

티탄산바륨 분말과 박막의 제조 및 특성 연구

정미원* · 손현진 · 이지윤 · 김현정

성신여자대학교 화학과

(2003. 9. 9 접수, 2004. 1. 19 승인)

Preparation and Characterization of BaTiO₃ Powders and Thin films

Miewon Jung*, Hyunjin Son, Jiyun Lee and Hyunjung Kim

Department of Chemistry, Sungshin Women's University, Seoul, 136-742, Korea

(Received Sep. 9, 2003, Accepted Jan. 19, 2004)

요 약 : Ethylene glycol의 polymerization-complex route를 통한 졸-겔 합성법으로 안정하고 균일한 barium titanate 분말 및 박막을 제조하였다. 출발 용액으로 킬레이팅 리간드인 acetylacetone을 barium과 titanium 용액에 치환시켜 합성한 복합 산화물 졸 용액을 사용했을 때 박막을 만들 수 있었다. 졸 용액의 입자 분포도는 안정한 gaussian 분포를 보였으며, 1100 °C에서 열처리한 겔 분말의 입자 크기는 40~77 nm이었다. 열분석 및 FT-IR, ¹³C CP/MAS NMR 스펙트라와 XRD 결과로부터 (Ba-Ti)-oxycarbonate 중간상을 거쳐 BaTiO₃ 분말이 형성됨을 알 수 있었다.

Quartz에 스핀 코팅으로 제조한 박막은 치밀하고 균열 없는 미세 조직을 보였다. 1100 °C에서 열처리한 박막 표면의 입자 크기는 220 nm였으며 치밀한 입자 성장을 관찰할 수 있었다.

Abstract : The BaTiO₃ powders and thin films were prepared by an alkoxide modified sol-gel process (polymerization-complex route) using ethylene glycol. The stable starting (Ba-Ti)-mixed metal organic sol was made by addition of acetylacetone. The BaTiO₃ powders, which had a particle size of 40~77 nm, were crystallized from an amorphous to a tetragonal phase on annealing at 700 and 1100 °C for 1 h. From FT-IR, solid-state ¹³C CP/MAS NMR spectroscopy and X-ray diffractometry, the trace of the Ba-Ti-oxycarbonate phase first appeared at 400 °C.

Hydrolyzed sol was spin coated on a quartz wafer at 3500 rpm for 60 s and pyrolyzed at 1100 °C for 1 h. After heat treatment, the coated layer became dense and smooth.

Key words : BaTiO₃, FT-IR, CP/MAS ¹³C NMR, Refractive Index, Ellipsometry.

1. 서 론

BaTiO₃는 강유전성, 뛰어난 압전성 그리고 높은 유전률 등 우수한 전기, 광학적 특성 때문에 관심의

대상이 되고 있다. 이러한 성질은 입자의 크기나 내포된 불순물에 크게 영향을 받는데 고전적인 세라믹 기법으로 합성한 분말의 경우 순도가 낮고 많은 중간체가 형성되므로 제조하기 힘든 점이 있다.¹⁻³ 이를 개선하기 위하여 여러 가지 화학적 방법을 이용한 입자의 크기가 작은 분말을 합성하였으며, 특히 졸-겔법을 이용한 “polymerization complex” (PC)

★ Corresponding author

Tel : +82+(0)2-920-7191 Fax : +82+(0)2-920-7191

E-mail : mwjung@cc.sungshin.ac.kr

방법으로 입자 크기와 유전상수를 조절한 분말을 합성하였다.⁴

Pechini 과정으로 알려진 PC 방법은 수지에서 물에 민감한 titanium-citric acid 착물을 이용하기 때문에 수용액에서 titanium이 쉽게 침전되는 문제점이 있었다.⁵ 그러나 Arima 등은 변형된 Pechini 과정을 기초로 한 PC 방법을 이용해 barium carbonate와 titanium(IV) isopropoxide를 출발 물질로 chelation과 polymerization 과정을 거쳐 분말을 합성하였다.⁶ Kakihana 등은 Pechini 방법에서 사용한 같은 전구체에 킬레이팅 리간드를 첨가시켜 합성하였고, 유기 리간드의 chelation에 의한 새로운 반응 메커니즘을 제시하였다.⁷ 그러나 Kriven 그룹은 chelation 효과 때문이 아니라 복합 산화물 중의 양이온들이 용액 내에 고르게 분산되어 얽혀진 3차원 망상구조(steric entrapment)를 형성하기 때문에 안정하고 균일한 복합 산화물 분말의 제조가 가능하다고 보고하였다.⁸ 또한, Duran 등은 BaTiO₃ 형성에 있어서 초기 출발 물질의 구조가 중요하며 (Ba-Ti) 금속-유기 혼합계 출발 물질을 사용하게 되면 oxycarbonate 중간체를 거친다고 제안하였다.⁹

금속 알콕사이드를 원료로 사용하여 졸-겔 과정을 통해 박막을 제조할 경우 졸이 겔화 되는 과정에서 파괴 및 균열 형성, 표면 조도의 약화, 잔류 응력, 박막의 불균일성 그리고 박막과 기판 계면에서의 반응이 일어나는 문제점이 있다. 이와 같은 현상은 용매와 유기 첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면장력, 선구물질 (precursor)의 농도 등을 조절하여 극복할 수 있다.¹⁰ Sayer 등은 티타늄, 지르코늄, 니오비움 알콕사이드에 아세틸아세톤, 2-메톡시에탄올을 반응시켜 이들 유기 첨가제를 사용했을 때 나타나게 되는 구조적 변화와 박막에 미치는 영향 등을 살펴보았다.¹¹ 이들 유기 첨가제들은 가수분해를 지연시킴으로써 다성분 혼합계로 된 복합 박막의 균질성에 영향을 주게 된다고 보고하였다.¹² Jung 등은 Titanium(IV) isopropoxide에 킬레이팅 리간드를 치환시켜 변형된 알콕사이드를 합성한 뒤 졸-겔 법으로 굴절률이 증가된 투과성 티타늄 산화물 박막을 제조하고 유기 첨가제의 영향에 대해 고찰하였다.¹³ 따라서 PC 방법으로 안정한 BaTiO₃ 분말과 박막을 합성하고 중합 과정에서 사용한 초기 출발 물질과 반응 조건을 살펴본 뒤 이들 형성과정에 대한 중간 구조를 파악하는 것은 흥미로운 일이다.

본 연구에서는 barium nitrite hydrate에 acetylacetonate를 첨가한 barium 용액을 합성해 출발 용액으로 하였다. 이들 용액에 titanium(IV) (di-isopropoxide) bis (acetoacetate)를 가하여 안정한 (Ba-Ti) 금속-유기 복합 산화물 졸 용액을 얻었다. 이들 졸 용액의 입자 크기 및 분포

도를 알아본 뒤, 분말의 구조 변화를 열분석기로 살펴보았다. 반응과정에서 중간상의 변화를 알아보기 위하여 XRD, FT-IR, CP/MAS ¹³C NMR spectroscopy를 이용하였다. 또한 합성된 졸 용액으로 스핀 코팅 법에 의해 제조한 박막을 FE-SEM과 XRD로 미립자의 크기 및 분포도와 결정화 상태를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 원료 및 조성

Titanium(IV) (di-isopropoxide) bis (acetylacetonate) (75% in isopropanol)는 Strem Chemicals Inc.에서, barium nitrite hydrate (90%)는 Aldrich. Chem. Co.에서 구입하여 사용하였다. 용매로는 ethylene glycol (99.8%)을, 산 촉매로는 propionic acid (99%)를 Acros Organics에서 구입하여 정제 없이 사용하였다.

2.2 실험 측정 기기

졸 용액의 평균 입자 크기 및 분포를 알아보기 위해 particle size analyzer (NICOMP 380 ZLS, USA)를 사용하였다. 분말의 조성 변화에 의한 상의 형성과 분해 과정에 따른 분말의 중량 및 열량 변화를 측정하기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer SDT 2960)을 이용하였다. 시료의 양은 약 8.3029 mg, 승온율은 10 °C/min로 alumina pan을 사용하여 상온으로부터 1100 °C까지의 온도 구간에서 측정하였다.

분말의 성분 분석 및 결정 구조를 확인하기 위하여 XRD (X-ray Diffractometer, Philips X'PERT-MPD)를 사용하여 3 kW (Cu anode)로 측정하였다. 주사 범위 2θ = 20°~80°, full scale 2000 cps 그리고 속도는 10°/min이었다. 박막의 균열정도, 코팅 두께와 입자 형태 및 크기 등의 미세 구조를 관찰하기 위해 FE-SEM (Field-Emission Scanning Electron Microscope)으로 측정하였다. 분말 시료는 S-4700 (Hitach, JAPAN)을 이용하여 15 kV에서 5,000 배와 20,000 배로 측정하였고, 박막은 JSM-6700F (Jeol, JAPAN)을 사용하여 15 kV에서 50,000 배로 측정하였다. 분자의 구조를 확인하기 위해 분말 상태에서 FT-IR (Fourier Transform Infrared, Nicolet Impact 410) 스펙트라를 얻었다. 측정 조건은 분해능 1 cm⁻¹, 범위는 4000~400 cm⁻¹, 주사 횟수는 27로 하였다. ¹³C CP/MAS NMR (Nuclear Magnetic Resonance, JNM-ECP300, Jeol) 스펙트라를 이용해 얻어진 분말에 대한 중간상의 구조와 결합 상태

를 살펴보았다. Spinning 속도를 4 kHz로 하여 proton을 이용하여 carbon을 증폭시키는 CP/MAS를 이용하였다.

2.3 실험 방법

0.01 mol의 barium nitrite hydrate를 ethylene glycol에 용해한 뒤 propionic acid를 산촉매로 하여 acetylacetone을 2 배의 비율로 첨가하여 치환된 barium 출발 용액을 합성하여 사용하였다. 반응을 진행할수록 맑고 투명했던 용액이 노란색으로부터 짙은 갈색으로 바뀌었다. 이 반응은 140 °C에서 4시간 환류시킨 뒤 실온으로 식혔다. 이들 용액에 에탄올에 희석한 0.01 mol의 titanium(IV) (di-isopropoxide)bis(acetylacetonate)를 첨가하여 교반한 뒤 140 °C에서 48시간 동안 반응한 뒤 냉각하였다.

2.3.1 BaTiO₃ 박막의 제조

박막을 제조하기 위해 26×26×0.1 mm³ 기판을 메탄올, 증류수와 아세톤 순으로 초음파 세척을 15 분 간 행한 후 건조하여 사용하였다. 박막을 제조하기 위해 propionic

acid를 사용해 혼합된 겔 용액을 10배로 묽혀 코팅 용액으로 사용하였다. pH는 2에서 3 사이 일 때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다. 겔 용액 1 mL를 주사기를 사용해 뽑아낸 후, 스핀 코터 위의 quartz 기판에 용액을 0.4 mL, 0.7 mL 그리고 1 mL 씩 각각 분사해 3000 rpm의 속도로 회전 시간을 15초로 하여 박막을 제조한 후 1100 °C에서 1시간 동안 열처리하였다.

2.3.2 BaTiO₃ 분말의 제조

분말 제조 공정은 박막의 실험방법과 동일하게 제조한 안정한 졸 상태의 용액을 겔 용액으로 합성한 후, 이들 겔 용액에 대하여 겔화되는 시간을 알아보았다. 겔화가 더 이상 진행되지 않을 때 즉, 용액이 들어 있는 초자를 45°로 기울였을 때 더 이상의 흘러내림이 없을 때 용매를 증발시키고 100 °C oven에 건조된 분말의 크기와 형상을 관찰하였다. 제조된 분말을 250, 400, 550, 700, 900 그리고 1100 °C에서 1 시간 건조시켜 미세 구조 및 특성을 알아보았다. 실험에 대한 개략적 과정은 Fig. 1에 도시하였다.

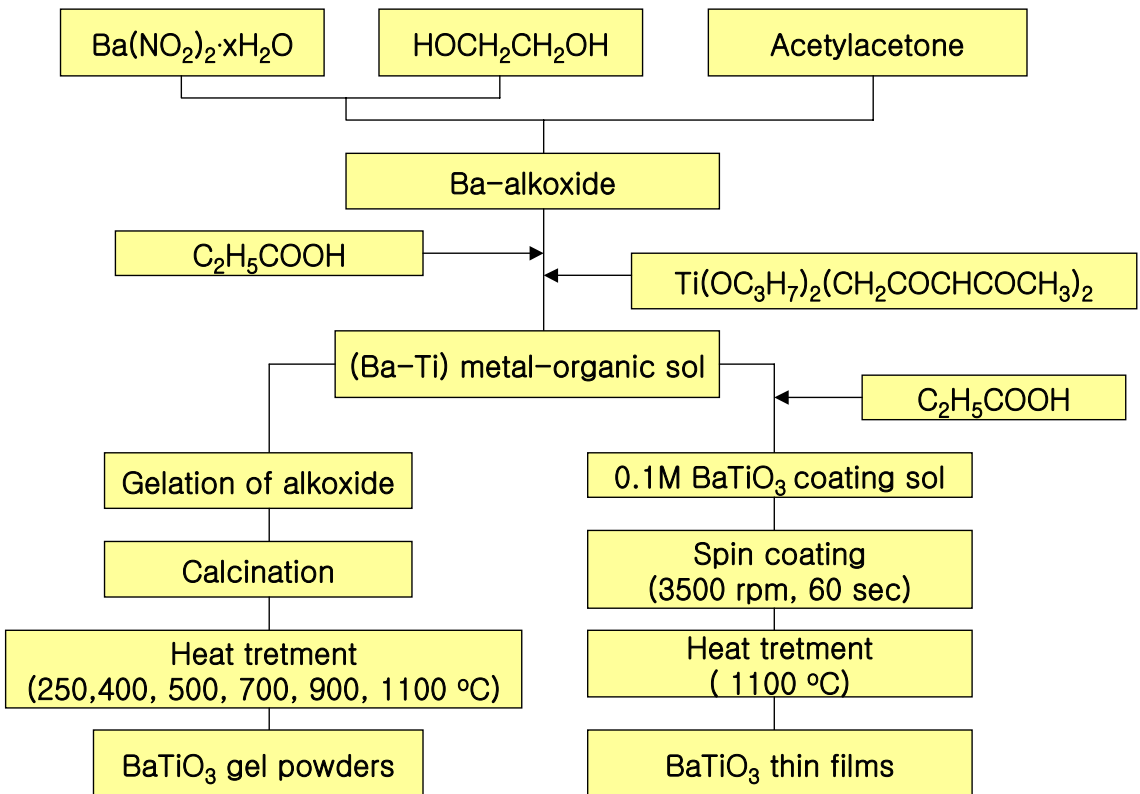


Fig. 1. Experimental procedure for the BaTiO₃ gel powders and thin films with acetylacetone.

3. 결과 및 고찰

3.1 BaTiO₃ Sol 용액의 입자 분포 및 분말의 열적 성질

졸 용액들의 입자 크기 및 분포도를 알아보기 위해 particle size analyzer로 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 입자 분포는 균일하고 안정한 gaussian 형태를 보이며 평균 입자 크기는 23.1 nm이었다.

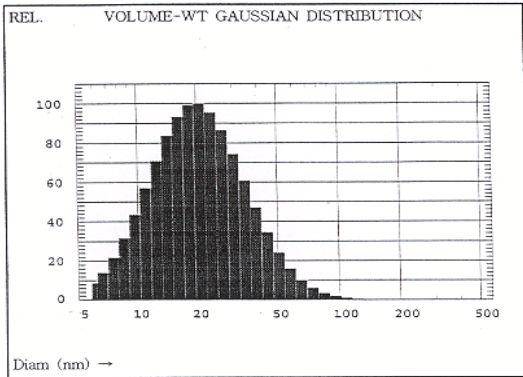


Fig. 2. Particle size distribution of BaTiO₃ sol solution as determined by the dynamic scattering method.

TGA/DTA를 이용해 분말의 열처리 온도 변화에 따른 상의 형성과 분해 과정을 알아보기 위하여 중량 및 열량 변화를 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다.

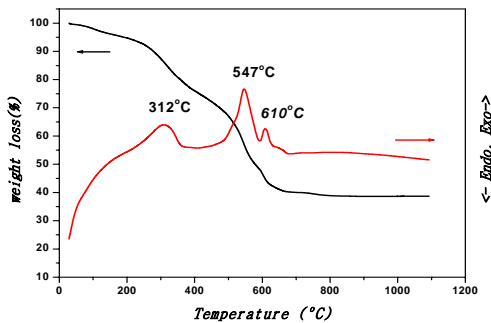


Fig. 3. TGA/DTA curves of barium titanate gel powder.

Fig. 3은 280~600 °C까지의 넓은 온도 구간에서 약

37%의 뚜렷한 중량 감소를 보이며 312 °C에서의 발열 피크는 수분과 잔존해 있던 유기 기의 분해에 의한 것이며 박막 제조 시에는 이 온도 이상에서 수행하여야 유기물의 증발에 의해 박막 표면의 균열을 방지할 수 있을 것이다. 또한, 547 °C의 피크는 잔존하고 있던 탄소의 연소에 의해 약 12% 중량 감소를 보이는데 중간 상으로 추측되는 (Ba-Ti)-oxycarbonate의 지속적인 열분해가 이 온도에서 일어나기 때문이다.⁹ 이러한 현상은 알콕사이드에 의한 산소를 가교로 고분자를 형성하여 유기물의 분해 온도가 증가하였기 때문이라 생각된다.

3.2 BaTiO₃ 분말의 구조적 성질

알콕사이드 용액을 사용하여 티탄산 바륨 분말을 제조하는 경우, 용액 속에 녹아 있는 CO₃²⁻기나 공기 중의 탄산가스와 반응하여 BaCO₃를 형성하거나 (Ba-Ti)-oxycarbonate 중간상을 형성한다고 알려져 있다.^{7,9} 반응 메카니즘에 따른 분자의 구조 변화 그리고 중간상의 존재를 알아보기 위하여 각각의 분말 시료에 대해 IR과 NMR 스펙트라를 얻어 Fig. 4와 5에 나타내었다.

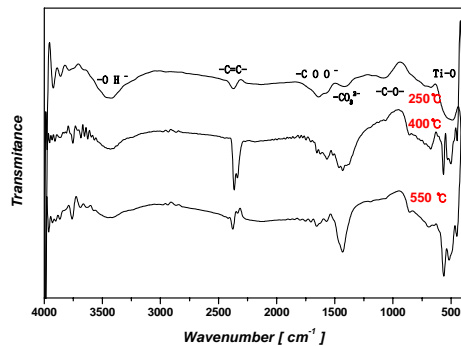


Fig. 4. FT-IR spectra of barium titanate gel powders obtained from different heat treatments.

250, 400 그리고 550 °C에서 열처리한 후 얻은 Fig. 4에서는 3436 cm⁻¹의 -OH 흡수피크는 온도가 증가함에 따라 감소하는 현상을 보이며 -COO⁻의 1629 cm⁻¹ 그리고 -C-O-의 1089 cm⁻¹ 피크들도 감소 또는 소멸된다. BaCO₃의 존재를 나타내는 1059 cm⁻¹ 피크는 관찰할 수 없었으나 다음의 NMR에서와 마찬가지로 높은 온도에서는 -C=C-의 이중 결합의 생성에 기인하는 2400 cm⁻¹의 피크가 뚜렷해진다.

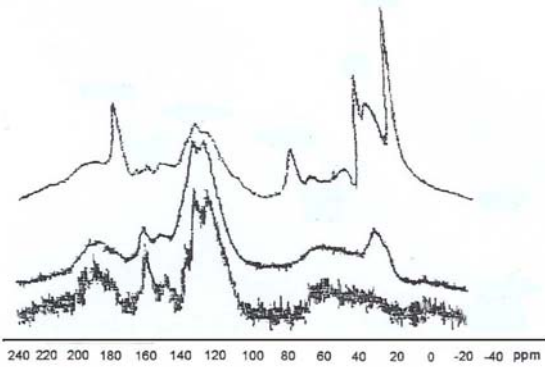


Fig. 5. CP-MAS solid state NMR spectra showing the various functional groups present as a function of temperature.

이는 온도의 증가와 함께 에스테르화 반응에 의해 물분자가 떨어져 나가면서 이중 결합이 생기는 고분자화 반응이 일어나기 때문이다. 400 °C에서 열처리한 후 나타나는 $-CO_3^{2-}$ 의 신축 진동에 의한 1430 cm^{-1} 의 피크도 온도와 함께 증가하는데 이는 중간상인 (Ba-Ti)-oxycarbonate가 더욱 성장하기 때문에 나타나는 변화이다. 그리고 496 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 553 cm^{-1} 에서의 Ti-O의 진동 피크는 높은 온도에서 열처리할수록 뚜렷하게 성장한다. 또한 하소 온도가 증가함에 따라 $-COO^-$ 도 증가하는데 이는 Ba와 Ti 이온들이 oxycarbonate 중의 산소와 가교 결합으로 치밀해지기 때문이다.⁹

^{13}C CP/MAS NMR 스펙트라를 얻어 Fig. 5에 나타내었고, 250 °C에서 열처리한 분말의 경우, 스펙트럼의 가장 저자장 영역에서 나타나는 176 ppm과 195 ppm의 강한 피크들은 $-COO^-$ 에 해당되며, 158 ppm과 147 ppm의 약한

피크들은 $-CO_3^{2-}$ 에 의한 것이다. 125 ppm은 이중결합 ($-C=C-$) 존재를 나타내는 피크이고, 65 ppm은 $-C(OH)$, 34 ppm은 $-C-H$ 에 해당하는 피크들이다.⁹ 그리고 22 ppm에서의 강한 피크는 $-CH_2$ 에 의한 피크이다. 400 °C에서 열처리한 분말의 경우에서 보면 125 ppm에서 탈수화에 기인하는 이중결합의 $-C=C-$ 피크가 눈에 띄게 성장하며, 250 °C에서도 관찰되었던 192 ppm과 158 ppm에서의 $-COO^-$ 와 $-CO_3^{2-}$ 에 해당하는 피크가 줄어들거나 여전히 존재한다. 그리고 $-C(OH)$, $-CH$ 와 $-CH_2$ 에 해당하는 65 ppm, 34 ppm과 22 ppm의 피크들은 뚜렷하게 감소되어 나타난다. 550 °C로 열처리한 분말에서도 400 °C에서 열처리한 분말과 마찬가지로 열처리 온도가 높아짐에 따라 EG 및 유기물들이 증발하기 때문에 $-CH$ 와 $-CH_2$ 및 $-C(OH)$ 에 해당하는 피크의 크기는 감소하였으나 195 ppm의 $-COO^-$ 피크와 158 ppm에서의 $-CO_3^{2-}$ 피크는

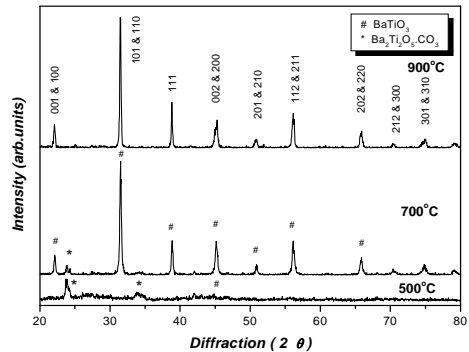


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of barium titanate gel powders after different heat treatments.

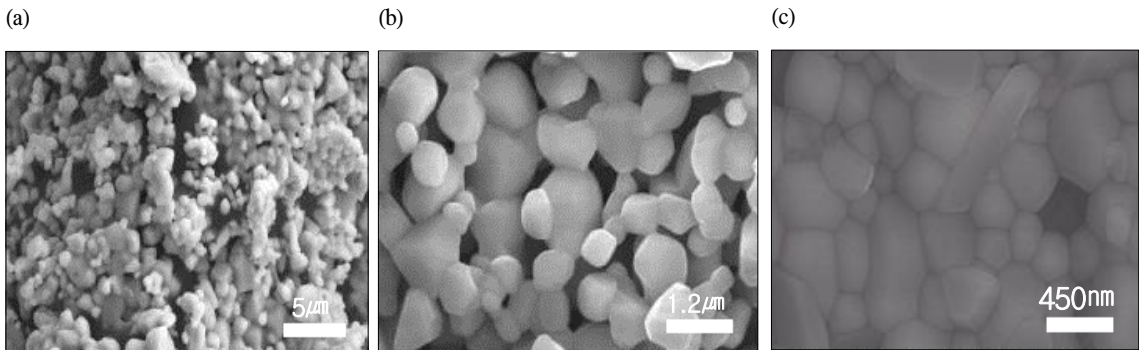


Fig. 7. FE-SEM micrographs of barium titanate gel powders and thin film grown on quartz substrates calcined at 1100 °C for 1 h with (a) powder ($\times 5,000$) (b) powder ($\times 20,000$) (c) thin film ($\times 50,000$).

여전히 존재하는데 이는 중간상인 (Ba-Ti)-oxycarbonate 중의 COO^- 와 CO_3^{2-} 가 여전히 높은 온도에서도 존재함을 의미한다.⁹ 중간상으로 BaCO_3 가 형성하면 나타나는 $-\text{CO}_3^{2-}$ 에 해당하는 210 ppm의 약한 피크와 168.8 ppm의 강한 피크들은 관찰할 수 없었다. 그리고 400 °C 이후 뚜렷하게 성장하는 125 ppm의 $-\text{C}=\text{C}-$ 의 피크로부터 온도의 증가와 함께 고분자화가 진행 중임을 알 수 있으며 또한 여전히 잔존하는 다른 유기 피크들로부터 (Ba-Ti)-oxycarbonate의 존재와 중간상의 구조 변화를 짐작할 수 있는데 이는 열분석 및 IR과 XRD 결과와도 일치한다.

500 °C, 700 °C, 900 °C에서 열처리한 겔 분말의 상 분석을 회절각 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 에서 X선 회절 분석기를 사용해 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. BaTiO_3 가 형성되기 전인 500 °C에서는 뚜렷한 차이가 없이 중간상들이 관찰되나, 700 °C 이상의 온도에서는 모두 같은 정방정 구조를 지니며 (101), (110) 그리고 (111) 피크가 뚜렷이 성장하나 회절각 2 θ 에서 중간상을 나타내는 특성 피크가 여전히 미량 존재함을 볼 수 있다.¹¹ 그리고 700 °C에서는 (111), (002) 그리고 (200) 피크들이 비슷한 세기를 보이거나 900 °C 열처리 후 얻은 분말의 경우 (111) 피크의 두드러진 성장을 볼 수 있다.

분말 상태의 미세 구조를 살펴보기 위해 1100 °C에서 1 시간 열처리한 뒤 얻은 시료를 FE-SEM으로 측정하여 Fig. 7 (a)와 (b)에 나타내었다. Duran등이 보고한 입자 크기인 200 nm에 비해 acetylacetone을 사용해 합성한 분말의 경우가 결정 형성이 더욱 뚜렷했으며 평균 입자 크기 또한 약 77 nm로 훨씬 작았다.⁹

3.3 BaTiO₃ 박막의 제조 및 특성

박막의 제조는 barium과 titanium 두 용액을 킬레이팅 리간드인 acetylacetone으로 치환된 출발 용액을 선택해 PC 방법으로 합성한 용액을 propionic acid에 묻혀 pH 2와 3 사이를 유지했을 때 가능하였다.

졸 용액을 희석시켜 quartz에 스핀 코팅하여 1100 °C에서 1 시간 열처리한 뒤 그 구조를 X선 회절 분석기로 분석하여 Fig. 8에 나타내었다. 분말의 경우 700 °C에서 페롭스카이트 구조가 관찰되었으나 (Fig. 6), 박막의 경우는 1100 °C에서 열처리 했을 때 피크들을 관찰할 수 있었고, 다결정 형성을 나타내는 (100), (110) 그리고 (101)의 피크들을 Fig. 8에서 볼 수 있다. Fig. 7(c)는 quartz에 코팅하여 시편을 1100 °C에서 열처리하여 50,000배로 확대한 FE-SEM 사진으로

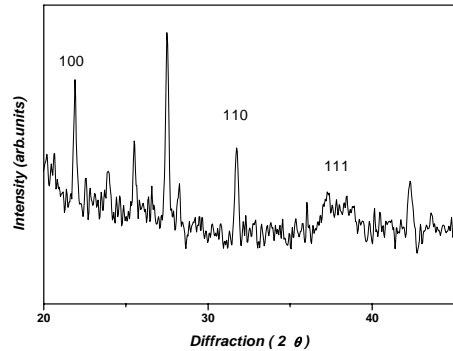


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of a barium titanate thin film after heat treatment at 1100 °C for 1 h, indicating polycrystalline formation.

grain의 경계면들이 조밀하게 보이며 평균 입자 크기는 220 nm로 관측된다.

4. 결 론

Acetylacetone을 리간드로 첨가한 용액을 출발 용액으로 사용하면 barium이나 titanium 양이온들이 분자 수준에서 산소를 가교로 결합하여 안정한 (Ba-Ti) 금속-유기 복합 산화물 졸 용액을 형성하게 된다. 특히 리간드를 사용했을 때 chelation 효과가 뚜렷하여 형성된 (Ba-Ti)-oxycarbonate 중간상이 높은 열처리 온도에서도 존재하였으며 Ti-O 결합은 더욱 치밀해지고 또한 온도의 증가에 따라 고분자화 반응에 의한 열분해 결과 이중 결합이 관찰된다. 스핀 코팅에 의해 제조된 박막은 chelating 리간드로 acetylacetone을 첨가한 졸 용액을 사용했을 때 균일하고 깨끗한 입자 표면을 지녔다.

감사의 글

“이 연구는 2002학년도 성신 여자 대학교 학술연구 조성비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.”

참고 문헌

1. S. Kumar, G. L. Messing and W. B. White, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 617-624(1993).

2. L. C. Klein, "Sol-Gel Optics: Processing and Applications", pp. 147-58, Kluwer Academic Pub., London, 1994.
3. G. C. Frye, C. J. Brinker, A. Ricco, S. J. Martin, J. Hilliard, and D. H. Doughty, *Mat. Res. Soc.*, **180**, 583-593(1990).
4. B. Lee, J. Zhang, *Thin solid Films*, **388**, 107-113 (2003).
5. M. P. Pechini, U.S. Pat. **330**, 697(1967).
6. M. Arima, M. Kakihana, Y. Nakamura, M. Yashima and M. Yashimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2847 (1996).
7. M. Kakihana, M. Arima and Y. Nakamura, *Chem. Mater.*, **11**, 438-450(1999).
8. S. J. Lee, M. D. Biegalski and W. M. Kriven, *J. Mater. Res.*, **14**, 3001-3006(1999).
9. P. Duran, F. Capel, D. Gutierrez, J. Tartaj, M. A. Banares and C. Moure, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1828-1836 (2001).
10. (a) W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **11**, 45-55 (1943).
(b) M. Henry, C. Sanchez, and J. Livage. *J. Non-Cryst. Solids*, **89**, 206-217(1987).
(c) C. Gerardin, J. Lambard, and C. Sanchez, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **5**, 101-114(1995).
11. G. Yi and M. Sayer, *Ceram. Bull.*, **70**, 1173-1179 (1991).
12. K. C. Kajinara and T. Yao, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **16**, 257-266(1999).
13. M. W. Jung, Z. Y. Lee and H. J. Son, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**, 252-258(2002).