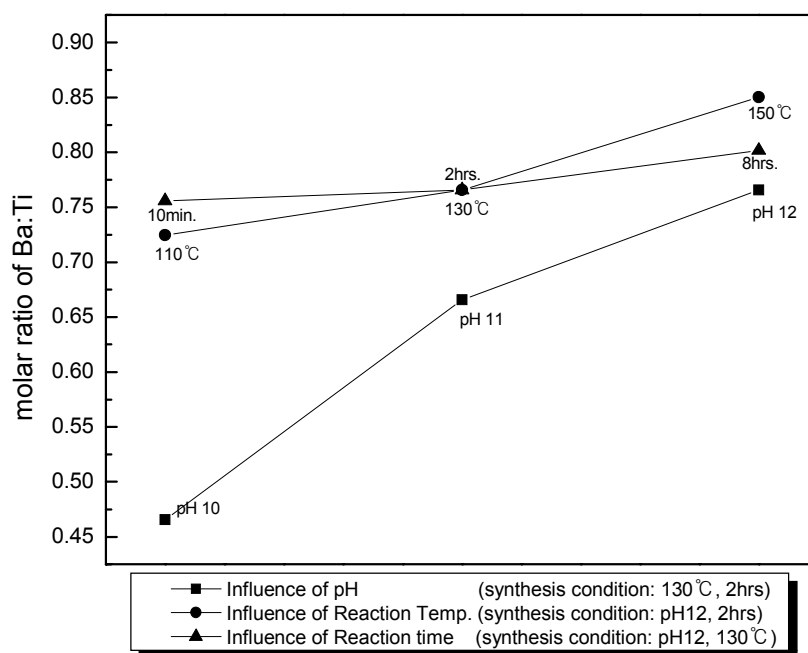


Fig. 13. The molar ratios of synthesized BaTiO₃ powders in various synthesizing conditions(ICP result).

공침물로써 130°C에서 2시간 수열합성을 한 분말로 Fig. 12에서와 같은 조건으로 열처리를 했을 때의 분말에 대한 XRD변화를 나타내고 있다. 그 결과 1200°C에서 열처리를 했을 때 별다른 peak의 변화가 생기지 않는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 합성후 Ba:Ti의 몰비가 대략적으로 1:1이 되어 열처리 과정 중에 다른 상이 생성되지 않는다는 것을 보여준다.

Fig. 15에서는 공침전물을 침전 시킬때의 Ba:Ti의 몰비를 1.3:1~2.0:1로 다르게 한 후 수열합성반응을 거쳐 BaTiO₃분말을 합성한 후 ICP분석을 실시하여, 합성분말의 Ba:Ti의 몰비를 나타낸 것이다. Fig. 15를 살펴보면, 공침전물형성시의 몰비를 2:1로 실시하였을 때 분말합성후의 Ba:Ti의 몰비가 1.08:1임을 알 수 있었다. 그리고 그림상에서 최종적으로 합성되는 분말의 몰비를 1:1을 맞추기 위해서는 공침전물을 형성시킬때의 몰비를 약 1.7:1로 하면 적당하다는 것을 유추할 수 있었다.

공침물의 몰비를 2:1로 해서 130°C에서 2시간동안 수열반응으로 합성한 분말로 1270°C에서 2시간동안 소결한 소결체의 유전율을 계산한 결과 비유전율이 3000정도 측정되었다.

이보다 낮은 온도와 높은 온도에서 소결한 샘플은 유전율이 이보다 낮았는데, 낮은 온도에서는 소결이 잘 이루어지지 않았고, 높은 온도에서는 소결시의 온도로 인해서 결정이 너무 크게 성장되어 유전율이 저하된 것으로 판단된다.

일반적으로 고상법으로 제조한 BaTiO₃분말에 대한 소결체에 대한 유전율이 상온에서 약 1000정도인 것을 감안하면 본실험으로 제조한 분말 사용시 상당히 큰 유전율을 가질 수 있는 전자재료를 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

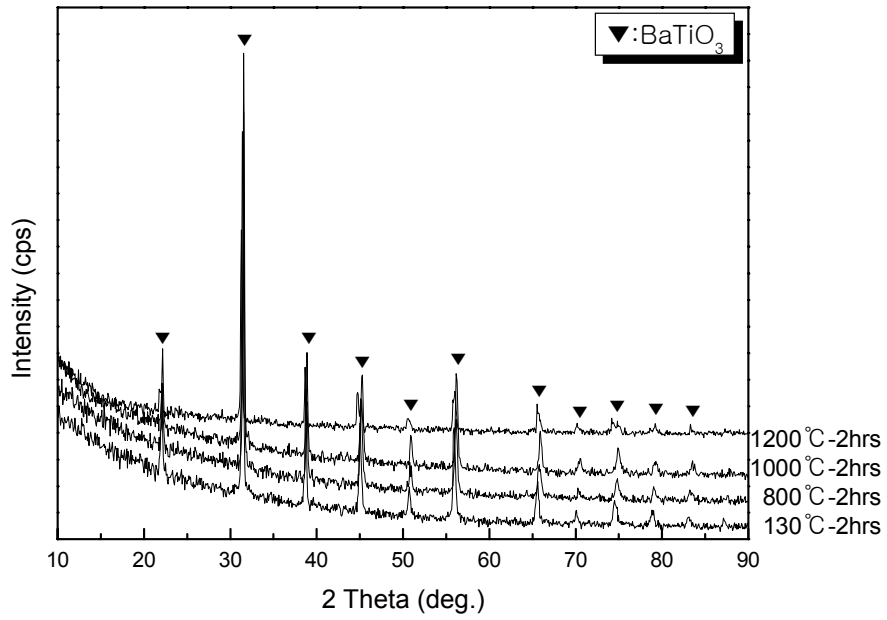


Fig. 14. XRD patterns of heated powders at various temperature range.

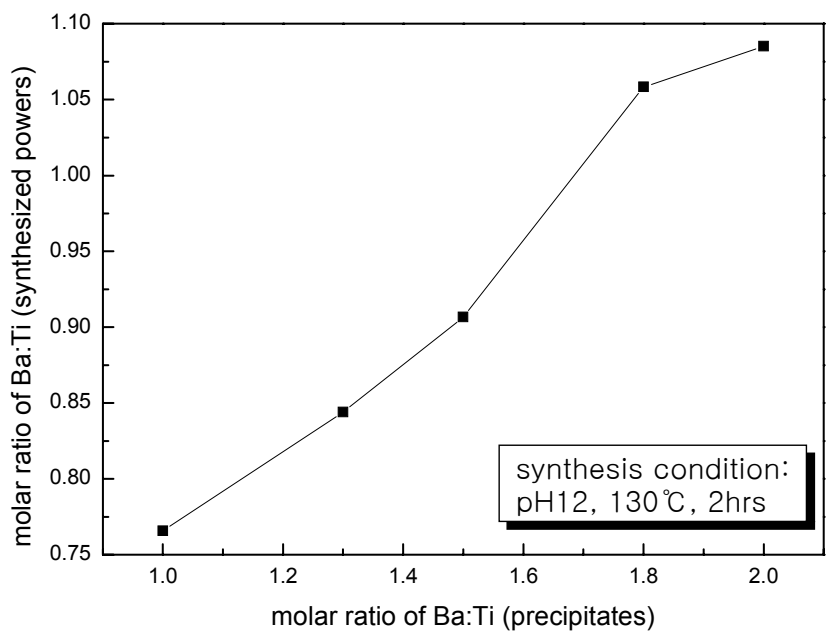


Fig. 15. The molar ratios of synthesized BaTiO_3 powders in that of precipitates.

5. 결론

1. 수열합성법으로 미립자의 BaTiO₃분말을 합성하였다.
기존의 수열합성법과 달리하여 원료물질을 개별적으로 침전시키지 않고 과산화수소(H₂O₂)를 매개체로 사용하여 복합과산화물 상태의 공침물을 수열합성의 원료로 사용함으로써 암모니아수 정도의 비교적 낮은 pH범위(11~12)에서 BaTiO₃분말을 얻을 수 있었다.
2. 분말합성 공정에서 합성시간을 고려할 때 110℃이상의 온도에서는 분말이 합성되며, 일정온도(130℃)이상이면 시간에 관계없이 분말이 합성된다.
3. TEM 분석결과 합성된 분말의 사이즈는 25~35nm 정도로 아주 미세하고 일정하였으며, BET분석결과 비표면적이 77.43m²/g이었다.
4. 공침전물 생성시의 pH를 12로 하고, 몰비를 1:1로 맞추었을 때 합성되는 분말의 Ba:Ti의 몰비가 ICP분석 결과 약 0.77:1로 나타났다. 최종적으로 생성되는 분말의 몰비를 1:1에 맞추기 위해서 공침전물 생성시에 투입하는 Ba:Ti의 몰비를 2:1로 한 결과 열처리 과정에서 다른 상이 나타나지 않았고, 이 분말을 성형 후 1270℃에서 2시간 소결한 경우 3000정도의 비유전율을 나타내었다.

6.참고문헌

- 1) W. R. Buessem and T. I. Procopowicz, "Electrode and Materials Problems in Ceramic Capacitors," *Ferroelectrics*, 10, 225-230(1976).
- 2) W. Heywang, *J. Am. Ceram. Soc.*, "Resistivity Anomaly in Doped Barium Titanate," 47(10), 484-490(1964).
- 3) R. C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics" (in New York and Basel), Marcel Dekker, Inc., 87-91(1986).
- 4) D. Hennings and A. Schell, "Diffuse ferroelectric phase Transitions in $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$ ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 11, 539-544(1982).
- 5) K. A. Izumi, M. A. Takatsuki, H. R. Sangocho, T. I. Sakai and K. H. Takaishi, "Process for Producing a Composition which Includes Perovskite Compounds," U.S. Pat., NO. 4646984(1987).
- 6) P. P. Phule and S. H. Risbud, "Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO_2 System," *J. Mater. Sci.*, 25, 1169-1183(1990).
- 7) D. Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Technol. Ceram.*, 3, 91-111 (1987).
- 8) C. T. Xia, E. W. Shi, W. Z. Zhong and J. K. Guo, "Preparation of BaTiO_3 by the Hydrothermal Method," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 15, 1171-1176(1995).

- 9) W. J. Dawson, "Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders," J. Am. Ceram. Soc. Bull., 67(10), 1673-1678(1988).
- 10) R. Vivekanandan and T. R. N. Kutty, "Hydrothermal Synthesis of Ba(Ti,Sn)O₃ fine Powders and Dielectric Properties of the Corresponding Ceramics," Ceram. Int., 14, 207-216(1988).
- 11) J. Nowotny, "Electronic Ceramic Materials," Trans Tech Publications, 1-44(1992).
- 12) Y. M. Chiang, D. BrinjeIII and W. D. Kingery, "Physical Ceramics," John Wiley & Sons, Inc., 5-10(1997).
- 13) D. Hennings, M. Klee and R. Waster, "Advanced Dielectrics: Bulk Ceramics and Thin Films," Advanced Master, 334-340 (1991).
- 14) G. Arlt, D. Hennings and G. de With, "Dielectric properties of fine grained barium titanate ceramics", J. Appl. Phys., 58(4), 1619-1625(1985).
- 15) J. Nowotny, "Electronic Ceramic Materials," Trans Tech Publications, 145-184(1992).
- 16) A. Beauger, J. C. Mutin and J. C. Niepce, "Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO₃," J. Master. Sci., 18, 3044-3046(1983).
- 17) L. L. Hench, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites," Wiley, New York, 3-5(1984).
- 18) T. A. Ring, "Fundamentals of Ceramic Powder Processing

- and Synthesis," Academic Press, Inc., 224-225(1996)
- 19) S. E. Yoo, M. Yoshimura and S. Somiya, *J. Mater. Sci. Lett.*, 8, 530-532(1989).
 - 20) J. Mühlebach, K. Müller and G. S. Schwarzenbach, "The Peroxocomplexes of Titanium," *Inorg. Chem.*, 9(11) 2381-2389 (1970).
 - 21) K. Gallapher, F. Schrey and F. V. Dimarcello, "Preparation of Semiconducting Titanates by Chemical Means," *J. Am. Ceram. Soc.*, 46(8), 359-365(1963).

감사의 글

강산이 한 번 하고도 조금 더 바뀔만한 긴 시간을 한국해양대학교에서 보냈습니다. 딱 11년만에 해양대를 떠나는군요.

학부과정과 대학원과정 동안 많은 사람들을 만나고, 얘기하며, 또 함께 지내왔습니다. 지금 이 순간 여기 이 자리에서 그 사람들이 내 뇌리에 떠오릅니다.

먼저, 대학원 과정 중에 늘 관심을 보여주시고, 제가 한 사람의 공학도로서 커 갈 수 있도록 애써 주신 이병우 지도교수님께 감사하다는 말씀 드리고 싶습니다. 그리고, 지금은 기계소재공학과로 명칭이 바뀌었지만, 예전의 재료공학과 아니, 해양재료공학과 시절부터 늘 저희들과 함께 해 주신 여러 교수님들(김영식 교수님, 문경만 교수님, 이성렬 교수님, 최일동 교수님, 김윤해 교수님)께도 감사하다는 말씀 전하고 싶습니다.

동기중에 아직도 학교에 남아 있는 이가 있습니다.

학과 조교인 현근이, 태형이, 재덕이 이렇게 세 사람이 저에게는 무척 소중한 친구들입니다. 가끔씩은 힘들고 어려울 때 서로를 위로해 주며 소주 한잔씩 하던 친구들이기에 저에게는 더 소중한 친구들입니다. 고맙다는 말 한마디씩 해 주고 싶습니다. 그리고, 그들의 짝지인 같은 가문인 영미, 꼬맹이 병애, 은지씨에게도 앞길에 무한한 영광과 좋은 일만 생기기를....

이들과 함께 했던 지난날들이 무척이나 소중하고 그립습니다.

전자재료실험실에서 많은 시간들을 함께 한 여러 후배들에게도 고맙다는 말 한마디씩하고 싶습니다. 현기, 석민이, 언종이 늘 건강하고, 공부 열심히 하기 바라며 이루고자 하는 일 모두 이루기를 바랍니다. 자취방 후배들(석규, 재혁, 만수)에게도 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

그리고, 지면을 빌려서 일일이 다 얘기하지 못하는 선배, 후배 또 나를 아는 모든 사람들에게도 앞날에 무한한 영광이 함께 하길 바랍니다.

마지막으로 지금 여기까지 오도록 뒷바라지를 해 주신 부모님께 이 논문을 바칩니다. 큰 형님·작은 형님 내외분, 큰누나, 작은누나, 자형들께도 감사하다는 말씀드리고 싶고 앞으로도 저를 지켜 봐 주시기 바랍니다.