

## 수열합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 분말제조 및 방전 플라즈마 소결

이정수 · 이완재

한양대학교 금속재료공학과

### Characterization of Hydrothermally Synthesized BaTiO<sub>3</sub> Powder and Spark Plasma Sintering(SPS)

Jung-Soo Lee and Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy and Materials Engineering, Hanyang University, Ansan, Kyunggi-do 425-791, Korea  
(Received December 4, 2000)

**Abstract** BaTiO<sub>3</sub> fine powder was synthesized by hydrothermal process from the mixture of titania-hydroxide (TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O) and barium hexa-hydroxide (Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O) as starting materials. Fine powder (<100 nm) was made under the reaction conditions of 180°C, 10 atm, 1.5 hr in autoclave and showed cubic structure. The powders were sintered by a spark plasma sintering technique from 1050~1150°C for 5 min. The grains of sample sintered at 1100°C were about 0.9 μm in average size and showed the mixture of cubic and tetragonal structures.

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub>는 실온에서 높은 유전율(약 1000~2000)을 갖는 유전체로서 전자분야에 많이 이용되고 있다. 주로 서미스터(thermistor),<sup>1,2)</sup> 다층 세라믹 콘덴서(multilayer ceramic capacitor, MLC)<sup>3)</sup>와 초음파 진동발생 및 압전 세라믹(piezoelectric ceramics),<sup>4)</sup> 광전자(electro-optic device)<sup>5)</sup> 등에 사용되고 있다. 최근에는 휴대용 전자제품의 발달로 부품의 소형·경량화가 급속히 진행되면서, MLC에 사용되는 유전체 두께가 약 6 μm 이하로 박막화 되므로 BaTiO<sub>3</sub>에 대하여 높은 유전율과 높은 저항 특성이 요구되고 있다.<sup>6)</sup> BaTiO<sub>3</sub>의 특성에 영향을 주는 요인으로는 분말의 화학양론조성, 균질성, 순도, 입자형상 및 크기 등이다. 고상법으로 제조되는 BaTiO<sub>3</sub>은 원료로 BaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 분말을 혼합하여 고온(약 1200°C)에서 하소를 하고 기계적으로 분쇄를 하는 공정으로서 7) 입자의 미세화에 한계가 있고 소결온도가 높아 입자성장으로 유전체 특성이 저하한다. 한편 액상법은 저온에서 화학양론조성이고 입도 분포가 좁고 미세한 결정분말을 얻을 수 있는 장점이 있어서 졸겔법

(sol-gel),<sup>8)</sup> 공침법(coprecipitation)<sup>9)</sup>, 수열합성법(hydro-thermal synthesis)<sup>10,11)</sup> 등이 시도되고 있다. 수열합성법은 타 방법에 비하여 출발용액에서 Ba과 Ti의 농도비를 정밀하게 조절하기 쉽고, 화학양론조성이며 미세한 결정의 BaTiO<sub>3</sub> 고순도 분말을 경제적으로 얻을 수 있는 장점이 있다.<sup>12)</sup> 액상법으로 제조된 미세 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 소결온도가 낮은 장점이 있으나 소결중에 입자성장이 급속하게 일어나 미세분말이 갖고있는 특성이 감소되므로 저온 단시간에 치밀한 소결체를 얻는 소결법이 요구된다. 최근 방전플라즈마소결법(spark plasma sintering, SPS)은 단시간에 치밀한 소결체를 얻을 수 있다고 알려졌다.<sup>13)</sup>

본 연구에서는 수열합성법으로 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하기 위한 최적조건과 분말의 특성을 조사하고, 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 방전플라즈마소결법(SPS)으로 소결체를 제조하여 조직과 특성을 검토하였다.

#### 2. 실험방법

본 실험은 (1) 수열합성법에 의한 BaTiO<sub>3</sub> 분말제조 및 특성평가와, (2) SPS으로 제조한 소결체의 평

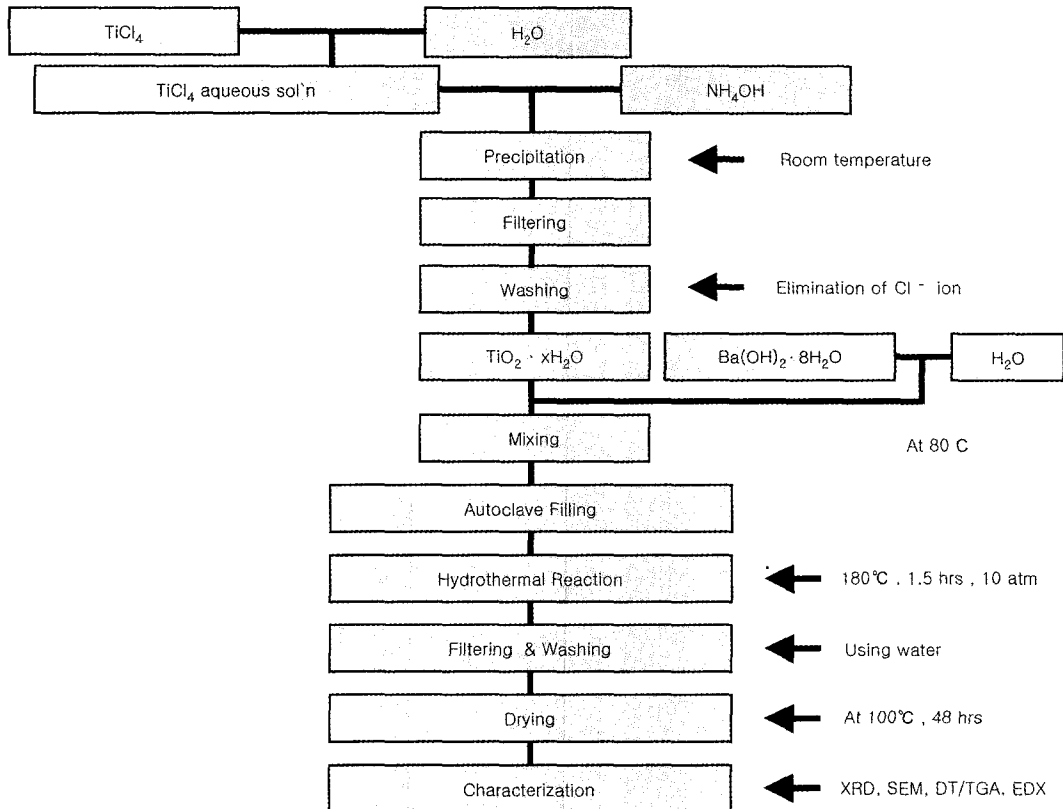


Fig. 1. Flow diagram for hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powder.

가로 행하였다.

### 2.1. BaTiO<sub>3</sub> 수열합성 및 분말 특성

본 실험의 수열합성과정을 그림 1에 표시하였다. 사용한 원료로는 Aldrich사제 TiCl<sub>4</sub>(99.99%), Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O(99.99%)와 용액의 pH 조절을 위하여 일본 순정화학(純正化學)제 NH<sub>4</sub>OH(99.9%)를 사용하였다.

우선 증류수를 얼음(ice bath)으로 냉각시키면서 TiCl<sub>4</sub>를 적하시켜 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 만들고 여기에 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)를 가하여 pH 10이 되도록 조절하여 Ti<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온이 용액중의 물(H<sub>2</sub>O) 및 산소이온(O<sup>2-</sup>)과 반응하여 함수 티타니아(TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O)가 침전되도록 하였다. 이를 여과분리하고 여과지에 걸러진 침전물은 탈이온수(deionized water)로 3~4회 세척하여 Cl<sup>-</sup> 이온이 제거되도록 하여 함수 티타니아(TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O)를 제조하였다. 침전물을 진공 오븐에 넣고 100°C에서 48시간 건조여 수분을 제거한 후 XRD로 분석한 결과 비정질 함수 티타니아(TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O)가

형성된 것을 확인하였다. 다음으로 수산화 바륨 수용액은 질소가스 분위기에서 실온의 증류수에 수산화 바륨(Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O)을 용해하여 만들었다. 이들 비정질 TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O와 수산화 바륨 수용액을 사용하여 Ba : Ti = 1 : 1이 되도록 혼합하여 테프론 코팅(Teflon coating)된 고압반응기(autoclave)에 넣고 180°C에서 압력 10 atm을 유지하면서 1.5 시간 교반하면서 가열하였다. 반응 후 여과하여 수열합성 분말과 용액을 분리하고, 분말은 온수로 수 차례 세척한 후 100°C 진공 오븐에서 48시간 건조하였다.

합성된 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 XRD(Philips PW1730)로 결정상을 조사하고, FE-SEM(JEOL, JSM-6340F)으로 입자형상과 크기를 관찰하고, EDX에 의하여 화학성분을 조사하고, DT/TGA(ULVAC TGD-5000GHP)로 분말에 흡착된 유기물질의 거동을 조사하였다.

### 2.2. BaTiO<sub>3</sub> 소결체 제조 및 조직

합성 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 방전 플라즈마 소결장치

(Sumitomo Coal Ltd, Model SPS-515S)를 이용하여 압력 50 MPa, 승온속도 200°C/min, 소결온도 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 5 min간 진공분위기 ( $\sim 3 \times 10^{-2}$  torr)에서 소결하였다. 시편은 합성분말 2g을 직경 10 mm 흑연몰드에 장입하고 흑연편치를 사용하여 가압과 통전이 되도록 하고 분말과 흑연과의 반응을 방지하고 소결체의 분리를 용이하게 하고자 BN을 이형제로 사용하였다. 소결 진행 중 치밀화 과정은 자동화 SPS장비에 서 편치의 위치변화를 모니터링하면서 컴퓨터에 의하여 상대밀도를 구하고, XRD로 상을, FE-SEM으로 조직을 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

수열합성반응을 위한 전구체로 제조한 비정질 TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O 분말은 매우 미세한 입자이고 XRD조사로 비정질이며 미량의 TiO<sub>2</sub>(anatase)상도 관찰되었다. 이 TiO<sub>2</sub>는 TiCl<sub>4</sub> 수용액을 NH<sub>4</sub>OH로 pH10으로 조절하여 TiO<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O가 침전될 때 생성된다고 추측되나 그 원인은 명확히 알수 없다. 이 TiO<sub>2</sub>는 수열합성 반응중에 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O 수용액과 반응하여 BaTiO<sub>3</sub>를 생성하면서 소멸되어, 합성후 XRD 조사에서는 관찰되지 않았다. 또한 Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O는 공기 중의 CO<sub>2</sub>와 강한 반응이 일어나므로 취급하는 과정에서 미량의 BaCO<sub>3</sub>가 생성될 가능성이 높다.

이들 전구체를 가압반응기(autoclave)에 장입하고 반응온도, 압력, 시간을 변화시켜 가장 적절한 수열합성 조건인 180°C, 10 atm, 1.5 hr에서 얻어진 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 특성을 조사하였다. 우선 그림 2에 XRD에 의한 회절 분석 결과를 표시하였다.

그림 2(a)는 2θ = 10-80° 범위에서 얻어진 회절패턴은 JCPDS의 BaTiO<sub>3</sub>와 일치하였으며, 일부 BaCO<sub>3</sub>로 판단되는 회절피크도 나타났다. 이 BaCO<sub>3</sub>의 출현은 전구체 용액이 공기에 노출되고 가압반응기 내부에 존재한 공기와 접하면서 공기 중의 탄산가스(CO<sub>2</sub>)에 의하여 생성된 것으로 추측된다. 그리고 그림 2(b)에는 2θ = 45° 근방에서 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조가 입방정, 정방정 여부를 판정하기 위하여 44-46° 범위에서 정밀하게 측정된 결과를 나타내었다. 만약 정방정이면 c/a = 1.0095로서 회절 피크에서 결정면(200)와 (002)가 분리되어 나타난다.<sup>14)</sup> 그러나 단 하나만의 {200} 피크가 관찰되어 합성 BaTiO<sub>3</sub> 분말은

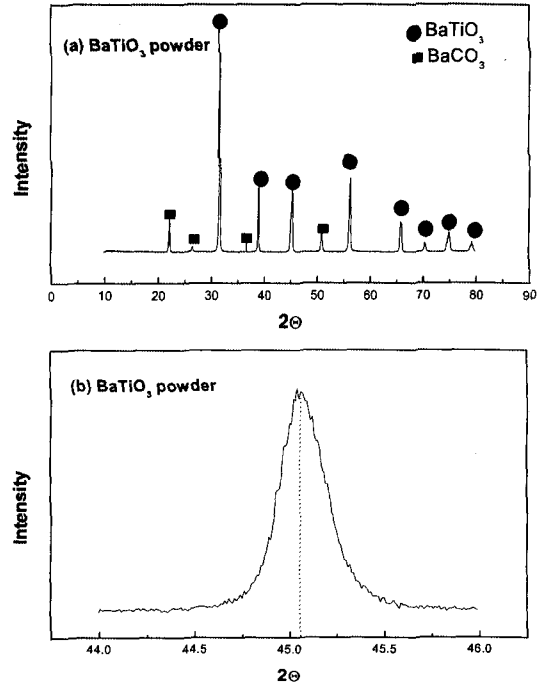


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powder.

입방정의 결정구조로 판단된다. 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>의 Curie 온도는 120°C로서 고온에서는 입방정이고, 저온에서 정방정이다. 그러나 입자가 미세할 수록 Curie 온도가 저하한다고 Uchino 등<sup>14)</sup>은 보고하고 있다.

또한 Vivekanadan 등<sup>15,16)</sup>은 수열합성 시 탈수와 탈수산화반응이 비교적 낮은 온도에서 느리게 일어나므로 생성된 BaTiO<sub>3</sub> 격자 내에 OH<sup>-</sup>나 H<sub>2</sub>O가 잔존하여 격자의 변형을 유발시켜 고온 안정상인 입방정이 준 안정상으로 존재한다고 보고하였다. 따라서 상기 두가지 요인에 의하여 합성 BaTiO<sub>3</sub>가 입방정의 회절패턴을 보이고 있다고 생각된다.

그림 3에는 합성 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 SEM 사진을 표시하였다. 분말입자는 구형의 100 nm 이하의 균일한 입도를 나타내었다. 입자의 크기는 가압반응기의 조건, 즉 온도와 시간 그리고 기체압력을 제어하여 필요한 크기의 분말을 제조할 수 있다고 사료된다. 이 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 EDX로 분석한 결과를 그림 4에 표시하였다. Ti의 K-line과 Ba의 L-line에 의한 각 원소의량이 51.38%와 48.62%로 거의 1:1에 접근하



Fig. 3. Morphology of hydrothermally synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powder.

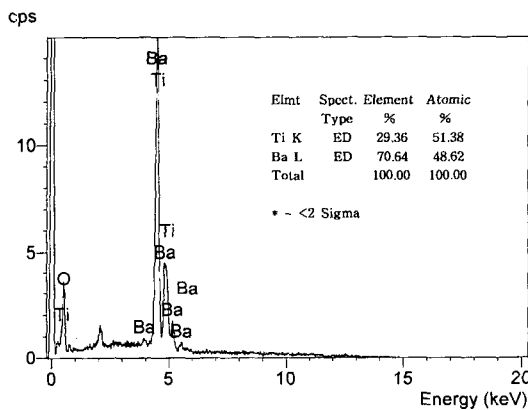


Fig. 4. EDX results of hydrothermally synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powder.

였으므로 합성  $\text{BaTiO}_3$  분말은 화학양론조성으로 되었다고 판단된다.

수열합성된  $\text{BaTiO}_3$  분말에 함유된 유기성분의 유무를 DT/TGA로 실온부터  $1000^\circ\text{C}$ 까지 질소 기류 중에서 무게감소를 분석하여 그림 5에 표시하였다. 온도가 상승하면서 약  $100^\circ\text{C}$  근방에서부터 급격한 무게감소를 나타내고  $200^\circ\text{C}$ 까지 계속 감소하는 경향이 나타났으나, 그 이상의 온도에서는 거의 변화가 없으며,  $900^\circ\text{C}$  근방에서 약간의 무게 증가를 나타내었다.  $100^\circ\text{C}$  근방에서부터 급격한 무게 감소는 분말 표면에 결합 수분의 증발로 인한 것이며,  $200^\circ\text{C}$ 까지의 무게감소는 결정격자 내에 존재한  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ 가 제거되면서 감소하였기 때문이라고 생각된다. 이는 분말 합성 후에 진공오븐에서  $100^\circ\text{C}$ , 48시간 건조

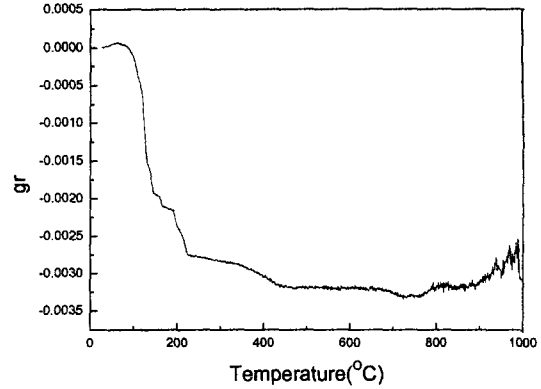


Fig. 5. Thermal gravity analysed curve for hydrothermally synthesized  $\text{BaTiO}_3$  powder.

가 수분이나 유기물질의 제거에는 충분하지 못하다는 것을 의미한다. 그러나  $200^\circ\text{C}$  이상에서 거의 무게변화가 일어나지 않은 것은 미반응된  $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 는 없다는 것으로 해석되며,  $900^\circ\text{C}$  이상에서 무게 증가는 질소에 의한 반응으로 생각된다.

다음으로 방전플라즈마소결(SPS)로 제조된 소결체의 조직을 파단면의 SEM 사진으로 그림 6에 표시하였다.  $1050^\circ\text{C}$ 의 소결체는 합성분말과 유사한 형상을 유지하고 입자 성장도 거의 없고 기공도 많아 소결상태가 불량하며,  $1100^\circ\text{C}$ 와  $1150^\circ\text{C}$ 의 소결체는 각형이고 입자크기도 약  $1.0\ \mu\text{m}$  근방으로 조대화 되었다. 이는 소결 과정이 50 MPa 압력 하에서 승온속도  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ , 각 온도에서 유지시간 5 min, 냉각속도가  $600^\circ\text{C}$ 까지 1 min으로 전 공정이 약 10 min이내의 단시간에 완료된 것을 고려하면 입자성장이 급속하게 일어났다는 것을 알 수 있다. 이들 소결체의 평균 입자 크기를 구하여 그림 7에 표시하였다. 1050, 1100,  $1150^\circ\text{C}$  각 소결체의 평균 입자 크기는 약 0.5, 0.9,  $1.1\ \mu\text{m}$ 로 소결온도가 높을수록 증가하였다. 소결 중 분말입자의 급격한 성장은 합성분말의 입도가 100 nm이하인 점을 고려하면 단시간 고상소결에서 급속한 물질이동이 수반되었음을 나타내며, 유전체의 원자확산에 방전플라즈마가 어떤 형태로든 영향을 미쳤을 것으로 추측되며 검토가 요망된다.

그림 8에는 대표적으로  $1100^\circ\text{C}$  소결체의 XRD 회절패턴을 나타내었으며  $\text{BaTiO}_3$  소결체는 입방정(cubic)으로 판단되었다. 그러나  $c/a = 1.0095$ 로 매우 작으므로 소결체의 결정구조를 명확히 하기 위하여

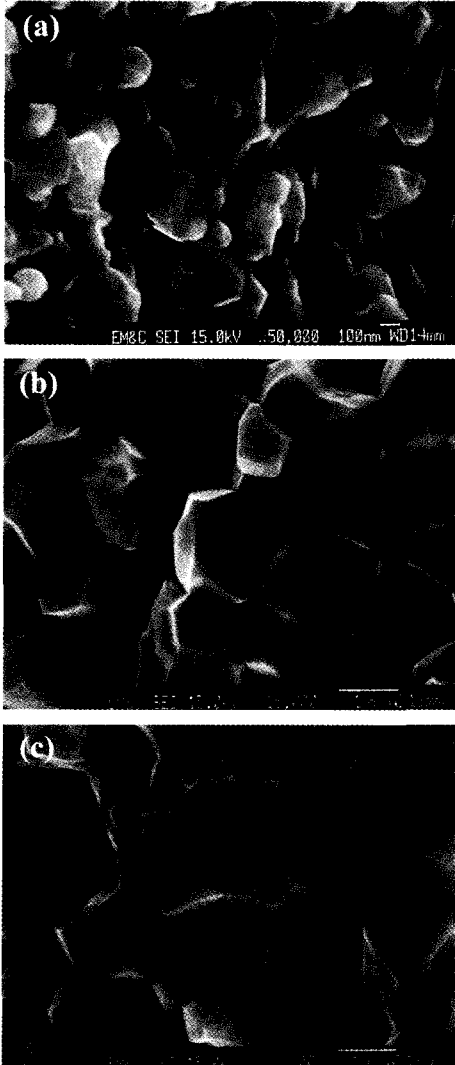


Fig. 6. Spark plasma sintered microstructures of hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powder. (a) 1050°C, (b) 1100, (c) 1150 for 5 minitute holding at each temperature.

2θ = 45° 근방에서 각 소결온도의 XRD 회절패턴을 그림 9에 표시하였다. 어느 소결 온도에서나 회절피크의 폭이 넓게 나타나고 있어서 입방정과 정방정이 혼합되어 있다고 판단되었다. 1050°C 소결체는 회절강도가 결정면 (002)와 (200)가 복합되어 그 중간 위치에서 최대 피크를 보이고 있으며, 1100°C와 1150°C의 경우는 (002)와 (200)의 피크가 명료하게 구분되며 (200)가 (002)보다 더 높게 나타나 상대적으로 입방정이 정방정보다 더 많이 존재한다고 판단

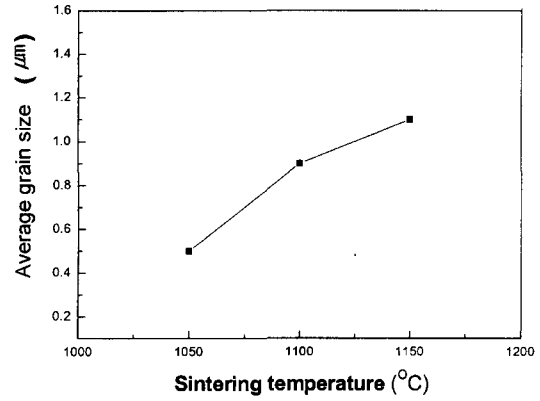


Fig. 7. Average grain size of spark plasma sintered BaTiO<sub>3</sub> with sintering temperature.

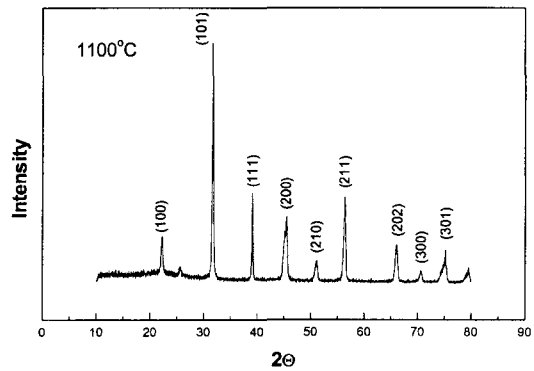


Fig. 8. X-ray diffraction pattern of spark plasma sintered BaTiO<sub>3</sub> at 1100°C, 5min.

된다. 이는 그림 2에 표시한 수열합성분말의 XRD 회절피크가 2θ = 45.05° 근방에서 나타나고 폭이 좁은 것을 고려하면, 1050°C 소결체의 경우 최대 회절강도의 위치는 거의 유사하면서도 피크 폭이 높은 각도(200) 측으로 확장되었는데 이는 소결 중에 BaTiO<sub>3</sub> 격자 중에 잔존한 OH<sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>O가 일부 제거되고 고온상인 입방정이 빠른 냉각으로 잔존하기 때문이라고 생각된다. 1100°C와 1150°C 소결체의 경우는 소결 중에 OH<sup>-</sup>와 H<sub>2</sub>O가 완전히 제거되었으나 냉각 속도가 빨라 실온에서의 안정상인 정방정으로 완전히 변태하지 못해 입방정과 혼합된 상태로 되어 있다고 생각된다.

그림 10에 방전플라즈마 소결 중 몰드에 장입한 합성분말의 무게와 펀치의 변위로부터 밀도를 구하여 정방정의 이론밀도(6.066 g/cm<sup>3</sup>)에 대한 상대밀도

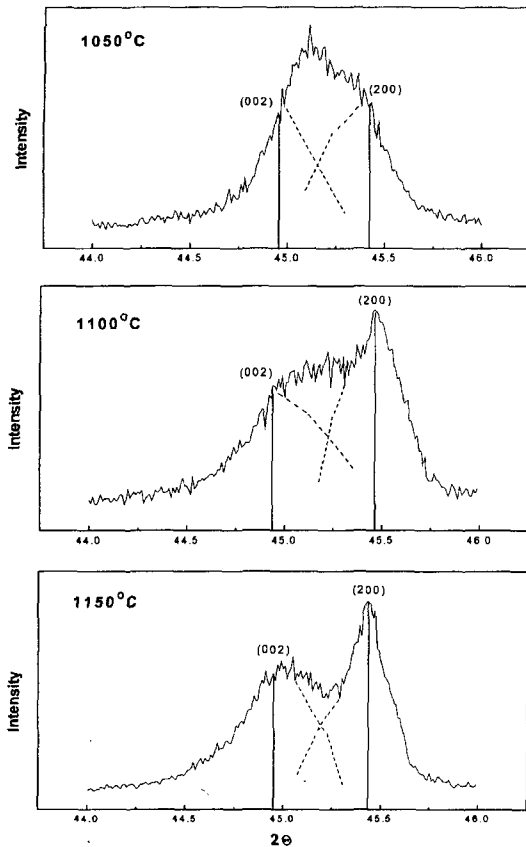


Fig. 9. XRD patterns of BaTiO<sub>3</sub> spark plasma sintered at 1050, 1100, 1150°C for 5min. The characteristic reflection of (200) type planes of BaTiO<sub>3</sub> crystals with 2θ ranging from 44 to 46°.

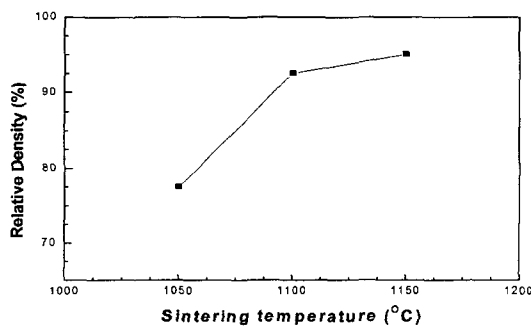


Fig. 10. Relations with Relative density and spark plasma sintering temperature for hydrothermally synthesized BaTiO<sub>3</sub> powder.

를 표시하였다. 소결밀도는 소결이 시작되어 온도가 약 1000°C에 도달하면 급격히 증가하여 소결온도에

서 일정한 밀도에 도달하고 시간이 경과하여도 변하지 않았다. 상대밀도는 1050, 1100, 1150°C에서 각각 약 78, 92, 95%를 나타내었다.

#### 4. 결 론

수열합성법으로 화학적조성이 균일하고 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 제조하여 분말의 특성을 조사하고, 또한 이 합성분말을 방전플라즈마 소결법(SPS)으로 제조하여 소결 특성과 조직을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수열합성 전구체로 비정질합수티타니아(TiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O)는 NH<sub>4</sub>OH로 pH 10으로 하였을 때 생성반응이 양호하였으며, 이것을 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 수용액과 혼합하여 고압반응기(autoclave)에서 180°C, 10 atm, 1.5 hr 조건으로 반응시켰을 때 약 100 nm 이하의 화학양론조성이고, 균질한 BaTiO<sub>3</sub> 분말을 얻었다.

2. 합성 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 입방정 결정이며, 내부에 H<sub>2</sub>O와 OH가 잔존하였다.

3. BaTiO<sub>3</sub> 합성분말의 방전플라즈마 소결(SPS)의 최적 조건은 압력 50 MPa, 1100°C, 5 min이며, 상대밀도 약 92%, 평균입자크기 약 0.9 μm 이었다.

4. 소결체 BaTiO<sub>3</sub>의 결정구조는 입방정과 정방정이 혼합되어 나타났으며, 이는 소결 후 냉기속도의 영향으로 판단되었다.

#### 감사의 글

본 실험을 수행하는 데 방전플라즈마소결(SPS)장비의 협조와 조언을 해주신 울산대학교의 권영순 교수와 김지순 교수에게 감사드립니다. 그리고 수열합성 화학반응 공정에 협력해 준 한양대학교 화학과 박병춘 박사에게도 사의를 표하는 바입니다.

#### 참고문헌

1. B. Huybrechts, K. Ishizaki and Takata : J. Mater. Sci., **30** (1995) 2463
2. D. C. Sinclair and A. R. West : J. Appl. Phys., **66** (1989) 3850
3. A. J. Moulson and J. M. Herbert : *Electroceramics*, Chapman and Hall, London, 1990
4. Y. Ohara, K. Koumoto and H. Yanagida : J. Am. Ceram.

- Soc., **68** (1985) C108
5. R. S. Hathcock, D. A. Temple and C. Warde : IEEE J. Quantum Electron., **23** (1987) 2122
6. H. Kanai, K. Harada, Y. Yamashita, K. Hasegawa, S. Mukaeda and K. Handa : Jpn. J. Appl. Phys., **35** (1996) 5122
7. P. P. Phule, S. H. Risbud : J. Mater. Sci., **25** (1990) 1169
8. L. C. Klein : Sol-gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes Publications, 1988
9. S. Suasromo, S. Pratapa, D. Setyoko, U. M. Dani : J. European Ceram. Soc., **20** (2000) 304
10. L. Zhao, A. T. Chien, F. F. Lange and J. S. Speck : J. Mater. Res., **11** (1996) 1325
11. W. Zhu, S. A. Akbar, R. Asiaie and P. K. Dutta : Jpn. J. Appl. Phys., **36** (1997) 214
12. M. Viviani, J. Lemaitre, M. T. Buscaglia, P. Nanni : J. European Ceram. Soc., **20** (2000) 315
13. T. Takeuchi, E. Betourne, M. Tabuchi, H. Kaneyama, Y. Kobayashi, A. Coats, F. Morrison, D. C. Sinclair, A. R. West : J. Mater. Sci., **34** (1999) 917
14. K. Uchino, E. Sadanaga and T. Hirose : J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1555
15. R. Virekanandan, S. Philip and T. R. N. Kutty : *ibid.*, **22** (1987) 99
16. T. R. N. Kutty and R. Virekanandan : Mater. Lett., **5** (1987) 79