

V₂O₅ 도핑된 NiCuZn 페라이트로 제조된 칩인덕터에서의 Ag/Cu 석출

제해준[†] · 김병국

한국과학기술연구원 재료연구부

Ag and Cu Precipitation in Multi-Layer Chip Inductors Prepared with V₂O₅-Doped NiCuZn Ferrites

Hae June Je[†] and Byung Kook Kim

Materials Sci. & Tech. Div., Korea Institute of Sci. & Tech.

(2003년 4월 23일 받음, 2003년 8월 4일 최종수정본 받음)

Abstract The purpose of this study is to investigate the effect of V₂O₅ addition on the Ag and Cu precipitation in the NiCuZn ferrite layers of 7.7×4.5×1.0 mm sized multi-layer chip inductors prepared by the screen printing method using 0~0.5 wt% V₂O₅-doped ferrite pastes. With increasing the V₂O₅ content and sintering temperature, Ag and Cu oxide coprecipitated more and more at the polished surface of ferrite layers during re-annealing at 840°C. It was thought that during the sintering process, V dissolved in the NiCuZn ferrite lattice and the Ag-Cu liquid phase of low melting point was formed in the ferrite layers due to the Cu segregation from the ferrite lattice and Ag diffusion from the internal electrode. During re-annealing at 840°C, the Ag-Cu liquid phase came out the polished surface of ferrite layers, and was decomposed into the isolated Ag particles and the Cu oxide phase during the cooling process.

Key words Ag/Cu precipitation, chip inductor, NiCuZn ferrite paste, V₂O₅-doping

1. 서 론

가전 및 전자 부품 산업이 발전함에 따라 수동부품(L, C, R)의 소형화와 고성능화에 대한 요구에 부응하여 표면실장기술(SMT: surface mount technology)이 급격히 발전되어 왔다. 인덕터를 표면실장소자(SMD: surface mount device)화한 칩인덕터는 도체 전극선이 페라이트 내부에 밀폐되어 있기 때문에 자기차폐 형태(magnetic shield type)로 손실이 적고, 부품간의 상호 간섭이 적으며, 높은 인덕턴스(L)와 신뢰성을 얻을 수 있다. 인덕터의 소재로는 10⁶ Ω·cm 정도의 높은 전기 비저항을 갖기 때문에 고주파 특성이 우수하고 공기 중에서 소결이 가능한 Ni-Zn계 페라이트가 사용되어지고, 내부전극으로는 높은 품질계수(Q factor)를 얻기 위해 우수한 전기 전도도(1.62×10⁻⁶ Ω·cm)를 갖으며 공기 분위기에서 소결할 수 있고, 가격이 비교적 저렴한 Ag가 주로 사용되어진다. 그러나 Ag는 융점(961°C)이 낮기 때문에 페라이트 내로의 확산에 의한 영향 등을 고려하여 900°C 이하의 저온에서 소결하는 것이 바람직하다.

일반적으로 치밀한 Ni-Zn 페라이트를 소결하기 위해서는 1100°C 이상에서 소결해야하기 때문에 소결온도를 낮추고자 CuO 성분을 첨가한다. CuO는 페라이트 내에서

확산을 촉진하며, 최적의 CuO 함량은 10 mol% 정도로 알려져 있다.¹⁾ 또한 페라이트 조성을 Fe₂O₃ 결핍 조성의 비화학양론적 비를 갖게 하여 산소공공 확산에 의한 소결 촉진을 도모하고 있다.²⁾ 그러나 Fe₂O₃가 결핍된 조성의 NiCuZn 페라이트 소결시, Cu 첨가에 의해 생성된 산소공공은 냉각시 공기 중의 산소로 채워져 Cu 금속상이 석출하게 된다.³⁾ 또한 전극 부위에서의 Cu 석출은 확산된 Ag와의 반응에 의해 보다 낮은 융점의 Cu-Ag 상을 형성하여, 냉각시 Cu와 Ag로 분리되면서 Cu가 입계에 석출하여 페라이트 입자 내부에 응력을 야기해 인덕턴스를 낮추게 된다.^{4,5)} 이후, Ag 확산에 의한 페라이트 입계에 Cu와 Ag를 함유한 중간상 생성 등의 화학적 확산은 매우 한정적이며, 실제 내부전극 Ag의 페라이트 내로의 확산은 미량에 지나지 않음을 보여주는 보고도 있다.⁶⁾

NiCuZn 페라이트를 저온소결하는 방법으로 Bi₂O₃,^{7,8)} PbO,⁹⁾ V₂O₅^{10,11)} 등의 액상 소결조제를 첨가하여 치밀화 효과를 얻을 수 있다. 그러나 PbO 첨가시 페라이트 입계에 CuO가,⁹⁾ V₂O₅ 첨가시 NiO가 석출되고,¹¹⁾ 첨가물들이 페라이트 내부로 고용되어 들어감에 따라 페라이트의 초기투자율이 저하되는 것으로 나타났다. 이러한 소결 첨가제 실험은 벌크(bulk) 코어의 제조를 통한 특성 고찰에 머무르며, 내부전극 Ag 층이 적층된 칩인덕터에 적용했을 때 일어날 수 있는 페라이트의 미세구조 변화

[†]E-Mail : hjje@kist.re.kr

및 이에 따른 자기적 특성 변화를 간과하고 있다. 따라서 V_2O_5 가 첨가된 NiCuZn 페라이트로 칩인덕터를 제조했을 때의 페라이트의 미세구조 변화 및 이에 따른 자기적 특성 변화에 관한 연구결과를 일차적으로 보고하였다.¹²⁾

본 연구에서는 V_2O_5 가 첨가된 NiCuZn 페라이트 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄법으로 칩인덕터를 제조했을 때, 페라이트의 미세구조 상에 발생하는 Ag와 Cu의 석출현상에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

페라이트의 조성은 저손실 특성을 가지는 $(Ni_{0.3}Cu_{0.2}Zn_{0.5}O)_{1.03}(Fe_2O_3)_{0.97} + Co_3O_4$ (1 wt%) 조성으로 고정하였으며, Fe_2O_3 와 ZnO 는 국산 공업용 고순도(>99.9%) 분말을, NiO, CuO 및 Co_3O_4 는 일체 시약급(>99.9%) 분말을 사용하였다. 분말 혼합은 원료와 분산매(물), 그리고 steel 볼을 사용하여 6시간 볼 밀링하였으며, 건조 후 $750^\circ C$ 에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 V_2O_5 를 0, 0.1, 0.3, 0.5 wt% 각각 첨가하였으며, 저온소결을 위한 분말의 소결도를 증진시키기 위하여 4시간 attrition 밀링하여 평균입자크기 $0.65 \mu m$ 의 페라이트 분말을 준비하였다.

이후 본 실험에 적용된 스크린 인쇄법에 의한 칩인덕터 제조공정은 전 보고에 자세히 설명되어 있다.¹²⁾ 열처리하는 공기분위기에서 각각 $870, 880, 890, 900^\circ C$ 온도로 2시간 소결하였다. 소결후 인덕터 시편의 크기는 $7.7 \times 4.5 \times 1.4 mm$ 를 유지하였다. 열처리된 시편의 양쪽에 상용 외부 전극 Ag 페이스트(Heraeus ET1643)를 입혀 $850^\circ C$ -10분간 열처리하여 최종 칩인덕터 시편을 제조하였다. Fig. 1에는 본 연구에 사용된 칩인덕터 시편 구조를 개략적으로 나타내었다. 내부전극 상·하단 끝이 외부전극에 연결되어 있으며, 3차원적으로 4.5회 회전되어 있음을 알 수 있다.

칩인덕터 시편의 미세구조 분석은 광학현미경과 SEM을 이용하여 페라이트 층에 발생하는 Ag 및 Cu의 석출현상을 중점적으로 관찰하였다. 미세구조 관찰을 위해 $840^\circ C$ 에서 10분간 열간 엿칭하였다. 석출물의 성분은 EPMA(JEOL, JXA-8600) EDX로 정성분석을 하였으며, 정확한 표면분석을 위하여 AES(Perkin-Elmer, Φ -670)를

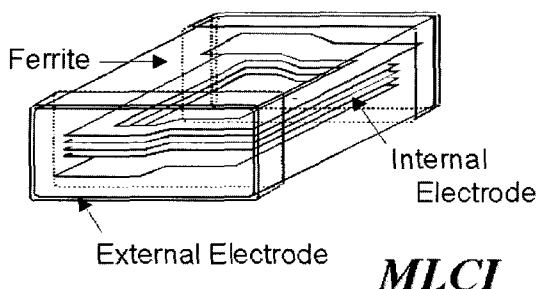


Fig. 1. Structure of multi-layer chip inductor(MLCI).

사용하였다. 또한 XPS(SSI, 2803-S) 분석을 통하여 석출물의 원자가 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 Fig. 1에서 개략적으로 보여진 칩인덕터 시편의 단면을 연마하여, 내부전극 부위를 광학 현미경으로 관찰한 내부구조를 나타내었다. 흰 선의 형태로 늘어선 4층의 Ag 내부전극이 주위의 페라이트 층과 비교적 균일한 형태로 적층되었으며, 내부전극의 두께는 $30 \mu m$, 내부전극간 거리는 $150 \mu m$ 정도 됨을 알 수 있다. 본 연구에서는 V_2O_5 의 첨가에 따른 Ag 내부전극 주위를 둘러싸고 있는 페라이트 층에서 발생하는 Ag 및 Cu의 석출현상을 조사하였다.

Fig. 3에는 V_2O_5 를 0.3, 0.5 wt% 첨가하여 $870^\circ C, 900^\circ C$ 로 각각 소결한 시편을 경면 연마하여, 입계부식을 위해 $840^\circ C$ 에서 열처리한 후, 표면의 넓은 부위를 관찰하기 위해 SEM 저 배율($\times 1500$)로 관찰한 미세구조를 나타내었다. $870^\circ C$ 에서 소결한 시편의 경우 0.3 wt% 첨가 시편에서는 특별한 점이 없으나, 0.5 wt% 첨가 시편에서는 표면에 수 μm 크기의 흰색 물질이 발견된다. 또한 소결온도가 $900^\circ C$ 로 높을 경우 0.5 wt% 시편에서는 물론 0.3wt% 시편에서도 수 μm 크기의 흰색 물질이 발견되며, 이 물질 주위로 표면이 울퉁불퉁해짐을 알 수 있다.

이러한 물질들에 대한 정확한 분석을 하기 위하여 Fig. 4에는 $900^\circ C$ 에서 소결된 V_2O_5 0.5 wt% 첨가 시편 표면에 생성된 물질들의 미세구조 및 EDX 분석을 통하여 확인된 성분을 나타내었다. 분석 결과 Fig. 4(a)의 페라이트 위에 생성된 물질과 Fig. 4(b)의 구형 물질은 Ag로 판명되었고, Fig. 4(b)의 구형 물질 아래에 생성된 물질의 주성분은 Cu이며 그 외 Fe, Ni, Zn 성분이 미량 검출되었다. 대부분의 Ag 석출은 Fig. 4(a)와 같이 단일로 존재하기보다 Fig. 4(b)와 같이 Cu 성분과 인접하여 존재하며 그 형태는 다면체이거나 구형상임을 알 수 있

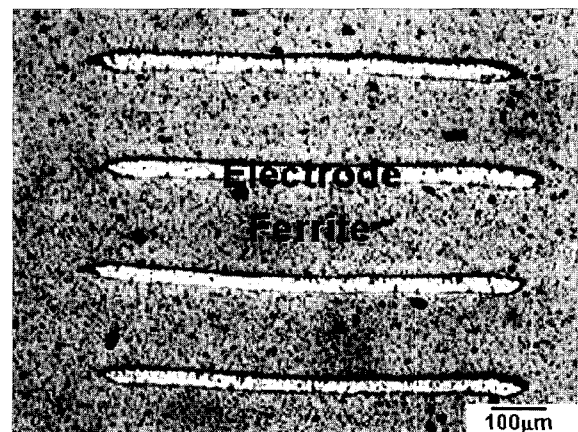


Fig. 2. Optical micrograph of 0.1 wt% V_2O_5 -doped chip inductor sintered at $900^\circ C$.

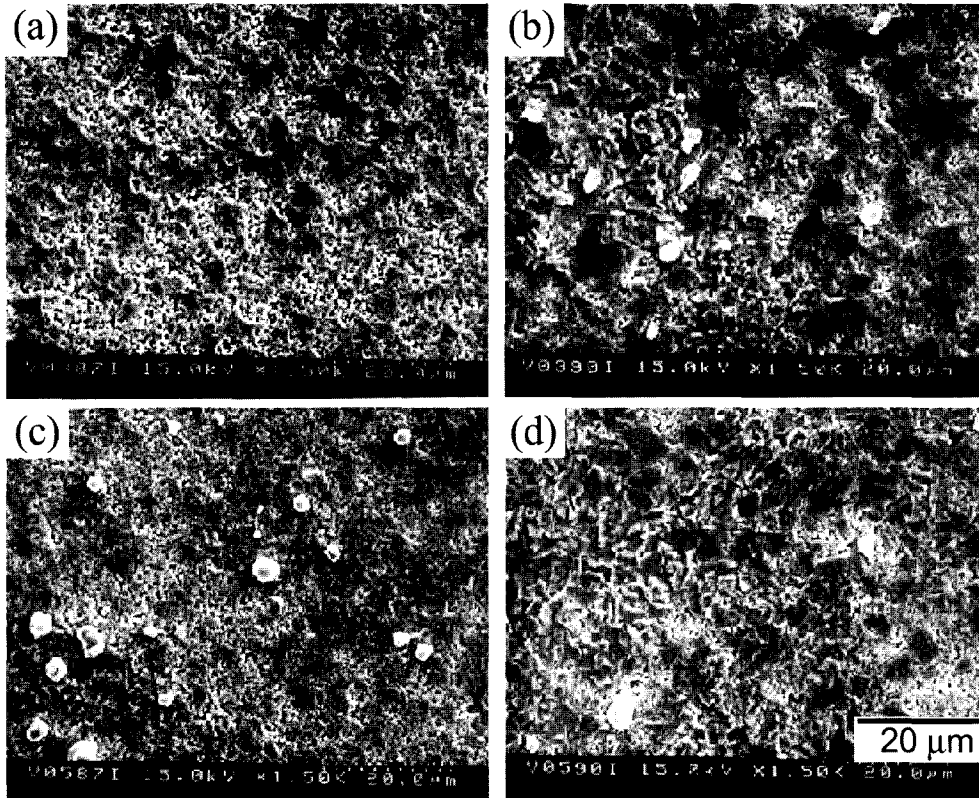


Fig. 3. SEM micrographs of the polished surfaces of ferrite layers of various V₂O₅-doped chip inductors sintered at various temperatures after annealing at 840°C. (a) 0.3 wt%-870°C, (b) 0.3 wt%-900°C, (c) 0.5 wt%-870°C, and (d) 0.5 wt%-900°C.

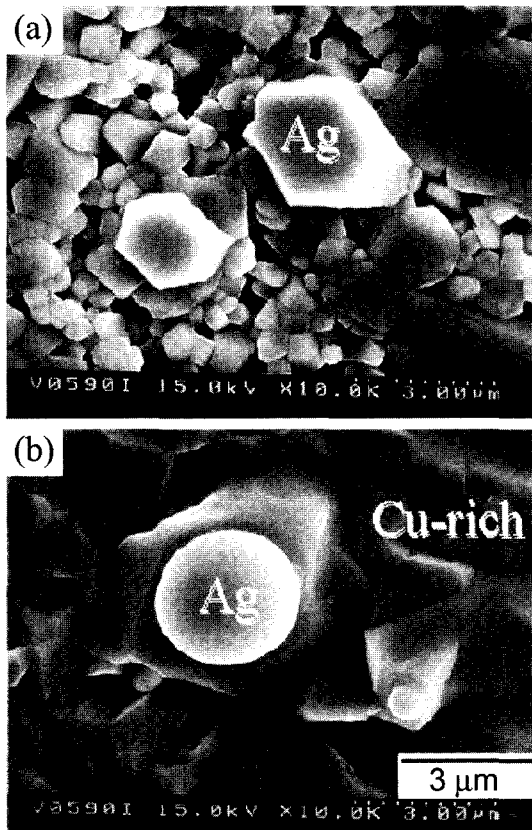


Fig. 4. SEM micrographs of Ag(a) and Cu-rich phases(b) precipitated at the polished surface of 0.5 wt% V₂O₅-doped chip inductor sintered at 900°C during annealing at 840°C.

었다.

이러한 Ag 및 Cu-rich 상의 생성이 입계부식을 위한 840°C 열처리 시 내부전극 Ag의 확산에 의한 영향인지를 확인하기 위하여, V₂O₅ 0.5 wt% 첨가된 칩인덕터 시편을 870~900°C에서 소결하여 내부전극 부위를 모두 제거한 후, 페라이트 층만을 경면 연마하여 열처리하고, 광학현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 소결 온도가 낮을 경우에는 흰색의 Ag 상이 주로 석출되며 소결온도가 높아질수록 검은색의 Cu-rich 상이 많이 석출되는 것을 확인할 수 있다. 결론적으로 내부전극이 제거된 시편에서 Ag 및 Cu-rich 상이 표면에 석출되는 것이 확인됨으로써, 이러한 석출물은 페라이트 층에 존재하고 있다가 840°C 열처리 시 표면으로 용출되어 나오는 것으로 나타났다.

V₂O₅ 첨가량이 Ag 및 Cu-rich 상 석출에 미치는 영향을 분석하기 위하여, Fig. 6에는 소결온도 900°C 시편의 V₂O₅ 첨가량에 따른 석출물 변화를 관찰한 광학현미경 결과를 나타내었다. V₂O₅ 0.1 wt% 첨가까지는 표면에 석출물이 관찰되지 않으나, 0.3, 0.5 wt%로 첨가량이 늘어날수록 석출물 양이 늘어남을 알 수 있다. 결론적으로 V₂O₅ 첨가가 Ag 및 Cu-rich 상 석출에 결정적인 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 V₂O₅ 0.1 wt% 첨가까지는 표면에 석출물이 관찰되지 않은 점으로 미루어, V₂O₅ 첨가되지 않은 경우에는 Ag 확산에 의한 Cu-Ag 중간상 생성 등의 화학적 확산은 매우 한정적이라는 보고⁶⁾

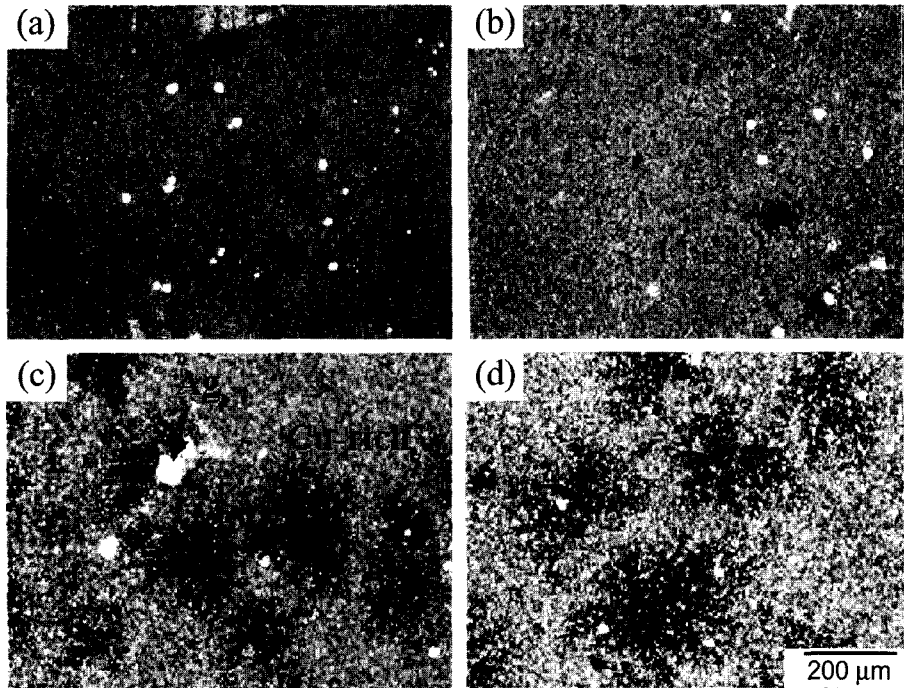


Fig. 5. Optical micrographs of the polished surfaces of 0.5 wt% V_2O_5 -doped chip inductors sintered at various temperatures, of which the internal electrode were removed. (a) 870°C, (b) 880°C, (c) 890°C, and (d) 900°C.

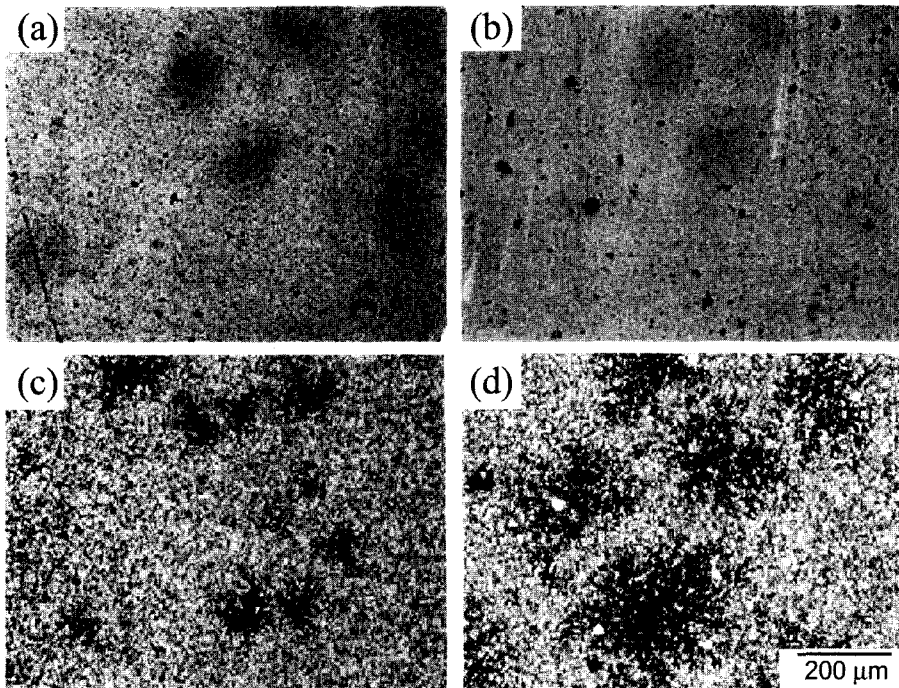


Fig. 6. Optical micrographs of the polished surfaces of various V_2O_5 -doped chip inductors sintered at 900°C. (a) none, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, and (d) 0.5 wt%.

가 타당한 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 Ag 및 Cu-rich 상 석출량이 가장 많은 900°C에서 소결된 V_2O_5 0.5 wt% 첨가 시편에서 Ag 상과 넓은 범위에서 Cu-rich 상이 석출된 미세구조를 나타내었다. 사진 상에서 보면 Cu-rich 상은 액상이 고화된 형태로 나타난다. EDX 분석으로 Cu-rich 상의 성분

분석 시에는 내부의 NiCuZn 페라이트도 분석될 가능성이 높으므로, 표면의 정확한 성분분석을 위하여 AES를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. AES 분석 시 표면의 오염 층을 제거하기 위해 ion etching을 한 후에 분석하였다. 분석 결과 주성분이 Cu 및 O, 즉 Cu의 산화물임을 확인할 수 있다. 또한 AES 분석 결과

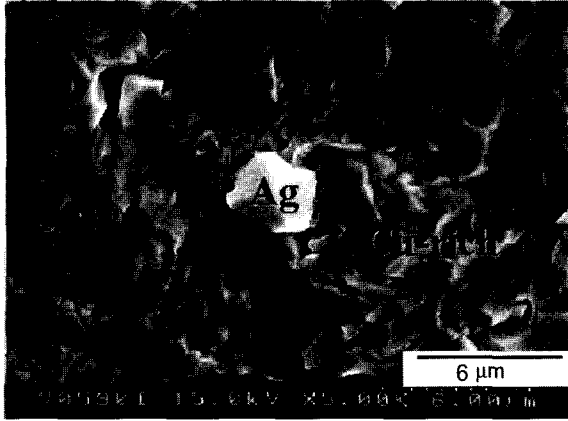


Fig. 7. SEM micrographs of Ag and Cu-rich phases precipitated at the polished surface of 0.5 wt% V₂O₅-doped chip inductor sintered at 900°C.

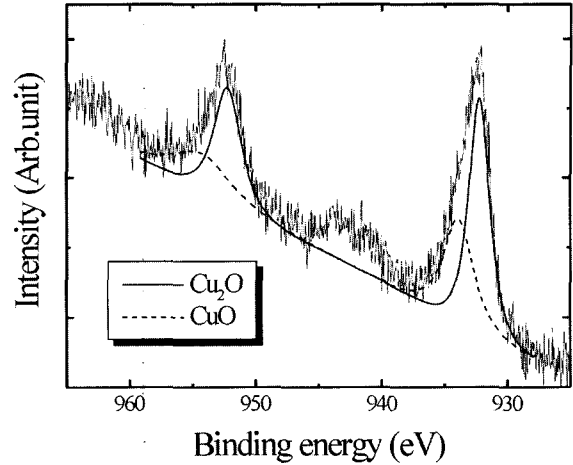


Fig. 9. XPS analysis of Cu-rich phase precipitated at the polished surface of 0.5 wt% V₂O₅-doped chip inductor sintered at 900°C.

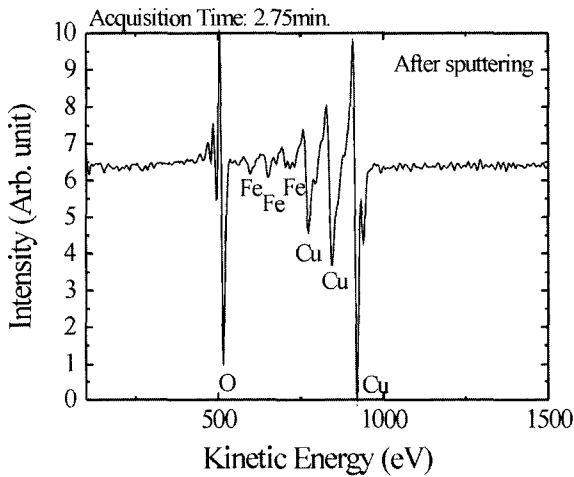


Fig. 8. AES analysis of Cu-rich phase precipitated at the polished surface of 0.5 wt% V₂O₅-doped chip inductor sintered at 900°C.

석출물 Ag나 Cu 산화물 어디에도 첨가물인 V는 검출되지 않았다. V₂O₅ 첨가의 경우 어느 정도의 양은 페라이트 입자 내부로 고용되어 들어감을 보여주는 결과^{10,11)}를 감안할 때, 첨가된 V₂O₅는 소결 시 Ag-Cu 저융점 액상과 혼합되지 않고 페라이트 입자 내부로 고용되어 들어갔음을 알 수 있다.

Cu 산화물은 CuO와 Cu₂O가 존재하므로 정확한 원자가를 조사하기 위하여 XPS 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 참고로 Cu₂O의 결합에너지 피크를 실선으로, CuO를 점선으로 나타내었다. 분석결과를 보면 대다수가 Cu₂O 피크와 겹치며, 일부 CuO 피크가 중복되어 나타남을 알 수 있다. 결론적으로 Cu 산화물은 840°C 열처리 시 Cu가 페라이트 표면으로 석출되어 나오면서 공기 중의 산소와 반응하여, 바깥쪽은 CuO로, 내부로 갈수록 산소량이 적은 Cu₂O로 산화되는 것으로 판단된다. 또한 Cu나 CuO, Cu₂O 모두 용융점이 1000°C 이상인 점을 감안할 때, 페라이트 층 내에 존재하는 Cu는 산화물 형

태가 아니라 금속상으로 존재하다가, 840°C 열처리 시 다시 Ag-Cu 저융점 액상을 형성하여 합쳐지면서 표면으로 석출되는 것으로 생각된다. 아울러 XPS나 AES로 분석되는 표면 깊이가 수십 Å에 지나지 않으므로, Cu 산화물 아래에는 산화되지 않은 Cu 금속상이 존재하고 있는 것으로 생각된다.

현재까지의 실험 결과를 종합하여 보면, V₂O₅ 첨가량이 많고 소결온도가 높을수록 페라이트 표면에 Ag 및 Cu 산화물 석출량이 많아지며, 이 물질들은 소결 이후에 페라이트 층에 존재하고 있었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 여러 문헌들에서 보고된 여러 가지 반응, 즉 Fe₂O₃ 결핍 조성에서의 여러 입자간의 접합점에 Cu 금속 석출,³⁾ 내부전극 Ag의 페라이트 내로 확산에 따른 Cu 석출 및 입계의 CuO-Ag 생성,⁴⁾ 소결시 Ag와의 반응을 통한 저융점 Cu-Ag 액상의 생성⁵⁾ 등과 관련이 있는 것으로 생각된다. 이러한 제반 반응 현상을 고려할 때 Ag 및 Cu 산화물 상의 석출현상은 다음과 같은 반응으로 나타나는 것으로 생각된다. NiCuZn 페라이트 내에 V₂O₅가 첨가되면 소결 시 V이 페라이트 내에 고용되어 들어가고, 계면에서의 Cu 석출, 내부전극 Ag의 확산 현상 및 이에 따른 Cu-Ag의 저융점 액상 형성 등의 복잡한 반응이 발생할 것이다. Cu-Ag 저융점 액상은 V₂O₅ 첨가량이 많을수록, 소결온도가 높을수록 그 양이 늘어날 것이다. 이러한 Cu-Ag 저융점 액상은 주로 여러 입자간의 접합점에 존재하며, 냉각 시 Cu와 Ag 성분으로 분리되면서 Cu의 일부 표면은 산화되는 것으로 추측된다. 840°C 재 열처리시 다시 Cu-Ag 저융점 액상으로 녹으며 합쳐져서 표면으로 용출되어 퍼지게 되며, 냉각시 다시 Cu와 Ag 성분으로 분리되면서 Ag는 합쳐지고 Cu의 표면은 산화되는 것으로 유추된다.

이러한 Cu-Ag 액상 생성량의 과다는 곧 내부전극 Ag의 소모를 의미하므로, V₂O₅ 첨가량이 많고 소결온도가 높을수록 내부전극 Ag가 단락될 가능성이 커진다. 따라

서 자기적 특성 결과¹²⁾ 및 본 연구결과를 고려할 때, 칩 인덕터 제조시 페라이트의 저온소결을 위한 V_2O_5 첨가량은 0.3 wt% 이하가 적절한 것으로 판단된다.

4. 결 론

V_2O_5 가 0~0.5 wt% 첨가된 NiCuZn 페라이트 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄법으로 $7.7 \times 4.5 \times 1.4$ mm 크기의 칩인덕터를 제조했을 때, 페라이트 층의 미세구조상에 발생하는 Ag와 Cu의 석출현상에 대하여 고찰하였다.

페라이트에 첨가되는 V_2O_5 양이 늘어나거나 소결온도가 높을수록 840°C 재 열처리 시 페라이트 표면에 Ag 및 Cu 산화물 석출량이 많아지며, 이 물질들은 소결 이후에 페라이트 층에 존재하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 바탕으로 NiCuZn 페라이트 내에 V_2O_5 가 첨가되면 소결 시 V이 페라이트 내에 고용되어 들어가고, 계면에서의 Cu 석출 및 내부전극 Ag의 확산 현상에 따른 Cu-Ag의 저융점 액상이 형성되며, V_2O_5 첨가량이 많을수록, 소결온도가 높을수록 그 양이 증가되는 것으로 생각된다. 냉각시 Cu-Ag 저융점 액상은 Cu와 Ag 성분으로 분리되면서 주로 페라이트의 여러 입자간의 접합점에 존재하다가, 840°C 재 열처리시 다시 Cu-Ag 저융점 액상으로 녹으며 합쳐져 페라이트 표면으로 용출되면서 퍼지게 되며, 냉각시 다시 Cu와 Ag 성분으로 분리되면

서 Ag는 합쳐지고 Cu의 표면이 산화되는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. J. H. Nam, H. H. Jeong, J. Y. Shin and J. H. Oh, J. Kor. Magn. Soc., **5**(3), 191 (1995).
2. A. L. Stuijts, J. Verweel and H. P. Peloschek, Trans. IEEE Commun. Electron, **75**, 726 (1964).
3. M. Fujimoto, K. Hoshi, M. Nakazawa and S. Sekiguchi, Jpn. J. Appl. Phys., **32**(12A), 5532 (1993).
4. A. Nakano, H. Moroi and T. Nomura, J. Jpn Soc. Powder and Powder Metallurgy, **39**(8), 612 (1992).
5. M. Fujimoto, J. Am. Ceram. Soc. **77**(11), 2873 (1994).
6. T. Nakamura, Y. Okano and S. Miura, J. Mater. Sci., **33**, 1091 (1998).
7. J. Y. Hsu, W. S. Ko, H. D. Shen and C. J. Chen, IEEE Trans. Magn., **30**(6), 4875 (1994).
8. J. H. Jean and C. H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **38**(5A), 3508 (1999).
9. J. H. Jean and C. H. Lee, J. Am. Ceram. Soc., **82**(2), 343 (1999).
10. J. Y. Hsu, W. S. Ko and C. J. Chen, IEEE Trans. Magn., **31**(6), 3994 (1995).
11. J. H. Jean and C. H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **40**(4A), 2232 (2001).
12. H. J. Je, J. Kor. Magn. Soc., **13**(3), 109 (2003).