

칩인덕터용 NiCuZn-ferrites 나노 분말합성 및 하소 온도에 따른 특성 변화

허은광 · 김정식[†]

서울시립대학교 신소재공학과
(2002년 10월 18일 접수; 2003년 1월 7일 승인)

Synthesis of Nano-sized NiCuZn-ferrites for Chip Inductor and Properties with Calcination Temperature

Eun-Kwang Hur and Jung-Sik Kim[†]

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received October 18, 2002; Accepted January 7, 2003)

초 록

본 연구에서는 칩 인덕터용 코어 소재로 사용되는 NiCuZn-ferrite를 공침법을 이용하여 나노크기의 초미세 분말로 합성하고, 합성된 NiCuZn-ferrite의 하소 온도에 따른 저온소결 특성 및 전자기적 특성에 관하여 고찰하였다. 조성은 $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1+w}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{1-w}$ 에서 x 값을 0.2, w 값은 0.03으로 고정하였고, 하소는 300°C에서 750°C의 온도범위에서 진행하였다. 하소 후 900°C에서 소결한 시편의 특성을 측정하고, 공침법으로 합성한 NiCuZn-ferrite는 900°C의 저온에서 소결밀도 4.90 g/cm³, 초기투자율 164, Q-factor 72임을 확인하였다. 또한, NiCuZn-ferrite의 미세구조는 하소온도가 증가함에 따라 입자가 커지고 불균일한 상태가 되며, 초기투자율 등의 ferrites의 전자기적 특성이 저하되었다.

ABSTRACT

In this study, nano-sized NiCuZn-ferrites for the multi-layered chip inductor application were prepared by a coprecipitation method and its electromagnetic properties were analyzed. Also, the property of low temperature sintering were studied with the initial heat treatment of powder. $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1+w}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{1-w}$ ($x=0.2, w=0.03$) were calcined at 300~750°C. The sintered NiCuZn-ferrites at 900°C showed good apparent density 4.90 g/cm³ and magnetic properties of initial permeability 164 and quality factor 72. As the calcination temperature increase, the grain size of NiCuZn-ferrite increased with irregular grain distribution and its magnetic properties were deteriorated.

Key words : NiCuZn-ferrites, Coprecipitation method, Multi-layered chip inductor

1. 서 론

표면 실장용 적층형 칩 인덕터는 휴대전화, 비디오 카메라, 하드드라이브, 플로피 드라이브 등의 각종 전자기기의 핵심소자로서 다양하게 사용되고 있다.¹⁾ 다결정 ferrites는 높은 전기 비저항, 높은 투자율을 갖는 특성으로 인해 고주파용 재료로 폭넓게 사용되어져 왔다. 이러한 ferrites를 적층형 칩인덕터의 형태로 사용하기 위해서는 내부전극이 사용되는데 내부전극으로 사용되는 전도체로는 Ag 전극이 사용되며 이것은 900°C의 온도에서 ferrites와 함께 소결된다.

Ag는 적층형 ferrites의 내부전극으로써 Ag의 낮은 저항

특성으로 적층형 ferrites의 높은 품질계수(Q) 값을 갖는 것에 기여한다. 또한 Ag는 Ag/Pd paste와 가격적인 면에서 비교하면 매우 저렴하다. Ag의 녹는점은 961°C이므로 ferrites는 950°C 이하의 온도에서 소결이 이루어져야만 한다.^{2,3)} 그러나 950°C 이상의 온도에서 소결이 진행되는 경우 ferrites 내부로 Ag의 확산에 의한 내부 전도체의 저항 증가와 ferrites 내의 Cu 분리 때문에 자기적 성질의 감소가 일어난다.

NiCuZn-ferrites의 조성은 저온 소결이 가능하기 때문에 적층형 칩의 제조기술과 관련하여 NiCuZn-ferrites 조성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중에서 NiZn-ferrites 조성에 Cu의 첨가는 하소 온도를 낮추는 중요한 역할을 한다고 알려져 있다. 또한, NiCuZn-ferrites는 MnZn-ferrites보다 높은 주파수 영역에서 사용되며 낮은 온도로 소결밀도를 높일 수 있다.³⁾ 일반적인 NiZn-ferrite는 1000°C 이상의 온도에서 소결된다. 이 때문에 소결온도를 낮추기

Corresponding author : Jung-Sik Kim
E-mail : jskim@uoscc.uos.ac.kr
Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

위하여 많은 연구와 시도가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 습식합성법의 한 방법인 공침법(Coprecipitation method)을 이용하여 나노 크기의 NiCuZn-ferrite 초미세 분말을 합성하고, 합성된 분말을 사용하여 소결된 ferrites 저온소결 특성과 전자기적 특성에 관하여 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

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 $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.60})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ ($x=0.2$)의 조성을 갖는 NiCuZn-ferrite 분말을 합성하였다. 출발원료들은 적정 몰비의 양으로 칭량하여 60°C에서 증류수 200 ml에 금속염을 용해시키고, 침전제로서 NaOH를 증류수 200 ml에 용해시켜 60°C로 유지하였다. 용해된 금속염과 NaOH 용액의 당량비는 1.1:1의 비율로 혼합하여 교반시킴으로서 공침반응시켰으며, 얻어진 침전물들은 약 1시간 동안 60°C 질소분위기에서 교반하여 반응시켰다. 반응이 끝난 후 침전물을 회수하기 위해 Aspirator를 이용하여 분리 및 세척한 후, 60°C의 진공건조기에서 24시간동안 건조시켰다. 건조된 분말은 다시 300~750°C, N_2 분위기에서 1시간 동안 하소하였다.

Toroid형 코어는 다음과 같이 제조하였다. NiCuZn-ferrite 분말에 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 약 4 wt% 첨가하고, 60°C의 온도에서 3시간 동안 건조한 후 내경 3 mm, 외경 7 mm의 몰드에 1000 kgf/cm²의 성형압으로 성형체를 제조하였다. 성형된 NiCuZn-ferrite 시편은 전기로를 이용하여 대기 중에서 900°C의 온도로 5시간 소결하였다.

소결된 NiCuZn-ferrite 시편은 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 analyzer와 VSM(Vibrating Sample Method)을 이용하여 초투자율, 품질상수(Quality factor), B-H hysteresis loop 등을 측정하였으며, network analyzer를 이용하여 복소투자율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공침법에 의한 NiCuZn-ferrites 분말 특성

$(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ 의 조성으로 공침법을 이용하여 하소 온도 변화에 대한 ferrites의 BET 비표면적을 측정된 결과는 Table 1과 같다.

Fig. 1은 공침법으로 제조한 NiCuZn-ferrite 분말에 대하여 질소분위기에서 300~750°C의 온도에서 하소시킨 분말의 BET 비표면적 값의 변화를 나타낸 것으로서, 하소 온

Table 1. BET Surface Area of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ Prepared by Coprecipitation Method

Sample		BET Surface Area (m ² /g)
Method	Heat Treatment Temp.	
Coprecipitation Method	300°C	140.1
	450°C	78.6
	600°C	22.6
	750°C	0.7

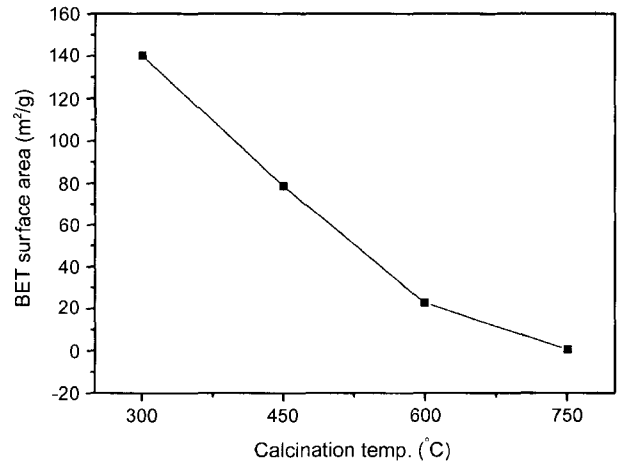


Fig. 1. BET surface areas of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature.

도가 증가할수록 비표면적은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 경향은 분말의 결정화 정도와 관계가 있으며 하소 온도가 증가하면 결정화 정도가 커지고, 분말의 비표면적은 감소한다. Komameni⁴⁾등이 수열합성법으로 합성한 NiZn-ferrite의 경우 BET 비표면적이 168 m²/g이었으며, 본 연구에서 합성한 ferrites의 비표면적 값과 매우 유사함을 알 수 있다. 또한, 결정화 정도가 증가하면 NiCuZn-ferrites 입자의 크기가 증가하고, 분말의 입도 분포가 변하므로 ferrites의 소결특성과 전자기적 특성에 영향을 미치게 된다.⁵⁾

Fig. 2는 공침법으로 제조된 NiCuZn-ferrite의 하소 온도에 따른 XRD 패턴으로서 전형적인 스피넬 단일상 구조를 지닌 것으로 나타났으며, 제 2상의 peak는 관찰되지 않았다. 300°C에서 하소된 분말은 XRD peak가 매우 넓게 나타난 것으로 보아 결정 입자크기가 매우 미세함을 알 수 있으며, 하소 온도 증가와 더불어 peak intensity가 증가되고 sharp하게 되는 것으로 보아 분말의 결정화 정도가 증가함을 나타내고 있다. 또한, 하소 온도가 증가함에 따라 NiCuZn-ferrite 분말의 입자성장이 일어나고 있음을 말해준다.

Fig. 3은 300°C의 온도에서 하소한 NiCuZn-ferrites 분말을 TEM으로 관찰한 사진으로 분말 입자는 약 7~10 nm

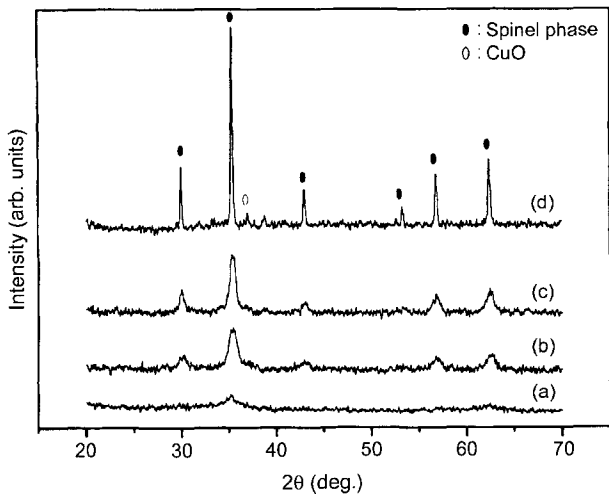


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ ferrites with calcination temperature; (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C and (d) 750°C.

이 구형으로 나노크기를 갖고 있었으며, 이러한 결과는 Fig. 2의 peak broadening 현상이 일어남과 일치하고 있다. Fig. 4는 하소 온도에 따른 NiCuZn-ferrites 분말을 FE-

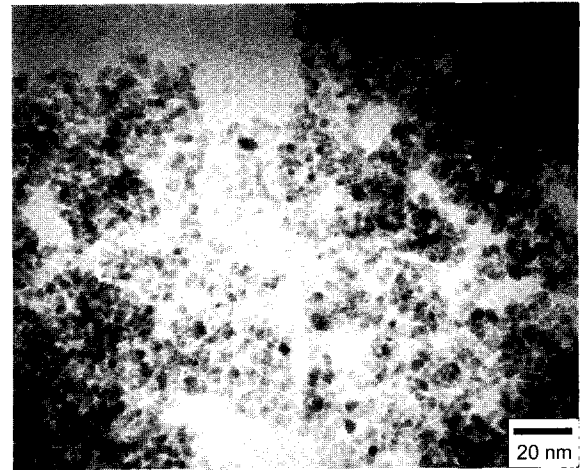


Fig. 3. Transmission electron micrograph of the NiCuZn-ferrites synthesized by coprecipitation method.

SEM을 사용하여 관찰한 사진이다. 300°C 온도에서 하소된 NiCuZn-ferrites 분말은 위의 TEM 사진의 결과와 같이 7~10 nm의 구형의 나노입자 형태로 관찰되었으며, 600°C의 온도에서는 입자간 소결이 이루어져 입자의 크기가 증가되었음을 관찰할 수 있다. 또한, 750°C의 온도에서는 입

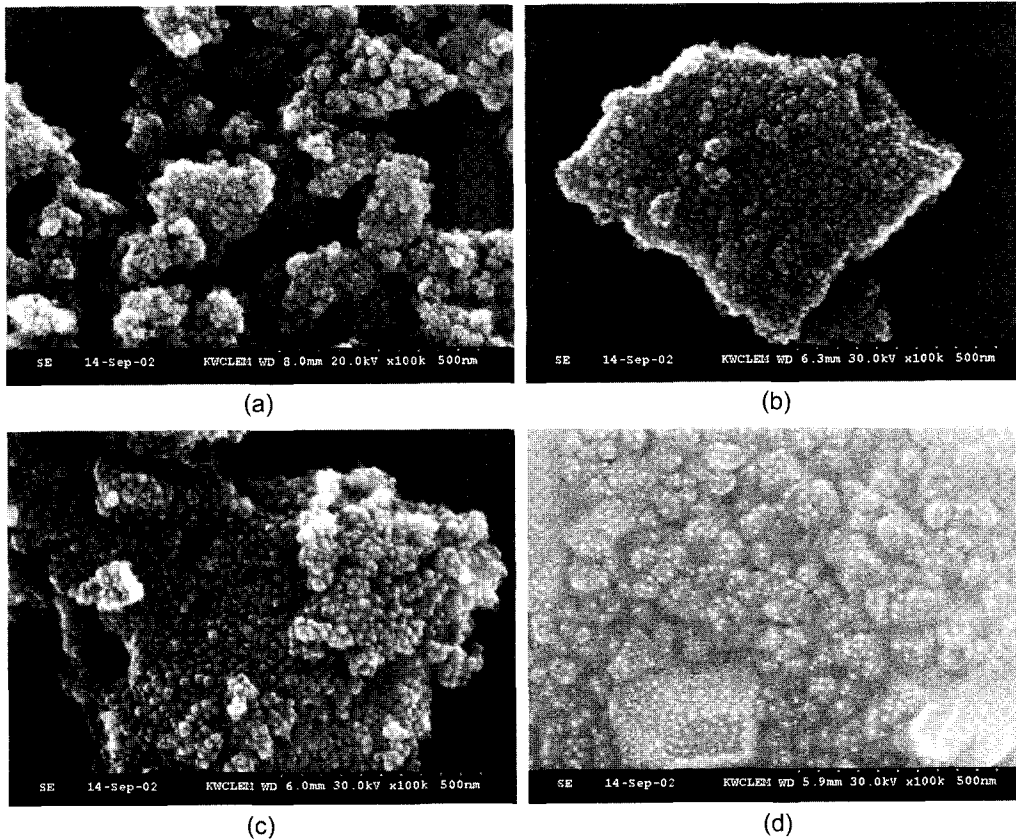


Fig. 4. Field emission scanning electron micrographs of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination; (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C and (d) 750°C.

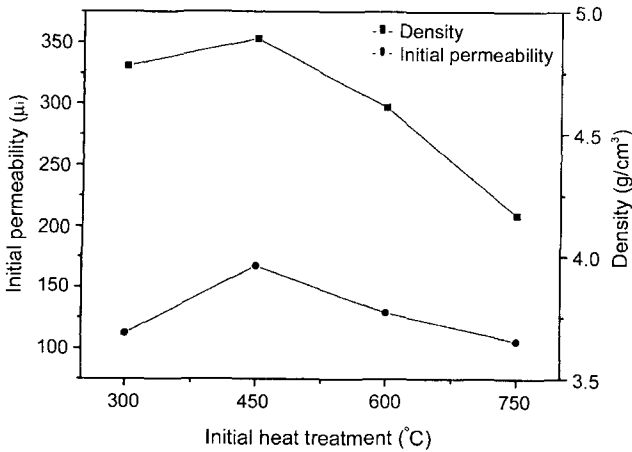


Fig. 5. Initial permeability & sintered density of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature.

자성장으로 인해 입자의 크기가 증가하고 그 입도 분포가 불균일하게 관찰되었다. 즉, 하소 온도가 증가함에 따라 NiCuZn-ferrites 입자의 크기가 증가하고 입도 분포가 불균일해짐을 알 수 있다.

3.2. NiCuZn-ferrite 소결체의 미세구조와 전자기적 특성

공침법으로 제조한 NiCuZn-ferrite의 분말을 각각 하소 온도에서 하소시키고, 900°C의 온도에서 저온소결 시킨 NiCuZn-ferrite의 초투자율과 소결밀도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 공침법을 이용하여 저온 소결 시킨 NiCuZn-ferrite는 하소 온도가 450°C일때 가장 높은 초투자율과 소결밀도 값을 갖는 특성을 나타내었으며, 750°C일때 가장 낮은 초투자율과 소결밀도 값을 나타내었다. 450°C의 경우, 소결밀도가 이론밀도(5.30 g/cm³)의 92.5%에 이르며, 이 결과로부터 공침법을 이용한 NiCuZn-ferrite의 소결밀도는 분말의 미립화로 인하여 900°C의 온도에서도 저온 소결 특성이 충분히 일어났음을 알 수 있었다. 600°C 이상의 높은 온도에서 하소된 ferrites는 하소 과정에서 발생한 입자간 응집으로 인해 입자의 크기가 증가하고, 입도가 불균일해짐으로서 소결 과정 중에 비정상 입자 성장이 일어난 것으로 생각된다. 즉, 하소 온도가 증가하면 소결 밀도와 전자기적 특성에도 좋지 않은 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

900°C의 온도에서 소결시킨 NiCuZn-ferrite 소결체의 주파수 변화에 따른 Q-factor의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 300°C에서 하소된 ferrites는 가장 낮은 Q 값을 가지며, Q 값이 최대 값을 갖는 영역도 가장 좁게 분포하였다. 반면에, 450°C에서 하소된 경우는 가장 높은 Q 값을 가지고, Q 값이 최대값을 갖는 주파수 영역도 가장 넓게 분포하였다. 또한 600°C 이상의 온도에서 하소된 ferrites는 하소 온도가 증가할수록 낮은 Q 값을 가지며 품질계수가 최대

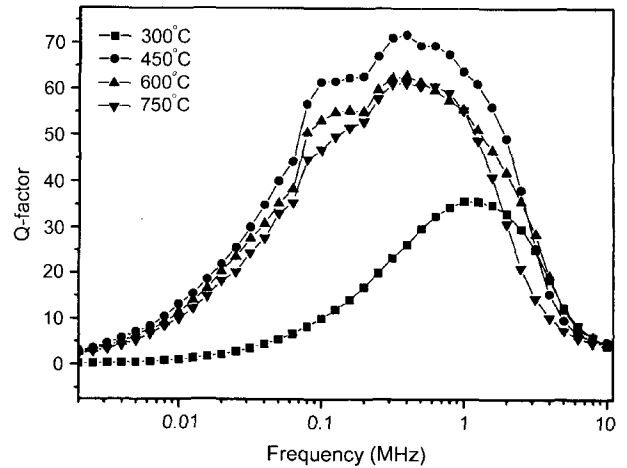


Fig. 6. Q-factor of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature.

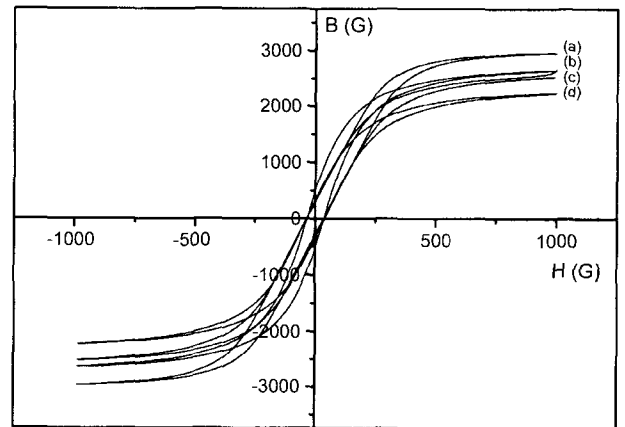


Fig. 7. Hysteresis loop of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature; (a) 450°C, (b) 300°C, (c) 600°C and (d) 750°C.

값을 갖는 주파수 영역이 점점 감소하였다. 즉, 300°C에서 하소된 경우에는 앞에서 언급된 소결밀도가 낮은 값을 나타내기 때문에 가장 낮은 Q 값을 나타낸 것으로 생각되며, 하소온도가 600°C인 경우에는 입자의 크기가 온도에 따라 증가하고, 불균일해 짐으로서 입계의 Cu 성분 석출과 기공의 영향을 받아 주파수에 따른 손실이 증가된 것으로 생각된다. 결국, ferrites 분말의 하소 과정 중에 입자의 균일화와 미립화가 Cu 석출과 주파수 손실을 줄이는 중요한 변수임을 알 수 있다.

Fig. 7은 하소시킨 후 900°C에서 저온 소결한 NiCuZn-ferrite의 B-H 특성을 나타낸 hysteresis loop이다. 그림에서 보는 바와 같이 450°C에서 하소시킨 ferrites가 가장 높은 포화자화 값($4\pi\text{Ms} = 2958 \text{ G}$)을 나타내었고, 750°C에서 하소시킨 ferrites가 가장 낮은 포화자화 값을 나타내었다. Igarashi⁶⁾는 NiZn-ferrite의 B-H loop 모양에는 기공률이 영

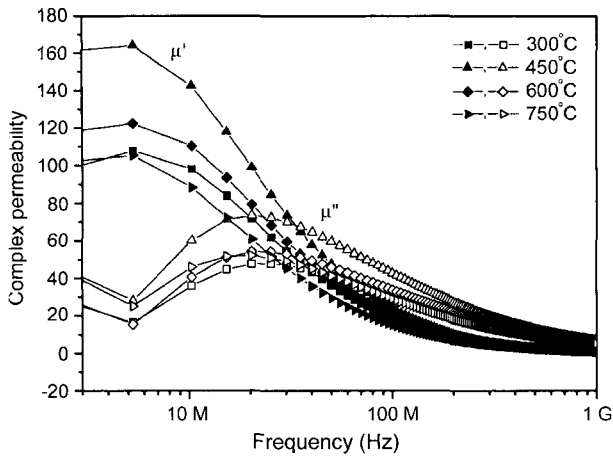


Fig. 8. Complex permeability of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature.

향을 미치는 것으로 설명하였으며, Fig. 5의 소결밀도 결과가 이와 일치함을 알 수 있다.

Fig. 8은 900°C에서 소결된 NiCuZn-ferrite 시편의 복소 투자율 변화를 나타낸 결과이며, 실수항 μ' 은 앞에서 언급했던 초투자율 값을 의미하고, 허수항 μ'' 는 복소 투자

율을 의미한다. 실수항 μ' 은 하소 온도에 따른 초투자율 값과 동일한 변화를 나타내며, 허수항 μ'' 는 하소 온도가 증가함에 따라서 μ'' peak가 형성되는 주파수 영역이 좁아지고 최대가 되는 주파수도 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 하소 온도가 증가함에 따라 초투자율이 감소하기 때문에 μ'' 이 최대가 되는 주파수 즉, 공명 주파수는 증가하게 되는 것이라 생각되며, 이것은 스피넬 ferrites 구조내에서 입자의 크기가 증가 할수록 Ni^{2+} 의 확산이 용이하지 않으므로^{7,8)} 자벽의 이동에 의한 자화 기구에 영향을 미치기 때문이라 생각된다. 또한, μ'' 의 peak는 Fig. 6의 품질계수 값과 관련하여 손실이 많을 수록 μ'' 의 peak 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서, NiCuZn-ferrite의 초기 하소 온도가 증가함에 따라 공명주파수는 증가하고, 그 손실이 증가함을 알 수 있다.

공침법을 이용하여 900°C의 온도에서 소결한 NiCuZn-ferrite의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 300°C에서 하소된 ferrites는 기공이 일부 존재하며, 450°C에서 하소된 ferrites는 입자의 크기가 균일하고 기공이 적다. 반면에 600°C 이상의 온도에서 하소된 ferrites는 온도가 증가함에 따라 하소과정 중에 입자의 크기가 증가하고, 그 입도 분포가 불균일한 특성을 보여준다. 특히, 750°C에서 하소

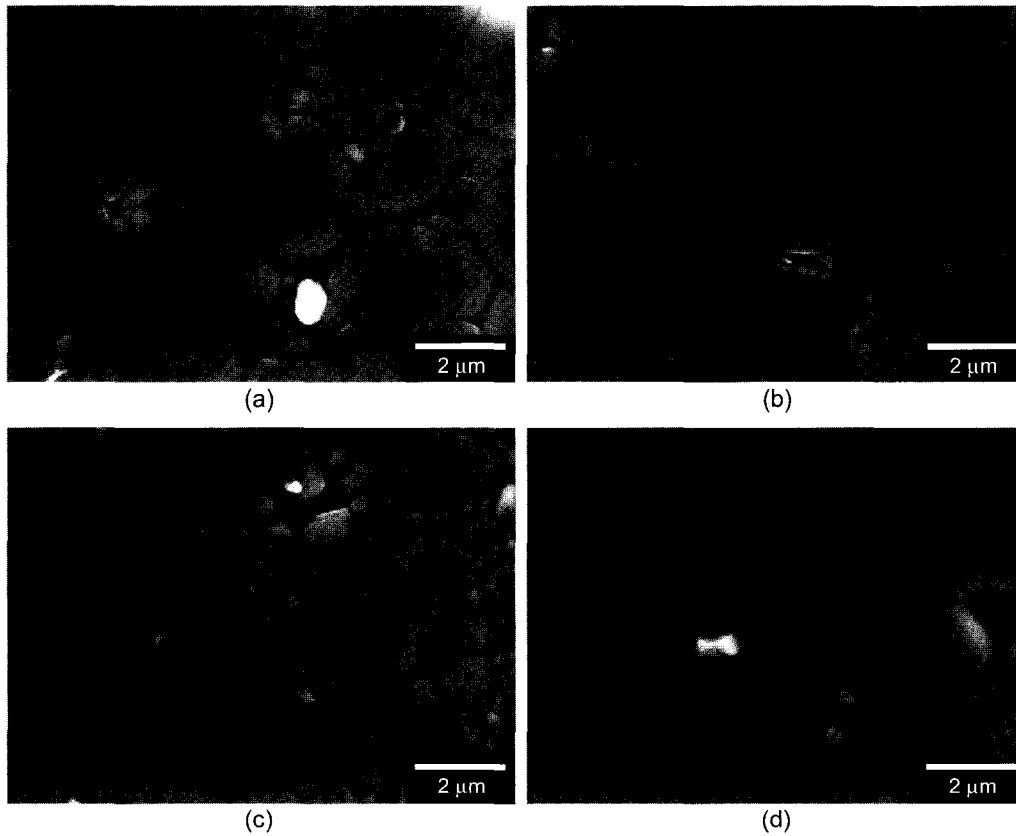


Fig. 9. Scanning electron micrographs of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ with calcination temperature; (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 600°C and (d) 750°C.

된 경우에는 조대하게 성장된 입자들이 많이 관찰됨을 알 수 있다. 따라서, 공침법에 의한 NiCuZn-ferrite의 미세구조는 하소 온도가 450°C 이상으로 증가함에 따라 소결특성이 저하되고, 전자기적 특성에 영향을 주는 변수임을 알 수 있다.

4. 결 론

습식합성법인 공침법을 이용하여 나노크기의 초미세 분말을 합성하고, 여러 온도에서 하소 시킨 후 900°C의 온도에서 저온 소결된 NiCuZn-ferrites에 대한 전자기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침법을 이용한 NiCuZn-ferrite는 분말의 미립화로 인하여 900°C의 낮은 온도에서 저온 소결 특성이 충분히 일어나 우수한 전자기적 특성을 나타내었다.
2. 공침법을 이용하여 저온 소결 시킨 NiCuZn-ferrite는 하소 온도가 450°C일때 가장 높은 소결밀도를 나타냈으며, 초기투자율 등 전자기적 성질이 우수하게 나타났다.
3. NiCuZn-ferrite의 하소 온도가 증가함에 따라 공명주파수와 손실계수는 증가하였다.
4. NiCuZn-ferrite의 미세구조는 하소 온도에 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하고 불균일한 분포상태가 되며, 초기투자율 등의 ferrites의 전자기적 특성이 저하되었다.

REFERENCES

1. S. K. Ko, B. H. Kim, and K. Y. Kim, "A Study on Properties of Low Temperature Sintering in the NiZn Ferrite System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [10] 1074-82 (1997).
2. S. H. Son, H. J. Je, and B. H. Kim, "Property Changes of Chip Inductors by Varying the Solid Loading of Ferrite Pastes," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [3] 284-92 (1999).
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] 4906-08 (1994).
4. S. Komarneni, M. Tsuji, Y. Wada, and T. Yamamoto, "Nanophase Ferrites for CO₂ Greenhouse Gas Decomposition," *J. Mater. Chem.*, **7** [12] 2339-40 (1997).
5. F. G. Brockman and 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] 517-20 (1970).
6. 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] 51-4 (1976).
7. J.-H. Nam and J.-H. Oh, "Variation of the Relaxation Time for NiCuZn Ferrites with Magnetic Properties," *J. Magnetism*, **1** [1] 37-41 (1996).
8. J.-H. Nam and J.-H. Oh, "Complex Permeability Analysis of NiCuZn Ferrites," *J. Kor. Mag. Soc.*, **6** [6] 382-87 (1996).