

습식합성법을 이용한 칩인덕터용 (NiCuZn)-Ferrites의 제조공정과 전자기적 특성

(Electro-Magnetic Properties & Manufacturing Process of (NiCuZn)-Ferrites for Multilayer chip inductor by Wet Process)

허은광, 김정식

서울시립대학교 신소재공학과

Abstract

본 연구에서는 칩인덕터 코어 소재로 사용되는 (NiCuZn)-ferrite를 습식합성법을 이용하여 나노 크기의 초미세 분말을 합성하였으며, 합성된 (NiCuZn)-ferrite의 제조공정 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 의 값을 0.05 ~ 0.25 범위로 변화시켰으며, w 값은 0.03으로 고정하였다. 소결은 850°C에서 950°C의 범위에서 진행하였다. 나노크기의 (NiCuZn)-ferrite를 사용함으로써 시약급 원료로 제조된 것보다 소결온도를 낮출 수 있었고, 밀도가 높은 페라이트 소결체를 얻을 수 있었다. 또한 초투자율, 품질계수 등 전자기적 특성이 우수하게 나타났다. 그 밖에 습식합성법으로 합성한 (NiCuZn)-ferrite의 결정성, 미세구조 등을 XRD, SEM을 이용하여 고찰하였다.

1. Introduction

오늘날 멀티 칩 인덕터는 셀룰러 폰, 비디오 카메라, 하드드라이브 그리고 플로피 드라이브 등의 최근 생산된 핵심 구성품의 용도로써 매우 중요하다. 다결정 페라이트는 높은 고주파, 높은 전기비저항, 높은 투자율을 갖는 특성으로 인해 폭넓게 사용되어져 왔다. 이러한 페라이트를 멀티레이어 칩인덕터의 형태로 사용하기 위해서는 내부전극이 사용되는데 내부전극으로 사용되는 전도체로는 Ag전극이 사용되며 이것은 900°C의 온도에서 페라이트와 함께 소결된다. 페라이트 조성에 Cu의 첨가는 열처리온도를 낮추는 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.⁴⁾ 또한 NiCuZn 페라이트는 MnZn 페라이트보다 고주파수에서 좋은 특성을 가지며 낮은 온도로 밀도를 높일 수 있다.^{1,5)} 일정한 입자 크기의 전형적인 NiCuZn ferrite는 1000°C 이상의 온도에서 소결된다. 소결 온도를 낮추기 위해서는 (a) 페라이트 입자의 크기를 감소시키고⁶⁾, (b) 페라이트 격자안으로 불순물을 첨가시키며⁷⁾, (c) 유용한 소결첨가제(Sintering additives)를 첨가하여 소결 Mechanism(Liquid phase sintering)을 교환^{2,5)}시켜야 한다. 따라서 본 연구에서는 습식합성법의 한 방법인 공침법(Coprecipitation method)을 이용하여 나노 크기의 NiCuZn-ferrite 초미세 분말을 합성하였으며, 합성된 분말을 사용하여 소결 공정된 NiCuZn-ferrite의 전자기적 특성에 관하여 연구를 수행하였다. 전자기적 특성은 조성변화에 따른 저온소결한 시편에 대하여 초기투자율, Q-factor, 밀도, 결정상, Hysteresis loop 등의 특성에 대하여 고찰하였다.

2. Experimental

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 $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ [$X=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$]의 조성인 (NiCuZn)-ferrite 분말을 합성하였다. (NiCuZn)-ferrite 분말 합성시에는 증류수 150ml에 각 질화물을 조성에 맞게 적정 물비의 양으로 칭량하여 60°C에서 금속염들을 용해시키고, 침전제로서 NaOH를 증류수 150ml에 용해시켜 60°C로 유지하였다. NaOH 용액에 금속염을 교반과 동시에 스포이드를 이용하여 중화점 pH9가 될 때까지 첨가한 후, 얻어진 침전물들은 약 1시간 동안 60°C, 질소분위기에서 교반과 동시

에 반응시키고, 1000rpm의 속도로 원심 분리하였다. 분리된 침전물은 4회에 걸쳐 증류수 세척 후, 마지막에 에탄올을 세척하였고, 진공건조기에서 60°C/ 24시간 동안 진공건조 시켰다. 진공건조가 끝나고 얻어진 분말은 유발기를 이용하여 파쇄시키고, 출발원료 특성으로 인해 분말의 내부에 잔류될 수 있는 H₂O나 OH 기를 제거하기 위해 300°C / 500°C N₂ 분위기에서 1시간 동안 초기열처리 하였다. 합성된 분말을 이용하여 Toroid형 성형된 시편은 Tube-furnace를 이용하여 대기중에서 880°C, 900°C, 920°C, 950°C의 온도로 5시간 소결하였다. (NiCuZn)-ferrite 소결시편의 특성평가는 XRD, SEM, Impedance analyer, VSM 등을 이용하여 고찰하였다.

3. Results and discussion

Fig.1은 (Ni_{0.4-x}Cu_xZn_{0.6})_{1.03}(Fe₂O₄)_{0.97}의 조성에서 x=0.2 인 분말에 대한 초기열처리 온도에 따른 (NiCuZn)-ferrite의 XRD peak이며, (NiCuZn)-ferrite 분말의 열처리 온도가 증가함에 따라서 Spinel phase의 peak가 증가함을 보여준다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 정도가 증가되었음을 말해주며 peak abroadening 현상이 일어난 것은 (NiCuZn)-ferrite의 입자 크기가 미세함을 나타내고 있다.

초기열처리 온도에 따른 (NiCuZn)-ferrites 소결체의 특성을 알아보기 위하여, 합성된 분말을 300°C 와 500°C에서 열처리하고 각각 선택하여 소결시켰다. Fig.2는 Cu 함유량이 x = 0.2 일 때 각각 300°C와 500°C 초기열처리 온도에 따른 시편의 초투자율 값을 나타내고 있다. 초기열처리 온도가 300°C인 경우에는 Cu 치환 첨가량이 증가함에 따라 초투자율이 증가하는데 이는 Cu 첨가에 따른 저온소결 특성이 나타나면서 Grain의 성장과 동시에 결정립 크기(Grain size)가 증가하기 때문이라고 생각된다. 초기열처리 온도가 500°C인 경우에는 300°C 열처리와 동일하게 Cu 첨가량에 따라 초투자율이 증가하며, 300°C 열처리된 분말을 사용하여 제조된 소결체보다 높은 초투자율을 나타내고 있다. Fig.3는 Cu의 치환 첨가량이 x=0.2 인 분말에 대하여 질소분위기 에서 300°C(a)와 500°C(b)의 온도에서 초기열처리 시킨 후, 900°C/5hr에서 각각 소결시킨 (NiCuZn)-ferrite의 미세구조를 나타내었다. 300°C에서 초기열처리 된 경우, 결정립 성장이 충분히 일어나지 않아 완전한 치밀화가 일어나지 않았고, 그 결과 초투자율, 포화자화 특성에 영향을 끼친 것으로 생각되며, 이는 Fig.1, Fig.2의 결과와 일치한다. 반면에 500°C에서 초기열처리 된 시편의 경우, Grain 성장이 충분히 일어나 초투자율, 포화자화 특성 향상된 것으로 생각된다. Fig. 4은 각 온도에서 Cu 함량에 따른 Q-factor의 주파수 의존성 변화를 측정된 결과를 나타내고 있으며, Cu의 함량이 증가할수록 Q-factor가 최대값을 갖는 영역은 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 소결체에서 Cu성분이 입계에도 존재하여 주파수 변화에 따른 손실을 증가시키기 때문인 것으로 생각된다. Fig.5는 Cu 함유량이 x = 0.2 일 때 각각 300°C(a)와 500°C(b) 초기열처리 온도에 따른 시편의 hysteresis loop 그래프이다. 초기열처리 온도가 500°C인 시편의 경우가 포화자화 값(4πMs=3000G)이 높고, 항자력 값(Hc=32.26G)은 더 낮다. 이는 Fig.4의 결정립 성장과 밀접한 관계가 있다. 즉, 500°C로 초기 열처리된 시편의 경우, 결정립이 균일한 크기로 성장이 잘 일어났으며, 따라서 소결밀도도 300°C 시편보다 더 높기 때문에 포화자화 값이 증가되었다.

4. Conculsion

습식합성법을 이용하여 나노크기의 초미세 분말을 합성하여, 합성된 분말로 소결공정된 (NiCuZn)-ferrites의 Cu함유량과 분말의 초기 열처리 온도에 따른 물성과 전자기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1.(Ni_{0.4-x}Cu_xZn_{0.6})_{1.03}(Fe₂O₄)_{0.97}의 Ferrites에서 Cu의 치환 첨가량 x=0.2 와 0.25 일 때 포화자화(Bs), 초투자율이 최대값을 나타내었다.
- 2.(NiCuZn)-ferrite 분말의 초기열처리 온도가 증가함에 따라 초투자율(μi), 포화자화(Bs) 값이

증가하였다.

3.(NiCuZn)-ferrite에서 Cu 함량이 증가하면 지온소결 특성은 향상되었으나 Cu성분이 입계에도 존재하면서 주파수에 따른 손실량은 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 2001년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D.Stopels, J.magn. Magn. Mater.160(1996) 323.
2. K. Hirota, T. Aoyama, S. Enomoto, M. Yoshinaka, O. Yamaguchi, J. Magn. Mater. 205(1999) 283.
3. T. Aoyama, K. Hirota, O. Yamaguchi, J. Am. Ceram. Soc. 79(10) (1996) 2792.
4. J.J. Shrotri, S.D. Kulkarni, C.E. Deshpande, S.K. Date, Mater. Chem. Phys. 59(1999) 1.
5. H. M. Sung, C.J. Chen, L.J. Wang. W.S. Ko, IEEE Trans. Magn. 34(4) (1998) 1363.
6. Z. Yue, L. Li, J. Zhou, H. Zhang, Z. Gui, Mater. Sci. Eng. B 64(1999) 68.
7. J.H. Nam, H.H. Jung, J.Y, Shin, J.H. Oh, IEEE Trans. Magn. 31(6) (1995) 3985

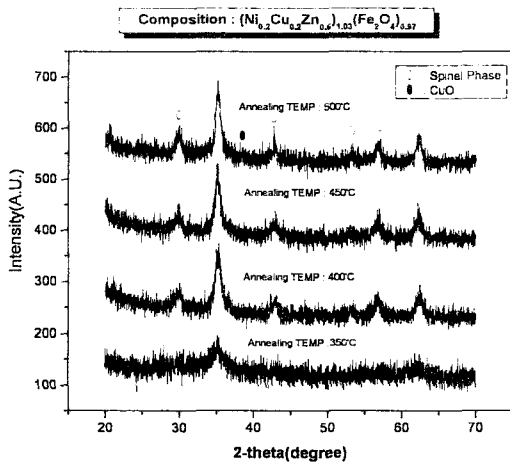


Fig.1 XRD peaks of annealed powder.

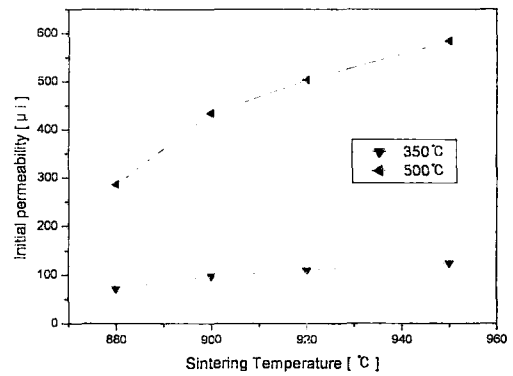
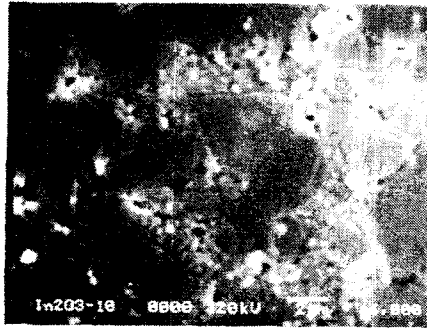


Fig.2 Initial permeability of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ ferrites



(a) Annealed 350°C /1hr



(b) Annealed 500°C /1hr

Fig.3 SEM image of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ Ferrites sintered at 900°C for 5hr

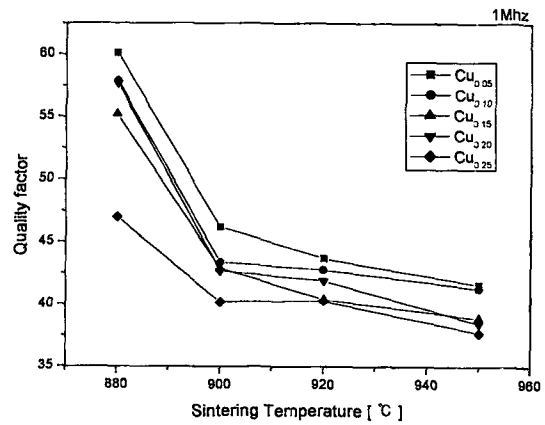
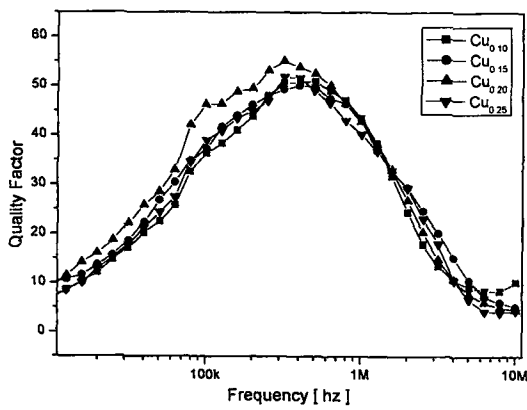
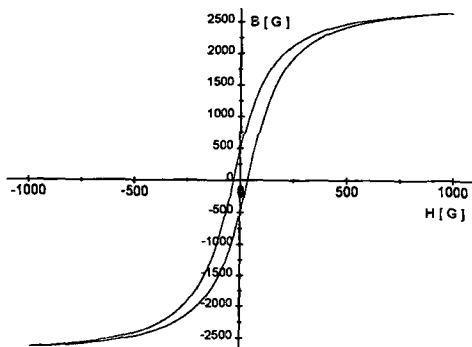
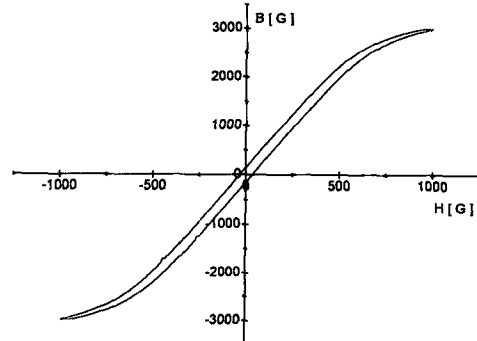


Fig.4 Quality factor of $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ Ferrites sintered at 900°C for 5hr



(a) Annealed 350°C /1hr



(b) Annealed 500°C /1hr

Fig.5 Change of Hysteresis loop of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$ Ferrites.