

Cr₂O₃ 및 Mn₂O₃의 코팅에 의한 Core-Shell 구조의 BaTiO₃ 분말 제조

권병수 · 이해은 · 장정윤 · 이상길 · 정인재* · 조영상** · 박태진** · 최광진†

인제대학교 제약공학과
621-749 경남 김해시 어방동 607
*KAIST 생명화학공학과
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
**KIST 청정에너지연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
(2007년 10월 1일 접수, 2007년 10월 19일 채택)

Preparation of Core-Shell Structured BaTiO₃ Powder Via Coating of Cr₂O₃ and Mn₂O₃

Byung-Soo Kwon, Hye-Un Lee, Jung-Yoon Jang, Sang-Kil Lee, In Jae Chung*, Young-Sang Cho**,
Tae-Jin Park** and Guang-Jin Choi†

Pharmaceutical Engineering, Inje University, 607 Eobanf-dong, Gimhae, Gyeongnam 621-749, Korea
*Chemical & Biomolecular Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea
**Clean Energy Research Center, KIST, 39-1 Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea
(Received 1 October 2007; accepted 19 October 2007)

요 약

본 연구에서는 MLCC용 BaTiO₃에 첨가되는 Cr₂O₃와 Mn₂O₃의 나노코팅에 의한 core-shell 구조의 BaTiO₃ 분말을 제조하였다. 예비실험을 통해서 KMnO₄ 및 K₂Cr₂O₄ 그리고 sulfur를 사용하는 최적의 액상반응조건이 확립되었다. 본 연구에서는 두 첨가제 분말을 합성하였고 동일한 반응조건으로 두 첨가제를 BaTiO₃ 분말표면에 코팅하였다. 코팅은 one-step과 two-step의 두 방법으로 구분하여 시행하였고 그 결과를 분석·비교하였다. 결론적으로 말해서, Cr₂O₃와 Mn₂O₃의 두 첨가제는 용이한 반응조건에서 높은 수율로 우수한 품질의 코팅막을 형성하므로써, 첨가제 함량과 코팅막 특성의 정밀한 조절이 용이함을 보여주었다.

Abstract – Core-shell structured BaTiO₃ powders were produced via nano-coating of Cr₂O₃ and Mn₂O₃ to barium titanate powder system for MLCCs. From preliminary experiments, the optimal solution reaction condition employing using KMnO₄, K₂Cr₂O₄ and sulfur was established. Not only powders of Cr₂O₃ and Mn₂O₃ were synthesized but also their coating on BaTiO₃ powders were performed under the same reaction condition. The coating was carried out in two ways, one-step and two-step, and its results were characterized for comparison. Conclusively speaking, two oxide additives were coated onto the BaTiO₃ powder surface with high quality and excellent reaction yield even under mild condition, which indicates that the contents as well as the properties of additive shell layer can be precisely controlled with rather ease.

Key words: Barium Titanate Powder, MLCC, Chromium Oxide, Manganese Oxide, Nano-Coating, Core-Shell Structure

1. 서 론

최근 정보통신 시스템 및 부품·소자가 더욱 집적화·소형화되고 고기능을 요구함에 따라서, 출발원료인 분말소재의 나노크기화 및 나노코팅에 기반 밀도의 증가, 각 기관의 부피효율의 향상 등의 필요성이 대두됨에 따라서 현재 세라믹 분야의 연구는 물성과 순도, 성형 방법의 개선에 중점을 두고 연구가 진행되고 있다. 그 중에서

도 가장 주목받는 분야로 분자레벨의 크기 조절을 통한 초미립자의 제조를 들 수 있으며 이러한 추세에 따라 BaTiO₃의 나노공정에 관한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.

BaTiO₃는 perovskite 결정구조를 갖는 세라믹 물질로서 높은 유전상수를 가지는 강유전체의 특성 때문에 MLCC(적층세라믹컨덴서), transducers, thermistors, electro-optic devices 등의 다양한 용도로 사용되고 있다[1-2]. 또한 BaTiO₃ 박막은 D-RAM이나 non-flash 기억장치를 위한 capacitor로의 활용이 기대되고 있다. 이러한 용도를 위해 높은 유전상수와 높은 잔류 편극, 낮은 고압 장을 가진 초미세 박막이 요구되기도 한다[3].

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: pegchoi@inje.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

BaTiO₃와 같은 강유전체는 전기장이 없어도 자발 분극 현상을 보이며 영구적인 자기적 성질 영구 전기 dipole을 가지고 있다. 이러한 자발 분극 현상은 이온이 단위셀에 들어있는 결과로 인한 것이다. BaTiO₃의 체심의 Ti⁴⁺ 이온은 unit cell의 중심에서 위쪽으로 벗어나있기 때문에 각각의 unit cell에서 영구적인 ionic dipole moment가 생기는 것이다. 그러나 BaTiO₃가 Curie 온도(~120 °C)를 넘어서게 되면 단위셀이 cubic이 되고, 따라서 이온의 위치가 대칭이 되어 강유전성이 사라진다[4-5].

MLCC 등 적층형 부품의 기존 제조과정에서는 원료분말의 액상 분산, 첨가제 혼합 및 분쇄, 성형, 건조 및 소결과정을 거쳐 최종 세라믹 소결체를 제조하게 된다. 여러 첨가제는 혼합·분산과정으로부터 최후의 소결과정까지 각 성분의 역할에 따라 작용하게 되므로, 첨가제 성분은 균일하게 분산되어야 더욱 특성이 우수한 제품을 제조할 수 있다. 기존 혼합분산계는 톨루엔 등 방향족 유기용매 혼합물을 사용하므로 성형체의 건조과정에서 방출되는 VOC 및 공정장비 세척용 유기용매 등으로 인해 환경부담이 점차 증가하고 있다.

최근 들어 선진국에서는 대도시를 중심으로 하여 계속 증가하고 있는 광화학오염을 줄이기 위하여 VOC의 배출규제를 크게 강화하고 있는 추세이다. 미국과 유럽 각료들은 1999년 12월의 스웨덴 고텐부르크에서 VOC 및 장거리 월경성 대기오염물 규제에 대한 의정서를 채택하여 2010년까지 VOC의 배출량을 지금의 40%까지 저감시키고, 이를 아시아 등으로 확대적용하기로 협의하였다.

이러한 문제점을 극복할 수 있는 유일한 대안은 유기용매계가 아닌 수계 paste로 MLCC를 제조하는 방법이다. 그러나 기존의 혼합 분산방법은 환경친화적인 수계 paste 시스템을 적용하기에는 근본적인 문제점을 안고 있다. 즉, BaTiO₃ 분말과 첨가제의 혼합분산시 각 분말성분은 상호 표면 및 자체특성이 크게 다르므로, 수용액의 pH나 전해질특성에 의해 특정 성분은 잘 분산되지만 다른 성분은 심하게 응집되는 등, 균일한 수계분산을 얻기는 매우 어렵다는 것이다. 유기용매계에서의 정전기적(electrostatic) 분산효과는 수계에 비해서 매우 작은 것이므로, 유기분산제 등의 분말표면 흡착에 의한 steric 효과를 주로 이용하게 된다. 이러한 연유에서 분말의 혼합 분산계에서는 유기용매가 단연 유리하므로, 현재 국내 MLCC 제조 기업에서는 대부분 유기용매계 paste를 사용하고 있다.

이러한 수계 paste의 제조를 가능케하는 핵심사항 중의 하나는 코팅구조를 갖는 BaTiO₃ 분말을 제조하는 것이다. 즉, 여러 첨가제는 core인 BaTiO₃ 분말의 표면위에 코팅되어 shell의 구조를 갖는 복합 분말을 제조하는 것이다. BaTiO₃와 첨가제가 core-shell 구조로 되어있는 분말을 사용하면 각각의 분말은 거의 동일한 표면특성을 가지고 있으므로, 특정한 수용액 조건에서 균일한 수계분산을 얻을 수 있을 것이다. 즉, core-shell 구조를 갖는 BaTiO₃ 분말의 제조기술은, 기존의 첨가제 초미분화 분쇄문제, 혼합분산 문제 등을 동시에 해결할 수 있어 차세대 MLCC 부품에 적합한 분말소재일 뿐만 아니라, 환경친화적 청정제품 생산기술로 적용될 수 있는 핵심기반기술이라고 할 수 있다.

Core-shell 구조를 갖는 MLCC용 첨가제 일체형 BaTiO₃ formulation 분말은 현재까지 미국의 Cabot과 일본의 Murata 및 TDK 등에서 꾸준히 연구되어 왔으며, 코팅된 분말을 적용하여 green round에 대비한 환경친화적인 수계 paste 제조공법에 대한 연구가 되고 있다. 이 가운데, Cabot 제품에 대해서는 일부 기술보고서 등을 통해 약간 알려져 있지만, 일본의 기술이나 제품은 베일에 가려져 있는 상

태이지만, 국내의 전문가들은 일본에서도 수계 paste를 사용한 MLCC 제품이 수년 이내에 국제시장에 나올 것이라고 추측하고 있다.

최근 코팅 기술은 반도체나 전자재료뿐만 아니라 의약품에서도 광범위하게 사용 되고 있다. 반도체나 전자재료의 코팅이 재료의 물성을 강화시키는 역할을 한다면 의약에서는 약물이 인체의 필요한 부위에 선택적으로 작용할 수 있도록 하는 기술인 DDS(약물전달시스템) 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다[6]. 세라믹 코팅에서 선구자적인 연구를 주도한 Matijevic 등은[7-13] 일련의 연구발표를 통해서 다양한 물질과 형태의 코팅결과를 보고하였다. 이러한 분야를 일컬어 입자표면의 나노공학이라고 칭하기도 한다[14].

본 연구에서는 MLCC의 주원료인 BaTiO₃ 분말에 주요 첨가제로 사용되는 Mn₂O₃와 Cr₂O₃의 코팅공정을 다루었다. 보고된 바에 따르면, 산화망간은 BaTiO₃의 유전손실을 감소시켜주는 역할을 하며, 고온에서의 유전체 특성유지에 도움을 준다[15-16]. 산화크롬은 일반적으로 높은 열적 우수성과 내식성을 가지고 있는 소재로서 MLCC의 소결과정에서 Oswald ripening을 억제하여 domain 크기를 유지하는 역할을 한다고 보고되었다[17]. 본 연구에서는 국내 MLCC 기업과의 산학협동에 의한 Mn₂O₃와 Cr₂O₃의 조성을 목표 함량으로 하여 코팅연구를 수행하였다.

2. 실험

코팅 실험에 앞서, 첨가제인 산화크롬과 산화망간의 분말을 합성하고 그 특성을 측정하였다. 출발 물질로 KMnO₄(Kanto, 99.3%)와 K₂CrO₄(Kanto, 99%) 및 sulfur(Across, 98%)를 사용하였다. Na salt form 대신 K salt form을 사용한 이유는, 차후에 잔류 Na에 의한 MLCC 동작에의 악영향을 최소화하기 위함이었다. 우선 KMnO₄와 K₂CrO₄ 각각 2 g을 DI water 70 mL와 메탄올 140 mL의 혼합용매에 완전히 용해시킨 다음 sulfur를 충분한 양인 1 g을 넣고, 60 °C로 유지되는 항온수조에서 3시간 동안 반응시켰다. 이 60 °C에서 3시간의 반응조건은 예비실험을 통해서 반응전환율이 거의 100%에 가깝다는 관찰결과로부터 정해진 것이다.

반응이 끝난 후 얻어진 현탁액을 원심분리(@6,000 rpm)하여 여액과 침전물로 분리하였다. 분리된 침전물을 100 °C로 유지되는 오븐에서 3시간 동안 건조되었다. 건조를 마친 분말은 고온전기로를 사용하여 650 °C에서 3시간 동안 하소시켜 각각의 최종 생성물을 획득하였다. 건조된 분말과 하소된 분말을 각각, 아래에 언급된 기기를 사용하여 분석하였다.

이와 같은 분말합성 과정을 토대로 하여 BaTiO₃ 분말에 Cr₂O₃와 Mn₂O₃ 복합코팅 실험을 실시하였다. 우선 전처리 단계로서, core 분말인 BaTiO₃ 분말(Sakai, 평균입경=300 nm) 9.7 g을 210 mL의 DI water-메탄올 혼합용매에 넣고 초음파를 30분간 가하여 균일한 분산을 유도하였다. 분산된 현탁액 샘플을 입도분석기를 이용하여 확인해본 결과 30분의 전처리가 충분함을 확인할 수 있었다. BaTiO₃ 분말 현탁액에 첨가제의 전구체인 KMnO₄와 K₂CrO₄ 각각 0.5 g 그리고 sulfur를 0.2 g 투입한 후, 앞과 동일한 조건인 60 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액을 원심분리기를 이용하여 6,000 rpm에서 10분간 3회의 세척을 실시하면서 분리하였고, 분리된 분말을 최종적으로 furnace에서 열처리를 하여 최종 생성물인 코팅된 분말을 얻었다.

세 번째 실험으로서 Mn₂O₃와 Cr₂O₃의 이중층(double-layer) 코팅

막을 제조하였다. 실험방법은 복합코팅막 제조와 매우 유사한데, 단지 두 산화물의 코팅을 동시에 하지 않고 순서대로 했다는 것이 다르다. 이 실험은 두 경우로 나뉘는데, 하나는 BaTiO₃ 분말에 Mn₂O₃를 코팅한 후 뒤이어 Cr₂O₃를 코팅하는 것이고, 다른 하나는 반대의 순서로 코팅하는 것이었다. 세부적인 실험조건은 복합코팅 분말과 동일하다.

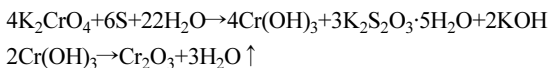
분말의 평균입경 및 분포특성은 PSA(BIC, 90 Plus)를 사용하여 측정하였다. 표준시료로는 0.1 μm의 Si 현탁액이 사용되었다. 건조 또는 하소과정을 거쳐 얻어진 각 분말은 XRD(Rigaku, Miniflex)를 이용하여 분말의 결정화 정도를 측정하였고, 화학적 특성과 열분해 특성은 FT-IR(Nicolet, DF-200) 및 TGA(DuPont, TA-2000)를 이용하여 측정하였다.

각 분말의 미세형상은 SEM(Hitachi, S-4200)을 이용하여 측정하였다. 코팅 후 BaTiO₃ 분말 표면의 형상변화를 SEM으로 측정하여 관찰하였고, 여러 종류의 분말(순수한 BaTiO₃ 분말 및 코팅된 BaTiO₃ 분말)의 표면전위를 비교하기 위해 Zeta-Potential(Otsuka Electronics, ELS-8000)을 사용하였고, 코팅 물질의 원소조성을 측정하기 위하여 ICP(Thermo Jarrell Ash, ICP-IRIS)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. Cr₂O₃와 Mn₂O₃ 분말 합성

출발물질로 사용된 K₂CrO₄는 다음과 같은 반응에 의해 비정질의 Cr(OH)₃가 생성된다고 알려져 있다[18-20]. 용액상 반응이 시작되어 약 30분 정도가 경과되면 녹색을 띄는 Cr(OH)₃가 침전상으로 생성되는데, 이를 건조하여 XRD로 측정해보면 비정질임을 확인할 수 있다. 이 침전물을 건조한 후 650 °C에서 하소를 거치면 결정성을 갖는 Cr₂O₃ 분말이 아래의 반응식과 같이 얻어진다.



침전반응 생성물의 건조된 분말을 FT-IR로 분석한 결과, Fig. 1에서 보는 바와 같이 약 3,366 cm⁻¹에서 강한 피크가 관찰되었는데 이는 OH기와 깊은 관련이 있을 것으로 추정되고, 참고문헌상의 Cr(OH)₃의 IR 스펙트럼과 매우 유사함을 알 수 있었다. 이를 확인하기 위하여 이 분말을 XRD로 분석한 결과, 뚜렷한 피크가 없어서,

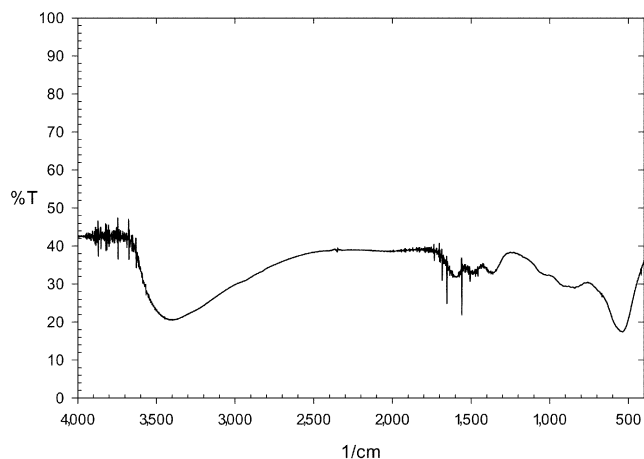


Fig. 1. FT-IR spectrum of reaction product (precipitate) powder dried at 100 °C.

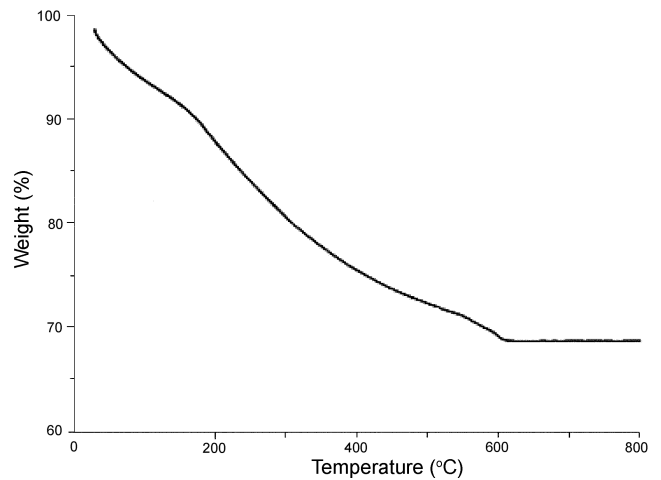


Fig. 2. TGA profile of reaction product (precipitate) powder dried at 100 °C.

비정질 상으로 확인되었다. 그러므로 이 분말은 결정질 Cr(OH)₃는 아니고, 이와 유사한 유-무기복합 비정질체일 것으로 추측된다.

Fig. 2는 이 침전체 분말의 TGA 분석결과로써, 공기 분위기에서 5 °C/min의 가열속도 조건에서 측정되었다. 그 결과 이 분말은 상온에서 600 °C 정도까지는 꾸준한 질량의 감소가 유지되었다가, 그 이상의 온도에서는 더 이상의 질량감소가 일어나지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 TGA 결과를 토대로 Cr(OH)₃의 하소 온도를 650 °C로 고정하고 하소공정을 시행하였다.

Fig. 3은 650 °C에서 하소된 분말의 XRD 패턴이다. 이는 JCPDS card의 no. 38-1479와 정확하게 일치하는 결정상 Cr₂O₃임을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 하소를 거친 Cr₂O₃ 분말의 SEM 이미지를 나타낸 것으로써, 합성된 Cr₂O₃ 분말이 100~200 nm의 나노사이즈이고, 비교적 균일한 입경분포를 갖는다는 것을 알 수 있다.

Mn₂O₃ 분말은 manganese nitrate와 urea를 출발물질로 사용하는 방법과 manganese acetylacetonate의 가수분해 반응을 이용한 방법으로도 합성될 수 있지만, 본 연구에서는 크롬과 망간 코팅공정의 단일화를 위해서 potassium permanganate를 이용한 합성방법을 채택하였다. KMnO₄를 사용하여 Mn₂O₃를 합성하는 반응 메커니즘은 앞에서의 potassium chromate를 사용하여 Cr₂O₃를 합성하는 메커니즘과 유사할 것으로 추정되는데, 아직까지 정확히 알려지지 않고 있다.

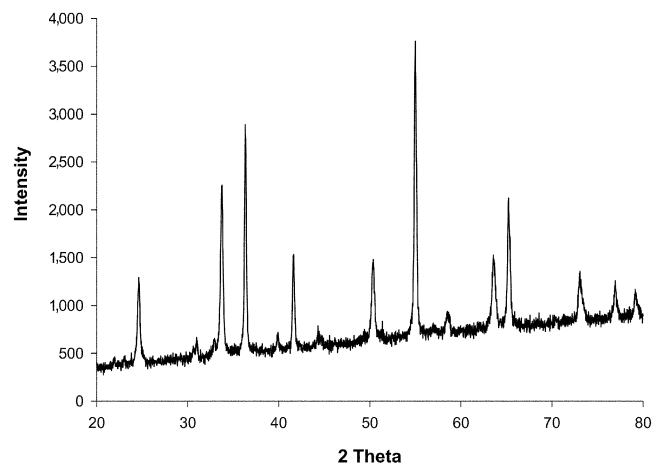


Fig. 3. XRD pattern of Cr₂O₃ powder calcined at 650 °C.

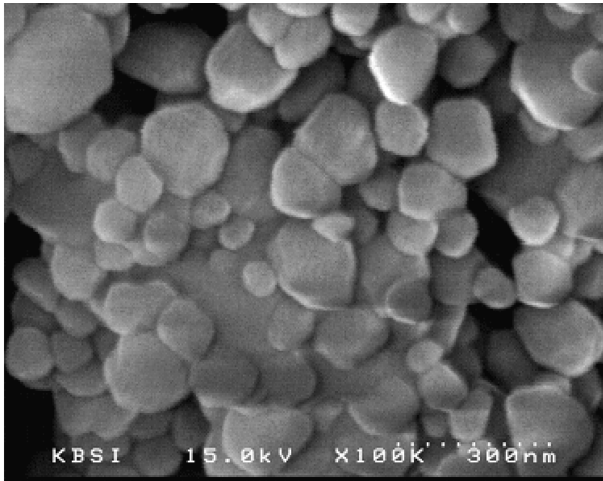


Fig. 4. SEM micrograph of Cr_2O_3 powder calcined at 650 °C.

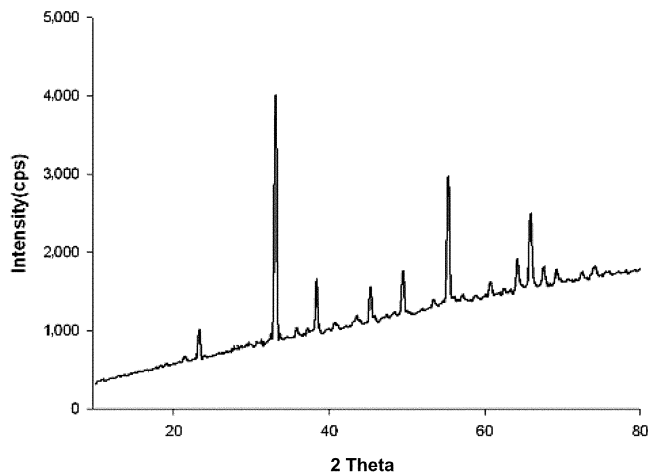


Fig. 5. XRD pattern of Mn_2O_3 powder calcined at 650 °C.

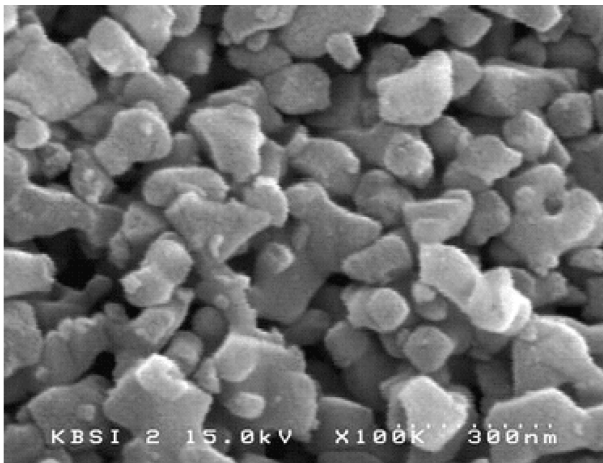


Fig. 6. SEM micrograph of Mn_2O_3 powder calcined at 650 °C.

용액상 반응을 통해서 생성되는 Mn의 중간체는 반응개시 후 약 30분이 경과하면 보라색의 침전으로 나타난다. 이 중간체를 건조하여 FT-IR 분석을 하였지만, 어떠한 물질인가는 확인하기 어려웠다. 단지 이 반응은 2시간이면 수율이 100%에 가까운 특징을 보였다. 이 중간체를 650 °C에서 하소하면 결정질의 Mn_2O_3 분말이 얻어지

는데, 그 XRD 패턴은 다음의 Fig. 5와 같다. 이 패턴은 JCPDS card의 no. 41-1442와 정확하게 일치하므로 결정질의 Mn_2O_3 분말임을 확인할 수 있다. Fig. 6의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 Mn_2O_3 분말의 입자의 크기가 약 200 nm 정도의 미세입자가 형성되는 것을 확인하였다.

3-2. Cr_2O_3 와 Mn_2O_3 의 코팅

전술한 바와 같이, BaTiO_3 분말의 혼합용매내 균일 분산을 위해서 초음파기(Branson 2510)를 30분간 사용하고 이 현탁액을 입도분석기로 분석한 결과, 충분한 분산이 되었음을 확인할 수 있었다. 만일 core 분말이 잘 분산되어 있지 못하고 부분적으로 응집되어 있다면, 바람직한 균일 코팅을 기대하기 어려울 것이다. 본 실험에서는 PVP, PVA 등의 계면활성제를 전혀 사용하지 않았는데, 이는 BaTiO_3 분말 현탁액의 물리적 안정성이 충분했을 뿐만 아니라 계면활성제는 차후에 하소과정에서 완전히 제거되지 않으면 불순물로 잔존할 가능성이 높기 때문이다.

본 연구에서는 코팅물질 전구체인 KMnO_4 와 K_2CrO_4 의 반응조건이 Mn_2O_3 와 Cr_2O_3 코팅막이 치밀한 미세구조를 갖고 또 원하는 조성이 되는 core-shell 구조를 제조하는데 최적의 공정조건을 찾는 데 초점을 맞추었다. Mn_2O_3 와 Cr_2O_3 코팅막의 전체 함량은 각각 0.5%와 1.2%였는데, 이는 국내 MLCC 기업과의 산학협력에 의하여 정해진 값이다. 각 첨가제 성분의 함량은 하소된 코팅분말의 ICP 분석을 통해서 측정·확인하였다.

Fig. 7은 BaTiO_3 core 분말에 Mn_2O_3 를 먼저 코팅한 후 뒤이어 Cr_2O_3 를 코팅한 코팅분말의 SEM 이미지를 비교한 것이다. 비교적 매끈한 BaTiO_3 core 분말의 표면이 Mn_2O_3 코팅공정을 거친 후 매우 미세한 입자의 코팅으로 인해서 거칠게 변했음을 관찰할 수 있다. 코팅된 입자의 크기는 30 nm 정도로 추정되는데, 이 함량이 1% 정도에 불과하여 XRD 분석으로는 결정 상태를 측정할 수 없었다. 그러나 그 형상으로 보아 결정상으로 추측되는데, 이는 결정상의 코팅은 대부분의 경우 매끄러운 연속막이 아닌 입자형태의 불연속 막이 된다는 경험법칙에 의한 것이다.

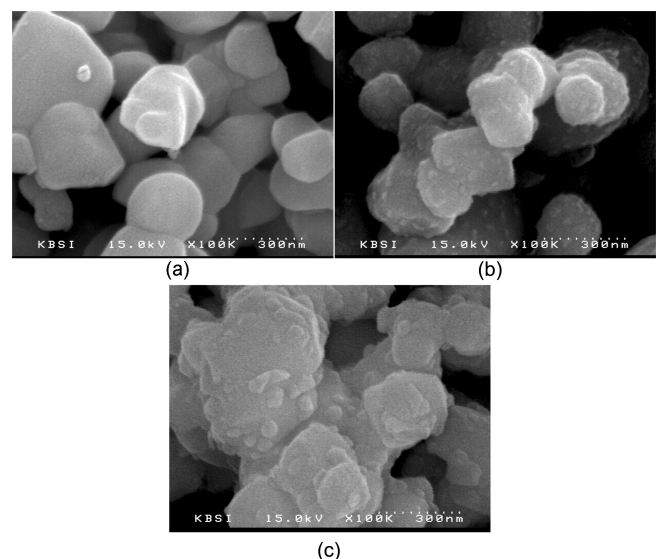
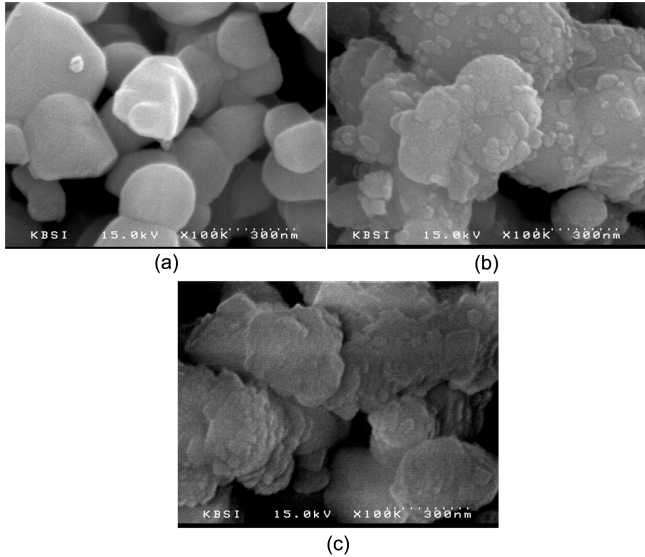


Fig. 7. SEM micrographs of (a) pure BaTiO_3 powder, (b) Mn_2O_3 -coated BaTiO_3 powder, (c) Mn_2O_3 -and-then- Cr_2O_3 -coated BaTiO_3 powder.

Table 1. Elemental analysis (via ICP) results of various BaTiO₃ powders

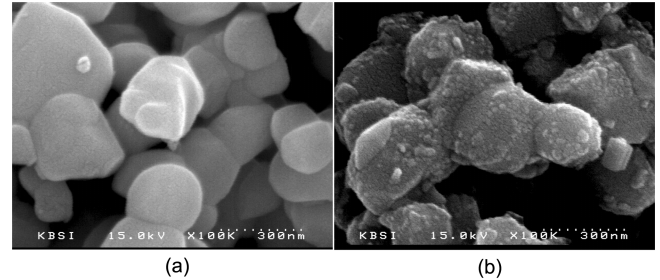
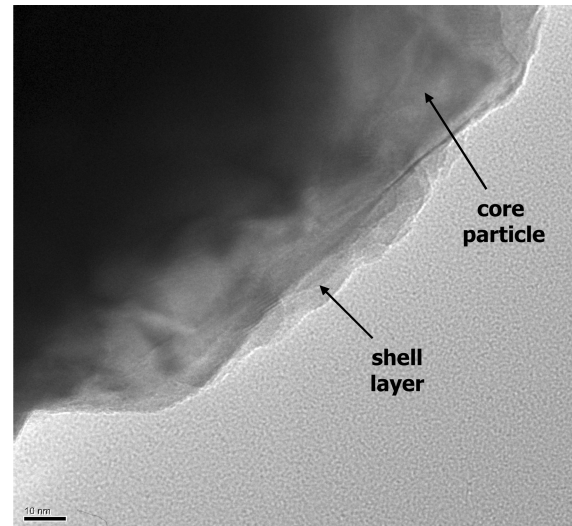
Coated powders class	Content (atomic wt %)			
	Ba	Ti	Cr (Cr ₂ O ₃)	Mn (Mn ₂ O ₃)
Cr ₂ O ₃ /Mn ₂ O ₃ /BaTiO ₃	56.30	21.80	0.80 (1.169)	0.33 (0.474)
Mn ₂ O ₃ /Cr ₂ O ₃ /BaTiO ₃	56.30	21.50	0.75 (1.096)	0.33 (0.474)
Cr ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃ /BaTiO ₃	57.10	21.80	0.79 (1.155)	0.31 (0.445)
(Target Value)			(Cr ₂ O ₃ : 1.2% Mn ₂ O ₃ : 0.5%)	

Fig. 8. SEM micrographs of (a) pure BaTiO₃ powder, (b) Cr₂O₃-coated BaTiO₃ powder, (c) Cr₂O₃-and-then-Mn₂O₃-coated BaTiO₃ powder.

Mn₂O₃가 코팅된 BaTiO₃ 분말에 연이어 Cr₂O₃를 코팅한 분말의 형상(Fig. 7c)을 관찰해보면, 산화망간만 코팅되었을 때보다 약간 더 매끄럽고 입경이 약간 증가했음을 알 수 있다. 이는 Cr₂O₃ 나노 결정입자가 Mn₂O₃의 코팅으로 형성된 valley 부분에 선택적으로 코팅되어 이루어졌다고 판단된다. 이러한 순서로 코팅된 BaTiO₃ 분말의 크롬과 망간의 함량을 확인하고자 ICP를 사용하여 원소분석을 실시한 결과를 Table 1에 정리하였다. ICP 측정결과는 ICP 분석의 특성상 산소를 배제한 상태에서 Cr과 Mn만을 기준으로의 wt% 수치이므로, 이를 Cr₂O₃와 Mn₂O₃로 환산하면 각각 1.169 wt%, 0.474 wt%로서 목표수치(target value)인 1.2 wt%와 0.5 wt%에 매우 근접함을 알 수 있다.

Fig. 8은, Fig. 7과는 반대의 순서로 BaTiO₃ core 분말에 Cr₂O₃를 우선 코팅시키고 뒤이어 Mn₂O₃를 코팅시킨 코팅분말의 SEM 이미지를 비교한 것이다. Fig. 7과 전체적으로는 별 차이가 없어 보이지만, Mn₂O₃ 코팅과는 달리 Cr₂O₃ 코팅(Fig. 8b)은 BaTiO₃ core 분말의 coagulation을 초래하는 경향이 있다. 이는 앞에서의 관찰사항(Fig. 7c)과 일치한다. Table 1에서 알 수 있듯이, 코팅의 순서변화에 따른 코팅막 형상에는 약간의 차이를 초래하였지만, 원소분석 결과에는 큰 차이가 없다는 것을 확인할 수 있었다.

세 번째 코팅실험으로써, Mn₂O₃와 Cr₂O₃를 one-step으로 동시에 코팅하는 공정을 연구하였다. Fig. 9의 SEM 이미지에서 보이는 바와 같이, 코팅층이 two-step 코팅에 비해서 더욱 미세한 나노입자로 만들어진다. Table 1의 ICP 원소분석 결과를 살펴보면, 동시코팅도 원하는 첨가제 조성을 맞추는데 별 문제가 없음을 보여주었고

Fig. 9. SEM micrographs of (a) pure BaTiO₃ powder and (b) Cr₂O₃-together-Mn₂O₃-coated BaTiO₃ powder.Fig. 10. TEM Bright-Field image of Cr₂O₃-together-Mn₂O₃-coated BaTiO₃ powder.

다. 즉, 어떠한 방법이나 순서를 택할 것인가 하는 것은, 차후에 MLCC 기능구현에서 요구되는 첨가제의 작용기전에 가장 적합한 미세구조가 무엇인가에 의해 결정될 것이다. 경제적인 측면에서 볼 때에는 동시코팅이 가장 유리할 것으로 추측된다.

Fig. 10은 동시코팅된 복합막 분말의 전형적인 TEM bright-field 이미지를 나타낸 것이다. 이 그림에서 core-shell 구조가 분명하게 보여지며, 그 계면에 void 등의 결함이 관찰되지 않았다. 코팅막의 두께는 10 nm 내외로서 매우 얇은 막이 비교적 균일하게 만들어졌음을 알 수 있다.

Zeta 전위는 미립자의 표면전하상태를 측정하여 표면특성을 추론하는 방법으로 널리 사용된다. 본 연구에서는 여러 상태의 분말을 Zeta-potential 기기로 측정하여 그 특성을 비교하였다. Fig. 11은 합성된 Mn₂O₃ 분말, 코팅전 BaTiO₃ 분말, 그리고 Mn₂O₃로 코팅된 BaTiO₃ 분말의 세 종류 분말의 Zeta 전위 측정결과를 비교하여 나타낸 그림이다. 보통의 경우 Zeta 전위가 제로가 되는 pH를 읽고 이를

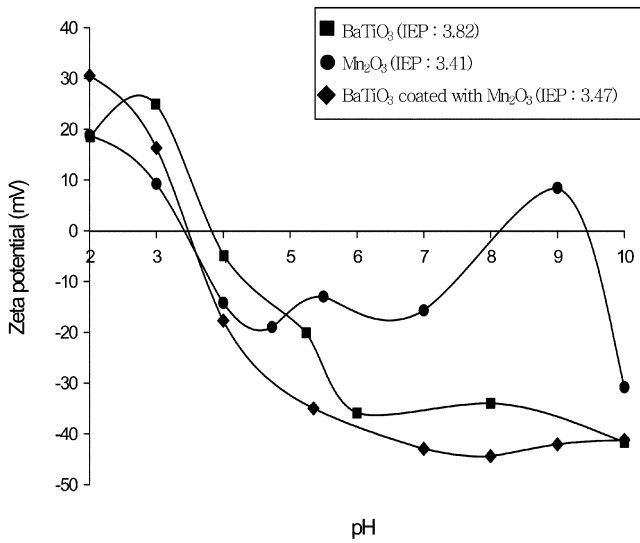


Fig. 11. Zeta-potential curves of BaTiO₃, Mn₂O₃, and Mn₂O₃-coated BaTiO₃ powders.

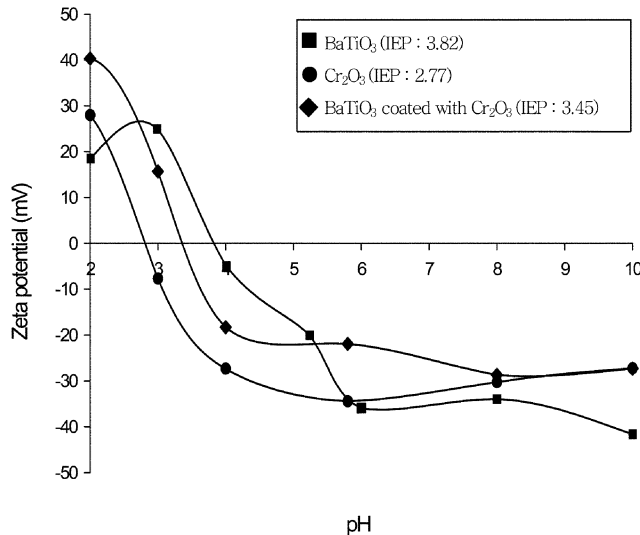


Fig. 12. Zeta-potential curves of BaTiO₃, Cr₂O₃, and Cr₂O₃-coated BaTiO₃ powders.

등전점(IEP)라 하며, 이 값으로 표면상태를 비교한다. Fig. 10에서 보면, 코팅전 BaTiO₃ 분말의 IEP는 3.82이고, 합성된 Mn₂O₃의 IEP는 3.41인데, Mn₂O₃로 코팅된 BaTiO₃ 분말의 IEP는 3.47로써, 앞의 두 값 사이에 있음을 알 수 있다. 그러므로 Mn₂O₃로 코팅된 BaTiO₃ 분말의 표면은 부분적으로는 Mn₂O₃로 도포되어 있고 부분적으로는 BaTiO₃가 노출되어 있어 이 둘의 혼합체같은 표면특성을 나타내는 것이다.

Fig. 12는 Fig. 11과 유사하게, Cr₂O₃ 코팅에 대한 영향을 Zeta-potential로 측정하여 비교한 그림이다. 된 BaTiO₃의 Zeta-potential을 측정하여 표면전하를 확인하였다. Cr₂O₃가 코팅된 BaTiO₃ 분말의 IEP는 3.45로서, IEP가 2.77인 합성된 Cr₂O₃ 분말과 IEP가 3.82인 코팅전 BaTiO₃ 분말의 중간 표면특성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 이외에도 두 첨가제 성분이 모두 코팅된 세 종류의 BaTiO₃ 코팅분말을 Zeta-potential로 측정하였으나, 일관성이 있는 결과가 나오지 않아서 계속 연구 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 초고집적 초소형 MLCC를 제조하는데 필요한 core-shell 구조의 BaTiO₃ 분말에 첨가되는 대표적인 첨가제 중 Cr₂O₃와 Mn₂O₃를 여러 방법으로 코팅하는 실험을 수행하고 이에 대한 결과를 고찰하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(1) KMnO₄와 K₂Cr₂O₄, 그리고 sulfur를 사용한 액상반응을 통해서 비교적 낮은 온도에서 나노크기의 Cr₂O₃ 및 Mn₂O₃를 BaTiO₃ 분말표면에 100%에 가까운 높은 수율로 코팅시킬 수 있는 공정이 개발되었다.

(2) Cr₂O₃와 Mn₂O₃를 코팅할 때, 동시에 하거나 순서대로 하는 것이 각 첨가제 성분의 함량에 별 영향을 미치지 않았다. 이는 어떠한 코팅순서를 하더라도 코팅효율이 매우 높음을 의미하는 것이고, 따라서 shell구조의 첨가제 함량조정이 매우 용이함을 의미한다.

(3) Zeta 전위 측정에 의해서 Cr₂O₃ 및 Mn₂O₃ 코팅층은 각각 core 분말인 BaTiO₃의 표면에 부분적으로 도포되는 것을 확인하였다. TEM에 의해 관찰된 그 계면의 형상은 void 등의 결함이 없었고 10 nm 내외의 균질한 나노코팅막이 형성됨을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2006년도 인제대학교 학술연구조성비 지원사업의 일부로 수행되었으며, 이에 깊은 감사의 뜻을 표합니다. 본 연구를 위하여 첨가제 함량자료 뿐만 아니라 최근 기술정보를 제공한 (주)삼성전기 MLCC 부서에도 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- Jiang, S., Zhou, D., Gong S. and Guan, X., "Effect of Heat-treatment under Oxygen Atmosphere on the Electrical Properties of BaTiO₃ Thermistor," *Microelec. Eng.*, **66**(1), 896-903(2003).
- Thomas, R., Dube, D. C., Kamalasanan, M. N. and Chandra, S., "Optical and Electrical Properties of BaTiO₃ Thin Films prepared by Chemical Solution Deposition," *Thin Solid Films*, **346**(5), 212-225(1999).
- Canulescu, S., Dinescu, D., Epurescu, G., Matei, D. G., Grigoriu, C., Craciun, F., Verardi, P. and Dinescu M., "Properties of BaTiO₃ Thin Films deposited by Radio Frequency Beam Discharge Assisted Pulsed Laser Deposition," *Mat. Sci. Eng. B*, **109**(6), 160-166(2004).
- Lines, M. E. and Glass, M., *Principles and Applications of Ferroelectric and Related Materials*, Clarendon, Oxford(1982).
- Park, Y., Kim, Y. H. and Kim, H. G., "The Effect of Grain Size on Dielectric Behavior of BaTiO₃ based X7R Materials," *Mater. Lett.*, **28**(9), 101-106(1996).
- Conley, J., "Aerosol Delivery of Liposome-encapsulated Ciprofloxacin: Aerosol Characterization and Efficacy against Francisella Tularensis Infection in Mice," *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, **32**(6), 1288-1292(1997).
- Matijevic, E., "Colloid Science in Ceramic Powders Preparation," in *Materials Science Monographs vol. 38A, High Tech Ceramics Part A*, 441-458(1990).
- Gherardi, P. and Matijevic, E., "Interaction of Precipitated Hematite

- with Preformed Colloidal Titania Dispersions," *J. Colloid Interface Sci.*, **109**(1), 57-61(1986).
9. Kratochvil, S. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles: Silica on Iron," *Adv. Ceram. Mater.*, **118**, 506-511(1987).
 10. Garg, A. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles. III. Zirconium Hydrous Oxide on Hematite," *Langmuir*, **4**(11), 38-42(1988).
 11. Kawahashi, N. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Colloidal Particles. V. Yttrium Basic Carbonate and Polystyrene Latex," *J. Colloid Interface Sci.*, **138**(9), 534-542 (1990).
 12. Aiken, B. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles. IV. Yttrium Basic Carbonate and Yttrium Oxide on Hematite," *J. Colloid Interface Sci.*, **126**(12), 645-650(1988).
 13. Haq, I. and Matijevic, E., "Preparation and Properties of Uniform Coated Inorganic Colloidal Particles," *J. Colloid Interface Sci.*, **192**(8), 104-113(1997).
 14. Caruso, F., "Nanoengineering of Particle Surfaces," *Adv. Mater.*, **13**, 1-17(2001).
 15. Wang, X. and Li, Y., "Hydrothermal Reduction Route to Mn(OH)₂ and MnCO₃ Nanocrystals," *Mater. Chem. Phys.*, **82**(11), 419-422 (2003).
 16. Armstrong, A. R. and Bruce, P. G., "Synthesis of Layered LiMnO₂ as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries," *Nature*, **381**(6), 499(1996).
 17. Lee, W.-H. and Su, C.-Y., "Improvement in the Temperature Stability of a BaTiO₃-based Multilayer Ceramic Capacitor by Constrained Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press, **90**(10), 3345-3348 (2007).
 18. Tsuzuki, T. and McCormick, P. G., "Synthesis of Cr₂O₃ Nanoparticles by Mechano-chemical Processing," *Acta Mater.*, **48**(6), 2795-2801(2000).
 19. Onjia, A. E., Milonjic, S. K., Cokesa, Dj., Comor, M. and Miljevic, N., "Characterization of Colloidal Chromia Particles Obtained by Forced Hydrolysis," *Mat. Res. Bull.*, **38**(7), 1329-1339(2003).
 20. Blesaa, M. A., Magaz, G., Salfity, J. A. and Weisz, A. D., "Structure and Reactivity of Colloidal Metal Oxide Particles Immersed in Water," *Sol. State Ionics*, **101-103**(11), 1235-1241(1997).