

PTC-BaTiO₃ 반도체 제조용 고순도 분말의 합성

오정강 · 서경원[†]

아주대학교 화학 · 생물공학부
(1998년 6월 24일 접수, 1998년 11월 23일 채택)

Synthesis of Fine Powder for PTC-BaTiO₃

Jung Kang Oh and Kyung Won Seo[†]

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University
(Received 24 June 1998; accepted 23 November 1998)

요 약

KOH용액을 광화제로 첨가하여 80-200 °C의 수열반응으로부터 평균입자크기가 0.5 μm이하인 입방정의 BaTiO₃ 결정 분말을 제조하였다. 실험결과 0.2 M의 KOH를 첨가하였을 때는 아나타제(TiO₂)와 비정질의 혼합상이 생성되었으며 0.8 M 이상의 KOH용액을 첨가하였을 때는 안정한 BaTiO₃ 결정분말이 합성되었다. 광화제 첨가량이 증가함에 따라 Ba(OH)⁺와 Ti(OH)₄⁴⁻의 상대과포화도가 증가하여 핵생성속도가 증가하였고, 이로 인해 크기가 작은 결정입자가 순간적으로 많이 생성되어 평균입자크기가 작아지고 입도분포폭이 좁아졌다. 또한, 반응온도가 높을수록 Ba(OH)⁺와 Ti(OH)₄⁴⁻의 축합반응이 촉진되어 용액내에 수산화물이 감소하기 때문에 BaTiO₃ 결정의 응집률이 감소하였으며, 결정성장속도가 증가하여 입자크기가 커졌다.

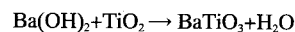
Abstract—Crystalline BaTiO₃ powder of cubic phase, the mean particle size of which was 0.5 μm, was prepared by hydrothermal synthesis at temperature between 80 and 200 °C with KOH as a mineralizer. A mixed phase of anatase and amorphous was formed with 0.2 M KOH, but a stable phase of BaTiO₃ crystal powder was obtained when the concentration of KOH was 0.8 M and above. As the concentration of the mineralizer increased, the relative supersaturations of Ba(OH)⁺ and Ti(OH)₄⁴⁻ were enhanced. A lot of crystal powder were, therefore, formed instantaneously due to an increase in nucleation rate, and consequently, the mean particle size was reduced and the size distribution became narrower. As the reaction temperature increased, condensation reaction between Ba(OH)⁺ and Ti(OH)₄⁴⁻ was accelerated, which led to a decrease in hydroxide concentration, so that agglomeration of powder was abated. However, the particle size became larger due to an increase in the crystal growth rate.

Key words: Hydrothermal, BaTiO₃, Powder

1. 서 론

BaTiO₃는 좋은 절연체($\rho \approx 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)이지만 희토류(希土類) 원소의 산화물을 미량(微量) 첨가한 BaTiO₃계 세라믹스는 실온에서의 비저항이 크게 내려가고($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), 120 °C부근에서 저항 값이 여러 자리까지 상승하는 플러스온도특성(PTC: Positive Temperature Coefficient)을 보인다. 산화물 반도체의 플러스온도특성은 격자결함이나 주게(donor) 혹은 받게(acceptor)같은 불순물이 존재하기 때문에 생기며 이는 원료분말합성시 반응온도와 첨가물의 조성에 의존한다. 그러므로 PTC-BaTiO₃ 반도체 세라믹스 제조용 원료분말은 정확한 조성비와 엄격한 반응조건에서 제조되어야 하며 그 형상이 적절히 제어되어야 한다. 한편 현재까지 밝혀진 바로는 BaTiO₃의 입경이 작을수록 PTC효과가 우수하다고 보고[1]되어 있다. 기존의 BaTiO₃는 900 °C이상의 온도에서 고상반응법이나 하소과정이 필요한 화학적 침전

법 등에 의해 제조되었으나 이 방법은 입자들의 물리, 화학적인 특성을 제어하기 힘들고 최종제품의 전기적 성질을 떨어뜨리기 때문에 현재는 액상법에 의한 제조공정이 활발히 응용되고 있다. 여러 가지 액상법 중 수열합성법은 초임계 또는 아임계 상태의 고온 수용액을 이용하여 용해도가 낮은 무기 산화물을 석출시키는 반응법[2]으로서 반응온도, 반응압력, 용질의 농도, 용매의 농도 및 기타 첨가제의 농도와 같은 열역학 변수의 조절이 가능하기 때문에 이를 이용하여 결정화 반응을 제어할 수 있을 뿐만 아니라 낮은 온도(100-300 °C)에서 균일하고 좁은 입도분포를 갖는 미세결정분말을 용액상에서 직접 얻을 수 있다. Peterson[3] 등은 물의 끓는점 근처의 슬러리 상태의 수산화 바륨과 결정이나 함수 티타니아의 수열합성반응에 의해 아래와 같이 BaTiO₃ 침전물이 생성된다는 것을 발표하였다.



이때, BaTiO₃의 생성과정은 연구자에 따라 전환모델[4]과 용해-침전모델[5] 등으로 각기 다르게 설명되고 있다. 전환모델은 초기에

[†] E-mail: kwseoi@madang.ajou.ac.kr

TiO₂가 용해된 바륨과 반응한다고 가정하고 용해된 Ba²⁺나 Ba(OH)⁺이 이미 형성된 BaTiO₃층안으로 확산되어 TiO₂가 완전히 소멸될 때까지 반응한다고 가정한 모델이다. 이러한 모델은 Herlt[4]에 의해 제안되었으며 그는 용해된 Ba²⁺이 생성된 BaTiO₃층안으로의 확산과 확산되어 들어간 Ba²⁺과 TiO₂의 반응 등의 2가지 연속단계를 정의하였다. 한편, 용해-침전모델은 무수 TiO₂를 전구체로 이용하는 경우 용액내에서 Ti-O결합들이 가수분해반응에 의해 Ti(OH)₄⁺의 형태로 분해되어 Ba²⁺나 BaOH⁺와 반응하여 BaTiO₃ 결정분말로 침전한다. 이와는 반대로 함수 TiO₂를 전구체로 이용하는 경우 표면의 Ti-O결합이 하이드록시화과정을 겪으며 BaTiO₃핵이 TiO₂표면에 형성되어 불균일 핵생성과정을 거치거나 Ti(OH)₄⁺가 용액안으로 녹아 나와 직접 BaTiO₃를 형성하는 균일 핵생성을 거친다고 가정한 모델이다[4]. 불균일 핵생성의 경우 TiO₂가 BaTiO₃에 의해 캡슐화되기 때문에 Ba²⁺와 반응할 수 있는 용해된 TiO₂가 제한되어 완전한 BaTiO₃를 생성하는데 긴시간이 필요하다. 그러나 아직 수열반응조건이 BaTiO₃ 분말의 입도분포와 결정성에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 상태이며 이에 본 연구에서는 수열합성법을 이용하여 BaTiO₃ 반도체 세라믹스 제조용 미세 결정분말을 수열합성하는데 있어서 반응변수들의 입도분포와 결정성에 미치는 영향을 집중적으로 조사하였다. 또한 이러한 결과를 토대로 반응경로에 대한 고찰을 병행하였다.

2. 실험

BaTiO₃ 미세분말을 수열합성법을 이용하여 제조하기 위하여 특급 시약용 BaCl₂ · 2H₂O(Junsei社·98.5%) 0.5 mol 수용액 100ml와 Ti(OC₄H₉)₄(Aldrich社·97%)를 에탄올을 용매로한 0.5 mol 용액 100ml를 섞어 출발물질로 사용했으며 결정화 반응을 촉진하기 위한 광화제로 1 M의 KOH 수용액을 출발물질에 투입하였다. 수열반응을 위해 1,000 ml 용량의 고압반응기(autoclave)를 사용하였고 반응기 부식으로 인한 부반응을 방지하기 위해 테플론 라이너를 부착했다. 수열합성시 반응온도(80-200 °C)와 광화제 첨가량을 변화시켜 그 영향을 조사했다. 반응생성물을 여과하고 아세트산, 에탄올 그리고 증류수로 충분히 세척한 후 초음파 세척하여 알칼리 성분과 불순물을 제거하고 건조시켰다. 이때 합성분말의 응집현상을 막기 위해 동결건조

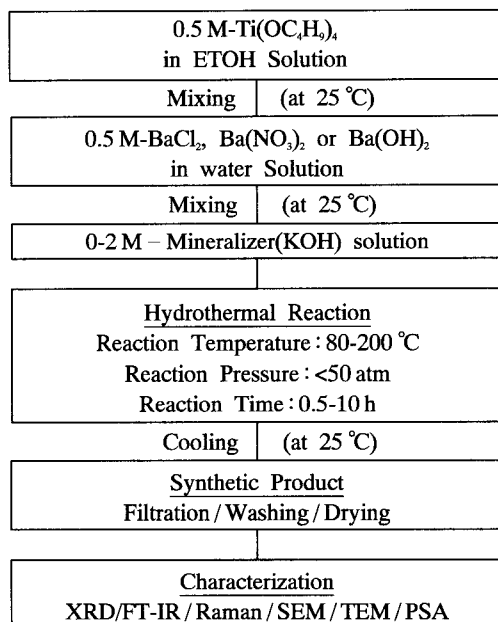


Fig. 1. Experimental procedure.

기를 이용했다. 수열합성된 분말의 결정상태를 조사하기 위해 XRD (Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며 분석조건이 CuK_α radiation, 40 kV, 20 mA, scanning speed : 10 deg/min, X선 회절각 변화 2θ : 0-80°인 상태에서 합성물의 결정상을 확인하였다. Seiko Instruments Inc.의 Disk Thermal Analysis system을 이용하여 20 °C에서 1,200 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 열분석을 하였으며 분말 0.02 g과 KBr 0.2 g을 막자사발에 곱게 갈아 5 ton/cm²의 압력으로 1분 동안 성형하여 투명한 디스크를 분석시편으로 만들어 2 cm⁻¹의 resolution을 가지는 Nicolet Magma-IR™550을 사용하여 FT-IR을 분석하였으며 Raman분광기는 CCD(charge coupled device)가 부착된 1877 Triplemate(Spex Ind., Edison, NJ)를 이용하였으며 광원은 Innova 70 (Coherent Co., Santa Clara, CA) Ar ion laser의 514.5 nm, 488 nm, 457.9 nm, 그리고 406.5 nm(Kr ion laser)를 실험에 따라 선택하여 Raman 스펙트럼을 분석하였으며 이들을 이용하여 분말의 화학적 결합상태를 조사하였다. 또한, SEM(JEOL, JSM-840A)과 TEM(JEOL, EM-2000 EXII)을 이용하여 합성분말의 입자크기와 형상을 관찰하였으며 PSA (Malvern, Master Sizer X)와 Zeta Sizer를 이용하여 입자크기 분포와 평균입자크기를 조사하였다. 본 실험에 대한 개략적인 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결 과

3-1. 광화제 영향

0.5 M의 BaCl₂ · 2H₂O와 Ti(OC₄H₉)₄ 혼합용액에 KOH의 첨가량을 0.2 M에서 2 M까지 변화시키면서 140 °C에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 X선 회절피크를 Fig. 2에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 KOH를 0.2 M 첨가하였을 때는 아나타제(anatase, TiO₂)상만 나타났지만 0.4 M에서 0.5 M을 첨가하였을 때는 무정형의 분말이 생성되었고 0.6 M을 첨가하였을 때는 고온 안정상인 입방정의 BaTiO₃상이 나타났다. 광화제양이 증가할수록 용해도가 증가하여 상대과포화도가 증가하고 이로 인해 핵생성과 결정성장이 촉진되어 보다 안

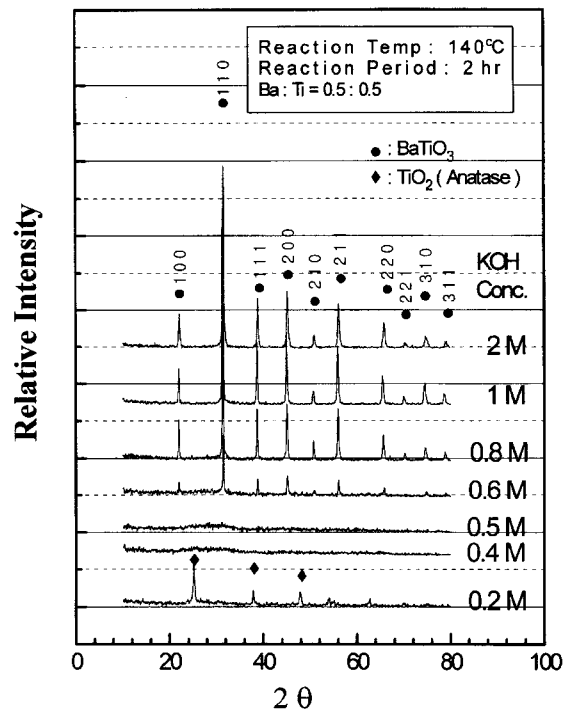


Fig. 2. XRD patterns of products at various concentration of KOH.

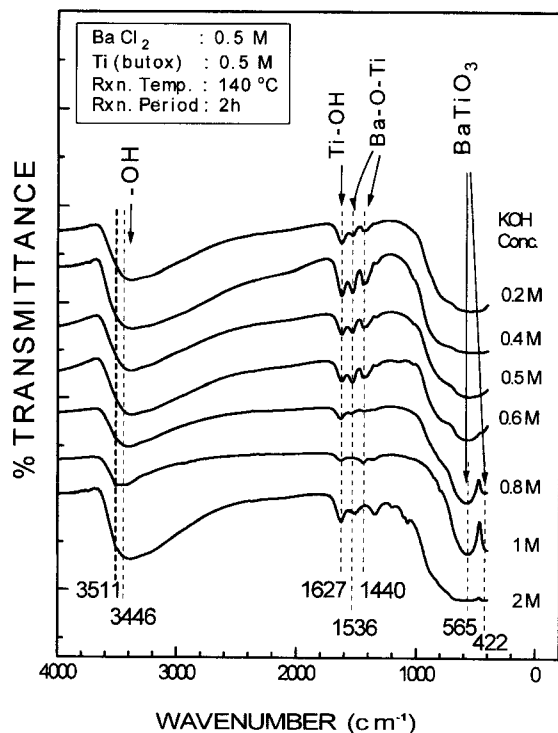


Fig. 3. FT-IR spectra of products at various concentration of KOH.

정한 분말이 생성되었다. 또한, KOH의 양을 증가시키면 동일한 결정성을 얻는데 필요한 반응시간을 줄이거나 반응온도를 낮출 수 있었으나, 광화제를 적정량 이상 투입하여도 결정면이 더 이상 뚜렷하게 발달하지는 않았다.

Fig. 3에는 FT-IR에 의한 적외선 흡수스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 KOH용액을 0.2M 첨가하였을 때 흡착수의 -OH 라디칼, Ti-OH와 Ti-O결합에 의한 적외선 흡수스펙트럼 등이 나타났으며 Ba-O-Ti의 에테르형 결합에 의한 피크도 약하게 나타났다[6, 7]. 이로부터 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 가 상호간의 축합 외에도 Ba^{2+} 와 충돌하여 반응한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에 도시한 X선 회절피크와 비교하면 광화제농도가 낮을 때 형성된 생성물은 아나타제가 소량 존재하고 X선 회절피크에서는 관찰할 수 없었던 비정질의 형태가 대부분 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ (metatitanic acid)이며 Ba-O-Ti의 에테르결합물도 존재함을 알 수 있었다[8]. 광화제를 0.4M 이상 첨가하면 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ 가 $[\text{TiO}_2]_n$ 나 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 로 해리되고 Ba^{2+} 보다 $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 의 생성량이 증가하여 이들의 축합반응에 의한 바륨티타네이트(Barium Titanate)계 비정질물질의 생성이 증가하였다. 이것은 FT-IR스펙트럼에서 Ti-OH, Ti-O 결합과 Ba-O-Ti의 에테르형 결합에 의한 흡수스펙트럼이 모두 증가하는 현상으로 확인됐다. 그러나 KOH를 0.8M 이상 첨가하였을 때는 비결정성 Ba-O-Ti의 결합에 의한 적외선 흡수피크가 소멸되고 BaTiO_3 결정에 의한 피크가 형성되었다[6, 7]. KOH를 2M 첨가하면 흡착수의 -OH라디칼, Ba-OH, Ti-OH, Ti-O결합과 Ba-O-Ti의 에테르형 결합 등의 흡수스펙트럼이 증가하였다. 이는 상대과포화도가 증가하여 입자들 사이의 수축에 의한 응집체가 형성되기 때문에 축합반응에 의한 결정화 반응이 일어나지 않은 것으로 추정된다. 그러므로 광화제의 농도가 적절히 제어되어야 수산화물이 존재하지 않는 안정한 분말을 제조할 수 있다.

Fig. 4에는 Raman스펙트럼 피크를 보였다. BaTiO_3 의 강유전성은 산소의 팔면체구조 중앙에 자리하는 Ti^{4+} 가 위나 아래로 이동하기

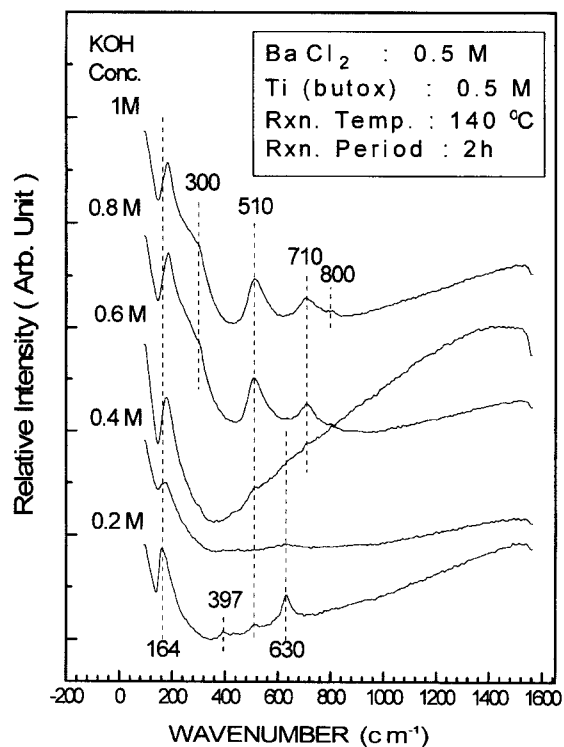


Fig. 4. Raman spectra of products at various concentration of KOH.

때문에 생기는 성질로 Ti^{4+} 의 이동이 클수록 전기적 성질이 우수하다는 것이 일반적인 해석이다[9]. 따라서 Ti^{4+} 의 중앙이탈을 확인하기 위해 Raman분석을 행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 KOH를 0.2M 첨가하였을 때는 아나타제에 의한 피크가 모두 날카롭게 나타났으나 0.4M과 0.6M일 때는 비정질로 아무런 규칙성도 보이지 않았고, 0.8M일 때는 BaTiO_3 에서 산소의 중앙에 위치한 Ti^{4+} 가 규칙적으로 배열되면서 세 개의 피크가 형성되었으나 피크가 날카롭지 않았다. 이는 Ti^{4+} 가 중앙에서 위나 아래로 불규칙하게 이동하였기 때문으로 추정된다. 한편 KOH를 1M 첨가하였을 때 Raman피크는 보다 넓었는데 이로부터 광화제농도가 증가함에 따라 Ti^{4+} 의 중앙이탈 현상이 더욱 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5에 각 물질의 SEM사진을 보였다. 모두 구형의 입자로서 KOH를 0.2M 첨가하였을 때는 입자들이 심하게 응집되어 있으며 입자의 표면도 매끄럽지 못한 불균일한 면을 보이는데 이는 표면이 결정형을 이루지 못한 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ 의 형태로 수산화 이온끼리 심하게 응집되어 있기 때문이다. KOH를 0.5M 첨가하였을 때는 결정형을 이루지 못한 구형의 불균일한 크기의 입자들이 응집되어 있는데 이는 결정형을 이루지 못한 $[\text{TiO}(\text{OH})_2]_n$ 의 표면이 Ba^{2+} 에 의해 Ti-O-Ba의 형태로 결합되어 있기 때문이다. KOH를 0.6M 첨가하면 BaTiO_3 결정이 형성되고 입자의 표면도 비교적 매끄럽고 균일한 형상을 지니지만 여전히 심하게 응집되어 있는데, Fig. 3에 보인 결과에서 확인되었듯이 응집된 입자들은 Ti-OH, Ti-O와 Ti-O-Ba의 형태를 지니고 있음을 유추할 수 있다. 그러나 KOH를 1M 첨가하였을 때는 50nm 크기의 입자들이 균일하게 분포되었으며 응집현상도 감소하였다.

Fig. 6에는 각 물질의 입자크기분포와 입자크기 적산그래프를 보였다. KOH를 0.2M 첨가하였을 때는 0.3μm를 중심으로 하는 입도분포와 10μm를 중심으로 하는 입도분포가 공존하였다. KOH를 0.4에서 0.6M 첨가하여 생성된 분말은 모두 비정질의 형태로 15μm를 중심으로 분포하였으며, KOH를 0.8M 이상 첨가했을 때는 BaTiO_3 결정상으로 대부분의 입자크기가 0.3μm를 중심으로 분포하였다.

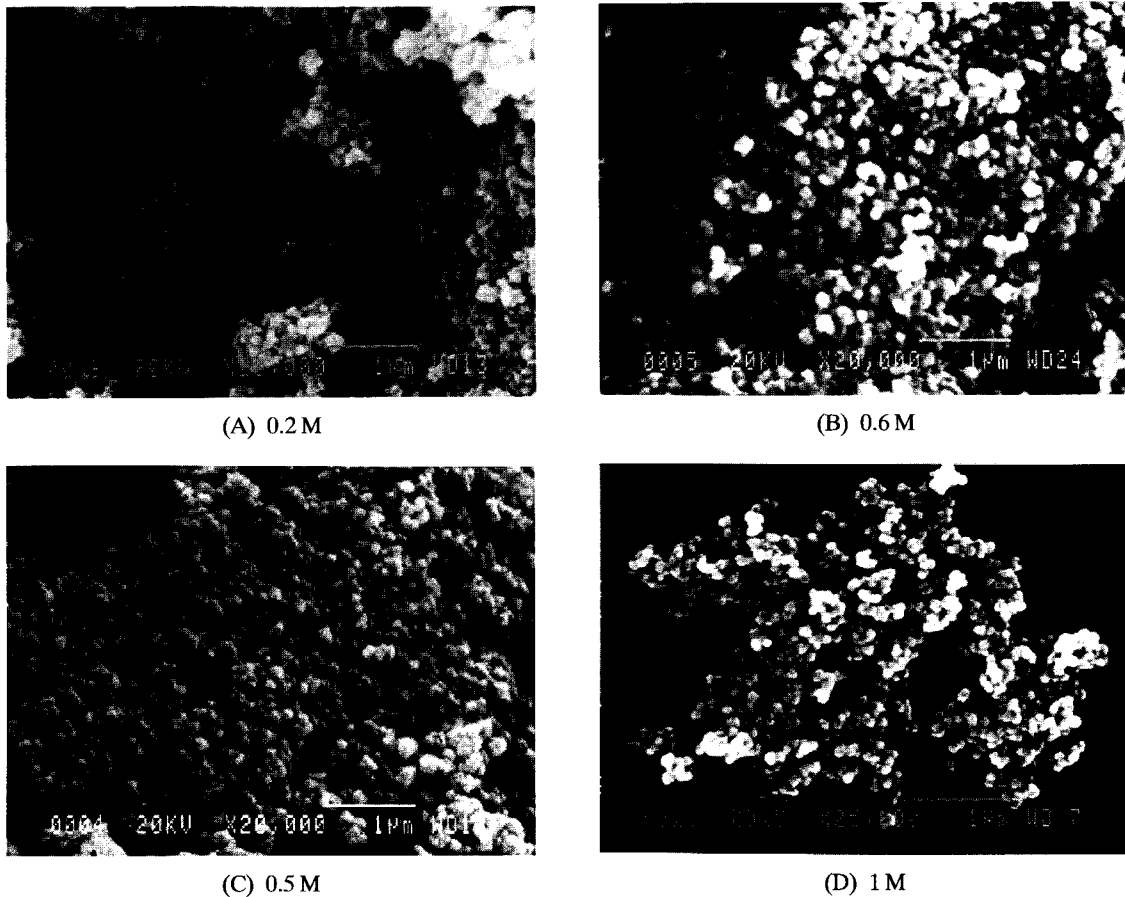


Fig. 5. SEM microphotographs of products at various concentration of KOH(at 140 °C for 2 h hydrothermal reaction).

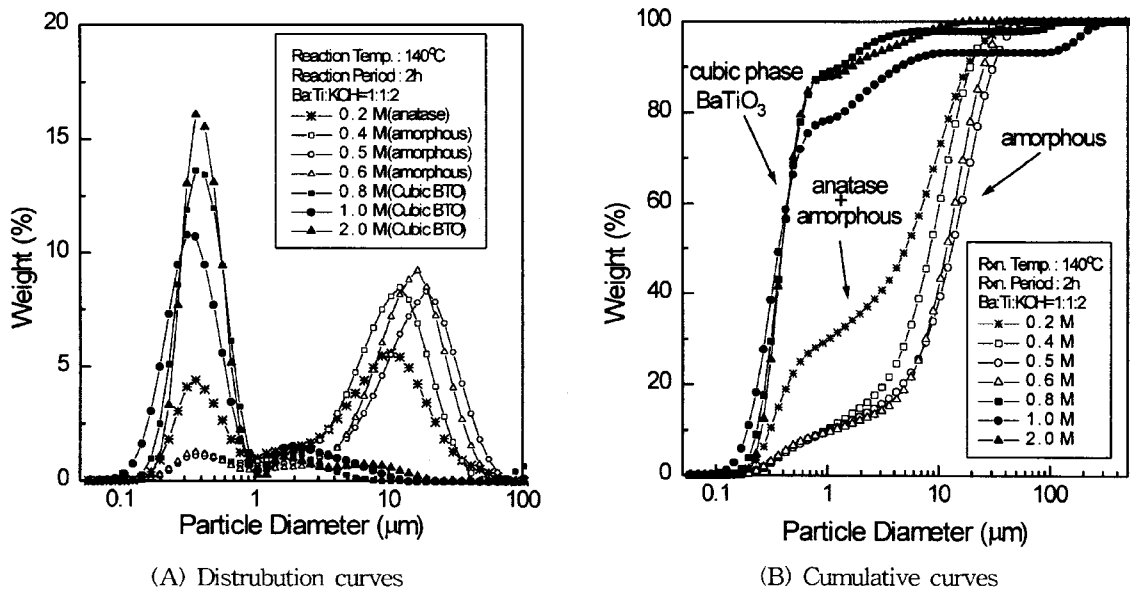


Fig. 6. Particle size distribution of BaTiO₃ powders at various concentration of KOH.

즉, 광화제양이 증가하면 BaOH^+ 와 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{+}$ 의 용해도가 증가하여 핵생성속도가 증가하기 때문에 크기가 작은 입체핵이 순간적으로 많이 생성되어 입체핵 반경이 작아지며[10, 11] 입자의 응집이 감소하여 2차응집입자가 감소한다. 또한, Ti수산화물이 감소하기 때문에 응집체수가 감소한다.

Fig. 7에는 각 물질의 평균입자크기를 도시하였다. KOH를 0.2 M 첨가하였을 때는 아나타제 결정상의 평균입자크기가 5 μm 였으며, 0.4에서 0.6 M을 첨가하였을 때는 비정질로 9에서 14 μm 까지 커졌던 입자가 0.8 M 이상 첨가하면 BaTiO₃ 결정분말을 형성하며 평균입자크기가 0.4 μm 로 급격히 감소하였다. 이는 광화제를 소량 첨가하였

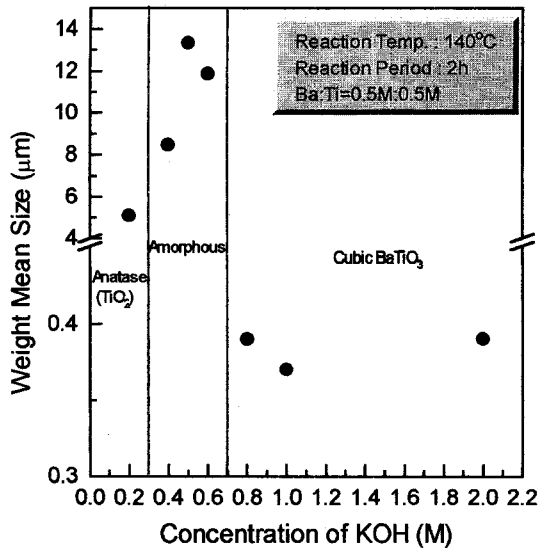


Fig. 7. Mean particle size of BaTiO_3 powders at various concentration of KOH.

을 때는 아나타제와 Ba-O-Ti 비정형의 결합물질이 공존하다가 광화제를 추가로 첨가하면 표면의 Ti-O의 결합이 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{4-}$ 로 가수분해되어 Ba^{2+} 나 $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 와 반응하여 Ba-O-Ti의 결합을 형성하지만 독자적인 입자를 형성하지 못하고 수산화기에 의해 크게 응집되고, 광화제를 보다 많이 첨가하면 수산화가 촉합반응에 의해 격자 사이에서 방출되어 응집이 줄며 BaTiO_3 의 결정이 형성되면서 입자크기가 급격히 작아지는 것으로 설명될 수 있다. 이는 광화제의 농도가 증가하면 용액의 용해도가 증가하고 출발물질사이의 -OH기의 생성을 촉진하여 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{4-}$ 가 넓게 분포하여 Ba^{2+} 나 $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 와 반응할 수 있는 표면적이 증가하기 때문에 촉합에 의해 핵생성이 활발해지고, 결국 작은 입체핵이 보다 많이 생성되기 때문이다. 이로부터 광화제의 양이 증가할수록 확산모델로 설명되는 경로보다는 용해-침전 과정에 의해 핵생성이 이루어진다는 것을 유추할 수 있다.

Fig. 8에는 KOH를 0.2M과 1M 첨가하였을 때의 열분석 결과를 도시하였다. KOH를 0.2M 첨가했을 때는 앞서 언급한 바와 같이 제조된 분말이 아나타제로서 온도가 증가함에 따라 과산화수소와 수분의 증발과 물리적으로 흡착되어 있는 부착수의 증발에 의해 12%의 무게가 감소하였고 알코옥사이드와 관련된 프로폭사이드(propoxide) 그룹의 유기물이 연소하여 3%정도의 무게가 감소하였다. 383°C 부근의 발열피크는 $\text{Ti}[\text{O}(\text{OH})_2]_n$ 으로 존재하던 수산화물(OH)이 분해(입자내의 OH기가 H_2O 로 변환됨)되어 수분으로 증발하기 때문이며 좁은 온도영역에서 2%정도의 무게가 감소하였다. 한편 KOH를 1M 첨가했을 때는 제조된 분말이 BaTiO_3 결정이므로 온도 증가에 따라 부착수와 결정수의 탈착에 의해 중량이 2% 감소하였으며, Ba-Ti 옥살레이트(oxalate) 및 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{4-}$ 가 BaTiO_3 로 결정화되는 200-250°C에서 중량이 2%가량 감소하였다. BaTiO_3 결정의 경우 아나타제와는 달리 1,200°C까지 지속적으로 중량이 1%정도 감소하였는데 이는 BaTiO_3 층 내부에 존재하던 미반응의 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{4-}$ 형태의 수산화물이 분해되어 증발하기 때문이다. Fig. 2에 보인 X선 회절분석결과에서 확인된 바와 같이 합성된 분말은 120°C 이상에서 존재하는 고온안정상인 입방정계였기 때문에 열분석결과에서 결정전이가 전혀 관찰되지 않았다. 일반적으로 입경이 작아지면 표면장력의 영향으로 고온상이 저온상에서 안정상으로 존재[12]할 수 있으며 수열합성시 일어나는 탈수, 탈수산화반응 과정 중 생성된 BaTiO_3 격자내의 -OH나 H_2O 가 잔존하여 격자의 응력을 증가시켜 고온안정상인 입방정계가 낮은 온

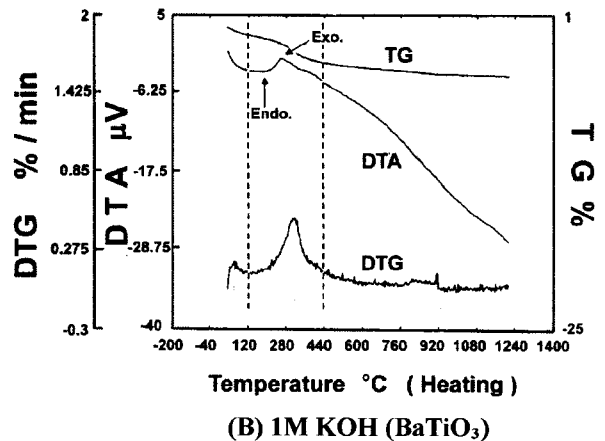
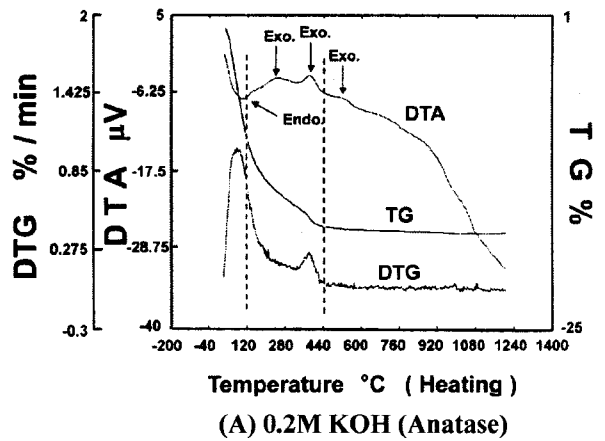


Fig. 8. TG-DTA curves of BaTiO_3 powders (at 140°C for 2 h hydrothermal reaction).

도에서도 준안정상으로 존재할 수 있었던 것으로 추정된다.

각 조건에서 제조된 분말의 TEM사진을 Fig. 9에 보였다. 그림으로부터 KOH를 0.2M 첨가하였을 때는 50 nm의 육면체의 전형적인 아나타제(TiO_2)가 서로 응집되어 있으며 주위에 수 nm크기의 검은 입자들이 보이는데 이는 비정질로 존재하는 Ba산화물이나 수산화물로 생각된다. KOH를 0.4M 첨가하였을 때는 수 nm의 검은 입자로 보이는 Ba수산화물이 아나타제 응집체 외부로 크게 각이진 표면에 집중적으로 응집되어 있는데 이는 광화제에 의해 Ti-O의 결합이 가수분해되고 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{4-}$ 의 형태로 분해된 아나타제 표면이 Ba^{2+} 나 $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 의 반응에 의해 잠식되기 때문이다. 또한 반응 후 형성된 BaTiO_3 로 여겨지는 작은 알갱이들이 아나타제와 상당한 거리에까지 분포하는데 이는 이온확산에 의한 것으로 추정되며 응집된 중앙부분은 Ba^{2+} 가 없는 아나타제의 형상을 하고 있다. KOH를 0.6M 첨가한 그림에서는 아나타제의 형상은 보이지 않고 수 nm크기의 입자들이 서로 둥근 형태로 엉겨 있는 것이 관찰되었다. 넓은 영역에 걸쳐 응집되어 있는 수 nm크기의 둥근 입자들은 -OH의 공격을 받아 가수분해된 Ti 수산화이온이 Ba^{2+} 나 $\text{Ba}(\text{OH})^+$ 와 촉합하여 형성된 Ba-O-Ti의 에테르 결합물로 생각된다. KOH를 0.8M 첨가하였을 때는 응집체들 중 일부가 단일 개체로 분리되었으며 KOH를 1M 첨가하였을 때는 50 nm크기의 단일 개체가 보다 많이 형성되었다. 또한, BaTiO_3 의 핵생성이 표면자유에너지가 상대적으로 큰 만곡부에서 지배적으로 일어나는데 이는 용해가 표면의 자유에너지를 줄이려는 경향에 의해 구동되기 때문이다. 0.8M과 1M의 분석결과에서 볼 수 있듯이 상대적으로 높은 KOH농도 하에서는 생성된 BaTiO_3 입자들이 50 nm정도

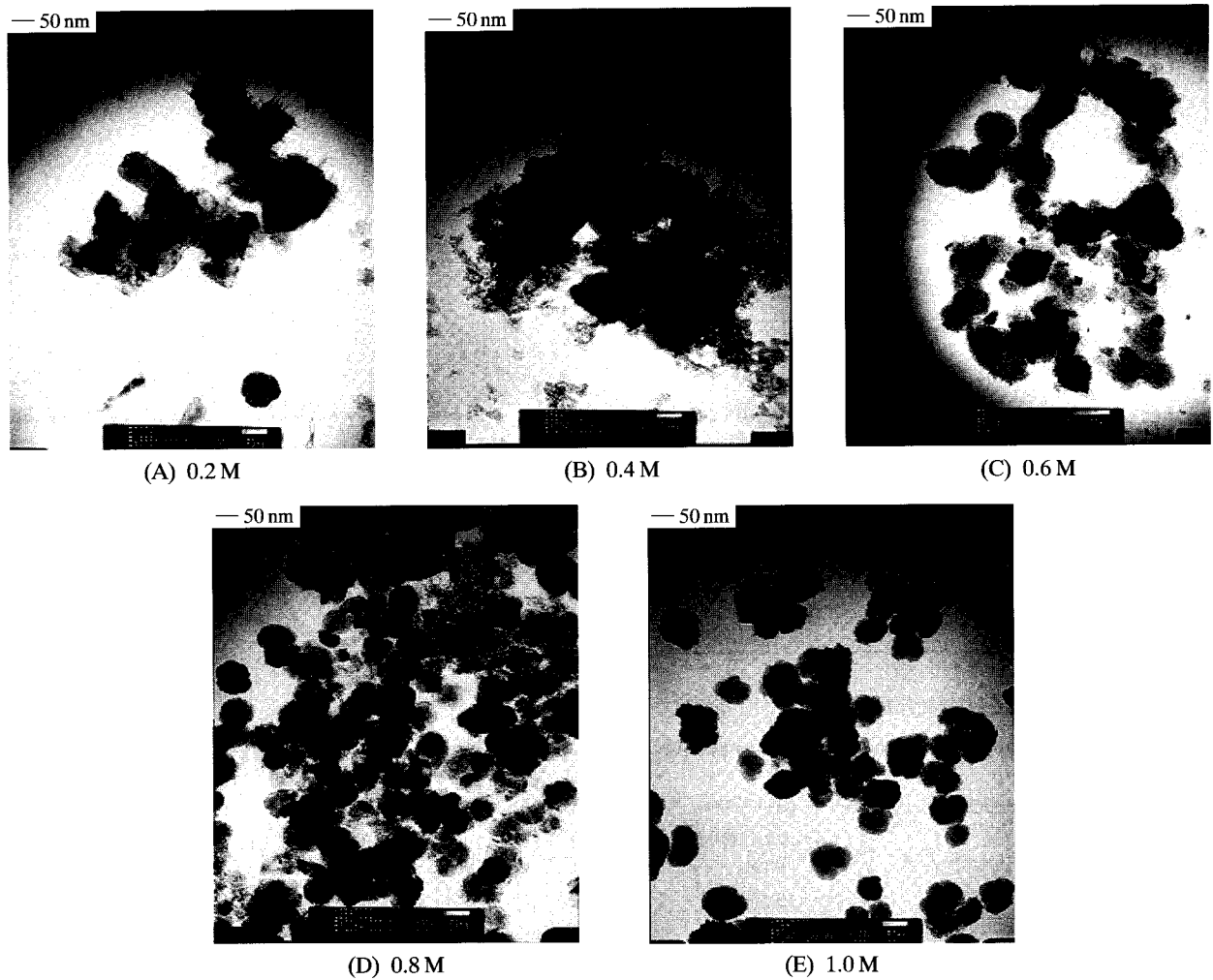


Fig. 9. TEM micrographs of BaTiO₃ powders at various concentration of KOH.

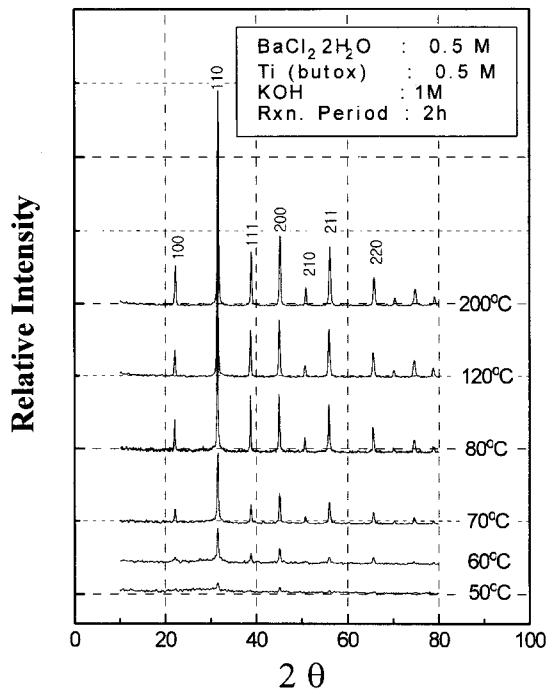


Fig. 10. XRD patterns of products at various reaction temperature.

의 크기로 독립적으로 또는 응집되어 존재함을 알 수 있다. 또한 BaTiO₃ 입자 내부에 반응하지 못한 Ti화합물은 아나타제 응집체 사이나 중앙에 존재하는 Ti화합물이 용해되어 반응하기 전에 표면부터 생성된 BaTiO₃ 결정입자들에 의해 캡슐화되기 때문이다.

3-2. 온도영향

0.5 M의 BaCl₂·2H₂O와 Ti(OC₄H₉)₄ 혼합용액에 KOH를 1 M 첨가한 출발시료를 50에서 200 °C의 온도범위에서 2시간 동안 반응시킨 수열생성물의 X선 회절피크를 Fig. 10에 도시하였다. 50 °C에서 생성된 분말의 경우 110면의 피크만 약하게 나타났으며, 60 °C에서 생성된 분말의 경우 110, 200면의 피크도 형성되기 시작하였고, 70 °C에서 생성된 분말은 주요 결정면이 모두 형성되었다. 그림에서 볼 수 있듯이 주요 결정면의 피크 폭은 그리 넓지 않으나 피크의 강도가 약한 것으로 보아 형성된 결정질과 비정질 물질들이 혼합되어 있는 것으로 추정된다. 한편, 80 °C이상에서 생성된 BaTiO₃ 분말은 모든 면이 잘 발달하였다. 이는 온도가 증가할수록 생성된 수산화이온간의 축합반응이 촉진되며 용액 중의 분자나 이온들의 이동도가 증가하여 핵생성 및 결정성장속도가 증가하기 때문이다[11].

온도 변화에 따른 FT-IR스펙트럼의 투과율을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 50 °C에서 생성된 분말은 흡착수의 -OH 라디칼, Ti-OH, Ti-O결합과 Ba-O-Ti의 에테르형 결합에 의한 흡수스펙트럼이 나타났다[5, 6]. 이는 낮은 온도에서도 축합반응에 의해 Ba-

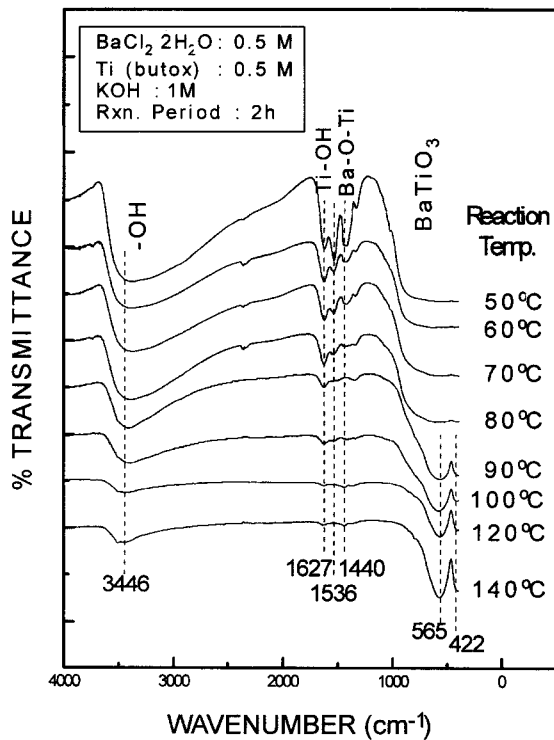


Fig. 11. FT-IR spectra of products at various reaction temperature.

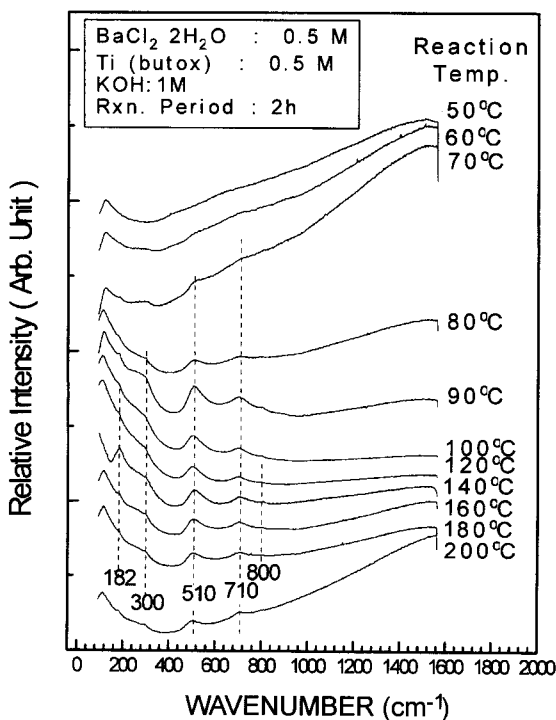
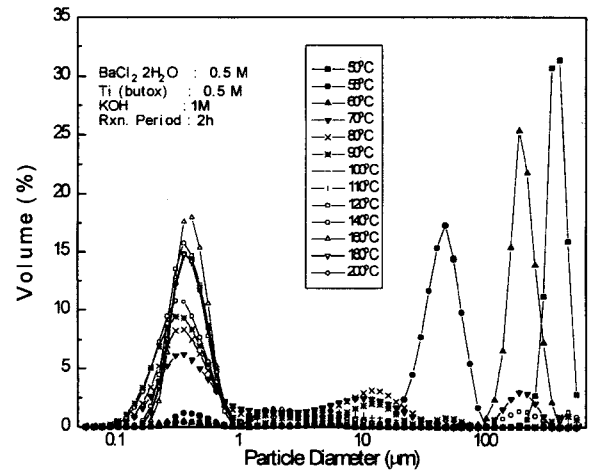
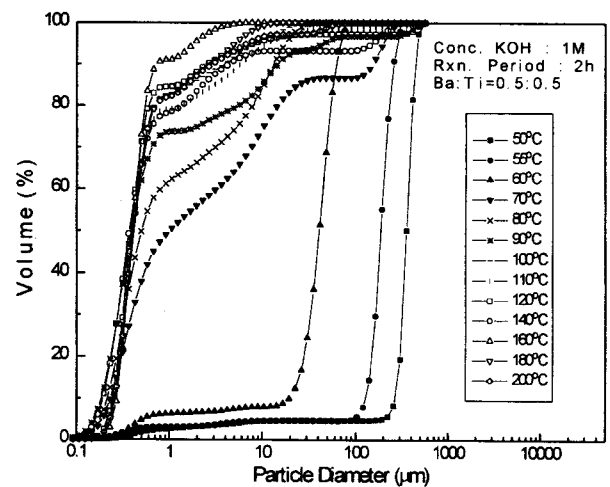


Fig. 12. Raman spectra of products at various reaction temperature.

O-Ti를 형성하지만 축합속도가 느리며 결정화되지 못했기 때문이다. Fig. 3에 보인 결과와 비교하면 Ba-OH, Ti-OH와 Ba-O-Ti의 진동에 의한 피크가 상대적으로 매우 크다는 것을 알 수 있으며 이로부터 50 °C의 낮은 온도에서도 광화제의 농도만 높으면 축합반응에 참여할 수 있는 $\text{Ti}(\text{OH})_4^{+}$ 와 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 가 충분히 생성된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 일부분은 축합반응을 통하여 Ba-O-Ti결합물이 형성되었으



(A) Distribution curves



(B) Cumulative curves

Fig. 13. Particle size distribution of BaTiO_3 powders at various reaction temperatures.

나 결정화되지는 못했으며, 온도가 증가할수록 수산화기와 Ba-O-Ti의 에테르결합의 수가 감소하고 90 °C부터는 수산화물과 비정질의 Ba-O-Ti 결합이 감소하였고 BaTiO_3 결정입자가 생성되었다[6, 7]. 또한, 온도가 증가할수록 BaTiO_3 의 고유 피크가 현저히 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 결정면이 잘 발달하였어도 응집된 입자내부의 수산화기나 Ba-O-Ti의 에테르 결합 등이 BaTiO_3 의 완전한 페로브스카이트구조를 갖기 위해서는 반응온도가 적절히 높아야함을 말해 준다.

각 반응온도에서의 생성된 분말의 Raman스펙트럼을 Fig. 12에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 50 °C에서 70 °C사이에서 생성된 분말은 분자단위의 규칙성은 없었으며 80 °C이상에서 생성된 분말은 결정상이 나타났는데, 이는 앞서 보인 XRD, FT-IR분석 결과와 일치한다. 한편, 반응온도가 140 °C이내에서 생성된 분말은 규칙적인 배열에 의한 피크들이 커지고 그 폭이 좁았으나 140 °C이상에서 생성된 분말은 피크가 넓는데 이로부터 반응온도가 증가할수록 생성물의 페로브스카이트구조 중 팔면체를 이루고 있는 산소의 중앙에 위치한 Ti의 이탈에 의한 진동이 증가함을 예측할 수 있었다.

Fig. 13에는 각 물질의 입자크기분포와 입자크기 적산그래프를 보였다. 그림에서 볼 수 있듯이 50 °C에서 제조된 분말은 비정질의 수산화물로 응집체들이 400 μm이상에서 분포하였으며 55, 60 °C에서

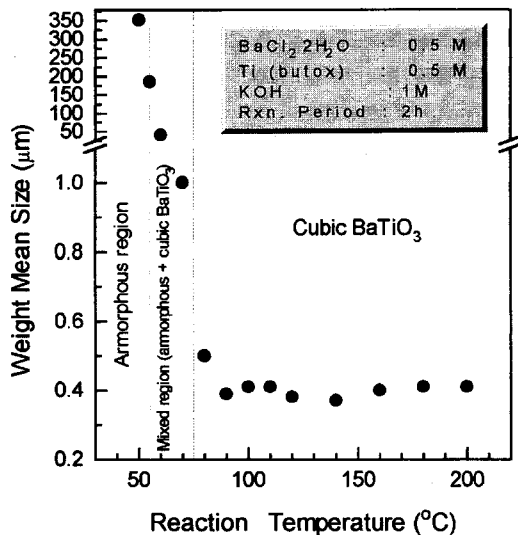
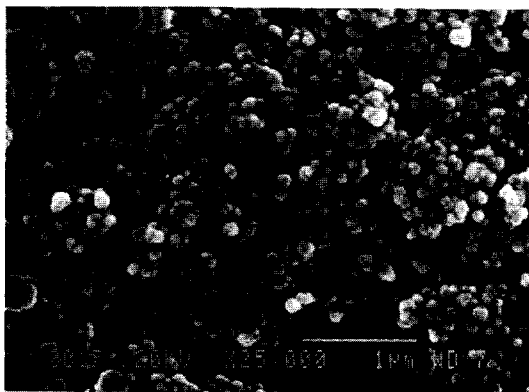


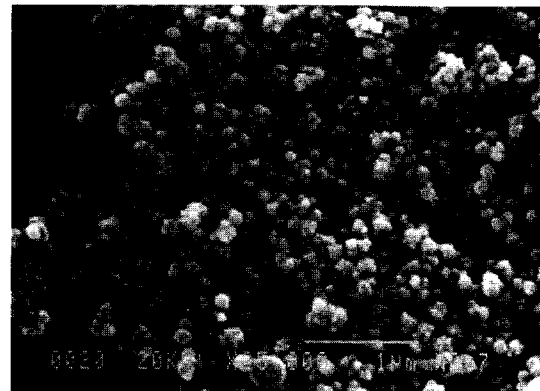
Fig. 14. Mean particle size of BaTiO₃ powders at various reaction temperature.

제조된 분말 역시 비정질의 수산화물로 190 μm, 48 μm를 중심으로 분포하였다. 결정화가 시작되는 70 °C에서 제조된 분말은 0.3 μm를 중심으로 분포하였으며 응집체의 크기가 급격히 줄었고 이후 반응 온도가 증가할수록 1 μm이상의 응집체들이 감소하였으나 0.3 μm를 중심으로한 입자군의 평균입경은 증가하여 100 °C이상의 온도에서

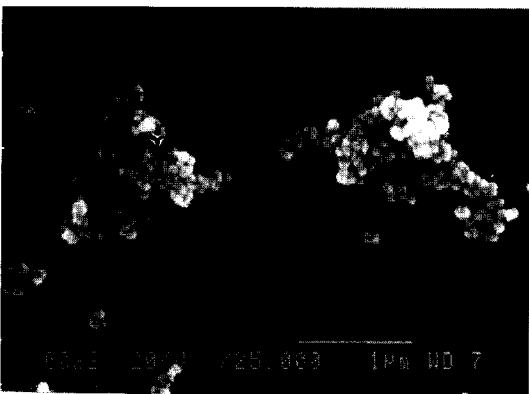
는 피크의 정점이 0.42 μm로 이동하였다. 이로부터 온도가 증가할수록 심하게 응집되어 있는 수산화물이 축합반응을 통해 분리, 축소되어 단일입자의 응집현상이 감소함을 알 수 있었다. 그러나 미미하기는 하지만 단일입자의 크기분포는 온도가 증가함에 따라 피크의 중앙이 오른쪽으로 이동하였음이 확인되었는데, 이로부터 온도가 증가할수록 응집체들의 가수분해로 인해 응집체의 수는 줄어들지만 단일입자의 수가 증가하고 단일입자의 크기도 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 증가할수록 확산속도가 증가하여 이미 형성된 BaTiO₃층으로 둘러싸여진 내부의 미반응 Ti까지 Ba²⁺이온이 침투하여 결정화 반응을 일으키기 때문이다. 반면에 반응온도가 낮을 때는 [TiO(OH)₂]_n가 강하게 가교하여 응집체를 형성하고 있으므로 Ba²⁺나 Ba(OH)⁺ 등이 주로 표면에서 축합반응하여 반응후까지 응집된 형태로 입자가 형성되지만 온도가 증가하면 [TiO(OH)₂]_n (metatitanic acid)의 해리가 촉진되어 응집체의 수가 감소한다. Fig. 14에 보인 평균입경그래프는 온도가 증가할수록 평균입자크기가 작아짐을 보이는데 이는 Fig. 15의 SEM사진에서도 볼 수 있는 경향으로 온도가 증가할수록 응집된 입자의 수가 감소하였다. 즉, 온도가 증가할수록 수산화이온에 의해 화학적으로 응집하고 있는 입자간 응집수들의 축합반응이 촉진되어 응집현상은 감소하지만 분자나 이동도가 증가하고, 생성된 BaTiO₃에 의해 캡슐화되어 있는 내부의 미반응 Ti수산화물로 향하는 Ba²⁺의 확산속도가 빨라지기 때문에 결정성장속도가 증가하여 작은 입자군의 크기가 커진 것이다. 또한, 온도가 증가할수록 Ti⁴⁺의 가수분해가 촉진되어 반응 초기에 용해된 Ti수산화물이 넓게 분포하여 Ba(OH)⁺와 빠르게 반응함으로써 작은 입체핵이 순간적으로 많이 생성된다. WDX를 이용하여 각 온도에서 제조된 BaTiO₃



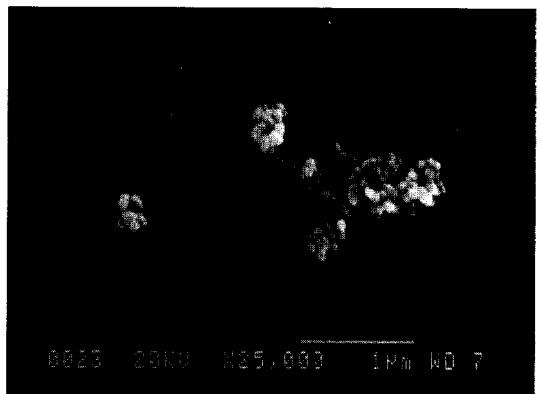
(A) 80 °C



(B) 100 °C



(C) 180 °C



(D) 200 °C

Fig. 15. SEM microphotographs of BaTiO₃ powders at various reaction temperature(1 M KOH and Ba : Ti=0.5 M : 0.5 M).

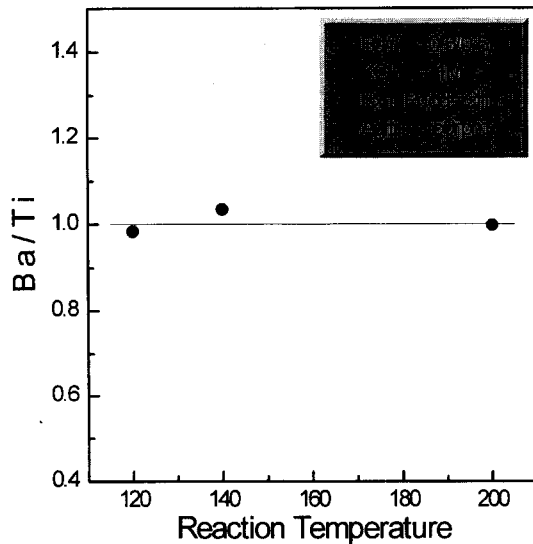


Fig. 16. WDX analysis of BaTiO₃ powders at various reaction temperature.

분말의 Ba와 Ti의 원소함량을 조사하여 Fig. 16에 도시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 120 °C 이상에서는 모두 반응당량비대로 반응하였음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

수열합성법을 이용하여 단일입자의 크기가 50 nm이며 0.3 μm의 응집군을 형성하는 입방정모양의 BaTiO₃ 다결정 미세분말을 제조할 수 있었으며 다음과 같은 실험결과를 얻었다.

(1) 140 °C에서 두시간 동안의 반응에서 0.2 M의 KOH를 첨가하였을 때 아나타제(TiO₂)와 비정질의 혼합상이 생성되었으며 0.8 M 이상의 KOH용액을 첨가하였을 때 안정된 BaTiO₃ 결정분말이 합성되었다.

(2) 광화제 첨가량이 증가할수록 보다 낮은 수열온도에서도 안정된 분말을 합성할 수 있었다. 이는 광화제 첨가량이 증가함에 따라 Ba(OH)⁺와 Ti(OH)₄⁺⁺의 상대과포화도가 증가하고 응집체의 수가 줄어들며, 입계핵의 반경이 작아져 Ba수산화물과 반응할 수 있는 표면적

이 증가하기 때문에 낮은 온도에서도 쉽게 핵생성이 일어난 것이다.

(3) KOH를 1 M 첨가하여 2시간 동안 수열반응시켰을 때 50 °C부터 서서히 결정이 발달하다가 80 °C 이상에서는 모든 면이 고루 발달된 안정한 입방정의 BaTiO₃ 결정분말을 제조할 수 있었다.

(4) 반응온도가 높을수록 Ba(OH)⁺와 Ti(OH)₄⁺⁺의 축합반응이 촉진되기 때문에 핵생성과 결정성장속도가 증가하고 수산화물이 감소하여 입자의 응집률이 감소하였다. 또한, 용액 중의 분자나 이온들의 이동도가 증가함에 따라 결정성장속도가 증가하여 단일입자의 크기가 커졌다.

감 사

본 연구는 교육부 반도체분야 학술연구조성비 지원과제(과제번호: ISRC97-E-4029)에 의하여 수행되고 있는 'PTC-BaTiO₃ 반도체 제조용 고순도 분말의 합성' 연구의 일부이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, K. H., Lee, B. H. and Chung, Y. S.: *J. of the Korean Ceramic Society*, **24**(2), 111(1987).
2. Dawson, W. J.: *Ceramic Bulletin*, **67**(10), 1673(1988).
3. Peterson, J. H.: U.S. Pat. No. 2216655, Oct. 22(1940).
4. Herlt, W.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(10), 8779(1988).
5. Ovramenko, N. A., Shvets, L. I., Ovcharenko, F. D. and Kornilovich, B. Y.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **15**(11), 1982 (1979).
6. Munuera, G., Eves-Amau V. and Saucedo, A.: *J. Chem. Soc. Farad.*, **1**, **75**, 736(1979).
7. Primet, M., Pichat P. and Mathieu, M. V.: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1221 (1971).
8. Titani, T.: "Inorganic Chemistry", **2**, 427(1988).
9. Arima, M. etc.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(11), 2847(1996).
10. Lee, K. J., Chung, S. T. and Suh, K. W.: *Korean Association of Crystal Growth*, **7**(2), 292(1997).
11. Chung, S. T. and Seo, K. W.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 520(1997).
12. Lee, J. H., Seong, H. D., Won, C. H. and Kim, J. J.: *The Korean Institute of Metals and Materials*, **30**(7), 768(1992).