

분말의 함량 및 적층공정이 Tape Casting법으로 제조된 Ni-Zn Ferrite의 물성에 미치는 영향

이창호* · 김병호* · 김왕섭 · 김경용

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

*고려대학교 재료공학과

(1994년 1월 19일 접수)

Effect of Solid Loading and Lamination Process on the Properties of Ni-Zn Ferrite Made by Tape Casting Method

Chang Ho Lee*, Byong Ho Kim*, Wang Sup Kim and Kyung Yong Kim

Division of Ceramics, KIST

*Dept. Mater. Sci. Eng. Korea Univ

(Received January 19, 1994)

요 약

$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 조성의 페라이트를 dry press법과 tape casting법으로 시편을 제조하여 각각의 페라이트 물성을 측정하고 비교하였다. Dry press법으로 성형한 시편의 투자율값을 이용하여 칩부품을 설계하고 이를 효과적으로 구현하기 위해서는 적층체의 소결밀도가 기준으로 삼은 페라이트 소결체의 밀도에 근사한 값을 가져야 함을 알 수 있다. 이와 같은 요구조건은 페라이트 sheet의 solid loading과 적층온도 및 압력을 제어하여 만족시킬 수 있다. 최적의 조건(solid loading 55 wt%, 적층온도 60°C, 적층압력 400 kg/cm², 1250°C 2시간 소결)을 사용하였을 경우 소결밀도 5.18 g/cm³, 0.5 MHz에서의 투자율이 1390인 페라이트 소결체를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ ferrite specimens were fabricated by dry pressing and tape casting method. The properties of each specimen were measured and compared. In order to design and manufacture the chip devices effectively, one important criterion can be that the sintered density of the laminated body should approach close to that of the dry pressed body which is regarded as standard. This requirement could be satisfied by controlling the solid loading of the ferrite sheet, lamination temperature and pressure. Using the optimum conditions (solid loading 55 wt%, lamination temperature 60°C, lamination pressure 400 kg/cm², sintered at 1250°C 2 h) a sintered ferrite, with the density of 5.18 g/cm³ and permeability of 1390 at 0.5 MHz, were obtained.

1. 서 론

산업이 발전할수록 정보량은 증가하고 이를 수용해야 할 통신 및 기록매체 등 정보의 전달과 유통에 필요한 전자기기들의 사용이 급격히 늘어나고 있다. 그리고 전자기기의 소형화 추세에 따라 전자부품도 고속화, 고집적화, 소형화되어 가고 있다.

특히 그 중에서도 전자기기를 고성능화, 소형화하기 위해서는 기판의 도체 패턴 및 부품간격에 의한 고밀

도화를 이루어야 하는 바 이에 대응하는 최적의 방법으로서는 전자부품을 chip 형태로 제조하는 방법이 가장 관심을 끌고 있다

칩형 전자부품을 제조하는 방법으로는 얇고 일정한 두께를 가진 sheet 형태를 손쉽게 만들어 낼 수 있는 tape casting process가 주로 사용되고 있다. Tape casting process로 칩을 제조할 경우 칩내의 다층망 회로의 연결이 가능하고 다양한 패턴을 구현할 수 있으며 표면질상에 적합한 형태로 제조가 가능하다는 잇점을 가

지고 있다¹⁾.

페라이트의 자기적 성질은 화학성분과 결정구조, 미세구조 및 소결온도 등에 의해 영향을 받는다²⁾. 특히 페라이트의 투자율은 자벽의 움직임에 크게 의존하며 페라이트의 조성 뿐만 아니라 자벽의 움직임을 방해하는 입계와 기공의 크기 및 균일성 등의 미세구조 변화에 큰 영향을 받는다.

일반적으로는 dry pressing법으로 성형한 bulk 형태로 시편을 제조하여 페라이트 물성을 평가하고 용도에 맞춰 조성을 선정한다. 이와 같이 선정된 페라이트 조성의 물성은 페라이트를 이용한 여러 가지 칩형 전자부품들의 설계 및 제작시 기준으로 이용되고 있다.

그러나 칩부품들은 tape casting법을 사용하여 제조되므로 dry press법으로 평가한 페라이트의 물성과는 차이가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 process가 다르기 때문에 발생하는 물성 차이의 원인을 규명하고 공정변수의 적절한 제어를 통해 이와 같은 문제를 해결하고자 하였다.

본 연구에서는 페라이트 조성을 고정하고 dry press법과 tape casting법으로 시편을 제조하여 각각의 페라이트 물성을 측정하고 비교, 분석하였다.

Tape casting법의 공정변수로는 분말의 함량, 적층온도 및 적층압력을 선정하였으며 이에 따른 페라이트 sheet의 생밀도(green density), 적층체의 생밀도(이하 적층밀도라 칭함), 소결밀도 및 소결체의 투자율값 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구의 실험방법은 Fig. 1에 나타내었다.

$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 의 조성에 맞추어 각 원료(일본 고순도 화학, 99.9%)를 평량하여 24시간 동안 습식혼합한 후 80℃의 온도에서 24시간 건조하였다.

건조된 분말을 box형 전기로(Lindberg사)를 사용하여 5℃/min의 승온속도로 900℃로 올린 후 2시간 하소하였다.

하소한 분말을 습식혼합과 같은 조건으로 재분쇄하고 건조시킨 후 600 kg/cm²의 성형압을 가하여 disk형 시편(직경 15 mm)으로 성형한 후 1250℃에서 2시간 소결하였다. 소결된 disk형 시편은 Alchimedess법으로 밀도를 측정할 후 초음파 가공기(일본 Cho-onpa Kogyo, Model UM-2-7b)를 사용하여 외경 7 mm, 내경 3 mm의 크기를 가진 coaxial 시편으로 제조하였다.

하소한 분말에 solid loading(= powder/organic vehicle)을 45/55~60/40 wt%로 분화시키면서 24시간 혼합

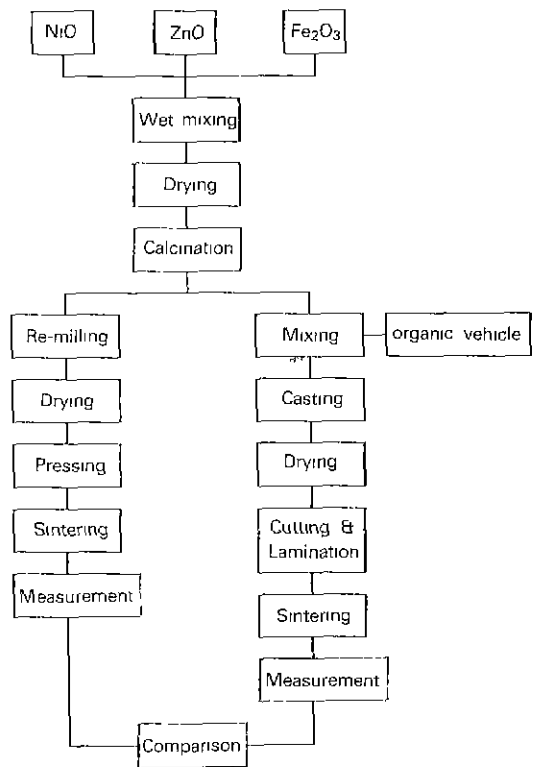


Fig. 1. Flow chart of the experimental procedure.

하여 슬러리를 제조하였다. 실험에 사용된 organic vehicle은 poly vinyl butyral계 binder system이었다.

혼합된 슬러리를 320 mesh filter를 통과시켜 agglomerate powder를 제거하고 tape caster(美 P.V.S Model 104)를 사용하여 1 m/min의 casting speed로 페라이트 sheet를 제조하였다.

제조된 페라이트 sheet를 일장크기(100×100 mm)로 잘라 온도 25~90℃, 압력 50~800 kg/cm² 범위에서 적층하였다.

적층된 시편을 30×30 mm의 크기로 절단하여 1℃/min의 속도로 450℃까지 승온한 후 10시간을 유지하여 바인더를 제거하고 5℃/min의 속도로 1250℃까지 승온하여 2시간 유지, 소결하였다. 소결된 시편은 밀도측정 후 초음파가공기로 disk형 시편과 같은 크기의 coaxial 시편을 제조하였다.

각각의 공정으로 제조된 coaxial 시편의 투자율은 동축형 측정장치(HP85051-60007)와 Network analyzer(HP 8753C)를 사용하여 주파수 0.5 MHz에서 S₁₁과 S₂₁의 magnitude와 phase를 측정하여 구하였다^{3,4)}.

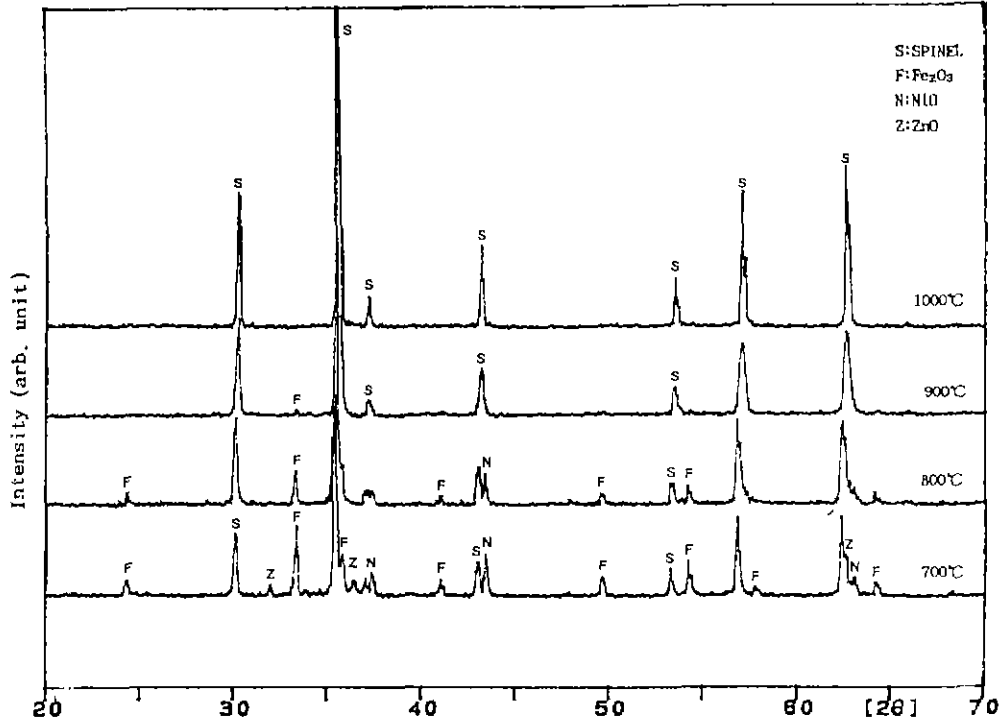


Fig. 2. XRD patterns of $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ as a function of calcination temperature.

3. 결과 및 고찰

3.1. Dry press법으로 성형한 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 의 물성

$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 의 혼합분말을 대기중에서 $5^\circ C/min$ 의 속도로 승온하여 $700\sim 1000^\circ C$ 에서 2시간 하소하였다. Fig. 2는 각 온도에서 얻은 하소분말의 XRD 결과이다.

$700^\circ C$ 에서 하소한 분말에서부터 spinel peak들이 나타나기 시작하고 온도가 증가할수록 $\alpha-Fe_2O_3$ 와 NiO, ZnO의 peak들이 줄어들고 spinel화가 더욱 진행되는 것을 알 수 있다. $900^\circ C$ 온도에서는 미량의 $\alpha-Fe_2O_3$ 의 peak와 spinel peak만 나타나고 $1000^\circ C$ 이상의 온도에서는 100% spinel peak만 나타난다. 따라서 spinel화가 거의 진행되었다고 생각되는 $900^\circ C$, 2시간을 하소조건으로 정하였다.

Fig. 3은 $900^\circ C$ 에서 2시간 하소한 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 조성의 분말을 성형압 600 kg/cm^2 을 가해 disk형 시편으로 성형하고 대기중에서 $950\sim 1300^\circ C$ 의 온도범위에서 2시간 열처리하였을 경우 소결수축률을 나타낸 것이다.

$1200^\circ C$ 이상의 온도에서 수축률이 포화치에 이르는 것을 알 수 있으며 $1300^\circ C$ 이상의 온도에서는 ZnO의 휘발이 발생하기 때문에⁵⁶⁾ 소결온도를 $1250^\circ C$ 로 정하였

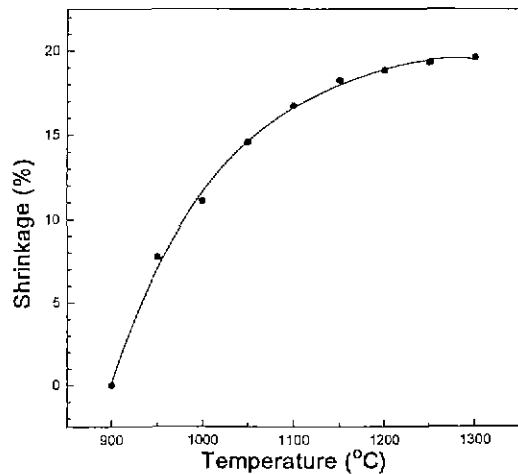


Fig. 3. Shrinkage profile of the dry pressed specimen as a function of sintering temperature.

다.

$1250^\circ C$ 에서 2시간 소결한 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 의 시편을 0.5 MHz 에서 측정된 투자율값과 소결밀도를 Table 1에 나타내었다. 이하에서는 이 물성들을 기본으로 하여 tape

Table 1. Properties of the $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ Sintered Body (dry press)

Process	Sintering condition	Sintered density	Permeability (at 0.5 MHz)
Dry press	1250°C / 2 hrs	5.17 g/cm ³	1400

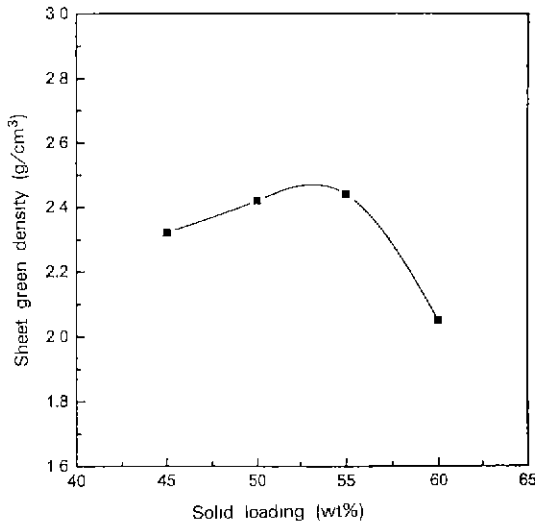


Fig. 4. Relationship between green density and the solid loading of the ferrite sheet.

casting법으로 제조된 페라이트 시편과의 물성을 비교 검토하였다.

3.2. Tape casting법으로 성형한 $Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ 의 물성

3.2.1. Green sheet의 특성

Solid loading을 45~60 wt%로 변화시키면서 제조된 sheet의 생밀도를 Fig 4에 나타내었다.

Sheet의 생밀도는 solid loading이 증가함에 따라 55 wt%까지는 증가하지만 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 보인다. Green sheet를 구성하고 있는 요소는 페라이트 분말과 결합제, 기공이다. 충분한 결합제는 페라이트 분말 사이에 균일하게 분포하여 페라이트를 결합하고 있으나 불충분한 결합제는 페라이트 분말 사이에 국부적으로 분포하여 응집입자를 형성하고 따라서 기공률을 증가시킨다.

Sheet의 생밀도가 solid loading이 55 wt% 이상에서 감소하는 이유는 이러한 응집입자의 발생과 기공률의 증가 때문이다.

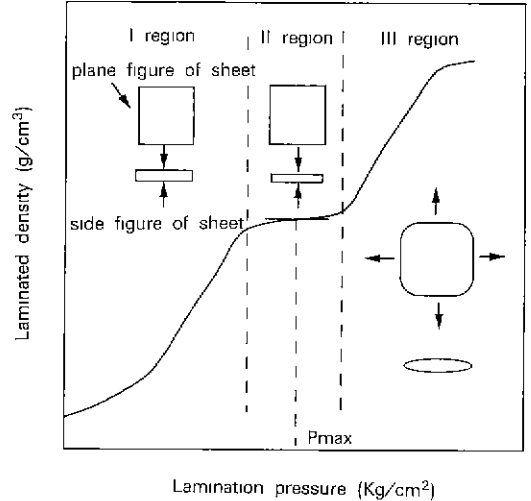


Fig. 5. Schematic representation for the laminated density as a function of lamination pressure.

3.2.2 적층조건에 따른 green density의 변화

Fig. 5는 적층공정시 적층압력의 증가에 의한 적층밀도 변화를 도식적으로 나타낸 것이다. 일반적으로 적층압력이 증가하면 적층밀도가 증가한다(Fig. 5의 I, III영역) 그러나 두 영역 사이에는 압력증가에 따른 밀도 증가가 둔화되는 영역(Fig. 5의 II영역)이 존재하게 된다. I영역에서는 적층공정 중에 sheet내의 유기결합제가 연화되어 유동되고, 압력에 의해 sheet내의 분말입자가 충전됨으로써 sheet의 두께가 감소하면서 밀도가 증가하는 영역이다. 그러나 충진이 진행됨에 따라 이와 같은 효과는 점차 감소하게 된다. 이후에 더욱 압력을 증가시키면 sheet의 두께 뿐만이 아니라 평면방향으로의 변형이 함께 발생하여 더욱 충전율이 높아지면서 밀도가 증가하게 된다. 하지만 이와 같은 공정을 이용하여 chip형 부품을 제작할 경우 영역 III의 조건을 사용하게 되면 내부에 형성되어 있는 전극의 단락이나 치수의 변형으로 인한 불량 발생하기 때문에 실용상으로는 적용이 불가능한 영역이다. 이와 같은 관점에서 어떤 적층온도에서 적층압력을 증가시켜 적층밀도를 증가시킬 수 있는 한계가 존재하게 된다. 이하에서는 이 압력을 P_{max} 로 부르기로 한다.

Fig. 6은 제조한 sheet(solid loading=55 wt%)를 적층할 때 온도를 변화시키면서 압력에 따른 적층밀도의 변화를 나타낸 것이다.

전술한 P_{max} 는 25°C 일 때는 약 600 kg/cm²인데 적층온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 90°C의 경우는 약 300 kg/cm²의 값을 갖는다. 그리고 적층압력이 P_{max} 에

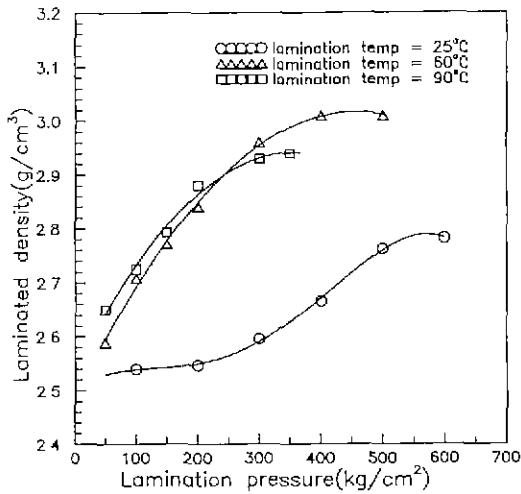


Fig. 6. Relationship between the laminated density and the lamination pressure with different lamination temperature (solid loading: 55 wt%).

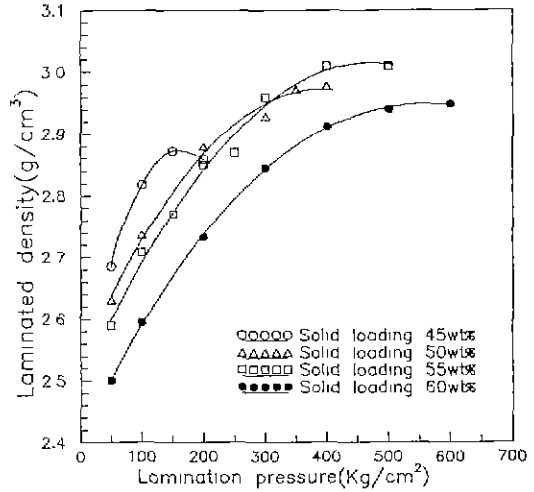


Fig. 7. Relationship between the laminated density and the lamination pressure with different solid loading at lamination temperature 60°C.

이르기까지는 압력이 증가함에 따라 적층밀도가 증가하다가 포화치에 이른다. 적층압력이 비교적 낮은 50~100 kg/cm²에서는 적층온도가 증가할수록 적층밀도가 증가하지만 P_{max}에서는 60°C의 경우 적층밀도가 가장 큰 값을 나타낸다. 이러한 경향은 solid loading이 45 wt%, 50 wt%, 60 wt%에서도 같다. 일반적으로 적층온도가 높을수록 sheet내의 결합제가 쉽게 연화되어 유동성이 증가되기 때문에 치밀한 적층체를 얻을 수 있다. 그러나 적층시 과도한 적층온도는 결합제의 결합력을 떨어뜨려 낮은 압력하에서도 쉽게 sheet의 변형을 일으킨다. 따라서 적층압력의 한계를 고려하면 과도한 적층온도는 오히려 P_{max}를 작게 하여 적층체의 치밀화에 불리하게 작용하게 된다.

Fig. 7은 적층온도를 60°C로 고정한 경우 solid loading을 45 wt%, 50 wt%, 55 wt%, 60 wt%로 변화시켜 제조한 sheet의 적층압력에 따른 적층밀도를 나타낸 그림이다.

Solid loading이 증가할수록 P_{max}도 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 같은 적층온도 하에서 solid loading이 증가할수록 green sheet내의 유기결합제의 양이 감소하기 때문에 압력변화에 의한 변형의 정도도 감소하기 때문이다. 그러나 solid loading이 60 wt%인 경우 P_{max}이 가장 큰 500 kg/cm²임에도 불구하고 적층밀도는 약 2.94 g/cm³로 solid loading이 55 wt%(P_{max}=400 kg/cm²)의 3.01 g/cm³에 비하여 작은 값을 가진다. 이것은 Fig. 4에서 살펴본 바와 같이 sheet 자체의 생밀도도 작고 결합제의

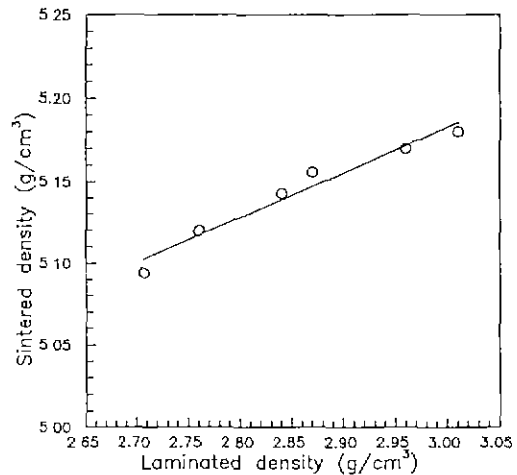


Fig. 8. Relationship between the laminated density and the sintered density (sintering condition; 1250°C, 2 hrs).

양도 부족하여 적층공정에 의한 치밀화가 충분히 이루어지지 않기 때문이다. 따라서 적층밀도를 증가시키기 위해서는 P_{max}이 큰 조건을 찾는 것도 중요하지만 우선 생밀도가 큰 sheet를 제조할 수 있는 조건도 매우 중요함을 알 수 있다.

이상의 내용을 종합하면 solid load이 55 wt%인 sheet를 제작하여 온도 60°C에서 400 kg/cm²의 압력을 가해서 적층하면 적층체의 최대 적층밀도를 얻을 수 있으며 그 값은 3.01 g/cm³임을 알 수 있다.

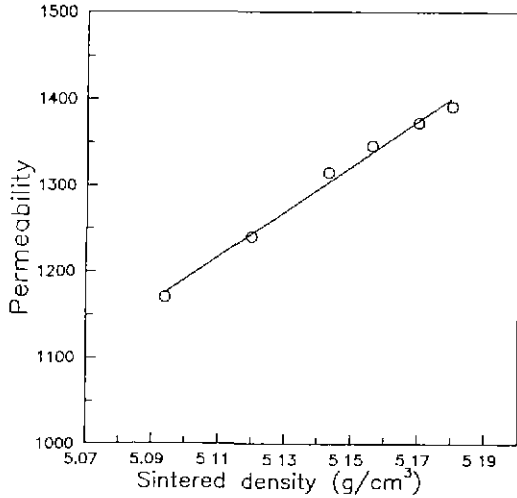


Fig. 9. Permeability (at 0.5 MHz) of sample sintered at 1250°C, 2 h as a function of sintered density.

3.2.3. 적층 sheet의 소결밀도와 투자율의 변화

Fig. 8은 적층체를 1250°C에서 2시간 소결하여 측정된 소결밀도와 적층밀도와의 관계를 나타낸 것이며 Fig. 9는 이 소결체의 밀도와 측정투자율과의 관계를 나타낸 것이다.

적층밀도가 증가하면 소결밀도가 증가하며 소결밀도가 증가함에 따라 투자율이 증가함을 알 수 있다. 따라서 투자율 값은 적층밀도와 직접적인 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 소결밀도가 증가함에 따라 투자율이 증가하는 것은 기공의 demagnetization 효과가 감소되기 때문이다⁷⁾. 그러므로 dry press로 성형한 시편의 투자율 값을 이용하여 부품을 설계하고 이를 효과적으로 구현하기 위해서는 적층체의 소결밀도가 기준으로 삼은 페라이트 소결체의 밀도에 근사한 값을 가져야 함을 알 수 있다. 또한 이것은 전술한 바와 같이 페라이트 sheet의 solid loading과 적층조건을 제어하여 달성할 수 있다. 본 실험에서는 이와 같은 조건을 만족시키기 위해서는 페라이트 sheet의 생밀도가 최대치를 나타내는 조건(solid loading; 55 wt%)로 sheet를 제조하여 압력 400 kg/cm², 온도 60°C의 조건하에서 적층한 후 1250°C 2시간 소결하면 소결밀도 5.18 g/cm³, 투자율이 1390인 페라이트 소결체를 얻을 수 있으며 이를 이용하여 페라이트 칩부품을 설계대로 구현할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ 조성의 페라이트를 dry press법과 tape

casting법으로 시편을 제조하여 각각의 페라이트 물성을 측정하고 비교, 분석한 실험의 결과는 다음과 같다.

(1) Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ 조성의 페라이트를 dry press법으로 성형한 후 1250°C에서 2시간 소결한 기준시편의 소결밀도는 5.17 g/cm³이고 0.5 MHz에서 측정된 투자율 값은 1400이었다.

(2) Solid loading이 55 wt%일 때 균일하면서도 생밀도가 가장 높은 sheet를 제조할 수 있었으며 이 때 생밀도는 2.45 g/cm³이었다.

(3) Solid loading이 55 wt%인 페라이트를 sheet를 이용하여 온도 60°C, 압력이 400 kg/cm²일 때 가장 큰 적층밀도를 얻을 수 있었으며 이 때 최대 적층밀도는 3.01 g/cm³이었다.

(4) Dry press법으로 성형한 시편의 투자율 값을 이용하여 부품을 설계하고 이를 효과적으로 구현하기 위해서는 적층체의 소결밀도가 기준으로 삼은 페라이트 소결체의 밀도에 근사한 값을 가져야 함을 알 수 있다.

(5) 위의 내용에 근거하여 제조한 적층체를 1250°C에서 2시간 소결하면 기준 물성에 근사하는 소결밀도 5.18 g/cm³, 투자율이 1390인 페라이트 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. 日野 敦村, 野村 武史, "積層型 表面實裝素子用, フェライト," *Electronic Ceramics*, **24**, 65 (1993).
2. Alex Goldman, *Modern Ferrite Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
3. A.M. Nicolson et al., "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Techniques," *IEEE Trans Instr Meas*, **IM-19**, 377 (1970).
4. K.Y. Kim, W.S. Kim, H.J. Jung and S.D. Jang, "Measurement Error Induced by Air Gap of Electromagnetic Wave Absorber in the Coaxial Line Method," *Jpn. J. Appl Phys.*, Part. 1, **31**(7), 2096 (1992).
5. P. Sainamthip and V.R.W. Amarakoon, "Role of Zinc Volatilization on the Microstructure Development of Manganese Zinc Ferrites," *J Am Ceram. Soc.*, **71**(8), 644 (1988).
6. D. Condruache, C Pasincu and E. Luca, "On the Kinetics of the Vaporization of Zn Ions in the Sintering Process of Ferrites," *Advances in Ceramics*, **15**, 157-161 (1985).
7. H. Igarashi and K. Okazaki, "Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of Ni Zn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**(1-2), 51 (1976).