

나노 BaTiO₃ 수계슬러리에서 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 Ba²⁺이온 용출의 영향

김상우 · 신용욱* · 이해원 · 윤기현*

한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터, 연세대학교 세라믹공학과*
(2000년 3월 20일 접수)

The Effect of Ba²⁺ ion Dissolution on Microstructural Changes and Electrical Properties in BaTiO₃ Aqueous Slurry System

Sang Woo Kim, Yong-Wook Shin,* Hae-Won Lee and Ki Hyun Yoon*

Ceramic Processing Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received March 20, 2000)

초 록

나노 BaTiO₃ 수계 슬러리 시스템에서 pH 및 PAA(Polyacrylic acid) 변화에 따른 Ba²⁺ 이온의 용출이 성형체 및 소결체의 미세구조와 유전특성에 미치는 영향을 고찰하였다. Ba²⁺ 이온의 용출은 pH 10.8의 강염기성 및 0.15 wt% PAA 첨가에 의해 최소로 억제할 수가 있었다. Ba²⁺ 이온의 용출량이 가장 작은 pH 10.8의 0.15 wt% PAA 첨가한 성형체는 평균기공크기가 40 nm로 가장 작고, 밀도 역시 큰 증가를 보였다. 1250°C에서 2시간 소결한 후 미세구조를 관찰한 결과 Ba²⁺ 이온의 용출량이 가장 큰 조건에서는 이상입성장이 일어나 소결밀도가 낮고 유전율이 낮았다 용출이 가장 적은 조건에서는 소결밀도가 높고 유전율이 높아 높은 유전율을 가진 소결체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

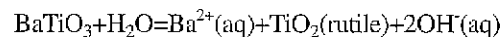
The effect of Ba²⁺ ion dissolution with different pH and amount of PAA on microstructural changes of green and sintered bodies and its electrical properties was studied in aqueous nano-size BaTiO₃ slurry system. The dissolution of Ba²⁺ was least at strong base, pH 10.8 and by addition of amount of 0.15 wt% PAA. The green body with the lowest of dissolution of Ba²⁺ at pH 10.8 and 0.15 wt% PAA had minimum values of average pore size, 40 nm and shown high increase of sintered density. The compact sintered at 1250°C for 2 hr with highest Ba²⁺ dissolution had low density and dielectric constant due to abnormal grain growth. However, the sintered body with the lowest Ba²⁺ dissolution had high sintered density and then shown high dielectric constant.

Key Ward: Aqueous BaTiO₃, PAA, Ba²⁺ dissolution, pH, Dielectric constant

1. 서 론

BaTiO₃는 높은 상온 유전율과 우수한 고주파특성으로 인하여 MLCC, 이동통신용 filter, 센서 등 초소형 고용량의 전자부품에 유용하게 사용되는 핵심재료이다.¹⁾ 주로 다층 칩형 부품형태로 사용되는 BaTiO₃는 슬러리 혼합, 초박 테이프 제조, 적층 후 열처리하는 공정에 의해 제조되고 있으며, 최종 제품의 특성은 공정 초기의 슬러리 특성에 크게 좌우된다.^{2,3)} 지금까지 BaTiO₃의 수계 성형을 위한 슬러리 특성 연구가 폭넓게 진행되고 있지만, 비수계에 비해 상대적으로 어려운 안정성의 확보와 Ba²⁺의 용출현상이 상용화의 해결과제가 되고 있다.

BaTiO₃ 분말은 수열반응조건에서 물과 반응하여 아래와 같이 Ba²⁺로 해리되면서 용출이 일어난다.



Ba의 용출은 수열반응조건 뿐만 아니라 상압, 상온 조건 하에서도 산 혹은 염기를 첨가하면 쉽게 일어나며, 그 용출량은 pH에 따라 달라진다. Chen 등은 수계 BaTiO₃ 시스템에서 acoustophoretic titration에 의해 낮은 pH부터 연속적으로 제타전위를 측정된 결과 등전점이 관찰되지 않고 높은 pH 영역에서 제타전위가 양전하로 역전하는 현상이 나타남을 보고하고 있다.⁴⁾ 이러한 표면 전하의 역전현상을 낮은 pH 영역에서 Ba²⁺ 이온이 용출이 되고난 후 높은 pH에서 Ba²⁺ 이온이 입자표면에 재흡착함에 의한 것으로 추정, 설명하고 있다. 반면 표면전하의 역전현상은 유기분자를 흡착시킨 분말에서는 발견되지 않아, Ba²⁺ 이온의 용출 거동이 pH 뿐만 아니라 흡착된 유기 분자와의 상호작용에 의해

서도 영향을 받음을 예상할 수 있다. 표면개질제 혹은 결합제로 사용되는 유기분자와 분말과의 상호작용이 Ba^{2+} 이온의 용출에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만 아직 미흡한 단계이다. 특히 비표면적이 매우 큰 나노 분말의 경우에는 용출이 쉽게 일어나기 때문에 유전특성과 같은 최종물성의 변화가 예상된다. $BaTiO_3$ 수계 슬러리에서 나타나는 Ba^{2+} 이온의 용출문제를 해결하기 위해서는 분말, pH 및 유기분자와의 상호작용에 대한 더욱 깊은 이해가 필요하며 이들 현상이 최종물성에 미치는 영향에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 나노 $BaTiO_3/H_2O/PAA$ (poly(acrylic acid)) 삼성분 수계 슬러리 시스템에서 pH 및 PAA(poly(acrylic acid)) 첨가량의 변화에 따른 Ba^{2+} 이온의 용출특성을 살펴보고, 이들 슬러리 특성이 소결체의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 슬러리 제조

10 vol%의 수계 $BaTiO_3$ (Cabot, 60 nm, USA)에 PAA (Poly(acrylic acid), Aldrich, USA)의 첨가량을 0~0.5 wt%로 변화시키며 삼성분 슬러리를 제조하고 HNO_3 와 NH_4OH 를 사용하여 pH를 조절하였다. 수계 슬러리의 pH는 pH 2.0의 강산성영역과 pH를 인위적으로 조절하지 않은 6.4~7의 중성영역, 그리고 pH 10.8의 강염기성의 세 영역으로 조절하였다. 특성평가를 위한 최종 슬러리는 pH가 조절된 슬러리를 지르코니아 볼과 섞어 12시간 동안 130 rpm으로 분쇄하여 제조하였다.

2.2. 특성평가

볼밀링이 끝난 최종 슬러리 중 일부를 채취하여 20,000 G에서 1시간동안 원심분리(RC5C, Sorvall Instruments)하였다. 원심분리가 끝난 슬러리의 여액을 분리한 뒤 ICP법으로 여액속에 용출되어 있는 Ba^{2+} 이온을 정량하였다. 또한 상기의 최종 슬러리를 주입성형하여 상온에서 24시간 건조 후 수은침투법(Mercury porosimeter, 9320, Micromeritics, USA)으로 기공분포를 측정하였다.

슬립캐스팅 성형체를 1250°C에서 2시간 소결한 뒤 단면의 미세구조를 SEM으로 관찰하였고, 소결체를 디스크형(직경 10 mm, 두께 3 mm)으로 가공하여 진동수 변화에 따른 상온 유전율(LCR meter, 4320A, HP)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ba^{2+} 이온의 용출거동

Fig. 1은 수계 $BaTiO_3$ 슬러리에서 pH를 변화했을 때 PAA의 첨가량에 따른 Ba^{2+} 이온의 용출량을 나타낸 그림이

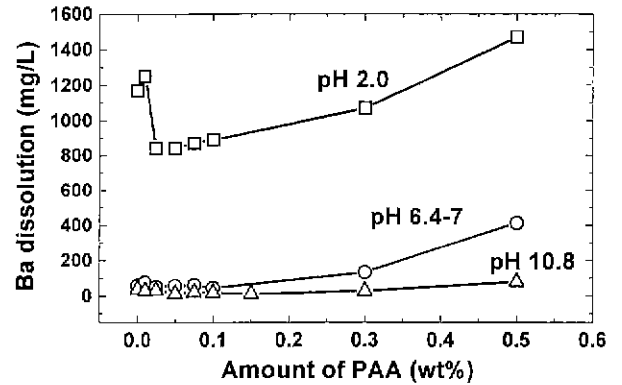


Fig. 1. The dissolution of Ba^{2+} ion with pH and amount of PAA in 10 vol% aqueous $BaTiO_3$ slurry after 12 h ball milling.

다. Ba^{2+} 이온의 용출량은 PAA를 첨가하지 않은 경우 pH가 6.4~10.8에서 200 ppm 이하로 소량이나 pH 2에서는 약 1200 mg/L로 크게 증가함을 보인다. pH 2.0의 슬러리는 0.05 wt% PAA를 첨가하였을 때 최소값을 나타내다가 PAA가 증가함에 따라 용출량이 다시 증가함을 보이며, pH 6.4~7과 pH 10.8에서 제조된 슬러리의 용출량은 각각 0.05 및 0.15 wt% PAA 첨가시 최소로 줄어들었다가 다시 증가함을 보이고 있다.

PAA를 첨가하지 않은 경우 나노 $BaTiO_3$ 분말은 강염기보다 강산성에서 Ba^{2+} 용출이 심하게 일어나기 때문에 강산 영역에서 슬러리 제조는 최종물성에도 영향을 미칠 수 있음을 예상할 수 있다. PAA를 첨가한 슬러리의 경우 모든 pH에서 PAA 첨가량이 증가함에 따라 초기에는 Ba^{2+} 이온의 용출량이 감소하나 PAA 첨가량이 더욱 증가하여 0.5 wt%까지 되면 오히려 용출량이 크게 증가함을 나타낸다. PAA가 적은 영역에서 Ba의 용출량이 감소하는 것은 흡착된 PAA에 의해 용출이 억제됨을 보여주는 것이다.

Fig. 2는 $BaTiO_3$ 분말에 흡착되지 않고 물에 남아 있는 PAA양에 따른 Ba의 용출량을 보인 그림이다. 세 pH 영역

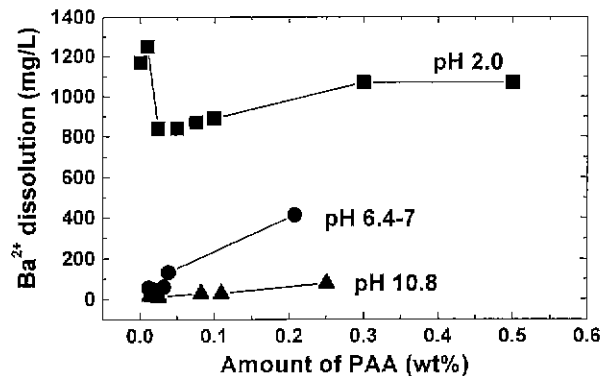


Fig. 2. The dissolution of Ba^{2+} ion with pH and amount of PAA reminded in water in 10 vol% aqueous $BaTiO_3$ slurry after 12 h ball milling.

모두 수용액 중에 용존하고 있는 PAA량이 증가할수록 Ba의 용출량이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이같이 PAA 흡착량이 증가함에도 불구하고 용출량이 오히려 크게 증가하는 것은 분말표면에 흡착되지 않고 용매에 녹아있는 PAA가 Ba의 용출을 활성화시키는 촉진제로 작용함을 알 수 있다. BaTiO₃의 테이프 성형 등 수계 성형에도 관찰되고 있는 바와 같이 용출된 Ba는 물에 녹아 있는 CO₂와 반응하거나 유기분자와 화학적 결합을 이루어 착화물을 형성하기 쉽다. 결과적으로 나노 BaTiO₃ 분말의 용출은 pH 뿐만 아니라 PAA 첨가량에 따라 달라져 슬러리 조성의 최적화가 요구된다.

3.2. 주입성형한 성형체의 기공구조

Fig. 3, 4 및 5는 pH가 각각 2.0, 6.4~7 및 10.8로 일정 조건에서 PAA 첨가량에 따른 성형체의 기공크기 및 분포의 변화를 보인 것이다. Fig. 3의 pH 2.0 슬러리에 PAA를 0~0.5 wt% 첨가함에 따라 성형체의 기공변화가 크게 없음을 볼 수 있다. 성형체 모두 평균기공크기가 80~100 nm로

상당히 응집된 구조를 보이고 있다. PAA가 증가하여도 기공크기에 큰 변화는 없으나 Ba 용출이 작은 0.05%와 0.3% 이상에서 기공크기가 80 nm로 작은 값을 나타낸다.

Fig. 4의 pH를 조절하지 않은 중성영역의 슬러리에서도 기공크기가 크게 변화하지 않으나 0.3% 이상에서 점진적으로 감소함을 보이고 있다. 강염기성 영역인 Fig. 5의 슬러리에서는 Ba 용출이 가장 작은 PAA 0.15% 및 0.5%에서 기공크기가 40 nm의 작은 응집체를 가진 분산된 구조를 가짐을 볼 수 있다.

PAA량이 증가하면 입체방해효과에 의해 분산이 일어나 슬러리에 응집구조가 파괴되어 성형체의 기공크기가 작아지게 된다. 일반적으로 구형입자의 단분산 조건에서 분말크기와 기공크기와의 관계는 다음과 같이 주어진다.

$$D_p = 0.612 (1-F) D$$

여기서 D_p는 기공크기이며 F는 기공율, 그리고 D는 사용한 분말입경이다. 본 연구에서의 사용한 구형의 평균분말크기 60 nm와 기공율 35%를 대입하면 최적의 분산상태에서 얻을 수 있는 이론적 기공크기는 약 13 nm에 이른다.

Fig. 5의 PAA 0.5%는 기연구에서 보고한 바와 같이 완전흡착조건에 해당하기 때문에 0.5%의 성형체는 부분흡착된 0.15%의 성형체 보다 기공크기가 작아야한다. 그러나 기공크기가 더 감소하지 못한 것은 Ba 이온의 용출과 재흡착에 의한 분산방해효과로 판단된다. 또한 상기의 Fig. 3 및 4의 강산성 및 중성영역의 슬러리로부터 제조된 성형체에서 PAA의 증가에 따라 기공크기가 감소하지 않는 것은 과량의 Ba 용출에 의한 영향임을 알 수 있다.

Fig. 6은 pH에 따른 PAA 첨가량 대 성형체 밀도 변화를 보여주는 그림이다. 밀도는 pH 2 및 6.4~7의 조건에서 PAA 증가에 따라 약간의 밀도 증가만을 보이나 pH 10.8에서는 0.15%에서 밀도가 크게 증가하고 그 이상에서는 약간

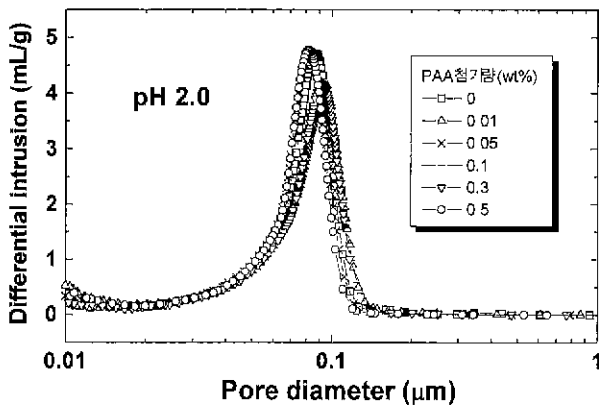


Fig. 3. The differential intrusion of Hg with pore diameter of green bodies formed by slip casting of 10 vol% aqueous BaTiO₃ slurry at pH 2.0 after 12 h ball milling.

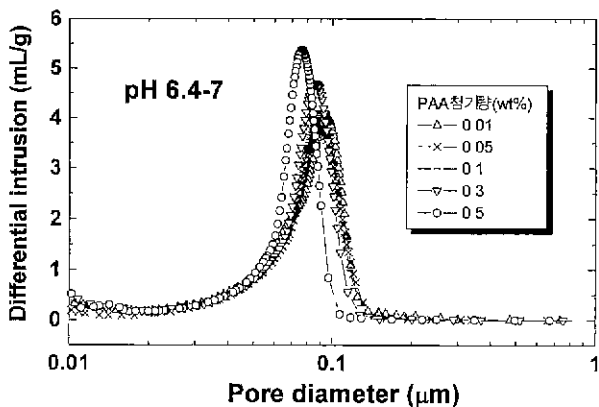


Fig. 4. The differential intrusion of Hg with pore diameter of green bodies formed by slip casting of 10 vol% aqueous BaTiO₃ slurry at natural pH after 12 h ball milling.

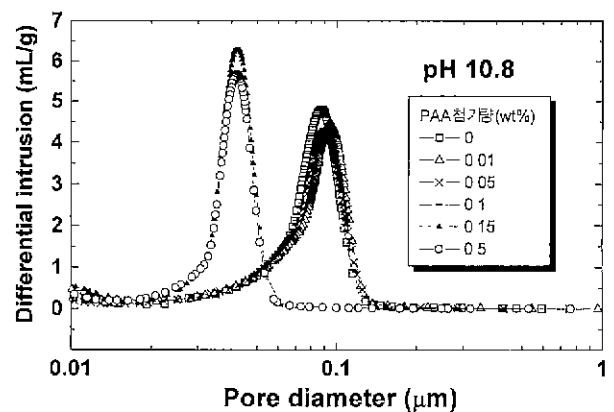


Fig. 5. The differential intrusion of Hg with pore diameter of green bodies formed by slip casting of 10 vol% aqueous BaTiO₃ slurry at pH 10.8 after 12 h ball milling.

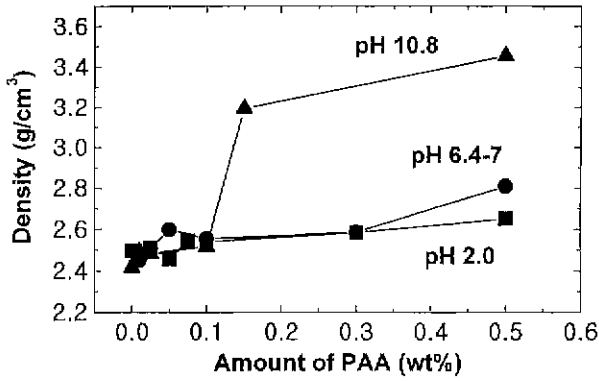


Fig. 6. Density of slip casting green body with PAA concentration and pH.

의 증가를 보이고 있다. 밀도의 변화양상은 상기의 기공크기 변화와 그 경향이 일치함을 볼 수 있다.

성형체의 밀도는 제조과정의 슬러리 분산상태를 반영하고 있다. 상기의 결과는 슬러리의 분산에 영향을 주는 요소가 PAA의 첨가외에 Ba 용출과도 관계있음을 나타낸다. Ba²⁺ 이온의 용출은 표면개질제에 의한 슬러리의 분산효과를 억제하여 성형체의 밀도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3.3. 소결체의 유전특성 및 미세구조

Fig. 7은 pH에 따른 PAA양 대 소결체의 유전특성을 보이고 있다. 진동수 50 KHz에서 유전율을 측정된 결과 Ba²⁺ 이온의 용출량이 가장 많은 pH 2에서 가장 작은 유전율을 가지며 그 다음 pH 6.4~7, 그리고 용출량이 가장 작은 pH 10.8의 PAA 0.15%에서 가장 높은 유전율을 나타내었다. 소결체의 유전특성은 소결체의 밀도 및 입도에 따라 영향을 받는다.⁵⁾ 소결체의 밀도는 성형체의 밀도에 직접적인 영향을 받기 때문에 Fig. 6의 높은 성형체 밀도를 보인 pH 10.8의 PAA 첨가량 0.15% 및 0.5%에서 높은 유전율을 보여 주고 있다.

유전특성은 밀도 뿐만 아니라 소결체의 입성장과도 밀접한 관계가 있다. Fig. 8은 pH 2.0의 0.5 wt% PAA (A)와

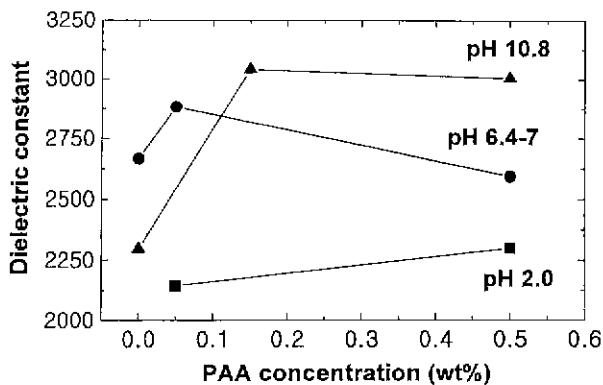
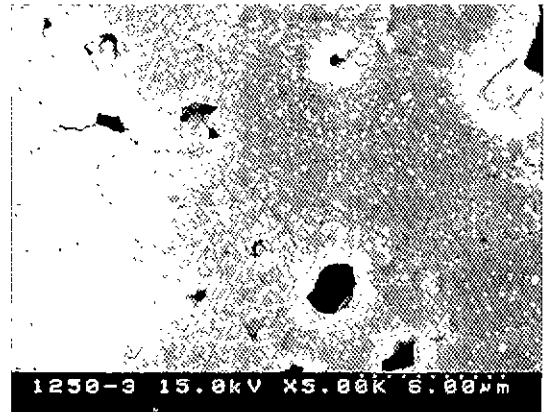
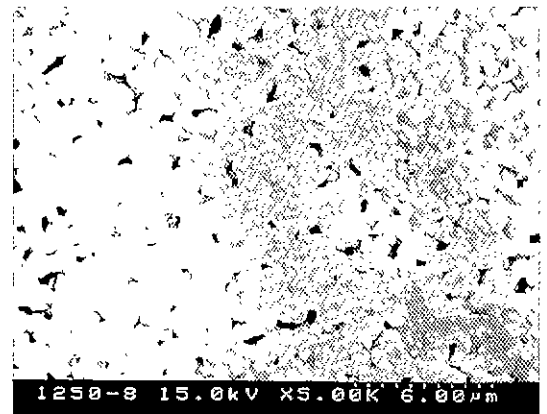


Fig. 7. Dielectric constant of sintered bodies with PAA concentration at 50 KHz.



(A)



(B)

Fig. 8. Microstructure of body sintered at 1250°C for 2 h (A) pH 2.0, 10 vol% aqueous BaTiO₃ slurry with 0.5 wt% PAA, (B) pH 10.8, 10 vol% aqueous BaTiO₃ slurry with 0.15 wt% PAA.

pH 10.8의 0.15 wt% PAA (B) 조건의 슬러리를 주입성형한 후 1250°C에서 2시간 소결하여 전자현미경으로 경면을 관찰한 미세구조이다. Ba²⁺ 이온의 용출량이 최대인 pH 2.0의 0.5 wt% PAA의 Fig. 8(A)는 이상입자성장과 함께 매우 큰 기공이 관찰되었고, 반면 용출량이 가장 작은 (b)의 경우 1 μm 이하의 미세한 입경과 작은 기공크기를 가진 미세구조를 보이고 있다. Ba²⁺ 이온의 용출의 증가는 BaTiO₃ 분말 표면의 TiO₂를 생성시키고 Ti가 과잉의 비화학양론 조성이 되어 소결과정에서 이상입성장⁹⁾을 일러켜 미세구조가 불균일해짐을 알 수 있다.

4. 결 론

수제 나노 BaTiO₃ 슬러리에서 pH 및 PAA 변화에 따른 Ba²⁺ 이온의 용출거동을 살펴보고 Ba²⁺ 이온의 용출이 성형체 및 소결체의 미세구조와 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음의 결론을 얻었다. Ba²⁺ 이온의 용출은 강염기성인 pH 10.8에서 가장 낮게 나타났으며, 0.05~0.15

wt% PAA의 첨가에 의해 최소로 억제될 수 있었다. 과잉의 PAA첨가는 Ba²⁺ 이온의 용출을 촉진하는 것으로 나타났다. BaTiO₃ 분말표면에서 용출된 Ba²⁺ 이온은 슬러리의 안정성을 저해하였고, 소결과정에서 이상입성장과 밀도의 저하를 유도해 결과적으로 유전특성을 저하시키는 원인이 되었다.

REFERENCES

1. D. Hennings, *Int. J. High Tech. Ceram.*, **3**, 91 (1987).
2. Moreno, R., "The role of slip additives in tape-casting technology, Part I : Solvents and dispersants." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(10), 1521-1531 (1992).
3. M. C. Blanco Lopez, G. Fourlaris and F. L. Riley, "Interaction of Barium Titanate Powder with an Aqueous suspending Medium," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 2183-2192 (1998).
4. Z. C. Chen, T. A. Ring and J. Lemaitre, "Stabilization and processing of aqueous BaTiO₃ suspension with polyacrylic acid," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(12), 3202-208 (1992).
5. M. P. McNeal, S. J. Jang and R. E. Newnhan, "The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate," *J. Appl. Phys.*, **83**(6), (1998).
6. S. Miizuta, M. Parish and H. K. Bowen, "Dispersion of BaTiO₃ powders(part I)," *Ceramics International*, **10**(2), (1984).
7. A. Foissy, A. EL Attar and J. M. Lamarche, "Adsorption of Polyacrylic Acid on Titanium dioxide." *J. Colloid and Inter. Sci.*, **96**(1), (1983).
8. W. Zhu, C. A. Akbar, "Sintering and dielectric properties of hydrothermally synthesized cubic and tetragonal BaTiO₃ powders," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 214-221, (1997).
9. PR. Rios, T. Yamamoto, T. Kondo and T. Sakuma, "Abnormal Grain Growth Kinetics BaTiO₃ With an Excess TiO₂," *Acta Materialia*, **46**(5), (1998).