

차세대 MLCC용 Formulation BaTiO₃분말 합성에 관한 연구

김재남*, 변태석, 김동환, 최광진
 인제대학교 화학공학과
 (qhtneowkd@hanmail.net*)

A studies on the Synthesis of formulated BaTiO₃ powder

JaeNam kim*, TaeSuk Byun, Donghwan Kim, GwangJin Choi
 Department of Chemical Engineering Inje University
 (qhtneowkd@hanmail.net*)

서론

최근 정보통신 시스템의 급속한 발전에 부응하여 핵심 부품중의 하나인 MLCC의 초고 용량화 및 초고집적화가 요구되고 있다. 이러한 차세대 MLCC의 초고층화 및 초고용량화의 실현은 core-shell구조의 원료분말 제조 기술을 확보를 전제로 가능하다. 현재 국내에는 대기업 중심적으로 MLCC의 생산규모가 크게 증가하였고 최근 들어 MLCC용 BaTiO₃ 분말을 생산하는 기업이 설립되고 있다. 하지만 core-shell구조를 가지는 분말 제조기술은 초보 단계에 있다. Core-shell구조 분말원료에 의한 MLCC의 제조는 기능적 측면에서만 중요한 것이 아니다. 코팅분말은 수계 paste를 가능케 함으로써 기존의 VOC를 유발하는 MLCC 제조 공정과 비교할 때 매우 환경친화적 제품기술이다. 환경보호의 측면에서 고려해볼 때 수계 paste 제조를 위한 코팅구조 원료분말 제조기술의 확보는 매우 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서 목표로 하는 X7R사양의 MLCC에는 매우 다양한 첨가제가 혼합된 BaTiO₃ 분말이 사용되는데, 본 실험결과와 실용성을 극대화하기 위해서 국내 MLCC 기업의 첨가제 사양을 대상으로 우선 첨가제 각 성분의 제조방법을 연구하였다. 각각 첨가제를 제조하기 위한 최적의 출발물질, 반응경로, 반응조건 및 건조/하소 조건을 확보하여 이를 BaTiO₃분말에 코팅 하는 연구를 수행하였다. 이러한 core-shell구조의 BaTiO₃분말은 여러 방법으로 제조할 수 있는데, 본 연구에서는 수용액상 코팅 법에 집중하여 연구를 수행하였다. 연구결과는 가장 균일한 코팅 막을 형성하는 조건을 중심으로 도출되었으며, 그 결과 매우 균일한 core-shell 구조의 코팅분말을 제조할 수 있었다.

본론실험방법

BaTiO₃ 분말은 일본의 Sakai사에서 제조한 분말(평균 입자크기 0.6 μ m)을 사용하였으며, 코팅되는 첨가제 Ytria의 출발원료로는 Yttrium nitrate hexahydrate(Y(NO₃)₃ 6H₂O, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 또 다른 첨가제의 출발물질로 각 첨가제의 다양한 금속염을 사용하였으며 침전제로 요소((NH₂)₂CO, Acros Chemical Co.)를 사용하였다. 반응용기(300ml 플라스틱)에 BaTiO₃과 탈 이온수를 넣고 초음파를 가하여 30분 이상 분산시킨 후 BaTiO₃ 분산 액을 제조하였다. Yttrium nitrate hexahydrate, MgCl₂, MnSO₄와 요소를 탈 이온수에 넣고 완전히 용해시킨 다음 BaTiO₃ 분산액에 첨가한 후 교반기를 이용하여 교반하면서 70-90 $^{\circ}$ C까지 가열시키면서 반응을 시행하였다. 반응이 끝난 용액을 9000

rpm에서 원심분리 한 다음 탈 이온수로 3회 세척한 후 100℃에서 4시간 건조를 행하였다. 이를 전기로를 이용하여 800℃에서 2시간 하소를 행하였다.

제조된 분말은 SEM(Hitachi S-4200) 및 TEM(Philips CM-30)을 이용하여 BaTiO₃ 분말 및 나노 코팅된 분말의 입도 및 미세형상을 측정하였다. 분말의 평균입경 및 입도분포는 PSA(BIC 90Plus)로 측정하였고, 첨가제 분말합성에서 합성된 Particle의 성분을 확인하기 위해 XRD(Rigaku Miniflex) 및 FT-IR(Shimadzu 8201PC)분석을 행하였다.

Core-Particle 표면의 코팅된 물질의 조성을 확인하기 위해 EDS분석을 이용하였다.

결론

BaTiO₃ 분말 표면에 첨가제의 금속염 전구체를 균일하게 석출시키기 위해서는 현탁액 상에서 BaTiO₃가 잘 분산되어야 한다. 그러기 위해서 본 연구에서는 초음파세척기를 이용하여 30분 동안 분산시켰다. 분산된 core particle에 첨가제의 금속염과 urea를 첨가한 후 70℃에서 반응시키면 urea의 자발 분해에 의해 생성되는 OH⁻ 이온 및 CO₃²⁻ 이온이 금속염(Y³⁺)과 반응하여 금속염 수화물 및 탄화물의 침전 핵을 생성하고 표면적이 큰 BaTiO₃의 표면에 흡착하게 된다. Fig. 1은 core particle(a) 및 coated-particle (b), (c), (d)의 SEM image이며 Fig.2(a)는 하소 후 분말의 TEM image이다. image를 보면 core-particle 부분 적 또는 전체적으로 균일하게 침전분말이 코팅된 것을 볼 수 있으며, yttria-coated BaTiO₃ particles에 있어서 Fig.2 (a)의 TEM image와 (b)의 EDS분석결과를 보면 코팅 층의 조성이 Y₂O₃임을 알 수 있다. 하소 전에는 coating 된 첨가제가 수화물 및 탄화물의 형태(YOHCO₃)의 비정질로 나타났으며, 이를 하소하면 Y₂O₃의 결정이 된다. 이는 Fig.3(a)의 XRD 분석결과 및 (b)의 FT-IR분석결과에서 알 수 있다.

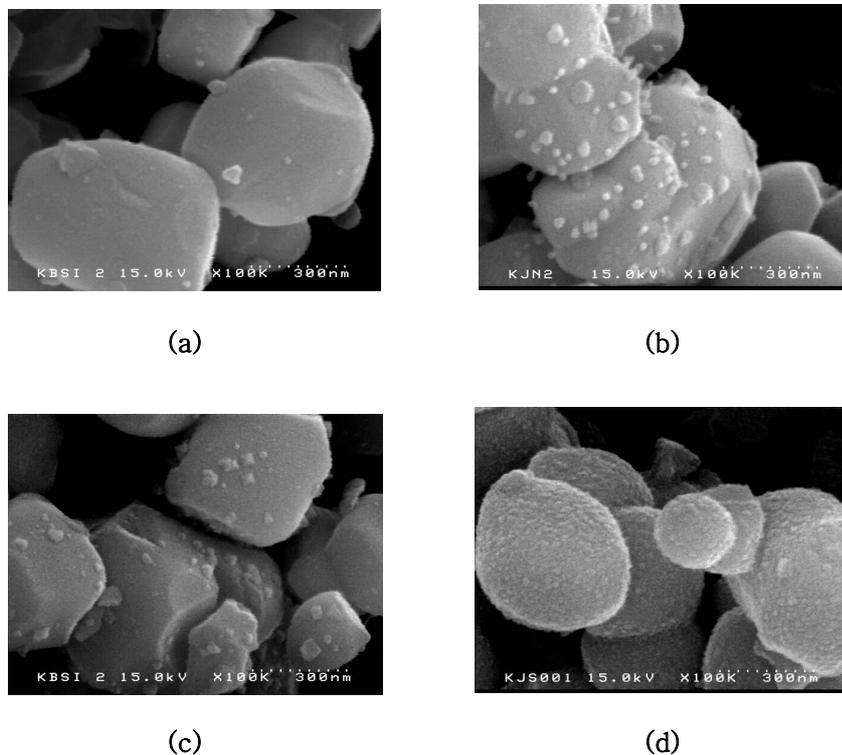


Fig. 1. SEM micrographs of (a) BaTiO₃ particles (b) MgO-coated BaTiO₃ particles (c) Mn₂O₃-coated BaTiO₃ particles (d) Y₂O₃-coated BaTiO₃ prepared by urea reaction.

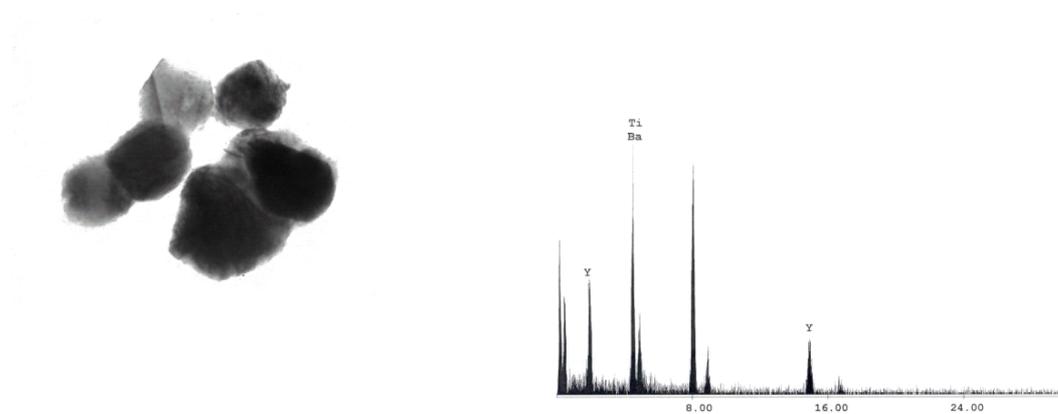


Fig 2. (a) TEM images of yttria coated-BT powders by reaction of Urea and calcined at 800°C
(b) EDS analysis of yttria coated-BT powders.

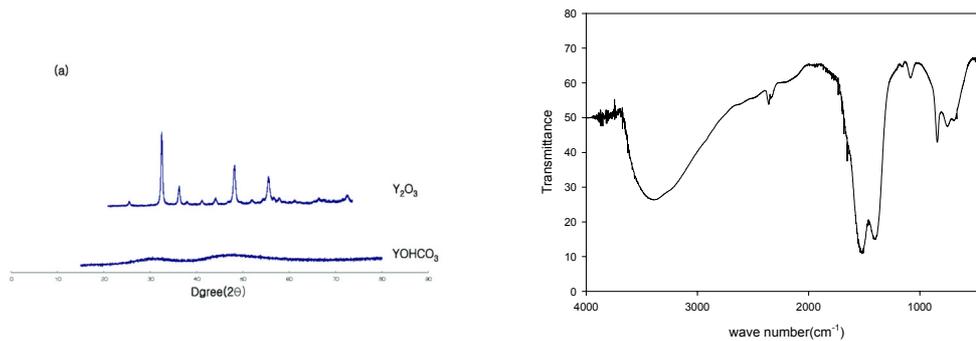


Fig 3. XRD patterns for the precipitates and the calcined powders (a) and FT-IR spectrum of precipitates formed by reaction between $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ and urea

Fig.3(b)의 FT-IR분석 결과를 보면, 하소전의 침전분말은 OH^- ($3420, 845 \text{ cm}^{-1}$)와 CO_3^{2-} ($1530, 1350 \text{ cm}^{-1}$)기들로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 따라서 이 침전분말은 $YOHC0_3$ 로 추정된다. 또한 Fig.3(a)의 XRD분석 결과에서도 볼 수 있듯이 $YOHC0_3$ 는 비정질의 분말 상태로 이를 800°C에서 2h간 하소한 결과 정방상의 Y_2O_3 가 됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 반응시간에 따른 coated-particle의 SEM image이다. 첨가제의 양이 극미량이므로 SEM image만으로는 차이점을 알 수 없으며, core particle를 첨가하지 않고 Yttria분말만을 합성한 선행실험에서 반응시간이 증가 할수록 첨가제 분말의 응집으로 인해 수화물 및 탄화물의 침전물이 증가함을 보였으므로 코팅 실험 시 표면에 흡착되는 첨가제의 양이 증가할 것이라 추측할 수 있다. 따라서 반응시간의 조절에 의해 첨가제의 양을 원하는 대로 조절할 수 있다.

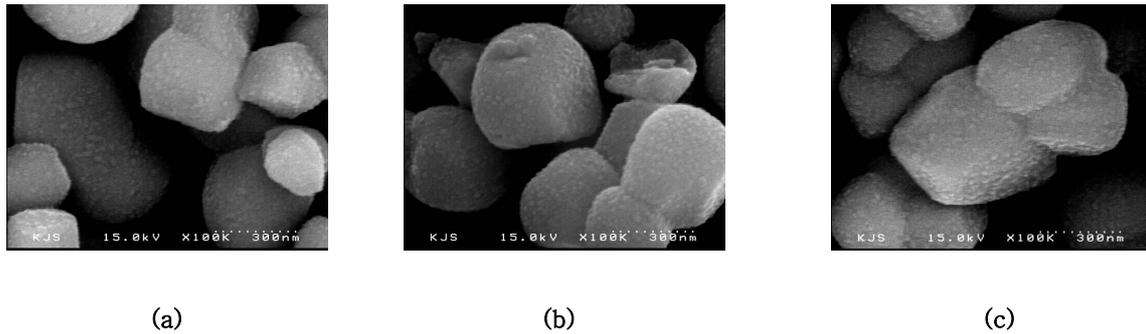


Fig 5. SEM images of yttria coated-BT powders by reaction of Urea at 70°C with various reaction time: (a) 3h, (b) 6h, (c) 12h

토론

용액 침전법을 통한 자발적인 요소의 분해반응으로 인해 core-shell 구조의 코팅분말이 현탁액 내 전체적으로 균일하게 생성되었다. 본 실험조건에서 가장 중요한 것은 현탁액 내에서 core particle의 분산정도, 반응온도 및 반응시간이었다. 본 연구에서는 균일한 분산을 위해 고분자를 첨가하지 않고 충분한 시간 동안 초음파세척기의 분산만으로도 코팅분말을 제조할 수 있었다. 반응온도는 요소의 분해 온도인 70°C에서 현탁액 내 점차적인 침전 핵의 생성으로 인해 균일한 코팅 분말을 제조 할 수 있었다. 또한 유사한 방법으로 다양한 금속산화물을 동시에 코팅할 수 있었다.

References

- (1) N. Kawahashi and E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated colloidal particles , *J. Colloid Interface Sci.* 139, 534 (1990)
- (2) N. Kawahashi and E. Matijevic, Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds , *J. Colloid Interface Sci.* 143, 103 (1990)
- (3) A. Garg and E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 126, 243 (1988)
- (4) R. C. Plaza, J. D. G. Duran, A. Quirantes, M. J. Ariza, and A.V. Delgado, Surface chemical analysis and electrokinetic properties of spherical hematite particles coated with yttrium compounds. *J. Colloid Sci.* 194, 398 (1997)
- (5) F. Caruso, Nanoengineering of particle surface, *Adv. Mater.* 13, 11(2001)
- (6) R. C. Plaza, S. A. Gomez-Lopera, and A. V. Delgado, **Magnetic Properties of Composite Hematite/Yttrium Oxide Colloidal Particles**, *J. Colloid Interface Sci.* 240, 48 (2001)
- (7) I. ul Haq and E. Matijevic, Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles, *J. Colloid Interface Sci.* 192, 104 (1997)
- (8) Bokhimi and A. Morales, Crystalline structure of MgO prepared by the Sol-Gel Technique with Different hydrolysis catalysts, *J. Solid State Chem.* 115, 411 (1995)
- (9) R. Davies, George A. Schurr, P. Meenan, Ralph D. Nelson, Horacio E. Bergna, Carol A. S. Brevett, Richard H. Goldbaum, *Adv. Mater.* 10, 1264 (1998)