

V₂O₅ 도핑한 페라이트 페이스트 후막 특성

제해준 · 김병국 · 박재환 · 박재관
한국과학기술연구원 재료연구부

Properties of Thick Films Prepared with V₂O₅-doped Ferrite Pastes

Hae June Je, Byung-Kook Kim, Jae-Hwan Park and Jae-Gwan Park
Materials Sci. & Tech. Div., Korea Institute of Sci. & Tech., Seoul 130-650, Korea

요 약

NiCuZn 페라이트에 V₂O₅가 0~0.5 wt% 첨가된 페라이트 페이스트를 사용하여 스크린 인쇄 방법으로 페라이트 후막을 제조한 후, 870~900°C에서 소결하여 V₂O₅ 첨가량에 따른 소결밀도, 미세구조 등의 물리적 특성 및 자기적 특성 변화를 분석하였다. 소결온도 870°C의 경우 V₂O₅를 0.5 wt% 첨가한 시편의 소결밀도가 5.08 g/cm³로 가장 높게 나타났고, 소결온도가 올라갈수록 소결밀도 차이가 줄어들어 900°C의 경우 모든 시편이 5.15 g/cm³ 이상으로 높은 밀도를 나타내었다. V₂O₅가 0.5 wt% 첨가된 경우에 액상소결이 발달하였으며, V₂O₅가 0.1, 0.3 wt% 첨가된 시편은 입자성장이 억제되어 입자크기가 V₂O₅를 첨가하지 않은 시편보다 작았다. 전체의 소결온도 범위에서 V₂O₅가 첨가되지 않은 시편의 입자크기가 크고 균일하기 때문에 투자율이 가장 높게 나타났으며, 소결온도 880°C 이상에서 V₂O₅ 0.3 wt% 첨가 시편의 Q값이 가장 높은 것으로 나타났다. 결론적으로 칩 인덕터용 NiCuZn 페라이트 소재 제조 시, 투자율 값을 중시할 경우에는 V₂O₅를 첨가하지 않아야 하며, 품질계수를 중시할 경우에는 V₂O₅의 첨가량이 0.3 wt%를 넘지 않아야 함을 알 수 있었다.

Abstract

The purpose of this study is to investigate the effect of V₂O₅ addition on physical and magnetic properties of NiCuZn ferrite for multi-layer chip inductors. NiCuZn ferrite pastes doped with 0, 0.1, 0.3 and 0.5 wt% V₂O₅ were prepared and samples of ferrite sheets were prepared by the screen printing method. They were sintered at 870, 880, 890 and 900°C, and then their physical and magnetic properties were analyzed. After sintering at 870°C, the sintered density of the ferrite sheet doped with 0.5 wt% V₂O₅ showed the highest value to 5.08 g/cm³ due to the best densification by the liquid phase sintering, while the microstructures of ferrite sheets doped with 0.1 and 0.3 wt% V₂O₅ showed an inhibited grain growth. Irrespective of the sintering temperature, the initial permeability of ferrite sheet doped with 0.5 wt% V₂O₅ was highest and after sintering beyond 880°C, the quality factor of 0.3 wt% V₂O₅-doped sample appeared to be highest.

1. 서 론

가전 및 전자 부품 산업이 발전함에 따라 수동 부품(L, C, R)의 소형화와 고성능화에 대한 요구에 부응하여 표면실장기술(SMT : surface mount technology)이 급격히 발전되어 왔다. 인덕터를 표

면실장소자(SMD : surface mount device)화한 칩 인덕터는 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

찾기 때문에 고주파 특성이 우수하고 공기 중에서 소결이 가능한 Ni-Zn계 페라이트가 사용되어지고, 내부전극으로는 높은 품질계수(Q factor)를 얻기 위해 우수한 전기 전도도($1.62 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$)를 갖으며 공기 분위기에서 소결할 수 있고, 가격이 비교적 저렴한 Ag가 주로 사용되어진다. 그러나 Ag는 용점(961°C)이 낮기 때문에 페라이트 내로의 확산에 의한 영향 등을 고려하여 900°C 이하의 저온에서 소결하는 것이 바람직하다.¹⁾

일반적으로 치밀한 Ni-Zn 페라이트를 소결하기 위해서는 1100°C 이상에서 소결해야 하기 때문에 소결온도를 낮추고자 CuO 성분을 첨가한다. CuO는 페라이트 내에서 확산을 촉진하며, 최적의 CuO 함량은 10 mol% 정도로 알려져 있다.²⁾ 또한 페라이트 조성을 Fe₂O₃ 결핍 조성의 비화학양론적 비를 갖게 하여 산소공공 확산에 의한 소결 촉진을 도모한다.³⁾ 그 외에 Bi₂O₃,⁴⁾ V₂O₅,⁵⁾ 등의 액상 소결조제를 사용하거나, 분쇄조건 제어를 통한 미분말을 제조하여 저온 소결하려는 연구가 이루어지고 있다.^{6,7)}

한편, 대부분의 소결 첨가제 실험은 벌크(bulk) 코어의 제조를 통한 특성 고찰에 머무르며, 칩 부품 제조를 위한 후막에 적용했을 때 일어날 수 있는 페라이트의 미세구조 변화 및 이에 따른 자기적 특성 변화를 간과하고 있다. 특히 페라이트에서 소결 촉진 및 자기적 특성 개선에 사용되는 대표적인 첨가제인 V₂O₅^{5,8-12)}가 페라이트 후막의 물성 및 자기적 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 NiCuZn 페라이트에 V₂O₅를 0~0.5 wt% 첨가하여 페라이트 페이스트를 준비한 후, 스크린 인쇄법으로 페라이트 후막을 제조하여 소결특성 및 자기적 특성을 조사함으로써, NiCuZn 페라이트 후막에서의 V₂O₅ 첨가 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

페라이트의 조성은 저손실 특성을 가지는 (Ni_{0.3}-Cu_{0.2}Zn_{0.5}O)_{1.03}(Fe₂O₃)_{0.97}+Co₃O₄(1 wt%) 조성으로 고정하였으며, Fe₂O₃와 ZnO는 국산 공업용 고순도 분말을, NiO, CuO 및 Co₃O₄는 일제 시약급 분말을

사용하였다. 분말 혼합은 원료와 분산매(물), 그리고 steel 볼을 사용하여 6시간 ball milling 하였으며, 건조 후 750°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말에 V₂O₅를 0, 0.1, 0.3, 0.5 wt% 각각 첨가하였으며, 저온소결을 위한 분말의 소결도를 증진시키기 위하여 4시간 attrition milling 하여 평균입자크기 0.65 μm의 페라이트 분말을 준비하였다.

제조된 페라이트 미세 분말에 용매, 결합제, 분산제, 가소제 등의 유기물들을 원하는 조성으로 혼합하여 페라이트 페이스트를 제조한다. 페이스트 제조에 사용된 유기첨가제로 결합제는 ethyl cellulose, 용매는 α-Terpineol을 사용하였다. 가소제는 polyethylene glycol #400과 dibutyl phthalate가 무게비 1:1로 혼합된 용액을 첨가하였고, 분산제는 Monopol 1014를 사용하였다. 스크린 인쇄용 페이스트의 경우 점도가 높기 때문에 유발에서 1차 혼합하고, 최종적으로 3-roll mill에서 충분히 분산시켜 페라이트 페이스트를 제조하였다.

제조된 페라이트 페이스트를 #325 mesh 스크린을 사용하여 수십 회 반복 인쇄하여 34 × 34 mm, 두께 1.4 mm 정도의 페라이트 후막을 제조하였다. 이를 10 × 10 mm 크기로 절단하여 100°C 오븐에서 5시간 건조시켰다. 열처리 조건은 공기분위기에서 각각 870, 880, 890, 900°C 온도로 2시간 소결하여 페라이트 후막 시편을 준비하였다.

페라이트 후막 소결체의 소결밀도는 Archimedes 원리에 의해 측정하였으며, SEM(scanning electron microscope, Hitachi, S-4200)으로 입자 크기 및 분포를 조사하였다. 미세구조 관찰 시 입계부식은 880°C에서 10분 열처리하여 준비하였다. 소결된 페라이트 후막은 ultrasonic machining tool(M100, Cho-Onpa Kogyo Co. Ltd)을 이용하여 외경 7.4 mm, 내경 2.8 mm 크기의 토로이드형 시편으로 제조하여 자기적 특성을 측정하였다. 페라이트 후막의 자기적 특성은 Impedance Analyzer(H.P., 4194, USA)를 사용하여 주파수 0.1~40 MHz 범위에서의 초기투자율(μ) 및 품질계수(Q) 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 유기물이 첨가된 후막 시편의 경우,

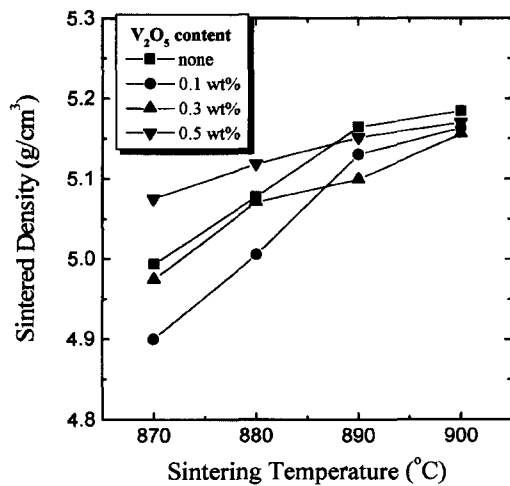


Fig. 1. Dependence of sintered density of ferrite sheets on sintering temperature and V_2O_5 content.

인쇄 및 건조 시 분말 입자의 재배열 가능성이 있기 때문에 벌크 시편에서보다 기공의 크기가 작고 분포도 균일하여 소결 시에 제거하기 어려운 큰 기공이 생성되지 않으므로 소결밀도가 증가하는 것으로 알려져 있다. Fig. 1에는 페라이트 페이

스트로 인쇄된 후막 시편의 소결온도와 V_2O_5 의 첨가에 따른 소결밀도를 나타내었다. 소결온도 870°C 의 경우 V_2O_5 를 0.5 wt% 첨가할 경우가 5.08 g/cm^3 로 가장 높은 소결밀도를 나타내었고, 소결온도가 올라갈수록 소결밀도 차이가 줄어들어 900°C 의 경우 모든 시편이 5.15 g/cm^3 이상으로 높은 밀도를 나타내었다. 즉, 870°C 의 낮은 온도에서는 V_2O_5 가 0.5 wt% 이상 첨가되어야 치밀화 효과가 나타나며, 본 실험에 사용된 분말이 소결도가 높은 미세분말이기 때문에 온도가 올라갈수록 V_2O_5 첨가량에 큰 영향 없이 모두 소결밀도가 높아지는 것으로 생각된다. 이는 Gasiorek⁸⁾의 보고에서와 같이 Fe_2O_3 결핍 조성에서는 양이온 공공이 없고, 이미 음이온 공공이 많기 때문에 V_2O_5 의 첨가에 따른 소결의 촉진효과는 크게 나타나지 않으며, Hsu⁵⁾의 실험에서 V_2O_5 의 첨가에 의한 액상소결은 일정량 이상에서 이루어지는 결과와 일치하고 있다.

V_2O_5 첨가량에 따른 페라이트 후막 시편의 미세구조 변화를 조사하여, Fig. 2에는 870°C 결과를, Fig. 3에는 900°C 결과를 나타내었다. Figs.

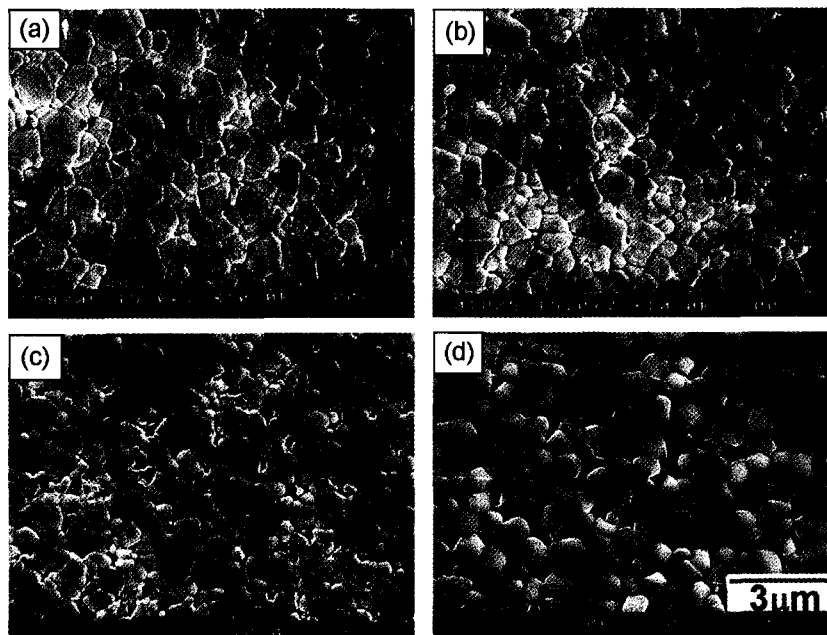


Fig. 2. SEM micrographs of ferrite sheets with various V_2O_5 contents sintered at 870°C . (a) none, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt% and (d) 0.5 wt%.

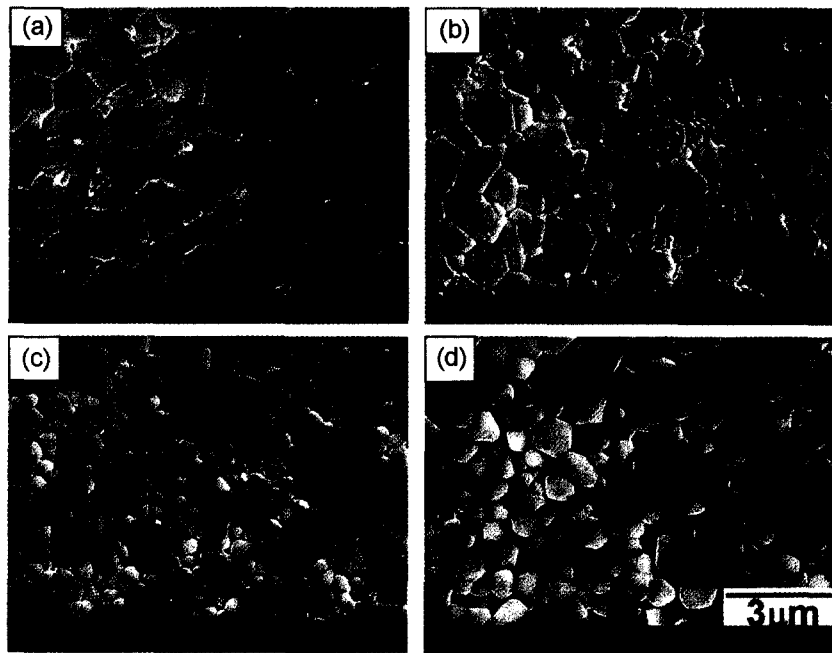


Fig. 3. SEM micrographs of ferrite sheets with various V₂O₅ contents sintered at 900°C. (a) none, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt% and (d) 0.5 wt%.

2(d), 3(d)의 V₂O₅가 0.5 wt% 첨가된 경우에는 다른 시편들과 달리 액상소결이 발달하였음을 알 수 있다. 액상소결의 경우, 특히 첨가량이 적은 경우에 입계에 미량의 액상이 존재하면, 연마 시 입자가 떨어져 나올 가능성이 크므로 본 결과에서와 같이 입자들이 떨어져 나와 경면을 얻기가 매우 힘들었다. 또한 Figs. 2(b)(c), 3(b)(c)의 V₂O₅가 0.1, 0.3 wt% 첨가된 경우, V₂O₅를 첨가하지 않은 미세구조와 비교할 때, 입자 크기가 작아지며, 0.1 wt% 에서보다 0.3 wt% 경우에 입자 크기가 더 작아짐을 알 수 있다.

이상의 페라이트 후막 시편의 미세구조 관찰 결과, 첨가된 V₂O₅가 미량일 경우 입자성장 억제제로 작용하며 일정량 이상이 되어야 액상소결 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Hsu⁵⁾의 실험 결과와 일치하나 그 원인에 대한 고찰은 누락되어 있다. 일반적으로 페라이트 소결 시 V₂O₅ 첨가는 소결촉진제로 작용한다.¹²⁾ 그러나 본 연구 결과 입자성장 억제제로 작용하는 반대의 결과로 나타났다. 이는 Fe₂O₃가 결핍된 NiCuZn 페라이트에서 소결 이후 발생하는 Cu의 석출현상

과 관련이 있는 것으로 생각된다. 즉 V₂O₅의 첨가 시 V⁵⁺ 이온이 스피넬 구조 내에 치환되면서 Cu의 석출현상^{13,14)}을 촉진시키며, 이에 따라 입계에 석출된 Cu에 의해 입자성장이 억제되는 것으로 추론된다. 이러한 추론은 TEM 분석을 통하여 V₂O₅ 첨가량에 따른 Cu 석출량 변화를 조사하여 확인되어야 할 것으로 사료된다.

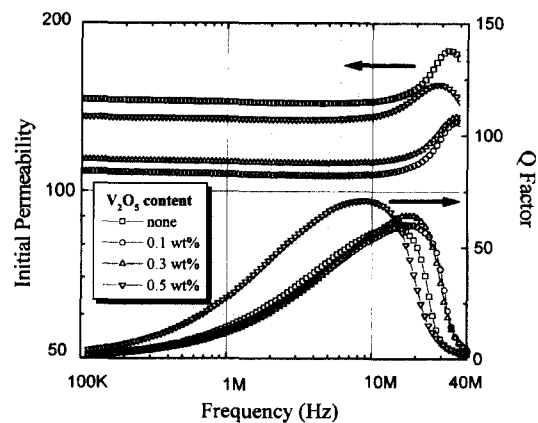


Fig. 4. μ -Q curves of ferrite sheets with various V₂O₅ contents sintered at 870°C.

Fig. 4에는 870°C로 소결한 페라이트 후막의 V_2O_5 첨가량에 따른 주파수 0.1~40 MHz 범위의 투자율과 품질계수를 측정된 결과를 나타내었다. 투자율은 소결밀도가 가장 높은 V_2O_5 0.5 wt% 첨가한 시편보다 V_2O_5 를 첨가하지 않은 시편이 더 높게 나타났다. 이는 Fig. 2의 미세구조 상에서 V_2O_5 가 첨가되지 않은 시편의 입자가 균일하며 평균 입자크기도 크기 때문으로 생각된다. 품질계수는 액상소결로 치밀화가 이루어진 V_2O_5 0.5 wt% 첨가시편이 가장 높게 나타났으며, 치밀화가 떨어지는 나머지 시편은 품질계수가 떨어지는 대신에 최대값이 고주파로 이동하였음을 알 수 있다.

이와 같이 전체 소결온도에서 투자율과 품질계수 값의 측정결과에서 주파수 10 MHz를 기준으로 페라이트 후막의 자기적 특성을 비교하였다. Fig. 5에는 주파수 10 MHz에서의 V_2O_5 첨가량에 따른 투자율 변화를 나타내었다. 전체의 소결온도 범위에서 V_2O_5 가 첨가되지 않은 시편의 투자율이 가장 높게 나타났다. 이는 미세구조 결과에서 알 수 있듯이 V_2O_5 가 첨가되지 않은 시편의 입자크기가 크며, 균일하기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 주파수 10 MHz에서의 V_2O_5 첨가량에 따른 품질계수 변화를 나타내었다. 870°C 소결 온도에서 Q값이 가장 높았던 V_2O_5 0.5 wt% 첨가 시편의 경우, 소결온도가 올라갈수록 오히려 Q값이 감소하였음을 알 수 있다. 이는 870°C에서 액

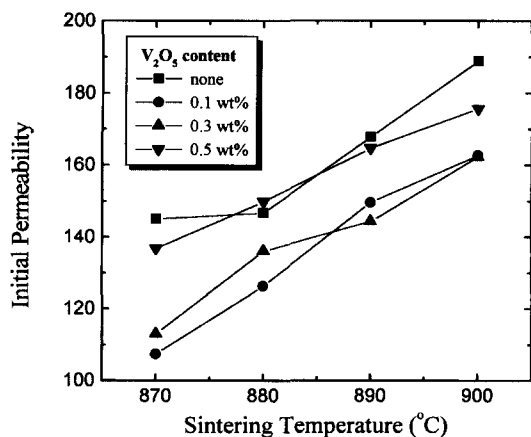


Fig. 5. Dependence of initial permeability at 10 MHz of ferrite sheets on sintering temperature and V_2O_5 contents.

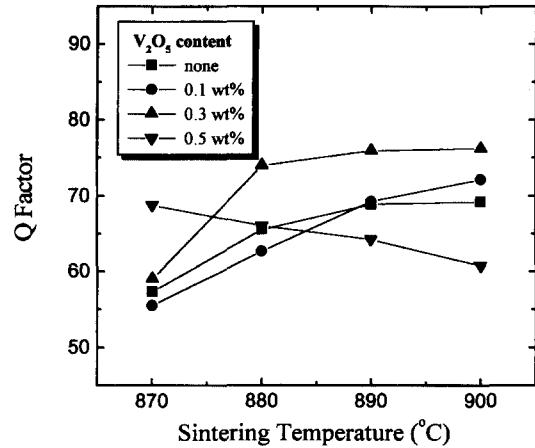


Fig. 6. Dependence of Q factor at 10 MHz of ferrite sheets on sintering temperature and V_2O_5 contents.

상소결로 인한 치밀화가 상당히 진행되었기 때문에 소결온도가 올라감에 따라 치밀화에 의한 Q값 증가보다 입자크기가 커짐에 따른 전기 비저항 감소에 의한 Q값 감소 효과가 더 크게 작용된 것으로 유추된다. 소결온도 880°C 이상에서는 V_2O_5 0.3 wt% 첨가 시편의 Q값이 가장 높은 것으로 나타나는데, 이는 미세구조 결과에서 알 수 있듯이 첨가된 V_2O_5 에 의해 입자성장이 억제되어 입자크기가 작아 페라이트의 전체저항이 커짐에 따른 손실감소 때문인 것으로 생각된다. 또한 Jain⁹⁾이 보고한 V_2O_5 의 첨가량에 따른 전기 전도도 변화에 있어서 V_2O_5 가 0.3 wt% 이상 첨가될 때 Fe^{3+} - Fe^{2+} 간의 전자호핑에 대한 방해효과가 발생하여 전기저항이 증가하는 영향과도 관련이 있는 것으로 판단된다.

결론적으로 칩 인덕터용 NiCuZn 페라이트 소재 제조 시, 투자율 값을 중시할 경우에는 V_2O_5 를 첨가하지 않아야 하며, 품질계수를 중시할 경우에는 V_2O_5 의 첨가량이 0.3 wt%를 넘지 않아야 함을 알 수 있다.

4. 결 론

NiCuZn 페라이트에 첨가제로서 V_2O_5 를 0, 0.1, 0.3, 0.5 wt% 첨가하여 페라이트 페이스트를 준비한 후, 스크린 인쇄법으로 페라이트 후막을 제조

하여 870, 880, 890, 900°C에서 소결한 후, V₂O₅ 첨가량에 따른 물리적 특성 및 자기적 특성 변화를 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 소결온도 870°C의 경우 V₂O₅를 0.5 wt% 첨가한 시편의 소결밀도가 5.08 g/cm³로 가장 높게 나타났고, 소결온도가 올라갈수록 소결밀도 차이가 줄어들어 900°C의 경우 모든 시편이 5.15 g/cm³ 이상으로 높은 밀도를 나타내었다.

2. V₂O₅가 0.5 wt% 첨가된 경우에 액상소결이 발달하였으며, V₂O₅가 0.1, 0.3 wt% 첨가된 시편의 입자크기가 V₂O₅를 첨가하지 않은 시편보다 작았으며, 0.1 wt% 에서보다 0.3 wt% 첨가 시편의 입자 크기가 더 작아짐을 알 수 있다. 즉, 첨가된 V₂O₅가 미량일 경우 입자성장 억제제로 작용하며 일정량 이상이 되어야 액상소결 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

3. 전체의 소결온도 범위에서 V₂O₅가 첨가되지 않은 시편의 입자크기가 크고 균일하기 때문에 투자율이 가장 높게 나타났다. 또한 소결온도 880°C 이상에서 V₂O₅ 0.3 wt% 첨가 시편의 Q값이 가장 높은 것으로 나타나는데, 이는 첨가된 V₂O₅에 의해 입자성장이 억제되어 입자크기가 작아 페라이트의 전체저항이 커짐에 따른 손실감소 때문인 것으로 생각된다.

4. 결론적으로 칩 인덕터용 NiCuZn 페라이트 소재 제조 시, 투자율 값을 중시할 경우에는 V₂O₅를 첨가하지 않아야 하며, 품질계수를 중시할 경우에는 V₂O₅의 첨가량이 0.3 wt%를 넘지 않아야 함을 알 수 있었다.

(1993).

- 2) 남중희, 정현학, 신재영, 오재희, 한국자기학회지, **5**(3), 191 (1995).
- 3) 中野 敦之, 桃井 博, 野村 武史, 粉体および粉末冶金, **39**(8), 612 (1992).
- 4) Gasiorek, S. and Kulikowski, J., *J. Magn. Magn. Mat.*, **26**, 295 (1982).
- 5) Hsiao-Miin Sung, Chi-Jen Chen, Wen-song Ko and Hong-Ching Lin, *IEEE Trans. on Mag.*, **30**(6), 4906 (1994).
- 6) Jain, G. C., Bijoy K. Das, Ramesh B. Tripathi and Ram Narayan, *IEEE Trans. on Mag.*, **18**(2), 776 (1982).
- 7) Jen-Yan Hsu, Wen-song Ko and Chi-Jen Chen, *IEEE Trans. on Mag.*, **31**(6), 3994 (1995).
- 8) Jen-Yan Hsu, Wen-song Ko, Hon-Dar Shen and Chi-Jen Chen, *IEEE Trans. on Mag.*, **30**(6), 4875 (1994).
- 9) Masayuki Fujimoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(11), 2873 (1994).
- 10) Masayuki Fujimoto, Ken-ichi Hoshi, Mutsuo Nakazawa and Shoichi Sekiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**(12A), 5532 (1993).
- 11) Osamu Kimura, *5th Int. Conf. Ferrite (ICF5)*, Part 1, 169 (1989).
- 12) Stuijts, A. L., Verweel, J. and Peloschek, H. P., *Trans. IEEE Commun. Electron*, **75**, 726 (1964).
- 13) Tadashi Shinohara, Murakami, S., Tsuchiya, K. and Harada, H., *4th Int. Conf. Ferrite (ICF4)*, Part 2, 317 (1984).
- 14) Yan, M. F. and Johnson, Jr. D. W., *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(7-8), 342 (1994).

참고문헌

- 1) 구기덕, *Telecommunications Review*, **III**(7), 92