

기상의 NH₃를 침전제로 사용하는 BaTiO₃ 분말의 합성

현성호 · 김정환 · *허윤행
경민전문대학 · *서울보건전문대학

The synthesis of BaTiO₃ powder using gaseous NH₃ as precipitator

Seong-Ho Hyun · Jeong-Hwan Kim · **Yun-Haeng Hur

Kyung Min Junior College Euijeongbu Korea · *Seoul Health Junior College Sung Nam Korea

Abstract

The synthesis of high purity and ultra-fine BaTiO₃ by precipitation with gaseous NH₃ as precipitator was investigated to find an alternative process to solve various problems of present wet methods.

This study consisted of two parts ; synthesis of BaTiO₃ precipitation with gaseous NH₃ and test of electrical property for the La₂O₃ doped BaTiO₃.

The proper condition for the synthesis of BaTiO₃ by precipitation with gaseous NH₃ is as follows. The pH was 9.0 . H₂O₂ mole ratio to TiCl₄ was 10. NH₃ gas flow rate did not influence the synthesis of BaTiO₃. The calcination temperature of BaTiO₃ was 300°C. Also, the synthesis of La₂O₃-doped BaTiO₃ was tested through the wet process. Under these condition, the shape of prepared BaTiO₃ powder was spherical type and the size of that was about 0.2 μm. After the powder was pressed, this green body was sintered at the 1300°C. Under these conditions, the water absorptance and the density of the obtained sintered body were below 0.04 %, 5.2 g/cm³, respectively.

Also the grain size of that was about 10 μm and it was similar to comercial product.

I. 서 론

최근 세라믹스를 원료로 하는 전자산업이 급격한 속도로 발전됨에 따라 세계각국의 많은 연구자들은 정밀 원료의 개발 및 그 응용기술 연구에 많은 노력을 기울이고 있다. 그 대표적인 원료 물질이 전형적인 perovskite 구조를 가지고 있는 ABO_3 형태의 산화물인 $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $(Ba,Sr)TiO_3$, $PbTiO_3$ 를 비롯하여 PZT, PLZT 등 그 예는 수없이 많으며 그 용도 또한 condenser, 초음파 진동자, 광기억소자, thermistor, varistor 등에 이용되어 광범위하다¹⁻³⁾.

그러나 대부분의 세라믹스 제품은 분체의 조제, 성형, 소성, 소결 등의 여러단계를 거쳐 제조되고 있으며 각각의 공정은 서로 밀접한 관계를 갖고 있다. 특히 세라믹스 재료는 분체의 특성이 분체 제조이후의 공정인 성형 및 소결에 미치는 영향이 다른 재료인 금속 또는 고분자와는 달리 엄청나게 크기 때문에 그 원천기술인 원료분말의 제조 기술은 대단히 중요하다⁴⁻⁹⁾. 현재까지 제안된 이들 원료분말의 제조공정은 각각의 세라믹스종류에 따라 출발원료의 차이는 물론 처리공정 등 여러가지 차이점이 있으나 크게 건식법과 습식법으로 대별된다. 건식법은 간단히 말해서 고상반응에 의해 분해 생성될 수 있는 원료물질을 고체 상태로 혼합하여 소성시킴으로서 해당물질을 제조하는 것이다. 현재 상용화된 대부분의 분말제조공정은 주로 대량생산이 가능한 건식법에 의해서 이루어지고 있다. 그러나 건식법은 장시간의 milling과 혼합도중 milling 재료로부터 불순물이 유입되며 무엇보다도 소성과정에서 원하지 않는 상들이 생성되어 고순도의 제품을 얻기가 어려우며 입도조절도 용이하지 않을 뿐 아니라 초미립의 분말을 얻는 것은 매우 어렵다¹⁰⁻¹³⁾. 이러한 까닭에 건식법에 의해 제조된 분말은 점차 고기능성이 요구되어지는 소자의 원료로서는 사용이 제한되거나 기피되고 있는 실정이다. 따라서 이러한 건식법의 단점을 보완하여 고기능성을 위한 원료분말의 생산을 목적으로 습식법이 제안되었으며, 기존의 습식방법은 액상합성법, 화합물 침전법, 가수분해법, 습식직접합성법, 수열법, sol-gel법등¹⁴⁻¹⁷⁾이 대표적인 것들이다.

이러한 원료분말 제조공정은 원리상으로는 간단하나 실제 공정의 측면에서 까다롭기 때문에 우리 국내의 가전업

체를 비롯한 소자의 생산업체는 이 분야의 원천기술인 분말제조는 회피한채 조성이 조절된 분말을 일본을 비롯한 외국에서 전량 그대로 수입하여 국내에서는 단지 성형과정을 거쳐 사용하고 있는 실정이다. 그러한 까닭에 분말생산에 대한 요소기술이 부족하여 보다 고기능성이 있는 제품의 생산 및 관련산업의 신기술의 개척은 엄두도 내지 못하고 원료와 기술의 외국의존성을 면치 못하고 있다. 그러므로 이 원료 분말제조의 기술확립과 기존에 제안된 습식제조방법의 개선 및 새로운 원료분말의 합성공정의 개발은 우리 산업의 국제경쟁력의 확보를 위해서라도 우리가 시급히 해결하여야 하며 기존에 제안된 여러 형태의 관련제조 공정들은 전보에서 언급한 바와 같이 고가의 원료, 지나치게 긴 반응시간, 고온의 반응온도가 요구되는 등 각각의 공정들이 다같이 그 실용화단계에는 해결되어야 할 문제점을 지니고 있다. 또한 이들중 원료의 경제성 측면에서 상업화에 가장 가능성이 있는 공정은 값싼 NH_4OH 를 침전제로 사용하는 공침법이지만, 이방법의 경우도 침전조작이 까다로워서 연속조작이 어려우며 특히 $BaTiO_3$ 의 경우 NH_4OH 가 원료 $BaCl_2$ 와 $TiCl_4$ 의 용액에 도입되는 경우 국부적인 농도구배가 형성되어 NH_4OH 의 주입속도가 빠른 경우 원치않는 상이 생성되게 되므로 이를 피하기 위해서 반응시간이 장시간 소요되는 점등 문제점이 있다¹⁸⁻²⁰⁾.

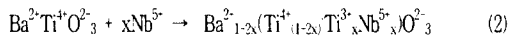
이에 본 연구자는 NH_4OH 를 사용함으로 야기되는 국부적인 농도구배를 줄일 수 있고 균일침전을 기할 수 있는 방법으로 NH_3 가스를 침전제로 사용하는 방안을 전보²¹⁾에서 제안한 바 있으며 매우 효과적임을 알 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 이 연구의 일환으로서 세라믹스 재료분말의 습식제조공정이 지니고 있는 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 합성 공정의 개발을 목적으로 기상의 NH_3 를 침전제로 하는 공침법 공정을 체계적으로 조사하고 이의 연속생산 공정의 도입 및 그 실용화를 위해 기억반응에 매우 효과적인 화학반응기인 기포담반응기에서 $BaTiO_3$ 원료분말의 합성공정을 조사코자 하였다.

II. 이론적 고찰

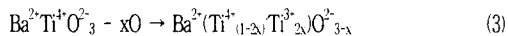
본 연구는 앞서 언급한 바와 같이 기포탑반응기를 이용하여 기상의 NH₃ gas를 침전제로 사용하는 습식방법에 대한 실험을 수행하고자 한다. 그러나 전보²¹⁾에서 이미 Ceramic 분말의 합성에 관한 이론적 고찰을 하였으므로 여기서는 전기적특성인 BaTiO₃의 반도체화 기구에 대해서만 간략히 고찰하고자 한다.

Barium titanate를 반도체화 하는 방법에는 H₂와 같은 강력한 환원성 분위기에서 열처리하는 강제환원방법²²⁾과 Ba²⁺ 혹은 Ti⁴⁺ 를 이온반경이 유사하고 원자가가 큰 이온으로 일부 치환하여 원자수를 제어하는 Dopant를 첨가 방법이 있다. 그러나 강제 환원법의 경우 순도가 낮으면 전자공업에서 중요하게 이용되는 PTCR 현상이 나타나지 않는다고 보고된 바 있다. 그러나 Ba²⁺이온을 3가의 희토류원소로 치환하거나 Ti⁴⁺ 이온을 Nb⁵⁺, Ta⁵⁺등으로 치환할 경우 반도체화가 가능하며 좋은 PTCR특성을 나타낸다고 보고된 바 있다. 불순물을 미량첨가함으로써 반도체화되는 현상을 화학식으로 표현하면 아래와 같다.



이러한 치환이 발생함으로써 Ti⁴⁺의 일부가 Ti³⁺로 변화되어 3d 전자의 교환으로 인한 전도현상이 일어나기 때문에 n형 반도체가 되며 Ti⁴⁺ 이온이 Ti³⁺이온으로 변화함에 따라 시편은 녹색색으로 변한다.

또한 강제 환원방법에 의한 반도체화 과정은 아래와 같이 표현된다.



즉 강제환원에 의해 oxygen vacancy가 생성되며 전자는 vacancy에 trap되어 외부전계에 의해 쉽게 이동하여 전기전도를 발생함으로써 저항 감소 현상이 나타난다.

III. 실험방법 및 장치

1. 기포탑반응기에서 BaTiO₃의 합성

1.1. 원료준비

본 실험에서 기포탑반응기에서 BaTiO₃를 합성하기 위해 사용한 시약과 제조는 다음과 같다.

- ① BaCl₂·2H₂O를 일정한 량 취하여 물에 용해하고 불용성분을 여과한 후 그 용액의 일부를 편취하여 1M-(NH₄)₂CO₃를 충분히 가하여 침전을 생성한 후 여과 수세하고 건조강열하여 BaCO₃의 양으로서 그 농도를 결정하였다.
- ② TiCl₄ 수용액은 ice bath에서 TiCl₄에 냉각된 증류수를 천천히 적하하여 그 수용액을 만들었으며 TiO₂로서 그 수용액의 농도를 결정하였다.

그 밖의 시약으로서 과산화수소는 시약 그대로 사용하였으며 암모니아수는 5N-NH₄OH를 사용하였다. 또한 침전제인 NH₃ gas와 희석용으로 사용된 Ar(or N₂)gas는 시판용을 사용하였으며, 물은 순수제조기(ELGASTAT, UHQ II)를 이용하여 정제한 저항 18MΩ 이상의 초순수를 사용하였다.

1.2. 실험절차

본 실험의 전체적인 공정도와 기포탑반응기에서 BaTiO₃를 합성하기 위한 실험장치는 전보²¹⁾에 사용한 것을 그대로 사용하였다.

BaTiO₃를 합성하기 위해 BaCl₂·2H₂O 수용액과 TiCl₄ 수용액을 반응장치에 넣고 일정시간 동안 Ar gas를 주입시키면서 bubbling하여 완전히 혼합되도록 한 다음 맨처음의 pH와 온도를 기록한 후 NH₃ gas를 서서히 넣어 넣으면서 반응시킨 후 일정 pH에 도달 하였을 때 반응이 완결된 것으로 보고 NH₃ gas의 주입을 차단한 후 다시 한번 일정시간 동안 교반하여 그 침전물을 여과하고 이 침전물을 묽은 암모니아수를 사용하여 세척하였으며, AgNO₃를 이용하여 Cl⁻ 이온이 검출되지 않을때

까지 세척한 후 100°C에서 건조하였고, 이러한 건조분말을 하소하여 합성여부를 위해 XRD 와 EDS분석을 행하였다.

2. Dopant의 첨가

BaTiO₃에 +3가의 희토류 원소를 첨가함에 따라 반도체화가 이루어진다는 것이 발견된 이후 수많은 연구가 진행되었다. 따라서 본 연구에서는 반도체화된 BaTiO₃를 합성하기 위하여 희토류 산화물인 La₂O₃를 2N-HCl에 용해하여 BaCl₂, TiCl₄, H₂O₂ 혼합 수용액에 액상으로 첨가하여 BaTiO₃의 합성과 동일한 절차에 의해 반도체화된 BaTiO₃의 합성여부를 조사하였다.

3. 소결 및 전극의 제조

소결공정은 분말체를 적당한 형상으로 가압 성형한 것을 가열하면서 단단히 밀착하여 고결시키는 공정으로서 물질의 특성, particle size등에 따라 열처리 과정이 크게 영향을 받으며 이 과정은 압분체의 성질, 입계의 성질, 기공의 크기 및 분포등에 영향을 미친다. 소결체내의 미세구조(기공크기 및 분포, 입계의 성질)가 전기적 성질에 영향을 미치므로 소결공정은 전기적 특성을 검사하기 위하여 매우 중요한 공정이다. 그리하여 본 연구에서는

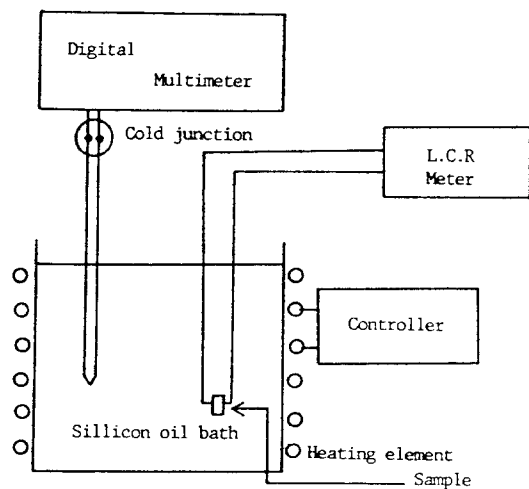


Fig. 1. Apparatus for determination of resistivity at room temperature.

제조된 ceramic powder에 일정량의 PVA (5wt%)를 첨가하고 acetone을 매개체로하여 Plastic ball mill에서 72시간 혼합하였다. 혼합된 시료를 건조하고 파쇄한 후 100 mesh 이하의 크기로 입자를 조절하고 직경 2 cm, 두께 약 3.0 mm의 pellet 형으로 가압 성형하여 그 시편을 소결하였다. 소결 공정은 일정한 승온 속도와 냉각 속도에서 최고 온도와 soaking time을 변화시켜가며 대기중에서 실시하였다.

또한, 전기적 특성을 검사하기 위하여 제조된 소결시편을 SiC powder로 표면 처리를 한 후 chemical etching을 실시하고 무전해 Ni 도금법¹⁵⁾에 의하여 전극을 제조하였다. 본 공정에서 etching 용액은 30% HF 5 ml에 conc. HNO₃ 25 ml 첨가하고 증류수 1 l로 희석하여 사용하였으며 건조공정에서 물기를 신속히 제거하지 못하면 시편의 표면에 얼룩이 생기므로 고온의 열풍을 이용하여 물기를 신속히 제거하였다. 또한 sensitizing agent로는

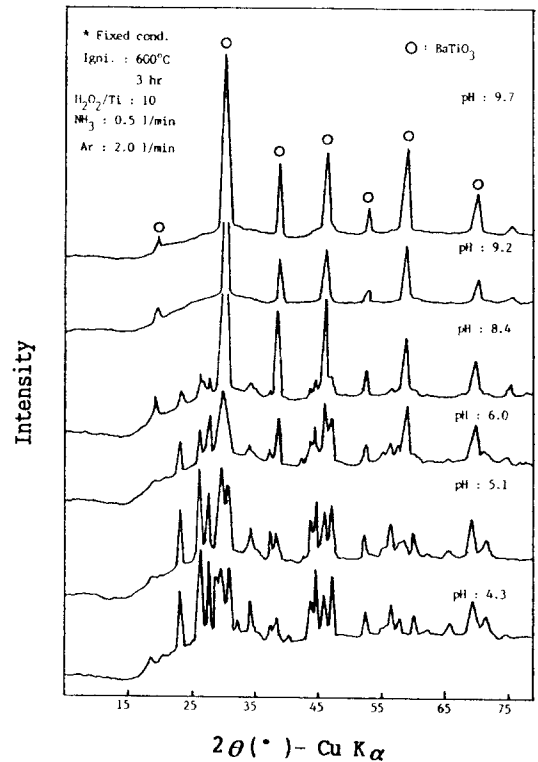


Fig. 2. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder of the precipitate obtained under various pH conditions.

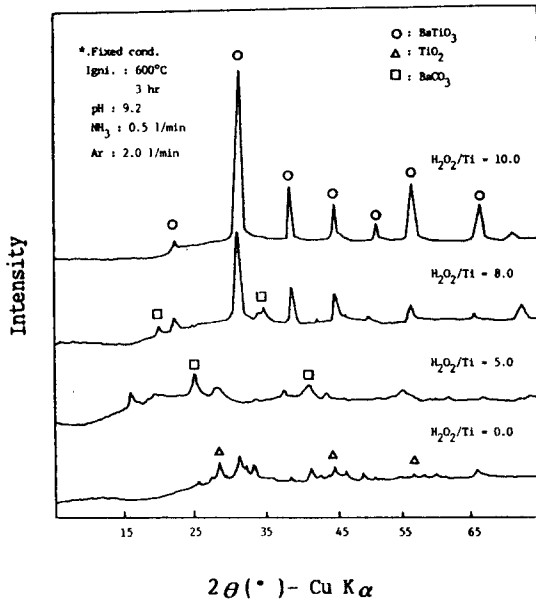


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder at various H₂O₂/Ti mole ratio.

SnCl₂를 사용하였으며 PdCl₂를 이용하여 표면을 활성화한 후 NiCl₂로 처리하여 승온 속도 5°C/min로 300°C까지 승온하여 soaking time을 변화시키며 열처리하여 무전해 Ni 도금을 실시하였다.

Table 1. Data sheet of BaTiO₃ sample.

sample No.	Green-body		Fired-body			Fired-body density (g/cm ³)	Diameter Shrinkage (%)	Thickness Shrinkage (%)	Water Absorbance (%)	비고
	Dia. (mm)	Thick (mm)	Dia. (mm)	Thick (mm)	Weigh (gr.)					
1	19.95	3.709	15.35	2.914	2.7879	5.17	23.06	21.43	0.004	1260°C, 1hr, pure BaTiO ₃
2	19.95	3.176	15.41	2.903	2.8011	5.17	22.76	21.88	0.007	1280°C, 1hr, pure BaTiO ₃
3	19.95	3.722	15.42	2.865	2.7799	5.20	22.71	23.03	0.022	1300°C, 1hr, pure BaTiO ₃
4	19.95	3.669	14.77	2.729	2.4520	5.24	25.96	25.62	0.040	1300°C, 2hr, pure BaTiO ₃
5	19.95	3.709	14.78	2.785	2.4879	5.21	25.91	24.91	0.016	1300°C, 1hr, pure BaTiO ₃
6	19.95	4.104	14.69	3.038	2.7075	5.26	26.37	25.97	0.026	1300°C, 2hr, pure BaTiO ₃
7	19.95	3.161	15.24	2.391	2.4920	5.71	23.61	24.36	0.017	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.2 mol%
8	19.95	3.333	15.24	2.526	2.6261	5.70	23.61	24.21	0.018	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.3 mol%
9	19.95	3.290	15.29	2.484	2.6072	5.72	23.36	24.50	0.013	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.4 mol%
10	19.95	3.288	15.27	2.500	2.5599	5.59	23.46	23.97	0.014	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.5 mol%
11	19.95	15.30	15.30	2.560	2.6291	5.59	23.31	22.02	0.018	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.5 mol%
12	19.95	15.32	15.32	2.480	2.5919	5.67	23.21	24.27	0.019	1300°C, 1hr, La ₂ O ₃ 0.5 mol%

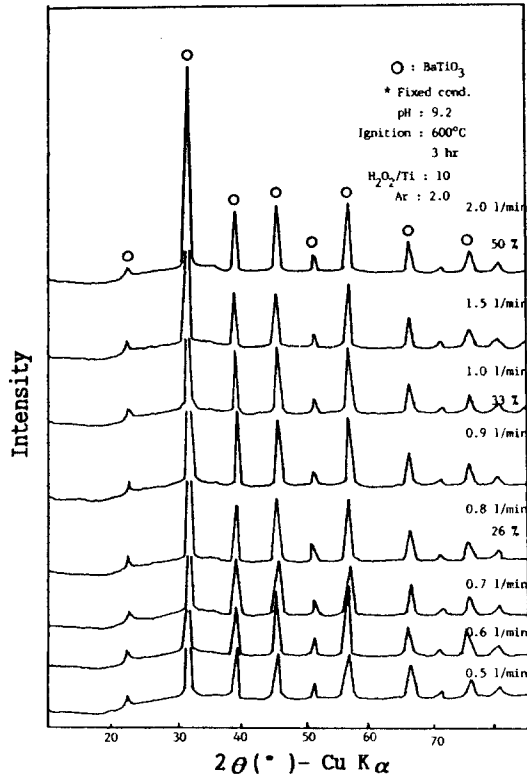


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams of the calcined powder at various NH₃ gas flow rate.

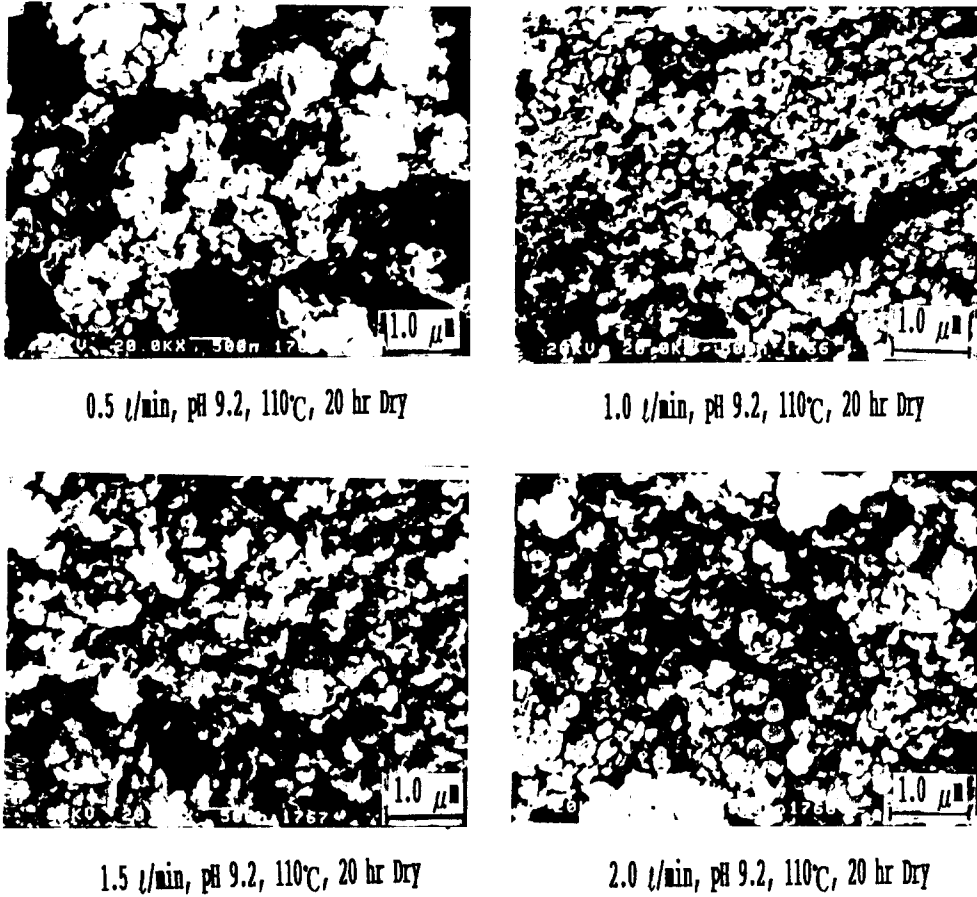


Fig. 5. SEM of the dried powders at Various NH_3 gas flow rate.

4. 평가

4.1. $BaTiO_3$ 의 제조 및 일반 특성

본 실험에서 조건을 달리하며 합성된 분말을 하소하여 $BaTiO_3$ 의 합성여부를 조사하기 위하여 Ni-filter로 단색화시킨 $CuK\alpha$ X-선을 이용하여 주사각도 $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ 까지 X-선회절분석을 실시하였으며, 합성된 분말의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경으로 관찰하였고, 소결시편 및 전극을 부착한 시편의 미세구조는 polishing을 하고 화학 연마하여 주사 전자 현미경과 광학현미경으로 관찰하였다.

한편, 소결된 시편의 소결 정도를 조사하기 위하여

KSL 3114법에 의하여 소결된 시편을 증류수에서 3시간 끓인 후 흡수율과 겔보기 밀도를 측정하였으며 시편의 선 수축율을 조사하였다.

4.2. 전기적 특성 조사

$BaTiO_3$ ceramics의 PTCR 특성을 조사하기 위하여 Dopant를 첨가한 시편과 첨가하지않은 시편을 소결하고 전극을 부착하여 LCR meter를 사용하여 silicon oil bath 하에서 상온 저항을 측정하였으며, Fig.1은 상온 저항을 조사하기 위한 실험 장치도이다.

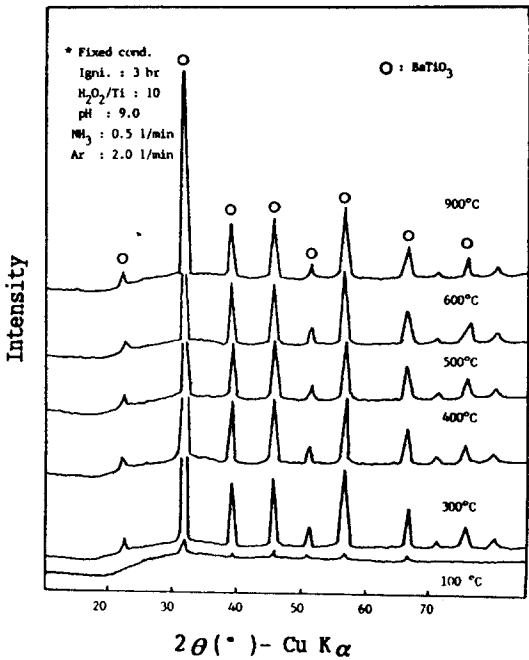


Fig. 6. X-ray diffraction diagrams of the power of various calcined temperatures.

IV. 결과 및 고찰

1. 기포탑반응기에서 NH₃ gas에 의한 BaTiO₃의 합성

1.1. pH의 영향

NH₃ gas 를 이용한 침전법에 의해 BaTiO₃를 합성함에 있어서 적절한 pH 조건을 조사하기 위하여 0.6 mole의 TiCl₄ 수용액 50 ml와 이 TiCl₄의 mole비 1:1의 당량에 해당하는 BaCl₂ 수용액을 혼합하고 TiCl₄의 10배 물비에 해당하는 H₂O₂를 첨가한 후 NH₃ gas를 0.5 l/min로 주입하면서 pH 4.3, 5.1, 6.0, 8.4, 9.2, 9.7 에서 침전물을 각각 분류하여 세척 여과한 후 건조하고 소성하여 X-선 회절 분석을 실시하였다. 그 결과 Fig.2에 도시한 바와 같이 pH 6.0 이하의 침전물에서는 약간의 TiO₂와

미 반응 Ba²⁺이온이 여과하는 과정에서 대기중의 CO₂ gas와 반응하여 BaCO₃가 주로 생성되었으며 pH 8.4에서는 BaTiO₃와 약간의 TiO₂ 및 Ba₂TiO₄의 peak가 나타나고있다. 이러한 사실은 조사된 pH조건 8.4이하에서는 Ba²⁺ ion은 침전반응이 완결되지 않았음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 즉 반응이 완결된 이후에는 공기중의 CO₂와 반응하여 BaCO₃로 침전될 Ba²⁺ ion이 없으므로 침전이 생성되지 않는다. 그러므로 pH 8.4이하에서는 BaCO₃ Peak가 나타나는 것은 반응이 종결되지 않은 것을 의미하는것이다. 그러나 pH 9.2 이상에서는 BaTiO₃의 단독상이 나타나고 있다. 이러한 결과는 이미 언급한 바와 같이 pH 9 이하에서 titanium 염이 H₂O₂에 의해 해리되어 이온으로 존재하며 이러한 이온과 용액내에 존재하는 Ba²⁺ 이온이 반응하여 Ba₂Ti₂O₅(OH)₆ 복합 과산화물을 생성한 후 열분해에 의해 BaTiO₃가 생성된다는 결과와 잘 일치하고 있으며 기존의 NH₄OH를 침전제로 사용하는 결과와도 잘 일치하고 있다. 그리하여 이후의 실험은 pH 9.0이상에서 NH₃ gas의 도입을 중단하고 약 1 시간동안 inert 분위기하에서 교반한 후 반응을 종결하였다.

1.2. H₂O₂의 영향

전보에서 언급한 바와같이 Ba²⁺이온과 Ti⁴⁺이온은 침전 생성 영역이 매우 다르기 때문에 TiCl₄-BaCl₂ 혼합 용액에 단순히 NH₄OH를 첨가하여 공침시켜 BaTiO₃를 합성하기는 매우 어려운 것으로 생각된다. 그리하여 본연구에서는 TiCl₄-BaCl₂ 혼합 용액에 첨가제로서 Ti 염화물에 대해 일정 물비에 해당하는 H₂O₂를 첨가하였으며 이러한 H₂O₂가 NH₃ gas를 이용한 BaTiO₃의 합성에 미치는 영향을 조사하기 위해 0.6M-TiCl₄ 50ml와 등물의 BaCl₂ 수용액을 혼합하고 TiCl₄에 대한 H₂O₂의 물비를 0, 5, 8, 10 배로 변화시키며 BaTiO₃의 합성 여부를 조사하였다. Fig.3는 H₂O₂의 첨가량을 변화하여 생성된 침전을 여과 수세하고 건조하여 600°C에서 3시간 소성하여 생성된 powder의 X-선 회절 분석도이다.

Fig.3에 나타난 바와 같이 H₂O₂를 첨가하지 않은 경우에는 BaTiO₃가 합성되지 않으나 10배의 경우 600°C에서 3시간 소성하였을 경우에도 좋은 결정성을 갖는

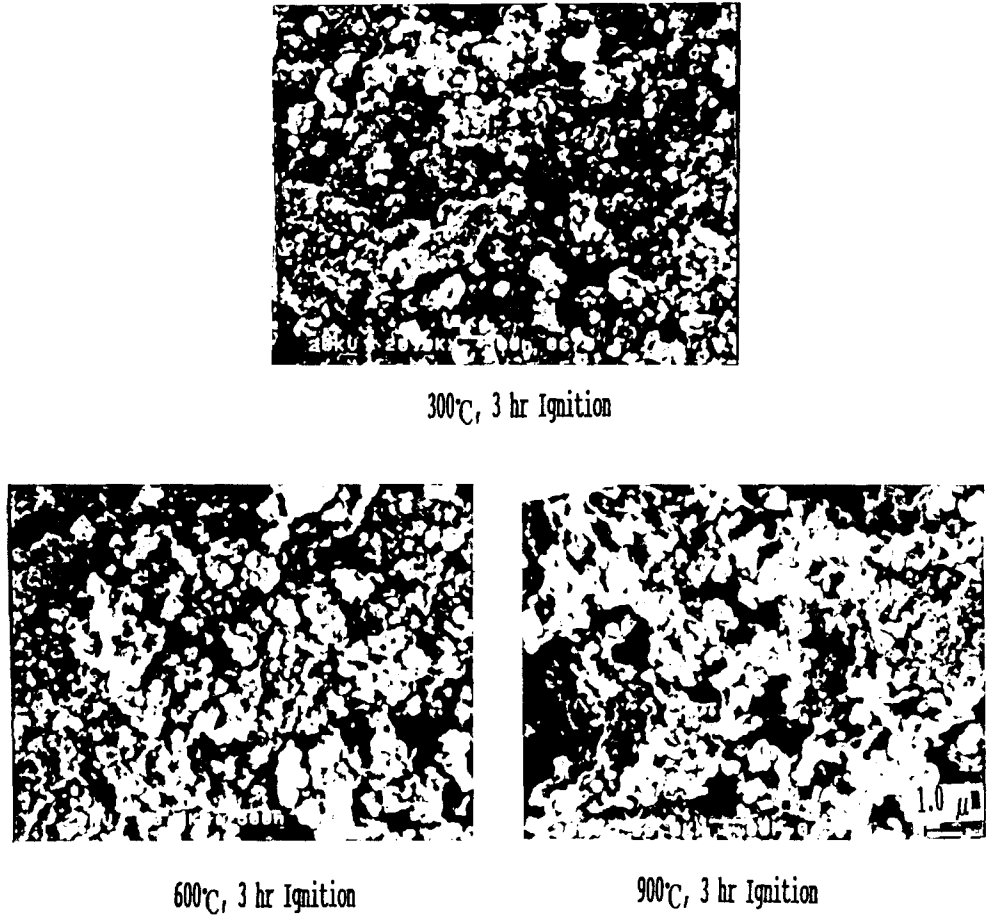


Fig. 7. SEM of the obtained powders at various calcined temperatures.

BaTiO₃가 합성됨을 볼 수있다. 그러나 5, 8배의 경우에는 하소온도 600°C에서 3시간을 실시하였을 경우에도 BaTiO₃ 약간의 혼상이 생성된다.

따라서 본 연구에서는 H₂O₂/TiCl₄의 몰비가 10배보다 낮을 경우 하소 시간이 길기 때문에 이후의 실험은 H₂O₂/TiCl₄의 몰비를 10배로 하여 실시하였다.

1.3. NH₃ gas flow rate의 영향

전보²¹⁾의 실험 결과로부터 NH₄OH를 침전제로 사용하는 경우 NH₄OH의 주입속도가 빠른 경우 혼상이 생성된다는 것은 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 침전제로 사용된 NH₃ gas flow rate가 BaTiO₃의 합성에 미치는

영향을 조사하기 위하여 carrier gas flow rate를 2 l/min로 고정하고 NH₃ gas의 유량을 0.5 ~ 2.0 l/min로 변화시키며 반응을 실시하였다. 이러한 NH₃ gas의 유량은 NH₃ gas의 volume %로서 총 도입 혼합 gas [Ar (or N₂, 2.0 l/min) + NH₃ gas]중의 20 ~ 50%에 해당한다.

따라서 0.6M-TiCl₄ 50 ml와 등몰의 BaCl₂의 혼합 수용액에 H₂O₂ / TiCl₄ mole 비로 10배에 해당하는 과산화수소수를 혼합하고 교반한 후 혼합 gas 중의 NH₃ gas volume%를 20 ~ 50%로 변화시키며 반응을 실시하여 pH 9.0 이상에서 생성된 침전물을 여과, 세척, 건조하고 600°C에서 3시간 동안 소성하여 그 분말을 X-선 회절 분석을 통하여 결정성을 조사하였다.

그 결과 Fig.4에 나타난 바와 같이 NH₃ gas volume%

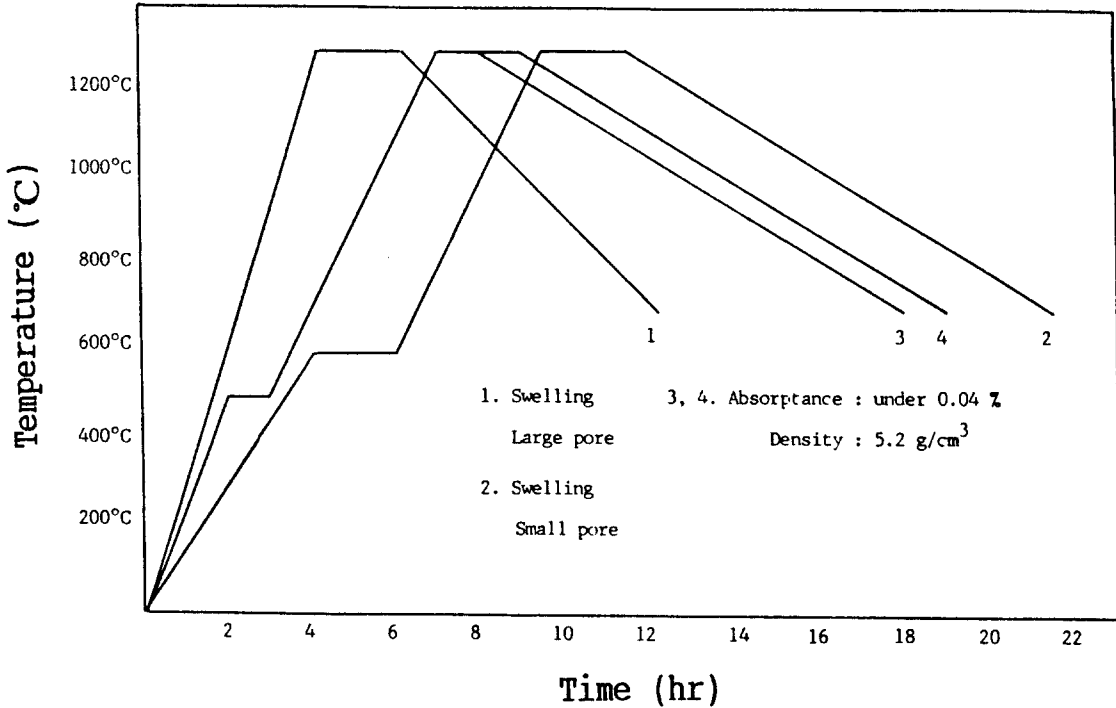


Fig. 8. Sintering schedule of BaTiO₃

20~50% 전 범위에서 BaTiO₃ 는 잘 합성됨을 알 수 있다. 이때 pH 9이상에 도달하는 반응 시간은 약 10분이 소요되었으며 이는 NH₄OH를 침전제로 사용하여 동일량의 BaTiO₃를 제조하는 경우의 12시간 이상에 비하여 대단히 짧은 시간이다.

Fig.5은 NH₃ gas flow rate가 BaTiO₃ 입도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 NH₃ gas flow rate 를 0.5 - 2.0 l/min 으로 변화하여 합성된 BaTiO₃의 건조 시료에 대한 주사 전자 현미경 사진이다. Fig.5 에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서 조사된 범위내의 NH₃ gas flow rate에는 거의 영향을 받지 않으며 전 범위에서 입경은 0.2μm 정도로 거의 같으며 입형은 구형이었다. 즉 이는 본 연구에서 조사된 최고의 NH₃ gas 유량이라고 하더라도 NH₄OH를 주입하는 것과 같은 국부적인 농도구배는 생기지 않은 것으로 이해될 수 있다.

1.4. 소성 온도의 영향

이미 BaTiO₃ 의 particle size가 전기적 특성에 많은 영향을 미친다는 연구결과가 보고된 바 있다[11,12]. 따라서 본 연구에서는 여과 세척한 침전물을 건조하고 소성 온도를 변화시키며 BaTiO₃의 합성 여부와 소성 온도가 입도에 어떠한 영향을 미치는가 조사하기 위하여 소성 온도를 변화시키며 제조된 powder를 X-선 회절 분석과 주사 전자 현미경을 이용하여 조사하였다.

Fig.6은 소성온도가 BaTiO₃의 결정성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 소성 온도를 300 ~900°C 까지 변화하며 생성된 powder의 X-선 회절 분석도이다. Fig.6에 나타난 바와 같이 300°C, 3시간에서도 결정성이 좋은 BaTiO₃가 생성되며 소성 온도가 증가함에 따라 그 결정도가 매우 좋아짐을 볼 수 있다.

한편, Fig. 7는 소성 온도가 BaTiO₃의 입도 분포에 미치는 영향을 조사하기 위한 주사 전자 현미경사진이다. Fig.7에 나타난 바와 같이 소성온도가 증가함에 따라 입자가 심하게 응집되는 현상을 볼 수 있다.

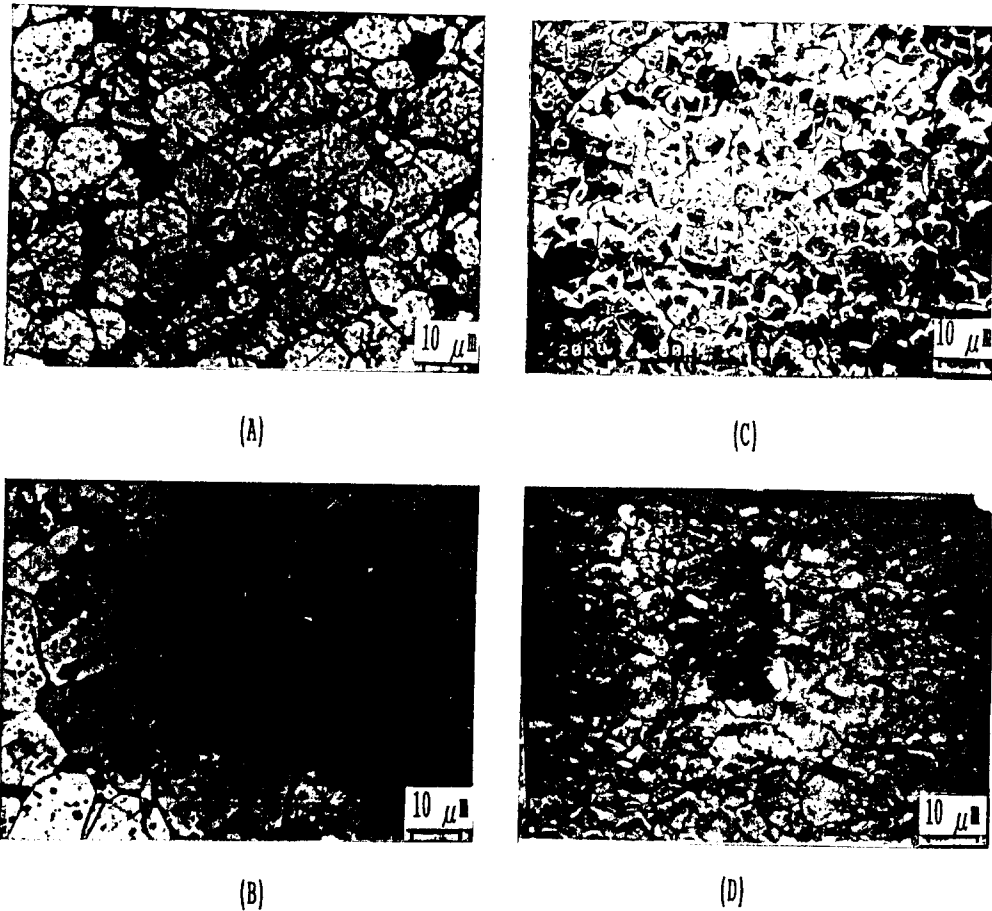


Fig. 9. Microstructure of sintered BaTiO₃.
 (a); (b) : Hayashy sample (c), (d) : Synthesized sample

2. 소결체 특성

2.1. 소결 밀도, 수축율 및 흡수율의 측정

합성된 powder에 PVA(Poly Vinyl Acetate, 5 wt%) 수용액을 BaTiO₃에 대해 2wt% 첨가하여 혼합 건조 분쇄하여 이를 2 ton/cm²의 압력으로 성형한 후 소결을 실시하였다. Fig.8는 실험에 사용된 소결 온도곡선을 나타낸 것이다. ①과②의 경우 시약 BaTiO₃에 대해서는 소결이 비교적 잘 진행되었으나 합성한 시료의 경우 표면에 swelling 현상이 나타났으며 ③, ④의 경우 시약뿐 아니라 합성한 시료에 대해서도 소결이 잘 진행되었다.

따라서 본 연구에서는 승온속도를 250℃/hr로 500℃까지 승온한 후 점결제로 사용한 PVA가 급격하게 burn out 됨으로 인해 시편의 균열이나 부풀림 현상이 생기는 것을 방지하기 위하여 500℃에서 burn out 시간을 1시간 주었으며 500℃에서 soaking 온도까지는 200℃/hr 로 승온하였다.

한편 냉각속도는 700℃까지는 60℃/hr로하고 700℃이후는 로내에서 자연냉각하였다. soaking 온도는 1260 - 1300℃ 로 변화시키며 시편을 소결하여 소결 온도의 변화에 따른 각 시편의 흡수율의 변화와 소결 밀도의 변화를 Table 1 에 나타내었다. Table 1에 나타낸 것과 같이 soaking 온도 1300℃에서 1 시간의 경우 흡수율은 0.004% 이하 였으며 2시간의 경우도 별차이를 보이지 않

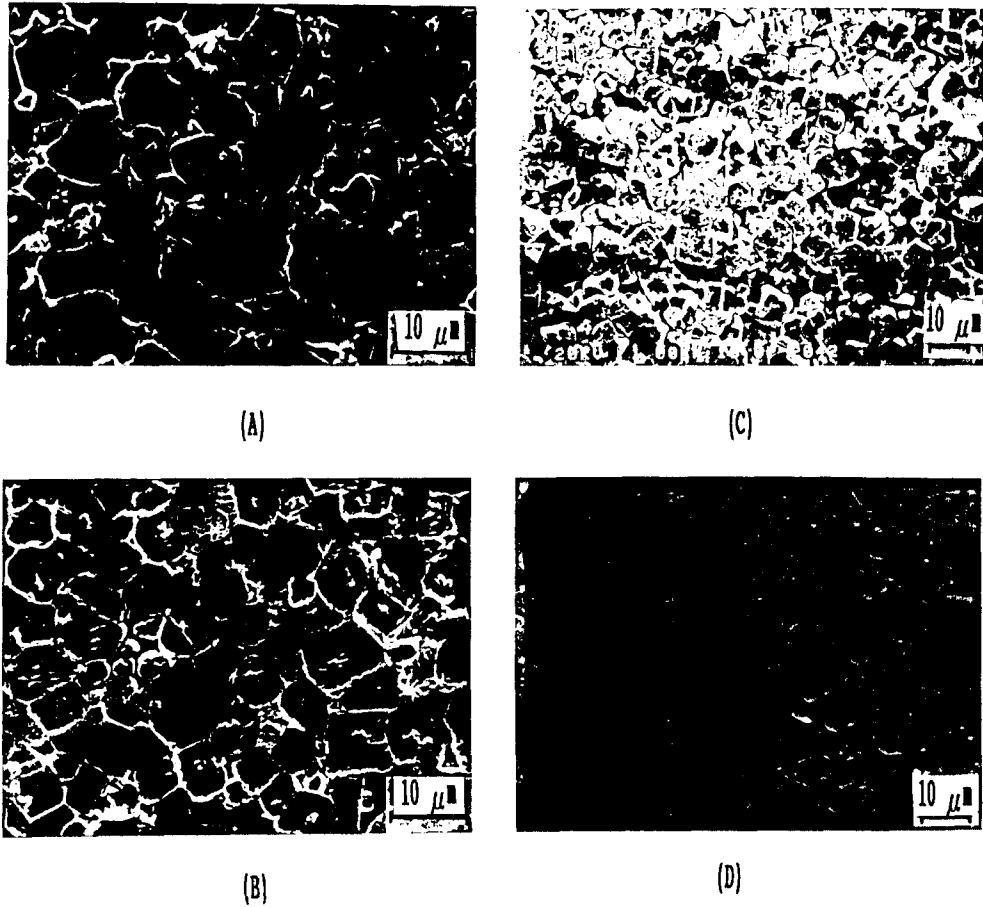


Fig. 10. Microstructure of sintered BaTiO₃.
 (a) : A Co. (b) : B Co. (c), (d) : Synthesized sample

고 있다. 한편 수축율의 경우 약 20% 정도 나타내고 있으며 밀도도 5.2 g/cm³ 정도로서 소결은 잘 진행된 것으로 사료된다.

2.2. 미세 구조 관찰

Fig.9은 본 연구에서 제조된 분말과 시판용 시약 BaTiO₃ 분말을 동일 조건에서 소결하여 얻어진 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학 현미경으로 조사한 것이다. Fig.9에 나타난 바와 같이 본 연구에서 제조된 것과 시약을 사용한 경우가 유사한 형태의 grain을 보이고 있으나 grain size의 경우 본 연구에서 제조된 것이 시약을 사용한 경우보다 작았다. 이같은 사실은 grain의

합성측면에서 볼때 분말시료의 입경이 시판용 분말시료보다 입경이 작았다는 사실과 일치하며 상온 사용 강도 면에서 시판용보다 그 강도가 높을 것으로 기대된다.

한편 Fig.10은 본 연구에서 제조된 것과 기존제품의 소결체의 미세구조를 비교하기 위하여 광학 현미경으로 관찰한 것이다. Fig.10에 나타난 바와 같이 기존 제품과 비교하여 grain size의 경우 10 μm 정도로 유사했으며 형태에 있어서도 큰 차이를 보이고 있지않다.

또한 Fig.11는 본 연구에서 제조된 BaTiO₃의 EDS 분석결과로서 불순물을 전혀 포함하고 있지 않는 순수한 BaTiO₃ 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 기포탐반응기에서 제조된 BaTiO₃ 제품을 충분히 연속공정으로서의 사용가능성이 입증되는 것으로 볼 수 있다.

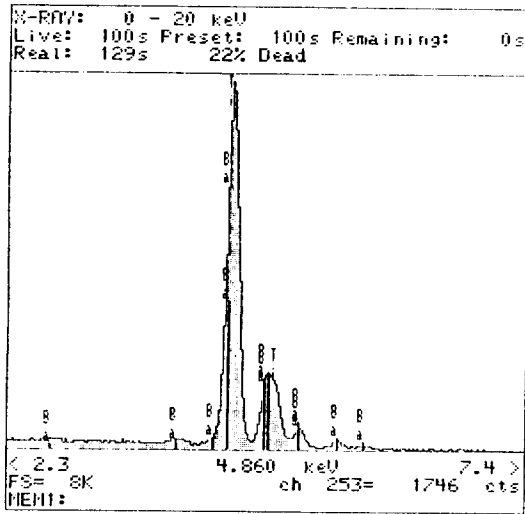


Fig. 11. Energy dispersive spectrometer of the calcined powder of synthesized $BaTiO_3$ by gaseous NH_3

2.3. 전기적 특성

$BaTiO_3$ 의 상온 비저항은 $10^{10} \Omega\text{-cm}$ 정도로 매우크나 +3가의 희토류 원소나 +5가의 Nb와 같은 원소를 Ba^{2+} or Ti^{4+} ion site에 극미량 치환하면 상온 비저항이 약 $10^2 \sim 10^4 \Omega\text{-cm}$ 정도까지 낮아져 반도체화 한다는 것이 이미 알려져 있다^{8,9)}. 따라서 본 연구에서는 희토류 원소인 La_2O_3 를 첨가한 $BaTiO_3$ 를 제조하고 상온 비저항을 측정하였다. 그 결과 La_2O_3 가 첨가된 $BaTiO_3$ 의 경우 반도체화가 이루어져 상온 저항이 66.6 k Ω , 0.304 M Ω , 1.14 M Ω 정도로 낮아졌으나 앞으로도 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

이상의 기포탑반응기에서 기상의 NH_3 gas를 침전제로 사용하는 $BaTiO_3$ ceramics의 합성 방법을 통해 고순도 초미립의 세라믹스분말은 성공적으로 합성할 수 있었으며 적정조건은 다음과 같다.

(a) pH는 9.0이상이면 적당하다.

- (b) 과산화 수소수는 $TiCl_4$ 에 대한 몰비로 10배 정도가 적당하다.
- (c) carrier gas flow rate 2 l/min 조건하에서 NH_3 gas flow rate 는 $BaTiO_3$ 의 합성에 아무런 영향을 미치지 않는다.
- (d) 소성온도는 300°C 정도면 충분하다.
- (e) 이상의 조건에서 제조된 $BaTiO_3$ 는 구형으로 particle size는 0.2 μm 정도였다.
- (f) 본 연구에서 제조된 $BaTiO_3$ 분말을 2 ton/cm²의 압력으로 성형하여 1300°C에서 1시간 소결한 경우 흡수율과 밀도는 각각 0.04% 이하, 5.2g/cm³으로 소결은 비교적 잘 진행되었다.
- (g) 소결체의 grain size는 10 μm 정도로서 기존의 외국산 제품과 유사했다.

참 고 문 헌

1. Roberts, s : Phys. Rev, 72, 890-5, 1947.
2. T. Tanaka : Ferroelectrics, 40, 167, 1982.
3. L. E. Cross : Am. Ceram. Soc. Bull, 63(4), 586, 1984.
4. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo : Piezoelectric Properties of Lead Zirconate - Lead Titanate Solid Solution Ceramics, J. Appl. Phys, 25, 809-810, 1954.
5. E. Sawaguchi : Ferroelectric versus anti-ferroelectric in the solid solution of $PbZrO_3$, Phys. Soc. Japan, 8(5), 615-629, 1953.
6. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe : Piezoelectric Ceramics, Academic Press Inc, New York, 135-183, 1971.
7. V. A. Isupov : Properties of $Pb(Zr,Ti)O_3$ Piezoelectric ceramics and nature of their orientational dielectric polarization, Soviet Phys-Solid states, 10(4), 989-991, 1968.
8. 剛岐清, セラシワ 誘電體工學 : 日本, 學獻社, 330-339. 491-497, 1978.
9. 田中哲郎, 剛岐清, 一ノ頼昇, 壓電セラシワ材料 : 日本, 學南社, 37-38, 1973.

10. A.L. Stuijts : New Fabrication Methods for Advanced Electronic Materials, Science of Ceramics, 5, 1970.
11. W.R. Eubank et al : Some Factors Influencing the Dielectric Properties of Barium Titanates, J. Am. Ceram. Soc, 35(1), 1952.
12. G.R. Chol : Influence of Milled Powder Particles Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites, J. Am. Ceram. Soc, 54(1), 1971.
13. O.Yamaguchi and M. Yasumoto : J. Jap. Soc. of Pow and Pow metal, 1, 1972.
14. M.E.A. Hermans : The importance of Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels, Science of Ceramics, 5, 1970.
15. V.R. Parkar and M.S. Multani : High-Density PZT Material, Mat. Res. Bull, 14, 1979.
16. P.A. Haas et al : Science of ceramics, 1973.
17. D.M. Ibrahim and H.W. Hennicke : Preparation of Lead Zirconate by a Sol-Gel Method, Trans. J. Br. Ceram. Soc, 80, 1981.
18. A.N. Christensen : Mat. Res. Bull, 6, 1971.
19. Larry. L. Hench and Donald, R. Ulrich : Ultrastructure process of Ceramics, Glasses and Composite, John Wiley & Son, 152, 1984.
20. B.J.Mulder : Preparation of BaTiO₃ and other Ceramic Powders by Coprecipitation of Citrates in Alcohol, Ceram. Bull, 49(11), 1970, 1971
21. Hyun Seong Ho, Kim Jeong Hwan and Hur Yun Haeng : The Synthesis of BaTiO₃ using continuous process in a bubble column reactor, Korea J. Sanitation, 11(1), 63-70, 1996.
22. J.V. Bigger et al : Ceram. Bull, 53, 12, 853, 1974.