

## 요소반응에 의한 BaTiO<sub>3</sub>분말의 나노코팅 연구

김진수, 변태석, 김재남, 최광진  
인제대학교 화학공학과/신소재공학부

### Nano-level Coating Process for BaTiO<sub>3</sub> Powder by Urea-based Reaction

Jin Su Kim, Tae Suk Byun, Jae Nam Kim, Guang J. Choi  
Dept of Chemical Eng. & School of Advanced Materials Eng., Inje University

#### 서론

BaTiO<sub>3</sub>는 Perovskite 결정구조를 갖는 세라믹 물질로 강유전체의 특성으로 인해서 MLCC(Multilayer Ceramic Capacitor) 등 다양한 전자재료 용도로 사용되고 있다. 순수한 BaTiO<sub>3</sub> 분말은 X7R 등 주요 MLCC부품이 사용되는 온도인 -55 ~ 125℃에서 상전이가 일어나므로 이를 억제하기 위해서 여러 원소화합물 첨가제로 사용한다. 현재 이러한 첨가제는 MLCC 제조업체마다 매우 다양하며, 그 공정은 대부분 Ball-Mill공정을 통해 혼합하고 있다. 이 공정에서는 각 첨가제가 BaTiO<sub>3</sub>분말에 전체적으로 균일하게 분산되지 못하는 단점이 있다. 따라서 본 연구를 통해 BaTiO<sub>3</sub> 표면에 각 첨가제를 core-shell 구조로 코팅함으로써 이러한 단점을 보완할 수 있다. 또한 코팅막 구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub> formulation 분말을 사용함으로써 기존의 유기용매를 사용하는 paste를 수계로 대체할 수 있을 뿐만 아니라, MLCC의 초고충화에 의한 고용량화가 용이하게 이루어질 수 있으면 부품자체의 신뢰성도 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 코팅막 구조의 분말은 여러 방법으로 제조할 수 있는데 본 연구에서는 용액 침전코팅법을 이용하였다. 요소(urea)는 70℃ 이상의 온도에서 물과 반응하여 자발분해가 일어나 용액내 OH<sup>-</sup> 이온 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온을 생성한다. 이를 각 첨가제의 금속염과 반응시켜 수화물 및 탄화물의 침전핵을 생성하고, 용액내 표면적이 큰 BaTiO<sub>3</sub> 분말에 흡착됨으로써 core-shell 구조의 나노입자를 생성한다. 이를 적당한 온도에서 열처리 하면 유기물이 분해되어 원하는 금속산화물의 첨가제가 된다.

#### Experimental

##### 출발원료

BaTiO<sub>3</sub> 분말은 일본의 Sakai사에서 제조한 분말(평균 입자크기 0.7 $\mu$ m)을 사용하였으며, 코팅되는 첨가제 Yttria의 출발원료로는 Yttrium nitrate hexahydrate(Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 또다른 첨가제의 출발물질로 각 첨가제의 다양한 금속염을 사용하였으며 침전제로 요소((NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO, Acros Chemical Co.), 분산제로는 PVP(polyvinyl pyrrolidone) 및 PVA를 사용하였다.

##### 실험방법

반응용기(300ml 플라스크)에 BaTiO<sub>3</sub>과 탈이온수를 넣고 초음파를 가하여 30분 이상 분산시킨 후 고분자 분산제를 첨가한뒤 다시 초음파로 30분간 처리하여 BaTiO<sub>3</sub> 분산액을 제조하였다. Yttrium nitrate hexahydrate와 요소를 탈이온수에 넣고 완전히 용해시킨 다음 BaTiO<sub>3</sub> 분산액에 첨가한 후 자석교반기를 이용하여 교반하면서 70-90℃까지 가열한 후, 반응을 시행하였다. 다른 첨가제도 같은 방법으로 행하였으며, 반응이 끝난 용액을 9000rpm에서 원심분리 한 다음 탈이온수로 3회 세척한 후 100℃에서 4시간 건조를 행하였다. 이를 전기로를 이용하여 800℃에서 2시간 하소를 행하였다.

##### 코팅분말의 특성분석

SEM(Hitachi S-4200) 및 TEM(Philips CM-30)을 이용하여 BaTiO<sub>3</sub> 분말 및 나노코팅된 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.

### 결과 및 검토

BaTiO<sub>3</sub> 분말 표면에 첨가제의 금속염 전구체를 균일하게 석출시키기 위해서는 현탁액상에서 BaTiO<sub>3</sub>가 잘 분산되어야 한다. 그러기 위해서 본 연구에서는 초음파세척기를 이용하여 1시간 동안 분산시켰으며, 아울러 PVP를 첨가하여 Steric반발력을 이용하였다. 분산된 core particle에 첨가제의 금속염과 urea를 첨가한 후 70°C에서 반응시키면 urea의 자발분해에 의해 생성되는 OH<sup>-</sup> 이온 및 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온이 금속염(Y<sup>3+</sup>)과 반응하여 금속염 수화물 및 탄화물의 침전핵을 생성하고 표면적이 큰 BaTiO<sub>3</sub>의 표면에 흡착하게 된다. Fig 1.는 core particle(a) 및 coated-particle의 하소전(b)과 하소후(c)의 SEM image이며 Fig.2는 하소후 분말의 TEM image이다. 하소 후의 image를 보면 core-particle 전체적으로 균일하게 침전분말이 코팅된 것을 볼 수 있으며 Fig.2(b)의 EDS분석결과를 보면 코팅층의 조성이 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 알수있다. 하소전에는 coating 된 첨가제가 수화물 및 탄화물의 형태(YOHCO<sub>3</sub>)의 비정질로 나타 났으며, 이를 하소하면 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정이 된다. 이는 Fig.3의 XRD 분석결과 및 Fig. 4의 FT-IR분석결과에서 알수 있다.

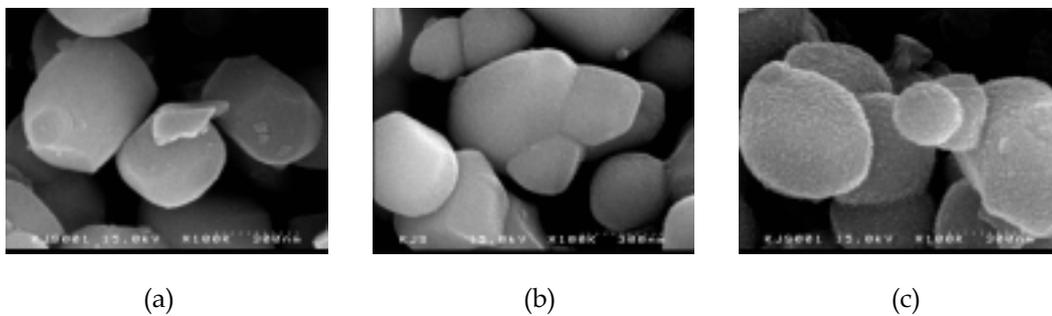


Fig. 1. SEM micrographs of (a) BaTiO<sub>3</sub> particles, and yttria-coated BaTiO<sub>3</sub> particles prepared by urea reaction (b) before calcination and (c) after calcination at 800°C for 2h.

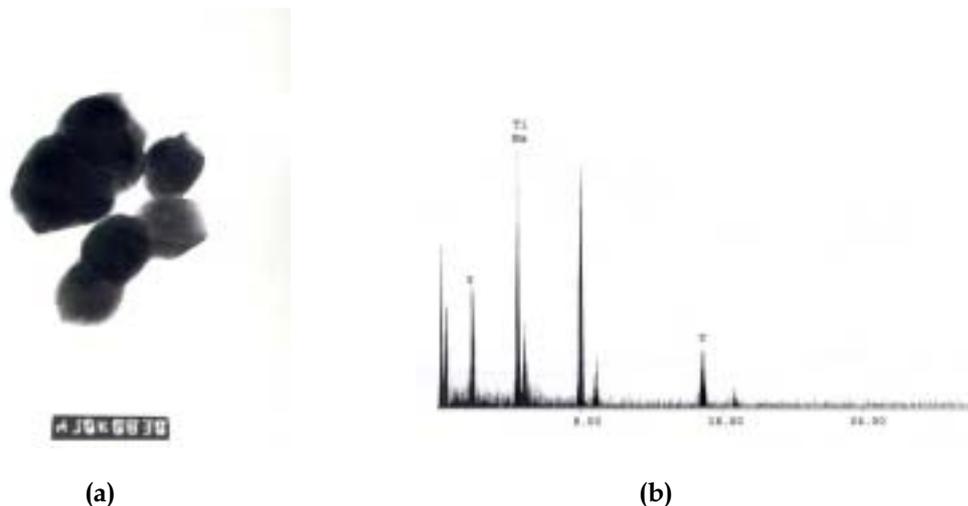


Fig. 2. (a) TEM images and (b) EDS spectrum of yttria-coated BaTiO<sub>3</sub> particles after calcination at 800°C for 2h

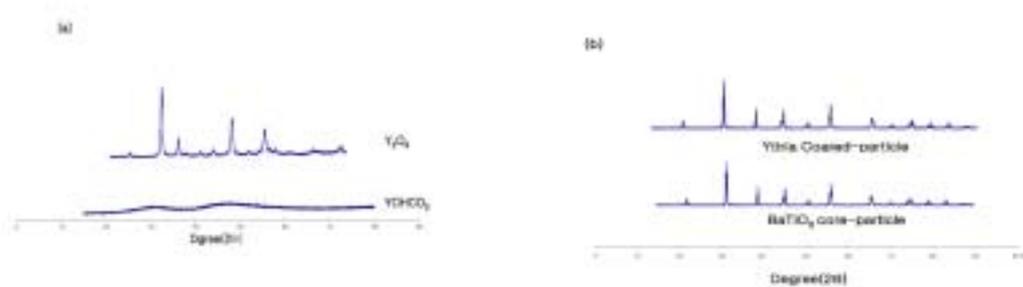


Fig. 3. XRD patterns for (a) the precipitates and the calcined powders. (b) the core-particle(BaTiO<sub>3</sub>) and yttria coated-particle powders.

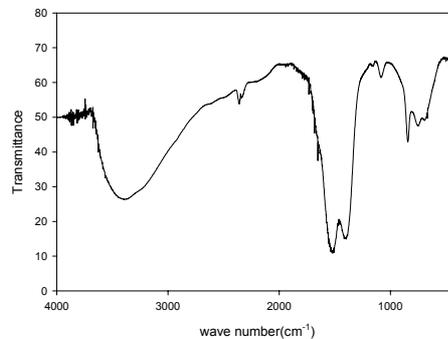


Fig. 4. FT-IR spectrum of precipitates formed by reaction between Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O and urea.

Fig.3의 FT-IR분석 결과를 보면, 하소전의 침전분말은 OH(3420, 845 cm<sup>-1</sup>)와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1530, 1350 cm<sup>-1</sup>)기들로 구성되어 있음을 알수 있으며, 따라서 이 침전분말은 YOHCO<sub>3</sub>로 추정된다. 또한 Fig.3(a)의 XRD분석 결과에서도 볼수 있듯이 YOHCO<sub>3</sub>는 비정질의 분말 상태로 이를 800℃에서 2h간 하소한 결과 정방상의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 됨을 알수 있다. Fig.3(b)를 core particle에 비해 첨가제(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)의 양이 매우 작기 때문에 XRD peak상에는 뚜렷하게 차이를 보이지 않지만 자세히 살펴보면 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 작은 peak를 관찰할 수 있었다.

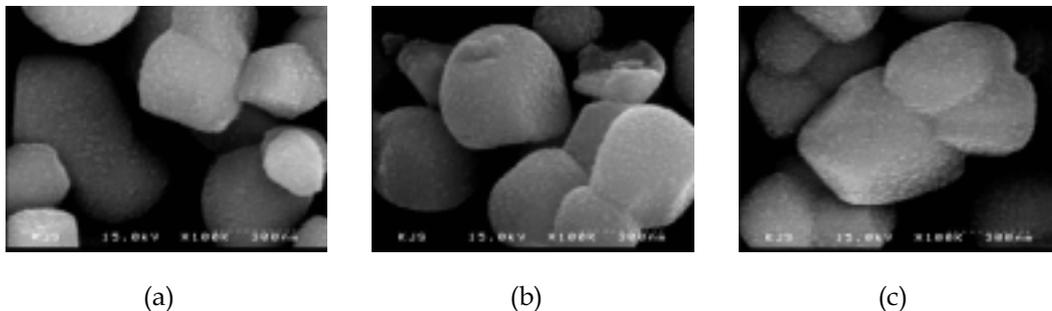


Fig. 5. SEM micrographs of yttria-coated BaTiO<sub>3</sub> particles via urea reaction with various reaction time: (a) 3h, (b) 6h, and (c) 12h

Fig. 5은 반응시간에 따른 coated-particle의 SEM image이다. 첨가제의 양이 극미량이므로 SEM image만으로는 차이점을 알수 없으며, core particle를 첨가하지 않고 Ytria분말만을 합성한 선행실험에서 반응시간이 증가 할수록 첨가제 분말의 응집으로 인해 수화물 및 탄화물의 침전물이 증가함을 보였으므로 코팅 실험시 표면에 흡착되는 첨가제의 양이 증가할것이라 추측할 수 있다. 따라서 반응시간의 조절에 의해 첨가제의 양을 원하는대로 조절할 수 있다.

Fig. 6는 위 실험방법과 동일하게 용액침전방법으로 core particle에 Ytria 외 다른 첨가제 2가지를 동시에 coating 한 SEM image이다. 각 첨가제에 따라 여러 가지 조건의 변화가 있으나, 결과적으로 모든 첨가제가 core particle( $\text{BaTiO}_3$ )의 표면에 균일하게 코팅된 것을 볼수 있으며, 이는 원소분석을 통해 각 첨가제의 양이 계획했던대로 코팅됨을 확인할 수 있다.

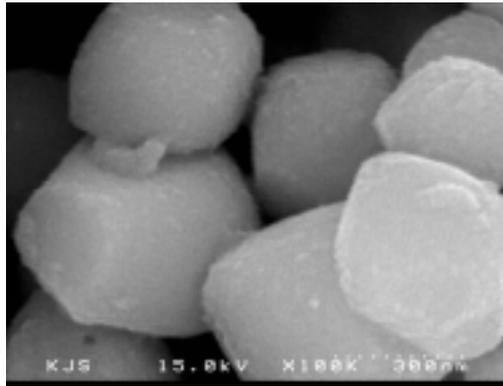


Fig. 6. SEM micrographs of multiple compound-coated  $\text{BaTiO}_3$  particles by urea reaction

### 결론

용액침전법을 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 초음파 세척기 및 고분자 첨가에 의한 steric 반발력을 이용하였으며 고분자를 첨가하지않고 충분한 시간동안 초음파세척기의 분산만으로도 코팅분말을 제조할수 있었다. 반응온도는 요소의 분해 온도인  $70^\circ\text{C}$ 에서 현탁액 내 점차적인 침전행의 생성으로 인해 균일한 코팅 분말을 제조 할수 있었다. 또한 유사한 방법으로 다양한 금속산화물을 동시에 코팅할 수 있었다.

### References

- (1) P. Gherardi and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **109**, 57 (1986)
- (2) S. Kratochvil and E. Matijevic, *Adv. Ceram. Mater.* **118**, 506 (1987)
- (3) A. Garg and E. Matijevic, *Langmuir* **4**, 38 (1988)
- (4) N. Kawahashi and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 2 (1990)
- (5) B. Aiken and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 645 (1998)
- (6) R. C. Plaza, J. D. G. Duran, A. Quirantes, M. J. Ariza, and A.V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 398 (1997)
- (7) L. Adolph, , F. Micheli, Dennis, *J. Am. Ceram. Soc.* **75**, 3 (1992)
- (8) F. Caruso, *Adv. Mater.* **13**, 1(2001)
- (9) R. C. Plaza, S. A. Gomez-Lopera, and A. V. Delgado, *J. Colloid Interface Sci.* **240**, 48 (2001)
- (10) R. C. Plaza, L. Zurita, F. Gonzalez-Caballero, and A. V. Delgado, *Colloid Polym. Sci.* **279**, 1206 (2001)