

The effect of powder characteristics on the behavior of Co-firing of ferrite and varistor

Ik Hyun Han^{*,†}, Yong Hyun Lee^{*}, Seong Jae Myoung, Myoung Pyo Chun, Jeong Ho Cho, Byung Ik Kim and Duck Kyun Choi^{*}

Advanced Materials and Components Lab, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

(Received March 14, 2007)

(Accepted March 30, 2007)

Abstract A number of process problems should be solved in the multi-layered ceramic devices such as EMI filter. In particular, it is essential to control the sintering shrinkage in co-firing of different materials for obtaining defect-free samples such as crack, camber, and delamination which usually occur near the surface and interface. We studied the effect of the powder properties of ferrite on the co-firing behavior of green ceramic layers composed of ferrite and varistor. Three kind of ferrite powder samples as a function of milling time (24, 48, and 72 hr) were prepared. Varistor and ferrite ceramic green sheet were made by means of doctor blade process using slurry (ceramic powder and binder solution). Here, slurry was prepared by mixing 55 wt% powder with 45wt% binder solution. Varistor and ferrite green sheets were laminated at 80 kg/cm², and co-fired at 900°C and 1000°C for 3 hr. We obtained the camber-free and co-fired ferrite/varistor layer structure by controlling the milling time and sintering temperature.

Key words Ferrite, Varistor, Co-fired, Multilayer ceramics, Camber, Delamination, Particle size

Ferrite/varistor의 동시소성 거동에 대한 분체특성의 영향

한익현^{*,†}, 이용현^{*}, 명성재, 전명표, 조정호, 김병익, 최덕균^{*}

요업기술원 첨단소재부품팀, 서울, 153-023

*한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

(2007년 3월 14일 접수)

(2007년 3월 30일 심사완료)

요 약 EMI filter와 같은 적층형 세라믹 제조 시 공정 상 많은 문제점이 야기된다. 특히 표면과 계면에서의 crack, camber, delamination 같은 결함이 없는 적층체를 얻기 위해 서로 다른 두 재료의 동시 소성에 의한 수축을 조절이 필수적이다. 본 연구에서는 ferrite의 분체 특성을 통해 varistor/ferrite의 동시소성 거동을 연구하였다. ferrite 분말을 각각 24시간, 48시간, 72시간 분쇄하여 varistor와 ferrite 각각의 슬러리를 제조하고 doctor blade법으로 green sheet를 제조하였다. 슬러리는 분말 55 wt(%)에 binder solution 45 wt(%)로 혼합하여 제조하였다. Varistor와 ferrite green sheet는 80 kg/cm²로 적층하여 900°C, 1000°C에서 3시간 소결 하였다. 그 결과 분쇄시간과 소결온도 조절로 결함이 없는 동시 소성된 ferrite/varistor 적층체를 제조 할 수 있었다.

1. 서 론

휴대용 이동 통신용 단말기 및 전자기기의 소형화 및 디지털화와 함께 디지털 노이즈를 제거하는 것이 점점 더 중요해지고 있다. 이러한 전자기기의 노이즈를 제거하기 위해서 노이즈 필터를 채용해 왔으며, 최근 전자기

기의 복잡화 및 소형화와 함께 노이즈의 감쇄특성을 향상시키고자 인덕터(L part)와 캐패시터(C part)를 이용한 노이즈 필터에 대해서도 보고되고 있다[1]. 한편, 휴대폰, MP3-Player, 디지털 카메라 등의 휴대형 디지털 전자기기의 경우에 있어서는 정전기방전(ESD)에 의한 높은 전압은 회로를 손상 시킬 수 있으므로, 이를 제거하기 위해 ESD에 의한 갑작스런 높은 전압(Surge)을 피하기 위하여 배리스터를 채용하고 있다. 따라서, 페라이트 소재를 이용한 노이즈 필터와 반도체를 이용한 배리스터의 복합필터 개발을 위한 소재의 매칭성에 대한 연구는 유

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-3282-7766
Fax: +82-2-3282-2430
E-mail: gazet911@hanyang.ac.kr

익할 것으로 사료된다. ZnO 배리스터는 ZnO를 주성분으로 하여 Bi₂O₃, CoO, MnO, Sb₂O₃ 등의 미량의 첨가제로 구성되며, 비선형 전류·전압 특성을 보인다. 즉, 일정 전압 이상에서는 전류가 급격히 증가하는 경향을 나타내며, 이러한 전류·전압 특성은 반도체의 결정립과 낮은 전압에서 절연성 및 임계전압 이상에서 도체특성을 갖는 결정립계에 의해서 일어나는 현상이다. 인덕터로는 연자성체의 하나인 Ni-Zn-Cu 페라이트를 사용하였으며, 이는 높은 임피던스와 투자율, 그리고 고주파에서 낮은 eddy current 손실 특성을 갖는다.

내부전극으로 Ag 전극을 사용한 ZnO 배리스터와 Ni-Zn-Cu 페라이트 적층 복합 노이즈 필터를 제조하기 위해서는 950°C 이하의 동시소성이 가능하도록 소결온도를 맞추는 것뿐만 아니라, 소결수축거동을 매칭시키는 것도 필요하다[2, 3]. Ni-Zn-Cu 페라이트의 저온 소결화 및 이종소재 동시소결을 위해 Bi₂O₃, V₂O₅ 등의 소결조제에 대한 실험을 실시하였으나, 두 재료간의 서로 다른 소결 수축률에 인한 휨, 균열, delamination이 야기되었다. 세라믹 소재의 소성온도 및 소성 수축률은 평균입도와 비표면적 등의 원료분말의 분체특성과 입자들의 milling 시간, 입자의 크기와 형상에 영향을 주는 하소온도, 성형밀도(green density)에 영향을 주는 적층 온도 및 압력등의 공정 조건에 의존한다[4-8].

본 연구에서는 ZnO 배리스터와 Ni-Zn-Cu 페라이트의 동시소성 거동에 대한 페라이트의 분체특성의 영향을 소결특성 측정, 입도분석, dilatometer, 광학현미경, SEM 및 XRD를 통하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질

출발물질로 Ni-Zn-Cu 페라이트에 소결조제가 소량 첨가된 페라이트(FRX-952S Toda kogyo Co. Japan)와 주성분이 ZnO와 Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO 등이 첨가된 ZnO-배리스터(Latron Co. Korea) 원료를 사용하였다.

2.2. 혼합방법

2.2.1. 분쇄조건

페라이트의 분쇄는 원료 100 g당 알루미늄 불 10Φ : 5Φ : 3Φ를 무게비 2 : 1 : 1의 비로 사용했으며 에탄올 325 ml을 첨가하여 습식 분쇄를 하고 milling 속도는 120 rpm으로 고정하여 24시간, 48시간, 72시간 간격으로 분쇄를 하였다. 분쇄된 원료는 80°C dry oven에서 24시간 건조 시킨 후 200 mesh 시험체를 통해 체거름 하였다.

2.2.2. 후막성형 제조

각 시간별로 milling한 페라이트와 ZnO 배리스터를 각각 toluene, polyvinylbutyral 등이 적절히 혼합된 종합 binder(Ferro B73225 binder)를 powder:binder 함량을 55 wt% : 45 wt% 비로 하여 10Φ 알루미늄 불 200 g과 함께 24시간 95 rpm으로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 15 rpm으로 24시간동안 aging 시켰다. aging이 끝난 각각의 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 두께가 약 90 μm의 sheet를 제조하여 상온에서 건조하였다.

2.3. K-square 제조

적층 조건은 페라이트 sheet를 두께가 약 1 cm가 되게 연속 적층한 다음 배리스터 sheet를 같은 두께로 적층된 페라이트 위에 연속 적층하였다. 적층 시 적층 온도는 60°C, 적층 압력은 80 kg/cm², 적층 시간은 sheet당 30 초로 유지하였고 모든 sheet의 적층이 끝나면 50 kg/cm²의 압력으로 300초 동안 압착을 해서 최종적으로 적층을 하였다. 제조된 이종재료 적층 sheet를 80°C에서 250 bar의 압력으로 WIP(Warm Isostatic Pressing) 를 40분간 실행했다. 제조된 sheet는 10 mm×10 mm의 일정한 크기로 절단하여 650°C까지 5°C/min으로 승온시켜 3시간을 유지하여 binder burn out을 하고 같은 승온 속도로 900°C, 950°C, 1000°C에서 3시간 소결을 하였다.

2.4. 분석

페라이트, 배리스터 출발원료의 소결 밀도를 아르키메데스 법으로 측정하였고, 소결 수축률은 1100°C까지 dilatometer(Orton 1600D)로 측정하여 분석하였다. 분쇄 전·후의 페라이트와 배리스터의 입도분석은 입도분석기(Mastersizer S, Malvern)를 통해 평균입도와 비표면적을 측정하였다. SEM(SM-300, Topcon)으로 분쇄 전 후 페라이트와 배리스터의 미세구조, 이종재료의 접합 상태를 관찰하였고 XRD(Mac Science KFX-987228-SE)를 이용해 상 분석을 하였다. 광학 현미경(Olympus BX51 Japan)으로 K-square 소결체의 휨을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분체특성 분석

페라이트와 배리스터 이종소재의 동시소결 거동에 대한 페라이트의 입자크기에 대한 영향을 조사하고자 분쇄 시간(0, 24, 48, 72시간)에 따른 페라이트의 입자 크기변

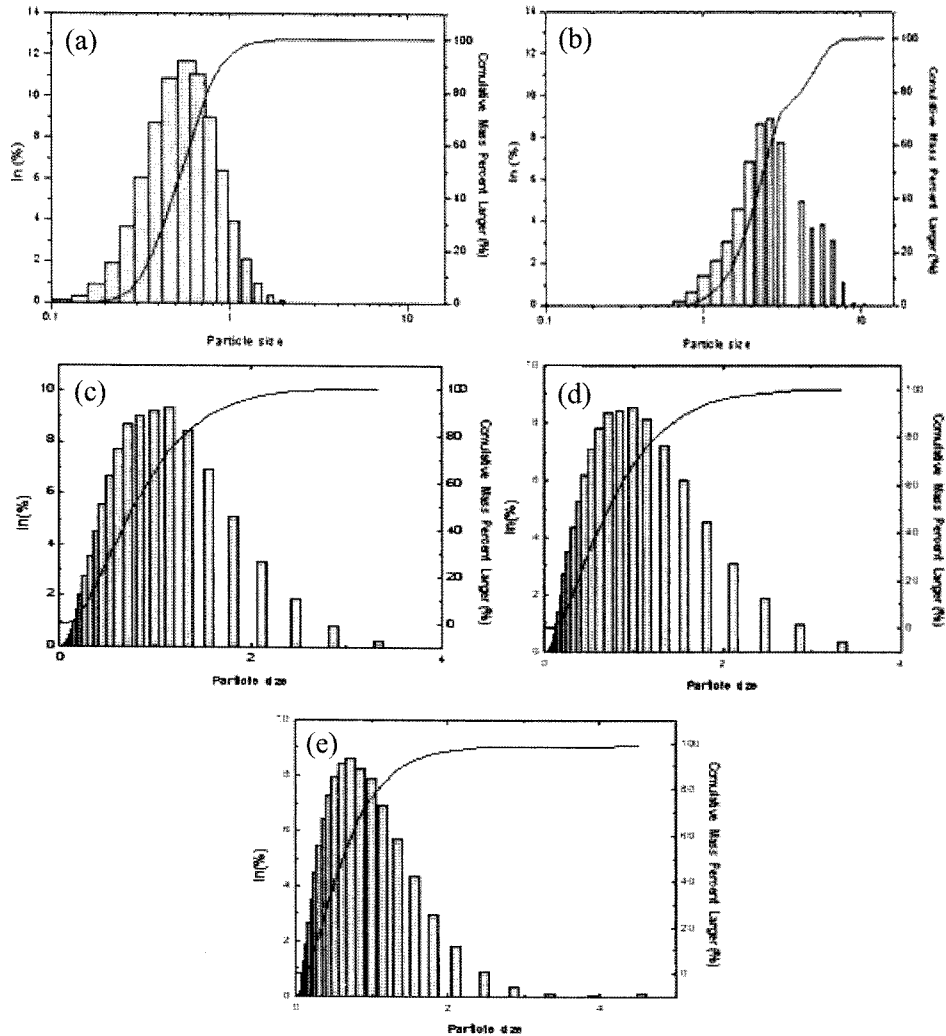


Fig. 1. Particle size distribution a) varistor, b) raw ferrite, c) 24 hr ball milled ferrite, d) 48 hr ball milled ferrite, e) 72 hr ball milled ferrite.

Table 1
Particle size of ferrite and varistor

	Varistor	Ferrite	24 hr ferrite	48 hr ferrite	72 hr ferrite
Particle size	0.72 μm	2.29 μm	0.84 μm	0.77 μm	0.66 μm

화를 입도분석을 통하여 조사하였으며, Fig. 1 및 Table 1에 나타내었다. 분쇄전의 페라이트와 배리스터 출발원료의 평균 입자크기는 각각 2.29 μm 와 0.72 μm 로 페라이트의 평균입자 크기가 배리스터보다 상대적으로 큰 것을 알 수 있다. 페라이트를 24시간, 48시간, 72시간으로 분쇄한 결과 0.84 μm , 0.77 μm , 0.66 μm 로 감소하여 72 시간 동안 분쇄한 페라이트 평균 입자는 배리스터의 평균입자 크기와 유사해졌다. Fig. 2는 배리스터와 milling 시간에 따른 페라이트 분말들의 SEM 사진이다. 배리스터 분말은 분쇄전의 페라이트에 비하여 심한 응집이 관찰되고 있으며, 배리스터의 액상소결에 의한 입자들의

응집에 기인하는 것으로 사료된다. 분쇄전의 페라이트 분말은 비교적 구형을 보이고 있으며, 분쇄시간 24시간에서 72시간으로 증가함에 따라 입자크기가 감소함을 보여준다.

페라이트 평균입자 크기를 감소시키는 이유는 입자의 크기가 작아질수록 소결의 구동력이 커지고, 소결을 위한 물질 이동거리도 짧아지기 때문이다[9]. 그러므로 소결 시 원료의 입도분포가 중요한 변수 중에 하나가 될 수 있다. 입도 분포는 소결체의 미세구조에 영향을 미친다. 여러 크기의 입자로 된 성형체는 성형체 내의 기공 크기 분포와 소결 중 나타나는 입자간의 소결속도 차이로 인해 불균일한 미세구조가 소결체에 나타나기가 쉽고, 이로 인해 잔존응력의 발생이 일어나게 된다. 특히 대형 입자는 비정상 결정립 성장의 씨앗(seed)역할을 하게 될 가능성이 많다. 그러므로 페라이트를 분쇄함으로써 소결을 촉진시키고 소결 속도를 증가시켜서 이종재료간의 최종 수축률을 유사하게 할 수 있다.

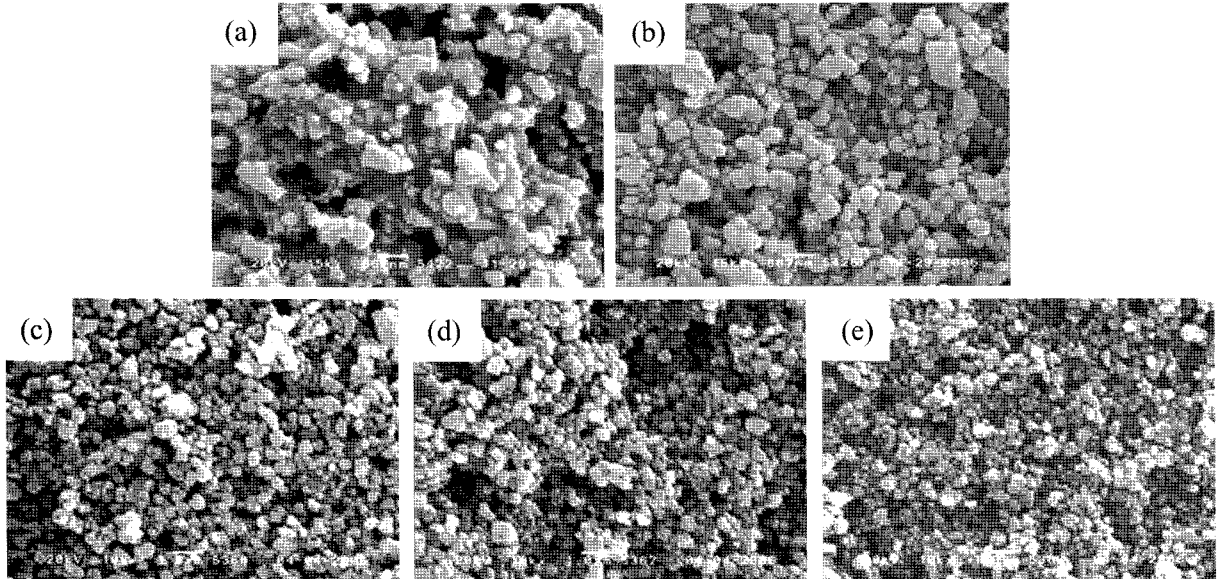


Fig. 2. Microstructure of ferrite and varistor: a) Raw-varistor, b) Raw-ferrite, c) 24 hr milling ferrite, d) 48 hr milling ferrite, e) 72 hr milling ferrite.

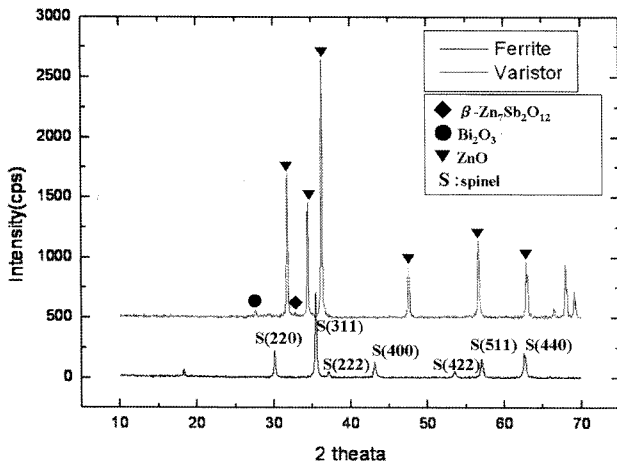


Fig. 3. XRD pattern of ferrite and varistor sintered at 1000°C for 3 hr.

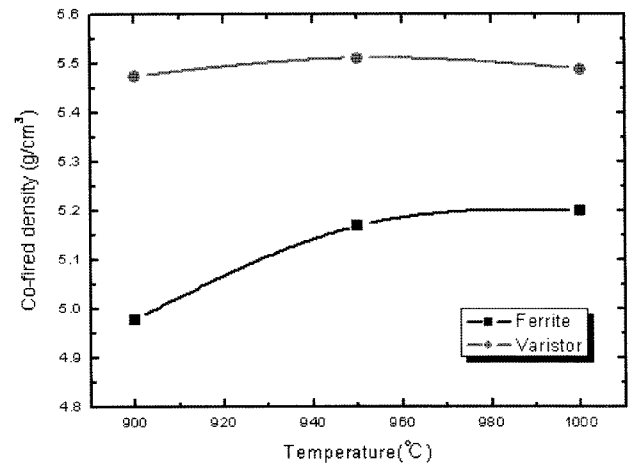


Fig. 4. Sintered density of ferrite and varistor.

3.2. X선 회절 분석

XRD를 통하여 소결시편의 상분석을 실시하였다. Fig. 3은 분쇄하지 않은 출발원료를 사용하여 1000°C에서 소결된 Ni-Zn-Cu 페라이트와 ZnO 배리스터의 XRD pattern을 나타내었다. 분석결과 페라이트는 spinel structure를 보이며 배리스터는 wurzite structure이고 미량의 2차 상들이 관찰되었다.

3.3. 소결특성

3.3.1. 소결밀도

Fig. 4와 Table 2는 disk 시편으로 측정된 페라이트와 배리스터의 각 소결 온도별 소결 밀도를 나타낸 것이다.

Table 2
Sintered density of ferrite and varistor

소결온도	Varistor	Ferrite
900°C	5.47 g/cm ³	4.97 g/cm ³
950°C	5.51 g/cm ³	5.16 g/cm ³
1000°C	5.48 g/cm ³	5.19 g/cm ³

배리스터의 경우 소결 밀도는 900°C 이상에서 거의 변화 없이 포화되었다. 페라이트는 900°C에서부터 소결 밀도가 증가하면서 1000°C에서 소결밀도가 포화되었다. 이는 배리스터에 첨가되는 Bi₂O₃와 Sb₂O₃ 첨가제의 melting point가 상대적으로 낮아 950°C 정도에서 많은 액상을 형성하여 액상 소결이 일어남으로써 치밀화가 이루어져 상대적으로 액상이 적은 페라이트보다 낮은 온도에서 소결밀도가 포화된 것으로 생각된다.

3.3.2. 수축률 측정

Fig. 5는 소결 온도에 따른 분쇄 전 페라이트와 배리스터의 휨 거동을 관찰한 것이다. 900°C에서 1000°C까지 모든 시편에서 위로 볼록한 휨이 발생하였다. 특히 900°C에서는 두 재료간의 delamination이 발생하였다. 950°C와 1000°C 소결체는 delamination이 일어나지 않았지만 수축률이 더 큰 배리스터에 의해 계면에 인장응력과 압축응력이 작용하여 휨과 페라이트에서 수직인 방향으로 crack이 발생하였다. 이와 같은 이중소재 동시소성시의 휨 및 delamination의 원인을 분석하고자 dilatometer로 10°C/min의 승온 속도로 상온에서 1100°C까지 직경 5mm, 길이 20mm인 분쇄 전 페라이트와 배리스터의 수축률을 측정된 결과를 Fig. 6은 나타낸다. 페라이트는 750°C 전·후에서 페라이트의 수축이 배리스터보다 먼저 시작하여 완만한 곡선을 형성하며 수축이 진행되다가 900°C 근처에서 약 11%의 최종 수축률을 나타낸다. 반면에 배리스터는 페라이트보다 높은 온도인

900°C 전·후에서 급속하게 수축을 하다가 1050°C 근처에서 약 15% 최종 수축률을 나타낸다. 이는 ZnO 배리스터는 제조 시 배리스터의 전기적 절연층 형성을 위한 소량의 Bi₂O₃, Sb₂O₃ 등의 산화물이 첨가된다[1]. 일반적으로 이 두 산화물은 melting point가 낮아 소결 시 많은 액상을 형성하여 소결 도중 액상 소결 기구에 영향을 받아 950°C 부근에서 소결 치밀화가 이루어지면서 소결 수축률이 급속히 증가하게 된다. 반면에 Ni-Zn-Cu 페라이트는 Cu²⁺가 약 960°C에서 Fe₂O₄와 공융점을 형성하여 Ni-Zn 페라이트보다 약 200°C 이하에서 소결 치밀화를 나타내지만 Bi₂O₃, Sb₂O₃ 등의 저 용점 산화물이 다량 첨가되어 소결 시 다량의 액상이 존재하는 ZnO 배리스터보다는 상대적으로 적은 액상이 존재하게 된다. 또한 ZnO 배리스터보다 먼저 소결 수축이 진행되지만 최종적인 소결 수축률에 있어서는 Fig. 6의 dilatometer 측정 결과와 같이 약 4% 정도의 선 수축률 차이를 나타낸다. 즉, 초기 수축 시 수축이 시작되는 온도 차이가 커서 이 온도 차이에 의한 delamination과 최종 수축률 차이에 의해 소결 수축률이 상대적으로 큰 배리스터와 페라이트 계면 사이에 인장 응력과 압축응력이 작용하여 휨 현상이 일어나는 것으로 생각되어진다. 따라서, 900°C에서 페라이트는 거의 최종 수축에 이르는 반면에 배리스터는 급격한 수축을 시작하였기 때문에 가장 많은 수축률 차이를 나타내는 온도여서 delamination이 발생한 것으로 생각되어진다.

Fig. 7은 milling 시간에 따른 페라이트와 배리스터의

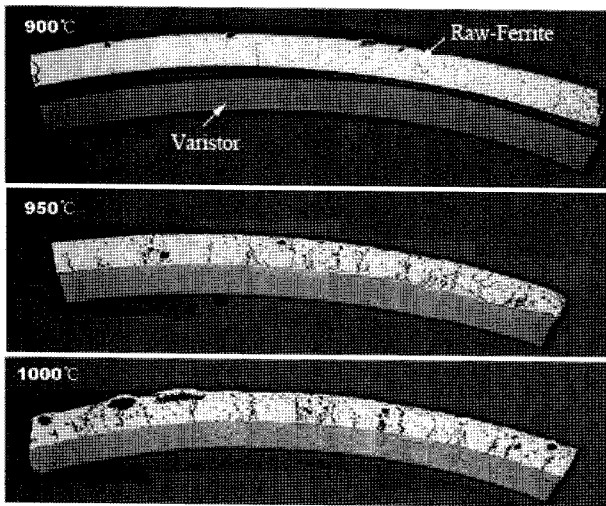


Fig. 5. Raw ferrite and varistor co fired.

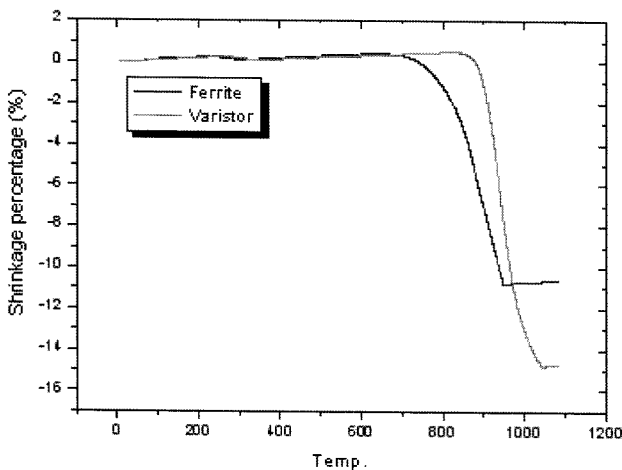


Fig. 6. Shrinkage curve of ferrite and varistor.

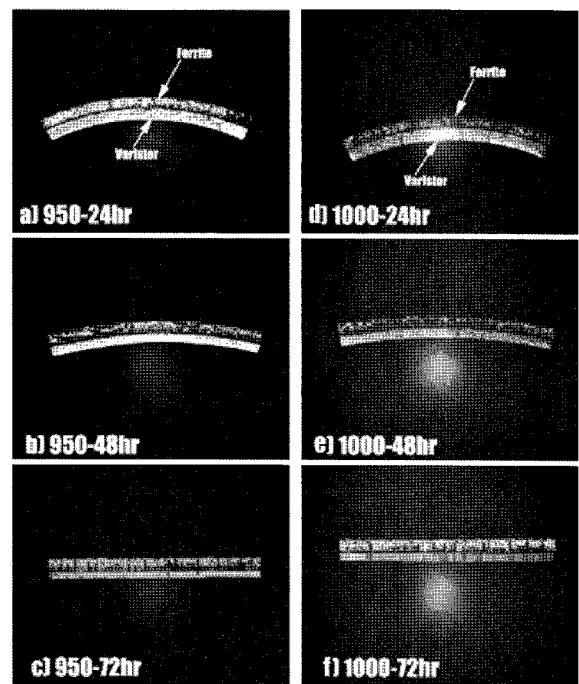


Fig. 7. Camber behavior by ferrite ball milling time.

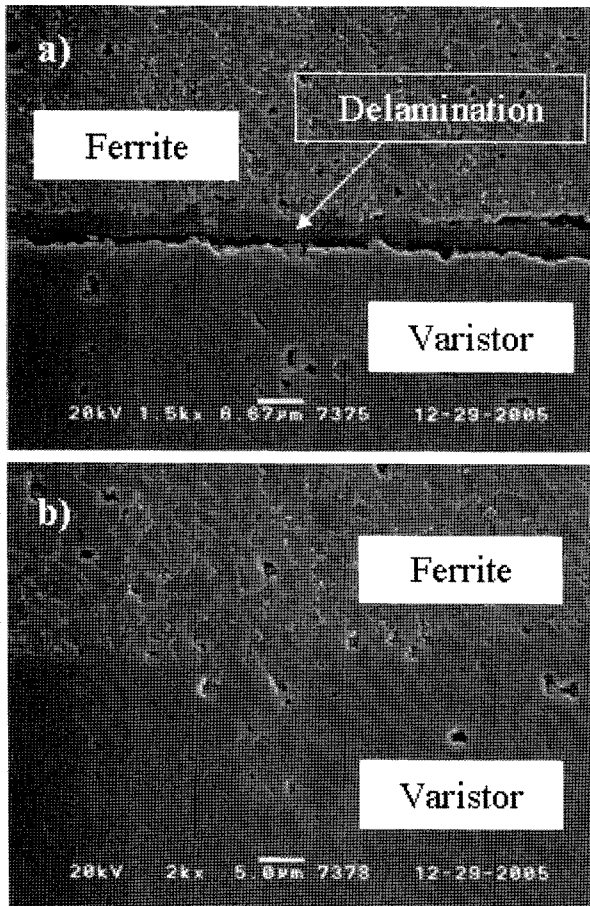


Fig. 8. a) Raw ferrite/varistor co-fired, b) 72 hr milling ferrite/varistor co-fired.

휨 거동을 광학현미경을 통해 관찰한 것이다. 소결 온도 950°C와 1000°C K-square 시편에서 페라이트의 milling 시간이 증가할수록 휨이 감소하다가 72시간에서 두 재료간 완전히 평행한 계면을 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 이는 페라이트의 입자가 미세해질수록 입자사이의 접촉점이 많고 거리가 가까워져서 소결을 촉진시키고 소결 속도가 배리스터와 일치하여 두 재료사이의 계면에서 응력이 완화되어 휨이 제어된 것으로 생각할 수 있다. 하지만 분쇄 전 페라이트와 배리스터의 K-square 시편과 마찬가지로 900°C에서 소결한 소결체는 delamination이 발생하여 배리스터와 수축률이 일치하는 조건은 72시간 분쇄한 페라이트와 950°C 이상의 온도라고 생각된다. Fig. 8은 소결 온도 950°C에서 분쇄 전 페라이트와 배리스터 접합계면과 72시간 분쇄한 페라이트와 배리스터 접합계면을 나타낸 것이다. 분쇄 전 페라이트에서는 배리스터와의 수축률 차이에 의한 계면에서의 응력으로 인해 delamination이 발생한 반면에 72시간 분쇄한 페라이트와 배리스터의 계면에서는 수축률 match로 어떠한

균열과 delamination이 발생하지 않음을 보여준다. 또한, 계면에서의 이종소재간의 반응도 비교적 관찰되지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

복합 노이즈 필터 제조 시 문제가 되는 이종재료의 서로 다른 수축률에 기인한 휨 현상을 페라이트의 분체를 통해 제어하려 시도하였다. 페라이트를 각각 24시간, 48시간, 72시간 ball milling을 통해 분쇄하여 K-square 시편을 제작하여 분쇄 전과 비교하였다. 실험 결과 72시간 분쇄한 페라이트의 평균입자크기가 배리스터의 입자크기인 0.72 μm 와 비슷한 0.66 μm 였다. 900°C, 950°C, 1000°C에서 소결한 K-square 시편은 분쇄시간이 길수록 휨이 줄어들었고 최종적으로 950°C, 1000°C에서 72시간 분쇄한 페라이트와 배리스터 사이의 계면이 평행한 필터를 제조할 수 있었다. 하지만 소결 수축률이 제일 큰 온도라고 생각되어지는 900°C에서는 모든 시편이 delamination 되었다.

참 고 문 헌

- [1] R. Aran, G. Yorii and R. Ramesh, "An investigation of co-fired varistor-ferrite materials", J. Euro. Ceram. Soc. 24 (2004) 2005.
- [2] K.Y. Kim, J.K. Lee, W.S. Kim and H. Choi, "A study on co-firing of multilayer chip LC filter by control of shrinkage", J. Kor. Ceram. Soc. 28 (1991) 675.
- [3] C. Miao, J. Zhou, X. Cui, X. Wang, Z. Yue and L. Li, "Cofiring behavior and interfacial structure of NiCuZn ferrite/PMN ferroelectrics composites for multilayer LC filters", Mater. Sci. Eng. B 127 (2006) 1.
- [4] L.S. Chen, C.S. Hsi, S.L. Fu and J.Y. Lin, "Consintering of Ni-Zn-Cu ferrite with low-temperature cofired ceramic substrates", Jpn. J. Appl. Phys. 39 (2000) 150.
- [5] B.F. Sorensen, S. Sarraute, O. Jorgensen and A. Horwell, "Thermally induced delamination of multilayers", Acta Mater. 46(8) (1998) 2603.
- [6] J.-C. Chang and J.-H. Jean, "Camber development during the cofiring of bi-layer glass-based dielectric laminate", J. Am. Ceram. Soc. 88(5) (2005) 1165.
- [7] J.S. Sung, K.D. Koo and J.H. Park, "Lamination and sintering shrinkage behavior in multilayered ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 82(3) (1999) 537.
- [8] H. Birol, T. Maeder, C. Jacq and P. Ryser, "Investigation of Interactions between co-fired LTCC components", J. Euro. Ceram. Soc. 25 (2005) 2065.
- [9] J.K. Lee, "Ceramic sintering", Bando Press. Korea (1994).