

이송식 아크 플라즈마를 이용한 MLCC용 니켈 나노분말의 합성

정다운 · 오성민* · 박동화†

인하대학교 화학공학과 플라즈마공정연구실

402-751 인천시 남구 용현동 253

*대주전자재료(주) 나노재료사업부

429-848 경기 시흥시 정왕동 1236-10 시화공단 1라 110

(2008년 4월 4일 접수, 2008년 5월 7일 채택)

Preparation of Nickel Nanopowder using the Transferred Arc Plasma for MLCCs

Da-Woon Jung, Seung-Min Oh* and Dong-Wha Park†

Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*Nano Metals Division, Daejoo Electronic Materials Co., Ltd, 1236-10, Jeongwang-dong, Siheung-si, Kyunggi-do 429-848, Korea

(Received 4 April 2008; accepted 7 May 2008)

요 약

이송식 아크 열플라즈마를 이용하여 벌크상태의 니켈을 증발시킨 후 급속한 냉각과정을 거쳐 니켈 나노입자를 합성하였다. 플라즈마에 의해 질소가 용이하게 해리되어 용융된 니켈속으로 용해되고 과포화된 질소원자는 질소 분자로 가스화반응을 하여 반응열을 발산하는데 그 반응열에 의해 다량의 니켈증기가 생성된다. 생성된 니켈증기는 희석가스와 냉각가스를 이용하여 나노 입자 크기의 니켈분말로 제조된다. 희석가스 유량이 증가할수록 입자크기는 감소하였으며 그 분포경향이 작은 크기에서 좁게 나타났다. 평균입자크기는 희석가스 유량이 250 l/min에서 202 nm로 분석되었으며 모든 입자는 250 nm 이하 크기에서 존재함을 확인하였다.

Abstract – Nano-sized nickel powders were prepared by evaporating the bulk nickel material using transferred arc thermal plasma. Nitrogen gases are easily dissociated to atomic nitrogen in thermal plasma and they are quickly dissolved in molten nickel. Super-saturated atomic nitrogen in molten nickel is recombined to nitrogen gas because of the relatively low temperature of nickel surface. Generally, the recombine reaction of atomic nitrogen is exothermic, so bulk nickel is quickly evaporated to nickel vapor due to the thermal energy of recombine reaction. The particle size of nickel powder was controlled by N_2 used as the diluting gas. It was observed that as the diluting gas flow rate was increased, the particle size was decreased and the particle size distribution was narrowed. The average particle size at 250 l/min of the diluting gas was 202 nm analyzed by means of the particle size analyzer (PSA).

Key words: Transferred Arc Plasma, Nickel Nanopowder, Physical Vapor Deposition

1. 서 론

니켈(Ni)분말은 우수한 전기 전도성(1.45×10^7 mhos/m), 고융점(1455°C), 저가 등의 장점 등을 바탕으로 적층 세라믹 콘덴서(MLCC)의 내부전극, 도전성 페인트, 충전용 배터리, 전자파 차폐재 등의 전자 재료 소재에 널리 응용되고 있다[1, 2]. 특히 니켈 초미립 분말의 주요 응용분야는 고적층 세라믹 콘덴서의 내부전극 재료이다. 적층 세라믹 콘덴서의 세계수요 시장은 꾸준히 증가하고 있으며 여기에 소요되는 금속분말과 유전체 분말의 물리 화학적 특성이 MLCC의 최종 품질 및 성능을 결정하는 핵심소재로 평가되고 있다

[3]. 따라서 전자 제품의 소형화 및 고용량화 추세에 따라 고적층 세라믹 콘덴서의 내부전극용으로 소요되는 니켈분말의 크기는 계속 작아지고 있으며 고순도, 초미세크기, 단분산성 및 경제성이 요구된다[4, 5].

금속 나노 분말의 제조 방법에는 고상, 액상, 기상법으로 구분된다. 고상법은 원료분말을 기계적으로 분쇄하여 작게 만드는 기술로써 기계적 또는 화학반응을 결합시킨 기계적 밀링법이 있다[6]. 고상법을 이용한 나노분말의 제조는 실제로 매우 드문 공정이며 대부분의 큰 입자 내에 일부 미립형태를 지니고 있다. 액상법은 액상 중에서 여러 형태의 화학반응을 통하여 입자를 생성하는 방법으로써 용액 환원법[7], 수열 합성법[8], 화학 침전법[9], 폴리올법[10] 등이 있다. 현재 금속분말을 제조하는 방법은 대부분 액상법이지만 액상법으로부터 제조된 입자는 수분 및 유기물 등을 제거하기 위한 여

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dwpark@inha.ac.kr

‡이 논문은 인하대학교 정성택 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

과 및 건조공정이 필수적이며 또한 완벽하게 제어하는 것에 한계가 있고, 유기물 등은 최종 생산물의 물성에 영향을 주게 된다[11]. 기상법은 다양한 원료물질에 열에너지를 가해서 증발, 냉각하여 분말 형태를 제조하는 방법으로써 분무열분해법[12], 화학기상 증착법(CVD), 물리기상 증착법(PVD)[13] 등이 있다. 특히, 열플라즈마를 이용한 PVD는 원료만을 증발, 급속 냉각하여 분말을 제조하므로 순수하고 고품질의 나노분말을 합성할 수 있다.

본 연구에서는 질소가스를 플라즈마가스로 사용한 이송식 아크 플라즈마공정을 나노크기의 니켈 분말 합성을 위해 도입하였다. 열 플라즈마 공정에서는 급냉을 동반하는 기상의 과포화도의 상승을 이용해 나노 분말을 합성하는데 높은 과포화도를 갖는 기상중에서 다수의 결정핵이 생성되고, 급냉에 의해 입자 성장이 억제될 수 있기 때문에 100 nm 이하의 입자경을 갖는 나노 입자가 쉽게 얻어진다[13, 14]. 이러한 공정을 이용해 공급된 금속고체의 완전 증발·응축에 의한 저융점 및 고용점을 가지는 다양한 종류의 금속 나노 입자의 제조가 가능하게 된다[15].

이번 연구에서는 벌크 형태의 니켈 덩어리가 질소 가스의 플라즈마에 의해 증발되는 반응기구와 나노 니켈 입자가 산화막을 형성하는 과정을 고찰하였다. 또한 입자 크기와 입경분포를 조절하기 위해서 희석가스의 유량조절에 대한 영향을 살펴보았다. 이로부터 열 플라즈마를 이용한 200 nm급 니켈 나노분말 합성의 조건을 찾아내었다.

2. 실험

2-1. 실험장치

본 실험에서 사용한 이송식 질소 아크 플라즈마의 장치개략도는 Fig. 1과 같으며 플라즈마 토치부, 플라즈마 용해로 및 도가니, 니켈 주입기, 냉각관 및 포집기로 구성되어 있다. 토치부는 텅스텐으로 제작된 음극봉과 음극봉을 보호해주는 세라믹으로 구성되어 있고 양극의 거리 조절을 위해 높이 조절기를 장착하였다. 반응기는 내부에는 카본으로, 외부에는 수냉되는 스테인레스 이중관으로 제작하였다.

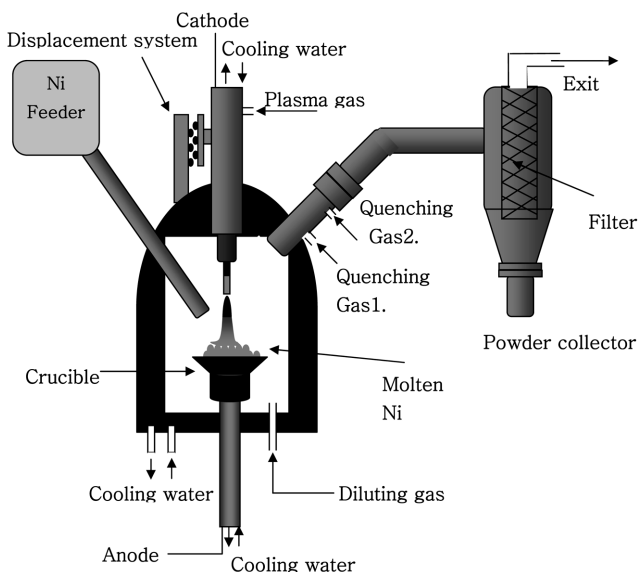


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

Table 1. Experimental conditions

Power	Current (A)	300
	Voltage (V)	70
Gas flow Rate (N ₂)	Plasma gas (l/min)	15
	Reactor diluting gas (l/min)	0~250
	Torch diluting gas (l/min)	20
	Window diluting gas (l/min)	20
	Quenching gas 1 (l/min)	60
	Quenching gas 2 (l/min)	60
Pressure	Total pressure (atm)	0.9

2-2. 실험조건

실험 조건은 Table 1과 같다. 도가니 밑에 수냉되는 구리에 양극을 걸어주어 실제로는 도가니 위에 올려진 니켈이 양극으로 작용되었으며 음극(텅스텐)과 양극(니켈)사이에서 질소가스를 주입하여 플라즈마를 형성하였다. 니켈은 주입기를 통해 도가니에 주기적으로 주입함으로써 도가니에서 용융되는 니켈의 양을 일정하게 조절하였다. 플라즈마 방전 후 플라즈마 용해로 내에는 용융된 니켈로부터 증기가 형성되고 여기에 희석가스를 주입하여 입자의 크기 및 형태를 조절하였다. 증발된 형태의 니켈은 냉각관에서 냉각된 후 포집기에서 포집하였다.

제조된 분말은 XRD(X-ray diffractometer, DMAX2500/Rigaku), SEM(scanning electron microscopy, S-4300/HITACHI), FE-TEM (field emission-transmission electron microscopy, JEM2100F/JEOL), PSA(light scattering particle size analyzer, ELS-Z/OTSUKA), TGA (thermogravimetric analyzer, TGA-SDTA 851/Mettler toledo)를 통해 그 크기, 형태 및 순도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응기구

Fig. 2는 상온에서 6000 K까지 질소분위기에서 니켈의 화학조성 평형계산 결과이다. 평형조성은 Factsage[16]를 사용하여 계산하였다. 계산결과 약 4500 K 이상에서는 니켈의 증기, 질소원자, 질소분자가 혼합된 상태를 알 수 있다. 질소분자는 직류 이송식 아크플

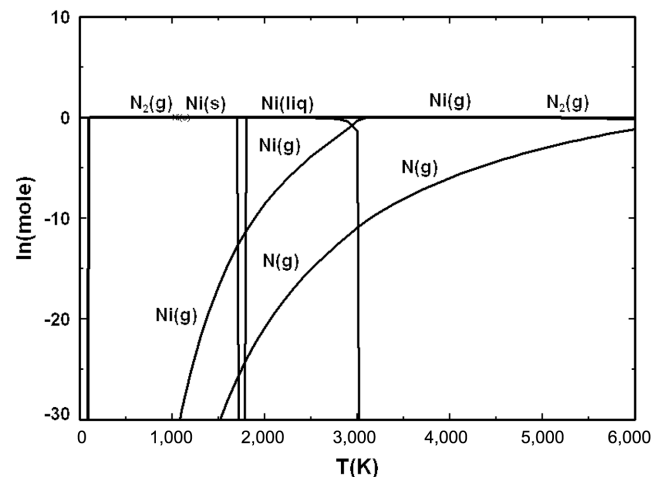
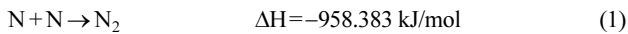


Fig. 2. Thermodynamic equilibrium composition of Ni and N₂ mixture.

라즈마 내에서 용이하게 질소 원자로 해리되어 용융된 니켈에 급속히 용해된다. 용융된 니켈의 내부온도는 해리되어 용해된 질소원자를 원자상태로 유지할 수 있을 만큼 높지 않기 때문에 과포화된 질소 원자가 다시 질소 분자로 재결합이 일어나게 된다. 재결합된 질소분자는 용융된 니켈로부터 방출되며 이때 발생하는 반응열로 인해 금속 니켈이 강제적으로 증발하게 된다[17]. 플라즈마 가스로 알곤을 사용한 실험에서는 니켈이 증발이 일어나지 않았는데 이는 알곤가스가 질소분자와 같이 높은 반응열을 동반한 재결합 반응이 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 질소, 수소와 같은 반응성 플라즈마는 알곤, 헬륨과 같은 단원자 분자 가스에 비해서 반응성이 풍부하여 금속의 증발량을 향상시키는 것이 용이하여 금속 또는 합금 초미립 분말의 제조에 일반적으로 이용되고 있다[3]. 열역학 물성치표[18, 19]를 이용하여 계산한 질소원자 가스화 반응의 반응열은 니켈의 녹는점에서 다음과 같다.



플라즈마 용해로 내부에서 증발된 니켈 증기는 급격히 냉각되면서 Fig. 2에 보여준 것처럼 3000 K 이하에서 응축되며 미립 분말 형태로 제조된다.

3-2. 희석가스 유량 변화에 따른 분말 크기 및 형태

Fig. 3은 희석가스의 주입량에 따른 니켈의 증발율을 나타낸 것이다. 희석가스 유량이 증가할수록 니켈의 증발율이 감소하는 것을 볼 수 있었으며 이것은 희석가스의 주입에 의해 니켈 용탕의 온도가 감소되기 때문으로 고찰되었다.

Fig. 4는 희석가스의 유량 변화에 따른 평균 입경을 입도분석기를 통하여 분석한 결과이다. 희석가스의 유량이 커질수록 평균 입경은 감소하였으며 이것은 가스유량이 증가할수록 기상의 니켈농도가 감소하기 때문으로 여겨진다. 희석가스를 100 l/min 이상으로 주입하는 것에 대해 평균입경 250 nm 이하의 초미립 분말이 얻어졌다. 일반적으로 기상 반응 공정에서 입자사이의 감소는 전체압력의 감소와 반응기 내에 부유하는 기체상태의 입자농도의 감소로 이루어질 수 있다. 이에 대한 해석은 입자의 평균자유행로에 의해 설명될 수 있으며 이는 다음과 같은 관계를 가지고 있다[20, 21].

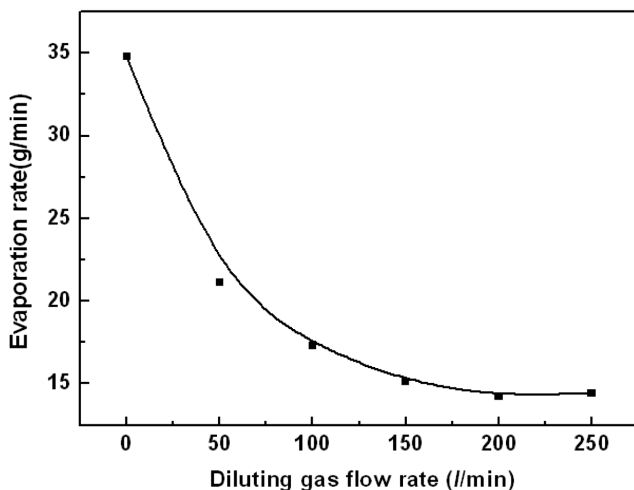


Fig. 3. Evaporation rate of nickel bulk as a function of diluting gas.

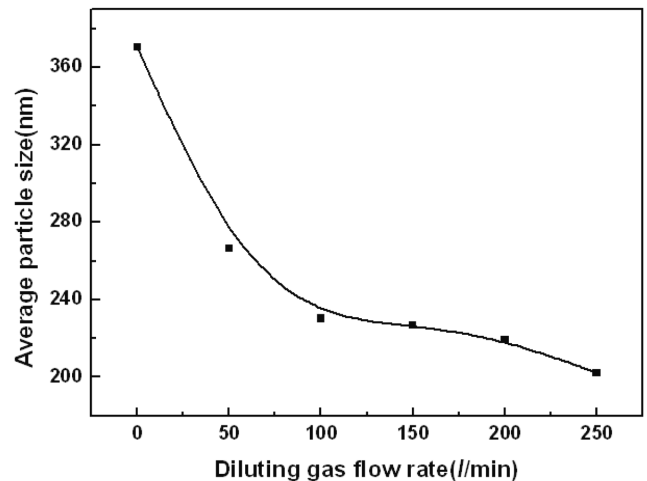


Fig. 4. Average particle size of nickel powder synthesized in different diluting gas flow rate.

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} \quad (2)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi(2d)^2 n} \quad (3)$$

이때 λ , k , T , d , p , n 은 각각 입자의 평균자유행로, 스테판-볼츠만 상수, 절대온도, 기체상태입자의 직경, 전체압력, 기체상태입자의 농도를 말한다. 실험조건에서 압력이 일정하므로 (2)식에 대한 압력의 효과는 일정하다고 할 수 있다. 하지만 압력이 일정한 공정에서 희석가스유량의 증가는 반응기내에 부유하는 기체상의 니켈농도를 감소시킨다. 이는 (3)식에서 볼 수 있듯이 농도가 감소할수록 입자의 평균자유행로는 증가하므로 희석가스유량의 증가는 입자의 평균자유행로의 증가로 해석할 수 있다. 즉, 희석가스의 증가가 기체상의 니켈 증기의 농도를 낮춰주는 역할을 하고 이는 증발된 기체상의 니켈입자간 충돌 확률을 감소시켜 니켈 핵성장을 저해하는 요소로 작용하여 니켈의 입자크기를 줄이는 효과로 나타났다고 사료된다.

Fig. 5는 희석가스 유량변화에 따라 제조된 니켈분말을 SEM으로 관찰한 결과이다. 희석가스 유량이 작은 경우, 일부 입자들이 비이상적으로 성장된 것을 확인하였고, 희석가스 유량이 증가할수록 입자의 크기는 균일하게 나타났다. 희석가스 유량이 150 l/min 이상에서는 입경분포가 균일한 나노분말이 얻어졌다. Fig. 6는 희석가스 유량이 250 l/min에서 합성된 분말에 대한 입도분석결과로 대부분의 입자가 220 nm 이하로 분석되었다. Fig. 7은 각각의 희석가스 유량변화에 따른 입경분포를 나타낸 것이다. 희석가스 유량이 증가할수록 입자크기가 더 작은 크기에서 좁게 분포하고 있음을 알 수 있다.

3-3. 분말 특성

Fig. 8은 플라즈마 용해로 내의 상부 벽에서 긁어 포집한 분말과 필터에서 포집한 분말의 XRD분석 결과이다. 용해로 내의 상부 벽에서 긁어 포집한 분말은 단일상의 니켈 피크만이 존재하였지만 포집기의 필터에서 포집한 분말은 산화물 피크가 공존하는 것으로 분석되었다. 이것은 Fig. 9의 HR-TEM (High Resolution-Transmission

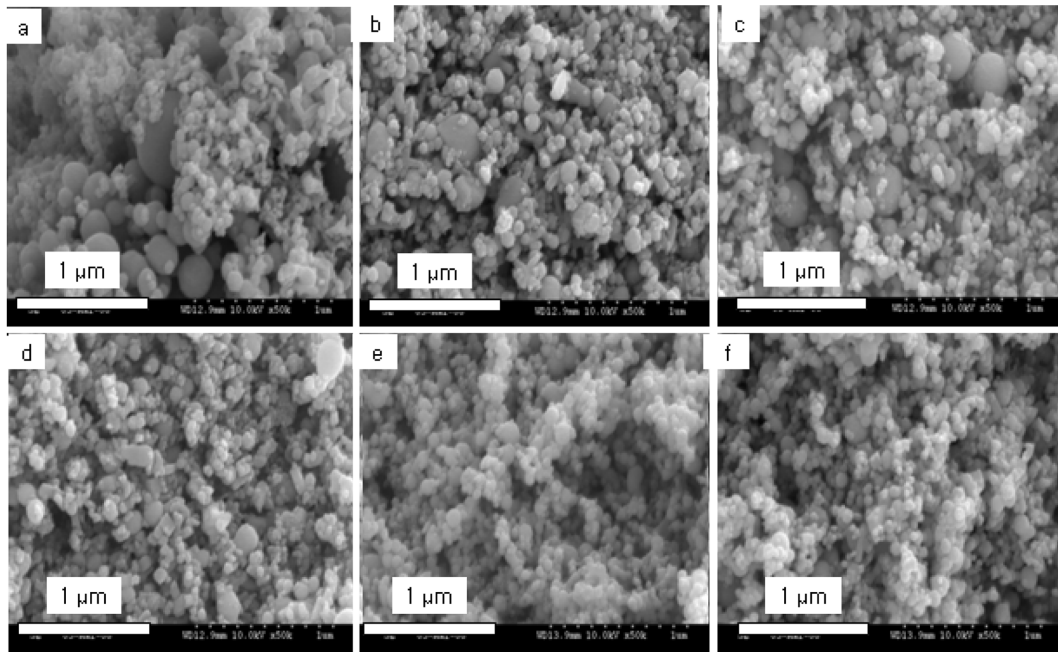


Fig. 5. SEM image of powders in different diluting gas flow rate; a) 0 l/min, b) 50 l/min, c) 100 l/min, d) 150 l/min, e) 200 l/min, f) 250 l/min.

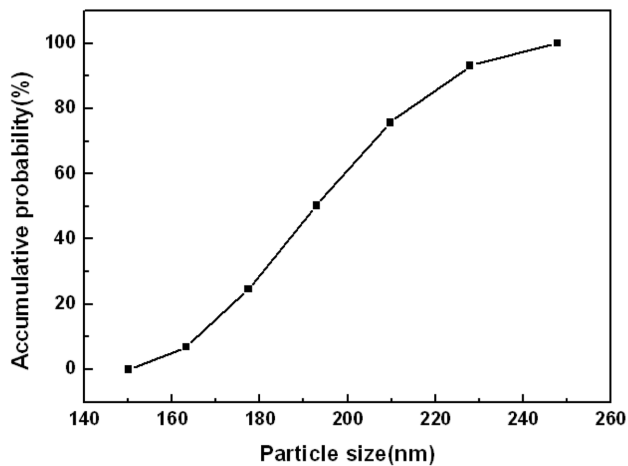


Fig. 6. Accumulative probability of Ni powder at diluting gas of 250 l/min.

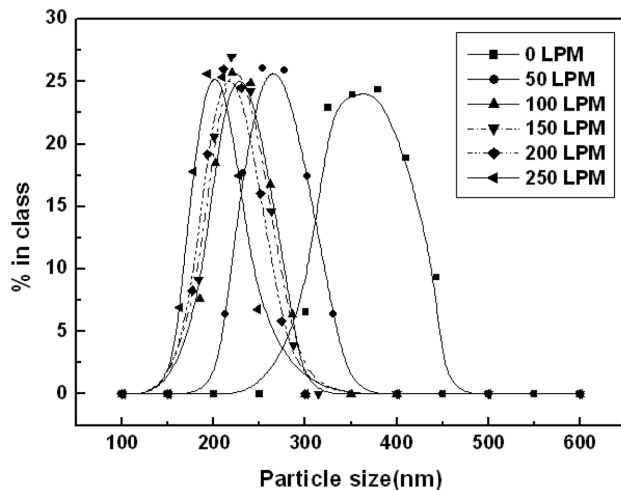


Fig. 7. Particle size distributions of Nickel powder synthesized in different diluting gas flow rate.

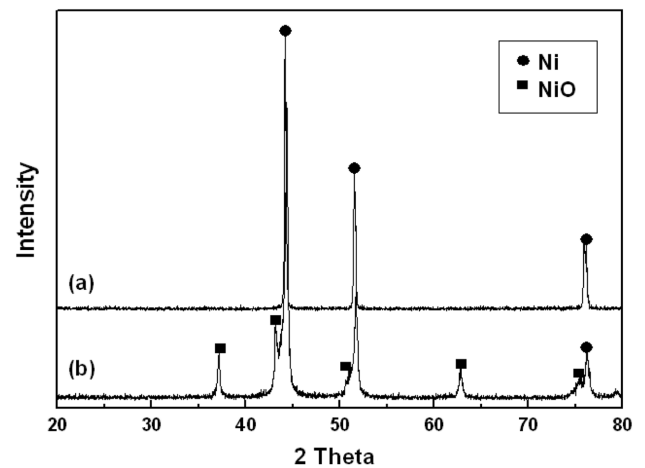


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of powders produced by transferred arc plasma, diluting gas flow rate; 250 l/min. (a) Reactor wall and (b) Filter.

Electron Spectroscopy) 분석결과에서 보여진 것처럼 니켈표면에 산화니켈 층이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. XRD 및 TEM 분석결과 산화물은 플라즈마 용해로에서 니켈이 증발한 직후 산소와의 산화반응이 일어난 것이 아닌 니켈이 증발 후에 냉각관, 필터 및 포집관으로 이동하는 과정 중 냉각가스에 혼입된 산소와 반응하여 니켈의 표면에 산화반응이 일어났음을 알 수 있다.

Fig. 10은 제조된 니켈의 TGA(Thermogravimetric Analysis)와 DTA(Differential Thermal Analysis) 분석 결과이다. 산화개시온도는 약 300 °C임을 확인할 수 있었다. 산화개시온도는 입자가 산소에 접촉하는 표면적이 넓을수록, 즉, 입자크기가 작을수록 더 낮은 온도에서 일어난다. 300 °C인 비교적 낮은 온도에서 산화반응이 시작되었으므로 플라즈마 기상법으로 제조한 니켈 분말의 크기가 작음을 재차 확인할 수 있었다.

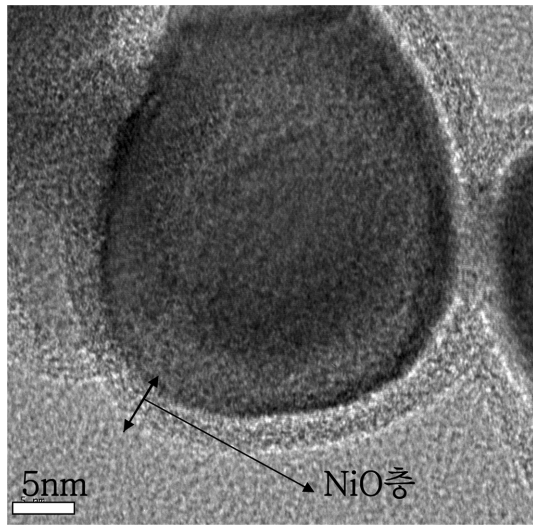


Fig. 9. High Resolution Transmission Electron Microscope image of prepared nickel powder.

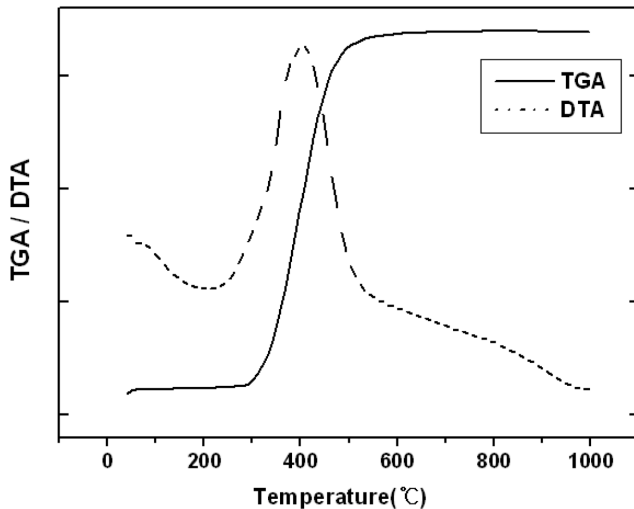


Fig. 10. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Thermal Analysis (DTA) of prepared nickel powder; diluting gas 250 l/min.

4. 결 론

본 실험에서는 질소플라즈마에 의해 벌크상태의 니켈이 증발되어 반응하는 과정을 살펴보았으며, 증발된 니켈 기상입자들의 충돌·성장 억제하기 위해 희석가스를 투입하였고 그 유량을 조절하여 합성된 분말의 크기, 형태 및 특성을 고찰하였다. 플라즈마에 의해 질소가 용이하게 해리되어 용융된 니켈속으로 용해되고 과포화된 질소원자는 질소 분자로 가스화반응을 하는 과정에서 반응열을 발산하여 그 반응열에 의해 다량의 니켈증기가 생성된다. 희석가스는 플라즈마 증발관내의 니켈농도를 감소시키는 효과를 일으키고 이는 증발된 기체상 니켈의 평균자유행로를 증가시켜 제조된 니켈분말의 입자크기를 감소시켰다. 입도분석결과 희석가스의 유량이 증가함에 따라 생성된 니켈분말의 평균입자크기가 감소하였으며 희석가스 유량이 250 l/min일 때 모든 입자의 크기는 220 nm 이하 크기에서 존 재함을 확인하였다. 따라서 열플라즈마를 이용한 초미립자 제조 공

정에 희석가스의 도입은 니켈분말의 크기를 제어하는데 효과적임을 고찰하였다.

감 사

본 연구는 지식경제부 지정 인하대학교 열플라즈마환경기술연구센터 2008년도 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Davis, S. C. and Klabunde, K. J., "Unsupported Small Metal Particles: Preparation, Reactivity, and Characterization," *Chem. Rev.*, **82**, 153-208(1982).
2. Tseng, W. J. and Lin, S.Y., "Effect of Polymeric Surfactant on Flow Behaviors of Nickel-ethanol-isopropanol Suspensions," *Mater. Sci. Eng.*, **A362**, 160-166(2003).
3. Oh, S. M. and Park, D. W., "Thermal Plasma Processing for Producing Ultra-fine Powders," *J. Koran Ind. Eng. Chem.*, **16**(3), 305-311(2003).
4. Degen, A. and Macek, J., "Preparation of Submicrometer Nickel Powders by The Reduction from Nonaqueous Media," *Nanostru. Mater.*, **12**, 225-228(1999).
5. Pollet, M., Marinel, S. and Desgardin, G., "CaZrO₃, a Ni-co-sinterable Dielectric Material for Base Metal-multilayer Ceramic Capacitor Applications," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24**, 119-127(2004).
6. Matteazzi, P., Basset, D., Miani, E. and Le Cair, G., "Mechano-synthesis of Nanophase Materials," *Nanostru. Mater.*, **2**, 217-229(1993).
7. Lewis, L. N., and Lewis, N., "Platinum-Catalyzed Hydrosilylation-Colloid Formation as the Essential Step," *J. Am. Chem. Soc.*, **108**(23), 7228-7231(1986).
8. Hwa, W. J., Lee, S. D., Lee, Y. B., Park, H. C., Kim, K. H. and Park, S. S., "Preparation of Nickel Powders Using Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis," *J. Koran Ind. Eng. Chem.*, **15**(7), 715-719(2004).
9. Terwilliger, C. D. and Chiang, Y.-M., "The effect of Calcium Segregation on Grain Growth in Nanocrystalline TiO₂," *Nanostru. Mater.*, **4**(6), 651-661(1994).
10. Ying, Z., Shengming, J., Guanzhou, Q. and Min, Y., "Preparation of Ultrafine Nickel Powder by Polyol Method and Its Oxidation Product," *Mater. Sci. Eng.*, **B122**, 222-225(2005).
11. Lee, J. E., Oh, S. M. and Park, D. W., "Synthesis of Nano-sized Al Doped TiO₂ Powders Using Thermal Plasma," *Thin Solid Films*, **457**, 230-234(2004).
12. Stopic, S., Nedeljković, J., Rakočević, Z. and Uskokovic, D., "Influence of Additives on the Properties of Spherical Nickel Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *J. Mater. Res.*, **14**(7), 3059-3065(1999).
13. Lee, S. H., Oh, S. M. and Park, D. W., "Preparation of Silver Nanopowder by Thermal Plasma," *Mater. Sci. Eng.*, **C27**, 1286-1290(2006).
14. Oh, S. M. and Park, D. W., *Thermal Plasma Processing With Applications*, Inha Univ. Publications, Korea(2004).
15. Um, M. H., Lee, C. T. and Kumazawa, H., "Thermal Treatment of Titanate Derivatives Synthesis by Host-guest Reaction," *J. Mater. Sci. Let.*, **16**, 344-346(1997).

16. FactSage, software program, version 5.3.1, GTT-Technologies, Germany.
17. Oh, S. M. and Park, D. W., "Preparation of AlN Fine Powder by Thermal Plasma Processing," *Thin Solid Films*, **316**, 189-194 (1998).
18. Holman, J. P., *Thermodynamics*, Tower Press(1980).
19. Silbey, R. J. and Albrty, R. A., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York, NY(2001).
20. Horikoshi, G., *Fundamentals of Vacuum Technology*, University of Tokyo Press, Tokyo, 11-14(1994).
21. KiJima, K. and Suzuki, K., "Preparation and Characterization of BaTiO₃ by CVD Using ICP Technique," spring conference on ICPIG, July, Netherlands(2005).