

논문 17-9-8

졸 코팅 법을 이용한 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 I - BaTiO₃ 졸 코팅 공정 연구

Additive Coating of BaTiO₃ Powder using Sol Coating Method I - Development of Coating Process by BaTiO₃ Sol

신호순^{1,a}
(Hyo-Soon Shin^{1,a})

Abstract

BaTiO₃ powder has been applied in so much electronic ceramics. Therefore, as recent, the method to add or coat additive will be needed BaTiO₃ powder. As a kind of the method, the coating of BaTiO₃ powder was considered. In this study, during BaTiO₃ powder was coated by BaTiO₃ sol, gelation path was experimented. Standard coating condition was set up for homogeneous coating. The phase of the gel was deferent by gelation path. It was confirmed the amorphous gel was made in BaTiO₃ phase easily at low temperature. In the amorphous gel, particle growth was shown at 900 °C, because crystallization temperature was low. The optimal ratio of sol and powder was at 10 vol% for the homogeneous coating.

Key Words : Gelation, Coating, BaTiO₃

1. 서 론

졸은 다양한 용도로 전자세라믹스 분야에 응용되어 왔다. 물론 대표적으로는 spin 코팅에 의한 유전체 박막의 형성이 많이 연구되었다[1-5]. 그리고 졸을 제조하는 방법에 대한 연구 또한 많이 이루어 졌다. Beck 등[6]은 BaTiO₃ 미분체의 합성에서 다양한 형태의 졸 겔 방법을 정리하고 졸 겔 acetate법, 졸 겔 hydroxide 법 및 졸 겔 alkoxide 법 등을 비교 실험하여 각각의 열분해 반응과 결정 성장을 비교하였다. 그 결과에서 acetate 법이 가장 분해 온도가 낮음을 보여주고 있으며, 원료의 가격이 비교적 싼 금속 acetate를 사용할 수 있어서 BaTiO₃ 분체 합성 및 코팅 등에 적합할 것

으로 판단되어진다.

BaTiO₃는 전자세라믹스를 대표하는 재료이다. 이들은 주로 MLCC(Multi Layer Ceramic Capacitor)의 대표적인 강유전성 재료로 사용되어지면서 BaTiO₃ matrix에 유전특성을 향상시키기 위한 첨가제 실험이 많이 진행되었다[7-9]. 그 외에도 PTCR 특성을 활용하는 분야에서도 대표적인 소재로 사용되고 있다[10]. 지금까지 소결 상태에서 다양한 활용은 분체의 상태에서도 유전특성의 평가 및 활용을 모색하기에 이르렀다. MLCC의 경우 사용되는 원료 분체의 입자크기가 점차 작아짐에 따라 원료 분체의 상태에서 유전특성을 제어하기 위하여 첨가제의 코팅 등이 요구되고 있으며, 최근 SoP(System on Packaging)등의 패키지 동향에 따라 Embedded Capacitor 용으로 사용하기 위한 composite 재료로서도 그 응용이 기대되고 있다 [11].

BaTiO₃ 분체의 전기적 특성은 여러 가지 첨가제에 의하여 많은 영향을 받는다. 그러므로 첨

1. 삼성전기(주)
(경기도 수원시 영통구 매탄동 314)
a. Corresponding Author : hyosoon.shin@samsung.com
접수일자 : 2004. 7. 19
1차 심사 : 2004. 7. 6
심사완료 : 2004. 8. 5

가제를 어떻게 균일하게 첨가할 것인가가 중요한 공정적인 문제가 된다. 그러므로 주로 액상이 가능한 금속 source를 첨가하여 금속 이온이 BaTiO₃ 분체 주위에 원자 또는 이온의 크기로 분산시키기 위한 실험들이 진행되었다. 그 방법의 일종으로 BaTiO₃ 분체에 졸을 이용하여 코팅하는 방법으로 원하는 첨가제를 첨가하는 방법이 제시될 수 있다. 이 방법은 분체인 BaTiO₃와 동일한 졸을 만들고 그 졸에 첨가제를 첨가하여 용도에 따라 표면코팅 및 첨가량 제어 등이 용이하게 할 수 있을 것이다. 이 방법은 여러 가지 첨가제를 동시에 사용해야 할 경우 화학적 친화성을 고려하여 다양한 선택이 가능하며 분체의 표면 부분을 코팅할 때 더욱 효과적으로 진행될 수 있을 것으로 판단되지만 현재까지 많이 연구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO₃ 분체에 BaTiO₃ 졸을 코팅하는 과정에서 졸의 겔화 반응을 연구하여 원활한 첨가제 코팅이 가능할 수 있도록 기본적인 코팅 조건을 설정하는데 목적을 두었다. 졸은 겔화 경로에 따라 어떤 형태로 상 생성 과정이 이루어지는지 확인하기 위하여 겔화 방법을 변화시키고 각 온도별 열분해 한 분체를 분석하였다. 겔화 공정을 설정한 후 적당한 BaTiO₃ 분체와 졸의 비율을 결정하기 위한 실험을 진행하였다. 이 결과를 통하여 BaTiO₃ 분체에 첨가제를 졸 코팅에 의하여 첨가하는 기본 공정 조건을 설정하였다.

2. 실험 방법

원료 분체인 BaTiO₃는 대표적인 원료 제 조업체인 일본의 Sakai 사에서 제공하는 것을 사용하였다. 원료 분체의 평균입경은 0.7 μm로서 수열합성법으로 제조된 것이다. 아래 그림 1에 분체의 전자현미경 사진을 나타내었다. 또한, 졸 코팅에 사용할 BaTiO₃ 졸(BT 졸)은 dNf solution에서 제공하는 졸을 출발 원료로 사용하였다. 졸은 2-methoxy ethanol을 용매로 사용하고 Ti Alkoxide를 Ti source로 사용하고 Acetic Acid에 Ba Acetate를 용해시키는 방법으로 만들어 졌고 이들의 겔화를 제어하기 위한 몇몇의 첨가제가 들어있다고 알려져 있다.

원료 BT 졸은 100 ml 단위로 실험용 용기에 분리한 후 기초실험을 통하여 겔화 조건을 분리하고 120 °C에서 겔화가 일어날 때까지 가열하여 겔화

하였다. 실험은 방식에 따라 두 가지의 다른 경로로 겔화하는 방법을 실험하였다. 각 겔화 조건에서 실험용 용기를 밀폐한 경우는 단지 온도에 의한 겔화가 진행되게 하는 방법이며, 실험용 용기를 열고 stirring하면서 가열한 경우는 용매의 휘발에 의한 겔화와 온도에 의한 영향이 동시에 작용한 경우이다.

각각의 공정에서 얻어진 겔은 150 °C, 300 °C, 600 °C 및 900 °C에서 각각 공기 중 분위기에서 열처리하여 졸에 의해서 BaTiO₃가 코팅된 BaTiO₃ 분체를 얻었다. 열분해는 150 °C의 경우 열풍순환식 건조오븐을 사용하였고 다른 온도의 sample은 박스형 전기로를 이용하여 3 °C/min의 속도로 가열하고 각 온도에서 2시간 유지하였다.

밀폐된 겔화 조건에서 BaTiO₃와 졸의 비율이 변화되어졌다. 각각의 실험용기에 3 vol%부터 50 vol%까지 변화시켜 초음파 분산기로 분산한 후 밀폐하고 120 °C에서 가열하여 겔화 하였다. 이렇게 제조된 겔은 600 °C에서 열분해 한 후 코팅 특성을 관찰하였다.

두 방법으로 제조된 졸은 TG-DTA(TA Instruments, SDT-2960)를 이용하여 열 분해 거동을 관찰하였고, 각 열분해 후 분체는 XRD(Rigaku, RINT 2000), FT-IR(Bio-Rad, FTS-65A)을 이용하여 결정구조와 결합을 분석하였고 전자현미경(Hitachi, S-4700)을 이용하여 분체의 형상을 관찰하였다. BaTiO₃ 졸을 이용하여 BaTiO₃에 코팅한 분체의 상태는 전자현미경과 XRD로서 분석하였다.

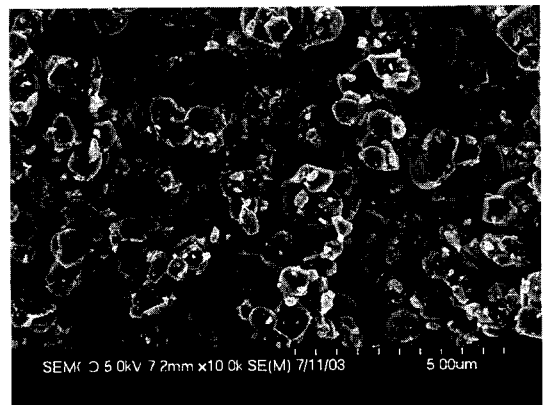


그림 1. BaTiO₃ 분체의 전자현미경 사진.

Fig. 1 SEM morphology of BaTiO₃ powder.

3. 결과 및 토의

그림 1에서 나타낸 분체는 수열합성법으로 합성한 상용의 분체로서 입자가 균일할 뿐만 아니라 XRD 분석결과 결정성이 뛰어난 Tetragonal 상을 나타냄을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 입자에 코팅성을 평가하기 위해서는 출발 원료 분체에 대한 평가와 이해가 선행되어야 한다. 이 분체는 전자세라믹스 분야에 상용으로 사용되고 있고 균일성을 인정 받고 있는 것이다. 그리고 졸의 경우 또한 매우 중요한 항목이다.

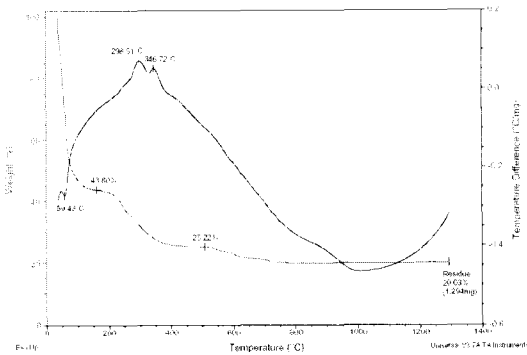


그림 2. BT 겔의 공기 중 TG-DTA 분석.
Fig. 2. TG-DTA spectra of BT gels in air.

그림 2는 본 실험에서 사용한 BaTiO₃ 졸의 열분해 거동을 확인한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 300 °C 부근에서 두 개의 발열 peak

가 나타나고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 이 온도에서 많은 양의 질량감소가 동반되고 있어서 심한 두 가지의 열분해 반응이 일어나고 있음을 알 수 있다. 그리고 특이한 반응은 더 이상 DTA 분석에서 나타나지 않고 질량감소는 약 600 °C에서 완료됨을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 산화물 상태의 코팅 막을 형성하기 위한 열처리 온도는 600 °C면 가능할 것으로 판단되어 진다.

각 온도별 열처리 공정에 따른 상생성 반응을 비교하기 위한 XRD 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 열처리 온도 150 °C의 경우 상온과 같은 pattern을 나타내었다. 그런데 그림에서 겔화 방법에 따라 상온에서 형성된 겔의 상이 상이함을 알 수 있다. 그림에서 a)의 경우 150 °C에서 결정형의 peak가 나타나고 있으나 b)의 경우 비정질 상태의 peak가 관찰되고 있다. 그림 a)의 경우 상의 해석은 불가능하지만 open 되어 있으므로 수화물 또는 유기 화합물의 생성 가능성이 있다. 즉 유기결정상이 형성된 상태로 볼 수 있다. 그리고 그림의 300 °C 상태를 비교하면 a)의 경우 비정질 형태로 상이 전이되는 반면 b)의 경우는 결정상으로 전이됨을 알 수 있다. 그림에서 a)의 경우는 유기결정상이 분해되는 과정을 보여주고 있지만 b)의 경우는 비정질이 분해되어 산화물 BaTiO₃ 상이 생성되는 과정이므로 더 낮은 온도에서 결정상 BaTiO₃가 만들어 짐을 알 수 있다. a), b)의 비교에서 알 수 있듯이 밀폐된 상태에서 겔화 된 것 이상의 생성과 결정화에 더 유리함을 알 수 있다. 정량적으로 XRD intensity를 비교하기 어렵지만,

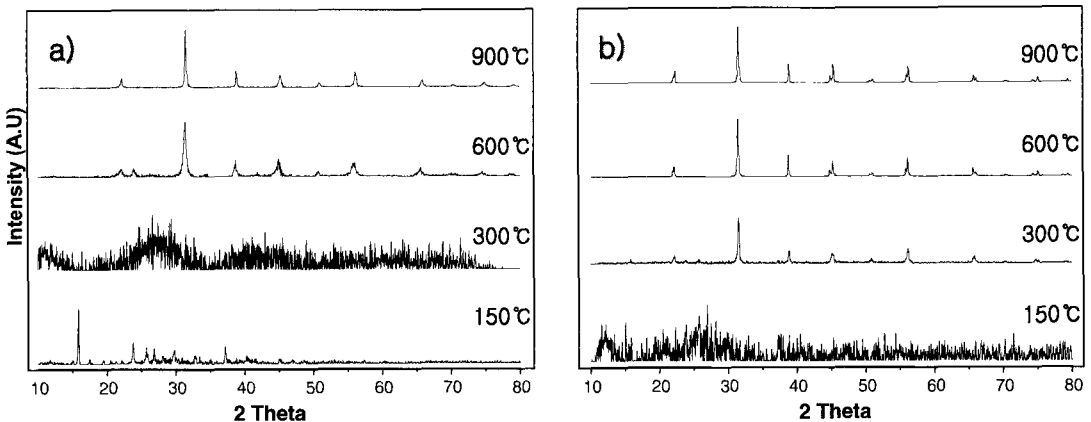


그림 3. 열분해 온도에 따른 BT 겔의 XRD 분석 a) open 건조 겔, b) 밀폐 건조 겔.
Fig. 3. XRD patterns of BT gels with decomposition temperature, a) open and b) closed dried gel.

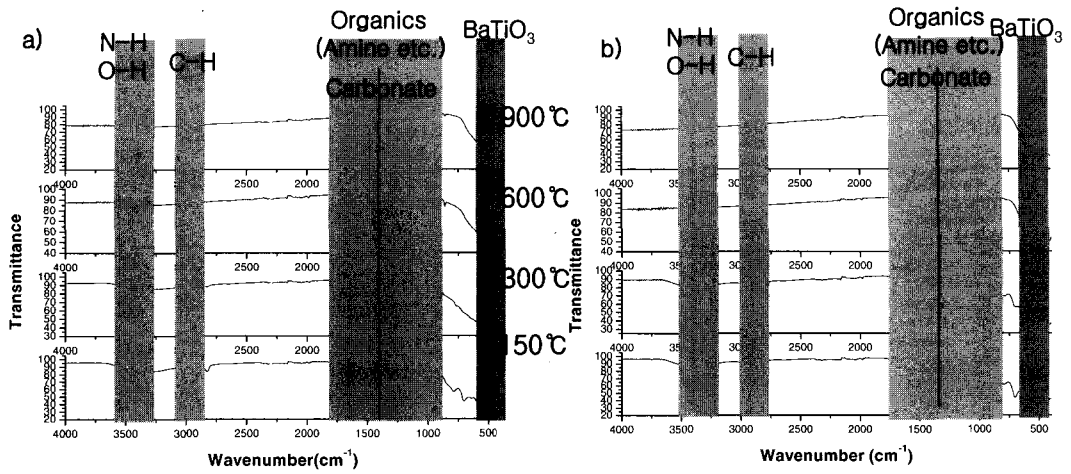


그림 4. 열분해 온도에 따른 BT 겔의 FT-IR 분석 a) open 건조 겔, b) 밀폐 건조 겔.
 Fig. 4. FT-IR spectra of BT gels with decomposition temperature, a) open and b) closed dried gel.

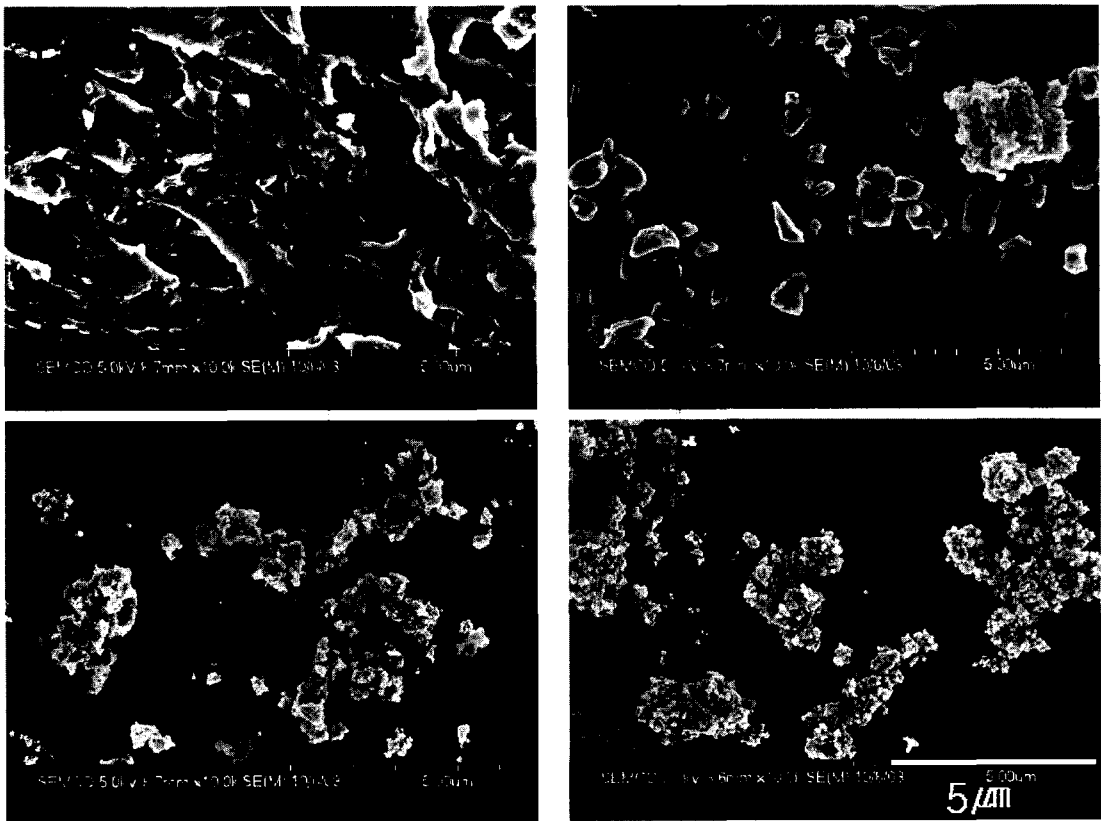


그림 5. Open 건조 겔의 열분해 온도에 따른 전자현미경 사진.
 Fig. 5. SEM morphology of open dried gels with decomposition temperature.

결정화도가 증가하는 것 또한 a)에 비해서 b)가 더 낮은 온도에서 증가함을 알 수 있다.

그림 4는 각 겔의 열처리 조건별 FT-IR 분석 결과이다. 그림에서 a)와 b) 모두 300 °C까지는 유기 peak를 나타냄을 볼 수 있다. 그러나 a)의 경우 600 °C 이상에서도 유기 peak가 잔존하고 있으며, 500 cm⁻¹ 영역에서 나타나는 BaTiO₃ peak가 a)의 경우 600 °C 이상에서 발달하기 시작하지만 b)의 경우는 300 °C에서 이미 BaTiO₃ peak가 발달하기 시작한다. 이 결과는 그림 3의 XRD 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

실험용기를 open한 상태에서 겔화 한 후 열처리 온도 변화에 따라 제조한 분체의 형상을 전자현미경으로 관찰한 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 150 °C의 경우 유기 화합 물 형상이 관찰되고 있으며 300 °C의 경우도 glass 파편과 같은 형상의 분체가 관찰되고 있다. 그러나 이 경우는 겔화 과정에서 stirring을 하였기 때문에 겔화가 진행

되면서 일부 분쇄되어지는 경향이 나타난 것으로 판단된다. 600 °C 이상에서는 완전히 BaTiO₃ 분체의 형태로 변화된 형상을 나타내고 있다. 그러나 900 °C 까지 입자의 성장은 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

그림 6은 밀폐된 상태에서 겔화 한 분체의 열처리 온도별 전자현미경 사진을 나타내었다. 그림 5와 비교할 때 150 °C의 경우 전형적인 겔 건조 상태의 사진을 볼 수 있고 300 °C의 경우 무정형의 겔 사이에 입자성이 일부 관찰되고 있음을 확인할 수 있다. 그리고 300 °C에서는 그림 4의 FT-IR 결과와 잘 일치하게 유기 성분에 해당하는 겔 형태의 미세구조가 관찰되어 지고 있다. 특히 600 °C 이상의 경우 그림 5와는 달리 입자가 상당히 성장하고 있음을 확인할 수 있다. 900 °C 열처리 온도에서는 이미 1 μm 이상으로 성장 되었음을 확인할 수 있다. 그림 3의 XRD 결과에서 알 수 있는 바와 같이 밀폐된 상태에서 겔화의 경우 BaTiO₃ 상

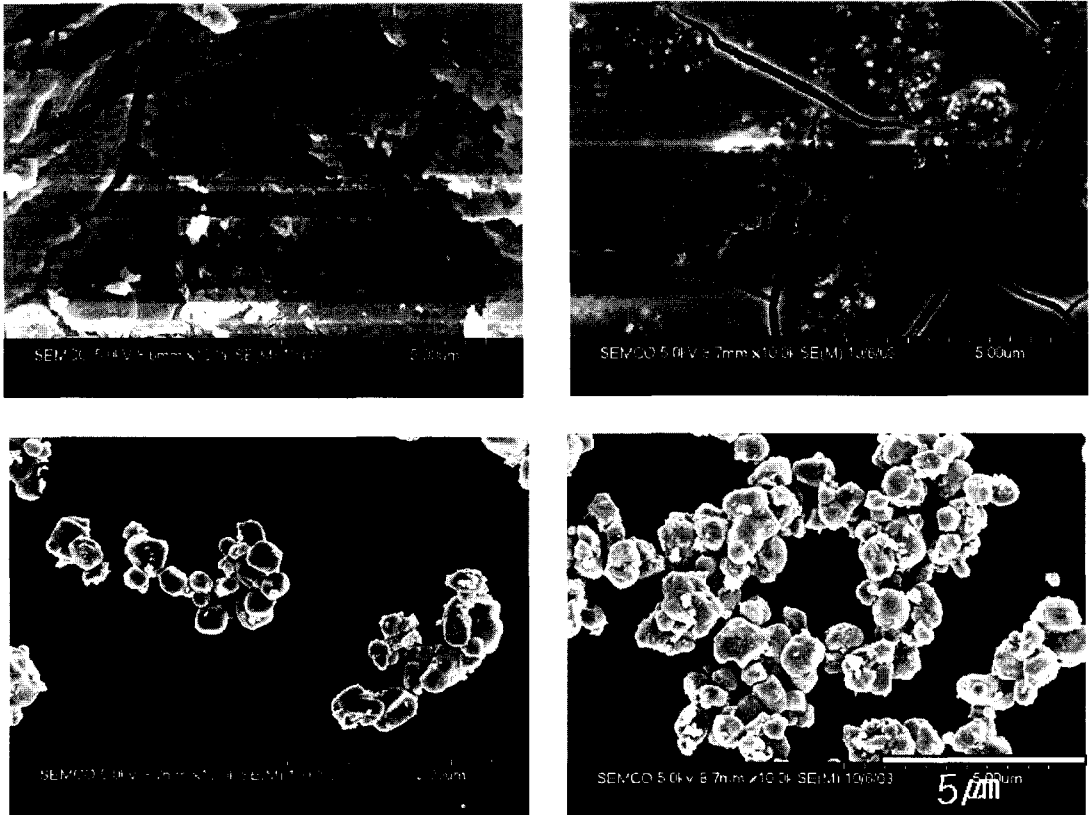


그림 6. 밀폐 건조 겔의 열분해 온도에 따른 전자현미경 사진.

Fig. 6. SEM morphology of closed dried gels with decomposition temperature.

이 일찍 형성되고 이 결과 미세한 입자가 생성과정이 낮은 온도에서 완료된 후 입자성장의 과정으로 전이되는 것으로 보인다.

BaTiO₃ 분체를 BT-졸에 혼합한 후 적절한 코팅의 상태를 관찰하기 위하여 위 분석결과 전체적으로 BaTiO₃ 분체로 전이가 일어나는 600 °C에서 열처리한 후 전자현미경으로 관찰한 사진을 그림 7에 보여준다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 BaTiO₃ 분체의 혼합량이 증가함에 따라 표면의 형상은 크게 다르다. 3 vol% BaTiO₃ 분체 첨가의 경우 분체의 양에 비하여 코팅된 졸에 의한 BaTiO₃ 상 생성량이 많아서 BaTiO₃ 분체 표면에서 쉽게 관찰되어 진다. 그리고 10 vol% 첨가까지 표면에서 코팅된 모습이 관찰되고 30 vol%의 경우는 분체의 형상이 깨끗하고 코팅된 BaTiO₃가 상대적으로 적어서 잘 관찰되지 않는 수준으로 파악된다.

로 적어서 잘 관찰되지 않는 수준으로 파악된다.

전자현미경 관찰 결과로 볼과 BaTiO₃ 분체의 적절한 양을 정의하기는 어렵다. 그러므로 XRD를 이용한 FWHM(Full Width at Half Maximum) 측정 결과에서 BaTiO₃ 첨가량의 변화에 따른 결정상 생성의 변화를 그림 8에 나타내었다. 그림의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 첨가량이 3 vol%에서는 결정성이 크게 떨어지고 있는데 이것은 BaTiO₃의 생성량과 첨가량의 비율에서 나타나는 현상으로 생각된다. 즉, 졸에서 생성된 BaTiO₃ 분율이 크기 때문에 미세한 입자가 생성되면서 FWHM이 크게 증가한 것으로 보인다. 그리고 10 vol% 첨가 수준에서부터 일정한 수준의 tetragonal 결정성이 확보되고 있음이 확인되었다. 일정수준의 tetragonal이 나타난 것은 BaTiO₃ 분말이 주된 상을 형성

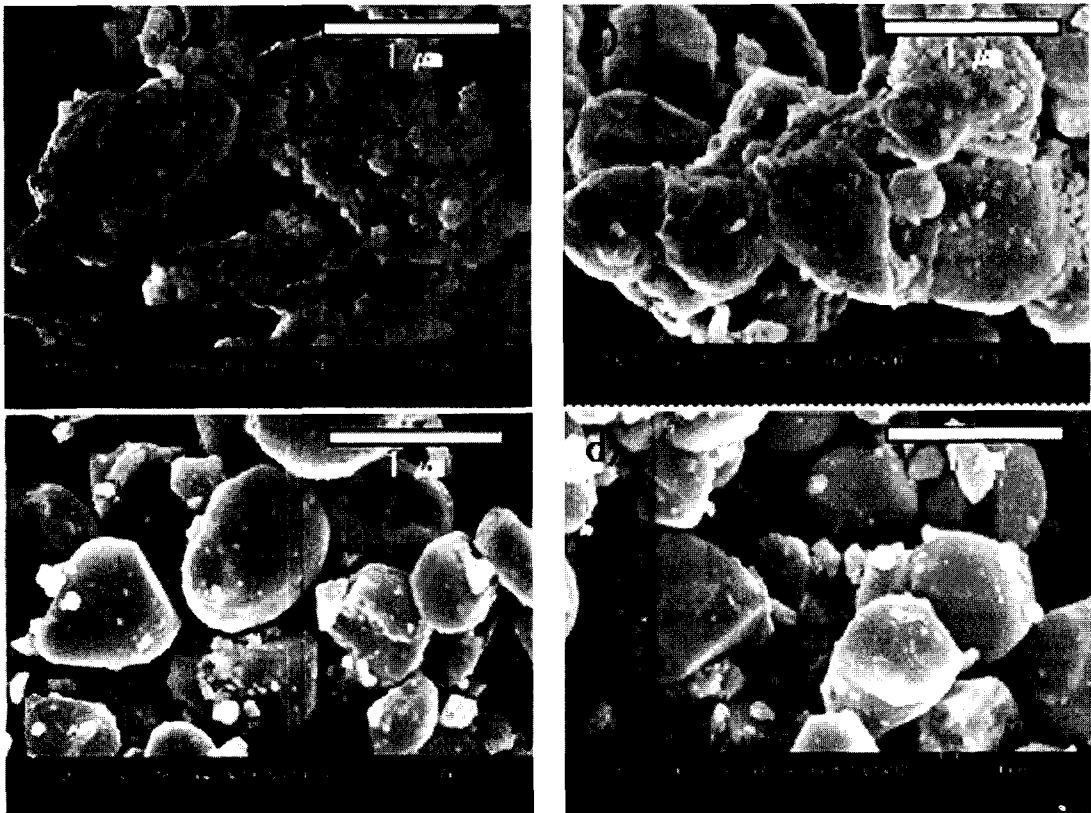


그림 7. BT 분체와 BT 졸 혼합비에 따른 졸 코팅 BaTiO₃ 분체의 전자현미경 사진.

a) 3 vol%, b) 10 vol%, c) 30 vol%, d) BaTiO₃ 분체

Fig. 7. SEM Images of sol coated BaTiO₃ powders decomposed at 600 °C as a variation of volume fraction of BT Powder.

a) 3 vol%, b) 10 vol%, c) 30 vol% and d) BaTiO₃

성한다는 것을 의미하며 그림 7에 10 vol% 조건 사진에서 코팅된 형상을 관찰할 수 있으므로 적절한 코팅 비율은 10 vol% 정도가 될 것으로 생각된다.

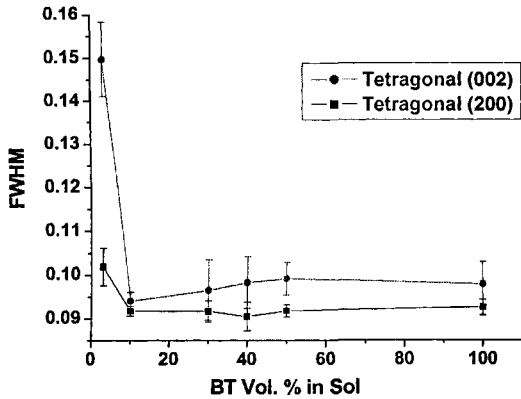


그림 8. BT 분체와 BT 졸 혼합비에 따른 졸 코팅 BaTiO₃ 분체의 반가폭 변화.

Fig. 8. FWHM variations of sol coated BaTiO₃ powders as a function of volume fraction of BT powder in the sol.

4. 결론

위의 결과들에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

같은 졸에서도 겔화 경로에 따라 생성된 겔의 상이 결정질과 비정질로 다르게 나타날 수 있다. 비정질 형태의 겔 결정구조를 가지는 것이 300 °C에서 이미 상이 나타나는 등 더 낮은 온도에서 쉽게 BaTiO₃ 상을 형성할 수 있다. 결정질 상의 겔은 분해과정에서 비정질상을 거쳐 산화물 BaTiO₃ 분체를 형성하게 된다. 낮은 온도에서 생성된 BaTiO₃ 상은 낮은 온도에서 입자의 성장 과정으로 전이되어 900 °C에서 이미 입자의 성장을 관찰할 수 있다. 이 결과를 바탕으로 BaTiO₃ 분체 코팅을 위한 적절한 방법을 결정하였으며 그 비율은 약 10 vol% 정도가 가능한 것으로 확인되었다.

참고 문헌

[1] J. Zeng, C. Lin, J. Li, and K. Li, "Low

temperature preparation of barium titanate thin films by a novel sol gel hydrothermal method", *Mat. Lett.*, Vol. 38, p. 112, 1999.

- [2] S. U. Adikary and H. L. W. Chan, "Ferroelectric and dielectric properties of sol gel derived Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 424, p. 70, 2003.
- [3] 김광호 "졸-겔법으로 형성한 강유전체 PZT 박막의 고온 단시간 열처리효과 및 전자 디바이스에의 응용", *전기전자재료학회논문지*, 7권, 2호, p. 152, 1994.
- [4] 정장호, 이문기, 류기원, 최형욱, 이영희, "Sol-Gel 법에 의한 PbTiO₃ 박막의 제조 및 유전 특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 5호, p. 430, 1999.
- [5] 김행구, 정수태, 이종현, "졸-겔법에 의한 Ca-Modified 티탄산납 박막의 초전특성", *전기전자재료학회논문지*, 12권, 10호, p. 896, 1999.
- [6] H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, "Pitfalls in the synthesis of nanoscaled perovskite type compounds. Part I: Influence of different sol gel preparation methods and characterization of nanoscaled BaTiO₃", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol 21, p. 687, 2001.
- [7] H. Kishi, N. Kohzu, J. Sugino, H. Ohsato, Y. Iguchi, and T. Okuda, "The effect of rare earth(La, Sm, Dy, Ho and Er) and Mg on the microstructure in BaTiO₃", *J. Euro. Ceram. Soc.*, Vol. 19, p. 1043, 1999.
- [8] Y. H. Han and D. J. Shin, "Defect chemistry of BaTiO₃ codoped with Mn and Nb", *Kor. J. Ceram.*, Vol. 4, No. 2, p. 68, 1998.
- [9] T. Nagai, K. Iijima, H. J. Hwang, M. Sando, T. Sekino, and K.Niihara, "Effect of MgO doping on the phase transformations of BaTiO₃", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 1, p. 107, 2000.
- [10] D. Zhou, M. Cao, and S. Gong, "A novel method of preparing Ba_{0.96}Ca_{0.04}Ti_{1.02}O₃ Ceramics with low room temperature resistivity", *Mater. Sci. & Eng.*, B99, p. 399, 2003.
- [11] S. Ogitani, S. A. Bidstrup Allen, and P. A. Kohl, "Factors influencing the permittivity of polymer/ceramic composites for embedded capacitors", *IEEE Trans. Adv. Packaging*, Vol. 23, No. 2, p. 313, 2000.