

습식화학적 분말합성법에 의한 Ba-, Pb-계 전자세라믹스의 제조

이병우*, 오근호

한양대학교 세라믹공학과
한국해양대학교 재료공학과

Fabrication of Ba-, Pb- electronic ceramics by powder preparation of wet chemical method

Abstract

최근 정보·전자산업의 발전으로 고 신뢰성 전자재료에 대한 수요가 증대되고 있으며 이러한 첨단산업의 기반이 될 신소재 중 전자세라믹스가 차지하는 비중이 그 대부분을 차지하고 있으며 이에 대한 수요와 기대가 점점 커지고 있다. 이러한 전자세라믹스는 유전재료, 자성재료, 압전재료, 도전성 재료 등으로 나뉘게 된다. 어떠한 분류에 들어가든 그 조성은 금속의 산화물 형태가 일반적이며 미세한 분말의 성형체를 소결(sintering) 함으로써 최종제품으로 완성된다.

이러한 전자세라믹스가 최근 요구되는 고 신뢰성, 고 밀도화를 달성하기 위해선 원료 분말 제조단계 부터 제어가 필요하다. 원료분말의 균일·균질성과 그 입도는 소결특성뿐 아니라 전기적 특성에도 큰 영향을 미치기 때문이다. 세라믹스의 분말제조 방법 중 일반적으로 사용되는 방법으로는 고상 산화물을 혼합하여 하소(calcination)한 후 분쇄하는 '고상합성법'과 금속의 염 또는 alkoxide 용액을 이용하여 화학적으로 제조하는 '습식 화학적 합성법'이 있다. 고상합성법은 합성온도가 높고 기계적 분쇄와 혼합에 의존하므로 균일·균질성이 떨어지고 분말크기를 $1\mu\text{m}$ 이하로 만들기 힘들다. 반면에 습식화학적 합성법은 기계적인 분쇄와 혼합에선 얻을 수 없는 원자 혹은 분자단위의 균일한 혼합과 submicron 이하의 미세한 분말을 얻을 수 있다. 따라서 이러한 습식 화학적 합성으로 얻은 분말을 사용하면 미세한 입자의 특성으로 인해 소결온도를 낮출 수 있으며 균일한 미세구조와 균질한 조성을 갖게되어 기계적·전기적 물성증진도 가져올 수 있게 된다.

습식 화학적 분말합성법은 전술하였듯이 alkoxide의 가수분해를 이용하는 sol-gel 법과 금속의 염(salt) 용액을 이용하여, 화학적으로 화합물 침전을 얻거나 또는 공침전물(coprecipitate) 형태의 분말을 얻는, 침전법으로 나뉠 수 있다. 침전법의 근본원리는 pH 및 pCO_2 등에 따른 이온종의 용해도 차이를 이용하는 것으로써 각 이온종에 따른 solubility product(K_{SP})를 이용하여 설명된다. 본 연구에서는 침전법을 사용한 Ba-, Pb-계 전자세라믹스의 분말합성에 대한 이론적 고찰과 공정개발 및 실험을 통한 물성증진 효과에 대해 알아보았다. 본 실험상의 전자세라믹스 조성은 강유전체, 세라믹 반도체, 압전재료로 널리 사용되는 BaTiO_3 , PZT($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$)와 수직 자기기록매체로 큰 가능성이 있으며 hard ferrite로 널리 쓰이는 Ba-ferrite($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$)로써 수산화물 형태의 침전에 대한 기구(mechanism)와 물성에 대해 살펴보았다.

이러한 침전법에 의한 분말합성 과정에는 소결체의 물성에 영향을 미치는 pH 조절제나 원료에서 혼입 될 수 있는 Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 등의 제거(washing 혹은 filtering)가 필수적이다. 그러나 침전법에서 얻게 되는 분말은 매우 미세하여 colloid를 형성하게 되며, 이러한 colloid 상태의 미세한 침전입자가 filtering media에 끼이게 되어 견고하면서도 상당한 부피를 가지는 filter cake을 형성하기 때문에 filtering에 많은 시간과 다량의 filtering agent(본 실험의 경우엔 증류수)가 필요하게 된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 colloid 상태의 침전물을 얼렸다 녹이는 freezing process를 개발, 적용하여 그 원리 및 효과, 그로인한 분말형태를 관찰하여 보았다.

**습식화학적 분말합성법에 의한
Ba-, Pb-계 전자세라믹스의 제조**

이병우, 오근호*

한국해양대학교 재료공학과
한양대학교 무기재료공학과

Wet Chemical Powder Preparation Method

⇒ i) Precipitation*

- Precursor: metal salts

- Precipitates

1) chemical compound

: crystalline or amorphous with relatively low transition
(amorphous → crystalline state) temperature

2) coprecipitate (chemical mixture of atomic scale)

: amorphous with relatively high transition temp.

⇒ Sol-gel etc.

* Objective Materials :

1) BaTiO₃ : - Precipitation Calculation

- Chemical Compound Precipitation

- (Peroxide Compound Precipitate)

2) PLZT: - Coprecipitation

3) Barium Ferrite (BaFe₁₂O₁₉):

- Coprecipitation

- New Processes: 1) Filter cake drying

2) Freezing process

Precipitation Calculation

Ex) BaTiO₃

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{SP} \quad (K_{SP} : \text{solubility product in aqueous solution})$$

⇒ K_{SP} values:

$$\text{Ba(OH)}_2 = 5.0 \times 10^{-3}$$

$$\text{TiO(OH)}_2 = 1 \times 10^{-29}$$

⇒ Solubility of Ba(OH)₂ depending on pH

$$\text{Ba(OH)}_2 \Rightarrow [\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.0 \times 10^{-3}$$

If log is taken at both sides

$$\log[\text{Ba}^{2+}] + 2\log[\text{OH}^-] = -2.301, \quad \{\log[\text{OH}^-] = -14 + \text{pH}\}$$

$$\therefore \log[\text{Ba}^{2+}] = 25.699 - 2\text{pH}$$

In this way,

$$\log[\text{TiO}^{2+}] = -1 - 2\text{pH}$$

* log C (C: concentration, mol/l)

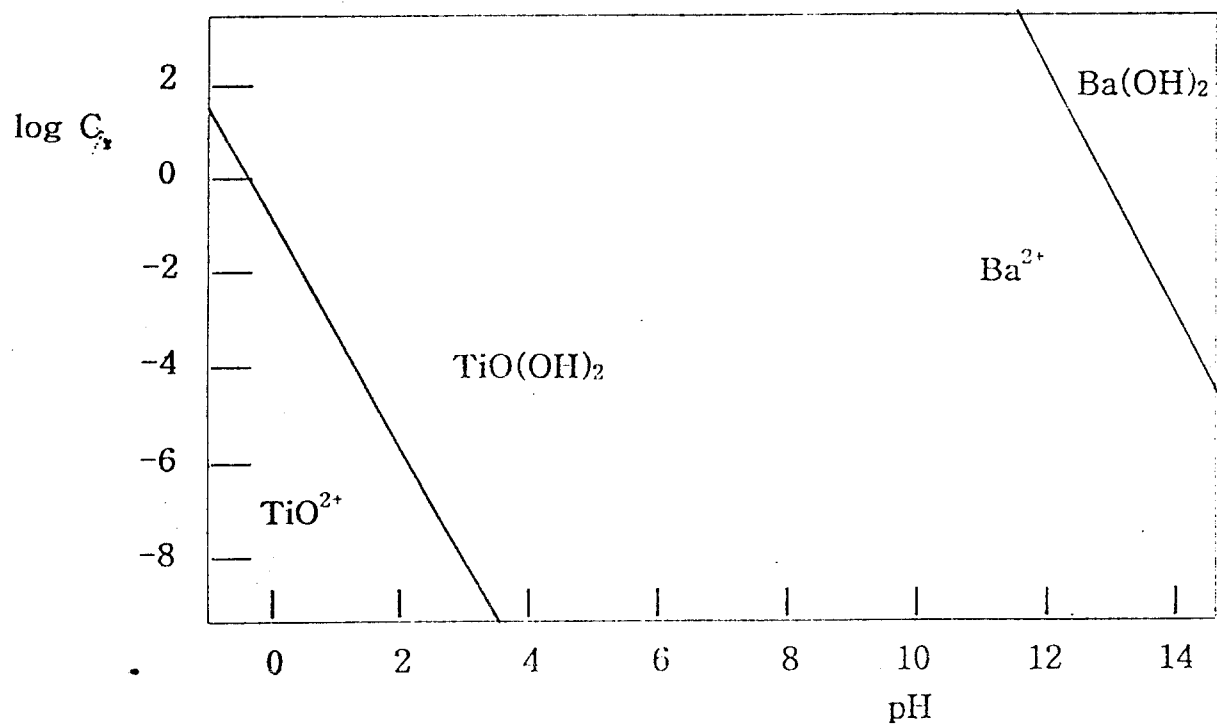
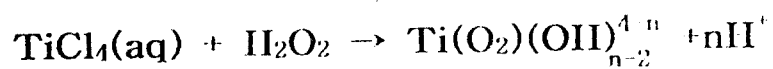


Fig. Log C versus pH of each ion in aqueous solution.

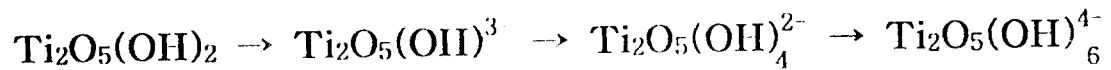
Chemical Compound Precipitation of BaTiO₃

----- by aid of H₂O₂

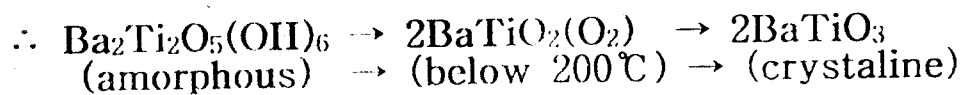
: TiCl₄ (aq.) + H₂O₂ ⇒



- Over pH 8 ⇒



- Possible compound formation reaction ⇒



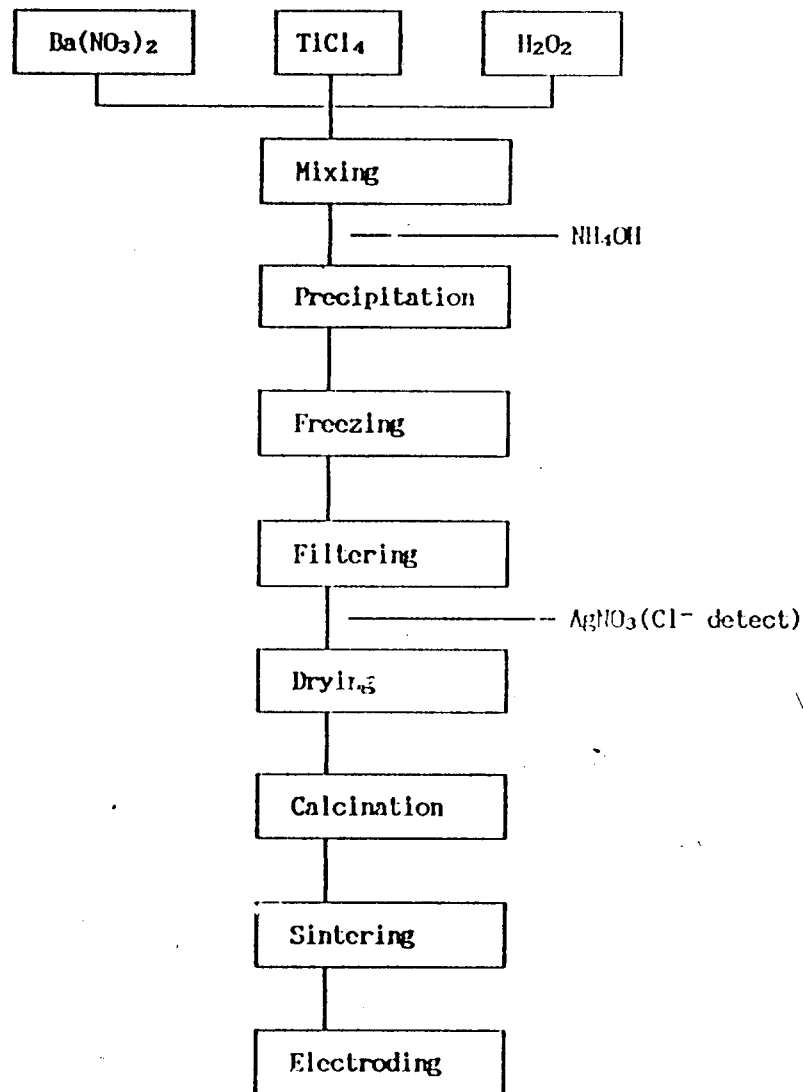


Fig. Flow chart of experimental procedure

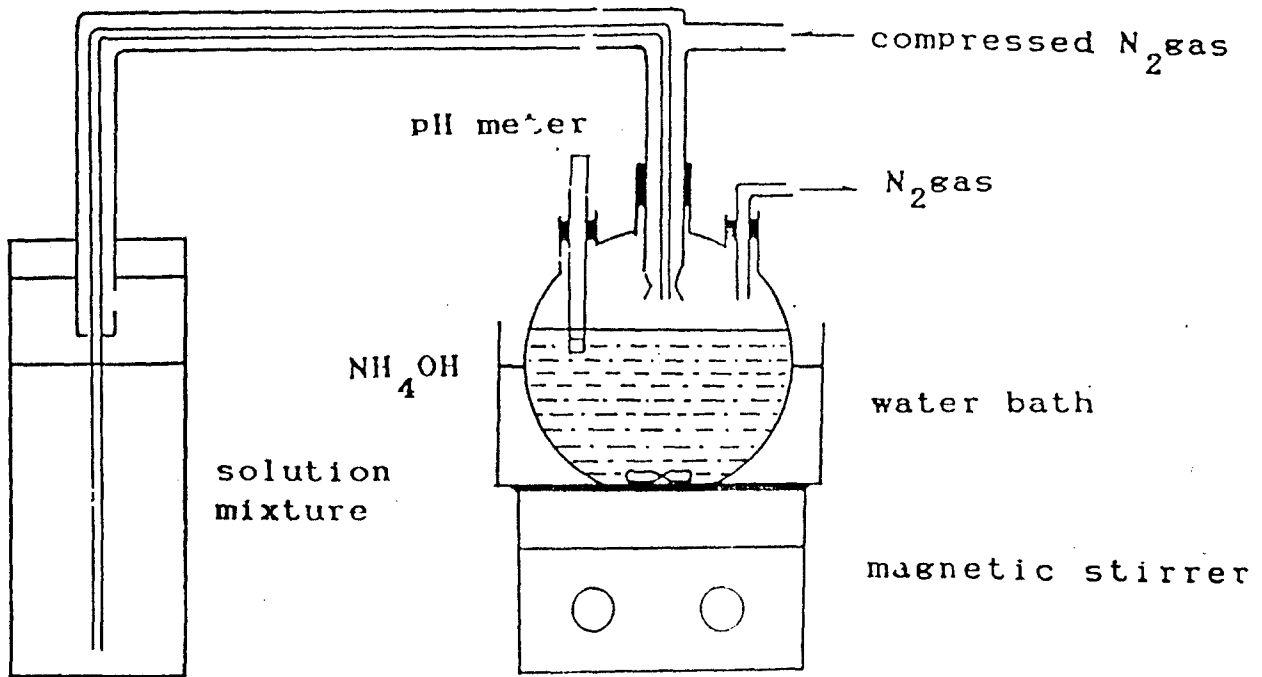


Fig. Apparatus of spraying precipitation method

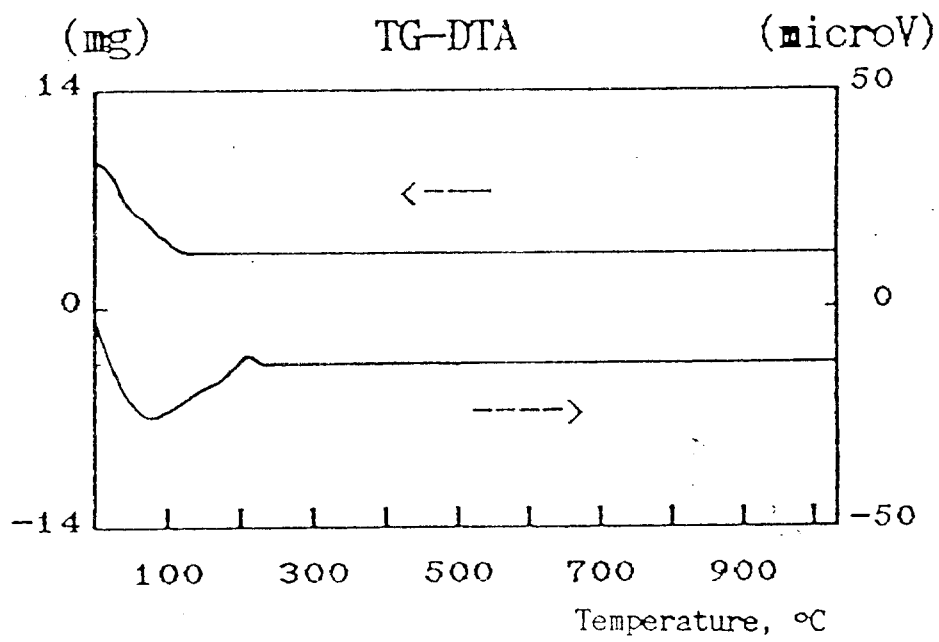


Fig. TG-DTA curves of prepared powder

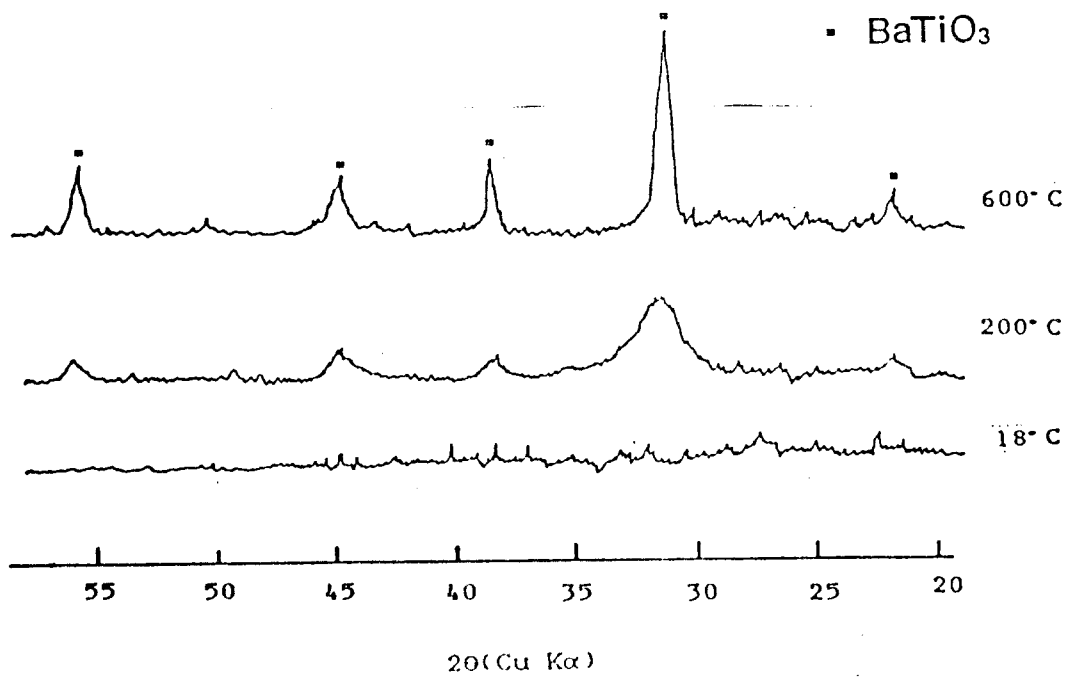


Fig. X-ray diffraction patterns of the precipitated powders heat treated at various temperature

Coprecipitation Process

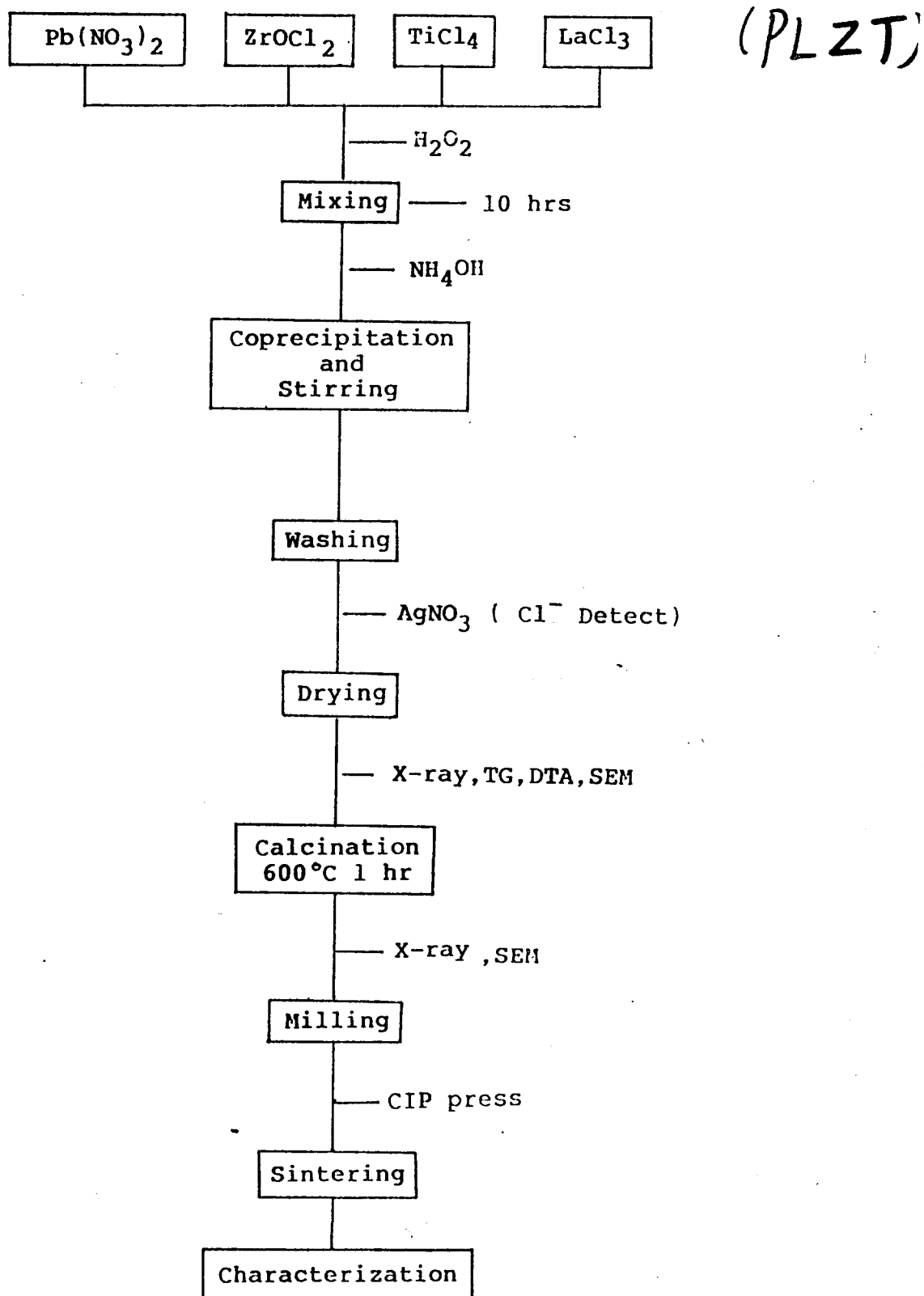


Fig.1. Flow Diagram for 9/65/35 PLZT Preparation

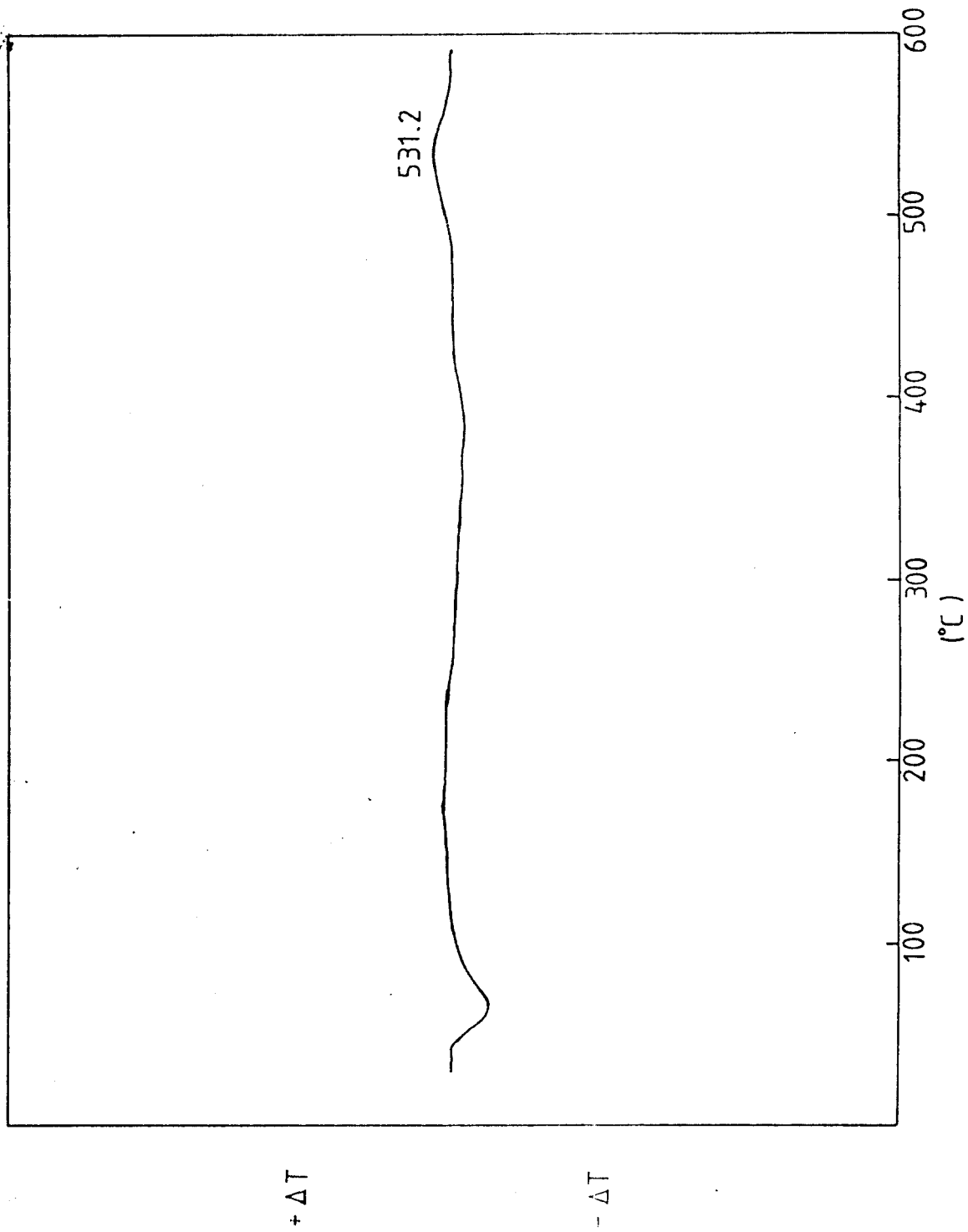


Fig.6. DTA Curves of Powders Prepared by Coprecipitation

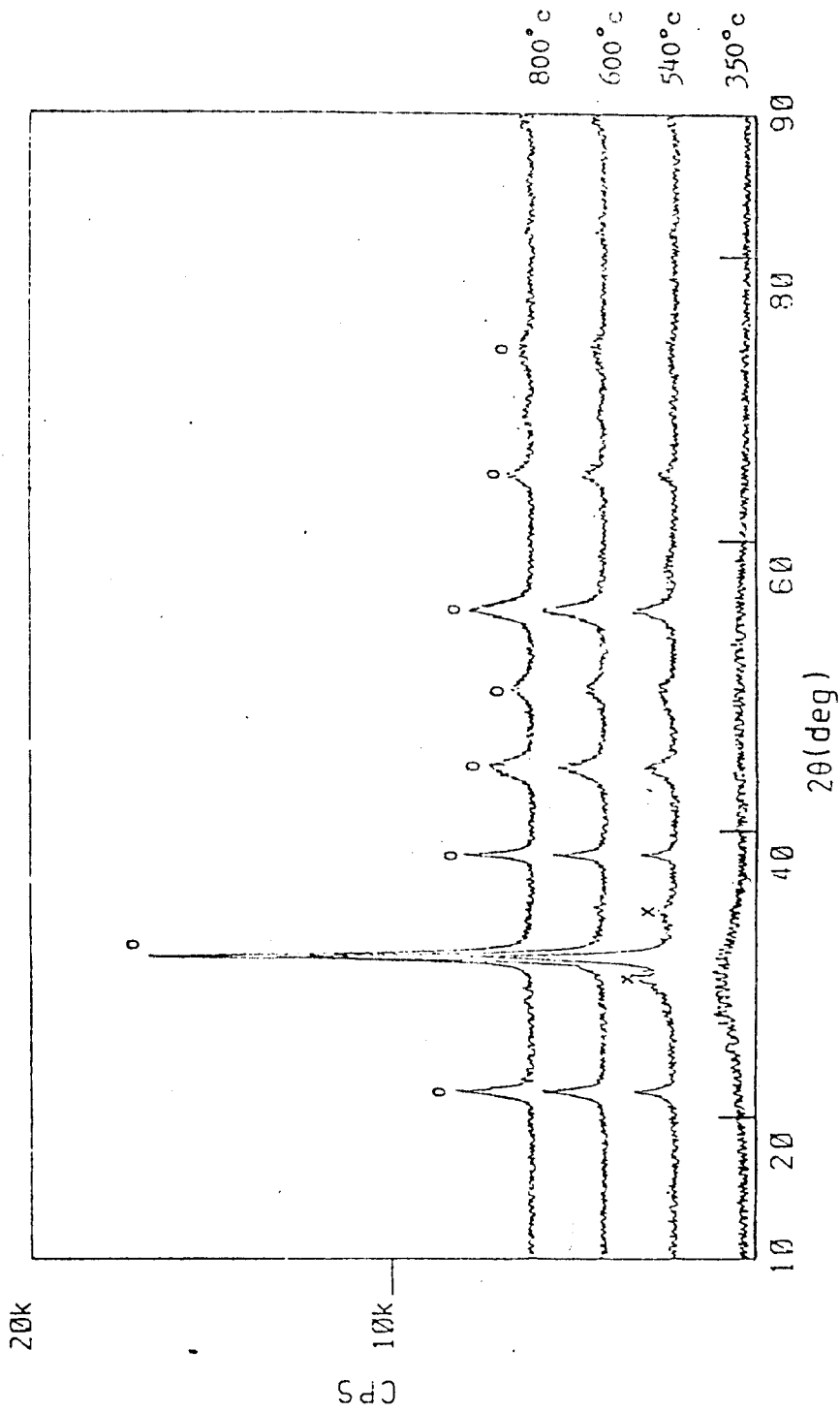
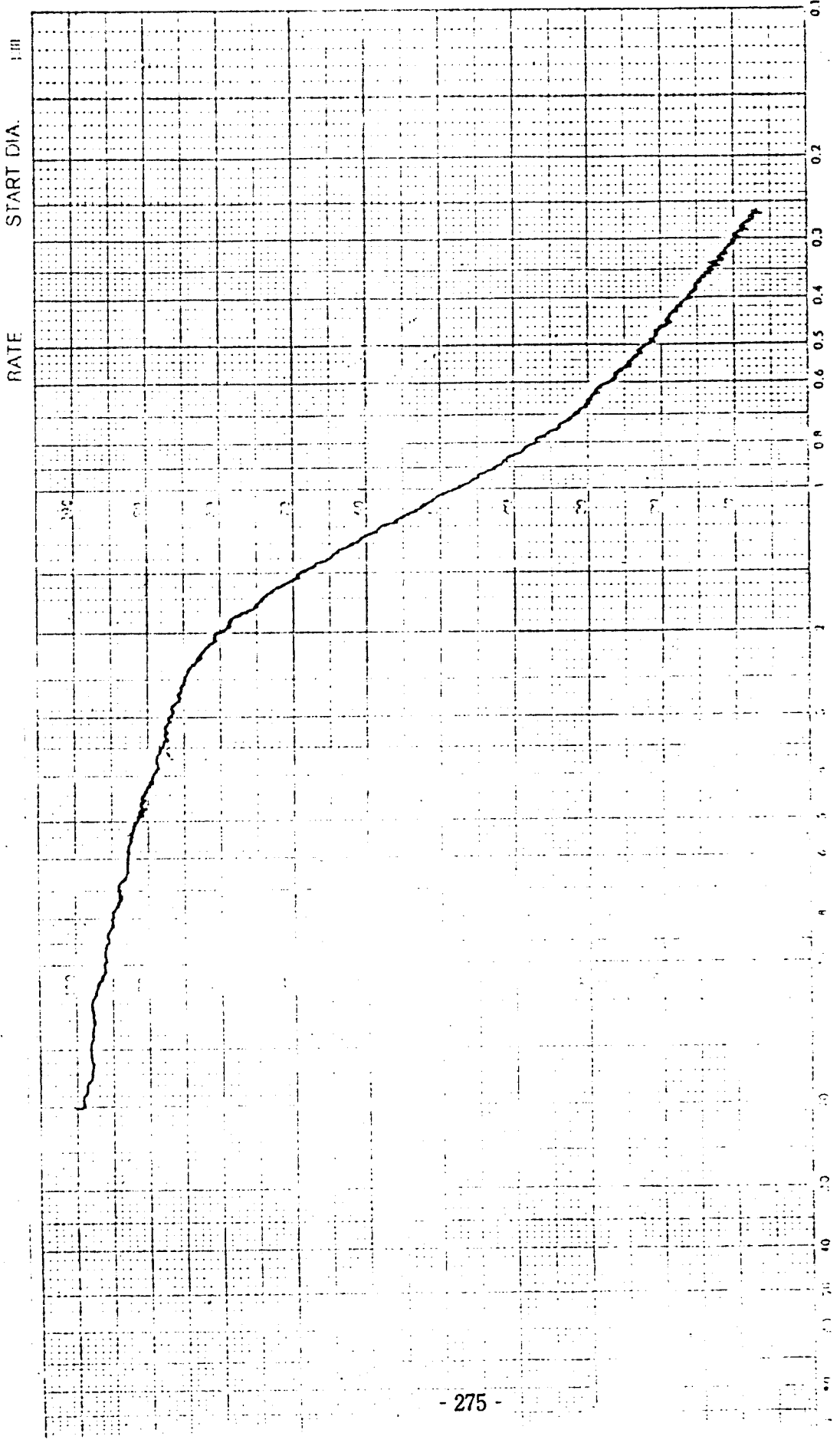


Fig. X-ray Diffraction Patterns of Powders

Prepared by Coprecipitation

Density $\frac{g}{cc}$ UO₂ Density $\frac{cc}{g}$ Viscosity $\frac{cp}{g}$ BY TEMPERATURE $^{\circ}C$
 Preparation RATE START DIA. μm



EQUIPMENT: THE PAL DOWELL HX, 100

Fig. 5. Particle Size Distribution of Calcined Powder

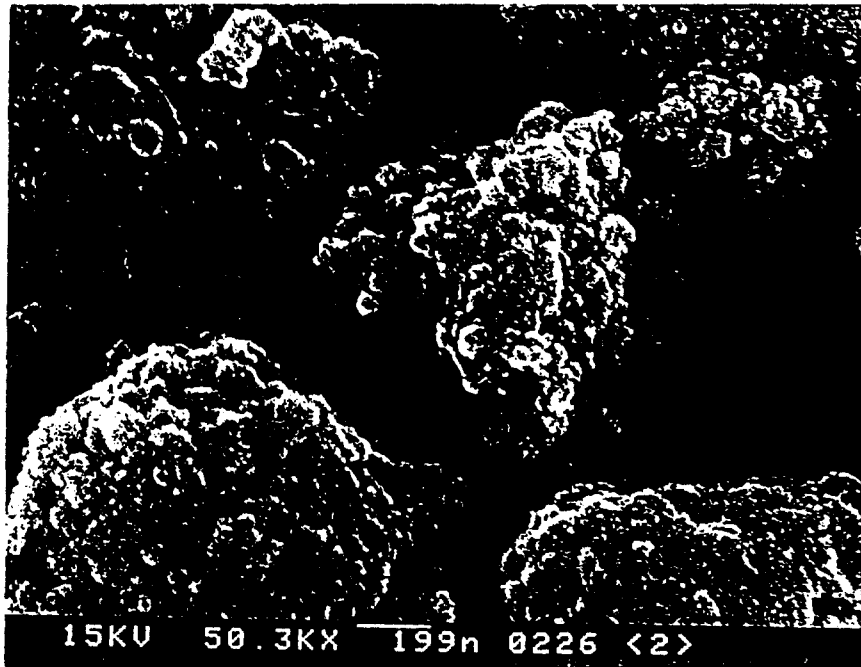


Fig. SEM micrograph of calcined (600 °C) PLZT powder.

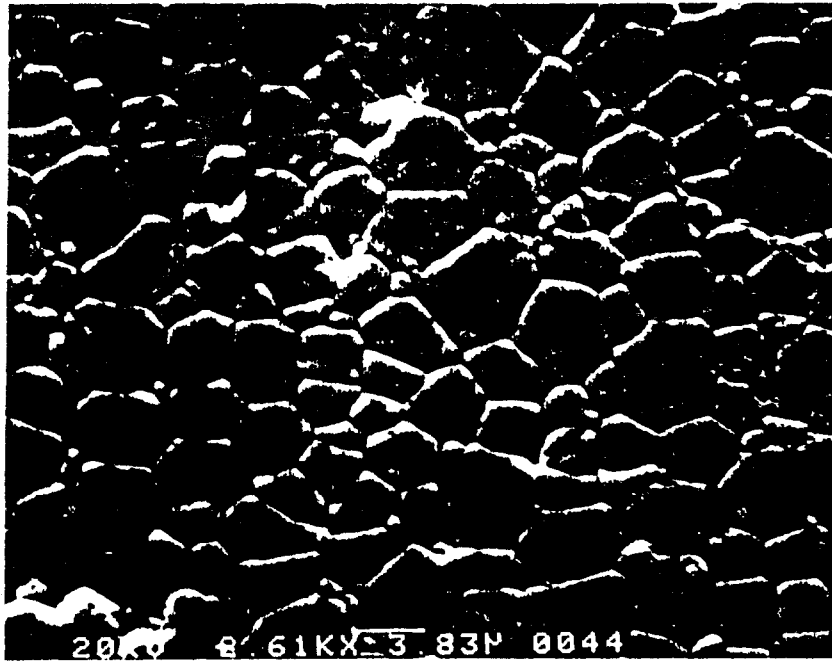
Table Characteristics of Coprecipitated and Sintered Bodies.

Sample	Sintering Condition	Apparent Density	Before Poling		After Poling		K_p	Q_m
			ϵ_r	$\tan\delta$	ϵ_r	$\tan\delta$		
P	1150°C 1hr	7.69	738	0.015	745	0.014	0.44	356
P ₁	1150°C 1hr	7.76	1411	0.02	1462	0.019	0.56	77
P ₂	1150°C 1hr	7.75	1682	0.023	1722	0.019	0.65	57
P _L	1150°C 1hr	7.75	3499	0.019	3602	0.01	0.60	84

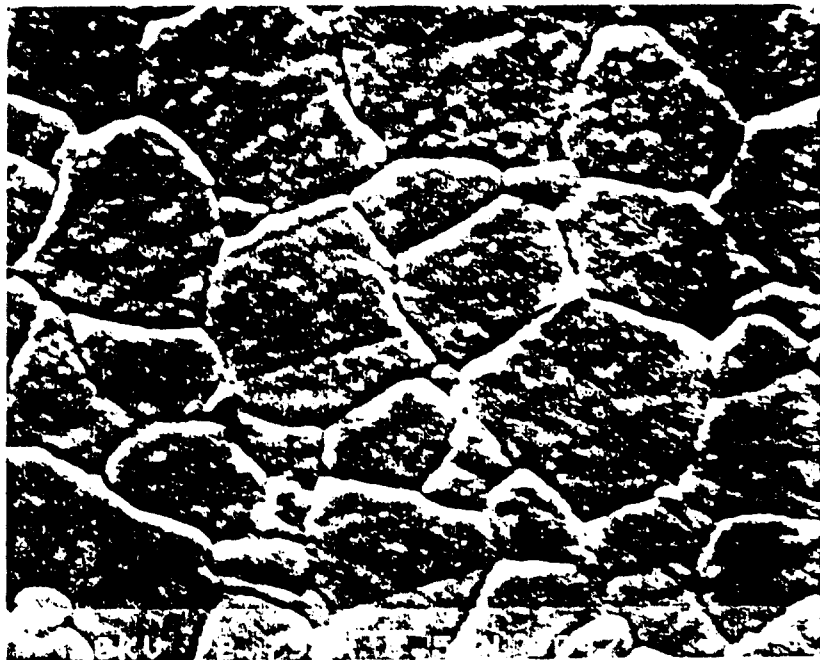
- * P: $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3$
P₁: $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 1.5 \text{ wt.}\% \text{LaCl}_3$
P₂: $\text{PbZr}_{0.54}\text{Ti}_{0.46}\text{O}_3 + 3 \text{ wt.}\% \text{LaCl}_3$
P_L: PLZT: $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-x})_{1-x/4}\text{O}_3$
(x= 0.08, y= 0.60)

Property Requirements in Application

- High ϵ_r , Low $\tan\delta \Rightarrow$ Condensers
- High ϵ_r , High $K_p \Rightarrow$ Ignitors, Sonar, Buzzer, Pickups,
- High $Q_m \Rightarrow$ Resonators



(a)



(b)

c) 1275°C 1 hr

d) 1275°C 30 hrs

Fig.9. SEM Photo. of Sintered Specimens

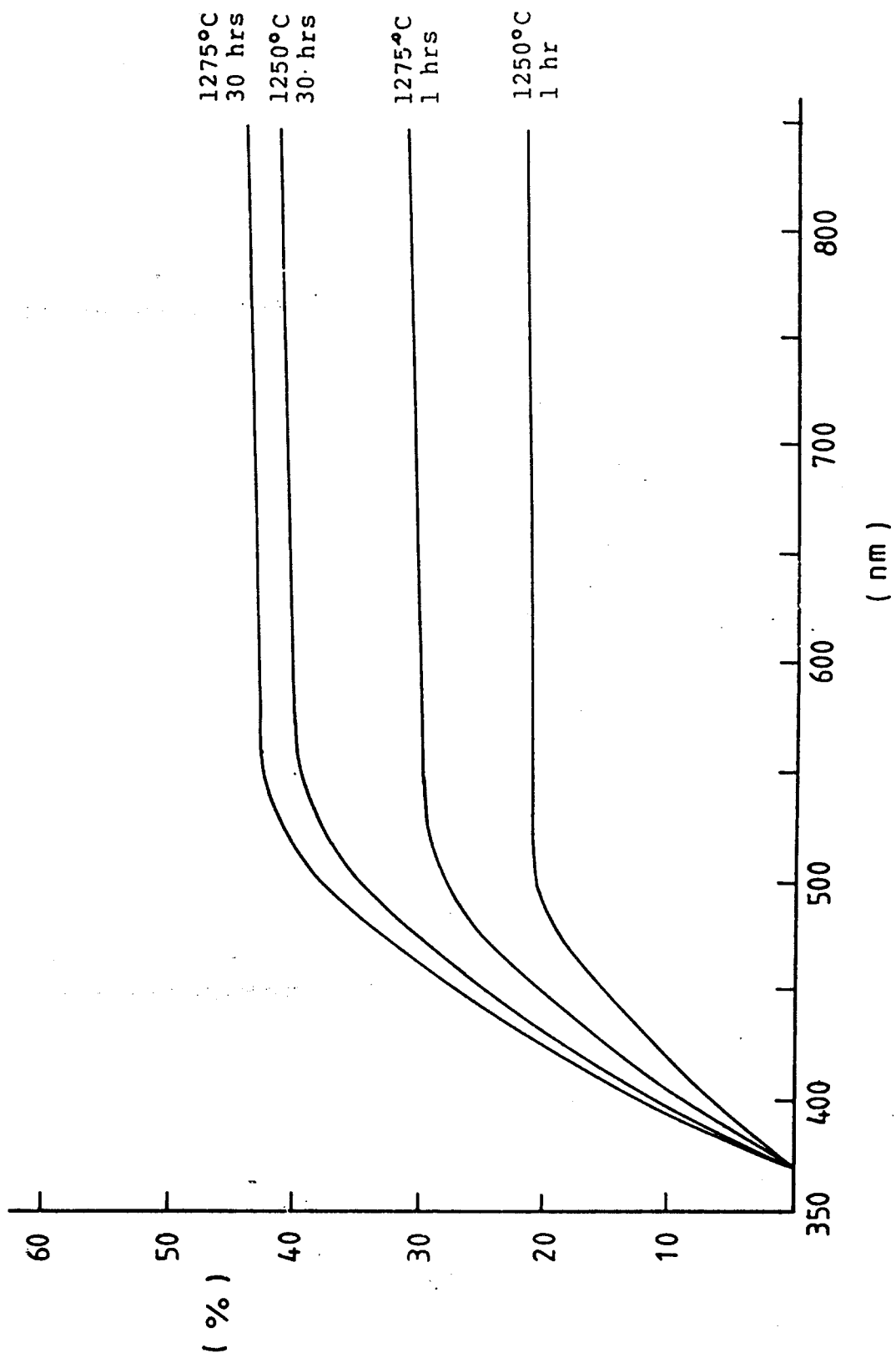


Fig.13. Transmittance as a Function of Sintering Time and Temp.