

Glycine-Nitrate 법에 의한 BaTiO₃ 분말합성 및 소결특성

김구대* · 박지애 · 이홍림 · 송휴섭*

연세대학교 세라믹공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정센터

Synthesis of the BaTiO₃ Powders by the Glycine-Nitrate Process and Sintering Characteristics

G.D. Kim* · J.A. Park · H.L. Lee and H.S. Song*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749

*Ceramic Processing Center, KIST, Seoul 136-791

(1998년 10월 15일 받음, 1998년 11월 18일 최종수정본 받음)

초 록 GNP (Glycine-Nitrate Process) 법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. 일반적인 GNP 법과는 달리 출발물질로 카보네이트와 알콕사이드를 도입했고, 연소반응의 산화제 및 출발물질의 용매로써 질산을 사용하였다. BaTiO₃ 분말의 응집체가 형성밀도 및 소결에 미치는 영향과 전기적 특성에 대해 연구하였다. 글리신/양이온의 비가 1.2인 경우, 자발연소 반응의 강도가 가장 격렬했고, 응집도가 낮았다. 이 조성의 분말을 성형하여 1400°C에서 소결한 경우 가장 높은 이론 상대밀도 (94.99%) 값을 나타내었다. 그리고 최적 소결체의 유전 상수값은 1919였다.

Abstract The BaTiO₃ powders were synthesized by GNP (Glycine-Nitrate process). The powders were prepared using carbonate and alkoxide as starting materials and nitric acid was used as a solvent for starting materials as well as an oxidant for combustion. The effects of aggregates in BaTiO₃ powders on green densities, sintering and dielectric characteristics were investigated. When the glycine/cation molar ratio was 1.2, the reactivity of self-combustion was most intensive and the degree of aggregates after calcination was low. On sintering at 1400°C, maximum theoretical relative density (94.99%) was obtained in case of 1.2molar ratio of glycine/cation. The dielectric constant of this sintered BaTiO₃ was 1919.

1. 서 론

높은 유전상수 (dielectric constant)를 갖는 BaTiO₃ 계는 MLCC (Multilayer ceramic capacitors)의 주된 원료이며, dopant를 첨가할 경우 쉽게 반도체가 되기 때문에 이러한 성질을 이용하여 BLC (Boundary Layer Capacitor)나 PTC (Positive Temperature Coefficient) 써미스터 (thermistor) 등을 제조하며, 압전성 (piezoelectric property)을 갖고 있기 때문에 압전체로서도 이용되고 있다. 특히, 최근 MLCC의 소형화 및 고성능화에 따라 보다 얇은 유전체 쉬트의 제조 및 적층 공정이 연구되고 있다. 유전체 쉬트의 공정결함을 최소화하기 위해서는, 기존의 분말보다 미세하고 고순도이면서 형상인자가 엄격히 제어된 BaTiO₃ 분말의 제조가 요구되고 있다.¹⁾

고상반응법을 대체하는 Sol-Gel 법, 공침법, 수열합성법 등을 통해 무응집 초미세 BaTiO₃ 분말의 제조를 위한 연구가 활발하다. 유전체 분말 합성공정에서 중요한 측면은 조성제어의 용이성, 미세화, 형상제어 그리고 분말 제조 공정에서의 첨가물 혼합의 용이성 등이라고 할 수 있다.

본 연구에서 이용한 분말 합성 방법은 액상법의 일종인 Glycine-Nitrate 공정²⁾으로, 이 방법은 1967년 Pechini³⁾

에 의해 제안된 amorphous citrate 공정의 변형이다. Glycine-Nitrate법은 금속 질산염과 글리신을 물에 용해·가열하여 과량의 물을 증발시키면 자연발화가 일어나 매우 빠르게 폭발 (combustion) 되고 중간물질의 생성없이 최종 산화물을 구성하는 재 (ash)를 만드는 공정이다. 여기서 글리신은 2가지 목적으로 첨가되는데, 첫째 금속 양이온과 복합체를 형성하여 물이 증발될 때 선택적인 침전을 막고, 용해도를 증가시킨다. 둘째 나이트레이트 이온에 의해 산화되면서 폭발 반응의 연료로써 작용한다.⁴⁾ 이 방법에 있어서 일반적으로 쓰이는 출발 물질은 금속 질산염인데, 금속 질산염은 공기중에서 수화를 일으켜 원하는 조성을 유지하기 힘든 단점이 있다. 본 연구에서는 원하는 조성을 유지하고 출발 물질을 다양화하기 위해 카보네이트와 알콕사이드를 출발물질로 이용하고, 출발물질의 용매이자 연소반응의 산화제로 질산을 도입함으로써 Glycine-Nitrate 공정을 보완하여 BaTiO₃ 분말을 합성하였다. GNP 방법에서의 장점은 고순도의 미분체 제조가 가능하고, 조성비의 조절이 쉬우며, lanthanum, scandium, niobium 등과 같은 dopant 물질을 액상에서 원자단위의 균일한 혼합이 가능하게 하며, 대량합성이 용이하다는 것이다. 그러나 응집체의 발생은 가장 큰 단점이라고 할 수 있다.²⁾ 일반적으로 응집체는 부분

적 소결이나 강한 화학 결합 등에 의해 초기입자(primary particle)들이 결합된 단단한 응집체(aggregate)와 반데르 발스 힘 등에 의해 약하게 결합된 응집체(agglomerate)로 나눌 수 있다.⁵⁾ 이러한 분체의 응집은 성형시 성형밀도를 저하시키고, 불균일한 기공이 생성되는 등 미세구조의 불균 일을 초래한다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 GNP 법으로 합성한 분말의 특성 및 분말내의 응집체가 성형밀도 및 소결밀도에 미치는 영향에 대해 연구하고, 소결체의 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

분말합성의 공정도를 그림 1에 나타내었다. GNP 법으로 합성한 글리신/양이온의 각 조성에 따른 전구체 분말을 1000°C에서 2시간동안 하소하여 단일상의 BaTiO₃ 분말을 얻을 수 있었다. 이 분말에 PVP (polyvinylpyrrolidone, Mw=55000, Aldrich chemical)를 1wt% 첨가하고, 에탄올(99.9%, Carlo Erba Reagenti)을 분산매로 하여 30분 동안 ultra-sonication시키고, 24시간 동안 교반시켜 aging한 후 centrifugal 입도분석을 행하였다. 그리고 분산시킨 이 용액을 건조시켜 성형용 분말을 얻었다. 분말을 43MPa의 압력으로 일축가압하여 1차 성형한 뒤 138MPa으로 정수압 성형(Cold Isostatic Press)하여 지름 11~12mm, 두께 2~3mm의 disc 성형체를 얻을 수 있었다. 합성 분체의 소결성을 측정하기 위하여 위의 방법으로 성형한 성형체를 백금 기판위에 놓고 600°C, 900°C에서 각각 1시간 유지시켜 분산제를 탈지시킨후, 1300°C~1400°C에서 각각 3시간동안 소결하였다. 소결체의 양면에는 은 전극 페이스트를 스크린 인쇄하여 전극을 형성하였다. 스크린 자국을 제거하기 위해 상온에서 10분간 leveling하고, 유기 용매를 휘발시키기 위하여 150°C에서 10분간 건조한 후 900°C, 2시간 동안 전극을 소결하였다.

소결체에 전극을 형성한 후 impedance analyzer (Hewlett Packard, 4194A Impadance/Gain-Phase

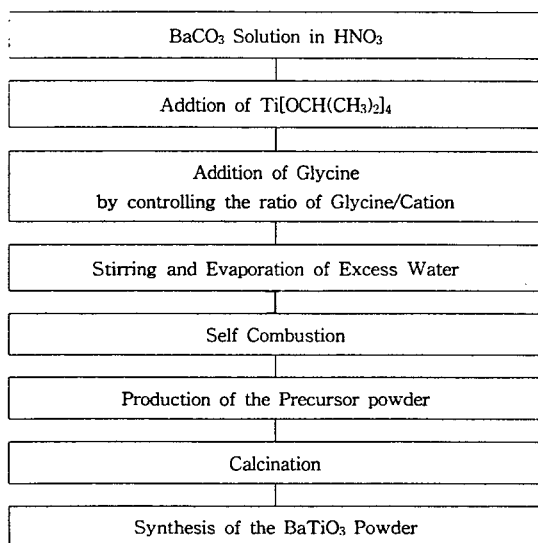


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedures.

Analyzer)를 이용하여 1kHz 주파수 영역에서 상온 정전 용량(capacitance)값과 유전손실(Dissipation factor)값을 측정하였다. 측정된 정전용량값으로부터 유전상수(dielectric constant)값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

GNP 법으로 분말의 합성조건을 확립하기 위해 글리신/양이온의 몰비를 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5으로 조절하여 글리신을 첨가함으로써 분말을 합성하였다. 분말합성은 산화제인 질산과 연료인 글리신에 의한 산화·환원 반응중에 생기는 발열에 의해 이루어지는데, 자발연소 반응은 순간적으로 일어나 정확한 온도측정은 어려웠지만, 반응불꽃과 열로써 관찰할 수 있었다. 글리신/양이온의 비가 0.5, 1인 경우는 연료의 역할을 하는 글리신의 양이 적어 반응성이 떨어졌고, 비가 2 이상이 되면 반대로 글리신이 과잉이 되어 불완전 연소가 발생하여 반응성이 떨어졌다. 반응성이 떨어질 경우 연소 반응의 속도도 상대적으로 느렸다. 자발연소의 반응성을 결정하는 중요한 요인중 하나는 연료의 역할을 하는 글리신과 산화제인 나이트레이트기의 비이다.^{7,8)} 전구체 용액의 물이 증발되면서 자발연소가 일어나게 되면, 질산의 나이트레이트 이온이 연소 반응의 주 산화제로 작용하게 된다. 글리신/나이트레이트의 비에 따라 공기중의 산소도 연소 반응에 관여할 수 있다. 그러나, 글리신이 과량으로 첨가되어 산소의 요구량이 증가할수록 연소 반응의 온도나 반응의 강도는 감소하게 된다.⁹⁾ 예를 들어 금속 질화물을 출발 물질로 하여 GNP 법으로 (La, Sr)CrO₃ 분말을 합성한 경우, 글리신/나이트레이트기의 비가 0.5-0.6 일 때 자발

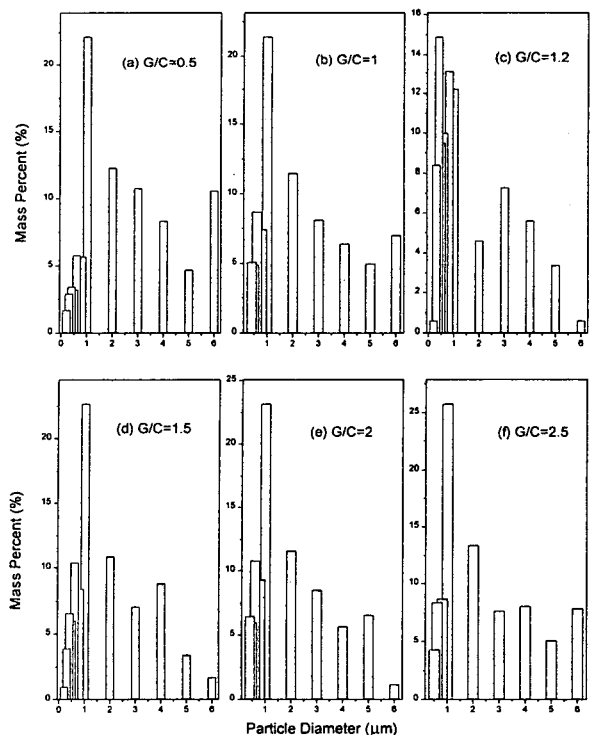


Fig. 2. Particle size distribution of the calcined powders with glycine/cation molar ratios by centrifugal particle size analyzer.

연소의 반응강도가 최대였다.^{4,9)} 본 연구에서는 글리신/나이트레이트기의 비가 0.4-0.5인 경우 자발연소 반응이 격렬하게 일어났다.

GNP 법에 의해 제조된 분말은 응집체의 존재가 많다. 따라서, 분말의 응집도 (degree of aggregates)⁶⁾를 centrifugal 입도분석 측정 결과로부터 관찰하였다. 응집도는 3 μ m보다 큰 입경을 가진 응집체의 분포를 백분율로 나타내었다. 그림 2은 글리신/양이온 각 조성의 centrifugal 입도 분석 결과이고, 그림 3은 글리신/양이온의 조성에 따른 분말의 응집도를 보여준다. 그림으로부터 3 μ m 이상의 응집체

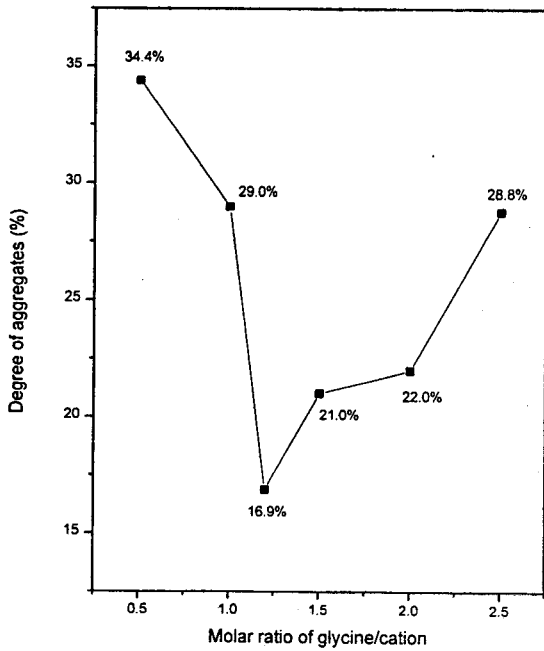


Fig. 3. Degree of aggregates with glycine/cation molar ratios.

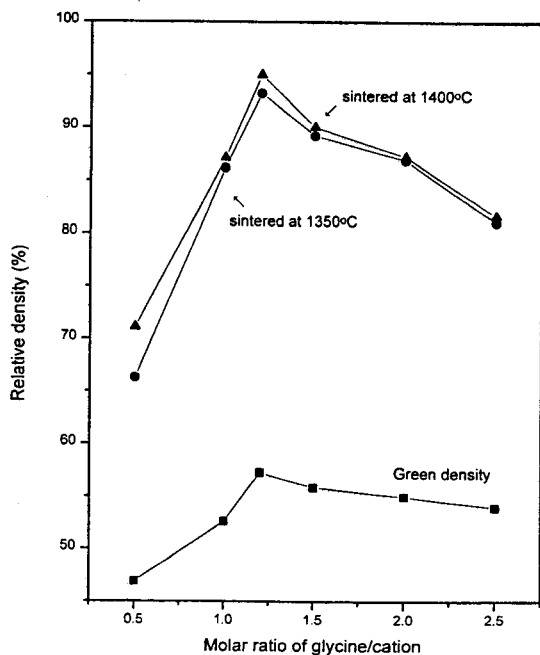


Fig. 4. The relative densities of green and sintered body with glycine/cation molar ratios.

가 적게는 약 17%에서 많게는 약 35%에 이르는 것을 알 수 있었다. 이러한 응집체는 자발연소의 반응성에 따라 증감하였다. 즉, 자발연소의 반응성이 큰 경우 자발연소의 반응성이 작은 경우보다 N₂, CO₂, H₂O 와 같은 기체의 발생이 커서 상대적으로 단순한 응집체가 많았다.

그림 4에 글리신/양이온의 비에 따라 합성된 분말의 성형밀도와 1350°C, 1400°C에서 각각 3시간 동안 소결한 시편의 소결밀도를 나타내었다. GNP 법으로 합성된 분말에서 글리신/양이온의 비가 0.5인 경우 성형밀도가 이론밀도에 대하여 약 47% 정도로 가장 낮았으며, 1.2인 경우 약 57%로 가장 높게 나타났다. 이는 앞서의 입도분포 및 응집도의 결과와 일치하는 경향을 보인다. 일반적으로 분말을 균일하게 충전하기 위해서는 입도분포가 좁고, 응집체가 없어야 한다. 넓은 입도분포는 균일한 충전에 나쁜 영향을 끼친다. 물론, 큰 입자들이 밀집하여 생긴 공극부분을 미세한 입자들이 균일하게 채우면 성형밀도를 향상시킬수도 있으나 이는 매우 이상적인 경우이다.¹⁰⁾ 또한 미세한 입자의 단단한 응집체가 성형체에 포함되어 있다면, 성형체의 밀도가 국부적으로 다른 상태로 남게 되므로 소결중에 불균일 치밀화가 일어나 성형체는 완전 치밀화되기 어렵다.¹¹⁾ 일반적으로 높은 성형밀도는 높은 소결밀도로 이어지는 경향이 있다. 성형밀도가 낮은 시편은 크거나 작은 기공을 많이 포함하기 때문이다.^{12,13)} 본 실험의 결과에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 즉, 글리신/양이온의 비가 0.5 인 경우 성형밀도가 가장 낮았는데, 소결후에도 가장 낮은 소결밀도를 가졌다.

입자들이 소결되는 과정은 보통 초기 (initial stage), 중기 (intermediate stage), 말기 (final stage)로 나누어진다. 즉, 처음에 입자들이 서로 붙어서 목이 형성되는 단계, 기공이 고립되기 전까지 상대밀도가 약 93% 가량에 이르는 단계 그리고 고립기공 단계에서 완전 치밀화될 때까지로 분류할 수 있다.^{11,14)} 그림 4의 소결밀도 결과로부터 말기단계까지 소결이 일어난 시편은 글리신/양이온의 비가 1.2인 경우뿐이었다. 글리신/양이온의 비가 1.2인 경우에서의 높은 소결밀도는 결국 자발연소의 반응성과도 관련이 있는 것을 알 수 있었다. 즉, 분말의 응집이 적어 성형밀도를 높였으며, 높은 성형밀도는 높은 소결밀도로 나타난 것이다.

1400°C에서 3시간 동안 소결하여 1300°C에서 1시간 동안 열에칭한 시편의 미세구조 사진을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(c)에서 글리신/양이온의 비가 1.2인 조성의 소결체 미세구조는 소결조제나 입자성장 억제제를 첨가하지 않았을 경우 순수한 BaTiO₃ 소결체의 구조이다.¹⁵⁾ 즉, 10 μ m 이하의 입자들과 100 μ m 이상에 이르는 입자들로 이루어져 있고, 소결이 많이 진행되어 기공들이 소결의 후기단계인 고립기공 상태에 있음을 볼 수 있다.

소결밀도 측정 결과 가장 낮은 소결밀도를 보였던 조성은 글리신/양이온의 비가 0.5 인 경우로 그림 5(a)에 해당되며, 전형적인 소결 중기 단계의 미세구조 사진이다.¹⁴⁾ 입자의 크기는 30 μ m 정도이며, 기공의 구조가 연속적인 부분과 그렇지 않은 부분이 혼재되어 있다.

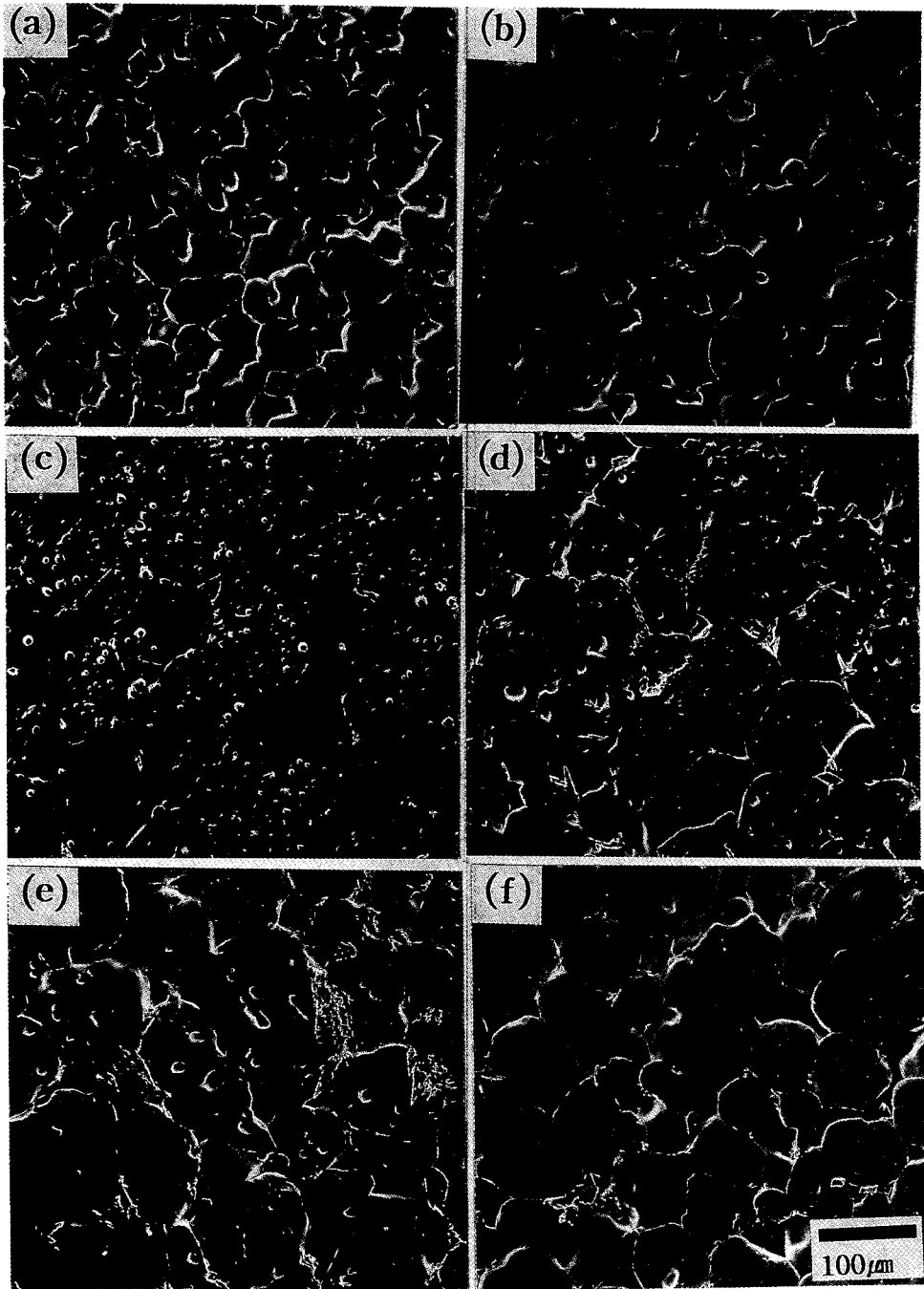


Fig. 5. SEM micrographs of BaTiO₃ sintered at 1400°C for 3h with glycine/cation molar ratios. (a) G/C=0.5, (b) G/C=1, (c) G/C=1.2, (d) G/C=1.5, (e) G/C=2, (f) G/C=2.5

글리신/양이온의 비가 각각 1, 2.5인 경우 소결체의 미세구조는 그림에서 나타나 있듯이 불균질한 조직, 즉 치밀한 부분과 국부적으로 커다란 기공을 갖는 부분이 혼재되어 있다(그림 5(b)와 (f)). 이러한 현상의 소결체 미세구조는 단단한 응집체가 존재하거나 형상이 불규칙한 분체로부터 소성한 경우, 혹은 미세한 분체를 낮은 밀도로 가압한 성형체로부터 소성한 경우에 나타나는 특징이다. 성형밀도의 영향보다는 약 30%에 이르는 단단한 응집체의 존재 때문에 이러한 결과가 나타났다고 생각된다. 즉, 치밀화 초기에 응집체가 먼저 수축되고 치밀화되기 때문에 치밀화 속도가 달

라지고 이로 인해 큰 기공이 생기게 되는 것이다.

글리신/양이온의 비가 1.5, 2인 분말 소결체의 경우, 입계의 기공뿐만 아니라 각 입자의 내부에도 기공이 존재하는 것을 볼 수 있다(그림 5(d), (e)). 이는 소결동안 입계 이동 속도가 기공의 이동 속도보다 크기 때문이며, 이는 입자 내의 남은 기공들의 성장을 유발한다. 이와같이 소결중 기공과 입계가 분리되면 기공은 입자내에 포획되고 입자 내부의 기공은 일반 소결에 의하여는 제거되지 않는다. 따라서 기공-입계의 분리는 소결에서의 치밀화의 한계를 의미하며, 또한 비정상 입자성장이 일어날 수 있는 조건을 제공한

Table 1. Dissipation Factors of the Sintered Specimen

Glycin/Cation Molar Ratios	Dissipation Factors	
	1350℃	1400℃
0.5	0.760	0.635
1	0.976	0.908
1.2	0.102	0.084
1.5	0.526	0.449
2	0.488	0.503
2.5	0.735	1.160

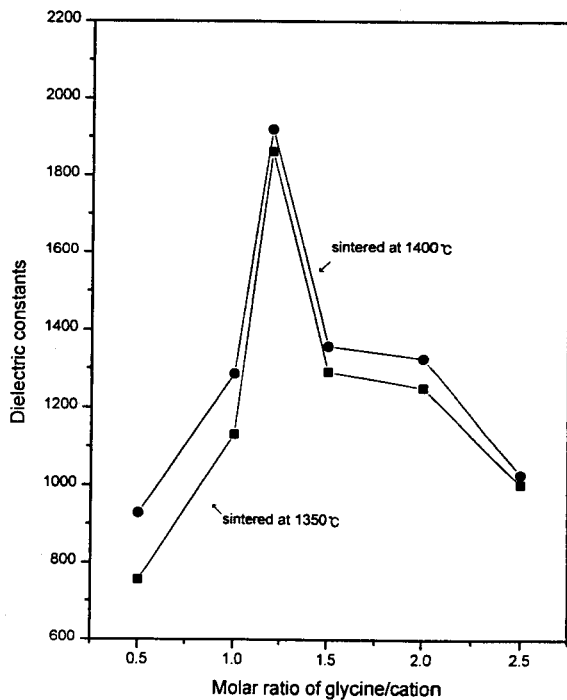


Fig. 6. Dielectric constant of BaTiO₃ sintered at 1350°C and 1400°C for 3h with glycine/cation molar ratios.

다고 볼 수 있다.¹¹⁾

1350°C, 1400°C에서 각각 3시간동안 소결한 BaTiO₃ 소결체의 양면에 전극을 형성하여 1kHz 주파수 영역에서 상온 정전용량을 측정하고, 유전상수값을 계산하여 그림 6에 나타내었다. 그리고 단위체적당 유전체에서 초당 손실되는 에너지를 나타내는 손실계수(dissipation factor=loss tangent)를 표 1에 나타내었다. 상업적으로 capacitor로 실용 가능한 grade의 유전상수는 1500정도이며, 손실계수는 0.026 정도로 알려져 있다.¹⁶⁾ 손실계수는 기공율과 관계가 있다. 일반적으로 소결밀도가 최대인 곳에서 최소값을 갖는다.¹⁷⁾ 그림 4의 밀도 결과와 비교해보면 소결밀도가 높은 시편이 낮은 손실계수를 갖는 것을 알 수 있었다.

그림 6의 결과를 보면 글리신/양이온의 비가 1.2인 분말의 소결체의 경우, 1350°C 소결시에는 유전상수가 1861이며, 1400°C 소결시에는 유전상수가 1919였다. 1400°C에서 소결한 경우의 유전상수가 더 높았는데 이는 소결밀도 때문으로 생각된다. 왜냐하면 기공을 많이 포함할수록 유전

상수가 작아지기 때문이다.¹⁸⁾

소결후 입자의 크기와 유전상수에 관한 연구에 의하면 입자의 크기가 수μm 일때의 유전특성이 가장 높다.^{19,20)} 본 실험에서는 소결조제 및 입자성장 억제제를 첨가하지 않은 순수한 BaTiO₃의 결과이므로, 소결조제 등의 첨가를 고려해 볼만하다고 생각되어진다.

4. 결 론

전구체 용액의 분자상태 혼합물로부터 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 빠르게 변환시키면서 세라믹 분말을 얻을 수 있는 GNP 법으로 BaTiO₃ 분말을 합성하고 분말의 입자크기와 형상, 소결성 그리고 소결체의 전기적 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

글리신/양이온의 몰비를 조절하여 분말을 합성한 결과, 글리신/양이온의 비가 1.2인 조성에서 자발연소의 반응 강도가 최대였으며, 합성분말을 1000°C에서 2시간 동안 하소한 후 입도분석한 결과 분말의 응집도가 가장 낮았다. 응집도는 결국 자발연소의 반응성과 관계가 있으며, 분말의 응집도가 낮을수록 성형밀도가 높고 소결성이 우수함을 알 수 있었다. 합성분말을 1000°C에서 하소한 후 성형하여 1400°C에서 3시간 동안 열처리하였을 때 가장 높은 소결체의 이론 상대밀도값(94.99%)을 나타내었다. 그리고, 최적 소결체의 유전상수는 약 1900에 이르렀다.

참 고 문 헌

- P.P. Phule and S.H. Risbud, "Review : Low-temperature Synthesis and Processing of Electronic Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1169-1183 (1990)
- 박지애, 김구대, 이홍림, 이동아, "Glycine-Nitrate 법에 의한 BaTiO₃ 분말의 합성 및 그 특성 (Part I)," *한국요업학회지* Vol. **35**, No. 8, 857-863 (1998)
- M. P. Pechini, US Patent, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," No. 3, 330, 697 (1967)
- L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G.L. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10**(1,2), 6-12 (1990)
- F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2) 83-88 (1984)
- F.W. Dynys and J.W. Halloran, "Influence of Aggregates on Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(9) 596-601 (1984)
- 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr) MnO₃ 분말의 제조," *한국요업학회지* **34**(10), 1003-1008 (1997)
- 김진재, 정충환, 김경호, 김영석, 국일현, "Self-Sustain-

- ing Combustion Process를 이용한 NiO/YSZ 초미세 복합분말 제조,” 한국요업학회지 **33**(4), 411-417 (1996)
9. L.R. Pederson et al., US Patent, “Method of Making Metal Oxide Ceramic Powders by Using a Combustible Amino Acid Compound,” No. 5, 114, 702 (1992)
 10. S. Mizuta, M. Parish and H.K. Bowen, “Dispersion of BaTiO₃ Powders (Part II),” Ceramic Int., Vol. **10**, No. 3, 83-86 (1984)
 11. 강석중, “소결 : 치밀화, 입자성장과 미세조직,” 과학문화사, pp. 39-59 (1997)
 12. J. Zheng and J.S. Reed, “Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-State Sintering,” J. Am. Ceram. Soc., **72**(5) 810-817 (1989)
 13. Z.C. Chen and T.A. Ring, “Sintering of BaTiO₃,” pp. 275-284 in Dielectric Ceramics, Ceram. Trans., Vol. **32**, Edited by K.M. Nair et al., Am. Ceram. Soc. (1993)
 14. R.L. Coble, “Sintering Crystalline Solids I. Intermediate and Final State Diffusion Models,” J. Appl. Phys., **32**(5) 787-791 (1961)
 15. E.P. Hyatt, S.A. Long and R.E. Rose, “Sintering High Purity BaTiO₃,” J. Am. Ceram. Soc. Bull., **46**(8) 732-736 (1967)
 16. C.H. Lin and T.S. Yan, “Titanate Ceramics from Wet-Chemically Prepared Powders,” Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. **346**, 231-237 (1994)
 17. H. Mostaghaci and R.J. Brook, “Production of Dense and Fine Grain Size BaTiO₃ by Fast Firing,” Trans. J. Br. Ceram. Soc., Vol. **82**, 167-170 (1983)
 18. W.R. Eubank, F.T. Rogers, L.E. Schilberg and S. Skolnik, “Some Factors Influencing the Dielectric Properties of Barium Titanates,” J. Am. Ceram. Soc., **35**(1) 16-22 (1952)
 19. K. Kinoshita and A. Yamaji, “Grain-size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramic,” J. Appl. Phys., **47**(1) 371-373 (1976)
 20. G. Arlt, D. Hennings and G. With, “Dielectric Properties Fine-grained Barium Titanate Ceramics,” J. Appl. Phys., **58**(4) 1619-1625 (1985)