

## SrTiO<sub>3</sub> 습식 직접 합성법 (Ⅱ)

이 경 희 · 이 병 하 · 김 준 수  
명지대학교 공과대학 요업공학과  
(1984년 11월 22일 접수)

### A Study of SrTiO<sub>3</sub> Synthesis by Direct Wet Peocess (Ⅱ)

Kyong-Hee Lee, Byung-Ha Lee and Joon-Soo Kim

Dept. of Ceramic Eng. Myong Ji Univ.

(Received 22 Nov., 1984)

#### ABSTRACT

The synthetic method was studied on the SrTiO<sub>3</sub> powder of pure and homogeneous ultra fine particle of SrTiO<sub>3</sub>. Pure and ultra fine particle was synthesized from Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O and Ti(OH)<sub>4</sub>-gel at 30°C~90°C in the N<sub>2</sub> gas atmosphere.

#### 1. 서 론

전자, 전기기기가 날로 소형화, 정밀화 되어감에 따라 새로운 ceramics 재료의 실용화를 위해서는 우수한 성능과 높은 신뢰도를 갖는 기현성 있는 재료제조법을 확립하지 않으면 안된다. 이를 위해서는 성형이나 소성법등도 중요하지만 재료제조의 출발점인 원료분말의 특성제어가 중요하다. 이 출발원료의 성질은 이론적으로 균일하며 고순도이고 미립자로 되어 있어야만 한다. 따라서 최근에는 이와같은 특성을 갖는 원료를 합성하기 위해 sol-gel 법<sup>1)</sup>, 기상분해법<sup>2)</sup> 등의 분체 합성법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서 본 연구는 고유전재료의 하나인 SrTiO<sub>3</sub>를 model 재료로 택하여 새로운 습식 직접 합성법을 개발하고자 한다. 이 SrTiO<sub>3</sub>는 perovskite 구조를 가진 복산화물의 하나로서 주파수 변화에 따른 유전율 및 tanδ 값이 안정하다<sup>3)</sup>는 이점이 있어 최근들어 상당히 주목 받고 있는 유전재료의 하나이다. B. L Capacitor, M. L Capacitor의 두께가 날로 박편화 되어감에 따라 이에 사용되는 원료도 고순도이며 초미립을 요구하므로 오늘날 이들 원료에 대한 합성과 그물성연구가 중요한 과제로 되고 있다.

이에따라 본 연구는 습식 직접 합성법을 사용하여

액상에서 고순도이며 초미립인 SrTiO<sub>3</sub> 원료분말을 제현성 좋게 합성하는데 그 목적을 두었다. 이 SrTiO<sub>3</sub>의 습식 직접 합성법은 제 1 보에서는 SrCl<sub>2</sub>와 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 KOH 용액에 넣어 30°C~90°C에서 수율 좋게 합성하는데 성공하였다<sup>4)</sup>. 그러나 이 경우는 K ion이 들어갈 염려가 있어서 새로운 SrTiO<sub>3</sub>의 습식 직접 합성법을 개발하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

본 실험의 출발원료는 TiCl<sub>4</sub> 수용액과 NH<sub>4</sub>(OH)를 사용하여 만든 Ti(OH)<sub>4</sub> gel과 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O를 사용하였다.

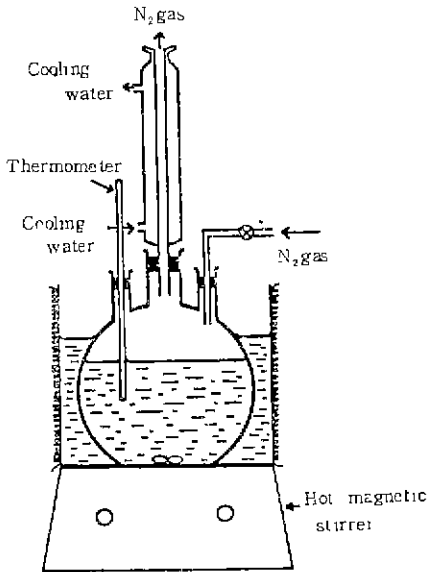
Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O와 TiCl<sub>4</sub>는 關東化學의 특급시약을 사용하였다. 함유 Strontium 양을 분석하기 위해서 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 2.5g을 정평하여 80°C의 물 100cc에 완전히 용해시킨후 충분한 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>을 가하여 정량적으로 SrCO<sub>3</sub> 침전을 만들었다. 이것을 여과한후 600°C에서 20시간 소성하여 구해진 SrCO<sub>3</sub> 양으로부터 농도를 환산하였다.

Ti(OH)<sub>4</sub> gel은 일정농도의 TiCl<sub>4</sub> 수용액에 충분한 NH<sub>4</sub>OH를 가하여 (pH 10이상) Ti(OH)<sub>4</sub> gel을 침강시킨후 澄澀液을 여과 분리하고 gel은 염소이온이 검출되지 않을 때까지 수세하여 만들었다. 이 gel 내의

Table 1. Starting Chemical Composition and Reaction Products in  $Ti(OH)_4-Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  System

Mole ratio of Sr : Ti	Ion analysis of filtrate		Powder X-ray analysis	Powder X-ray analysis after DTA (1200°C)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) (BET)	Yield after TG
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KOH				
A 1.25 : 1	ppt*	ppt	SrTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	47.6	81%
B 1 : 1	no ppt	no ppt	SrTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub>	42.6	100%
C 1 : 1.25	no ppt	no ppt	SrTiO <sub>3</sub>	SrTiO <sub>3</sub> , rutil	92.5	117%

\*ppt means precipitation

Fig. 1. Preparation of SrTiO<sub>3</sub> from aqueous solution.

Titanium 함유량을 구하기 위하여 gel 을 채취하여 충분히 수세한 후, 이것을 900°C 에서 20시간 소성하여 얻어진 TiO<sub>2</sub> 중량으로부터 gel 속의 Titanium 의 함유량을 구하였다.

SrTiO<sub>3</sub> 합성반응은 Ti(OH)<sub>4</sub> gel 이 분산된 용액을 Fig. 1의三口 flask 에 일정량의 물과 함께 넣어(N<sub>2</sub> gas 유통) 교반하면서 일정량의 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 분말을 넣어 합성하였다. 우선 일정온도에서 Ti(OH)<sub>4</sub> gel 과 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 의 혼합비를 변화시켜가며 혼합비에 의한 생성물의 특성과 수율을 조사한 후, 그것을 SrTiO<sub>3</sub> 합성조건에 기본 혼합비로 하여 제 2 단계로 합성온도와 합성시간을 변화시켜 가며 최적 합성조건을 구하였다. 이때 합성온도는 30°C 에서 90°C 까지 10°C

간격으로 나누어 행하였으며 합성시간은 각 온도에서 5분, 15분, 30분, 1시간, 1시간30분, 2시간, 3시간, 5시간 및 6시간으로 변화를 시켜가며 합성하였다. 합성후 침전물은 염소이온이 검출되지 않을때 까지(AgNO<sub>3</sub>를 써서 염소이온 검출)수세 여과한 후 진공건조 하였다. 이 건조한 분말을 사용하여 화학분석, X-선회절분석, 시차열분석(DTA 및 TG), BET 비표면적측정 및 SEM 과 TEM 관찰을 행하였다. 또한 합성한 SrTiO<sub>3</sub> 분말의 초기소결 기구를 밝히기 위해서 다음과 같이 행하였다. 우선 합성한 SrTiO<sub>3</sub> 분말을 600°C 에서 2시간 열처리한 후, Tungsten 제 금형을 사용하여 700kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10mmφ×2~3mm의錠劑로 성형하였다. 이때 성형밀도는 이룬밀도의 33~38%이었다. 소결은 SiC 발열체의 수직형 관상 전기로를 사용하여 1000°C 에서 소결시간 가열한 시료에 대해서 micrometer 로서 두께를 측정하였다. 4 가지 시료에 있어서 1000°C 에서 등온소결한 때의 선수축율(ΔL/L<sub>0</sub>)과 소결시간 t 와의 관계를 양대수 그래프를 그려 나타낸 후 소결속도(적선의 기울기)를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

SrTiO<sub>3</sub> 의 합성시 출발물질인 Ti(OH)<sub>4</sub> gel 과 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 의 혼합비에 따라 중간생성물의 생성여부 및 미반응 물질의 존재 유무를 규명하기 위하여 3 가지 혼합비로 나누어 합성하여 보았다. 이때 합성온도는 90°C 로, 합성시간은 1시간으로 고정시켰다. 이와같은 조건으로 합성한 후 각자를 여과수세하여 얻어진 분말과 그 여액의 분석결과 및 수율을 표 1에 나타내었다.

표에서 A는 Sr : Ti 의 mole 비가 1.25 : 1로서 Sr 이 과잉인 경우, B는 동mole 의 경우, C는 1 : 1.25로서 titanium 이 과잉인 경우이다. 합성후 여과 수세하여 얻어진 여과액내에 Sr ion 과 Ti ion 의 존재 유무를 알기 위하여 1 mole 의 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 수용액과 KOH 수용액을 사용하여 침전여부를 조사하였다. 그 결과

Strontium 이 파인인 즉 A 경우만이 두 수용액에서 다침 전이 생성되었을뿐 그외의 시료는 침전물이 나타나지 않았다. 따라서 A의 경우는 여과액내에 Sr ion이 존재하고 있음을 알수있다. 그러므로 Strontium 이 파인인 경우는 미반응 Strontium ion은 여과 수세시 물에 녹아 여과액내에 존재하지만 Titanium 이 파인인 경우 (C)와 동 mole 인 경우(B)는 여과액 내에 미반응 Strontium은 존재하지 않음을 알 수 있다.

여과 수세하여 얻어진 각분말을 진공건조한 후 X-선회절분석을 행한 결과 세가지 모두 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O의 peak 또는 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O가 CO<sub>2</sub> gas와 반응하여 생성된 SrCO<sub>3</sub> peak가 겹침없이 SrTiO<sub>3</sub> peak만이 존재하였다. 그러므로 합성시 Strontium 양이 파인인 경우는 미반응 Strontium은 합성 분말내에 존재하지 않고 여과 수세시 물에 녹음을 다시 한번 알 수 있다.

한편 BET 측정 결과에 의하면 A는 47.6m<sup>2</sup>/g 와 B는 42.6m<sup>2</sup>/g으로 비슷하게 나타났으나 C만이 92.5 m<sup>2</sup>/g으로 약 2배의 수치를 나타내었다. 이것은 C 내에 초미립의 Ti(OH)<sub>4</sub> gel이 혼합되어 있기 때문으로 추측된다.

이것을 좀더 확인하기 위하여 Strontium을 기준으로 생성 yield를 계산하여 보았다. 그 결과 Strontium이 파인인 경우 미반응 Strontium은 여과 수세시 녹아 yield가 81%로 나타났으며 동 mole인 경우는 전량의 SrTiO<sub>3</sub>가 생성되었으므로 100%, Titanium이 파인인 경우는 미반응 Ti(OH)<sub>4</sub> gel이 SrTiO<sub>3</sub>와 공존하므로 117%로 나타났다.

다음은 각각의 시료를 1200°C까지 시차열분석을 행한 후 얻어진 시료에 대한 X-선분석결과이다. 그 결과 Titanium이 파인인 C만이 SrTiO<sub>3</sub> peak 외에 rutile peak가 나타남을 알 수 있다.

Fig. 2는 앞의 세가지 조성혼합물 A, B, C에 대한 TG, DT 분석 결과이다. 그림으로부터 Strontium이 파인인 경우와 동 mole인 경우는 70°C에서 흡착수의 탈수 peak만이 존재하였다. 그러나 titanium이 파인인 C의 경우는 침전물중에 미반응 Ti(OH)<sub>4</sub> gel이 공존하여 DTA 곡선상에 350°C 부근에서 TiO<sub>2</sub>의 결정화에 따른 발열 peak가 나타났다.

이상의 결과로부터 SrTiO<sub>3</sub>의 합성시, 출발원료인 Ti(OH)<sub>4</sub> gel과 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O의 혼합 mole 비에 관계없이 SrTiO<sub>3</sub> 이외의 중간생성물은 생성되지 않음을 알 수 있다. 그러나 titanium의 양이 파인인 경우는 미반응 Ti(OH)<sub>4</sub> gel이 SrTiO<sub>3</sub> powder와 공존하지만 Strontium 양이 파인인 경우는 미반응 Strontium은 여

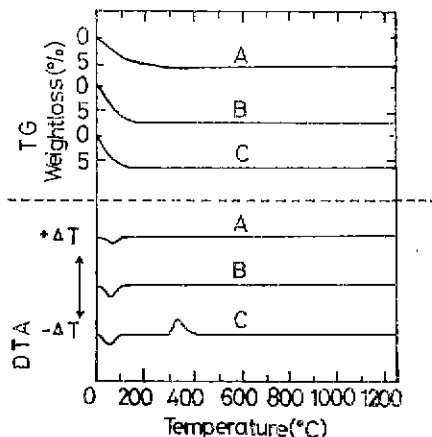
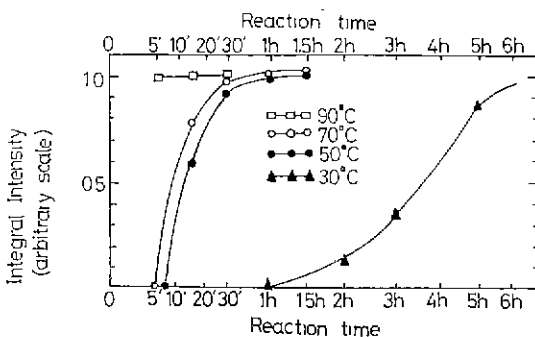


Fig. 2. TG DTA curves for several SrTiO<sub>3</sub> precipitates

과 수세시 물에 녹아 SrTiO<sub>3</sub> 분말만 존재함을 알 수 있다. 이것으로도 본 습식 직접 합성법은 사용하여 SrTiO<sub>3</sub>를 합성하는 경우 등mole의 Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O와 Ti(OH)<sub>4</sub> gel을 혼합하면 중간 생성물의 생성이 없이 균일 조성의 SrTiO<sub>3</sub>를 합성할 수 있으므로 이후의 실험은 이것에 준하여 전부 동 mole의 출발원료를 사용하여 행하였다.

본 습식 직접 합성법을 사용하여 30°C에서 90°C까지 20°C 간격으로 일정온도에서 반응시간에 따른 SrTiO<sub>3</sub> 생성량을 분말 X-선회절장치를 사용하여 조사하였다.

삼각형근사법을 써서 구한 직분강도와 생성시간을 parameter로하여 생성반응을 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는 반응온도가 높을수록 결정성 SrTiO<sub>3</sub> 합성반응이 현저히 빨라짐을 알 수 있다. 즉 30°C에서는 반응이 완결되는데 6시간, 50°C에서는 반응이 완결되는데 1시간30분, 70°C에서는 반응이



Formation of SrTiO<sub>3</sub> by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

Fig. 3. Formation of SrTiO<sub>3</sub> by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

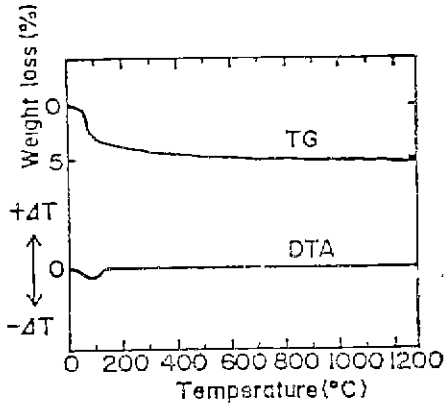


Fig. 4. TG-DTA curves of SrTiO<sub>3</sub> precipitated by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

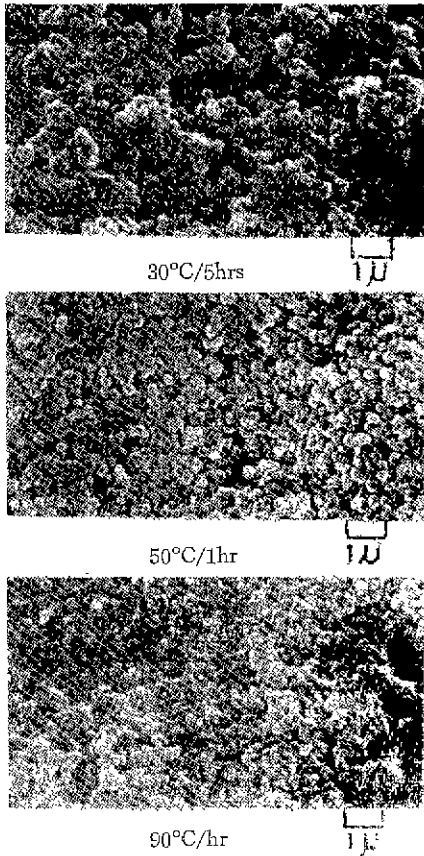
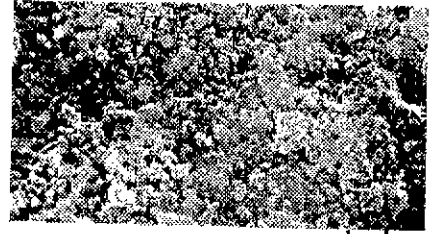
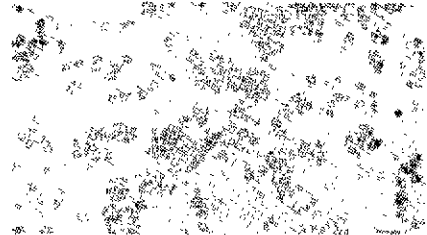


Fig. 5. SEM Microphotographs of SrTiO<sub>3</sub> powders prepared by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

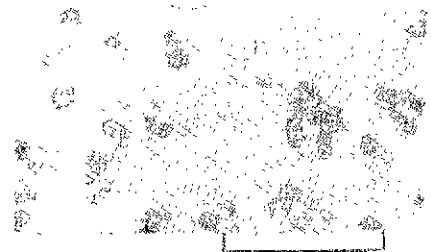
이 완결되는데 1시간, 90°C에서는 5분만에 반응이 완결됨을 알 수 있다. 즉 물의 광화작용으로 인하여



90°C(SEM) after drying



90°C(TEM) after drying



90°C(TEM) fired at 800°C

Fig. 6. Electron Microphotographs of SrTiO<sub>3</sub> prepared by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

SrTiO<sub>3</sub>의 합성반응이 100°C 이하에서 완결되는 것으로 생각된다.

다음은 Fig. 3에서 나타난 반응이 완료되는 시간의 시료 즉 70°C의 경우 1시간 혼합한 시료의 DT, TG 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림으로부터 100°C 부근에서 혼탁수의 탈수에 의한 peak 만이 존재하였고 그 외의 peak는 없었다. 따라서 이 침전물만에는 더 반응 물질은 존재하기 있음을 알 수 있다.

30°C에서 5시간 혼합한 시료와 50°C 및 76°C에서 각각 1시간 혼합한 시료의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 그림으로부터 합성한 SrTiO<sub>3</sub>는 구와 입방체상의 형이 대부분이며, 고온일수록 미립화되어 있었다. 이는 SrTiO<sub>3</sub>의 핵생성 속도의 온도 의존성을 잘나

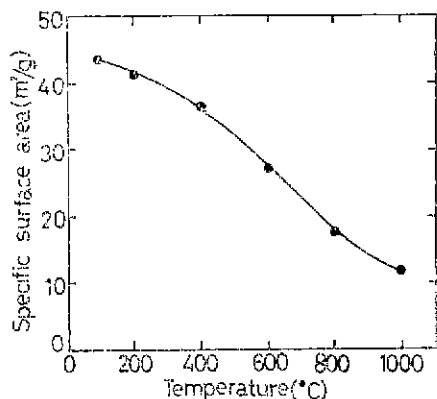


Fig. 7. Change of specific surface area with firing temperature (in air, 2hrs)

타내주고 있다. 또한 90°C에서 1시간 혼합한 시료의 SEM, TEM 사진과 그 시료를 800°C에서 2시간 소성한 시료에 대한 TEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. TEM 사진에서도 합성된 SrTiO<sub>3</sub>는 미립의 구상 결정입을 다시 한번 확인할 수 있으며 이 시료를 800°C에서 2시간 소성한 후의 TEM 사진에서는 입자들의 입성장을 볼 수 있다. 즉 이와 같은 사실은 800°C에서 소결 가능성을 암시하는 것이다.

다음은 90°C에서 합성한 SrTiO<sub>3</sub>의 소성온도에 의한 비표면적 변화를 측정하기 위하여 200°C, 400°C, 600°C, 800°C 및 1000°C에서 각각 2시간씩 소성을 한 후 BET 분석을 한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 소성온도가 높을수록 입성장 및 입자간 소결에 의해 비표면적이 43m<sup>2</sup>/g에서 12m<sup>2</sup>/g으로 감소해 보이고 있음을 알 수 있다.

본 습식 적재 합성법으로 합성한 시료의 결정성을 알아보기 위하여 90°C에서 1시간 동안 합성하던 얻어진 시료와 그 시료를 1000°C로 소성한 시료에 대한 X-선 분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 습식 적재 합성법을 사용하여 합성한 시료는 결정성이 매우 좋은 미분말임을 잘 알 수 있다.

다음은 여러가지 온도에서 합성한 SrTiO<sub>3</sub> 분말의 초기소결 기구를 밝히기 위해 1000°C에서 일정시간 가열한 시료에 대하여 선수축율( $\Delta L/L_0$ )과 소결시간  $t$ 와의 관계를 양대수 그래프를 써서 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 소결속도의 변화를 보면 합성온도가 높을수록 큰 경사를 나타냈다. 선수축율에 따른 초기소결 기구를 규명하기 위하여  $\log(\Delta L/L_0) - \log t$ 의 그래프에서 기울기를 구하여본 결과 30°C에서 합성한 시료

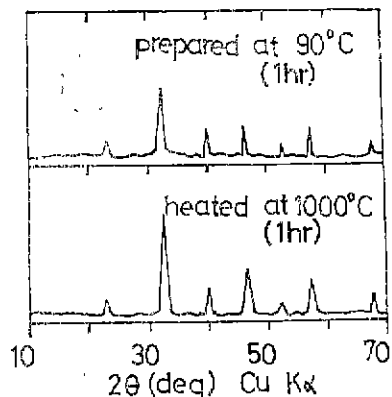


Fig. 8. Powder X-ray diffraction patterns of SrTiO<sub>3</sub> prepared by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

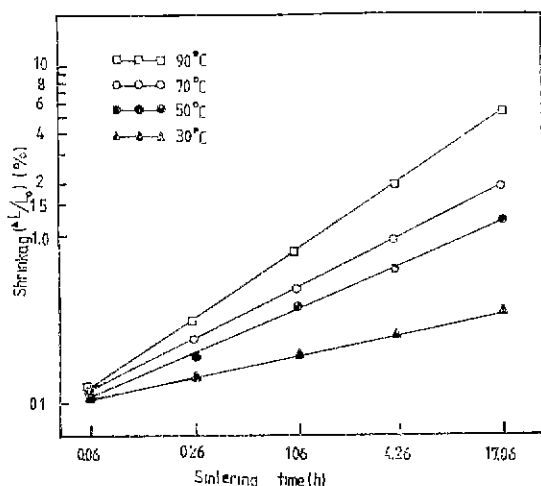


Fig. 9. Isothermal shrinkage SrTiO<sub>3</sub> prepared by Sr(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O-Ti(OH)<sub>4</sub> system

의 기울기는 0.22, 50°C에서 합성한 시료는 0.45, 70°C에서 합성한 시료는 0.53 및 90°C에서 합성한 시료는 0.63으로 나타났다.

수축을 동반하는 초기소결 기구에 대해서는 입계확산, 체적확산, 점성유동 및 소성유동이 있으며 여러가지 model을 이용한 속도식이 제안되어있다. 이것들의 속도식에 의하면,  $\log(\Delta L/L_0) - \log t$  그래프에서 1963년 D. L. Johnson<sup>6)</sup>과 1958년 R. L. Coble<sup>7)</sup>은 각각 기울기가 0.31과 0.33인 경우는 입계확산 기구에 의한 것이고, 1955년 W. D. Kingery<sup>8)</sup> 등은 기울기가 0.45~0.50인 경우에는 체적확산 기구에 의한 것으로 보고하였다. 또 1945년 J. Frenkel<sup>9)</sup>은 기울기가 1.0인 경

우는 점성 및 소성유동 기구에 의한 것으로 보고하였다 따라서 30°C에서 합성한 시료만을 제외하고는 모두 주로 체적확산 기구에 의한 수축임을 알 수 있다. 이것은 합성된 SrTiO<sub>3</sub>의 입자 크기의 영향때문으로 생각된다. 1000°C에서 17시간 열처리한 시료의 소성밀도 중 90°C 및 70°C에서 합성한 시료는 이론밀도의 91~93%, 그 외의 시료는 83~87%이었다.

#### 4. 결 론

습식 직접 합성법을 사용하여 고순도이며 미립인 SrTiO<sub>3</sub>의 생성반응에 영향을 주는 인자 및 합성된 SrTiO<sub>3</sub>의 성질에 관한 연구결과는 다음과 같다.

1) 습식 직접 합성법을 사용하여 고순도이며 미분말의 결정성 SrTiO<sub>3</sub>를 합성하는 최적조건은 동 mole의 Sr(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O와 Ti(OH)<sub>4</sub> gel을 CO<sub>2</sub> gas 차단하에 일정한 온도(30°C~90°C)로서 수용액층에서 혼합하인 합성할 수 있다.

2) 합성시 Sr : Ti의 혼합 mole 비에 관계없이 중간 생성물이 부산물로 생성되지 않으며 합성온도와 합성 시간에 의해 SrTiO<sub>3</sub>의 입경제어가 가능하다.

3) 합성된 SrTiO<sub>3</sub>는 합성조건에 따라 입경이 0.2μm ~ 0.01μm이며 결정성 물질이다.

4) 본 방법으로 합성한 SrTiO<sub>3</sub>는 초미립 분말로 소결온도 강화 효과를 가지고 있다.

※ 본 연구는 1984년도 한국과학기술연구원 연구비에 의한 것으로 한국 과학재단에 깊은 감사를 드린다.

#### Reference

- 1) Larry. L. Hench and Donald. R. Ulrich "Ultrastructure Process of Ceramics, Glasses and Composite" p.152~160, John wiley & son (1984)
- 2) Couring Glass works, British patent, 538-891, (1941)
- 3) G. Hass and R.E. Thus "Phys of Thin Film" Vol. 13 p.133, Academic press (1966)
- 4) エレセラ出版委員會 "セラミツク半導體" 技獻 p. 152~159, (1979)
- 5) Chong-Keun Lee and Byung-Ha Lee "Preparation of High Purity SrTiO<sub>3</sub> by Coprecipitation and Strontium Titanyl Oxalate" *J. Kor. Ceram. Soc.* **20**(2), p.117~125, (1983)
- 6) D.L. Johnson, I.B. Cutler, "Diffusion Sintering I, Initial Stage Sintering Model and their Application to Shrinkage of Powder Compact", *J. Am. Ceram. Soc.* **46**(11), p.541~543 (1963)
- 7) D.L. Johnson, I.B. Cutler, "Diffusion Sintering Kinetics of Alumina", *ibid* **46**(11), p.545~549(1963)
- 8) R.L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite," *ibid* **41**, p.55~62 (1958)
- 9) W.D. Kingery and M. Berg "Study of Initial Stage of and Self-Diffusion," *J. Appl. Phys.* **26** (10), p.1205~1212 (1955)