

MLCC 제조공정에서 VOC배출 억제를 위한 수계 Paste용 BaTiO₃ 코팅분말의 합성

김진수 · 최광진

인제대학교 신소재공학부

BaTiO₃ Particles of Core-Shell Structure for Aqueous Paste to Avoid VOC Emission during MLCC Manufacturing Process

Jin-Su Kim · Guang J. Choi

School of Advanced Materials Engineering, Inje University

요 약

본 연구에서는 MLCC의 원료인 BaTiO₃ 분말에 첨가제를 코팅한 core-shell 구조의 복합분말을 제조하였다. 이러한 복합분말은 MLCC 제조공정에서 VOC의 배출을 억제할 뿐만 아니라, MLCC의 초고용량화 및 신뢰성 향상을 목적으로 한다. 첨가제의 성분 및 함량은 국내 MLCC 제조기업으로부터 조사하였으며, 본 연구에서는 Y₂O₃와 MnCO₃ 두 성분에 대해서 연구하였다. 두 성분의 염은 70°C 이상의 반응온도에서 요소분해반응을 통해서 BaTiO₃분말의 표면에 동시에 그리고 균일하게 코팅될 수 있음이 확인되었다. 원소분석 결과, 코팅성분의 함량은 초기에 설정한 값과 근접하게 유지됨을 알 수 있었다. 본 연구실험 결과, 첨가제의 균일코팅을 위해서는 PVP 등의 분산제 역할이 크지 않은 반면, 반응온도 및 반응시간의 최적상태 유지가 매우 중요함이 확인되었다.

ABSTRACT : As a primary material for MLCC, BaTiO₃ particles coated with two additives in a core-shell structure were prepared in this study. This composite powder can not only reduce the VOC emission during MLCC manufacture but also increase the density and reliability of electronic products. The additives were Y₂O₃ and MnCO₃, whose composition information was obtained from domestic companies. It was observed that the surface of BaTiO₃ particles was uniformly as well as simultaneously coated by those two materials via urea-decomposition reaction over 70°C as the reaction temperature. Elemental analysis indicated that the measured content of each additive was quite close to the designated value. The effect of polymeric dispersant such as PVP, on the coating characteristics was not as significant as expected.

1. 서론

MLCC(multilayer ceramic capacitor; 적층세라믹컨덴서) 등 적층형 부품의 기존 제조공정에서는 원료분말의 액상분산, 첨가제 혼합 및 분쇄, 성형, 건조 및 소결과정을 거쳐 최종 세라믹 소결체를 제조하게 된다. 여러 첨가제는 혼합·분산과정으로부터 최후의 소결공정까지 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 건조공정에서 방출되는 VOC(volatile organic compound; 휘발성유기화합물) 및 공정장비 세척용 유기용매 등으로 인해 환경부담이 점차 증가하고 있다. 이러한 문제점은 2004년 정도에 전격적인 시행이 예측되고 있는 VOC 배출에 대한 국제환경규제에 의해서 큰 제약을 받게 될 것이다.

이러한 문제점을 극복할 수 있는 유일한 대안은 유기용매계가 아닌 수계 paste로 MLCC를 제조하는 방법이다. 그러나 기존의 혼합분산방법은 환경친화적인 수계 paste시스템을 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 electrostatic 분산효과는 수계에 비해서 매우 작을 것이므로, 유기분산제 등의 분말표면 흡착에 의한 steric 효과를 주로 이용하게 된다. 이러한 연유에서 분말의 혼합분산계에서는 유기용매가 단연 유리하므로, 현재 국내 MLCC 제조기업에서는 대부분 유기용매계 paste를 사용하고 있다.

이러한 수계 paste의 제조를 가능케하는 핵심사항 중의 하나는 코팅구조를 갖는 BaTiO₃ 분말을 제조하는 것이다. 즉, 여러 첨가제는 core인 BaTiO₃분말의 표면에 코팅되어 shell의 구조를 갖는 복합분말을 제조하는 것이다. Fig. 1은 core-shell 구조를 갖는 BaTiO₃ 분말의 개념도를 나타낸 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 MLCC부품에 적합한 분말소재일 뿐만 아니라, 환경친화성 청정제품 생산기술로 적용될 수 있는 핵심기반기술이라고 할 수 있다.

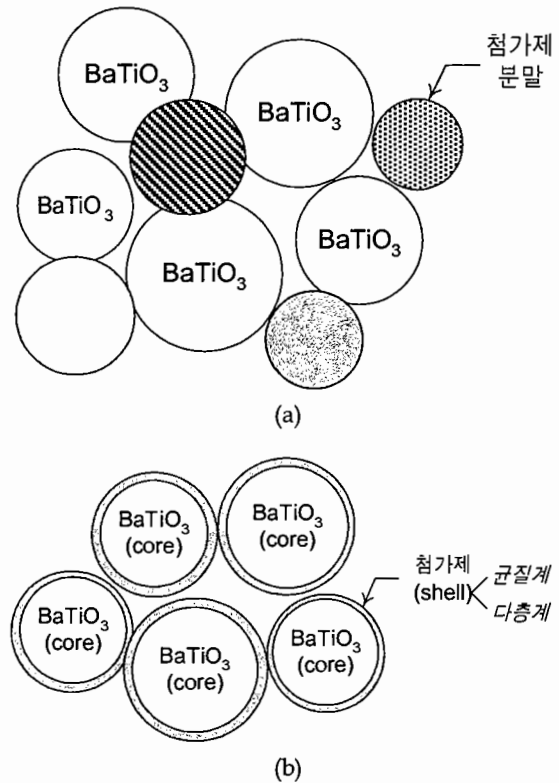


Fig. 1. BaTiO₃ 복합분말의 개념도: (a) 기존의 혼합분산계 및 (b) core-shell구조

이러한 코팅기술은 비록 환경문제에서만 중요한 것이 아니다. 이는 MLCC의 고기능화에도 매우 중요한 기술이다. 예를 들어, 기존의 MLCC 제조공정에서는 주분말인 BaTiO₃와 MnCO₃, ZnO 등 여러 첨가제의 모든 분말을 분쇄·혼합·분산하여 사용해왔지만, 이 혼합분산계는 균질도 측면에서 한계가 있어서, 초고용량화 및 초소형화를 추세로 하는 차세대 MLCC 생산공정에는 많은 문제점이 야기된다. 이러한 문제점은 요구되는 BaTiO₃ 분말과 첨가제 분말의 입경이 작아질수록 더욱 심각하게 나타날 것이다.

예를 들어, 국내 통신부품 대기업에서 사용하는 첨가제 분말의 경우, 수입된 상태에서는 평균입경이 1-2 μm 정도인데, 이를 고용량-고층 제품에 사용하는 경우에는 0.6 μm 정도까지 분쇄해서 사용하는데, 현재 보유하고 있는 장비를 사용하여 0.5 μm 이하로 낮추기는 거의 불가능하다고 한다. 그러므로 현재의 기술상태로 0.5 μm 이하의 입경 및 혼합분산이 요구되는 차세대 MLCC의 제조는 매우 어려울 것이다. 이러한 분산분말은 BaTiO_3 와 첨가제가 core-shell 구조를 갖는 분말을 사용한다면, 획기적으로 극복할 수 있을 것이다. 이 기술은 BaTiO_3 분말뿐만 아니라 다른 세라믹 분말이나 paste를 사용하는 모든 제조산업, 모든 부품 및 제품에 필수적인 기반기술이라고 할 수 있다.

미세한 분말에 코팅하는 연구는 Matijevic 등의 연구가 그 시초라고 할 수 있다[1-5]. 그들은 일련의 연구를 통해서, 가격이 비싼 알콕사이드 대신에 염화물이나 질산화물 같은 저렴한 화합물을 사용하여 hematite, TiO_2 등의 다양한 core 분말에 코팅막을 제조할 수 있음을 보여주었다. 최근에 들어와서는 microencapsulation 또는 nanoengineering이라는 새로운 분야의 도래와 함께, 나노구조를 갖는 코팅에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다[6-9]. 그러나 수계 BaTiO_3 paste를 제조하기 위한 복합분말에 대한 연구결과는 최근 Cabot에서 발표되었다[10]. 이 공정은 상업화를 추진 중이어서 자세한 연구결과나 자료를 얻을 수는 없지만, 현재 MLCC의 특성을 최종시험하는 단계에 있다고 알려져 있다.

2. 실험방법

원료물질

BaTiO_3 분말은 일본의 Sakai(界)화학에서 제조된 분말(평균 입자크기 0.7 μm)을 국내 MLCC 기업을 통해서 입수하여 사용하였으며, 첨가제 중에서 Y_2O_3 의 출발원료로는 yttrium nitrate hexahydrate($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. MnCO_3 첨가제의 출발물질로는 manganese sulfate monohydrate

($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chem.)을 사용하였으며 침전제로 요소($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, Acros Chemical Co.), 분산제로는 PVP(polyvinyl pyrrolidone) 및 PVA(polyvinyl alcohol)를 사용하였다. 모든 반응의 용매인 물은 초순수기(HumanTech model 101)를 통해서 18.0 M Ω 이상으로 제조된 탈이온수를 사용하였다.

실험과정

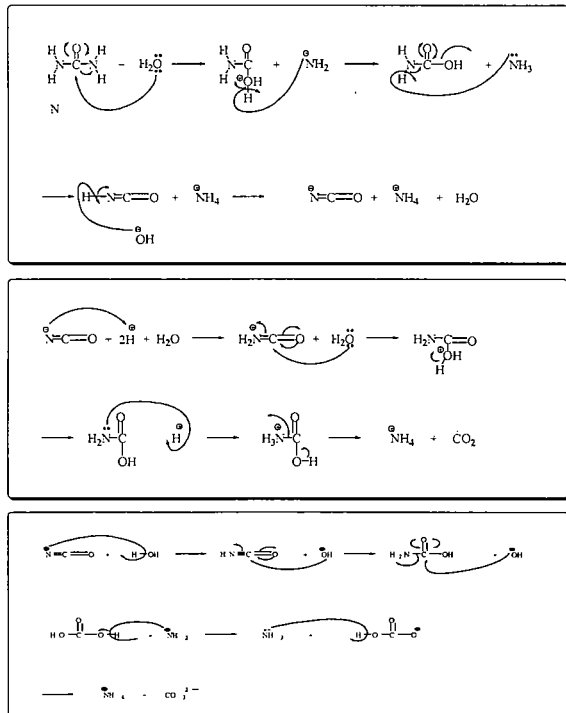
300 mL 플라스크에 정량의 BaTiO_3 과 탈이온수를 넣고 분산시킨후 초음파를 가하여 30분 이상 분산시킨다. 이 용액에 고분자 분산제(PVP 또는 PVA)를 첨가한 뒤 초음파로 30분간 이상 처리하여 BaTiO_3 분산액을 제조한다. $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 요소를 탈이온수에 넣고 완전히 용해시킨 다음 BaTiO_3 분산액에 첨가한 후 자석교반기를 이용하여 교반하면서 가열한 후, 반응을 시행하였다. 반응온도는 요소(urea)의 열분해가 일어나는 70-90 $^\circ\text{C}$ 의 범위에서, 그리고 반응시간은 30분부터 48시간까지의 범위에서 변수화하여 실험을 시행하였다. 반응이 끝난 용액을 9000 rpm에서 원심분리 한 다음 탈이온수로 3회 세척한 후 100 $^\circ\text{C}$ 에서 4시간 건조를 행하였다. 이를 전기로를 이용하여 800 $^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소를 행하였다. MnCO_3 등 다른 첨가제도 이와 유사한 방법으로 코팅실험을 시행하였고 후처리과정도 동일하다.

특성분석

본 연구에 사용된 BaTiO_3 분말 및 코팅된 복합 분말의 형상 및 표면구조는 SEM(Hitachi S-4200) 및 TEM(Philips CM-30)을 사용하여 측정하였고, core입자표면에 코팅된 물질의 조성을 확인하기 위해 EDS 분석을 이용하였다. 또한, 각각 분말시료의 평균입경 및 입도분포의 측정을 위해서 입자분석기(PISA; BIC 90 Plus)가 사용되었다. 기초연구를 위한 각각 첨가제 성분의 화학반응 특성은 X선회절분석기(XRD; Rigaku Miniflex)와 FT-IR(Nicolet Magna750)을 이용하여 분석되었다. XRD분석은 $\text{Cu K}\alpha$ 를 사용하여 Bragg angle(2θ)이 20-80 $^\circ$ 의 범위에서 0.05($^\circ/\text{min}$)의 속도로 측정되었다.

3. 결과 및 검토

BaTiO₃ 분말 표면에 첨가제의 금속염 전구체를 균일하게 흡착시키기 위해서는 현탁액상에서 BaTiO₃가 잘 분산되어야 한다. 이를 위해서 본 연구에서는 모든 분말용액을 반응하기 전에 초음파세척기를 이용하여 1시간 이상 분산처리하였다. 또한 분산제로 잘 알려진 PVP와 PVA를 적정량 첨가하여 steric 반발력을 이용, 분산에 도움이 되도록 하였다. 분산된 BaTiO₃ 입자에 첨가제의 금속염과 요소를 첨가한 후 70℃ 이상의 온도에서 반응시킨 경우 요소의 자발분해에 의해 아래와 같은 반응이 진행될 것으로 예측되었다:



이렇게 생성된 이온들은 Y(NO₃)₃부터 용해되어 BaTiO₃분말 표면에 흡착되어 있는 금속염(Y³⁺)과 아래와 같이 반응하여 금속염 수산화/탄산화물의 침전 핵을 생성한다:

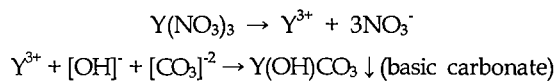
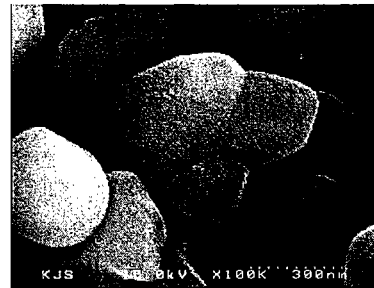


Fig. 2는 SEM으로 측정된 BaTiO₃ core 입자(a)

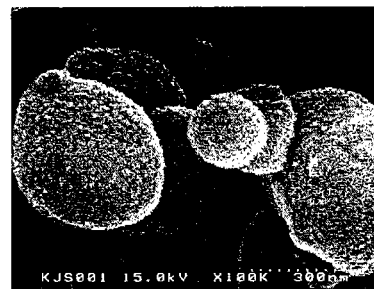
에 Y 화합물을 코팅한 후(b), 그리고 코팅된 분말을 800℃에서 하소한 후(c) 분말의 표면형상을 나타낸 것이다. 모든 사진은 전체 분말시료 중에서 대표성이 있는 image로 선택되었다. 코팅전 BaTiO₃ 입자는 매끈한 표면을 가지고 있지만, 용액침전 코팅후 코팅막이 형성됨에 따라 거친 표면형상을 보여준다. 그러나 하소를 하기전의 코팅막은 결정성이 매우 낮으므로 연속막의 형태를 갖는다. 이 코팅막은 하소과정을 거치면, 더욱 거친 형상의 막으로 변하는데, 이는 결정화된 Y₂O₃ 때문인 것으로, 충분히 기대되는 현상이다. 전체적으로 매우 균일한 shell 층이 형성됨을 관찰할 수 있다. 800℃에서 2시간의 하소로 결정성 Y₂O₃가 형성되는 것은 XRD분석을 통해서 확인하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM으로 분석된 표면형상: (a) BaTiO₃ 분말, (b) 하소전 코팅분말, (c) 800℃에서 2시간 하소처리후 코팅분말

Fig. 3(a)는 위의 하소된 코팅분말을 TEM으로 분석한 dark-field image이고 (b)는 복합분말의 표면 부위에 대한 원소분석을 위하여 EDS로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 하소된 코팅분말의 image를 보면 core인 BaTiO₃가 전체적으로 균일하게 연한 물질로 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이 코팅층의 주요 성분은 BaTiO₃와 Y₂O₃임을 알 수 있다. 하소전에는 코팅된 첨가제가 수산화물 및 탄산화물의 형태 (YOHCO₃)의 비정질로 나타났으며, 이를 800℃에서 하소하면 Y₂O₃의 결정이 된다.

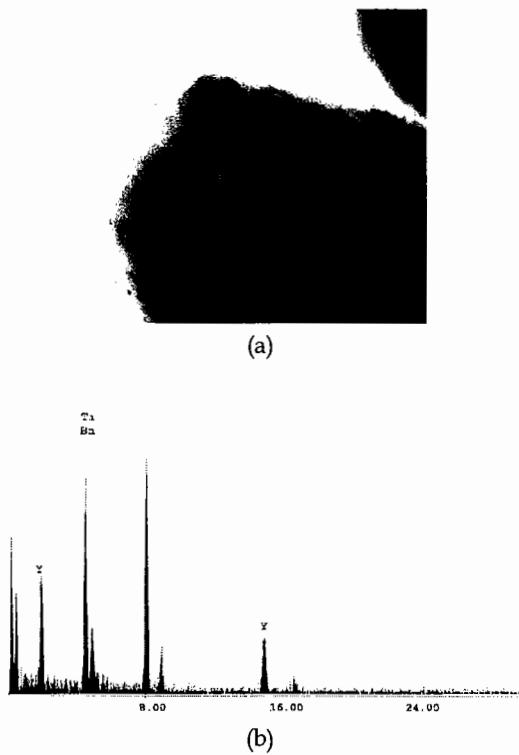


Fig. 3. (a) 하소후 코팅분말의 TEM dark-field image 및 (b) EDS spectrum

Fig. 4는 실온으로부터 2.5(℃/min)의 scan속도로 800℃까지 측정된 TGA 스펙트럼을 보여준 것이다. 실온부터 250℃정도까지의 탈수 및 결정수 분해 제거 반응, 700℃까지의 여러 유기물의 분해반응, 그리고 700~750℃에서의 Y₂O₃ 결정화과정 등으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 결정화 과정은 XRD와 FT-IR의 분석결과로부터 확인할 수 있었다.

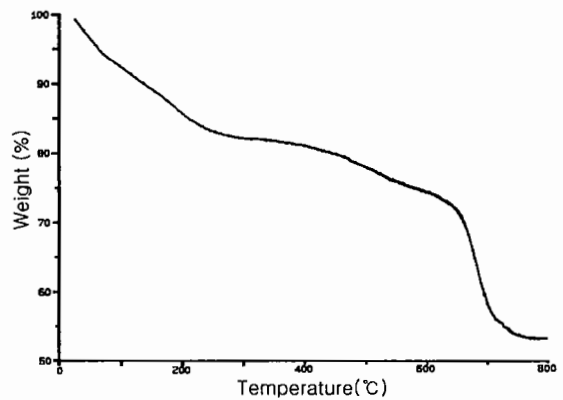


Fig. 4. TGA spectrum of Y(OH)CO₃ powder after drying at 100℃

Fig. 5는 XRD 분석결과를 정리한 것이다. (a)는 순수한 yttrium화합물의 반응에 의해서 생성된 Y(OH)CO₃와 이를 800℃에서 2시간동안 하소하여 얻어진 분말을 분석한 결과이다. Y(OH)CO₃는 비정질상태를 유지하고 있음을 알 수 있으며, 이는 800℃의 하소과정을 통해서 결정질의 Y₂O₃가 됨을 확인할 수 있었다. Fig. 5(b)는 core입자인 BaTiO₃분말에 약 1%정도의 함량이 되도록 yttria를 코팅한 결과인데, BaTiO₃에 비해서 Y₂O₃의 양이 상대적으로 매우 작기 때문에 XRD peak상에는 뚜렷하게 차이를 보이지 않는다.

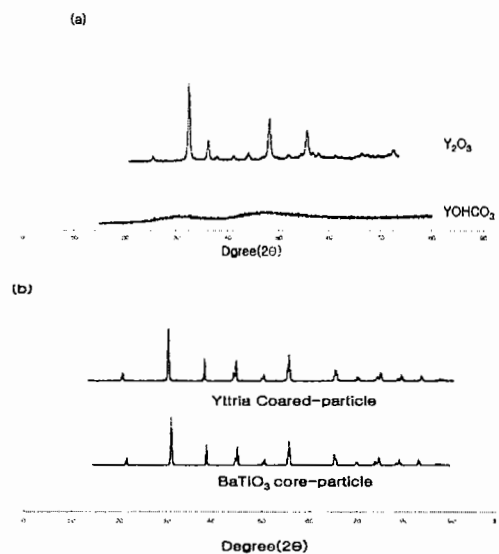


Fig. 5. (a) 합성된 순수 Y(OH)CO₃ 및 Y₂O₃ 분말과 (b) BaTiO₃ 및 Y₂O₃가 코팅된 분말의 XRD 패턴.

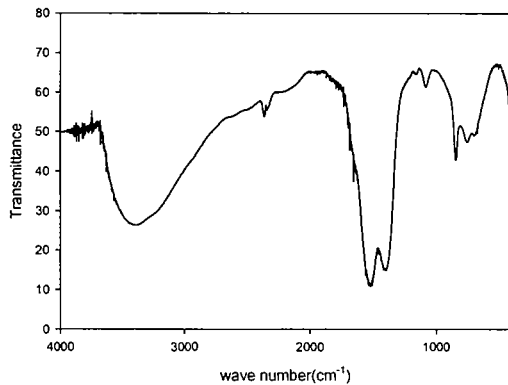


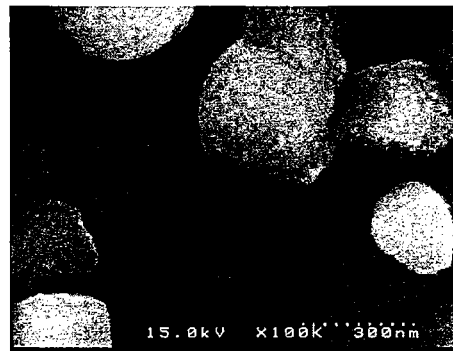
Fig. 6. Y(NO₃)₃·6H₂O과 urea의 반응으로 생성된 침전체의 FT-IR spectrum.

그러나 스펙트럼을 자세히 살펴보면 Y₂O₃의 매우 작은 peak이 존재함을 관찰할 수 있었다. Fig. 6의 FT-IR분석 결과를 보면, 하소전의 코팅분말은 OH-(3420, 845 cm⁻¹)와 CO₃²⁻ (1530, 1350 cm⁻¹)기들로 구성되어 있음을 알 수 있으며, 이에 따라서 이 코팅분말의 주요 성분은 Y(OH)CO₃라고 추정할 수 있다.

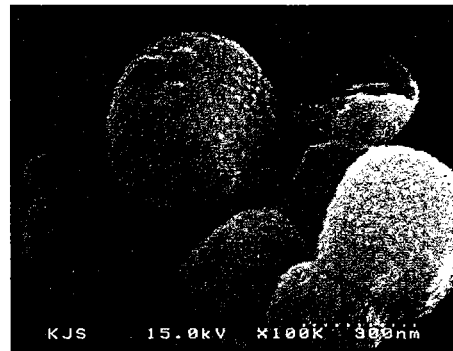
Fig. 7은 요소분해에 의한 코팅반응 시간에 따른 하소후 코팅분말의 SEM image를 비교한 것이다. 사실상 첨가제인 Y₂O₃의 양이 매우 작으므로(약 1%) SEM image만으로는 차이점을 크게 구별할 수 없었지만, core particle를 첨가하지 않고 yttria 분말만을 합성한 선행실험에서 반응시간이 증가할수록 첨가제 분말의 응집으로 인해 수산화물 및 탄산화물의 침전물이 증가함을 보였으므로 코팅 실험시 표면에 흡착되는 첨가제의 양이 증가할 것이라고 추측할 수 있다. 또한 반응시간이 길어짐에 따라 분말이 응집하는 현상이 나타나므로 반응시간은 6시간을 넘지않는게 바람직하다고 사료된다. 이와는 달리, 반응시간의 조절에 의해 첨가제의 양을 원하는 대로 조절할 수 있음이 관찰되었다.

Fig. 8은 60~80℃의 범위에서 반응온도에 따른 코팅분말의 SEM형상을 비교한 것이다. (a)는 60℃에서 제조된 분말의 형상인데, 이 온도에서는 요소의 분해반응이 충분하게 일어나지 못하므로 코팅층의 형성정도가 매우 작은 상태이고, (c)의 80℃에서는 요소의 분해반응이 너무 활발하여 표면에서의 침전 반응 이외에도 bulk 상태에서 2차입자를 생성하는 조건을 이룬다.

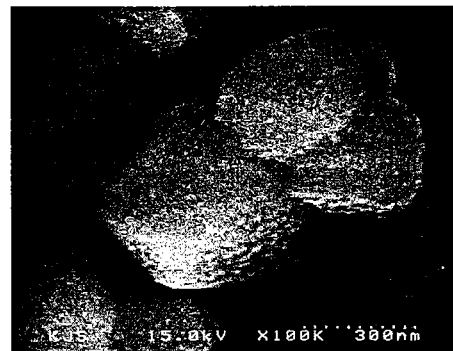
이는 코팅막 만을 형성하려는 본연구의 목적에는 부합하지 않는다. 이와는 대조적으로 (b)의 70℃에서는 첨가제 물질의 bulk 생성은 없는 상태를 유지하면서 코팅막을 형성하였다. 본연구의 기초실험 결과를 살펴보면, Y(OH)CO₃의 생성수율은 70℃로부터 100%에 근접하도록 포화되어 그이상 온도가 증가하여도 큰 영향이 없으므로, 본 연구실험에서는 70℃를 최적의 온도로 선정하였다.



(a)

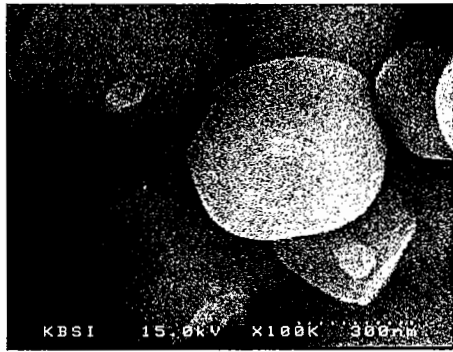


(b)

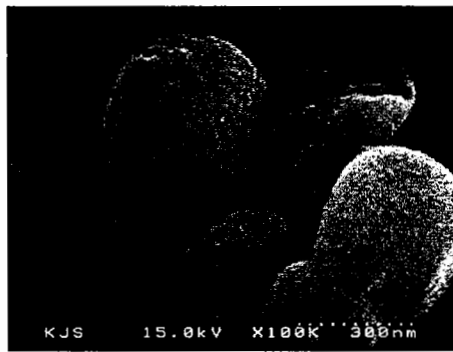


(c)

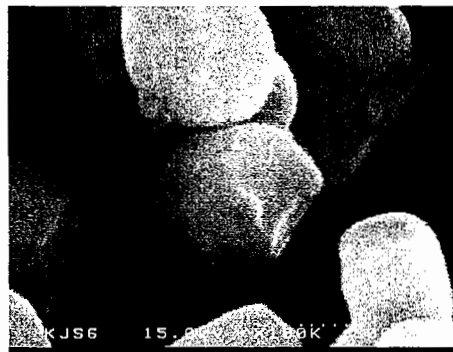
Fig. 7. 반응시간에 따른 하소후 Y₂O₃가 코팅된 BaTiO₃ 분말의 SEM 표면형상 비교: (a) 3시간, (b) 6시간 및 (c) 12시간 (반응온도 = 70℃)



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. 반응온도에 따른 하소후 Y_2O_3 가 코팅된 $BaTiO_3$ 분말의 SEM 표면형상 비교:(a) 60°C, (b) 70°C, (c) 80°C (반응시간 = 6시간)

Fig. 9는 위에서 설명한 실험방법과 유사한 용액침전방법으로 core 입자에 Y_2O_3 와 $MnCO_3$ 와 $MgCO_3$ 의 두가지 첨가제를 동시에 코팅하고 하소한 복합분말의 SEM image이다. 각 첨가제에 따라 여러 가지 조건의 변화가 있었으나, 결과적으로 모든 첨가제가 core 입자($BaTiO_3$)의 표면에 균일하게 코팅된 것을 볼 수 있었다. 각 첨가제의 함량은 원소분석을 통해서 계획했던 수준으로 유지되는 상태에서 코팅됨을

확인할 수 있었다.

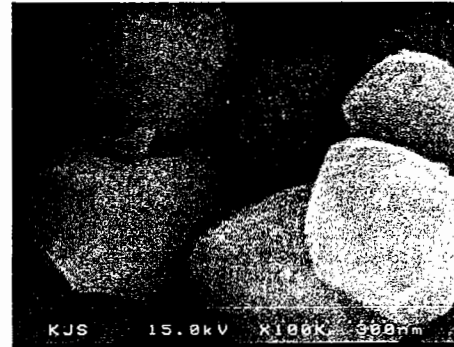


Fig. 9. Y_2O_3 및 $MnCO_3$ 가 같이 코팅된 $BaTiO_3$ 복합분말의 SEM 표면형상

4. 결 론

용액침전과 urea 분해반응을 통해서 Y_2O_3 가 core-shell 구조로 $BaTiO_3$ 표면에 코팅되는 복합분말을 제조할 수 있었다. 이러한 코팅막은 core 입자표면에 전체적으로 균일하게 생성되었다. 가장 중요한 변수로는 core 입자의 분산도, 반응온도 및 반응시간이었다. 실험결과에 따르면, 입자의 분산도는 초음파 처리로 충분하였으며, PVP나 PVA 등의 고분자 분산제 역할은 뚜렷하지 않게 나타났다. 반응시간은 분말의 응집도를 줄이기 위해서 6시간이하로 유지하는 것이 바람직하다고 판단된다.

코팅막의 형상은 반응온도에 따라 민감하게 변화하는데 70°C가 최적의 온도라고 판단되었다. 또한 균일한 코팅막의 형상은 첨가제 성분의 농도 및 표면흡착과 밀접한 관계가 있다. Y_2O_3 와 유사한 방법으로 동시에 코팅된 복합분말도 매우 균일한 코팅막 구조를 가지고 있음이 확인되었다. 이러한 방법으로 제조된 분말은 수계 paste의 원료로 사용되어 VOC 배출을 방지할 수 있는 MLCC의 제조공정에 사용될 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. Gherardi, P and Matijevic, E.: "Interaction of precipitated hematite with preformed colloidal

- titania dispersions", *J. Colloid Interface Sci.* 109, 57 (1986)
2. Kratochvil, S. and Matijevic, E.: "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles: Silica on iron", *Adv. Ceram. Mater.* 118, 506 (1987)
 3. Garg, A. and Matijevic, E.: "Preparation and properties of uniform coated inorganic colloidal particles. III. Zirconium hydrous oxide on hematite", *Langmuir* 4, 38 (1988)
 4. 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, 2 (1990)
 5. 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, 645 (1998)
 6. Plaza, R. C., Duran, J. D. G, Quirantes, A., Ariza, M. J. and Delgado, A. V.: *J. Colloid Interface Sci.* 194, 398 (1997)
 7. Caruso, F.: "Nanoengineering at particle surfaces", *Adv. Mater.* 13, 1(2001)
 8. Plaza, R. C., Gomez-Lopera, S. A. and Delgado, A. V.: *J. Colloid Interface Sci.* 240, 48 (2001)
 9. Plaza, R. C. Zurita, L. Gonzalez-Caballero, F. and Delgado, A. V.: *Colloid Polym. Sci.* 279, 1206 (2001)
 10. Venigalla, S., Clancy, D. J. Miller, D. V. Kerchner, J. A. and Costantino, S. A. "Hydrothermal BaTiO₃-based aqueous slurries", *Ceram. Bulletin*, 78[10], 51 (1999)