

## 나노입자 합성방법에 따른 타이타늄산바륨 나노입자응집 현상 연구

한우제<sup>1</sup> · 유병욱<sup>2</sup> · 박형호<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 신소재공학과, <sup>2</sup>한국전자부품연구원

### A Study on the Agglomeration of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles with Differential Synthesis Route

W.-J. Han<sup>1</sup>, B.-Y. Yoo<sup>2</sup> and H.-H. Park<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Korea Electronics Technology Institute, Seongnam-si, Gyeonggi-do 463-816, Korea

(Received May 28, 2015; Corrected June 15, 2015; Accepted June 23, 2015)

**초 록:** 타이타늄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>)은 대표적인 강유전 물질로 유전상수가 200 이상의 값을 나타내는 물질이다. 타이타늄산바륨을 나노입자화하면 나노커패시터(nanocapacitors)와 강유전체 메모리(ferroelectric random access memories)와 같이 여러 용도로 응용 가능하다. 하지만, 나노입자의 합성방법에 따라 나노입자의 분산특성이 달라지며 이에 활용할 수 있는 분야가 달라질 수 있다. 본 연구에서는 타이타늄산바륨 나노입자를 옥살레이트법(oxalate method)과 sol-gel법(ambient condition sol method)으로 합성하고 각 방법에 따른 나노입자의 크기와 분산상태를 확인하였다. 각각의 공정에 사용한 캡핑 에이전트(capping agent)는 poly vinyl pyrrolidone (PVP)을 옥살레이트법에 이용하였고 sol-gel법에는 tetrabutylammonium hydroxide (TBAH)를 이용하였다. 합성된 나노입자의 X-선 회절 분석 패턴을 분석하여 cubic 결정 구조를 갖는 타이타늄산바륨을 확인하였다. 푸리에(Fourier) 변환 적외선 분광분석을 이용하여 나노입자의 캡핑 에이전트 결합상태와 시차주사현미경과 입도분석기를 이용한 나노입자의 크기 및 응집 변화를 확인하였다.

**Abstract:** BaTiO<sub>3</sub> is typical ferromagnetic materials with dielectric constant of above 200. BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles applications are available for multiple purposes such as nanocapacitors, ferroelectric random access memories, and so on. Applications are is diverse from the dispersion of nanoparticles depending on the route of synthesis. In this study, BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were synthesized by two different methods such as oxalate method and sol-gel process (ambient condition sol method). Particle size and dispersion condition were studied according to the preparation method and capping agent. Poly vinyl pyrrolidone (PVP) was used as a capping agent in oxalate method and tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) used as a capping agent in sol-gel process each. Cubic crystal structure of BaTiO<sub>3</sub> phase could be confirmed by X-ray diffraction analysis. Fourier transform-infrared spectroscopy was employed for the confirmation of the capping agent and BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. The particle size and distribution analysis was also performed by particles size analyzer and scanning electron microscope.

**Keywords:** BaTiO<sub>3</sub>, nanoparticles, oxalate method, ambient condition sol method, agglomeration

### 1. 서 론

나노 기술(nanotechnology, NT)의 발달로 인해 우리는 bulk 상태에서는 없었던 물리적, 화학적 특이 성질을 띠는 나노 입자(nano-particle), 나노 튜브(nano-tube), 나노 와이어(nano-wire) 등의 다양한 나노 구조를 가진 물질을 합성할 수 있다.<sup>1-4)</sup> 이런 기술을 응용하여 소자의 전자기적 성능의 개발이 가능해졌다. 자성을 띠는 반도체, 자성 금속, 나노 입자들은 크기가 작아지면서 일반적으로 10-100

nm 정도에서 자기적 성질이 최대가 되는 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 자성재료의 결정립이 작아지면 초상자성이나 거대자기저항(GMR, giant magneto-resistance)을 나타내는 경우도 있다.<sup>6)</sup> 간혹 강자성을 띠던 재료가 약자성 혹은 상자성을 띠는 경우도 있으며 강자성이 아닌 나노결정립 재료에서는 입계(grain)가 강자성을 띠는 경우도 있다.<sup>5-8)</sup>

오늘날 점점 더 작은 소자(device)들을 요구하게 되면서 소자에 들어가는 재료 역시 점점 작은 크기가 요구된다. 하지만, 반도체 회로의 미세화에 따라 디자인 룰이 50

<sup>†</sup>Corresponding author

E-mail: hhpark@yonsei.ac.kr

© 2015, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

nm 이하로 내려가면서 반도체의 게이트(gate)나 절연체(capacitor)에서 발생하는 크로스 토크(cross talk)와 같은 누설전류 문제가 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 절연막으로 고유전 재료(high-k material)를 사용함으로써 전하의 움직임이 가두어 누설 전류를 막을 수 있다.<sup>9-11)</sup> 고유전 재료는 유기 박막 트랜지스터(thin film transistors, TFTs)의 절연체로도 연구가 진행되고 있다.<sup>12)</sup> 대표적 고유전 재료인 하프늄다iox사이드(HfO<sub>2</sub>)는 이미 상용화되어서 산업에서 쓰이고 있다. 하지만, 하프늄다iox사이드로 실리콘을 대체하는 경우 전압한계가 불규칙하게 되어 트랜지스터의 스위칭 전압을 높여야 하는 문제와 전자의 산란으로 인해 전자 속도가 느려지는 문제로 인하여 대체 물질의 개발이 필요한 실정이다.<sup>12,13)</sup> 타이타늄산바륨(BaTiO<sub>3</sub>)는 페로브스카이트(perovskite)형 구조 화합물으로써 고유전 성질을 갖고 있어 전자 부품용 소형 고성능 소자로 응용될 수 있다.<sup>15)</sup> BaTiO<sub>3</sub>의 경우 고유전율을 갖고 강유전체가 갖는 분극반전시 피로특성을 나타내지 않아 주파수 및 온도 변화에 따른 유전특성 및 절연특성이 우수하다. 이러한 고유전 재료의 응용을 위해 나노입자화 기술이 필수적이다. 고유전재료의 나노입자화 방법으로 침전법중의 하나인 옥살레이트(oxalate)법<sup>16,17)</sup>은 제조가 비싸다는 단점이 있지만, 소자의 소형화에 따라 0.1μm 이하의 미세 원료분말을 필요로 하기때문에 얇은 박막콘텐서 제조를 위한 이용 및 가능성에 기인하여 연구가 진행되고 있다. 또한 sol-gel법 중의 하나인 ambient condition sol method (ACS method)는 저온에서 페로브스카이트 구조를 형성할 수 있는 장점이 있다. 현재 sol-gel법,<sup>18,19)</sup> 수열합성법,<sup>20-23)</sup> 그리고 침전법<sup>24,25)</sup> 등 미세한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자 합성에 관하여 많이 연구 되고 있다. 이러한 합성방법(process)에 캡핑 에이전트(capping agent)를 도입하여 나노입자의 크기와 분산을 용이하게 조절할 수 있다.<sup>26)</sup>

나노입자의 크기조절이나 뭉침현상은 나노입자의 합성과정의 다양한 루트를 따라서 다르게 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>16-25)</sup> 침전법은 여러가지 다른 이온들을 수용액 혹은 비수용액에서 동시에 침전 시키는 방법이다. 이 경우 불용성의 수산염, 탄산염 혹은 옥살산염 등이 미세하게 혼합 분산되어 동시에 석출되는 단점이 발생 할 수 있다.<sup>24)</sup> 이러한 과정은 알콕사이드를 원료로 사용하는 점과 가수 분해반응을 이용한다는 점에서 sol-gel법과 유사하다. 그러나, sol-gel법은 가수 분해반응을 천천히 진행시켜 고분자화 하는 것이고 또 반응 생성물이 수산염이 아닌 알콕사이드 염이란 점에서 침전법과 구별된다. 이러한 침전법은 나노입자의 염상태 및 열처리 과정 조절을 통해서 입자크기의 성장과 뭉침(agglomeration)현상들을 제어 할 수 있다.

Sol-gel 법은 금속산화물들의 가수분해 및 축합반응을 통하여 얻어진 gel을 열처리하여 유기 성분을 제거하고 금속산화물을 얻는 방법이다. 이러한 방법으로 합성된 나노입자는 우수한 기계적 물성과 높은 화학적 순도 때문

에 점차 그 응용 영역이 확대되고 있다.<sup>19,27)</sup> Sol-gel법은 gel화 하는 양태에 의해 크게 두 가지로 나누어 지는데, 첫 번째로 콜로이드법은 용액 내의 콜로이드 입자의 분산에 의해 원료 용액인 sol을 형성하고 그 후에 sol 상태의 불안정화에 의해 gel화 되는 방법이다. 두 번째 방법은 출발 물질로서 알콕사이드와 같은 금속 유기화합물을 사용하여 sol을 만들고 이를 가수 분해 및 고분자 농축반응을 거쳐 gel 상태로 만들어 합성하는 방법이다. 알콕사이드를 이용한 sol-gel법은 입도가 작고 화학적 균일도가 크다는 장점이 있는 반면 전구체(precursor) 비용이 비싼 점이 단점으로 대두되고 있다.<sup>18)</sup> 이러한 sol-gel법은 나노입자의 sol 상태 조절을 통해서 입자크기와 뭉침을 조절할 수 있다.<sup>18,19)</sup>

상기와 같이 다양한 나노입자 합성법이 개발되어 있으나 응용에는 여러가지 문제점이 존재한다. 특히 나노입자 크기분포는 나노입자의 응용에 아주 큰 영향을 끼친다.<sup>5-11)</sup> 나노입자를 합성하더라도 분포가 너무 넓게 합성되거나 뭉침이 발생하여 너무 큰 입자크기를 갖게 되면 나노입자의 활용에 단점으로 작용될 수 있다. 따라서 나노입자의 크기와 분포를 제어하기 위해 캡핑 에이전트를 사용하여야 한다.<sup>18-24)</sup>

본 논문에서는 나노입자 합성방법에 따른 나노입자의 크기와 분산상태를 확인하기 위하여 실험을 설계하였다. 침전법과 sol-gel법 중에서 가장 대표적인 방법으로 캡핑 반응기구(capping mechanism)연구가 진행되었던 옥살레이트법과 ACS법을 활용하고 각각에 합성에 적합한 캡핑 에이전트를 사용하였다.<sup>28,29)</sup> 같은 조성의 나노입자를 합성하더라도 서로 다른 방법에 의해 나노입자의 크기와 분포에 영향을 끼치는 요소를 분석하고자 하였다. 옥살레이트법의 캡핑 에이전트로는 polyvinyl pyrrolidone (PVP)를 사용하였고, ACS method의 캡핑 에이전트로는 tetra-butylammonium hydroxide (TBAH)를 사용하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 옥살레이트법을 활용한 나노입자는 바륨티타닐옥살레이트(barium titanyl oxalate, BaTiO(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) 합성을 먼저 수행하고 추가 열처리를 통해 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자를 합성 하였다. 전구체(precursor)로는 barium nitrate (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.999% Sigma-Aldrich, USA)와 potassium titanate oxide oxalate dihydrate (PTO, C<sub>4</sub>K<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ti·2H<sub>2</sub>O, ≥90%, Sigma-Aldrich, USA)를 같은 몰 농도로 반응시켜 옥살레이트 상태로 합성하였다. 바륨티타닐옥살레이트 합성시 캡핑 에이전트로 PVP (average mol weight 40,000, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였다. 실험과정은 Fig. 1(a)에 나타내었다. 옥살레이트법을 사용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 상온에서 0.01 M barium nitrate 수용액을 만든 후 0.001-0.008 M PVP 농도로 투입하고 30분간 교반(stirring)하였다. 이후 PTO를 barium nitrate 용액에 같은 농도로 적하

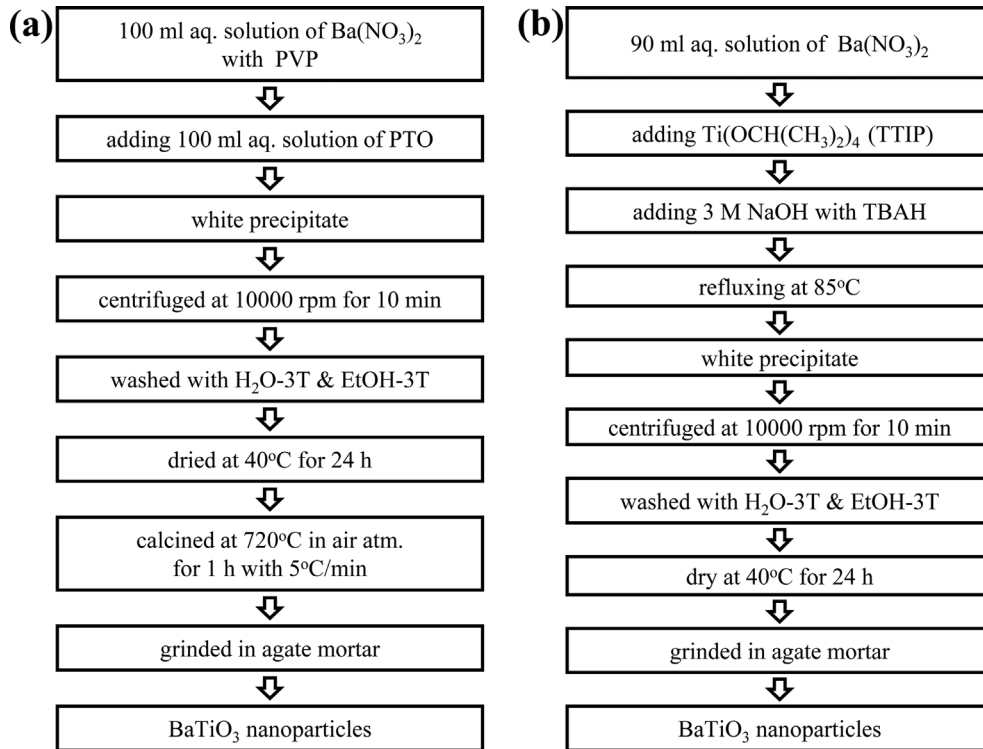


Fig. 1. Schematic flow chart for procedure of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles: (a) oxalate method and (b) ACS method.

(dropping)하고 30분간 교반하여 옥살레이트를 생성하였다. 적하는 각각 5 ml/min으로 진행하였다. 바륨티타닐옥살레이트 생성 후에 원심분리기를 이용하여 침전물을 분리하고 잔여유기물과 전구체는 물과 에탄올을 이용하여 세척하였다. 이후 40°C에서 하루 동안 건조한 뒤에 720°C에서 1시간 열처리를 진행하여 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자를 얻을 수 있었다.

ACS법을 활용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자 실험과정은 Fig. 1(b)에 나타내었다. 전구체 (precursor)로는 barium nitrate (Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 99.999% Sigma-Aldrich, USA)와 titanium(IV) isopropoxide (TTIP, Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>, ≥97%, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. ACS법을 활용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 0.01 M barium nitrate 수용액을 만든 후 0.015 M TTIP 추가하여 교반(stirring)하였다. 이후 촉매인 3 M 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH, reagent grade, ≥98%, pellets (anhydrous))를 추가하였다. 같은 과정 (step)에서 캐핑 에이전트인 tetrabutylammonium hydroxide 30-hydrate (TBAH, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)CH<sub>4</sub>N(OH)·30H<sub>2</sub>O, ≥99%, Sigma-Aldrich, USA)를 0.01-0.05 M 농도로 투입하였다. 이후 30분간 85°C 대기 분위기에서 열처리(refluxing)를 진행하였다. 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 원심분리기(centrifuge)를 통하여 분리하고 잔여 전구체와 잔여유기물을 물과 에탄올을 이용하여 세척하였다. 이후 40°C에서 하루동안 건조하였다. 얻어진 나노입자들은 X선 회절(X-ray diffraction, XRD, Ultima model, Rigaku, Japan)패턴(patterns)분석을 통해 결정 구조를 분석하였고 입자크기 및 분산을 확인 하기 위하여 시차주사현미경

(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JSM-600F, JEOL, Japan)과 입도분석기(particles size analyzer, PSA, NANOTRAC WAVE, Microtrac, USA)을 이용하였다. 입도분석을 위해서 마노사발(agate mortar)을 사용하여 나노입자를 충분히 분쇄하였다. 또한 48시간 볼-밀링(ball-milling)을 통하여 나노입자의 몽침을 풀어주었다. 나노입자의 분산매는 증류수(water)를 사용하였으며 pH는 조절하지 않았다. 증류수를 분산매로 사용한 이유는 가장 범용적인 용매이고 충분히 극성을 지니고 있기 때문에 나노입자의 입도 분포를 측정 할 수 있기 때문이다.<sup>30)</sup> 푸리에 변환 적외선 분광분석(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, PerkinElmer, UK)를 통해 열처리 전후의 캐핑 에이전트와 리간드 결합상태를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

두 가지 나노입자 합성방법을 통해 타이타늄산바륨 나노입자를 합성하고 각각의 합성법에 적합한 캐핑 에이전트를 활용하여 나노입자 합성방법을 확립하였다. 각각의 캐핑 에이전트는 나노입자 형성과정에 직, 간접적으로 참여하여 나노입자의 크기와 분산을 조절하는데 응용되었다. Fig. 2(a)는 옥살레이트법으로 합성한 나노입자의 FT-IR spectra를 나타내었다. PVP를 이용하여 합성한 바륨티타닐옥살레이트의 FT-IR 투과율(transmittance)을 before calcination에 나타내었다. PVP와 바륨티타닐옥살레이트 결합상태를 확인해 보면 PVP에 의해 생성 되는 투과율이 확인된다. PVP에 존재하는 C=O 결합은 1600 cm<sup>-1</sup>, C-

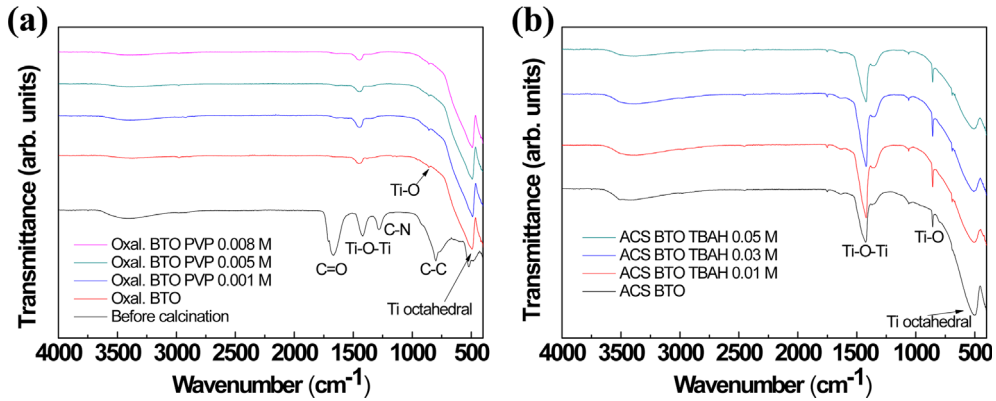


Fig. 2. FT-IR spectra of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared with different method depending on varying concentration of capping agent: (a) oxalate method and (b) ACS method.

N 결합은 1300 cm<sup>-1</sup> 영역에서 관찰되었다. PVP를 캡핑 에이전트로 사용하였을 경우, PVP가 갖고 있는 pyrrolidone기 (-NC<sub>4</sub>OH<sub>6</sub>)의 O, N 원자와 바륨티타닐옥살레이트 사이에서 쌍극자 모멘트에 의한 분자 결합이 발생된다. 이러한 coulombic interaction에 의해서 옥살레이트와 캡핑 에이전트(PVP)가 결합하게 되고 비닐(vinyl)기 (-CH-CH<sub>2</sub>-)에 의한 입체장애효과(steric hindrance)를 통해 나노입자의 크기가 제어된다.<sup>31)</sup> PVP 농도 조절을 통해 BaTiO<sub>3</sub> 상형성과정(calcination)에서의 입체장애효과(steric hindrance)정도를 제어할 수 있으며 캡핑 반응기구에 의해 나노입자 크기조절이 가능하다. 나머지 FT-IR 결과는 상형성(calcination)후 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 결과이다. BaTiO<sub>3</sub>는 Ti-O-Ti, Ti-O, Ti octahedral 영역인 1400 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup>, 500 cm<sup>-1</sup>의 영역의 투과율이 확인 되었다.<sup>24)</sup> 옥살레이트법은 750°C 상형성과정을 거치기 때문에 나노입자 형성 이후에는 잔여 리간드가 거의 없는 상태로 확인 되었다. 하지만 대기 수분에 의한 -OH band 영역이 미약하게 3200 cm<sup>-1</sup>에서 확인된다.<sup>32)</sup> ACS법으로 합성한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 FT-IR spectra를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 나노입자의 Ti-O-Ti 투과영역인 1400 cm<sup>-1</sup>영역, Ti-O, Ti octahedral 상태에서의 투과영역인 750 cm<sup>-1</sup>, 500 cm<sup>-1</sup>의 투과율만 관

찰 되고 TBAH의 영역인 C-H 영역이나 C-N의 투과율은 확인 되지 않았다. 나노입자 합성 후 원심분리 및 세척과정에서 용액 속에 존재하는 TBAH가 모두 물과 에탄올에 세척되어 TBAH가 완전히 제거된 것을 확인 할 수 있다. ACS법에서 TBAH는 상형성(refluxing)과정의 캡핑 에이전트로 작용하여 나노입자 크기를 제어한다. TBAH의 중심에 있는 N<sup>+</sup>작용기의 쌍극자 모멘트에 의한 Ba<sup>2+</sup>이온과 N<sup>+</sup>작용기 사이의 coulombic interaction이 일어나고 TBAH가 갖고 있는 butyl기에 의한 입체장애효과에 의해서 핵생성(nucleation)과 성장(growth)이 억제된다.<sup>29)</sup> 나노입자의 합성 방법과 사용하는 캡핑 에이전트에 따라서 나노입자의 크기와 분산이 이루어지는 메커니즘은 다르게 작용된다.

두 가지 방법으로 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 결정구조를 알기 위해 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 3(a)는 옥살레이트법과 PVP를 캡핑 에이전트로 활용한 나노입자의 XRD 회절패턴 이다. 2θ에서 (100), (110), (111), (200), (210), (211), (220), (300), (310)면의 BaTiO<sub>3</sub> 회절 피크(peak)가 나타나는 것을 확인하였다. JCPDS card #31-0174와 비교하여 cubic 결정구조를 갖는 BaTiO<sub>3</sub>임을 확인하였다. Fig. 3(b)는 ACS법과 TBAH를 캡핑 에이

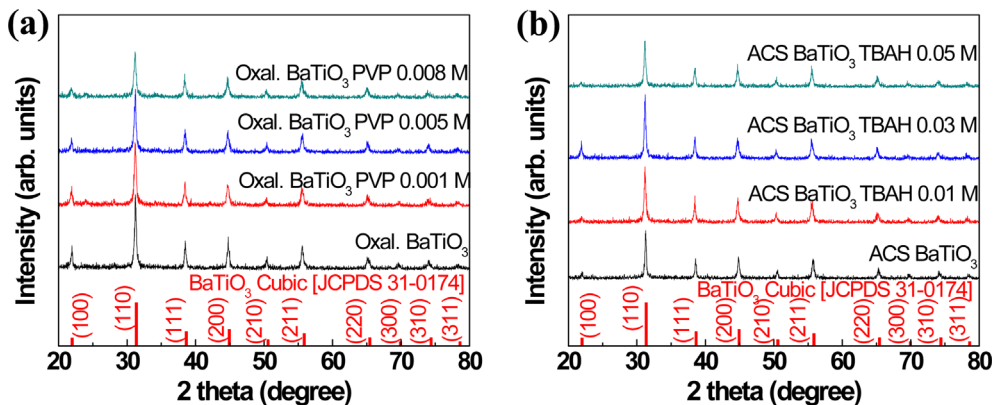


Fig. 3. XRD spectra of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared with different method depending on varying concentration of capping agent: (a) oxalate method and (b) ACS method.

전트로 활용한 나노입자의 XRD 회절패턴이다. 회절이 나타나는 피크는 앞의 옥살레이트법의 결과와 같이 cubic 결정구조로 확인하였다. 서로 다른 합성 경로(route)를 거치더라도 같은 상(phase)를 갖는 나노입자로 합성 가능하다. 또한 2차상 형성 없이 순수한 cubic 결정구조 BaTiO<sub>3</sub>만 형성 가능한 것을 알 수 있다. ACS법의 경우 열처리 온도가 옥살레이트법 보다 훨씬 낮지만 cubic 결정구조가 형성된 것을 알 수 있었다. 이것은 촉매인 NaOH 영향으로 NaOH 농도가 높을수록 Ti(OH)<sub>6</sub> 구조가 쉽게 이루어 지기 때문이다.<sup>33)</sup> 이 결과 BaTiO<sub>3</sub>와 같은 페로브스카이트 구조체가 쉽게 형성 될 수 있다.<sup>28)</sup> 캡핑 에이전트 농도가 증가 함에 따라 반치폭의 크기가 변화 하였다. 주 피크인 (110)면의 반치폭(full width at half maximum)과 Debye-Scherrer식을 이용하여 나노입자의 크기를 비교하였다. 옥살레이트법에 의한 나노입자의 크기는 84-132 nm 영역이었고, ACS법에 의한 나노입자의 크기는 57-98 nm로 계산 되었다. 캡핑 에이전트의 농도 증가에 의해 결정들의 성장이 앞에 설명한 메커니즘과 같이 제어되어 더 옹근 작은 크기의 결정을 얻을 수 있었다.

나노입자의 크기와 분포를 알아보기 위해서 SEM 이미지 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)-(d)는 옥살레이트법에서 PVP 농도를 0 M, 0.001 M, 0.005 M, 0.008 M의 변화를 주어 관찰한 SEM 이미지이다. 입자크기는 캡핑 에이전트 농도증가에 따라 97-248 nm까지 관찰된다 (Fig. 4(b)-(d)). PVP가 첨가되지 않은 상태에는 입자의 심각한 분포현상 (agglomeration)이 관찰된다. 나노입자들이 형성 되면서 앞에서 설명한 메커니즘과 같이 나노입자의 분포 현상을 억제 시켜주는 물질과 효과가 없었기 때문에 나노입자 분포가 관찰되었다. 나노입자의 분포를 억제할 수 있는 PVP가 들어감으로써 나노입자의 크기가 줄어 드는 것을 관찰 할 수 있다. PVP는 고분자 물질로써 0.001 M 이라도 차지하는 부피가 BaTiO<sub>3</sub> 부피보다 약 7.2배 크다. 이러한 큰 부피에 의해 PVP 첨가량이 증가 할수록 더욱 더 높은 입체장애효과를 얻게 되고 나노입자의 크기가 제어됨을 알 수 있다.<sup>34)</sup> Fig. 4(e)-(h)는 ACS법으로 합성된 나노입자의 SEM 이미지 이다. ACS법의 경우 상형성 (refluxing)온도가 100°C 보다 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 옥살레이트법의 열처리온도인 750°C보다 훨씬 낮다. 캡핑 에이전트를 사용하지 않는 두 가지 나노입자의 비교를 통해 입자의 분포에 미치는 열의 영향을 확인 할 수 있다. Fig. 4(a)에서의 옥살레이트법으로 형성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 단위입자로 존재하는 것이 아니라 전체입자가 뭉쳐져서 존재하는 것으로 확인된다. TBAH의 영향을 살펴보면, 0.01 M TBAH는 용액속에서 BaTiO<sub>3</sub>의 부피보다 약 21.1배 더 많이 존재 한다. 옥살레이트법의 PVP보다 더 큰 부피로 존재하기 때문에 입체장애효과가 더 증가하여 보다 작은 크기의 나노입자가 형성된 것을 알 수 있다. SEM 이미지로 ACS법의 입자크기를 비교해 보면 캡핑 에이전트 농도 변화에 따라 약 80-150 nm까지

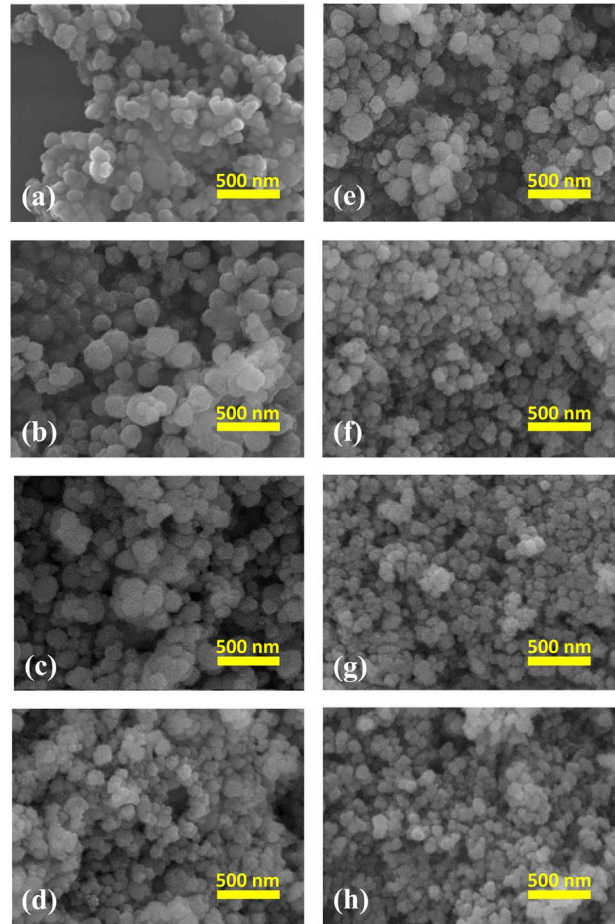


Fig. 4. SEM images BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared using different concentration of capping agent: oxalate method with PVP (a) 0 M, (b) 0.001 M, (c) 0.005 M, (d) 0.008 M, ACS method with TBAH (e) 0 M, (f) 0.01 M, (g) 0.03 M and (h) 0.05 M.

입자 크기가 줄어 든 것을 확인 할 수 있다(Fig. 4(f)-(h)). 옥살레이트법의 0.008 M PVP의 부피는 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자보다 약 22배 정도 더 큰 부피를 갖고 있어서, 이 조건으로 합성한 나노입자의 크기는 ACS법의 0.01 M TBAH 조건의 경우와 유사한 것을 확인 할 수 있다. TBAH의 경우 농도가 증가 하더라도 나노입자의 크기가 크게 변화 하지 않는 것으로 관찰된다. 캡핑 에이전트가 차지하는 부피가 크더라도 나노입자의 coulombic 결합에 의한 영향보다 직접적인 결합이 나노입자 크기 조절에 더욱 영향을 미치는 것을 알 수 있다. PVP의 경우에는 바륨티타닐옥살레이트 형성시 coulombic 결합에 의해 나노입자에 붙더라도 결국 옥살레이트에 결합되어 나노입자의 크기를 조절하는 반면, ACS법에서의 TBAH는 coulombic 결합에 의해 입체장애효과를 유발하는 것으로 그치기 때문에 농도가 증가하여도 나노입자 크기 조절에 끼치는 영향이 더 적게 나타나는 것으로 확인된다.

Fig. 5(a)는 옥살레이트법을 활용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 입도분포를 나타내었다. 검은색은 PVP를 사용하기 전 상태의 입도분포 결과이다. SEM으로 관찰하였던 뭉쳐진

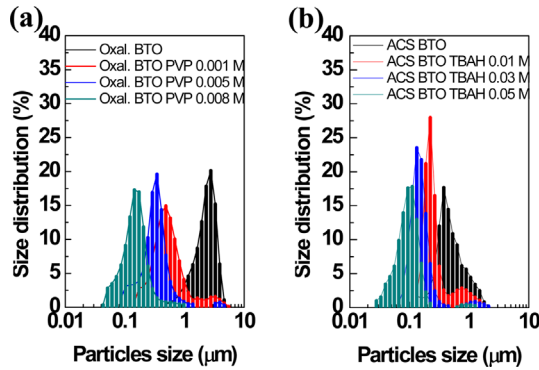


Fig. 5. Particles size distribution of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared with different method depending on concentration of capping agent: (a) oxalate method and (b) ACS method.

나노입자가 입도분포결과에서도 나타나는 것을 알 수 있다. PVP 첨가에 의해 나노입자의 크기는 줄어드는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 살펴본 SEM 경향과 유사하게 나타난다. Fig. 5(b)는 ACS 법을 활용한 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자의 입도분포를 나타내었다. 입자크기는 SEM과 거의 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 입도분석결과와 XRD의 반치폭으로부터 계산한 입자크기는 서로 상이하다. 나노입자 하나에 결정 하나로 이루어진 것이 아니라 여러 개의 결정이 결합되어 하나의 나노입자로 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 옥살레이트법과 ACS 법의 입도분석결과를 비교해 보면 ACS법으로 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자가 더 좁은 입도분포를 갖는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 열처리 시간에 의한 영향으로 판단된다. 옥살레이트법에서 사용한 열처리시간은 1시간이고 ACS 법은 0.5시간이다. 열처리 시간 길어질 경우 입자의 조립화(coarsening)가 일어나게 되어 큰 입자들이 생성된다. 보다 짧은 열처리 시간에 의해 조립화를 축소시킬 수 있다. 열처리 시간이 짧은 경우는 조립화에 사용되는 열에너지가 많지 않기 때문에 열에 의한 뭉침현상이 제어될 수 있다. 나노입자의 열에 대한 뭉침현상은 옥살레이트법의 높은 온도에서 기인 하는 것일 수도 있지만, 열처리 시간이 길어짐에 따라 더욱 더 많은 열에너지 공급으로 조립화가 촉진될 수 있다. 본 연구에서는 각각의 합성방법과 캡핑 에이전트의 영향에 따른 나노입자의 크기와 분산변화를 관찰 했다. 두 방법을 활용하여 나노입자는 합성방법에 따라 크기와 분산 상태차이를 러프하게나마 확인하였다. 이러한 결과를 활용하여 각각 응용분야에 맞는 나노입자 합성방법을 선택하고 최적화 연구가 진행 될 수 있을 것이라 기대한다.

옥살레이트법으로 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 보다 조립화(coarsening)가 가능한 장점으로 다층 세라믹 커패시터(multilayer ceramic capacitor)에서 요구되는 유전층의 두께인 0.6 μm 공정에 응용 가능하다. 일반적으로 다층 세라믹 커패시터 한층에 인가되는 전압을 만족하는 유전특성과 신뢰성을 충족하기 위해서는 유전체층당 4-5개 이

상의 입자가 필요하다.<sup>35)</sup> 추가로 조립화와 함께 치밀화(densification)가 용이하기 때문에 치밀화가 필요한 응용에 활용될 수 있고,<sup>36)</sup> ACS 법으로 합성된 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자는 우수한 분산특성으로 인해 첨가제나 촉매(catalyst) 영역에서 응용이 가능할 것이다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 침전법의 일종인 옥살레이트법과 sol-gel 법의 일종인 ACS법을 이용하여 BaTiO<sub>3</sub> 나노입자를 합성하였다. 캡핑 에이전트로 PVP와 TBAH를 사용하여 각각이 미치는 나노입자의 캡핑 반응기구와 입자크기 조절에 대한 영향을 확인 하였다. PVP, TBAH가 갖는 각각의 극성기가 나노입자 형성중에 coulombic결합을 형성하고 이에 나노입자 크기 조절이 이루어진다. 또한 전체 용액속에서 차지하는 캡핑 에이전트의 부피에 의해 입체장애효과의 영향이 결정 되고 상대적 캡핑 에이전트의 부피가 클수록 나노입자의 크기가 줄어들게 된다. 나노입자 합성시 열처리 온도와 시간에 따라 나노입자의 크기와 분포가 조절된다. 열처리 온도가 높을 수록 열에 의한 응집이 일어나 결국 큰 크기의 나노입자가 얻어진다. 또한 나노입자 열처리 시간에 줄어들어 따라 입자의 조립화가 줄어들어 입도분포가 좁아지는 결과를 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(10041220)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- O. Carny, D. E. Shalev and E. Gazit, "Fabrication of Coaxial Metal Nanocables Using a Self-Assembled Peptide Nanotube Scaffold", *Nano Lett.*, 6(8), 1594 (2006).
- X. Wang and Y. Li, "Rare-Earth-Compound Nanowires, Nanotubes and Fullerene-Like Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Properties", *Chem. Eur. J.*, 9(22), 5627 (2003).
- Q. Lu, F. Gao and D. Zhao, "One-Step Synthesis and Assembly of Copper Sulfide Nanoparticles to Nanowires, Nanotubes and Nanovesicles by a Simple Organic Amine-Assisted Hydrothermal Process", *Nano Lett.*, 2(7), 725 (2002).
- J. Hu, T. W. Odom and C. M. Lieber, "Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes", *Accounts Chem. Res.* 32(5), 435 (1999).
- X. Battle and A. Labarta, "Finite-Size Effects in Fine Particles: Magnetic and Transport Properties", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35(6), R15 (2002).
- K. Bussmann, G. A. Prinz, S. F. Cheng and D. Wang, "Switching of Vertical Giant Magnetoresistance Devices by Current through the Device", *Appl. Phys. Lett.*, 75, 2476 (1999).
- S. Tsunekawa, S. Ito, T. Mori, K. Ishikawa, Z. Q. Li and Y.

- Kawazoe, "Critical Size and Anomalous Lattice Expansion in Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Particles", *Phys. Rev. B*, 67, 019901 (2003).
8. L. V. Lutsev, A. I. Stognij and N. N. Novitskii, "Giant Magnetoresistance in Semiconductor/Granular Film Heterostructures with Cobalt Nanoparticles", *Phys. Rev. B*, 80, 184423 (2009).
  9. H. T. Vo and F. G. Shi, "Towards Model-Based Engineering of Optoelectronic Packaging Materials: Dielectric Constant Modeling", *Microelectron. J.*, 33, 409 (2002).
  10. E. K. Lee, K. T. Eun, Y. S. Ahn, Y. T. Kim, M. W. Chon and S. H. Choa, "Alternative Sintering Technology of Printed Nanoparticles for Roll-to-Roll Process", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 21(4), 15 (2014).
  11. S. C. Gong, H. S. Lim, I. S. Shin, H. H. Park, H. T. Jeon, Y. C. Chang and H. J. Chang, "A Study of Soluble Pentacene Thin Film for Organic Thin Film Transistor", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(3), 1 (2007).
  12. D. K. Hwang, K. Lee, J. H. Kim, S. Im and C. S. Kim, "Low-Voltage High-Mobility Pentacene Thin-Film Transistors with Polymer/High-k Oxide Double Gate Dielectrics", *Appl. Phys. Lett.*, 88(24), 243513 (2006).
  13. H. Y. Lee, P. S. Chen, T. Y. Wu, Y. S. Chen, C. C. Wang, P. J. Tzeng, C. H. Lin, F. Chen, C. H. Lien and M. J. Tsai, "Low Power and High Speed Bipolar Switching with A Thin Reactive Ti Buffer Layer in Robust HfO<sub>2</sub> Based RRAM", *IEDM 2008*, 297, IEEE international (2008).
  14. D. E. Kwon, M. H. Azarian and M. Pecht, "Failure Prediction of Multilayer Ceramic Capacitors (MLCCs) under Temperature-Humidity-Bias Testing Conditions Using Non-Linear Modeling", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(3), 7 (2013).
  15. A. Feteira, D. C. Sinclair, I. M. Reaney, Y. Somiya and M. T. Lanagan, "BaTiO<sub>3</sub>-Based Ceramics for Tunable Microwave Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, 87(6), 1082 (2004).
  16. J. A. Davies and A. Dutremez, "Electroceramics from Source Materials via Molecular Intermediates: BaTiO<sub>3</sub> from TiO<sub>2</sub> [Ti(catecholate)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 1429 (1990).
  17. S. Bhattacharjee, M. K. Paria and S. H. Maiti, "Occurrence of Excess Titania in Strontium Titanate Prepared by the Oxalate Precipitation Route", *Ceram. Int.*, 18, 295 (1992).
  18. T. Yoko, K. Kamiya and K. Tanaka, "Preparation of Multiple Oxide BaTiO<sub>3</sub> Fibers by Sol-Gel Method", *J. Mater. Sci.*, 25, 3922 (1990).
  19. H. B. Shrama and A. Mansingh, "Sol-Gel Processed Barium Titanate Ceramics and Thin Films", *J. Mater. Sci.*, 33, 4455 (1998).
  20. D. Hennings and S. Schreinemacher, "Characterization of Hydrothermal Barium Titanate", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 9, 41 (1992).
  21. E. Ciftci, M. N. Rahanman and M. Shumsky, "Hydrothermal Precipitation and Characterization of Nanocrystalline BaTiO<sub>3</sub> Particles", *J. Mater. Sci.*, 36, 4975 (2001).
  22. I. J. Clark, T. Takeuchi, N. Ohtori and D. C. Sinclair, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of BaTiO<sub>3</sub> Fine Powders: Precursors, Polymorphism and Properties", *J. Mater. Chem.*, 9, 83 (1999).
  23. D. H. Mun and J. S. Ha, "The Effect of Precursor Concentration on ZnO Nanorod Grown by Low-Temperature Aqueous Solution Method", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(1), 33 (2013).
  24. T. S. Her, E. Matijevec and M. C. Chon, "Controlled Double-Jet Precipitation of Uniform Colloidal Crystalline Sr- and Zr-doped Barium Titanates", *J. Mater. Res.*, 11, 1321 (1996).
  25. P. Gherardi and E. matijevec, "Homogeneous Precipitation of Spherical Colloidal Barium Titanate Particles", *Colloids Surf.*, 32, 257 (1988).
  26. M. K. Corbierre, N. S. Cameron, M. Sutton, K. Laaziri and R. B. Lennox, "Gold Nanoparticle/Polymer Nanocomposites: Dispersion of Nanoparticles as a Function of Capping Agent Molecular Weight and Grafting Density", *Langmuir*, 21(13), 6063 (2005).
  27. B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Gil, H. T. Chen and V. S. Y. Lin, "Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol-Gel Process and Applications in Controlled Release", *Acc. Chem. Res.*, 40(9), 846 (2007).
  28. C. Huang, H. Bai, Y. Huang, S. Liu, S. Yen and Y. Tseng, "Synthesis of Neutral/Hydrosol and Its Application as Antireflective Self-Cleaning Thin Film", *Int. J. Photoenergy*, 2012, 620764 (2012).
  29. T. Tanaka, Y. Ebina, K. Takada, K. Kurashima and T. Sasaki, "Oversized Titania Nanosheet Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals", *Chem. Mater.*, 15(18), 3564 (2003).
  30. U. K. H. Bangi, W. Han, B. Yoo and H. H. Park, "Effects of Successive Additions of Two Capping Ligands on the Structural Properties of PbO Nanoparticles", *J. Nanopart. Res.*, 15(11), 2070 (2013).
  31. S. J. Chang, W. S. Liao, C. J. Ciou, J. T. Lee and C. C. Li, "An Efficient Approach to Derive Hydroxyl Groups on the Surface of Barium Titanate Nanoparticles to Improve Its Chemical Modification Ability", *J. Colloid Interface Sci.*, 329(2), 300 (2009).
  32. H. Xu, L. Gao and J. Guo, "Preparation and Characterizations of Tetragonal Barium Titanate Powders by Hydrothermal Method", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(7), 1163 (2002).
  33. D. Tao and F. Wei, "New Procedure towards Size-Homogeneous and Well-Dispersed Nickel Oxide Nanoparticles of 30 nm", *Mater. Lett.*, 58(25), 3226 (2004).
  34. B. L. Newalkar, S. Komarneni and H. Katsuki, "Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of Barium Titanate Powders", *Mater. Res. Bul.*, 36(13), 2347 (2001).
  35. K. Nogi, M. Naito and T. Yokoyama, *Nanoparticle Technology Handbook*, 2nd Ed., pp.84-87, Elsevier (2012).
  36. J. L. Shi, "Relation between Coarsening and Densification in Solid-State Sintering of Ceramics: Experimental Test on Superfine Zirconia Powder Compacts", *J. Mater. Res.*, 14(4), 1389 (1999).