

적층 세라믹 콘덴서의 내부전극용 니켈 분말의 소결 특성

이상근 · 최은영 · 이윤복 · 박성수* · 박희찬 · 김광호[†]

부산대학교 재료공학부
*부경대학교 고분자공학과

Sintering Characteristics of Nickel Powders for Internal Electrode of Multilayer Ceramic Capacitors

Sang Geun Lee, Eun Young Choi, Yoon Bok Lee, Suong Soo Park,* Hee Chan Park and Kwang Ho Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, Busan National University Busan 609-735, Korea

*Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Korea

(2003년 9월 9일 받음, 2003년 11월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Nickel powders were obtained by various preparation methods, and their sintering characteristics were investigated. Nickel powders made by wet chemical process (WCP) had a higher surface area and more narrow size distribution than that of chemical vapor deposition (CVD) method. Nickel-oxide powders by the WCP method were prepared at 200°C for 3 hr. The oxidation behaviour of nickel-oxide powder is similar with that of the CVD method. Nickel powders made by the WCP method showed a higher shrinkage in the range of 600°C-900°C than that of commercial powder made by the CVD method. The similar results were observed on the surface microstructure of sintered bodies by SEM measurements.

Key words Nickel powders, Nickel-oxide powders, Sintering characteristics, WCP method, CVD method

1. 서 론

최근 전자 산업은 하루가 다르게 발전하고 있으며 각 제품이 요구되는 다양한 특성을 만족시키기 위해 다양한 부품의 요구가 증가되고 있다. 이러한 경우 재료의 제한적인 성질은 원료 분말의 특성에 의하여 큰 영향을 받으므로 원료 분말의 성질을 파악하고 특성을 제어하는 것이 재료 전체의 성질과 특성을 조절하는데 매우 중요하다. 적층 세라믹스 콘덴서(MLCC)는 전자기기 및 통신 단말기 등에서 세라믹스 소재를 기반으로 하는 전자 제품의 기본이 되는 핵심부품이다. 최근, 전자 부품의 소형화 및 고용량화의 사회적 요청에 따라 적층 세라믹스 콘덴서는 유전체층(세라믹스)과 내부전극층(금속)의 박층화와 다층화가 요구되고 있다. 또한 적층 세라믹 콘덴서의 박층화 및 다층화에 따라 사용되는 내부 전극재료의 저비용화가 강력하게 요구되어 종래, 파라듐(Pd)에서 가격이 저렴한 니켈(Ni)로 전환하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³⁾

통상, 적층 세라믹 콘덴서 제조시 내부전극 페이스트는 내부전극층과 유전체층간의 접합 강도를 향상시킬 목적으로 티탄산바륨(BaTiO₃) 등의 초미분이 첨가제로서 사용되고 있다.^{4,5)} 또한 적층 세라믹 콘덴서는 세라믹스와

내부전극과의 동시 소성이 요구되기 때문에 가열에 따른 소성 수축율의 차이를 제어하기 위해서는 첨가제의 선택이 필요 불가결하다. Ueyama⁶⁻⁹⁾ 등은 내부전극용 페이스트 제조에 있어서 전극용 금속 분말의 응집입자 해립과 균일한 분산이 중요한 요인으로 보도한 바 있고 또한 첨가제의 양이 소결 특성에 미치는 영향이 크다고 보고하였다. 그러나 소성 수축율에 크게 영향을 미치는 다른 요인으로는 니켈 페이스에 첨가제로서 미분말의 분산성 뿐만 아니라 내부전극용 니켈 분말의 자체 특성이 크게 좌우될 것으로 생각된다. 특히 니켈분말의 제조 방법이 서로 다른 경우 분말이 갖는 입도 분포 및 입자의 표면 특성의 차이가 크게 영향을 미칠 것으로 생각된다.

본 연구에서는 습식환원법으로 제조된 니켈 합성분말과, 이것을 200°C에서 3시간 대기분위기 하에서 산화 처리한 니켈산화 분말, 그리고 기상반응법에 의하여 제조된 니켈 상용 분말을 각각 출발원료로 사용하여 분말의 특성을 비교 조사하였고 아울러 이들 분말에 대한 소결 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

적층 세라믹 콘덴서의 내부전극용 니켈 분말의 비교 특성을 조사하기 위하여 제조방법이 서로 다른 3종류의 니켈 분말 즉, 기상반응법에 의하여 제조된 니켈 상용 분

[†]E-Mail : kwokim@pusan.ac.kr

말(Cheical Vapor Deposition, 이하 CVD 상용분말), 습식환원법에 의한 니켈 합성 분말(Wet Chemical Process, 이하 WCP 합성분말)과 이것을 200°C에서 3시간 산화처리한 분말(이하 WCP 산화분말)을 사용하였다. 그 중에서도 WCP 합성분말은 구체적으로 유기용매로서 에탄올을 함유한 염화니켈 수용액으로 부터 가성소다와 반응하여 수산화니켈을 생성하고 이것을 히드라진으로 환원하여 제조한 것이다.¹⁰⁾ 또한 WCP 산화분말은 상기의 WCP 합성분말을 대기분위기하에서 200°C, 3시간 가열처리, 산화물을 얇게 피복하여 상온에서 취급 및 보관이 용이할 수 있도록 부동태 피막처리(passivation)한 것이다.

이러한 3종류의 니켈 분말에 대하여 비표면적은 BET 법에 의하여 구하였고, 탭밀도는 200회 탭핑한 후 측정하였다. 분말의 결정상은 X-선회절 분석기(XRD)를 사용하였고, 분말의 입자 크기 및 형태는 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 또한 니켈 분말에 대한 산화 거동은 열중량 분석기(TGA)를 사용하였으며, 입자 표면의 잔류 불순물의 존재 여부에 대해서는 X-선 광전자 분광기(XPS)로 분석하였다.

3종류의 니켈 분말의 소결특성을 조사하기 위하여 각각의 니켈 분말에 대하여 결합제로서 camphor를 3% 첨가한 후 200 kg/cm²의 압력으로 가압하여 성형체를 제조하였다. 이렇게 제조된 성형체에 대해서 열·기계적 특성분석기(TMA)를 사용하여 가열에 따른 소성 수축율을 조사하였고, 아울러 이들 시험편을 97% 알곤+3% 수소 분위기 하에서 600~1000°C에서 2시간 유지하여 환원 소성한 후 소성온도에 따른 미세 조직을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 니켈분말의 입경과 특성

Fig. 1과 2는 본 실험에 사용된 3종류의 니켈 분말에 대한 주사식 전자현미경 사진과 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. 이때 입도분석은 SEM 사진으로부터 100개의 입자를 선정하여 통계적으로 구하였다. CVD 상용분말은 평활한 입자 표면을 갖는 구형 분말이었다. 입도는 0.2~0.8 μm 범위이었고 평균 입경은 0.5 μm이었다. 한편 WCP

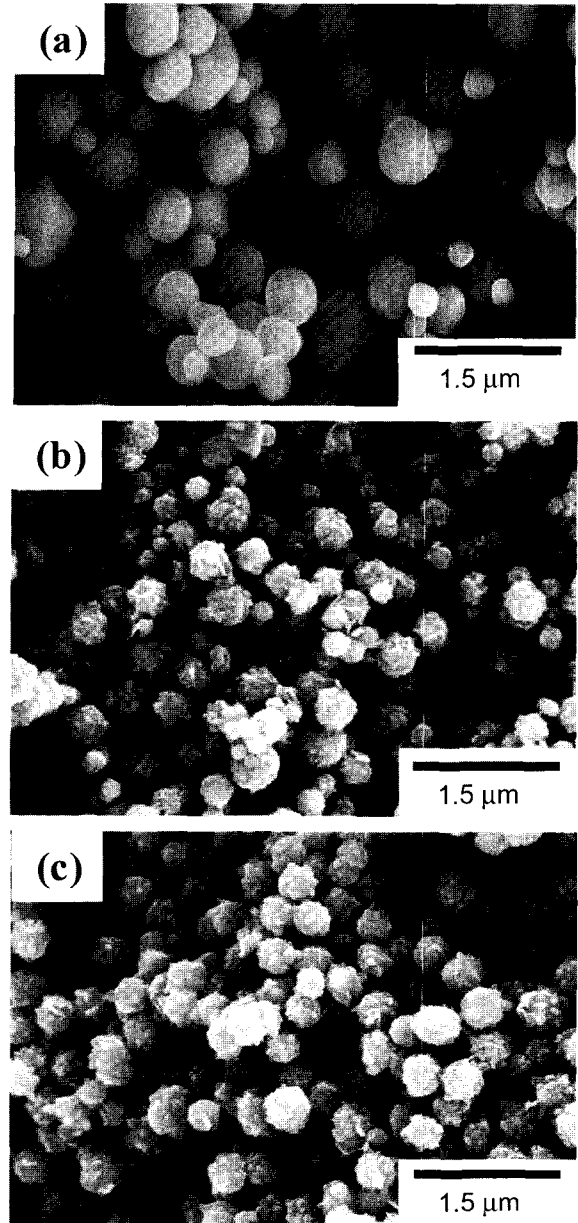


Fig. 1. SEM photographs of nickel powders prepared by various process. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

합성 분말과 WCP 산화분말은 다소 거친 입자표면을 갖는 구형 입자로서 평균 입경은 0.4 μm이었다. 그러나

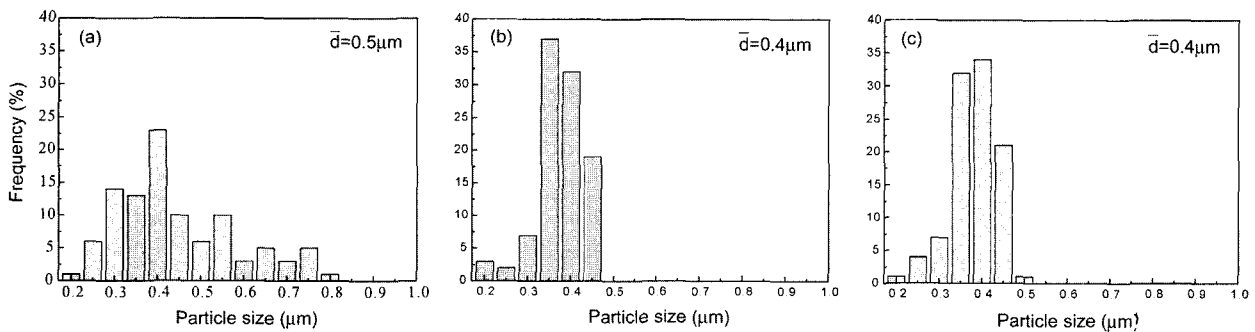


Fig. 2. Particle size distribution of nickel powders prepared by various process. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

Table 1. Characteristic of various nickel powders.

Sample	specific surface area(m ² /g)	average particle size(μm)	tap density (g/cm ³)
CVD	1.9	0.5	2.45
WCP	9.3	0.4	1.2
WCP200	8.9	0.4	1.6

CVD 상용 분말에 비하여 0.5 μm 이상의 조대한 입자의 분율을 함유하지 않는 좁은 입도분포를 나타내었다.

Table 1에 이들 3종류 니켈 분말에 대한 비표면적과 탭밀도를 나타내었다. 비표면적(SBET)은 CVD 상용 분말이 1.9 m²/g인 반면에 WCP 합성분말과 WCP 산화분말의 경우는 각각 9.3 m²/g과 8.9 m²/g 이었다. 이것은 평균입경으로 부터 분말이 치밀한 구형이라고 가정한 경우 (SEM)와 비교시 WCP 합성분말은 CVD 상용분말에 비하여 비표면적 값의 상대비가 아주 높았다. 이러한 비표면적의 증가는 WCP 합성 분말의 입자의 표면이 평활하지 않거나 혹은 분말에 다수의 미세 기공등을 함유한 2차 입자의 형성에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 3에 이들 3종류 니켈 분말에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. CVD 상용분말과 WCP 합성분말에서는 단일상을 갖는 니켈 분말로서 관찰된 반면에 WCP 산화분말에서는 니켈상 이외에 미량의 산화니켈(NiO)이 형성되었다. 이들 분말에 대한 결정자 크기를 Scherrere 식을 이용하여 구한 결과 CVD 상용 분말, WCP 합성 분말과 WCP 산화분말에서 결정자 크기는 각각 54.3, 44 와 46 nm이었다. 따라서 WCP 합성 분말을 200°C에서 3시간 가열처리하여 얻은 WCP 산화 분말은 산화로 인하여 부동태를 갖는 산화물 피막이 형성되어 산화물의 층으로 존재하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 이들 3종류의 니켈 분말에 대하여 열중량 (TGA) 분석한 결과이다. CVD 상용분말은 400°C 부근에서 산화가 시작되어 가열 온도가 증가함에 따라 산화율은 증가하여 610°C 부근에서 일정하였다. 이때 전체 중량의 증가는 약 23%이었다. 반면에 WCP 합성분말은

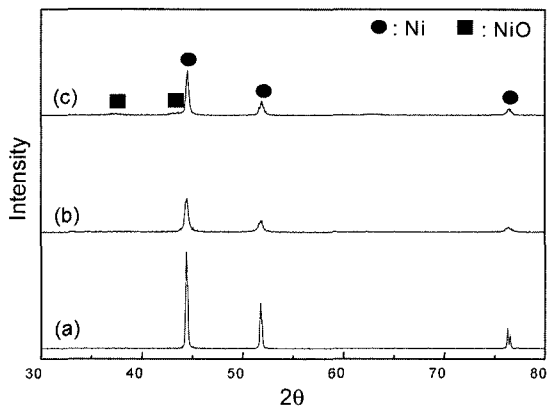


Fig. 3. XRD patterns of nickel powders. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

320°C 부근에 산화되어 520°C 부근에서 거의 일정하였으며, 전체 중량 증가는 약 23%이었다. 또한 WCP 산화 분말의 경우는 400°C 부근에서 산화되어 500°C 부근에 거의 일정하고 전체 중량의 증가는 20%이었다. 따라서 WCP산화 분말의 경우는 WCP 분말에 비하여 약 100°C 정도의 높은 산화온도를 갖고 있어 300°C 부근에서 산화에 대한 저항성이 양호할 것으로 판단되며 이것은 CVD 상용분말과 유사한 거동을 나타내었다. 특히, WCP 합성분말의 경우 약 320°C 부근에서 가열에 따른 중량 감소가 관찰되었는데 이것은 니켈 입자의 표면 혹은 내부에 존재하는 Ni(OH)₂의 탈수에 기인한 것으로, 이것의 존재는 습식환원반응시 급속한 환원반응으로 인하여

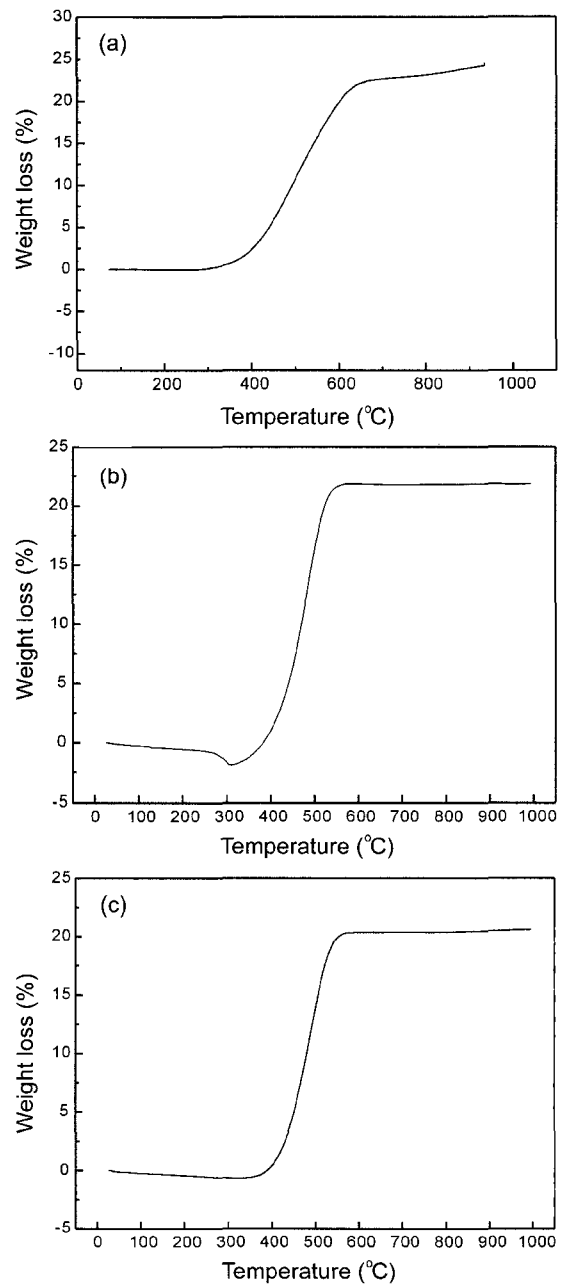


Fig. 4. TGA curves of nickel powders. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

다수의 핵이 급격히 석출되어 니켈 성분 이외에 미반응의 성분까지 핵의 활성표면에 흡착하여 공침하여 니켈 입자 표면 또는 내부에 소량으로 존재한 것으로 생각한다.

Fig. 5에 이들 3종류의 니켈 분말에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타내었다. 모든 니켈분말은 500 cm^{-1} 부근에서 Ni-O 특성 피크가 관찰되었다. 특히 WCP 산화분말은 WCP 합성분말과 CVD 상용분말에 비하여 산화로 인해 피크가 다소 크게 나타났다. 그러나 3644 cm^{-1} 에서 Ni-OH에 의한 특성 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에서는 X-선 광전자 분광시험(XPS) 분석을 통하여 이들 니켈분말에 대해 Ni과 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 NiO계가 가지는 결합에너지를 측정하고 니켈 분말의 표면에 존재하는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 존재 여부를 확인하였다.

Fig. 6은 이들 니켈 분말에 대한 XPS 분석 결과이다. Ni 2P_3 피크 분포에서 852 eV 의 결합에너지에 위치한 피크는 Ni 피크이고 855 eV 의 결합에너지에 위치한 피크는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 이었다. 모든 니켈 분말로부터 이들의 존재가 관찰되었으며 특히 WCP 합성분말과 WCP 산화분말을 비교시 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 피크는 감소하고 Ni 혹은 NiO 피크가 상대적으로 증가하여 300°C 에서 가열에 따른 중량 감소는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 탈수 반응에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

3.2 분말의 소결특성

통상, 소성온도 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 가열에 따른 소성수축율을 억제하기 위한 하나의 요인으로 니켈 입경의 의존성이 있다. 즉, $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 초미립 입자의 존재는 낮은 온도영역에서 소결을 촉진하기 때문에 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 에서 소성 수축율에 크게 영향을 미칠 것이다. 그러나 고온($1200\sim 1300^\circ\text{C}$)에서 입경의 크기 의존성은 거의 소멸하고 Ni 전극막의 성형 밀도만이 최종 소성 수축율에 지배할 것으로 판단된다. Fig. 7에 이들 3종류의 니켈 분말에 대하여 TMA 분석한 결과를 나타내었다. WCP 산화분말은 Ni 분말의 산화로 인하여 가열에 따른 팽창이 수반된 반면에 WCP 합성분말과 CVD 상용분말은 600

$\sim 900^\circ\text{C}$ 범위에서 현저한 소성 수축율의 변화를 나타내었다. WCP 합성분말은 CVD 상용 분말에 비하여 저온에서 소결이 시작되어 $600\sim 850^\circ\text{C}$ 범위에서 소성 수축율을 크게 하였다. 그러나 소성온도 850°C 이상에서는 상기의 결과(Fig. 7)로 미루어 보아 CVD 상용 분말이 WCP 합성 분말에 비하여 오히려 소성 수축율이 크게 나타났다. 이것은 조대한 입자를 함유한 CVD 상용 분말이 WCP 합성분말에 비하여 고온 영역에서 최종 소성 수축율을 크게 하는 요인으로 작용함을 알 수 있다. 통상, CVD법에 의한 니켈 분말은 염화니켈 증기상 또는 기체상으로 부터 수소환원에 의하여 제조되는데 이 경우 초미립자는 입자들간의 충돌로 인하여 입자의 성장은 WCP 합성분말과 마찬가지로이지만, 반응 종료시 입자 성장이 진

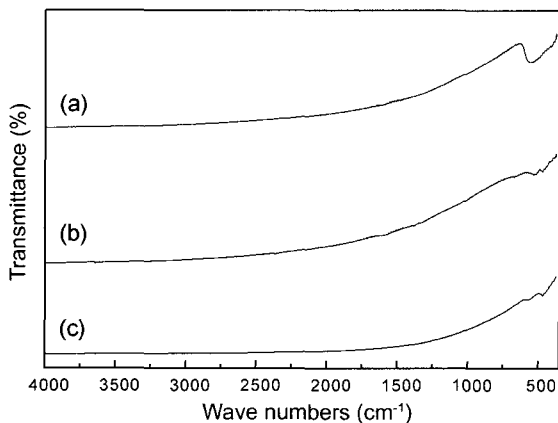


Fig. 5. FT-IR curves of nickel powders. (a) CVD (b) WCP (c)WCP200

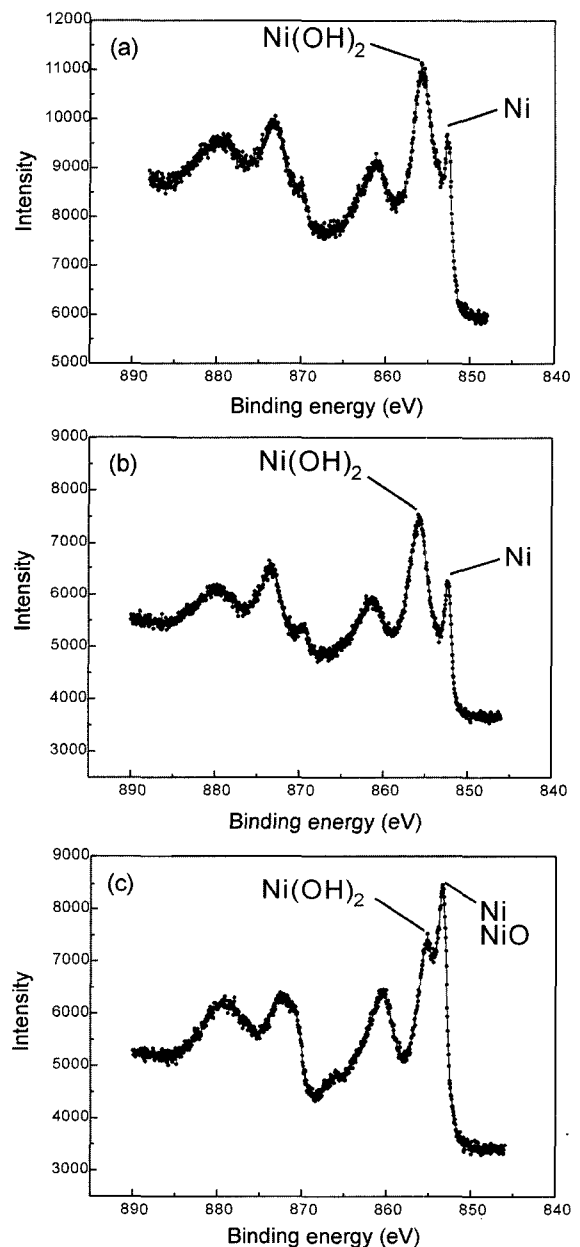


Fig. 6. XPS results of nickel powders. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

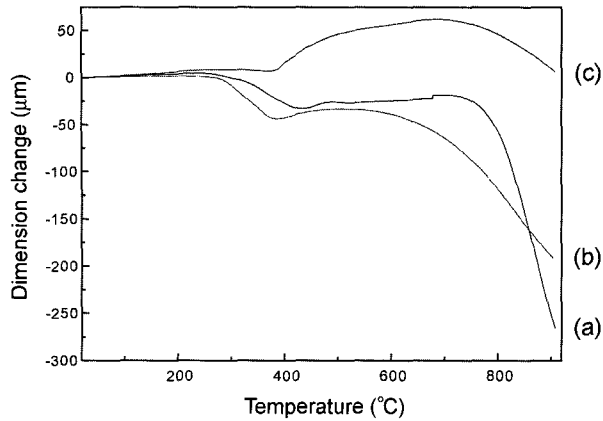


Fig. 7. TMA curves of nickel powders. (a) CVD (b) WCP (c) WCP200

행되지 않은 초미립자는 비산하여 반응장치에서 부착되어 제품으로는 거의 회수가 되지 않기 때문에 초미립자의 존재는 WCP 합성분말에 비하여 상당히 작을 것으로 생각한다. 따라서 조대한 입자를 함유하지 않은 WCP 합성분말은 조대한 입자(0.5 μm 이상)를 함유한 넓은 입도분포를 갖는 CVD 상용분말에 비하여 미세한 입자들의 존재로 인하여 600~850°C의 저온 영역에서 소성 수축율을 크게 하였지만 850°C 이상의 고온 영역에서는 오히려 소결이 억제되어 소성 수축율을 작게 하는 것으로 생각한다. 이것은 입자 크기 범위 뿐만 아니라 크기 분포형태, 입자의 표면특성 등과 관련한 분말의 충전특성이 소성 수축율에 크게 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Table 1에서 보는 바와 같이 CVD 상용분말은 WCP 합성분말에 비하여 약 2배 정도 높은 충전밀도를 갖고 있기 때문에 조밀하게 충전된 분말로서 입자들간의 높은 접촉점 수로 인하여 고온에서 소성 수축율을 크게 하며, WCP 합성분말은 덜 충전된 분말로서 소결시에는 끊어진 접촉점의 수로 인하여 수축거동에서 다소 차이를 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 소성 수축율을 고도로 제어하기 위해서는 분말의 특성을 정확히 파악하는 것이 중요할 뿐만 아니라 제조 공정이 직접 소성 수축율에 영향을 줄 수 있는가 등의 상세한 검토가 필요하다.

Fig. 8에 3종의 니켈 분말을 이용하여 600~1000°C, 환원분위기 하에서 소결된 시험편에 대한 미세조직을 나타내었다. WCP 합성분말은 소성온도 600°C에서 니켈 입자들간이 넥(neck)에 의한 소결이 진행되었고, 1000°C에서는 현저한 입자 성장이 관찰되었다. 반면에 CVD 상용분말의 경우 600°C에서 니켈 입자들간의 소결이 진행되지 않았지만 소성온도가 증가함에 따라 소결이 진행되어 1000°C에서는 현저하게 치밀화된 조직을 나타내었다. 이것은 앞에서 언급한 소성 수축율과 유사한 결과를 나타내었다. 또한, WCP 산화분말의 경우 600°C에서 니켈 입자들간의 소결은 진행되지 않았지만 1000°C까지의 관찰된 SEM사진으로 미루어 보아 동일한 입도분포를 갖는 WCP 합성분말에 비하여 다수의 조대한 입자로 관찰되었다. 따라서 소성수축율에서 보는 바와 같이 니켈 분말의 제조 특성이 서로 다른 경우 600~1000°C 범위에서 소결체의 표면 미세 구조에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

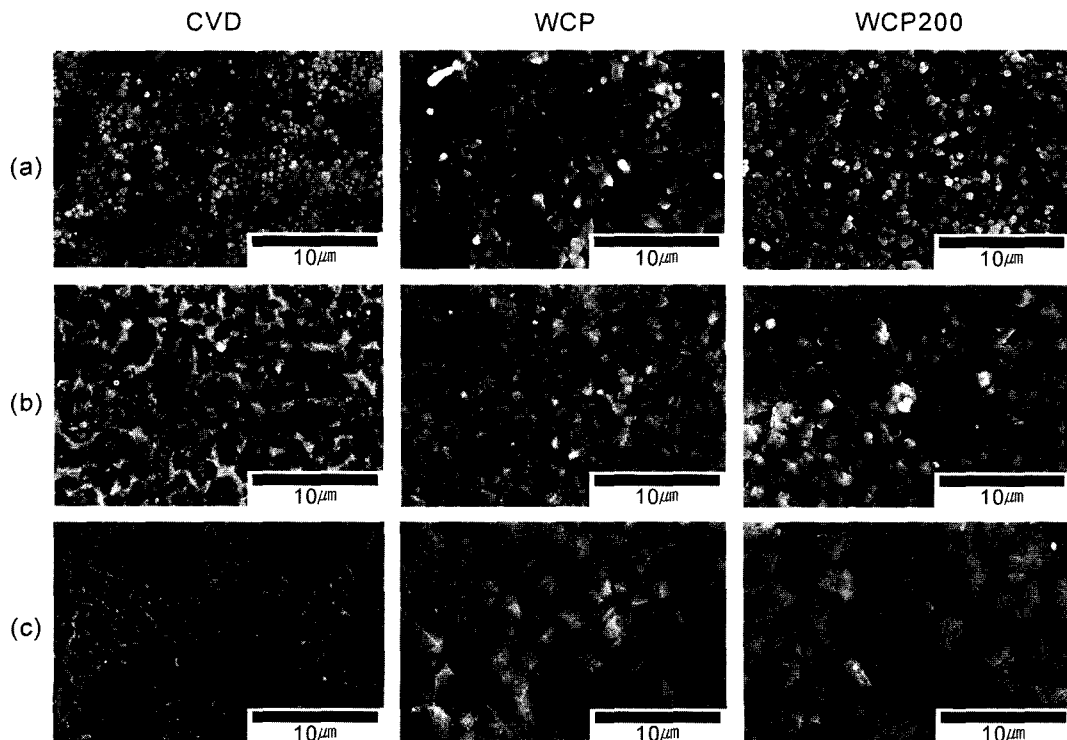


Fig. 8. SEM photographs of nickel powder compacts obtained at various temperature. (a) 600°C (b) 800°C (c) 1000°C

4. 결 론

제조 방법이 서로 다른 CVD, WCP 합성 및 WCP 산화 니켈 분말에 대한 특성을 조사하였고 아울러 이들 분말에 대한 소결특성을 비교 검토하였다.

(1) CVD 상용분말은 평활한 입자 표면을 갖는 구형 분말로서 평균 입경은 $0.5 \mu\text{m}$ 이었고 WCP 합성 분말과 WCP 산화분말은 다소 거친 입자표면을 갖는 구형입자로서 평균 입경은 각각 $0.4 \mu\text{m}$ 로서 상대적으로 좁은 입도분포를 나타내었다.

(2) CVD 상용분말과 WCP 합성분말에서는 단일상을 갖는 니켈 분말로서 관찰된 반면에 WCP 산화분말은 산화로 인하여 부동태를 갖는 산화물 피막이 형성되어 니켈상 이외에 미량의 산화니켈(NiO)이 존재하였다.

(3) WCP산화 분말은 WCP 합성분말에 비하여 300°C 부근에서 약 100°C 정도의 산화 저항성을 갖고 있으며 이것은 CVD 상용분말과 유사한 거동을 나타내었다. 또한 WCP 합성분말에서 약 320°C 부근에서 중량 감소는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 탈수에 기인한 것이었다.

(4) CVD 상용분말은 WCP 합성분말에 비하여 600°C ~ 850°C 범위에서 조대한 입자의 존재로 인하여 소성수축율이 낮았다. 한편, WCP 산화분말은 CVD 상용분말과 마찬가지로 600°C 에서 소결은 진행되지 않았지만 동일한 입도분포를 갖는 WCP 합성분말에 비하여 다수의

조대한 입자로서 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지역기술개발 용역사업에 의하여 수행되었으며 이의 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Herbert, Trans. Br. Ceram. Soc., **62**(8), 645 (1963).
2. J. M. Herbert, Proc. IEEE, **112**(7), 144 (1965).
3. J. Yamamatsu, N. Kawano, T. Arashi, A. Sato, Y. Nakano, T. Nomura, Journal of powder Sources, **60**, 199 (1996).
4. R. Ueyama, T. Ueyama, K. Koumoto and K. Kuribayashi, Journal of Ceramic Society Japan, **109**(4), 351(2001).
5. R. Ueyama, K. Koumoto, K. yubuta and T. Fujii, Journal of Ceramic Society Japan, **111**(4), 282 (2003).
6. R. Ueyama, T. Ueyama, K. Koumoto and K. Kuribayashi, Journal of Ceramic Society Japan, **109**(5), 447 (2001).
7. R. Ueyama, T. Ueyama and K. Koumoto, Journal of Ceramic Society Japan, **109**(11), 963 (2001).
8. R. Ueyama, T. Ueyama, K. Koumoto and K. Kuribayashi, Journal of Ceramic Society Japan, **109**(8), 661 (2001).
9. R. Ueyama, T. Ueyama and K. Koumoto, Journal of Ceramic Society Japan, **110**(4), 329 (2002).
10. Eun Yong Choi, Sang Geun Lee, Yoon Bok Lee, Kwang Ho Kim, Journal of the Korean Ceramic Society, **40**(5), 488 (2003).