

共沈法과 (Sr-Ti) 수산염에 의한 高純度の SrTiO₃ 合成에 관한 연구

李 鍾 根 · 李 秉 夏

漢陽大學校

(1982年 12月 10日 接受)

Preparation of High Purity SrTiO₃ by Coprecipitation and Strontium Titanyl Oxalates

Chong-Keum Lee and Byung-Ha Lee

Hanyang University

(Received Dec. 10, 1982)

ABSTRACT

Formation of Strontium titanate from the products of coprecipitation takes place at 1100°C, which is 200–300°C lower than that from mechanical mixtures of SrCO₃ and TiO₂. This is apparently due to the nature of the compounds formed by the reaction of mixtures of aqueous solutions of SrCl₂ and TiCl₄ with an ammoniacal solution of ammonium carbonate and ammonium hydroxide.

A procedure is described for preparing strontium titanyl oxalate tetrahydrate, in the several mole ratio of TiCl₄ to SrCl₂.

Strontium titanyl oxalates decompose to titanate at elevated temperatures.

The coprecipitates and the fired specimen were subjected to examine thermal and X-ray analyses and microstructure by SEM.

1. 序 論

SrTiO₃는 우수한 전기적성질^{1,2,3}을 가진 재료로서 最近高周波用境界層誘電體로서 널리 利用되고 있다. 그러나 最近 各種電子部品の 超小型화가 要望되고 있어 薄膜製造를 위한 超微粒子的 SrTiO₃ 제조와 物性研究가 重要한 問題로 되고 있다.

本研究는 化學組成과 化學量論性이 精密하며 均質로서 汚染이 적은(機械的 混合操作이 不要)微粒의 SrTiO₃를 合成하기 위하여 共沈法^{4,5}과 複修酸鹽의 合成法^{6,7}을 使用하였다.

固體反應에서 重要한 것은 反應에 참여하는 粉末을 同時에 잘 混合하는 것이다. 좋은 混合狀態를 實現하기 위해서는 液體狀態의 混合이 理想的이다. 그러므로

本 研究는 SrCl₂ 水溶液과 TiCl₄ 水溶液을 使用하여 共沈法으로 高純度이며 化學量論性이 精密한 SrTiO₃ 粉末을 合成하고자 하였다.

또한 原料粉末의 合成에는 粒徑이나 粒徑分布의 制御도 重要하지만, 組成도 重要하고 粒子 1個 1個가 均一한 것이 要求되고 있다. 이와같은 조건을 比較的 만족하기 쉬운 化合物로서는 多價 有機酸鹽과 Alkoxides가 있다. 그러므로 本 研究에서는 複修酸鹽을 合成하여 이것으로 組成이 均一한 SrTiO₃를 合成하고자 하였다.

2. 實驗方法

2.1 共沈法

反應體로는 SrCl₂와 TiCl₄의 混合水溶液과 沈澱劑로

서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 NH_4OH 의 혼합수용액을 사용하였다. SrCl_2 는 和光純藥의 特級을, TiCl_4 는 關東化學의 鹿特級을 사용하였다. TiCl_4 水溶液은 蒸溜水를 교반하면서 TiCl_4 를 서서히 滴下하여 만들었다. 이反應은 급격한 發熱反應을 하므로 ice bath 內에서 만들었다. 이 溶液과 SrCl_2 水溶液은 各各 NH_4OH 와 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 를 써서 $\text{TiO}(\text{OH})_2^{\text{B}}$ 와 SrCO_3 의 沈澱物을 만든 후 그것을 各各 800°C 와 600°C 에서 하루동안 소성하여 各各의 농도를 구하였다. 共沈反應體의 여러 종류의 混合比($\text{Sr}:\text{Ti}=2:1, 3:2, 4:3, 1:1, 1:9$)는 兩溶液의 容量에 의해 조정되었다. 共沈時의 pH 値는 兩反應體의 沈澱이 완전히 생기는 7.0 以上을 유지하였다. 우선 SrCl_2 와 TiCl_4 混合液을 高速回轉 mixer 기에 넣어 강하게 교반하면서 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 와 NH_4OH 의 混合液을 일시에 넣어 混合한다. 일어난 沈澱物(SrCO_3 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{gel}$)⁸을 濾過하여 室溫에서 眞空乾燥器에 넣어 乾燥한후, 400°C 부터 1200°C 까지 100°C 간격으로 各溫度에서 各各 20時間씩 燒成하였다. 특히 $\text{Sr}/\text{Ti}=1$ 과 2의 沈澱物과 燒成한 試料에 관해서 走査顯微鏡觀察, 比表面積測定 및 X線回折分析(常溫·高溫)을 하였다.

2.2 (Sr-Ti)水酸鹽 合成法

앞에서 만든 SrCl_2 水溶液과 TiCl_4 水溶液을 여러 종류의 混合比로 各各 混合하였다. (Sr-Ti)수산염은 Fig.

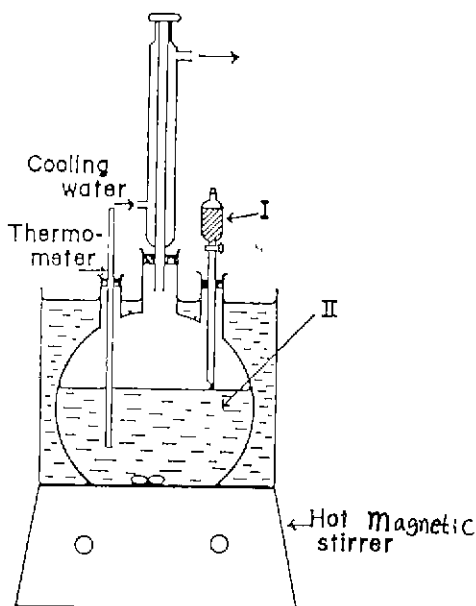


Fig. 1. The apparatus for the production of Sr-Ti oxalate.

1의 合成裝置를 사용하여 만들었다. 그림中的 容器 I 에는 Sr-Ti 混合溶液을 넣고 容器 II 에는 1.5mol/l 의 수산 水溶液을 넣는다. 容器 I 의 混合溶液을 80°C 로 加熱한 수산溶液에 滴下하여 5時間 混合하면 白色의 沈澱($\text{SrTiO}(\text{OH})_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$)^{7,9}이 생긴다. 지금까지 보고된 (Sr-Ti) 수산염에는 2가지 組成이 있는데 하나는 1963년 Gallagher^{10,11}에 의해 보고된 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 또 하나는 1965년 Schrey¹²에 의해 報告된 $\text{SrTiO}(\text{OH})\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이다. 그러나 본연구에서 合成한 수산염은 열분석결과 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 판명되었다. 이 (Sr-Ti)수산염의 沈澱物안에 Cl^- 의 存在를 확인하기 위하여 여과액에 AgNO_3 를 넣어 AgCl 의 침전 여부를 조사한후 침전물을 실은서 진공건조기로 건조하였다. 以後는 共沈法과 同一하다.

3. 結果 및 考察

3.1 熱分析

乾燥한 共沈澱物(SrCO_3 와 $\text{TiO}(\text{OH})_2\text{gel}$)¹⁰中的 같은 mole 試料의 DTA 및 TG 測定 結果를 Fig. 2 에 나타내었다. 그림으로부터 680°C 에서 시작하는 吸熱 peak 는 SrTiO_3 의 生成反應에 의한 것이며, 약 930°C 에서 SrCO_3 의 轉移에 의한 吸熱 peak 가 存在하였다.

같은 mole 組成의 乾燥한 (Sr-Ti) 수산염 粉末의 DTA, TG 및 DTGA 測定의 結果를 Fig. 3 에 나타내었다. 그림에서 120°C 의 吸熱 peak 는 吸着水와 結晶水의 脫水에 의한 peak 이며 $320\sim 500^\circ\text{C}$ 의 發熱 peak 는 (Sr-Ti) 수산염이 SrCO_3 와 TiO_2 로의 分解에 의한 peak 이고 $600\sim 680^\circ\text{C}$ 의 吸熱 peak 는 SrTiO_3 의 生成反應에 의한 peak 이다. (Sr-Ti) 수산염의 組成을 $\text{SrTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 로 하여 구한 重量減少의 計算值와 TG 曲線으로부터 구한 實驗值는 各各 54.09% 와 53.5% 로 거의 같았다. 그러므로 本試料는 Gallagher^{10,11}에

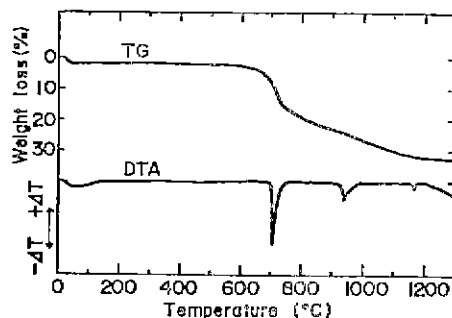
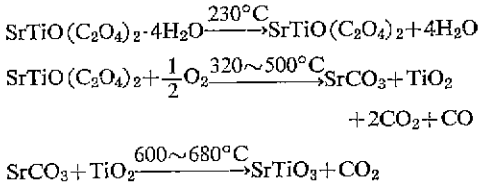


Fig. 2. TG and DTA curves for reaction of SrCO_3 and $\text{TiO}(\text{OH})_2$ gel in CO_2 flow (1 atm), ($10^\circ\text{C}/\text{min}$)

의해 발표된 SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O 와 같은 組成의 物質임을 알수 있다. 이 試料의 熱分解過程을 式으로 표시하면 다음과 같다.



DTGA 結果, P₂O₅를 充填한 trap를 通過한 後의 曲線에서는 H₂O의 發生 peak가 消失하였고 384°C, 428°C, 480°C 및 625°C에서 CO₂ gas에 의한 peak가 나타났다. 이것으로도 本試料은 SrTiO(C₂O₄)₂·4H₂O의 組成의 物質임을 알수 있었다.

3.2 X線回折分析

400°C와 1200°C 사이에서 100°C 간격으로 各 溫度에서 20時間씩 燒成한 試料에 對해 各化合物의 生成, 消滅의 狀況을 philips 社製 粉末 X線回折裝置를 사용하여 다음과 같은 조건으로 확인하였다.

Target: Cu, Filter: Ni, Full Scale Count: 800 cps, Time Constant: 4, Scanning Speed: 1/4 °2θ/min, Chart Speed: 1cm/min, Divergence Slit: 1°, Receiving Slit: 0.2mm, Scatter Slit: 1°.

共沈反應體에 對한 그 結果를 Fig. 4에 나타내었다.

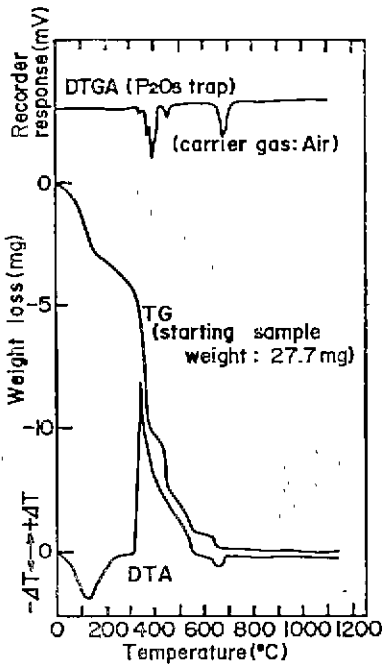


Fig. 3. DTGA, TG and DTA curves of (Sr-Ti) oxalate

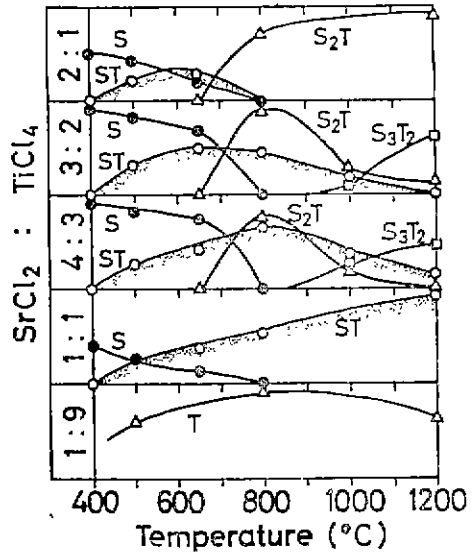


Fig. 4. Reaction between TiO(OH)₂ gel and SrCO₃ Precipitates

그림에서 縱軸의 値는 精密測定한 粉末 X線回折圖形으로부터 구한 各化合物의 特徵回折線의 積分強度이다. 여기서 i) 共沈反應體의 反應은 SrCO₃와 TiO₂粉末을 使用한 粉末混合體¹⁴보다 SrTiO₃의 反應開始溫度가 300°C 정도 낮고 反應完了溫度도 低下하였다.

ii) 같은 mole의 경우에는 中間相의 生成이 없이 SrTiO₃만이 生成된다. 이는 粉末反應體¹⁴보다 共沈反應體가 微粒이며 混合이 均一하기 때문이다.

iii) Sr: Ti=4:3에서는 中間相으로 최초로 SrTiO₃가 生成된후 Sr₂TiO₄가 生成된다. 그후 이들이 消滅되면서 Sr₃Ti₂O₇이 生成한다. 이것으로 共沈反應體도 粉末反應體(SrCO₃와 TiO₂粉末)와 같이 混合比에 관계없이 SrTiO₃가 最初에 生成됨을 알수 있었다.

다음에 共沈反應體中 混合比 Sr: Ti=1:1와 2:1의 粉末을, 5°C/min의 昇溫속도로 高溫 X線回折裝置¹³를 使用하여, 空氣中에서 各化合物의 生成 消滅의 狀況을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서

i) 같은 mole의 경우 SrTiO₃의 反應開始 溫度는 粉末反應混合體(SrCO₃와 TiO₂粉末)보다 300°C 정도가 낮으며 中間相인 Sr₂TiO₄의 生成도 200°C 정도 낮은 溫度에서 生成 消滅된다.

ii) Sr: Ti= 2:1의 경우 粉末反應體¹⁴와 마찬가지로 最初에는 中間相인 SrTiO₃가 生成된후 消滅되면서 Sr₂TiO₄가 生成된다. 그러므로 Sr₂TiO₄는 SrTiO₃+SrCO₃→Sr₂TiO₄+CO₂의 過程을 經유하여 生成됨을 알수 있다.

各種 混合比의 (Sr-Ti) 수산염粉末을 空氣中에서 加熱

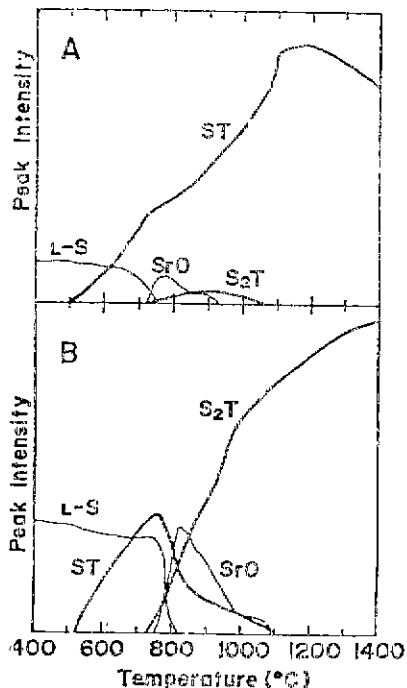


Fig. 5. High temperature X-ray diffraction patterns for the reaction between coprecipitated $TiO(OH)_2$ gel and $SrCO_3$. molar ratio; A: 1:1, B: 2:1 (in air, $5^\circ C/min$)
 List of symbols used in this figure
 L-S..... $SrCO_3$ (Low temperature form)
 ST..... $SrTiO_3$
 S_2T Sr_2TiO_4

한후, 그 試料을 粉末 X線回折을 사용하여 各化合物의 生成 消滅의 상황을 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서
 i) $SrTiO_3$ 의 生成은 共沈反應과 같이 $500^\circ C$ 부터 生成되었다.

ii) 混合比 $Sr:Ti=1:1$ 부터 2:1까지는 $SrTiO_3$ 만이 生成된다. 9:1에서는 처음에 $SrTiO_3$ 가 生成한후 Sr_2TiO_4 가 生成하였다.

iii) 수산화염을 使用하여 正確한 Sr_2TiO_4 , $Sr_3Ti_2O_7$ 과 $Sr_4Ti_3O_{10}$ 의 合成은 곤란하였다. 이는 (Sr-Ti) 수산화염에는 $Sr/Ti=1.0$ 이외의 경우가 없기 때문이다. 그러나 단독으로는 수산스트론티움은 存在하지만 수산티타늄은 存在하지 않았다. 本 研究에서 수산화염으로 얻어진 沈澱物 ($Sr:Ti=9:1$ 과 $3:1$)을 소성하였을 경우 Sr_2TiO_4 와 $Sr_3Ti_2O_7$ 같은 生成物이 나타났는데 이는 $Sr/Ti=2.0$ 의 수산화염이 存在하는 것이 아니라, 과잉의 $SrCl_2$ 가 수산스트론티움으로 되어 이것이 분해하여 $SrCO_3$ 로 되고 이것과 $SrTiO_3$ 가 反應하여 생기는 것이다.

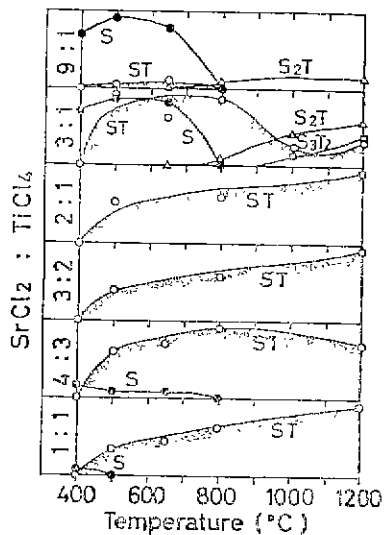


Fig. 6. Reaction in Precipitated Oxalates
 List of symbols used in this figure.
 S..... $SrCO_3$ ST..... $SrTiO_3$
 S_2T Sr_2TiO_4 S_3T $Sr_3Ti_2O_7$

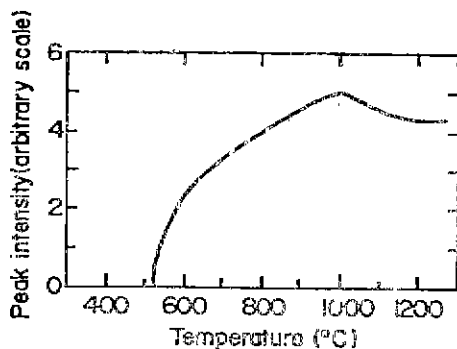


Fig. 7. High temperature X-ray diffraction pattern for $SrTiO_3$ formation from (Sr, Ti) oxalate ($Sr:Ti=1:1$, in air, $5^\circ C/min$)

다음은 같은 mole의 (Sr-Ti) 수산화 沈澱物을 前과 같은 條件으로, 高溫 X線回折裝置를 使用하여 $SrTiO_3$ 의 生成過程을 Fig. 7에 나타내었다. 그림으로부터, $SrTiO_3$ 는 $550^\circ C$ 부터 生成되며 여기서는 中間相의 生成없이 오직 $SrTiO_3$ 만이 生成되었다.

3.3 粒形 및 粒徑

$SrCl_2$ 水溶液을 $(NH_4)_2CO_3$ 를 써서 만든 沈澱物과 $TiCl_4$ 水溶液을 NH_4OH 에 넣어 만든 沈澱物의 走査顯微鏡 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 $SrCO_3$ 沈澱物은 澱川理化學製 $SrCO_3$ 와 같은 形狀이지만 이 市

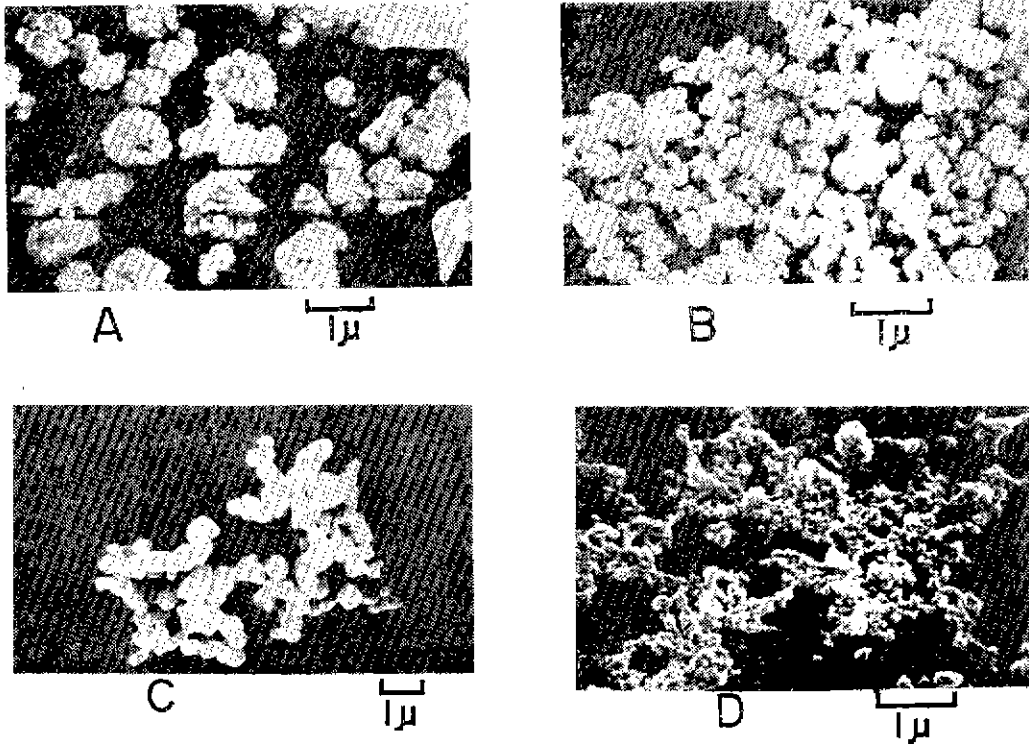


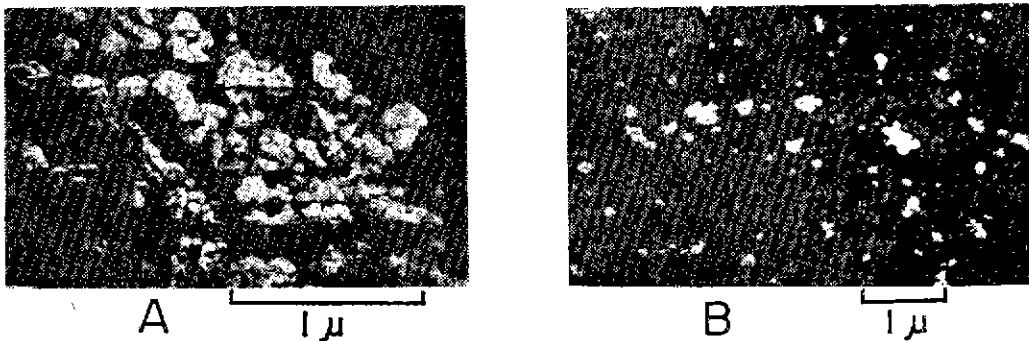
Fig. 8. SEM micrographs of raw materials;

A: Commercial SrCO₃, B: Precipitated SrCO₃, C: Commercial TiO₂,
D: Precipitated TiO(OH)₂

販의 SrCO₃는 2~3μ의 粒子가 凝集하여 10μ의 agglomerate를 이루고 있고, 沈澱物은 1μ의 粒子가 凝集하여 5μ의 agglomerate를 이루고있다. TiO(OH)₂gel은 SEM 또는 TEM 으로는 粒徑을 測定하기 힘든 粒子가 凝集하여 agglomerate를 이루고있다.

Sr: Ti=1:1, 2:1의 沈澱物과 이것을 800°C에서 20時間 燒成한 粉末의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었

다. 그림으로부터 같은 mole의 沈澱物은 SrCO₃의 周圍를 微粒子의 TiO(OH)₂gel이 包圍하고 있다. 이것을 800°C에서 燒成한 粉末은 0.02μ程度의 球形粒子가 agglomerate를 이루고있다. 그러나 800°C에서 燒成한 Sr: Ti=2:1의 粉末은 球形의 SrTiO₃와 Sr₂TiO₄로 생각되는 棒狀의 粒子가 存在한다. 다음은 같은 mole의 (Sr-Ti) 수산화 粉末과 그것을 800°C에서 20時間 燒成



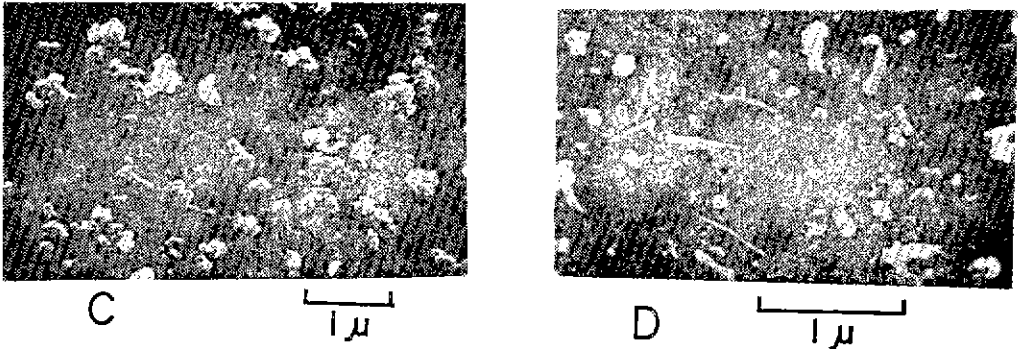


Fig. 9. SEM micrographs of coprecipitates and their fired samples;

A: Sr/Ti=1.0, after drying, B: Sr/Ti=1.0, fired at 800°C, C: Sr/Ti=2.0, after drying, D: Sr/Ti=2.0, fired at 800°C.

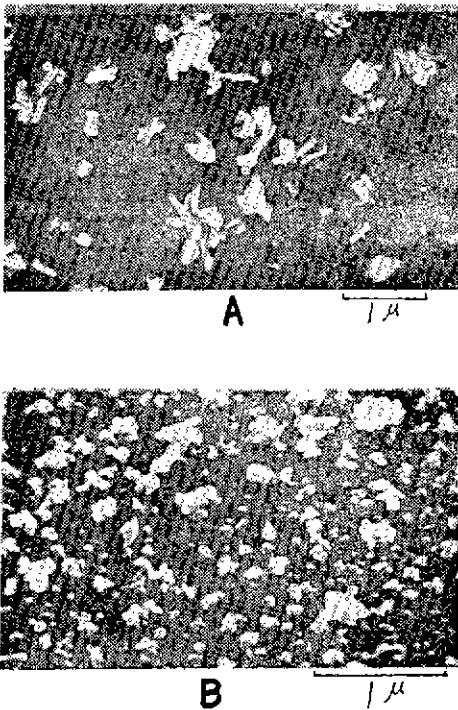


Fig. 10. SEM micrographs of oxalates and their fired samples;

A: Sr/Ti=1.0, after drying, B: Sr/Ti=1.0, fired at 800°C.

한 試料의 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 乾燥한 粉末은 0.06 μ 程度의 微粒子도 있지만 대부분이 이들이 凝集하여 7 μ 程度의 棒狀形 agglomerate를 이루고 있다. 그러나 800°C로 燒成한 粉末은 平均

粒徑 0.03 μ 의 球形結晶도 存在하지만 대부분은 이것들이 凝集하여 agglomerate를 이루고있다. 이들은 共沈澱法으로 만든 SrTiO₃와 同形이며 粒徑도 비슷하다.

다음은 같은 mole의 共沈澱物을 400°C, 600°C, 800°C 및 1000°C에서 各各 20時間씩 燒成한 試料의 比表面積을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 SrTiO₃가 生成되기 시작하는 500°C부터 급격한 감소를 보이다가

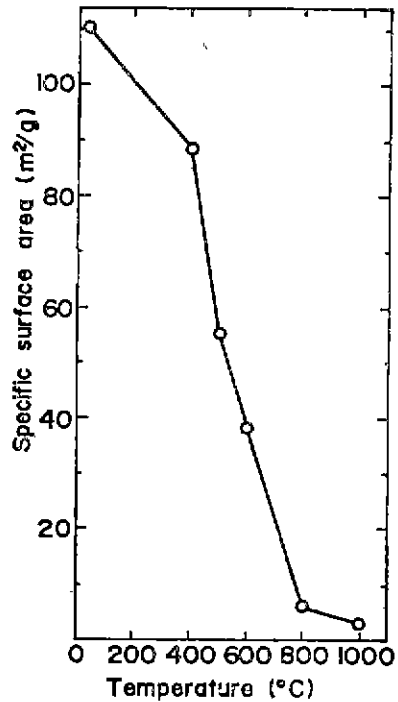


Fig. 11. Change of specific surface area of precipitates prepared by coprecipitation with firing temperature (in air, 20 hrs)

生成反應이 거의 完結되는 1000°C 에서는 작은 감소를 나타냈다. 이것은 800°C 이후에서 새로운 SrTiO₃의 生成이 적고 同時에 SrTiO₃의 結晶成長速度도 둔화되기 때문이다. 800°C와 1000°C에서 變成한 粉末이 SrTiO₃로 完全히 合成되었다고 假定한 후, SrTiO₃의 理論密度(5.11643g/cm³)를 써서 比表面積으로부터 計算한 粒徑은 各各 0.18μ과 0.39μ로 SEM 사진으로 구한 平均粒徑 0.72μ보다 작았다. 다음은 같은 mole의 (Sr-Ti) 수산염 粉末과 그것을 400°C, 500°C, 600°C, 800°C 및 1000°C에서 各各 20時間씩 소성한 粉末의 比表面積을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 SrTiO₃가 生成되기 시작하는 500°C까지는 比表面積의 증가를 보이다가 그 이후는 SrTiO₃가 生成되면서 감소현상을 보였다.

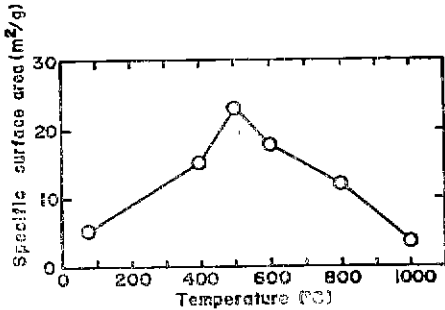


Fig. 12. Change of specific surface area of (Sr-Ti) oxalate and SrTiO₃ with firing temperature.

4. 結 論

(NH₄)₂CO₃와 NH₄OH를 沈澱劑로 하여 만든 共沈 澱反應物은 粉末反應混合體보다 微粒으로 分散度가 좋다. 또 燒成한 試料中같은 mole의 경우 中間相의 生成없이 SrTiO₃가 바로 얻어진다. 共沈反應物은 粉末反應混合體보다 反應開始溫度가 현저히 낮고 反應完了溫度도 低下하였다. 그렇지만 各 共沈反應物도 SrTiO₃를 經유하여 生成되며 反應過程의 途中 SrTiO₃와 SrCO₃와의 反應으로부터 Sr₂TiO₄를 副生하였다.

(Sr-Ti) 수산염을 熱分解하여 合成한 SrTiO₃ 粉末을 共沈反應物로부터 合成한 SrTiO₃ 粉末과 比較한 結果 SrTiO₃의 生成開始溫度, 粒形, 粒徑 및 分散度 등이 거의 같았다. 다만 (Sr-Ti) 수산염 粉末을 高溫 X線回折 分析을 한 結果 中間相의 生成없이 오직 SrTiO₃만이 生成되었다. 그러므로 SrTiO₃의 合成時 粉末混合法과 共沈混合法보다는 (Sr-Ti) 수산염을 만들어 合成하는 것이 中間相의 生成도 없이 微粒의 高純度の SrTiO₃를 合成할 수 있다.

混合比 Sr:Ti=1:1부터 2:1까지는 中間相의 生成 없이 SrTiO₃만이 얻어졌다. 그이외는 SrTiO₃와 수산 스트론튬염과의 反應에 의해 Sr₂TiO₄와 Sr₃Ti₂O₇이 얻어졌다.

*本 研究 수행에 많은 도움을 준 東工大加藤·水谷 研究室에 깊은 감사를 드린다.

References

1. C. S. Koonce and Marvin L. Cohen "Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting SrTiC₃", *Phys. Rev.*, 163(2) 380-390 (1967)
2. エレセラ出版委員會編 "セラミック 半導體" 144~158, 技叢 (1979)
3. H. P. R. Frederikse and George A. Candela "Magnetic Susceptibility of Insulating and Semiconducting Strontium Titanate" *Phys. Rev.*, 147(2) 583-4 (1966)
4. 瀧山一善, Gordon Louis "均一溶液からの沈澱生成に関する最近の進歩(II)", *Japan Analyst.* 10 418-423 (1961)
5. B. J. Mulder "Preparation of BaTiO₃ and Other Ceramic Powders by Coprecipitation of Citrates in an Alcohol", *Cera. Bul.* 49(11) 990-3. (1970)
6. K. S. Mazdiyasn, R. T. Dolloff, and J. S. Smith "Preparation of High Purity Submicron Barium Titanate Powders", *J. Am. Ceram. Soc.* 52(10). 523-6 (1969)
7. W. Stanley Clabaugh, Edward M. Swiggard, and Raleigh Gilchrist "Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetrahydrate for Conversion to Barium Titanate of High Purity", *J. Res. Na. Bureau St.* 56(5) (1956)
8. J. Barksdole, "Titanium, Its Occurrence Chemistry and Technology", 2nd. ed., 78, Ronald Press (1966)
9. Klara Kiss, Jules Magder, Mark S. Vukasovich, and Robert J. Lockhart "Ferroelectrics of Ultrafine Particle Size", *J. Am. Ceram. Soc.* 49(6) 291-5 (1966)
10. P. K. Gallagher and J. Thomson. J. R. "Thermal Analysis of Some Barium and Strontium Titanyl Oxalates", *J. Am. Ceram. Soc.* 48(12) 644-7 (1965)
11. P. K. Gallagher and F. Schrey, "Thermal Decomposition of Some Substituted Barium Titanyl Oxalates and its Effects on the Semiconducting Properties of the Doped Materials", *J. Am. Ceram. Soc.* 46(12)

- 567-73 (1963)
12. Frank Schrey "Effect of pH on the Chemical Preparation of Barium-Strontium Titanate", *J. Am. Ceram. Soc.* **48**(8) 401-5 (1965)
13. 久保輝一郎 · 加藤誠軌 "固相反転研究用 X線回折計 試料加熱装置とその應用", *工業化學雜誌*, **64**(1), 63-73 (1961)
14. 이증근, 이병하 "SrCO₃와 TiO₂를 사용한 SrTiO₃의 합성 반응에 관한 연구", *요업학회지*, **29**(1) 43-48 (1983)