

졸 코팅 법을 이용한 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 II - Mg, Ca, Mn 이 첨가된 BaTiO₃ 졸을 이용한 첨가제 코팅 공정

Additive Coating of BaTiO₃ Powder using Sol Coating Method II - Additive Coating Process using BaTiO₃ Sol Added by Mg, Ca, Mn

신효순^{1,a}
(Hyo-Soon Shin^{1,a})

Abstract

On the bases of the results from "Additive Coating of BaTiO₃ Powder using Sol Coating Method I", experimental condition was defined. Representative additives for BaTiO₃, that is to say, Mg, Ca and Mn were experimented. The sources of the metal ion were used by organometal complex. As added it, the stability of BaTiO₃ sol was evaluated. Mg and Ca were stable, however, The solubility limit of Mn-ATH was 0.05 mol ratio in Mn-ATH/sol. The solubility limit of Mg ion in BaTiO₃ was lower than 2 mol%. From the x Ray diffraction patterns, lattice parameters were different with temperature and additives, because the solubility of metal ion was varied in BaTiO₃. The dielectric constant of BaTiO₃ powders which coated with the 1.5 mol% Mg and calcined at 1200 °C was increased with 20 %.

Key Words : Solubility, Sol coating, BaTiO₃

1. 서론

BaTiO₃는 MLCC(Multi Layer Ceramic Capacitor)를 중심으로 다양한 분야에서 활용되는 대표적인 재료이다. 그러나 그 유전적 특성은 소량 첨가되는 첨가제에 의해 크게 변화하기 때문에 MLCC등의 적용을 위하여 첨가제를 균일하게 첨가하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다[1,5]. 또한 BaTiO₃는 박막용 강유전체 막으로 사용되기 때문에 박막화 과정에서도 많은 연구가 진행된 재료이다[6].

BaTiO₃는 MLCC의 대표적인 강유전성 재료로 사용되어지면서 BaTiO₃ matrix에 유전특성을 향상시키기 위한 첨가제 실험이 많이 진행되었다[2-4].

MLCC용 재료에서 대표적인 첨가제로는 MgO가 있다. BaTiO₃에서 MgO는 액상을 형성하여 core shell 구조를 만드는 기본적인 첨가제로 알려져 있다[2,4,7]. 그리고 Ca와 Mn은 신뢰성 향상과 특성 향상을 위한 대표적인 첨가제로 알려져 있고 많은 연구가 진행되었다[8,9].

BaTiO₃ 분체의 전기적 특성은 여러 가지 첨가제에 의하여 많은 영향을 받는다. 그러므로 첨가제를 어떻게 균일하게 첨가할 것인가가 중요한 공정적인 문제가 된다[10]. 균일한 첨가제를 첨가하기 위하여 다양한 액상의 금속 source들이 사용되어진다. 이들은 주로 용매에 대한 용해도를 가지는 것을 선택하지만 몇 가지 첨가제를 동시에 첨가할 경우 동시에 균일한 용해도를 가지는 source를 찾기 어렵고 건조 과정에서 다시 불균일이 일어날 가능성이 높다. 그러나 좋은 안정적인 source를 확보하면 질화 과정에서 불균일 석출이 일어나지 않는다. 이러한 특성을 이용하여 좋은 다양한 용도로 전자세라믹스 분야에 응용되어 왔다. 물론 대

1. 삼성전기(주)

(경기도 수원시 영통구 매탄동 314)

a. Corresponding Author : hyosoon.shin@samsung.com

접수일자 : 2004. 7. 19

1차 심사 : 2004. 8. 2

심사완료 : 2004. 8. 16

표적으로는 spin 코팅에 의한 유전체 박막의 형성이 많이 연구되었다[11-13]. 그 방법을 원용하여 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 등을 용이하게 할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 졸 코팅 법을 이용한 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 I 에서 결과를 바탕으로 코팅 조건을 설정하였다. 대표적인 BaTiO₃ 분체의 첨가제로 알려진 Mg, Ca, Mn을 코팅하는 공정을 실험하고 열처리 후 각 첨가제 첨가량과 열처리 온도가 결정구조 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 그리고 분체의 형상 변화를 관찰하고 분체 상태에서 에폭시 수지와 복합체를 형성하여 유전특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

원료 분체와 졸 원료는 졸 코팅 법을 이용한 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 I에서 사용한 것과 동일한 원료를 사용하였다. 원료 분체인 BaTiO₃는 대표적인 원료 제조업체인 일본의 Sakai 사에서 제공하는 것을 사용하였다. 원료 분체의 평균 입경은 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 gel화를 제어하기 위한 몇몇의 첨가제가 들어있다고 알려져 있다.

금속 이온을 첨가하기 위한 출발 원료로는 BaTiO₃ 졸에 용해도가 있고 졸의 안정성을 확보할 수 있는 것이 선택되어야 한다. 그래서 다양한 source 중 금속 acetate를 기본으로 하는 금속 착물을 선택하였다. Mg는 Mg Acetate Tetra Hydrate(Mg ATH)를 원료로 사용하였고, Ca는 Ca Acetate Mono Hydrate(Ca AMH)를 원료로 사용하였고, Mn은 Mn Acetate Tetra Hydrate (Mn ATH)를 출발 원료로 사용하였다. 시약급의 세 가지 첨가물은 각각 BaTiO₃ 졸의 용해도를 확인하고 용해시킨 후 BaTiO₃ 분체에 코팅 실험을 진행

하였다.

각 실험용기에 졸의 양은 100 ml로 고정하였고 BaTiO₃ 분체의 첨가량 또한 졸 대비 10 vol%로 고정하였다. 실험용기에 졸을 각 100 ml씩 넣은 상태에서 각각의 금속 acetate 화합물의 양을 변화시키면서 침전 현상을 육안으로 관찰하고 pH 변화를 실험하였으며 각각의 금속 acetate 첨가가 졸의 안정성에 영향을 미치는지 여부를 온도 120 °C에서 가속 실험을 통하여 평가하였다.

각 금속 acetate 화합물의 용해도 평가가 끝난 후 농도를 변화시키면서 BaTiO₃ 졸에 각각의 첨가물을 첨가하고 약 30분간 stirring 후 BaTiO₃ 분체를 10 vol% 첨가하였다. 이들 용기는 수 분간 초음파 분산기를 이용하여 분산하였고 밀폐된 조건에서 120 °C로 가열하여 겔을 얻었다. 각각은 조건별로 900, 1000, 및 1200 °C에서 열분해 하여 코팅된 분체를 얻었다.

이들 과정에서 pH 변화가 측정되어졌고 코팅 후 Mg 이온의 균일성을 확인하기 위하여 EPMA (CAMECA, SX100)를 이용하여 이온 분포를 분석하였다. 입자의 형상은 전자현미경을 이용하여 관찰하였으며 XRD(Rigaku, RINT 2000)를 이용하여 각 시편에 코팅후 결정구조의 변화를 비교 평가하였다. Mg 이온 첨가의 경우 각 분체를 에폭시 수지와 혼합하여 복합체를 만들고 Impedance Analyzer(Agilent, 4294 A)를 이용하여 유전특성을 평가 분석하였다.

3. 결과 및 토의

그림 1은 BaTiO₃ 졸에 각 금속 acetate 화합물을 첨가하면서 용해도를 확인하고 졸의 안정성을 120 °C 가속test를 통하여 확인하는 과정에서 각각의 졸에 대하여 측정된 pH의 변화를 나타내었다. 그림에서 a)는 Mg-ATH의 경우로서 첨가량이 증가할 경우 점차적으로 pH가 증가함을 보여주고 있다. 초기 졸은 pH 4.3의 약산 영역에 존재하는데 Mg-ATH의 경우 약 5.5 까지 증가함이 확인되고 있다. 그러나 이 정도의 첨가 영역에서도 졸의 안정성에는 큰 문제가 없는 것으로 확인되었다. 그림 b)는 Ca-AMH 첨가의 경우이다. 그림에서 보는 바와 같이 첨가량의 증가에 따라 일차 함수적으로 pH가 증가하다가 4.9 정도에서 saturation 됨을 확인할 수 있다. 그리고 이 과정에서 역시 충분한 용해도를 가지고 있을 뿐 아니라 졸의 안정

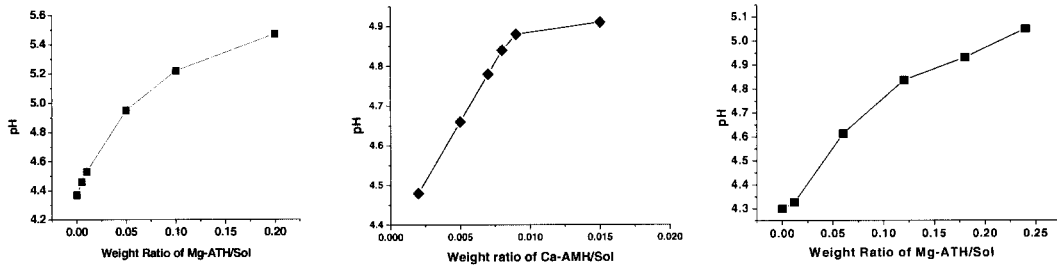


그림 1. a) Mg-ATH, b) Ca-AMH and c) Mn-ATH 의 양 변화에 따른 BT 졸의 pH 변화.
 Fig. 1. pH Variations of BT 졸 as amounts of a) Mg-ATH, b)Ca-AMH and c)Mn-ATH.

성 측면에서도 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 그러나 c) Mn-ATH의 경우는 다른 양상을 나타내었다. 그림에서 Mn-ATH/졸이 약 0.15 이상의 영역에서 더 이상 용해도가 없고 즉시 침전이 일어나는 영역으로 나타났고, 0.05 이상에서는 졸의 안정성이 떨어지면서 aging 과정에서 상온에서 겔화가 진행되어 졸의 안정성이 확보되지 않는 상태가 되었다. Mn의 경우 전자 구조가 불안정하여 쉽

게 졸의 안정성을 저하시킬 수 있는 가능성이 있다. 이러한 실험을 통해서 Mn의 경우는 Mn-ATH/졸이 0.05 정도가 용해도 한계인 것으로 판단되었다.

10 vol%의 BaTiO₃를 첨가한 코팅 조건에서 Mg ATH를 첨가량을 변화시키면서 첨가한 후 1200 °C에서 열처리한 분체의 조성을 EPMA를 이용하여 Mg mapping을 실험하였고 그 결과를 이용하여

그림 2. Mg-ATH 의 양에 따른 EPMA Mg mapping 이미지 a) 0.75 mol%, b) 1.5 mol%, c) 3 mol%, d) 7 mol%.
 Fig. 2. EPMA mapping images of Mg ion with the amounts of Mg-ATH addition a) 0.75 mol%, b)1.5 mol%, c) 3 mol% and d) 7 mol%.

그림 3. BaTiO₃ 분체의 SEM 사진 a) 원료분체, b) 1200 °C 열처리 후, c) BT 졸 코팅 후 1200 °C 열처리, d) Mg 0.75 mol% 첨가 BT 졸을 이용하여 코팅 후 열처리.

Fig. 3. SEM Photos of BaTiO₃ powders a) as received, b) heated at 1200 °C, c) BT 졸 coated and heated at 1200 °C and d) Mg 0.75 mol% added, BT-졸 coated and heated at 1200 °C.

균일성을 평가하였다. 그림 2에서 알 수 있는 바와 같이 1.5 mol% 까지는 균일한 상태의 분포가 나타나지만 2 mol% 부터 불균일 분포가 일부 나타나기 시작한다. 그리고 7 mol%에서는 불균일 분포가 전체적으로 나타나고 있다. Nagai 등¹¹⁾은 산화물 혼합법에 의한 방법으로 MgO를 BaTiO₃에 첨가한 결과 위의 결과와 같이 1과 2 mol% 사이에서 용해도 한계가 있는 것으로 보고 하였다. 본 실험에서는 졸 쥬에 의하여 첨가제를 코팅하였으나 용해도 한계는 기존의 보고와 동 일한 것으로 판단된다.

그림 3은 Mg 첨가량을 변화시키면서 1200 °C에서 열처리한 분체의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 a) 원료 분

체의 크기에 비하여 b) 1200 °C 열처리한 분체의 경우가 입자의 성장이 일어난 것을 알 수 있다. 그리고 c)에서 알 수 있듯이 BaTiO₃ 졸코팅 후 1200 °C에서 열처리한 분체 또한 입자성장이 일어나고 있으나 Mg를 첨가한 경우 0.5 mol% 이상에서 이미 입자의 성장이 더 이상 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 같은 조건에서 만들어진 Mg 첨가 분체를 900 °C에서 열처리할 경우 입자의 성장은 전체적으로 거의 일어나지 않아서 Mg 첨가에 의한 입자의 형상 변화에 대한 영향은 확인할 수 없었다.

Mg 첨가된 BaTiO₃ 분체의 XRD 분석 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 a) 900 °C 열처리 조건과 b) 1200 °C 열처리 조건의 경우를 비교해

그림 4. Mg 첨가량에 따른 Mg 코팅 후 BaTiO₃ 분체의 XRD 분석 a) 900 °C 열분해, b) 1200 °C 열분해.
 Fig. 4. XRD patterns of Mg coated BaTiO₃ powders with the amounts of Mg addition decomposed at a) 900 °C and b) 1200 °C.

보면 1200 °C BaTiO₃ 분체만으로 열처리한 것과 비교하면 첨가제 추가 없이 BaTiO₃ 졸을 코팅한 경우는 졸 코팅과 동시에 전체적으로 피크의 강도가 낮아졌고 피크의 이동은 일어나지 않았다. 그림에서 a) 900 °C 열처리의 경우 소량인 0.75 mol%에서는 피크가 이동하지 않고 1.5와 3 mol%에서는 고각으로 이동하여 피크 위치가 일치하고 있다. 이것은 1.5와 3 mol%는 고용되는 Mg의 site와 고용량이 같다는 것을 의미한다. 900 °C에서는 BaTiO₃ 일반적인 하소 온도에 비하여 열처리 조건이 낮기 때문에 1.5와 3 mol%에서 같은 고용의 상태를 보인 것으로 추정된다. 그리고 900 °C 0.75에서 피크 위치가 변화하지 않은 것은 이 온도에서 고용되지 않고 표면에 일부 코팅되는 소량이 필요하다는 것을 의미한다. 그러나 b)의 1200 °C의 경우는 다른 양상을 나타낸다. 0.75 mol%에서 이미 피크의 위치가 크게 이동하고 첨가량이 증가하면서 다시 원위 치로 돌아오는 현상이 나타난다. 특히, 3 mol% 첨가의 경우 Mg를 첨가하지 않는 경우와 동일한 위치에서 피크가 나타난다. 반복 확인해 본 결과 측정에서의 문제는 없으며 열처리 온도에 따른 상평형은 다를 수 있기 때문에 나타나는 BaTiO₃상 내에 용해도 변화 현상으로 판단된다.

그림 5는 Ca와 Mn이 첨가된 경우의 XRD 분석 결과이다. 그림 a)의 Ca의 경우 0.5 mol% Ca 첨가만 (200) 피크가 고각으로 약간 이동하는 현상이 나타났고 1 mol% 이상에서는 피크 위치의 변화는 없는 것으로 나타났다. 그림의 결과는 Ca

소량 첨가는 일부 결정구조 내에 고용되어 결정구조의 변화를 일으키는 것으로 예측할 수 있다. 그러나 1 mol% 이상에서는 피크 위치가 변화하지 않아 Ca를 포함하는 상의 석출 등이 예상되지만 확인되지 않았다. 그리고 열처리 온도가 1000 °C와 1200 °C 등 온도에 따라 영향을 받지 않고 동일한 패턴을 나타내었다. 이 결과는 앞의 그림 4의 b)에서 설명한 Mg 첨가와 아주 유사한 경향을 보여주고 있다. 그림 b)의 경우는 Mn 첨가 후 1200 °C에서 열처리한 분체의 XRD 결과이다. Mn 첨가의 경우는 첨가량이 증가함에 따라 (200) 피크가 저각으로 움직이고 강도 또한 낮아지고 그와 동시에 (002) 피크의 강도가 점차적으로 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이것은 Mn의 경우 BaTiO₃ 상에 연속적으로 충분히 고용되고 있음을 나타낸다. 그리고 정방정 상에서 (200)피크가 줄고 (002)피크가 연속적으로 증가되어진다. XRD 분석만으로 결정구조 변화를 명확히 정의하기 어렵지만 위 결과들은 Mg의 경우 온도에 영향을 받으며 그 결정구조 내 존재 상태가 변화하지만 Ca의 경우는 열처리 온도에는 무관하며 0.5 mol% 첨가의 경우만 고용에 의한 현상으로 파악되는 피크 이동이 나타난다. 한편 Mn의 경우 졸에서는 고용의 한계가 있는 것으로 나타났으나 BaTiO₃ 결정구조 내에는 쉽게 고용되면서 일관성 있는 변화를 보이는 것을 확인하였다.

그림 6은 Mg 첨가량의 변화에 따른 분체의 유전특성 변화를 측정된 결과이다. 이 실험은 상용 에폭시에 분체를 혼합한 후 에폭시를 경화시켜 디

그림 5. a) Ca 코팅과 b) Mn 코팅 후 1200 °C에서 열분해 한 BaTiO₃ 분체의 XRD 분석.

Fig. 5. XRD patterns of a) Ca and b) Mn coated BaTiO₃ powders with the amounts decomposed at 1200 °C.

스크 형태를 만들고 측정된 것으로 값의 평가는 mixing rule에 준하여 평가해야 한다.

4. 결론

전자세라믹스 분야에 다양하게 사용되어지는 BaTiO₃ 분체의 첨가제 코팅 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

줄 코팅의 경우 유기금속화합물 형태의 금속 이온 source를 선정하고 그 적합성을 평가한 결과 Mg ATH와 Ca AMH는 줄의 안정성에 문제가 없었지만 Mn ATH의 경우는 침전이 생기는 등 Mn-ATH/솔(mol 비)이 0.05이상에서 고용 한계에 문제가 있었다. Mg 이온은 BaTiO₃ 내에 2 mol% 이하 까지 균일한 첨가가 가능하지만 그 이상에서는 불균일성을 보였다. XRD 분석 결과는 각 금속 이온의 BaTiO₃에 대한 용해도에 따라 온도별 첨가량별 다른 경향을 보였다.

Mg 1.5 mol% 첨가 후, 1200 °C 열처리 분체의 유전율이 20 % 개선되는 결과를 확인할 수 있었다.

그림 6. Mg 코팅의 mol%와 열분해 온도에 따른 유전상수 변화.

Fig. 6. Dielectric constants of Mg coated BaTiO₃ powders with the amounts of Mg addition and calcination temp.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 측정값의 최고치는 2 mol% Mg 첨가의 경우이며 이때 유전율은 기존 1200 °C 열처리 조건의 BaTiO₃ 분체로 만든 샘플에 비하여 약 20% 상승하는 값을 나타내었다. 이 값은 Maxwell의 식[14] 등에 의하여 제시되었듯이 복합체의 유전율은 낮은 유전율을 가지는 에폭시에 의존하는 것으로 알려져 있는데 분산된 분체의 혼합 비율의 변화 없이도 에폭시 분체 복합체에서 대단히 상승된 값을 보여주는 것이다.

참고 문헌

- [1] X. Wang, M.Gu, B.Yang, S. Zhu and W. Cao, "Hall effect and dielectric properties of Mn doped barium titanate", Microelectronic Eng., Vol. 66, p. 855, 2003.
- [2] 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.
- [3] Y. Park, Y. H. Kim and H. G. Kim, "The effect of grain size on dielectric behavior of BaTiO₃ based X&R materials", Mater. Lett., Vol. 28, p. 101, 1996.
- [4] 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.
- [5] 이상철, 최의선, 배선기, 이영호, "A study on the properties and fabrication of the (Ba, Bi, Sr)TiO₃ ceramics for the application of high capacitance", 전기전자재료학회논문지, 제16권, 제3호, p. 195, 2003.
- [6] M. C. Gust, N. D. Evans, L. A. Momoda and M. L. Mecartney, "In situ transmission Electron microscopy crystallization studies of sol gel derived barium titanate thin films", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, No. 11, p. 2828, 1997.
- [7] H. Kishi, Y. Okino, M. Honda, Y. Iguchi, M. Imaeda, Y. Takahashi, H. Ohsato and T. Okuda, "The effect of MgO and rare earth oxide on formation behavior of core shell structure in BaTiO₃", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 36, p. 5954, 1997.
- [8] W. H. Lee and T. Y. Tseng, "Effects of A/B cation ratio on the microstructure and lifetime of (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.99-y}Zr_yMn_{0.01})O₃(BCTZM) sintered in reducing atmosphere", J. Mater. Sci. Mater. Electro., Vol. 11, p. 157, 2000.
- [9] P. Hansen, D. Henning, and H. Schreinemacher, "High k dielectric ceramic from donor/acceptor-codoped (Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{1-y}Zr_y)O₃(BCTZ)", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 81, No. 5, p. 1369, 1998.
- [10] 김태주, 남효덕, 이준형, "The effect of Nb₂O₅ addition on properties of PZT ceramics prepared by partial oxalate method", 전기전자재료학회논문지, 제16권, 제1호, p. 33, 2003.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 김영준, 강동균, 김병호, "Effects of the introduction of UV irradiation and rapid thermal annealing process to sol-gel method derived ferroelectric Sr_{0.98}Bi_{2.1}Ta_{1.8}Nb_{0.2}O₉ thin films on crystallization and dielectric/electrical properties", 전기전자재료학회논문지, 17권, 1호, p. 7, 2004.
- [14] 조진우, "강 상유전체 복합체의 유전특성에 미치는 인자", 경북대학교 석사학위논문 p. 619, 1996.