

BaTiO₃ 에 Mn₂O₃ 의 코팅

변태석, 김재남, 김동환, 최광진*¹
 인제대학교 화학공학과, ¹인제대학교 제약공학과
 (chegchoi@inje.ac.kr*)

Manganese(III) oxide coating on BaTiO₃

Tae-Seok Byun, Jae-Nam Kim, Dong-Hwan Kim, Kwang-Jin Choi*
 School of Chemical Engineering, University of Inje,
¹School of Pharmaceutical Engineering, University of Inje
 (chegchoi@inje.ac.kr*)

서론

최근 코팅 기술은 반도체나 전자재료 뿐만 아니라 의약에서도 광범위하게 사용되어지고 있다. 반도체나 전자재료의 코팅이 재료의 물성을 강화시키는 역할을 한다면 의약에서는 약물이 인체의 필요한 부위에 선택적으로 작용할 수 있도록 하는 기술인 DDS(Drug Delivery System)분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다. MLCC 는 고주파 영역에서의 낮은 임피던스 특성과 우수한 내습성 및 수명, 내열성 등의 특징을 가지고 있다. 최근에는 유전체의 적층기술이 진보함에 따라 박층화 및 적층수의 증가로 인해 소형의 MLCC(Multilayer ceramic capacitor)를 제조할 수 있게 되었다. 이러한 MLCC 를 제조하는데 있어 사용되는 BaTiO₃ 는 현재까지도 활발히 진행되고 있다. BaTiO₃ 는 perovskite 결정구조를 갖는 세라믹 물질로서 높은 유전상수를 가지는 강유전체의 특성 때문에 전자재료 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. BaTiO₃ 와 같은 강유전체는 전기장이 없어도 자발분극현상을 보이며 영구적인 자기적 성질 영구 전기 dipole 을 가지고 있다. 자발분극현상은 이온이 unit cell 에 들어있는 결과로 인한 것이다. 그러나 BaTiO₃ 가 Curie temperature(120°C)를 넘어서게 되면 unit cell 이 cubic 이 되고, 따라서 이온의 위치가 대칭이 되어 강유전성이 사라진다. 본 연구에서는 전자 제품의 칩 부품 중 핵심인 MLCC 의 원료인 BaTiO₃ 분말의 물성과 환경적인 측면의 개선을 목표로 망간산화물을 이용한 코팅 기술을 연구하였다.

본론**실험 방법**

Mn₂O₃ 를 코팅 하기 위해서 두 가지의 실험을 실행하였다. 우선 BaTiO₃ 분말은 일본의 Sakai 사에서 제조한 분말(평균 입자크기 0.6 μm)을 사용하였으며, 코팅되는 첨가제 Mn₂O₃ 의 출발원료로는 Manganese nitrate hexahydrate(Mn(NO₃)₂·6H₂O, Aldrich Chemical Co.)와

Urea 를 사용하였다. 또 다른 첨가제의 출발물질로는 Manganese acetylacetonate 를 사용하여 코팅 실험을 실행하였다. 반응용기(300ml 플라스크)에 BaTiO₃ 과 탈 이온수를 넣고 초음파를 가하여 30 분 이상 분산시킨 후 BaTiO₃ 분산 액을 제조하였다. Manganese nitrate hexahydrate 와 Urea 를 탈 이온수에 넣고 완전히 용해시킨 다음 BaTiO₃ 분산액에 첨가한 후 80℃교반기를 이용하여 반응을 시행하였다. 반응이 끝난 용액을 6000rpm 에서 원심분리 한 다음 탈 이온수로 3 회 세척한 후 100℃에서 4 시간 건조를 행하였다. 이를 전기로를 이용하여 650℃에서 4 시간 하소를 행하였다. 첨가제 분말의 분석은 XRD (Rigaku Miniflex)를 이용하여 첨가제 분말의 결정화도를 측정하였고, TGA(Du pont, 951)를 사용하여 분말의 질량변화를 토대로 하소 온도를 결정 하였고, 분말의 형태를 측정하기 위하여 SEM (Hitachi S-4200)을 이용하였다. 코팅 후 표면의 변화를 측정하기 위하여 SEM (Hitachi S-4200)을 이용하였으며, XRF (Shimadzu, XRF-1700)와 AAS (AA SCAN 1 and Smith - Hieftje 4000)를 사용하여 코팅 물질의 원소분석을 측정하였다.

결과

1. Manganese Acetylacetonate 를 이용한 코팅 실험

Manganese Acetylacetonate 는 분말합성 실험에서 언급했듯이 탈 이온수에 녹이면 우선 비정질의 Mn(OH)₂ 가 생성된다. 이렇듯 Manganese Acetylacetonate 를 이용한 실험은 핵은 이미 생성된 상태에서 표면전하에 의해 core 물질인 표면적이 큰 BaTiO₃ 분말에 흡착되어 코팅이 되어진다. Fig.1 은 순수한 core 분말인 BaTiO₃ (a)와 코팅된 분말의 하소 전(b)과 하소 후(c)의 SEM Image 이다. Image 를 볼 수 있듯이 core-shell 구조는 아니지만 입자의 표면에 작은 입자들이 코팅 되어진 것을 확인할 수 있다. 이러한 샘플은 최종적으로 Table.1 에서와 같이 XRF 원소분석을 통해 Mn 이 코팅되어 있는 것을 확인하였다. Table.1 의 XRF Data 는 BaTiO₃와 Mn₂O₃의 산소함유량을 완전히 배제하여 단지 금속들의 함량만을 Data 로 나타내었다. 여기서, Mn 의 성분이 작은 것은 실험 시 첨가제의 전구체 양을 소량으로 넣었으며, 그것은 투입된 첨가제가 100% 반응하여 BaTiO₃ 표면에 코팅되어졌다.

2. Mn(NO₃)₂와 Urea 를 이용한 코팅 실험

Urea 는 위의 코팅 실험과는 달리 반응 시작 전 핵이 생성되지 않고, 반응시간이 증가하면 서서히 핵이 생성되고 핵 주위로 입자들이 성장하는 메카니즘을 가지고 있다. 즉, Urea 는 70℃에서 반응시키면 자발분해에 의해 생성되는 CO₃²⁻이온이 금속염인 Mn²⁺ 이온과 반응하여 탄화물의 침전 핵을 생성하고 표면적이 큰 BaTiO₃ 의 표면에 흡착하게 된다. 그러므로 이러한 Urea 를 이용하여 코팅된 분말은 비교적 균일하게 core 물질인 BaTiO₃에 코팅 층이 형성되어진다. Fig.2 는 순수한 core 분말인 BaTiO₃ (a)와 코팅된 분말의 하소 전(b)과 하소 후(c)의 SEM Image 이다. 그림에서 보면 알 수 있듯이

이전 실험인 Manganese Acetylacetonate 와는 달리 표면에 코팅이 좀 더 균일하게 코팅되어진 것을 알 수 있다. SEM Image 로 코팅 층의 형성을 확인한 후 Table. 2 와 Table. 3 에서 보는 바와 같이 AAS 와 XRF 를 이용하여 원소분석을 실시하였다. 여기서, AAS 원소분석과 XRF 원소분석의 wt%가 다른 것은 XRF 는 위에서 설명 하였듯이 산소를 완전히 배제한 금속만의 wt%를 나타낸 것이고, 이와는 달리 AAS 는 금속과 결합되어 있는 산소를 포함하고 나머지만을 wt%로 나타낸 것이다. 원소분석 결과, 최초 투입된 첨가제의 전구체는 완전하게 반응에 참여하여 최종 생성물인 Mn_2O_3 를 형성한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 wt%는 본 연구에서 목표로 하는 Mn 의 wt%인 0.1%를 만족하는 함량이다.

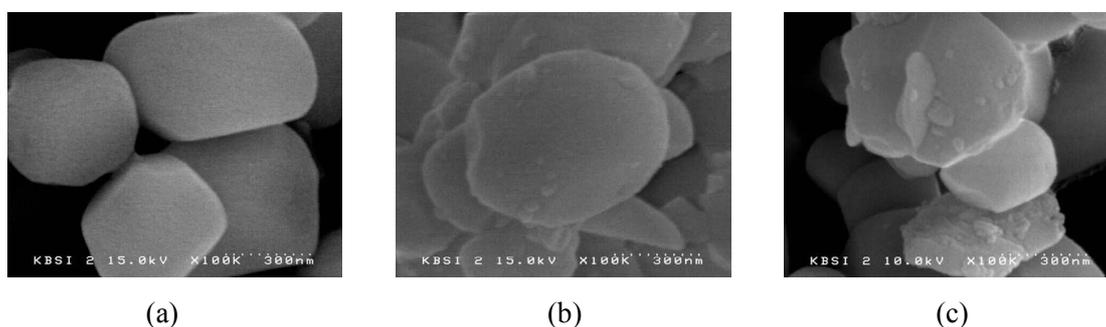


Figure 1. SEM Images of uncoated $BaTiO_3$ particles(a), and coated $BaTiO_3$ particles before calcination(b) coated $BaTiO_3$ particles after calcination(c) produced with MP system

Coated powders	Elemental analysis (wt%)		
	Ba	Ti	Mn
	72.4279	26.4576	0.1579

Table 1. Elemental analysis results of coated $BaTiO_3$ particles via XRF: with MP system

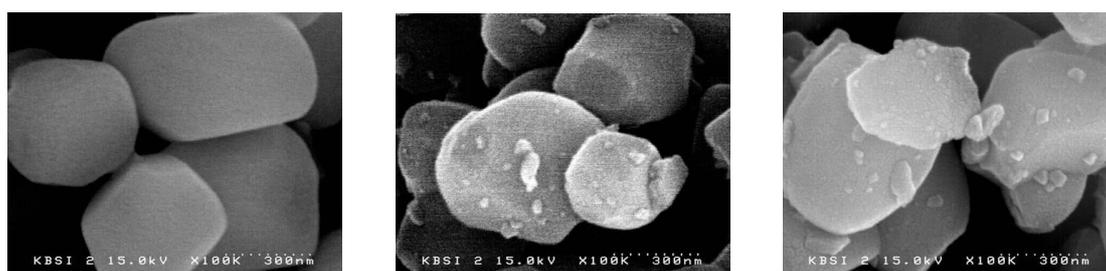


Figure 2. SEM Images of uncoated $BaTiO_3$ particles(a), and coated $BaTiO_3$ particles before calcination(b) coated $BaTiO_3$ after calcination(c) produced with $Mn(NO_3)_2$ -urea reaction.

Coated powders	Elemental analysis (wt%)		
	Ba	Ti	Mn
	51.76	20.50	0.122

Table 2. Elemental analysis results of coated $BaTiO_3$ particles via AAS: $Mn(NO_3)_2$ -urea reaction.

Coated powders	Elemental analysis (wt%)		
	Ba	Ti	Mn
	71.4279	28.2876	0.1681

Table 3. Elemental analysis results of coated BaTiO₃ particles via XRF: Mn(NO₃)₂-urea reaction.

결론

본 연구에서는 첨가제인 Mn₂O₃ 를 수계분말로 합성하고 이를 바탕으로 core particle 인 BaTiO₃ 표면에 Mn₂O₃ 를 비교적 균일하게 코팅할 수 있었다. 두 가지의 실험 중 Manganese acetylacetonate 를 이용한 코팅 실험 보다는 Urea 를 이용한 코팅 실험이 더욱 균일하게 코팅되었다. 그것은 Urea 를 이용한 경우 핵 생성이 시간이 지남으로써 서서히 생성되는데 반해 Manganese acetylacetonate 는 탈 이온수에 투입즉시 비정질의 나타내기 때문이다. 코팅 층의 Mn 함유량은 첨가제의 전구체의 투입량을 조절함으로써 본 연구에서 목표로 하는 함유량과 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 이렇게 코팅된 BaTiO₃ 분말은 X7R 사양의 차세대 MLCC 를 제조하는데 있어 환경적인 문제를 해결할 것으로 기대된다. 또한 현재 MLCC 의 paste 를 제조하는 공정에서 유기용매를 사용하여 환경적으로 문제점을 가지고 있지만, 코팅된 BaTiO₃ 분말은 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것으로 예상된다.

References

1. E. Matijevic, "Colloid Science in Ceramic Powders Preparation", pp 441-458 in *Materials Science Monographs* vol. 38A, High Tech Ceramics Part A
2. P. Gherardi and E. Matijevic, "Interaction of precipitated hematite with preformed colloidal titania dispersions", *J. Colloid Interface Sci.* 109, 57 (1986)
3. S. Kratochvil and E. Matijevic, "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: Silica on iron", *Adv. Ceram. Mater.* 118, 506 (1987)
4. Ikram ul Haq and Egon Matijevic "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles", *J. Colloid Interface Sci.*, 192, 104-113 (1997)