

초미세 분말합성에 의한 칩인덕터용 (NiCuZn)-Ferrites의 저온소결 및 전자기적 특성 향상

허은광 · 강영조* · 김정식

서울시립대학교 신소재공학과, *태웅실업(주)

Enhancement of Lowsintering Temperature and Electromagnetic Properties of (NiCuZn)-Ferrites for Multilayer Chip Inductor by Using Ultra-fine Powders

Eun-Kwang Hur, Young-Jo Kang* and Jung-Sik Kim

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul

*Tae Wung Industrial Corp.

초 록: 본 연구에서는 습식법으로 합성된 초미세분말을 원료로 사용하여 제조된 (NiCuZn)-ferrite와 시약급원료를 사용하여 제조된 (NiCuZn)-ferrite의 저온소결 특성 및 전자기적 특성을 고찰하고, 상호 비교분석하였다. 조성은 $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1+w}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{1-w}$ 에서 x의 값을 0.2, w의 값은 0.03으로 고정하였고, 소결은 습식법으로 합성된 분말의 경우, 초기열처리과정을 거쳐 최종적으로 900°C에서, 건식법의 경우 1150°C의 온도에서 진행하였다. 그 결과, 습식법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite는 건식법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite보다 200°C이상 낮은 소결온도에서 높은 소결밀도 값을 가졌으며, 품질계수 등 칩인덕터에서 중요한 요소인 전자기적 특성이 우수하게 나타났다. 또한, 습식법으로 합성된 페라이트는 분말의 초기열처리온도에 따라 최종소결 특성이 크게 변하였다. 그 밖에 습식법과 건식법으로 합성한(NiCuZn)-ferrite의 결정성, 미세구조들을 XRD, SEM, TEM을 이용하여 비교 고찰하였다.

Abstract: In this study, two different (NiCuZn)-ferrite which were fabricated by using ultra-fine powders synthesized by the wet processing and conventionally commercialized powder, were investigated and compared each other in terms of the low temperature sintering and electromagnetic properties. Composition of x and w in $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1+w}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{1-w}$ were controlled as 0.2 and 0.03, respectively. The sintering temperature were 900°C for ultra-fine powders by way of initial heat treatment and 1150°C for commercialized powders. The (NiCuZn)-ferrite by ultra-fine powders showed lower sintering temperature than that of commercialized powders by over 200°C, and excellent electromagnetic properties such as the quality factor which is a important factor in the multi-layered chip inductor. In addition, characteristics of B-H hysteresis, crystallinity, microstructure and powder morphology were analyzed by a vibrating sample method(VSM), x-ray diffractometer(XRD), transmission electron microscope (TEM) and scanning electron microscope(SEM).

Keywords: (NiCuZn)-ferrites, ultra-fine powders, wet processing, multi-layered chip inductor

1. 서 론

표면실장장치(SMD)기술을 이용한 멀티칩인덕터는 셀룰러 폰, 비디오 카메라, 하드드라이브 그

리고 플로피 드라이브 등의 핵심부품으로서 중요하게 사용된다¹⁾. 다결정 페라이트는 높은 전기 저항, 높은 투자율을 갖는 특성으로 인해 고주파용 전자기 재료로서 폭넓게 사용되어져 왔다. 이

러한 페라이트를 멀티레이어 칩인덕터의 형태로 사용하기 위해서는 내부전극이 사용되는데 내부전극으로 사용되는 전도체로는 Ag전극이 사용되며 이것은 900°C의 온도에서 페라이트와 함께 소결된다²⁾.

Ag는 멀티레이어 페라이트의 내부전극으로써 Ag의 낮은 저항특성으로 멀티레이어 페라이트의 높은 품질계수(Q) 값을 갖는 것에 기여한다. 또한 Ag는 Ag/Pd Paste와 가격적인 면에서 비교하면 매우 저렴하다. Ag의 melting point는 961°C이기 때문에 페라이트는 950°C이하의 온도에서 소결이 이루어져야만 한다³⁾. 그러나 950°C 이상의 온도에서 소결이 진행되는 경우 페라이트 내부로 Ag의 확산에 의한 내부 전도체의 저항 증가와 페라이트 내의 Cu 분리 때문에 자성적 성질의 감소가 일어난다^{4,5)}.

NiZn-ferrite의 조성은 광범위하여 저온 소결이 가능하기 때문에 다층형 칩의 적용을 위해 NiCuZn 페라이트의 성장에 대한 관심이 계속되고 있다. 그중에서 이 페라이트 조성에 Cu의 첨가는 열처리온도를 낮추는 중요한 역할을 한다고 알려져 있다²⁾. 또한 NiCuZn 페라이트는 MnZn 페라이트보다 고주파수에서 좋은 특성을 가지며 낮은 온도로 밀도를 높일 수 있다¹⁾. 일정한 입자 크기의 전형적인 NiCuZn Ferrite는 1000°C 이상의 온도에서 소결된다. 이 때문에 소결온도를 낮추기 위하여 많은 연구와 시도가 이루어지고 있다. 아래의 항들은 소결 온도를 낮추기 위한 방법들이다.

- (a) 페라이트 입자의 크기를 감소시킨다^{4,6)}.
- (b) 페라이트 격자안으로 불순물을 첨가시킨다⁷⁾.
- (c) 유용한 소결첨가제(Sintering additives)를 첨가하여 소결 Mechanism(liquid phase sintering)을 교환시킨다^{8,9)}.

본 연구에서는 습식합성법의 한 방법인 공침법(coprecipitation method)을 이용하여 나노크기의 NiCuZn-ferrite 초미세 분말을 합성하고, 합성된 분말을 사용하여 소결된 NiCuZn-ferrite 시편의 저온 소결 특성 및 전자기적 특성에 관하여 연구를 수행하였다. 즉, 물리적 특성 및 전자기적 특성을 살펴보기 위하여 소결된 NiCuZn-ferrite 시편에 대하여 초기투자율, Q-factor, 밀도, 결정상, Hysteresis loop 등을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 습식합성법에 의한 (NiCuZn)-ferrite 분말 제조

출발원료로 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 공침법으로 $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1.03} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ [X=2.0]의 조성인 (NiCuZn)-ferrite 분말을 합성하였다. 증류수 200 ml에 출발원료를 적정 볼비의 양으로 칭량하여 60°C에서 용해시키고, 침전제로서 NaOH를 증류수 200 ml에 용해시켜 60°C로 유지하여 준비하였다. 용해된 금속염과 NaOH 용액의 당량비는 1.1 : 1의 비율로 혼합하고 N₂ 분위기에서 60°C로 유지시키면서 교반과 동시에 공침반응시켰다. 반응이 끝난 후 침전물을 회수하기 위해 1000 rpm의 속도로 원심 분리하였고, 분리된 침전물은 4회에 걸쳐 증류수로 세척한 후 마지막에 에탄올로 세척한 후, 진공건조기에서 60°C/ 24시간 동안 분말을 진공건조 시켰다. 또한 분말의 내부에 잔류될 수 있는 H₂O나 OH 기를 제거하기 위해 300°C N₂ 분위기에서 1시간 동안 초기열처리 하였

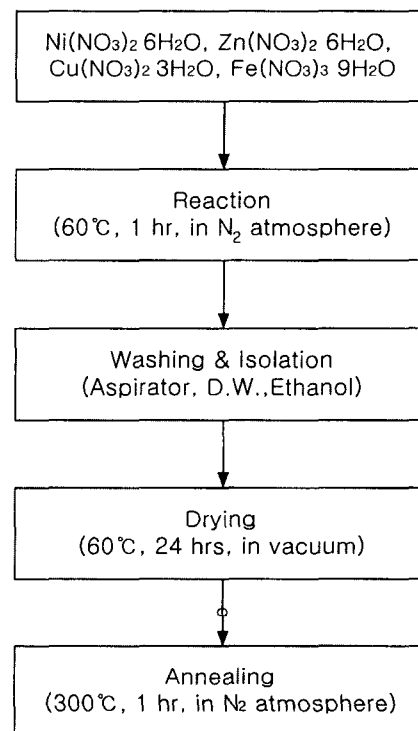


Fig. 1. Coprecipitation method procedure.

다. 공침법에 의한 NiCuZn-ferrites 분말 제조 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 건식법에 의한 (NiCuZn)-ferrite 분말 제조

여기서는 시약급 원료를 혼합하여 페라이트 분말을 제조한 방법을 편의상 건식법이라 칭하였다. 출발원료로 NiO, ZnO, CuO, Fe₂O₃의 시약급 분말들을 (Ni_{0.4-x}Cu_xZn_{0.6})_{1.03} · (Fe₂O₄)_{0.97} [x=2.0]의 조성으로 칭량하여 습식 볼밀로 혼합하였다. 혼합한 분말은 80°C에서 24시간 건조하고 750°C에서 2시간동안 튜브로 안에서 하소하여 spinel 상의 분말을 제조하였다. 하소 후의 분말은 Steel ball과 Nalgene 병을 이용하여 36시간동안 ball-milling 하였다.

2.3 (NiCuZn)-ferrite 코어 제조

습식법과 건식법으로 합성된 분말을 사용하여 다음과 같이 toroid형 코어를 제조하였다. (NiCuZn)-ferrite 분말에 Binder(Polyvinyl akcohol)를 약 4 wt% 첨가하고, 60°C의 온도에서 3시간동안 건조한 후 내경 3 mm, 외경 7 mm의 Mold에 1000 kgf/cm²의 압력으로 (NiCuZn)-ferrite 성형체를 제조하였다. 이때 공침법에 의해 합성한 (NiCuZn)-ferrite 분말은 초미세크기의 나노 분말로써 그 표면에너지가 크기 때문에 Mold 외벽에 응집하는 현상이 일어나 윤활제인 Zn-stearate를 Benzen과 함께 용해시켜 Mold외벽에 충분히 도포시킨 후 성형을 하였다. 성형된 (NiCuZn)-ferrite 시편은 튜브로를 이용하여 대기 중에서 각각 900°C(습식법으로 합성된 분말)와 1150°C(건식법으로 합성된 분말)의 온도로 5시간 소결하여 (NiCuZn)-ferrite toroid형 소결체를 제조하였다.

2.4 (NiCuZn)-ferrite 특성평가

각각의 (NiCuZn)-ferrite 소결시편은 아르키메데스법을 이용하여 부피 밀도를 구하였고, X-선 회절 분석(Zeifert 3000 diffractometer)을 통하여 결정구조를 조사하였으며, TEM과 SEM(JEOL JSM-5800)으로 미세구조를 관찰하였다. 전자기적 특성을 평가하기 위하여 Impedance analyer와 VSM (Vibrating sample method)을 이용하여 초투자율, Quality factor, B-H hysteresis loop 등을 측정하였다.

3. 실험결과

3.1 결정구조와 미세구조

(NiCuZn)-ferrites 분말의 결정구조를 고찰하기 위해 X-선회절(Zeifert 3000 diffractometer) 실험을 수행하였다. 측정 조건은 Cu K_α(λ=1.5404 Å)을 이용하여 20-70°의 범위에서 측정하였다. Fig. 2(a)는 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.03}(Fe₂O₄)_{0.97}의 조성인 습식법에 의해 제조된 분말에 대하여 초기열처리 온도 (300~750°C)에 따른 (NiCuZn)-ferrite의 x-선회절 패턴이며, 초기 열처리 온도가 증가함에 따라 Spinel 상의 peak가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 초기열처리 온도가 증가함으로서 결정화정도가 증가함을 나타내며 peak broadening 현상이 점차적으로 사라지는 것으로 보아 (NiCuZn)-ferrite 의

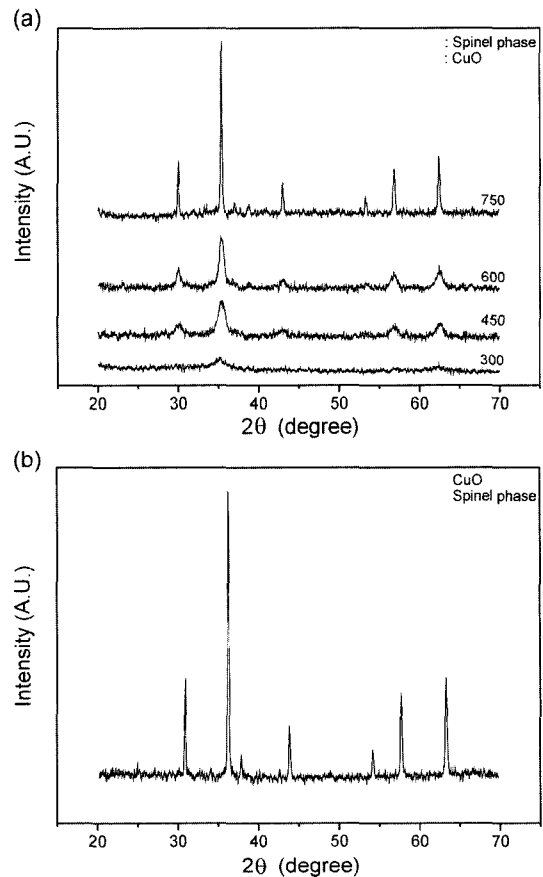


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NiCuZn-ferrites: (a) coprecipitation method (b) dry method.

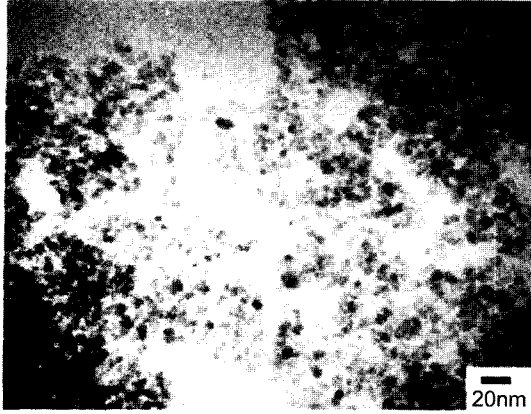


Fig. 3. Transmission electron micrographs of the (NiCuZn)-ferrites synthesized by coprecipitation method.

초미세입자가 초기 열처리 온도가 증가함에 따라 입자가 성장함을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 건식법에

의해 합성된 (NiCuZn)-ferrite의 XRD 패턴을 나타내고 있다.

Fig. 3은 공침법으로 합성한 (NiCuZn)-ferrites 분말을 TEM으로 관찰한 사진이다. 위에서 보는 바와 같이 공침법으로 합성한 (NiCuZn)-ferrites 입자는 10 nm 이하의 매우 미세한 입자를 형성하고 있다.

Fig. 4는 공침법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrite 분말에 대하여 질소분위기에서 300/450/750°C 온도로 초기열처리 시킨 후, 900°C/5 hr에서 각각 소결시킨 (NiCuZn)-ferrite와 건식법으로 1150°C/5 hr의 온도에서 소결시킨 (NiCuZn)-ferrite의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 300°C에서 초기열처리된 경우(b), 결정립 성장이 충분히 일어나지 않아 완전한 치밀화가 일어나지 않았고, 입자간 교차부분에서 일부 기공이 존재한다. 반면에

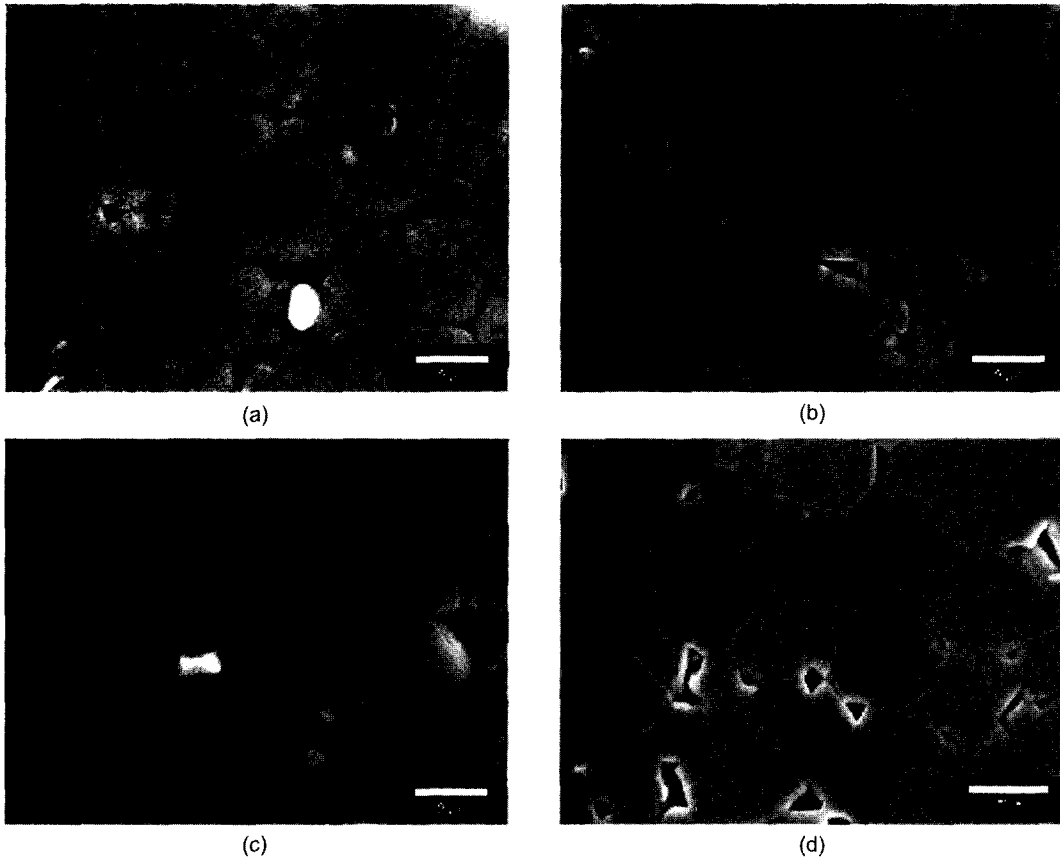


Fig. 4. SEM photographs of the (NiCuZn)-ferrites due to an increase in annealing temperature: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 750°C and (d) dry method.

450°C에서 초기열처리 된 시편(b)의 경우, 결정립 성장이 균일하게 일어나고 기공이 적다. 750°C에서 초기 열처리 된 시편(c)는 입자분포가 불균일하고 일부 조대한 입자성장이 관찰되었다. 한편, 건식법(d)의 방법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites는 평균입경크기가 5 μm 이상으로서 공침법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites 보다 평균입자 크기가 매우 크다.

3.2 초기투자율(μ_i)과 소결밀도(ρ)

초기투자율은 (NiCuZn)-ferrite의 toroid형 코어 소결체에 에나멜선을 균일하게 15회 권선하고 1 MHz의 주파수 영역에서 Impedance analyzer를 이용하여 Inductance(L)값을 측정하였으며, 소결시편의 부피 밀도(D_{bulk})는 아래와 같은 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$D_{bulk} = \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{sus}} \quad (1)$$

여기서, W_{sus} =수중무게, W_{sat} =포화무게, W_{dry} =건조무게이다.

Fig. 5는 공침법으로 합성된 분말을 각각 300/450/600/750°C의 온도에서 초기 열처리시키고 성형 및 소결시킨(NiCuZn)-ferrites시편에 대한 초투자율과 소결밀도 변화를 보여주고 있다. 일반적으로 초투자율은 시편의 grain size에 비례하여 높은 값을 나타낸다. 초기열처리 온도가 450°C인 경우에는 Cu 첨가량에 따른 저온소결 특성이 나타나면서 결정립의 성장과 동시에 결정립크기(Grain

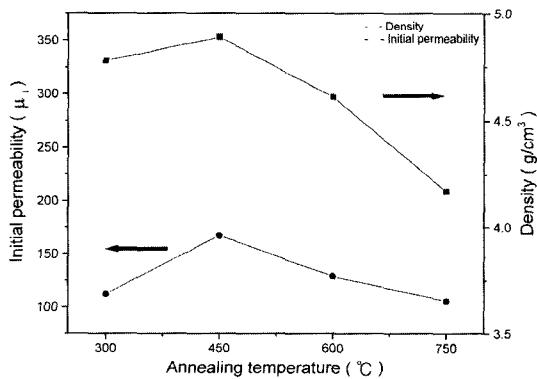


Fig. 5. Changes of initial permeability and sintered density of (NiCuZn)-ferrites with annealing temperature.

Table 1. Initial permeability & sintered density of $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1.03}(Fe_2O_4)_{0.97}$ by dry method

Chemical composition (EDS)	Sample		Initial permeability	Sintered density (g/cm ³)
	L	L ₀		
$(Ni_{0.21}^{2+}Ni_{0.21}^{2+}Ni_{0.62}^{2+}) \cdot (Fe_{1.94}^{3+}O_4)$	19.10	0.048	390	4.95

size)가 증가하여 높은 초투자율과 소결밀도를 나타내고 있다. 초기열처리 온도가 450°C 이상인 경우에는 XRD결과, peak broadening 현상이 억제됨으로 분말의 크기가 조대해지고 이에 따라 소결온도가 증가하는데, 900°C에서 소결공정이 이루어짐으로서 결정립 성장이 완전히 이루어지지 않아 초기투자율과 소결 밀도가 점차적으로 낮아짐을 나타내고 있다. 건식방법으로 소결된 (NiCuZn)-ferrites는 Fig. 4(d)에서 알 수 있듯이, 분말의 크기가 공침법으로 제조한 분말의 크기보다 크고, 소결 온도 또한 200°C 이상 높기 때문에 소결 공정 이후 평균 Grain size가 증가하므로 Table 1에 나타난 것과 같이 높은 초투자율과 소결 밀도값을 나타내고 있다.

3.3 초기열처리온도에 따른 품질계수(Quality factor, Q)

(NiCuZn)-ferrites의 Toroid형 코어시편에 대한 품질계수는 Impedance analyzer를 이용하여 측정

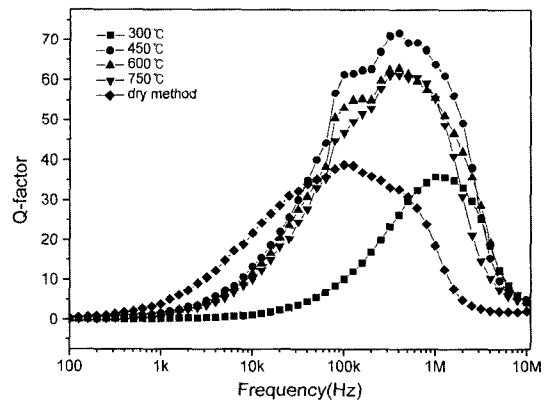


Fig. 6. Quality factor of (NiCuZn)-ferrites as a function of frequency.

하였으며 주파수 범위는 100 Hz~10 MHz의 범위에서 주파수에 변화에 대한 값과 1 MHz에서의 품질계수 값을 측정하였다. Fig. 6은 공침법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites와 건식법으로 제조한 (NiCu-Zn)-ferrites에 대한 품질계수의 주파수 특성을 나타내고 있다. 300, 600, 750°C에서 초기열처리한 시편은 450°C 초기열처리한 시편보다 낮은 Q값을 가지며 품질계수가 최대값을 갖는 영역이 점점 감소함을 알 수 있다. 이는 Fig. 5에서 언급된 바와 같이 450°C 초기열처리 온도에서 가장 우수한 밀도를 나타낸 것과 관련이 깊다. 건식법의 방법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites는 1150°C의 고온에서 소결됨에 따라 소결중에 Cu가 포함된 성분이 액상을 형성하여 입계주변에 석출되기 때문에 전기비저항이 감소하고 주파수 변화에 따른 손실이 증가하므로 공침법으로 제조한 시편보다 낮은 Q값을 나타내었다¹⁰⁾.

3.4 B-H hysteresis loop 특성

Fig. 7은 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ ferrites를 각각 300와 450, 750°C에서 초기열처리 시킨 시편과 건식법으로 합성된 페라이트의 B-H hysteresis loop 그래프이다. 초기열처리 온도가 300°C(a)인 시편과 750°C(c) 시편은 낮은 포화자화 값을 나타내고, 450°C의 온도에서 초기열처리 시킨 시편은 높은 포화자화 값($4\pi M_s=2958\text{ G}$)과 낮은 항자력 값($H_c=32.826\text{ G}$)을 나타내고 있다. 이는 Fig. 4, Fig. 5의 밀도, 결정립 성장과 밀접한 관계가 있다¹¹⁻¹²⁾. 즉, 450°C로 초기 열처리된 시편의 경우, 결정립이 균일한 크기로 성장이 잘 일어났으며, 소결밀도가 높기 때문에 포화자화 값이 증가되었다. 반면 건식법(d)의 방법으로 제조한 경우 포화자화 값($4\pi M_s=5170\text{ G}$)은 높지만 높은 항자력 값($H_c=43.231\text{ G}$)을 나타내어 고주파수 대역에서 손실이 많은 특성을 가지게 되고 Fig. 6에서와 같이

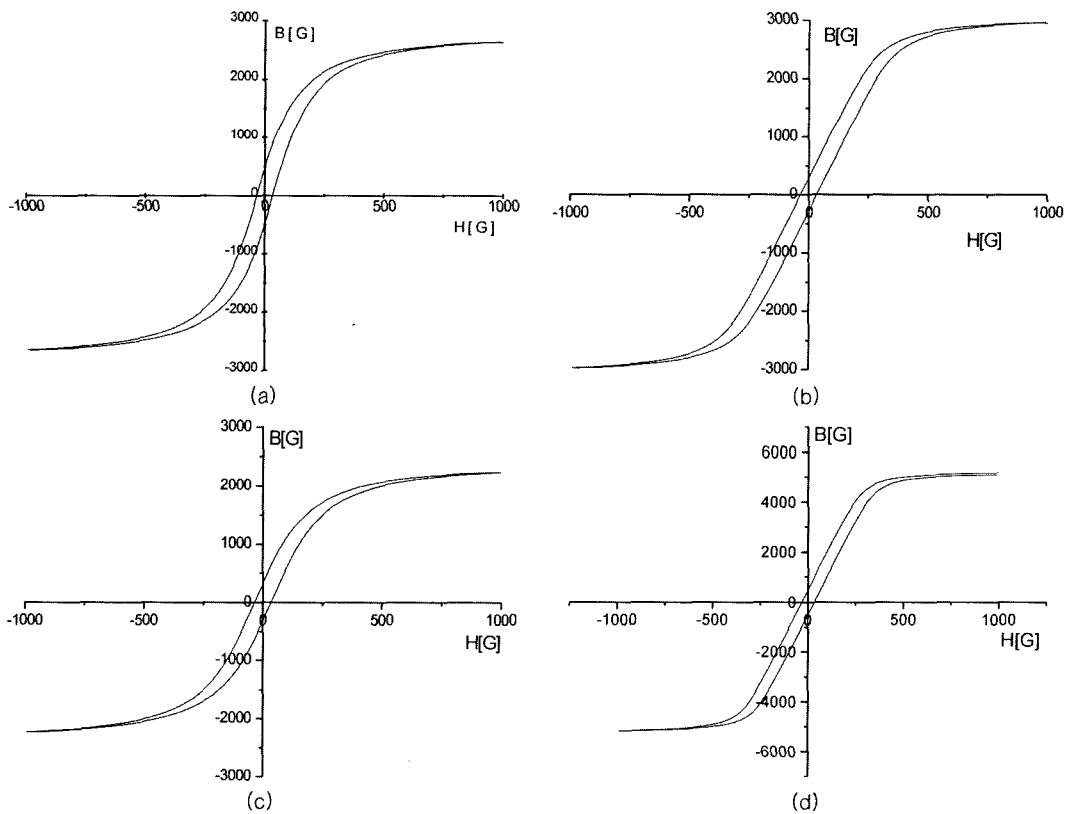


Fig. 7. Hysteresis loops of (NiCuZn)-ferrites with the initial annealing temperature: (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 750°C and (d) dry method.

품질계수가 낮은 특성을 나타낸다.

4. 결 론

습식합성법의 일종인 공침법을 이용하여 나노크기의 초미세 분말을 합성하여 소결 공정된 (NiCuZn)-ferrites에 대한 칩인덕터로서의 전자기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite는 시약급 원료를 사용하여 건식법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite보다 200°C이상 낮은 900°C에서 소결이 가능하였다.

2. 450°C의 온도에서 초기열처리된 (NiCuZn)-ferrite는 300, 600, 750°C의 온도에서 초기열처리된 페라이트 보다 높은 소결밀도(g/cm^3), 초투자율(μ_i), 포화자화(B_s) 값을 나타내었다. 이는 초기열처리 온도에 따라 NiCuZn-ferrites의 결정화, 입도분포, 기공율 등이 영향을 크게 받기 때문인 것으로 생각된다.

3. 건식법으로 제조한 NiCuZn-ferrites는 높은 초투자율, 소결밀도, 포화자화 값을 나타냈으나, 주파수 변화에 따른 손실이 증가하여 공침법으로 제조한 시편보다 낮은 품질계수(Q)값을 나타내었다.

4. 공침법을 이용하여 합성된 NiCuZn-ferrite 분말을 300, 600, 750°C에서 초기열처리한 후 소결시킨 시편은 450°C 초기열처리한 시편보다 낮은 Q값을 나타내었고, 품질계수의 최대값을 갖는 영역은 점점 감소하였다. 이는 적당한 초기열처리 온도에 의해 우수한 소결특성이 나타나며, 결국 초기열처리 온도가 전자기적 특성에 영향을 주게 됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. 윤중락, 박종주, 이석원, 이현용, "이동통신용 적층형 칩 대역통과 필터의 설계 및 제작", 마이크로전자 및 패키징학회지, 6(3), 19-24 (1999).
2. 구기덕, "Chip Inductor의 기술동향," Telecommunications Review, III(7), 92-105 (1993).
3. H.M. Sung, C.J. Chen, L.J. Wang, W.S. Ko, and H.C. Lin, "Fine Powder Ferrite for Multilayer Chip Inductor," IEEE Trans. Magn., 30(6), 4906-4908 (1994).
4. F.G. Brockman, K.E. Matteson, "Nikel-Zinc Ferrites: I, Effect of Composition on the Magnetic Properties of a Nikel-Zinc-(Cobalt) Ferrite", J. Am. Ceram. Soc., 53(9), 517-520 (1970).
5. S. Satoh, A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara, "The Technology of Electrode for Multilayer Chip Inductor (II)-Internal conductor-", 6th Int. Conf. Ferrite (ICF60, pp. 1210-1213 (1992).
6. Hsiao-Miin Sung, Chi-Jin Chen, Wen-song Ko, and Hong-Ching Lin, "Fine Powder Ferrite for Multilayer Chip Inductor," IEEE Trans. on Mag., 30(6), 4906-4908 (1994).
7. J.H. Nam, H.H. Jung, J.Y. Shin, J.H. Oh, "The effect of Cu substitution on the electrical and magnetic properties of NiZn ferrites", IEEE Trans. Magn., 31(6), 3985-3987 (1995).
8. Jen-Yan Hsu, Wen-song Ko, Hon-Dar Shen, and Chi-Jen Chen, "Low Temperature Fired NiCuZn Ferrite", IEEE Trans. on Mag., 30(6), 4875-4877 (1994).
9. Jen-Yan Hsu, Wen-song Ko, and Chi-Jen Chen, "The Effect of V_2O_5 on the Sintering of NiCuZn Ferrite", IEEE Trans. on Mag., 31(6), 3994-3996 (1995).
10. J.G.M. de Lau and A.L. Stuijts, "Chemical Composition and High-Frequency Properties of Ni-Zn-Co Ferrites", Philips Res. Repts., 21, 104-112 (1966).
11. K.J. Standley, Oxide Magnetic Materials, 2nd Edition., Oxford University Press, 44-171 (1972).
12. 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), 51-54 (1976).