

BaO₂-TiO₂-환원제-입자제어제계에서 자전연소합성법에 의한 BaTiO₃ 분말의 제조 및 유전특성

윤기석[†] · 임성재 · Hayk Nersisyan · 원창환
충남대학교 금속응고센터
(2004년 7월 30일 접수; 2004년 10월 4일 승인)

Preparation of BaTiO₃ Powder in BaO₂-TiO₂-Reduction Agent-PSCA (Particle Size Control Agent) System by SHS and Its Dielectric Properties

Ki Seok Yun,[†] Sung Jae Lim, Hayk Nersisyan, and Chang Whan Won

Rapidly Solidified Materials Research Center, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received July 30, 2004; Accepted October 4, 2004)

초 록

BaO₂-TiO₂-환원제-입자제어제계에서 자전연소합성법을 이용한 BaTiO₃ 분말의 제조에 대하여 고찰하였다. 환원제로서 C, Mg를 사용하였고, 입자제어제로서 NaCl을 사용하였다. 자전연소합성법을 이용한 BaTiO₃ 분말의 제조에 있어 최적의 반응계에서 환원제의 종류와 농도, 입자제어제, 반응량의 변화에 따른 생성물의 영향을 조사하였다. 최적의 반응계 및 조성은 Ar 반응 분위기에서 BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl이었다. 희석제로서 첨가된 NaCl은 연소온도의 조절 뿐 아니라 반응생성물의 입도를 제어하는 효과를 나타냄을 알 수 있었다. 최적의 조건에서 제조된 순수 BaTiO₃ 분말의 입도는 약 0.5 μm 이하였으며, 반응량을 증가시킬수록 균일한 반응성을 나타내었다. 제조된 BaTiO₃ 분말의 유전특성을 측정하기 위하여 1300°C, 2시간동안 대기중에서 소결실험을 행하였고 이때 상온에서의 유전상수는 약 2290이었고, 큐리점(129°C)에서의 유전상수는 약 13800을 나타내었다.

ABSTRACT

We have investigated on the preparation of BaTiO₃ powder at the system of BaO₂-TiO₂-Reduction ag.-PSCA by SHS. C and Mg were used as reduction agent, and NaCl was used as PSCA (Particle Size Control Agent). The effects of the various reduction agent and its concentration, particle size control agent, reaction mixture mass on the product in the preparation of BaTiO₃ powder at the optimum system by SHS were investigated. The optimum conditions for reaction system and composition were BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl in the Ar atmosphere. NaCl as PSCA showed the effect of controlling the particle size of product as well as the combustion temperature. The particle size of BaTiO₃ synthesized at the optimum condition was about 0.5 μm. And as the mixture mass for the reaction was increased, the more stable combustion wave appeared. We have conducted the sintering experiment at the temperature of 1300°C, the time of 2 h and the atmosphere of air to measure the dielectric properties of BaTiO₃ synthesised in this work, and the sample sintered in this condition showed 2,290 of dielectric constant at 100°C and 13,890 at curie point (129°C).

Key words : BaO₂, TiO₂, Reduction agent, PSCA, Dielectric constant

1. 서 론

Perovskite 구조를 갖는 대표적인 세라믹 유전체 재료인 BaTiO₃¹⁾는 고유전율, 독특한 전기적 특성, 그리고 강유전성 등으로 인해 원료합성 및 재료 응용면에서 커다란 발전을 이룬 1940년대 이후 전자 기기에 있어 가장 널리 사용되어 온 재료중 하나로서 주로 유전체, 반도체 원료, 콘

덴서, 압전소자, PTC서미스터에 적용되고 있다.^{2,3)} 유전체 분말 중 가장 수요가 많은 품목은 MLCC이고 그 다음이 PTC 서미스터이다. 유전체 분말 기술은 MLCC의 주원료인 BaTiO₃의 제조기술과 여러 가지의 첨가성분을 BaTiO₃에 첨가함으로써 원하는 특성을 가진 유전체 조성을 만드는 유전체 조성 기술로 나눌 수 있다. MLCC 부품과 관련 소재의 발전 패러다임은 고용량화에 대한 시장요구가 증가하여 유전체층의 박층화 및 고적층화로 기술변화가 가속화되고 있다. 그리고 유전체 층의 박층화에 대응하기 위하여 유전체 분말의 미세화 기술 및 유전특성 및 제반특성에 대한 특성개선관련 기술개발이 활발히 이루

[†]Corresponding author : Ki Seok Yun
E-mail : ykstone@empal.com
Tel : +82-42-821-5296 Fax : +82-42-822-9401

어지고 있다.^{4,5)}

BaTiO₃ 분말의 제조방법에는 대표적으로 고상법,^{6,7)} 수열합성법,⁴⁾ sol-gel법⁸⁾, 그리고 금속유기물의 화학적 분해법⁹⁾이 이용되어져 왔다. 그러나 전통적인 제조법과 비교하여 하소과정이 필요 없고 낮은 에너지 소비, 고효율, 간단한 장치, 고순도 분말의 제조와 같은 장점 때문에 자전연소합성법⁹⁻¹²⁾이 관심을 끌고 있다.

일찍이 러시아 과학자들이 자전연소합성법을 이용하여 원재료로서 Ti, TiO₂, BaO₂를 이용하여 BaTiO₃ 분말을 제조하는 연구를 하였다. 그러나 높은 연소온도에 기인하여 생성물의 입도가 조대해지는 단점이 있었고, 이에 연소온도를 낮추기 위해 Ti원으로서 TiCl₃를 이용하여 연구를 한 바가 있다.¹³⁾ 그러나 TiCl₃의 이용은 최종 생성물에 BaCl₂와 같은 염화물 생성을 수반하고, tetragonality도 낮은 단점을 수반하였다. 게다가 높은 단가를 형성하는 TiCl₃의 사용으로 인한 제조단가의 상승과 대량생산에 쉽게 적용할 수 없는 단점도 수반하였다.

이에 본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 기존의 BaTiO₃ 분말의 제조법을 대체하고자 하였고,¹⁴⁾ 이와 더불어 BaO₂-TiO₂-Reduction ag.-PSCA(Particle Size Control Agent)계를 이용하여 기존의 자전연소합성법에 의한 BaTiO₃ 분말의 제조에 있어서의 단점을 극복하고자 하였다.

2. 실험 방법

자전연소반응기의 재질은 SUS316를 사용하였다. 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었고 최대 사용 압력은 230 atm이 되도록 제조되었다. 반응기 내부는 진공과 분위기를 만들 수 있도록 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 반응의 진행을 관찰할 수 있도록 내열·내압유리가 부착되었다. 또한 펠렛을 점화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 한편 연소반응기의 하부에는 3쌍의 열전대를 설치하여 데이터 수집 및 분석기가 부착된 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응의 온도를 측정하였다. 이때 연소온도의 예측을 위해 연소반응의 열역학계산 프로그램인 'THERMO'¹⁵⁾를 사용하였다.

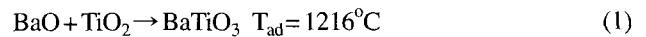
원료분말로서 BaO₂, TiO₂와 환원제로서 C(black carbon), Mg를 미리 계산된 결과에 따라 칭량하고 PSCA(Particle Size Control Agent)를 조건에 따라 첨가하여 Al₂O₃ ball과 함께 polyethylene bottle(H150×Φ120, H250×Φ200)에 넣고 6시간 이상 건식 혼합되었다. 이때 불밀의 회전속도는 160 rpm이었다. 혼합된 분말은 stainless steel로 제작된 원통형 반응 mold에 장입되어 Ar의 분위기에서 반응되었다. 점화는 Φ0.5 mm의 Ni-Cr wire를 이용하여 펠렛위에 장착된 Ti+C₂F₄의 ignition powder에 점화되었다. 반응 생성된 분말은 roll milling에 의해 분쇄되었으며, 약 60°C의 distilled

water와 35%HCl의 혼합용액에서 교반되면서 침출 및 수세되었다. 반응 혼합물의 양에 따른 반응생성물 및 반응성의 변화를 알아보기 위하여 반응 혼합물의 양을 200 g, 1500 g으로 변화시켰으며, 본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD(SIEMENS사, Model:D5000)를 이용하였다. X-ray 분석시 가속전압은 40 kV, 30 mA였으며, 측정각은 2θ가 20~80°였다. 주사 속도는 0.05°/sec였고, X-선의 target으로는 Cu를 사용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model:JSM-5410)을 사용하였다. 유전특성을 측정하기 위해서 직경 10 mm의 disk 형태로 350 kg/cm²의 압력에서 가압 성형하여 1300°C/2 h로 소결하였다. 그리고 이 소결체의 양면을 #1200 SiC로 연마한 후 Ag paste로 피복하였고, LCR meter(MIT, 9216A)를 이용하여 100 KHz의 주파수에서 유전상수를 측정하였다.

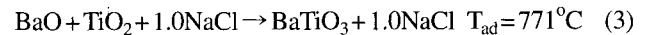
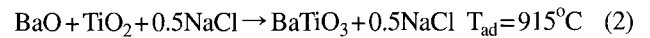
3. 결과 및 고찰

3.1. 반응계의 확립

자전연소합성법을 이용한 BaTiO₃의 제조에 있어 화학당량을 고려한 이론적인 반응식은 식(1)과 같다.

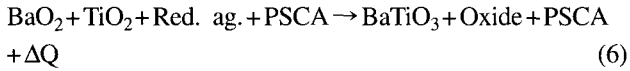
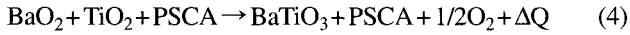


또한 이와 같은 조성으로 제조된 BaTiO₃는 1300°C, 2 시간동안 소결된 후의 유전상수는 큐리점에서 약 8150이었고 100°C에서 약 3000이었다. 그러나 MLCC의 제조공정상 균일한 입도분포를 가지는 BaTiO₃ 분말이 요구되어지고, 자전연소합성법의 특성상 반응 중 입자제어가 난해하다는 점을 감안할 때 PSCA(Particle Size Control Agent)¹⁶⁾의 사용이 불가피하다. 식(1)번의 조성에 PSCA로서 NaCl을 0.5, 1.0 mole을 각각 첨가하였을 경우 절대연소온도는 다음과 같다.



위 식에서 볼 수 있듯이 입자제어를 위해 NaCl을 첨가할 경우 자전연소합성반응중의 희석제의 역할을 하게 되므로 연소온도가 낮아진다. 일반적으로 자전연소합성법을 이용한 BaTiO₃의 제조에 있어 연소과가 전파되기 위한 최저온도는 약 1200°C 이상임을 감안할 때 반응식(2), (3)의 경우 연소과가 전파되지 못해 연소반응이 일어나지 않음을 예측할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 원재료로서 BaO 대신 BaO₂를 사용하고자 하였다. 그 이유는 BaO₂를 사용할 경우 과량으로 존재하는 산소로 말미암아 환원제의 첨가가 허락될 수 있는데 본 반응계의 경우 환원반응이 발열반응이기 때문에 PSCA의 첨가로 인한 연소반응중의 연

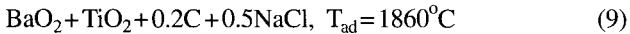
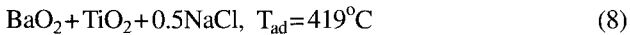
소온도 저하를 환원반응중의 발열반응이 보충하여 줄 수 있어 원활한 연소반응을 유도할 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서 자전연소합성법을 이용한 $BaTiO_3$ 의 제조에 있어 기본적인 반응계는 다음과 같다.



· Red. ag.=Reduction agent · PSCA=Particle Size Control Agent
· ΔQ =Heat release · Oxide=Oxidized reduction agent

3.2. 환원제 조건의 확립

본 연구에서 사용한 환원제로서는 C, Mg 등이다. 각각 환원제로서 BaO_2 의 불완전한 연결을 이루고 있는 $1/2O_2$ 와 반응하여 생성물로서 CO_2 , O_2 등을 생성하고 이때 생성되는 발열량은 PSCA의 첨가로 인해 저하되는 연소온도를 보충하여 주는 역할을 한다. BaO_2 를 사용하였을 경우 다양한 반응계에서의 이론적인 단일연소온도는 다음과 같다.



윗 식들에서 볼 수 있는 바와 같이 환원제를 첨가하였을 경우 연소반응은 가능함을 알 수 있다.

Fig. 1은 Ar 분위기에서 조성이 $BaO_2 + TiO_2 + xC + 0.5NaCl$ 일 때 C의 농도($x=0.2(a)$, $x=0.3(b)$, $x=0.4(c)$, $x=0.5(d)$)의 변화에 따른 연소온도 profile과 생성물의 수세 후 XRD pattern을 나타낸 것이다. 이때 혼합물의 양은 200g으로 고정하였다. 연소온도 profile에서 볼 수 있는 바와 같이 C의 농도가 증가할수록 연소온도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 환원제가 산화할 때 생성되는 발열량이 증가하기 때문이다. 또한 여기서 알 수 있는 것은 일반적으로 자전연소합성법에 의한 $BaTiO_3$ 의 제조에 있어 연소온도가 $1200^\circ C$ 이상일 때 연소파의 전파가 이루어진다는 점을 감안할 때 연소온도가 전체적으로 매우 낮음에도 불구하고 연소파가 전파되는 이유는 환원제인 C의 존재 때문이다. 즉 $BaTiO_3$ 의 연소합성에 대한 발열량 때문에 연소파가 전파되는 것이 아니라 환원제인 C의 산화시에 발생하는 발열량 때문에 연소파가 전파되는 것을 유추할 수 있다. 그러나 여기서 의문점이 생기게 되는데 실제 연소온도가 식(9)에서 계산된 이론적인 연소온도에 비해 너무 낮을 뿐 아니라 BaO를 사용하고 환원제가 존재하지 않는 반응계인 식(2)의 이론적인 연소온도보다도 낮다는 점

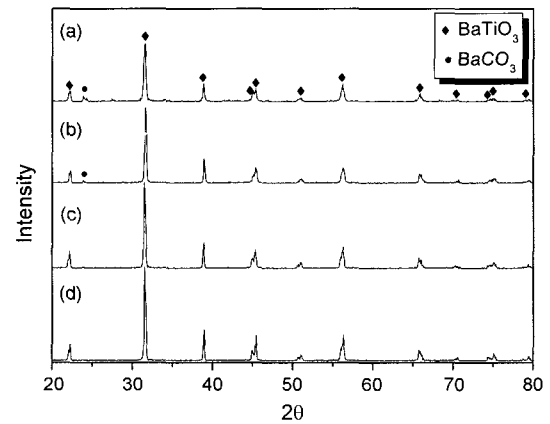
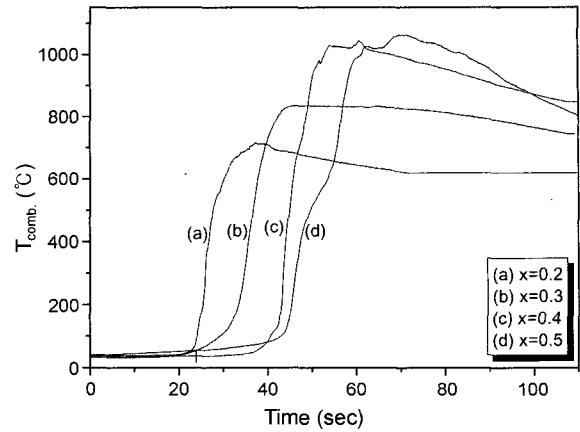


Fig. 1. Combustion temperature profile and XRD patterns of the products synthesized at the system of $BaO_2 + TiO_2 + xC + 0.5NaCl$. ((a) $x=0.2$, (b) $x=0.3$, (c) $x=0.4$, and (d) $x=0.5$).

이다. 이러한 이유는 실제 실험을 위한 혼합에서 C가 이상적으로 균일하게 혼합되기 어려워 이상적인 연소반응과는 차이가 있을 뿐 아니라 연소반응시 CO_2 및 CO 기체로 생성되어 반응중인 샘플 밖으로 급격하게 배출되기 때문이다. 실제로 C가 약 $600^\circ C$ 근처에서 CO_2 기체로 산화되는 것을 생각하여 볼 때 $BaTiO_3$ 의 제조를 위한 연소반응 이전에 C는 CO_2 기체 형태로 이미 많은 열량을 동반한 채 배출되기 때문에 C가 샘플 내부에서 모두 반응하여 존재한다는 가정하의 이상적인 연소온도와는 큰 차이를 나타내게 된다고 판단된다. 또 다른 이유는 식(2)와 식(9)는 단순히 이론적인 연소온도이기 때문이다. 즉 이는 완벽한 단일반응계라는 조건을 포함하고 있는데 반해 실제연소온도 profile은 완벽한 단일반응계가 아니기 때문에 이론적인 연소온도보다 어느 정도 낮음은 연소반응계에서 항상 존재하기 때문이다. XRD 분석 결과를 보면 C의 농도가 0.2, 0.3 mole인 (a), (b)일 때 $BaTiO_3$ 뿐 아니라 불순물로서 $BaCO_3$ 가 생성됨을 알 수 있다. 그러나 0.4, 0.5 mole인 (c), (d)일 때는 $BaCO_3$ 는 사라지고 순수한 $BaTiO_3$ 가 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 이에 자전연소

합성법을 이용한 초미립 BaTiO₃ 분말을 제조할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 Fig. 1에서 환원제로서 사용된 C 대신 Mg의 적용 가능성을 알아보기 위하여 Ar 분위기에서 조성이

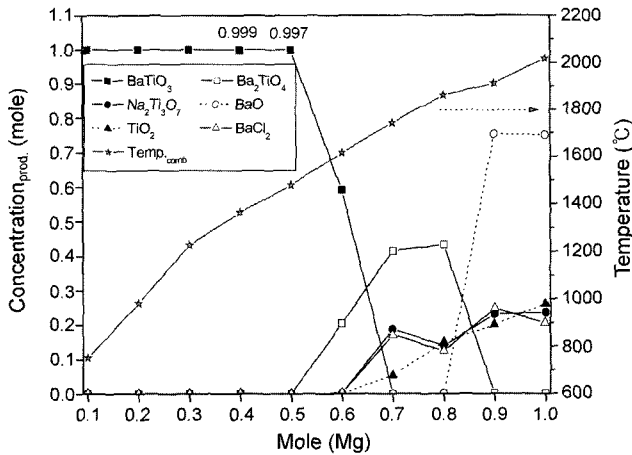


Fig. 2. Combustion temperature and equilibrium phase concentration calculated by 'THERMO' in the system of BaO₂+TiO₂+xMg+0.5NaCl (x=0.1~1.0).

BaO₂+TiO₂+xMg+0.5NaCl일때 Mg의 농도(x=0.1~1.0)의 변화에 따른 연소온도 및 생성물의 평형 상조성을 열역학 프로그램인 'THERMO'를 이용하여 계산한 결과이다. 그림에서 보면 Mg의 첨가량이 증가함에 따라 연소온도는 꾸준히 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 연소반응에 대한 평형 상조성을 살펴보면, Mg의 첨가량이 0.1~0.3 mole일 때에 BaTiO₃가 이론적인 생성 몰농도인 1 mole이 생성됨을 알 수 있었다. 그러나 0.4~0.5 mole일때는 BaTiO₃의 생성 몰농도가 약간씩 감소하여 0.999, 0.997 mole이 생성되고, Mg의 첨가량이 0.6 mole일 때부터 BaTiO₃의 생성 몰농도는 급격하게 감소하고 second phase인 Ba₂TiO₄가 생성되기 시작하여 0.7 mole일 때부터는 BaTiO₃는 전혀 생성되지 않음을 알 수 있다. 대신 0.6 mole 이상일 때부터는 Ba₂TiO₄ 이외에도 Na₂Ti₃O₇, BaO, TiO₂, BaCl₂와 같은 불순물이 생성되는 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 BaTiO₃ 제조를 위한 최적의 Mg 첨가량은 0.3 mole 이하임을 확인 할 수 있었다. 그러나 0.1 mole인 경우 순수 BaTiO₃ 분말이 생성되긴 하지만 연소온도가 약 750°C로서 연소파의 전파가 이루어지지 않음을 예측할 수 있다. 따라서 환원제로서 Mg를 사용할 경우 최적의 첨가량은 0.2~

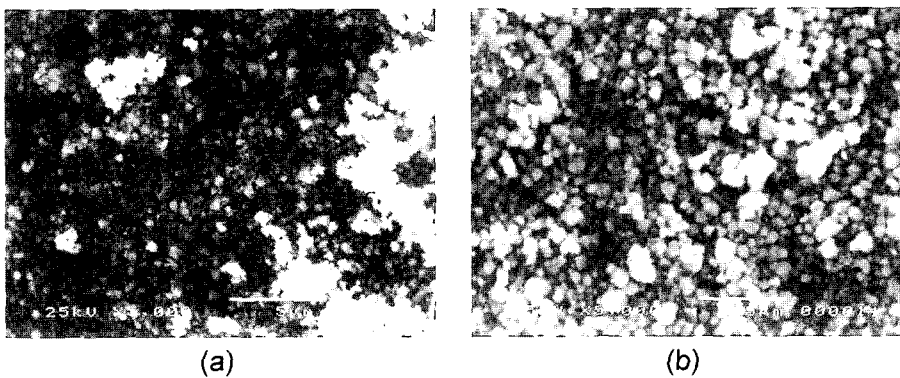
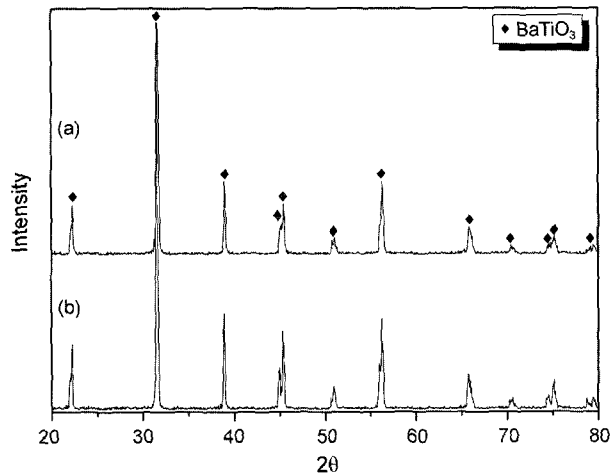


Fig. 3. XRD patterns and SEM photographs of products reacted with various reduction agent. ((a) BaO₂+TiO₂+0.4C+0.5NaCl and (b) BaO₂+TiO₂+0.2Mg+0.5NaCl).

0.3 mole임을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 환원제로서 Mg의 영향을 알아보기 위하여 각각 (a) $\text{BaO}_2+\text{TiO}_2+0.4\text{C}+0.5\text{NaCl}$, (b) $\text{BaO}_2+\text{TiO}_2+0.2\text{Mg}+0.5\text{NaCl}$ 의 조성으로 Ar 분위기에서 반응시켰을 경우 침출 후 생성물의 XRD 분석과 SEM 사진을 비교하여 나타낸 것이다. 우선 XRD 분석 결과를 보면 (a), (b) 모두 순수한 BaTiO_3 가 생성되었음을 관찰 할 수 있다. 그러나 환원제로서 C를 사용한 (a)의 경우보다 환원제로서 Mg를 사용한 (b)의 경우 tetragonality가 더 높음을 알 수 있다. SEM 사진을 살펴보면 환원제로서 C를 사용한 (a)에서 1차 입자크기는 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하로 매우 미세하지만 부분적으

로 심한 응집현상을 나타내었고 환원제로서 Mg를 사용한 (b)에서 보면 (a)의 경우보다 응집현상은 상당히 개선되었지만 입자크기가 대략 $1\ \mu\text{m}$ 미만으로 약간 조대해졌음을 알 수 있었다. 따라서 환원제로서 작은 입자크기를 가지는 생성물을 나타내는 C와 균일한 입도분포와 응집현상을 개선하는 Mg의 장점을 각각 이용하기 위해 환원제로서 C와 Mg를 함께 사용하였다.

Fig. 4는 Fig. 3에서의 결과를 바탕으로 $\text{BaO}_2+\text{TiO}_2$ + 환원제+ 0.5NaCl 계에서 환원제인 C와 Mg를 공용한다는 가정하에서 각각의 최적의 첨가량을 0.4, 0.2 mole로 고정하였을 경우 C와 Mg의 첨가량을 각각의 최적 첨가량의 50%

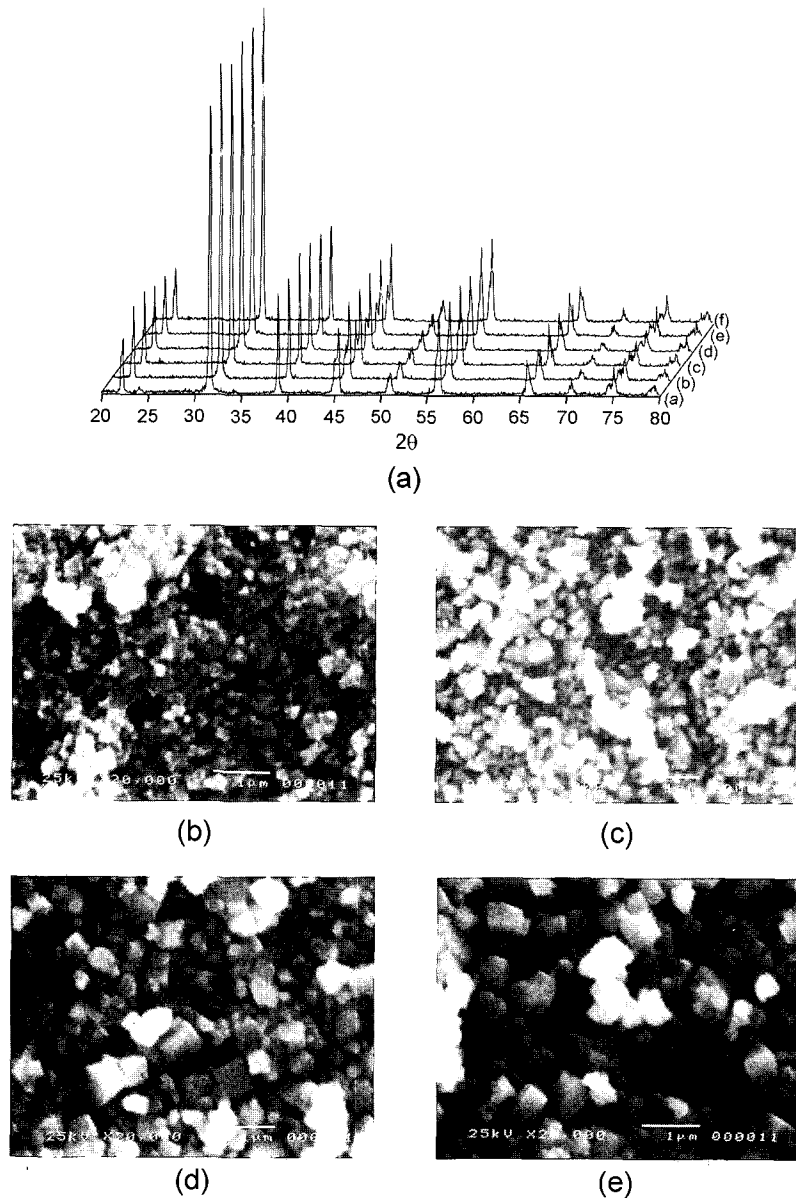


Fig. 4. XRD patterns and SEM photographs of products reacted at the system of $\text{BaO}_2+\text{TiO}_2+x\text{Mg}+0.2\text{C}+0.5\text{NaCl}$. ((a) $x=0.08$, (b) $x=0.09$, (c) $x=0.1$, (d) $x=0.11$, (e) $x=0.12$, and (f) $x=0.13$).

씩 첨가하여 기본 반응계를 설정하였다. 이때 Mg의 최적 첨가량을 보다 정확하게 설정하기 위하여 BaO₂+TiO₂+xMg+0.2C+0.5NaCl을 Ar 분위기에서 반응시켰을 때 환원제인 Mg의 농도(x=0.08(a), x=0.09(b), x=0.10(c), x=0.11(d), x=0.12(e), x=0.13(f))에 따른 반응생성물의 수세후 XRD 분석과 순수한 BaTiO₃가 생성된 경우의 SEM 사진을 나타낸 것이다. XRD 분석 결과를 보면 Mg의 농도가 0.08, 0.09 mole인 (a), (b)인 경우 불순물로서 BaCO₃이 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 Mg의 농도가 0.1 mole 이상인 (c)~(f)일 때는 BaCO₃는 존재하지 않고 순수한 BaTiO₃만이 존재하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 SEM 사진을 보면 Mg의 농도가 0.09, 0.10 mole인 (b), (c)일 때는 1차 입자크기는 매우 미세하지만 심한 응집현상에 기인하여 조대한 2차 입자가 관찰이 되었으며, 0.11, 0.12 mole인 (d), (e)일 때는 1차 입자가 약 0.5 μm 내외로 약간 조대해지지만 응집현상이 개선되기 시작하는 것을 알 수 있었고 이에 따라 조대한 2차 입자의 존재도 매우 감소하는 것을 관찰 할 수 있었다.

이상과 같이 자진연소합성법을 이용한 최적의 조건을 알아보았다. 현재까지 확립된 최적의 조건은 Ar 분위기 하에서 BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+0.5NaCl의 반응계와 조성임을 확인 할 수 있었다.

3.3. PSCA(Particle Size Control Agent)의 영향

Fig. 5는 BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+xNaCl계를 Ar 분위기에서 반응시켰을 때 PSCA로서 첨가된 NaCl의 농도(x=0.25(a), 0.5(b), 0.75(c), 1.0(d))에 따른 생성물의 침출 후 XRD 분석과 순수한 BaTiO₃가 생성된 경우의 SEM 사진을 나타낸 것이다. NaCl의 농도가 0.25 mole일 때인 (a)를 보면 불순물로서 BaCO₃가 존재하는 것을 볼 수 있고 NaCl의 농도가 0.5 mole일 때인 (b)에서는 BaCO₃가 존재하지 않음을 알 수 있다. 그러나 (b)의 SEM 사진을 살펴보면 입자가 다소 불균일하고 응집현상이 존재하는 것을 알 수 있다. NaCl의 농도가 0.75 mole인 (c)의 경우 생성물의 XRD pattern을 보면 순수한 BaTiO₃만이 생성된 것을 확인할 수 있고 NaCl의 농도가 1.0 mole인 (d)의 경우

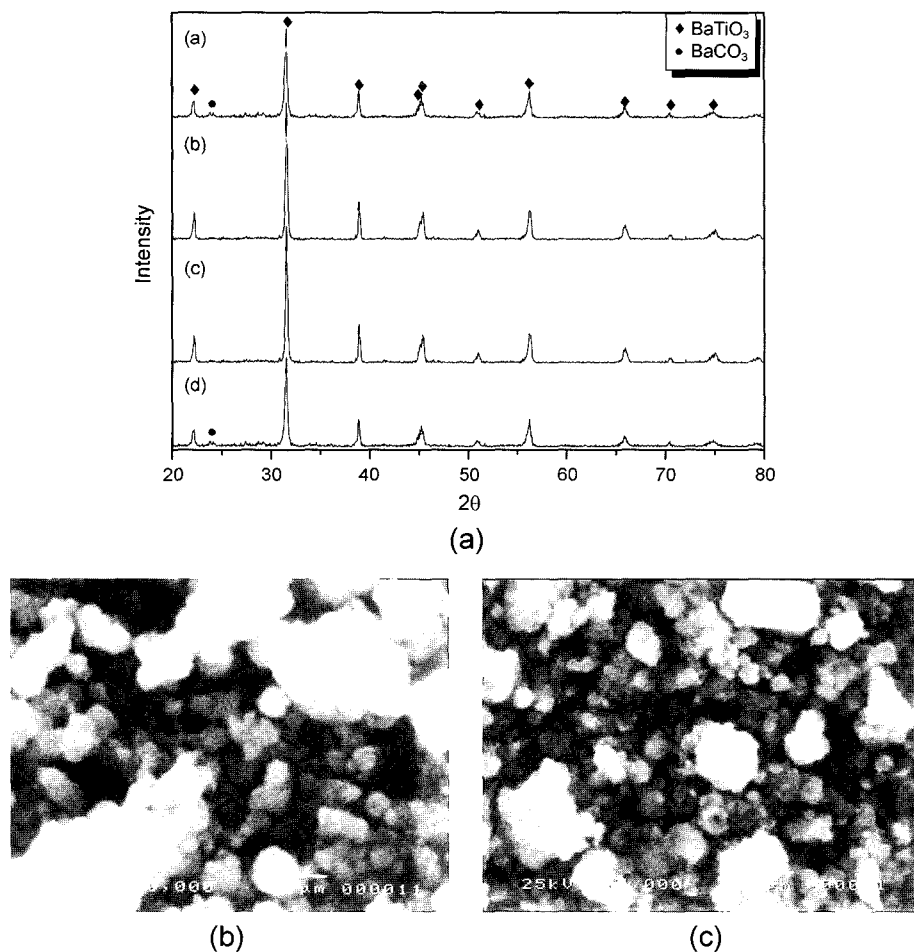


Fig. 5. XRD patterns and SEM photographs of products reacted at the system of BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+xNaCl. ((a) x=0.25, (b) x=0.5, (c) x=0.75, and (d) x=1.0).

에는 불순물로서 소량의 $BaCO_3$ 가 생성됨을 확인할 수 있다. 여기서 연소온도가 가장 높으리라 예상되는 0.25 mole의 NaCl이 첨가된 (a)의 경우 불순물로서 $BaCO_3$ 가 존재하는 반면 연소온도가 낮아질 것으로 예상되는 NaCl의 첨가량이 0.5, 0.75 mole인 (b), (c)의 경우 $BaCO_3$ 가 존재하지 않는 이유는 연소파의 전파속도와 이에 따른 연소파의 안정성 때문인 것으로 판단된다. 즉 NaCl의 첨가량이 작을 경우 연소온도는 충분히 높지만 이에 따른 연소파의 전파속도가 동시에 증가하여 안정된 연소반응이 존재할 확률이 감소하기 때문이다. 그러나 보다 안정된 연소파가 존재할 것으로 예상되는 1.0 mole의 NaCl이 첨가된 (d)의 경우 다시 $BaCO_3$ 가 존재하는 이유는 연소파의 전파속도 측면 보다는 순수한 $BaTiO_3$ 가 생성되기 위한 충분한 연소온도에 도달하지 못했기 때문인 것으로 판단된다. (c)의 SEM 사진을 살펴보면 NaCl의 첨가량이 0.5 mole인 (b)의 생성물에 비해 응집현상이 다소 개선되어 입도 분포는 균일해지는 경향을 보였지만 완전히 해소되지는 않았음을 알 수 있다. 따라서 지금까지 환원제 및 희석제의 측면에서 살펴본 결과 본 반응계에서의 균일한 입도를 가지고 최소의 응집현상을 나타내는 순수한 $BaTiO_3$ 제조를 위한 최적의 조성은 $BaO_2+TiO_2+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl$ 이었다.

3.4. 반응량의 증가

지금까지 환원제로서 C과 Mg의 사용에 관해 알아보았다. 하지만 우리는 여기서 간과해서는 안 되는 현상을 설명하고자 한다. 상기의 실험에서 조건에 따라서 불순물로서 $BaCO_3$ 가 존재하는 경우도 있었고, 존재하지 않는 경우도 있었다. 하지만 공통적으로 반응 후에 pellet의 표면에는 어둡게 나타나는 미반응물층 또는 불순물층이 존재하였고 따라서 상기 모든 실험에서는 표면층을 제거하여 분석하였다. 따라서 본 연구에서는 표면의 미반응물층 또는 불순물층을 제거하기 위한 방법으로 펠렛의 직경을 증가시켜 보았다. 일반적으로 자전연소합성법을 이용한 분말의 제조에서 생산량의 증가를 위한 펠렛 직경의 증가가 문제가 되어왔던 점은 펠렛 직경이 증가할수록 냉각속도가 크게 느려져 연소반응이 고온에서 보다 오랜 시간동안 유지되어 결과적으로 입자가 성장하여 조대화되거나 서로 응집되는 현상을 나타낸다.¹⁷⁾ 특히 본 연구에서의 $BaTiO_3$ 처럼 미세하면서도 좁고 균일한 입도분포가 요구되어지는 분말의 경우 더욱 중요하게 생각하여야 하는 문제이다. 그러나 펠렛 직경이 증가할수록 내부의 열 발생량이 증가하므로 내부로부터의 반응열에 의한 표면의 미반응물 및 불순물은 개선될 수 있으리라 기대된다.

Fig. 6은 앞서 정립한 균일한 입도분포를 가지는 순수 $BaTiO_3$ 분말의 제조를 위한 최적의 조건인 $BaO_2+TiO_2+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl$ 의 조성에서 1회 반응량을 1.5 kg

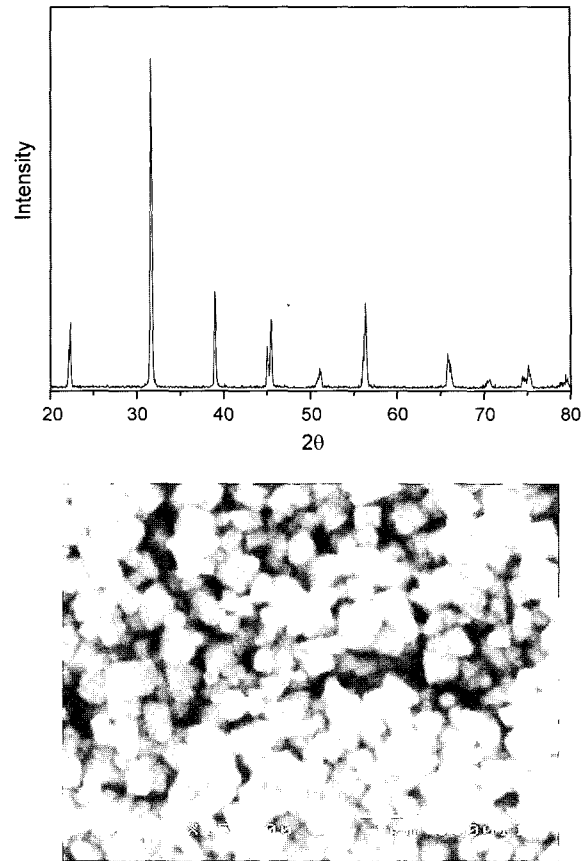


Fig. 6. XRD patterns and SEM photograph of product synthesised at the system of $BaO_2+TiO_2+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl$ by SHS in large scale (1.5 kg/batch).

으로 증가시키고 반응 펠렛의 직경이 약 10 cm로 증가하였을 경우 반응 펠렛의 표면 부분을 포함한 전체적인 생성물의 XRD와 SEM 사진을 나타낸 것이다. 반응 결과 앞서 200 g의 혼합물을 반응시켰을 경우 공통적으로 표면에 존재하였던 어두운 색의 미반응물 및 불순물들이 반응량과 펠렛 직경을 증가시킴으로써 제거되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다. 또한 XRD 분석 결과를 보면 순수한 $BaTiO_3$ 분말이 제조되었음을 확인할 수 있었다. 이는 반응량이 증가함에 따라 내부로부터 증가한 연소반응에 대한 발열량이 열손실이 큰 표면쪽에 공급되어 내부와 외부의 연소반응이 보다 균일해졌음을 예측할 수 있고 이에 따라 연소파도 비정상연소파에서 정상연소파로 개선되었다고 사료된다. 생성물의 SEM 사진을 보면 이때 생성된 $BaTiO_3$ 입자는 혼합물의 양이 200 g일 때와 마찬가지로 약 0.5 μm 내외의 입자 크기를 나타내어 반응량에 관계없이 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있을 뿐 아니라 응집 현상도 개선되었음을 알 수 있었다.

3.5. 유전특성

Fig. 7은 Fig. 6에서 제조된 $BaTiO_3$ 분말을 이용하여 소

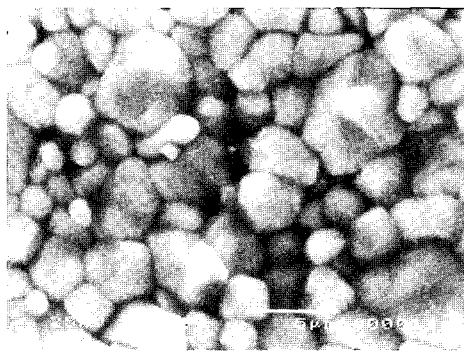
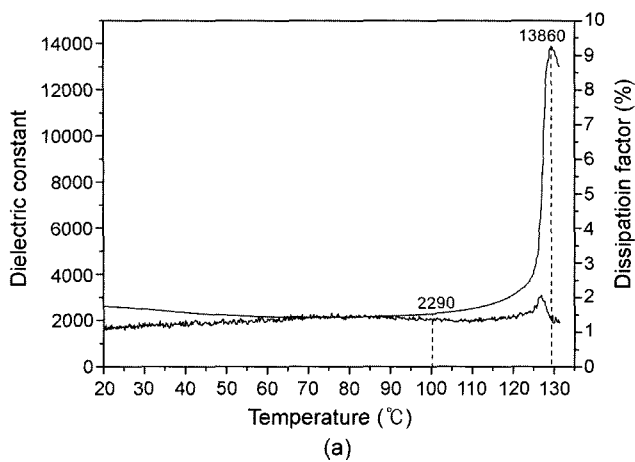


Fig. 7. Dielectric properties and SEM photograph of sintered sample using BaTiO₃ powder synthesised at the optimum condition by SHS.

결한 샘플의 유전특성을 측정된 결과(a)와 소결된 시편을 #1200의 sand paper로 연마한 후 표면/에칭면의 SEM 사진(b)이다. 우선 소결방법으로서 순수 BaTiO₃ 분말을 약 100°C의 건조로에서 12시간 이상 건조하였다. 이 후 별도의 하소과정은 생략하였으며, 건조된 분말을 약 0.6 g을 칭량하여 직경 10 mm의 disk 형태로 350 kg/cm²의 하중에서 제작하였다. 이후 box furnace에서 대기압, 1300°C, 2 시간의 조건으로 소결되었으며 소결 후 로냉시켰다.

Fig. 7(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 본 연구에서 자전연소합성법을 이용하여 제조된 BaTiO₃ 분말의 100°C에서의 유전상수는 약 2290, 큐리점에서의 유전상수는 약 13890을 나타내었다. 그리고 큐리점은 약 129°C를 나타내었고 유전 손실률은 평균 1.4% 이하를 나타냄을 알 수 있었다. 소결체의 SEM 사진인 (b)를 소결시 1차 입자가 성장하여 평균 grain size가 약 2~5 μm를 나타내는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 자전연소합성법을 이용한 최적의 조건에서 제조된 BaTiO₃ 분말의 유전특성을 살펴보았다. 여기에서 일반적인 상용제품(SAKAI 03)의 경우 상기조건과 같은 조건에서 소결실험을 행하였을 때 순수 BaTiO₃ 분말이 100°C에서 약 2000, 큐리점에서 약 14000의 유전상

수를 나타내고, 큐리점은 130°C, 유전손실률은 1.5% 이하를 나타낸다는 사실에 비교하여 볼 때 자전연소합성법에 의해 제조된 BaTiO₃ 분말의 상용화가 충분히 가능함을 나타내는 결과라 사료된다.

4. 결 론

원재료로서 BaO₂, TiO₂를 이용하여 자전연소합성법에 의한 BaTiO₃ 분말의 제조에 있어 BaO₂-TiO₂-Reduction ag-PSCA(Particle Size Control Agent)계에서의 최적조건을 고찰하였다. 또한 이때 생성된 BaTiO₃ 분말을 소결실험하여 유전특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 본 계에서 순수 tetragonal BaTiO₃의 제조를 위한 최적의 조건은 BaO₂+TiO₂+0.11Mg+0.2C+0.75NaCl의 조성에서 1기압의 Ar 분위기였다.
2. 환원제로서 C는 입자의 미세화에 효과가 있었으나 응집현상을 수반하는 단점이 있었고, Mg는 응집현상을 개선시킬 수 있으나 입자의 조대화를 수반하는 단점을 나타내었다. 따라서 환원제로서 C와 Mg를 함께 사용함으로써 입자의 조대화와 응집현상을 함께 개선시킬 수 있었다.
3. PSCA로서 사용된 NaCl은 연소온도를 제어하는 효과 뿐 아니라 입자성장을 제어하는 효과를 나타내었다.
4. 반응량을 증가시켰을 경우 내부 반응열의 증가로 인해 균일한 연소과가 전과되어 생성물의 입도분포를 균일하게 개선시킬 수 있었다.
5. 자전연소합성법을 이용하여 최적의 조건에서 생성된 BaTiO₃의 유전특성은 100°C에서 2290, 큐리점(129°C)에서 13890을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 (주)JCCOM의 나노전자소재 산업화 연구의 일환으로 수행되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. D. H. Yoon and B. I. Lee, "BaTiO₃ Properties and Powder Characteristics for Ceramic Capacitors," *J. Ceram. Proc. Res.*, **3** [2] 41-7 (2002).
2. T. Hayashi, H. Shinozaki, and K. Sasaki, "Preparation and Properties of (Ba_{0.7}Sr_{0.3})TiO₃ Powders and Thin Films Using Precursor Solutions Formed from Alkoxide-Hydroxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19** [6-7] 1011 (1999).
3. M. Wu, J. Long, G. Wang, A. Huang, and Y. Luo, "Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Barium Titanate from Barium Hydroxide and Titanium Dioxide Under Moderate Conditions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [11] 3254-56 (1999).
4. J. H. Lee, C. W. Won, T. S. Kim, and H. S. Kim, "Char-

- acteristics of BaTiO₃ Powders Synthesized by Hydrothermal Process," *J. Mat. Sci.*, **35** 4271-74 (2000).
5. D. F. K. Hennings, "Dielectric Materials for Sintering in Reducing Atmospheres," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1637-42 (2001).
 6. D. Hennings, M. Klee, and R. Waser, "Advanced Dielectrics : Bulk Ceramics and Thin Films," *Adv. Mat.*, **3** [7-8] 334-40 (1991).
 7. P. P. Phule and S. H. Risbud, "Review : Low-Temperature Synthesis and Processing of Electric Materials in the BaO-TiO₂ System," *J. Mater. Sci.*, **25** 1169-83 (1990).
 8. P. K. Dutta, R. Asiaie, S. A. Akbar, and W. Zhu, "Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO₃," *Chem. Mat.*, **6** [9] 1542-48 (1994).
 9. K. S. Yun, J. H. Lee, H. Nersisyan, C. W. Won, and H. S. Jung, "Preparation of α -Si₃N₄ Powder in Reaction System Containing Molten Salt by SHS-Part 1. Synthesis of Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [3] 235-41 (2004).
 10. M. H. Ryu, J. H. Lee, C. W. Won, and H. Nersisyan, "Synthesis and Characteristics of LiCoO₂ Powders Prepared by SHS Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [5] 388-94 (2004).
 11. I. H. Song, J. Y. Yun, and H. D. Kim, "Fabrication of Porous MoSi₂ Material for Heating Element Through Self-Propagating High-Temperature Synthesis Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [1] 62-8 (2004).
 12. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] (1997).
 13. A. V. Komarov and I. P. Parkin, "New Routes in the Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Barium Titanium Oxide," *Polyhedron*, **15** [8] 1349-53 (1996).
 14. J. H. Lee, H. H. Nersisyan, M. L. Simkins, and C. W. Won, "Mechanism of Combustion and Phase Formation in the BaO₂-TiO₂-Organic Compound System," *J. Mater. Res.*, **18** [8] 1926-33 (2003).
 15. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," Thermochemistry of SHS from 'Thermo' Program, Russia (1991).
 16. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "Combustion of TiO₂-Mg and TiO₂-Mg-C Systems in the Presence of NaCl to Synthesize Nanocrystalline Ti and TiC Powders," *Mat. Res. Bull.*, **38** [7] 1135-46 (2003).
 17. S. K. Ko, "Preparation and Sintering of Alumina-Titanium Carbide Composite Powder by Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *Dissertation for Ph.D. Department of Metallurgical Engineering*, Chungnam National University (1998).