

칩인덕터용 저온소성 Nano-glass 연구

안성용* · 위성권

삼성전기 LCR사업부, 경기도 수원시 영통구 매탄3동 314, 443-743

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 1월 30일 최종수정본 받음)

ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 sol-gel 법으로 제조 하였다. 평균 입자 크기는 60.3 nm였으며 매우 균일한 입도 분포를 가졌다. Nano-glass를 NiZnCu ferrite의 저온소성용 소결조제로 사용하였으며 NiZnCu ferrite에 nano-glass를 첨가한 후 840~900 °C에서 2시간 소결을 진행하였다. 소결성 및 자기적 특성에 대해 연구하였으며 밀도, 수축율, 초투자율, 품질계수, 및 포화자화값을 측정하였다. nano-glass를 0.5 wt% 첨가하여 900 °C에서 소결한 토로이달 core 시편의 초투자율은 1 MHz에서 측정 시 193.3의 값을 가졌다. 초투자율과 포화자화값은 소결온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. sol-gel 법에 의해 제조된 ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 칩인덕터용 NiZnCu ferrite의 저온 소결조제로 사용 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : nano-glass, NiZnCu 페라이트, 적층형 칩인덕터, sol-gel 법

I. 서 론

Sol-gel 법은 나노 크기의 입자를 얻기 쉬우며 조성 조절이 용이하고 저온에서 제조할 수 있다는 장점으로 인하여 각종 유전체 재료, 자성체 재료, 세라믹 재료에 응용 되고 있다 [1-3]. 전통적인 글라스 제조는 melt-quenching법[4, 5]으로 제조하고 있지만 기존의 melt-quenching 방법은 100 nm 이하의 평균 입도를 갖는 균일한 글라스를 제조하기 어려우며 1400 °C 이상의 고온이 필요하므로 100 nm 이하의 크기를 가지며 균일한 입도를 갖고 낮은 온도에서 합성할 수 있는 새로운 방법이 대두 되고 있다. Sol-gel 법은 melt-quenching 법의 단점을 극복할 수 있으며 제조 방법이 간단하고 고가의 장비가 필요하지 않은 여러 장점으로 인하여 nano-glass 제조에 적합한 방법이라고 할 수 있다.

적층형 칩인덕터는 NiZnCu green sheet에 내부전극을 인쇄하고 sheet를 적층한 후 NiZnCu ferrite와 내부전극을 동시에 소성하여 제조하기 때문에 NiZnCu ferrite 내부에 전극이 권선되어 있는 구조를 갖는다. 적층형 칩인덕터에 사용되는 내부전극은 Ag/Pd alloy에 비해 싼 가격으로 인하여 Ag 전극을 사용하고 있으며 Ag 전극을 내부 전극으로 사용하기 위해서 Ag의 용융 온도인 961 °C 보다 낮은 온도에서 NiZnCu ferrite의 소성이 가능해야 한다[6]. 920 °C 이상의 높은 소결온도에서는 NiZnCu ferrite 내부로 Ag의 확산에 의하여 내부 전도체의 저항증가와 손실계수 Q값 저하 및 인덕턴스 값의 저하를 유발 할 수 있다. 또한 고온에서의 CuO의 분해로 인하여 자기적 특성이 감소할 수 있다. 그러므로 안

정적인 칩인덕터 제조를 위해 NiZnCu ferrite의 소결온도를 900 °C 이하로 낮추는 저온소결 제조기술이 요구된다. NiZnCu ferrite의 소결온도를 낮추기 위하여 많은 연구와 시도가 이루어 지고 있는데 Bi₂O₃, V₂O₅, 및 glass를 액상 소결조제로 사용하기도 한다[7-9]. Bi₂O₃를 액상 소결조제로 사용하여 칩인덕터를 제조할 때 도금공정에서 수소에 의한 환원이 쉽게 일어나 도금 번짐이 심해지는 단점이 있으며 Bi₂O₃의 열팽창 계수가 페라이트의 열팽창계수 보다 커서 thermal stress가 커지게 된다.

본 연구에서는 NiZnCu ferrite의 소결온도를 낮추고자 sol-gel 법으로 페라이트와 열팽창계수가 비슷한 ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 합성하고 제조된 nano-glass를 NiZnCu ferrite에 0.5 wt% 첨가하여 토로이달 core 시편을 만들고 840~900 °C에서 공기 중 2시간 소결하여 소결특성 및 자기적 특성에 관하여 연구하였다.

II. 실험 방법

ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 제조하기 위하여 sol-gel 법을 이용하였으며 Table I에 조성을 나타내었다. 용매는 2-methoxyethanol과 아세트산의 혼합용매를 이용하였으며 각각의 출발원료로는 Zinc nitrate hexahydrate(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O), Bismuth nitrate pentahydrate(Bi(NO₃)₃ · 5H₂O), Alu-

Table I. ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass 조성.

Glass compositions (at%)				
Zn	Bi	Al	B	Si
9.8	3.8	75.2	4.5	6.7

*Tel: (031) 210-3017, E-mail: sung.an@samsung.com

minum nitrate nonahydrate($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), Trimethyl borate ($\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$), Tetraethyl orthosilicate($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)를 사용하였다. 출발원료를 적정 당량비로 칭량한 후 2-methoxyethanol과 아세트산의 혼합 용매로 60 °C에서 24시간 자석교반기를 이용하여 균질한 sol 용액을 제조하였다. 최종 용액의 몰농도는 0.5 M이었으며 교반이 끝난 후 용액을 건조오븐에서 120 °C, 48시간 동안 건조 하였다. 유기물을 증발시키고 nano-glass를 얻기 위하여 300 °C에서 2시간 동안 열처리하여 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nano-glass를 제조하였다. 칩인덕터용 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite(NiZnCu ferrite)는 고상반응법으로 제조하였으며 NiO, ZnO, CuO 및 Fe_2O_3 를 출발원료로 사용하였으며 먼저 적정 몰비로 planetary mill로 150 rpm에서 2시간 습식 혼합 후 100 °C에서 12시간 건조하여 건조분말을 얻었으며 건조분말을 800 °C에서 2시간 하소하여 하소 분말을 얻었다. NiZnCu ferrite 하소 분말에 sol-gel 법으로 제조한 nano-glass를 0.5 wt% 첨가하여 토로이달 core 시편으로 제조하였으며 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 NiZnCu ferrite 하소 분말과 nano-glass를 planetary mill에서 200 rpm, 3시간 습식 밀링 후 건조오븐에서 100 °C, 12시간 건조하였다. 건조분말에 바인더로 PVA(Polyvinyl Alcohol)를 약 0.5 wt% 첨가하고 외경 20 mm, 내경 13 mm의 몰드에 2000 kgf/cm^2 의 성형압으로 토로이달 core 시편을 제조하였다. 제조된 토로이달 core 는 840~900 °C에서 2시간 공기 중 소결하였다. 소결된 토로이달 core 시편의 밀도는 시편의 크기와 무게를 이용하여 부피밀도를 구하였고 결정성을 확인하기 위하여 x-선 회절분석을 이용하였다. 주사전자현미경(FE-SEM)으로 미세구조를 관찰하였으며 초투자율(Initial permeability)와 품질계수(Quality factor)를 구하기 위하여 HP4286 Impedance analyzer를 사용하였으며 이때 사용된 fixture는 HP16092였으며 측정주파수는 1 MHz 였다. 포화자화 및 보자력은 시료진동형자화율측정기(VSM)로 외부자장을 0.5 kOe 인가하여 실온에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Sol-gel 법에 의해 제조된 glass 분말의 입자크기 및 미세구조를 확인하기 위하여 FE-SEM을 측정하였으며 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nano-glass의 입자크기는 약 60.3 nm 였으며 균일한 입자분포를 가지고 있음을 알았다. 전통적인 글라스 제조법인 melt-quenching법에 의해 제조하면 약 2 mm의 입자 크기를 가지며 이를 분쇄하여도 약 0.5 mm 크기 이하로 줄이는 것은 어렵다고 알려져 있다. 그러나 sol-gel 법을 이용하면 100 nm 이하 크기를 갖는 nano-glass를 제조 할 수 있다. 또한 sol-gel 법은 입자

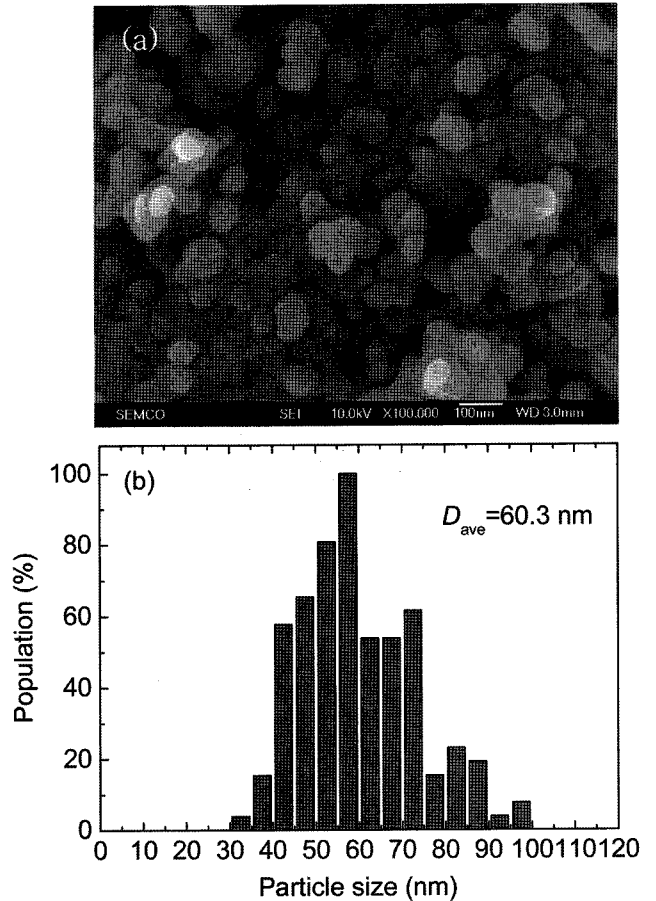


Fig. 1. $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nano-glass의 (a) SEM 이미지, (b) SEM 이미지 분석 data.

분포가 균일한 분말을 얻을 수 있는데 solution 제조 시 침전이 발생하거나 공침법으로 분말을 제조하면 입자분포가 불균일해지며 또한 100 nm 이하의 균일한 nano-glass를 제조할 수 없다. 5원계로 이뤄진 글라스계에서 5가지 출발원료 모두 용해하여 침전 없는 stock solution을 찾기가 매우 어려우며 적절한 몰비와 최적 용매를 선정하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 5가지 출발원료를 용해시키기 위하여 2-methoxyethanol과 아세트산의 혼합용매를 사용하였으며 특히 2-methoxyethanol은 Bismuth nitrate pentahydrate에 대한 용해성이 매우 뛰어나다. 또한 아세트산 없이 2-methoxyethanol 단독 용매를 사용할 경우 침전이 발생하였다. 아세트산은 약산성이고 끓는점이 약 118 °C 이므로 과량의 첨가는 drying 온도를 증가시키는 역할을 하며 아세트산 특유의 냄새를 분출하므로 소량을 첨가하는 것이 바람직하다.

Sol-gel 법으로 제조한 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nano-glass의 글라스적 거동을 확인하기 위하여 고온현미경 (heating microscopy)을 측정하였으며 Fig. 2에 소성온도별 이미지를 나타내었다. 직경 1 mm의 pellet을 만든 후 5 °C/min의

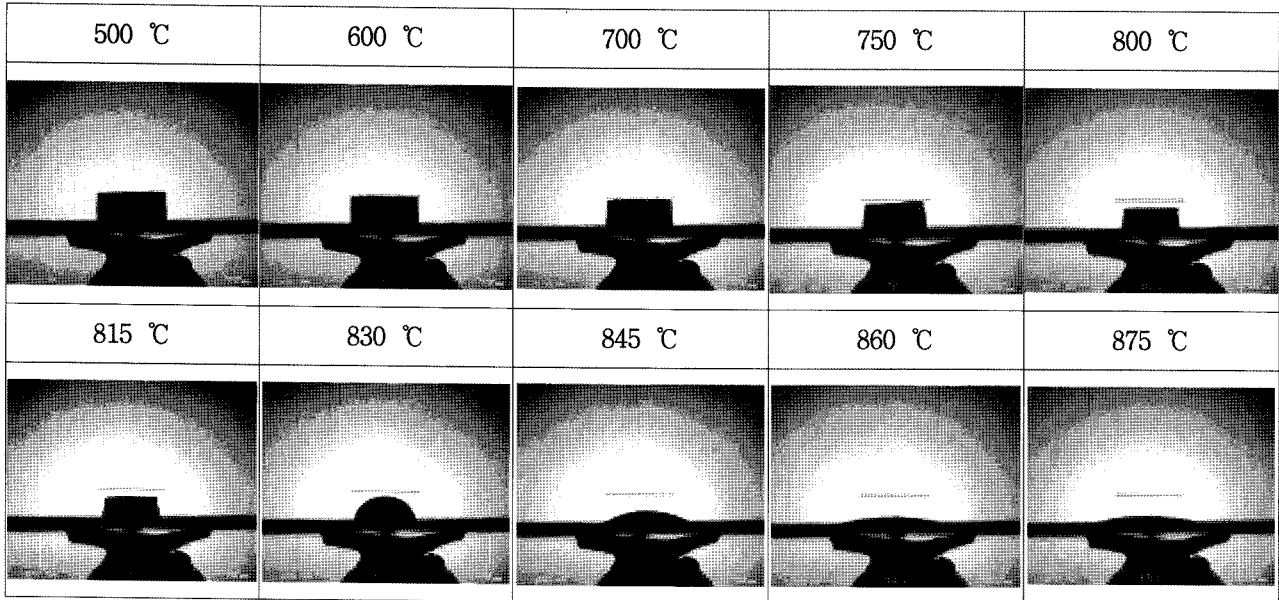


Fig. 2. Sol-gel 법에 의해 제조된 nano-glass의 heating microscopy images.

승은 속도로 온도를 증가시키면서 이미지를 촬영하였다. 700 °C까지 형태를 유지하다 700 °C 이상에서 수축이 시작된다. 그림에서 보여 지듯이 글라스 melting point는 815~830 °C 사이에 존재하며 845 °C 이상의 온도에서 완전히 글라스로 녹는 것을 알 수 있다. 칩인덕터의 내부 전극으로 Ag를 사용하고 있으며 Ag의 휘발온도가 961 °C 이므로 Ag의 휘발을 막고 NiZnCu ferrite로의 확산을 방지하려면 900 °C 이하의 소결온도가 필요하다. ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass의 melting point는 900 °C 아래이고 글라스 거동으로 판단하면 900 °C 이하의 소결이 가능함을 알 수 있다.

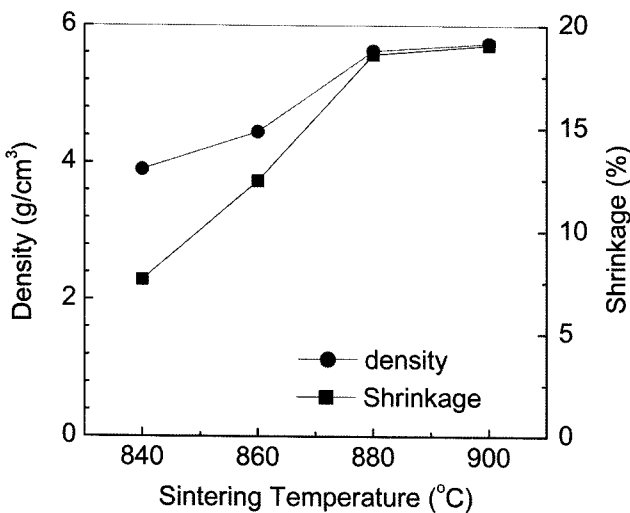


Fig. 3. Sol-gel법에 의해 제조된 nano-glass를 0.5 wt% 첨가한 NiZnCu ferrite의 소성온도에 따른 밀도값 및 수축율.

Sol-gel 법으로 제조한 ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass 분말을 약 0.5 wt% 칭량한 후 NiZnCu ferrite와 혼합하여 외경 20 mm, 내경 13 mm 크기의 토로이달 core 시편을 만들고 840~900 °C에서 2시간 공기 중에서 소결하였다. Fig. 3에 소결한 토로이달 core 시편의 밀도 값과 수축율을 나타내었으며 밀도는 소결 시편의 크기와 무게를 이용하여 측정하였으며 수축율은 토로이달 core 시편의 지름의 수축변화로 측정하였다. 밀도와 수축율 모두 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 880 °C 이하의 온도에서 급격히 밀도와 수축율이 증가한 후 880 °C 이상의 온도에서는 거의 일정하였다. 840 °C에서 소결한 토로이달 core 시편의 경우 밀도 값이 3.90 g/cm³으로 미소결 되었으나 880 °C에서 소결한 토로이달 core 시편의 경우 5.63 g/cm³으로 소결이 매우 치밀하게 되었음을 알 수 있다. 글라스를 첨가하지 않은 NiZnCu ferrite의 880 °C에서의 소결 밀도 값과 수축율은 4.42 g/cm³, 13.25%이며 900 °C에서의 소결 밀도 값과 수축율은 4.73 g/cm³, 16.41%이다. 즉, nano-glass를 소결조제로 사용하면 소결성을 크게 증진시킬 수 있음을 보여준다. 밀도 값과 수축율의 변화를 보면 소결온도가 약 880 °C 이상에서 매우 치밀하게 소결이 이뤄짐을 알 수 있다. 칩인덕터 제조 시 NiZnCu ferrite는 5.0 g/cm³ 이상의 밀도 값을 가지는 것이 좋으며 소결성이 뛰어나면 칩인덕터의 용량증가, 품질계수 Q값 증가로 우수한 칩인덕터를 제조할 수 있다.

소결 후 토로이달 core 시편에 에나멜선을 10회 감은 후 초투자율과 품질계수 Q값을 구하였으며 그 값을 Fig. 4에 나타내었다. 측정은 HP4286 Impedance analyzer를 사용하였으

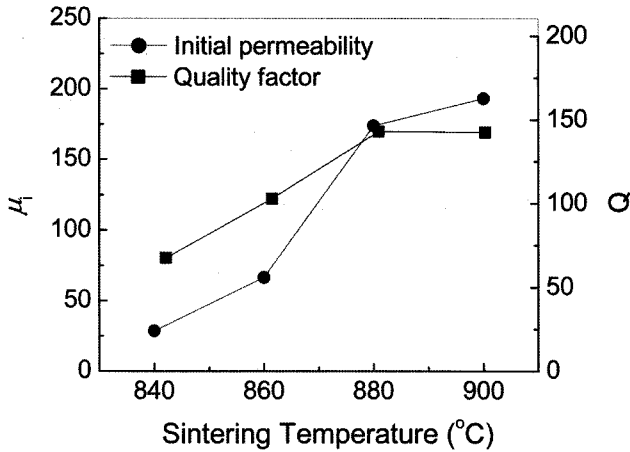


Fig. 4. Sol-gel법에 의해 제조된 nano-glass를 0.5 wt% 첨가한 NiZnCu ferrite의 소결온도에 따른 초투자율 μ_i 및 품질계수 Q.

며 이때 사용된 fixture는 HP16092였으며 측정주파수는 1 MHz 였다. Fig. 4에서 소결온도가 증가할수록 초투자율은 증가하였으며 이것은 소결온도가 증가할수록 ferrite의 grain이 성장하고 또한 시편의 밀도가 증가 하였기 때문이다. 품질계수 또한 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 880 °C 이상의 온도에서는 일정하였다. 초투자율은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다[10].

$$\mu_i = \frac{M_s^2}{aK + b\lambda\alpha} \quad (1)$$

여기서 μ_i 는 초투자율, M_s 는 포화자화값, K 는 자기이방성상수, λ 는 자왜상수, α 는 inner stress, a 와 b 는 상수이다. 초투자율이 커지면 칩인덕터 용량을 증가시킬 수 있으며 초투자율을 크게 하기 위해서는 포화자화값을 크게 하거나 자기이방성을 줄이고 자왜 및 inner stress를 줄이면 될 것이다. 칩인덕터 제조 시 Ag 전극과 NiZnCu ferrite 사이에 internal stress가 생겨 인덕턴스값 및 품질계수 Q값이 작아지게 되므로 internal stress를 줄일 수 있는 공정 개발이 필요하다 [11]. Nano-glass를 첨가하지 않은 NiZnCu ferrite의 880 °C에서의 투자율과 품질계수값은 62.7 및 87.0의 값을 가졌고 nano-glass를 첨가한 NiZnCu ferrite 토로이달 core 시편의 경우 투자율과 품질계수값이 각각 173.8 및 143.0의 값을 가졌는데 nano-glass를 첨가함으로써 투자율과 품질계수를 크게 증가시킬 수 있다. 이것은 소결이 매우 치밀하게 진행됨으로써 나타나는 결과이다. 또한 nano-glass를 0.5 wt% 첨가하여 900 °C에서 소결한 토로이달 core 시편의 초투자율은 1 MHz에서 측정 시 193.3의 값을 가졌고 이때 품질계수는 142.5의 값을 가졌다.

포화자화 및 보자력은 시료진동형자화율측정기(VSM)로 의

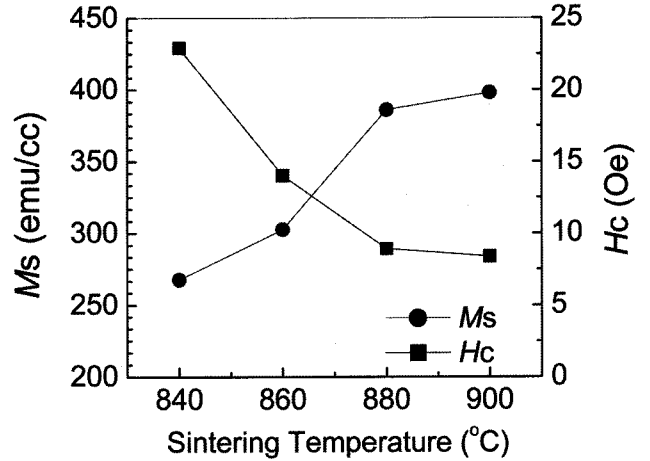


Fig. 5. Sol-gel법에 의해 제조된 nano-glass를 0.5 wt% 첨가한 NiZnCu ferrite의 소결온도에 따른 포화자화값 M_s 및 보자력 H_c .

부자장을 0.5 kOe 인가하여 실온에서 측정하였다. Fig. 5에 소결온도에 따른 포화자화값 및 보자력을 나타내었다. 포화자화값은 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으며 보자력은 소결온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 소결온도가 증가함에 따라 grain 사이즈가 커지고 소결이 치밀해 졌기 때문에 나타난 현상이다. 글라스를 첨가하지 않은 NiZnCu ferrite의 880 °C에서의 포화자화값과 보자력은 301.8 emu/cc 및 13.9 Oe의 값을 가졌고 nano-glass를 첨가한 NiZnCu ferrite 토로이달 core 시편의 경우 포화자화값과 보자력은 각각 386.0 emu/cc 및 8.9 Oe의 값을 가졌는데 nano-glass를 첨가함으로써 포화자화값을 크게 증가시키고 보자력을 작게 하는 효과를 얻을 수 있었다.

IV. 결 론

Sol-gel 법에 의해 ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 제조하였으며 평균입자크기는 60.3 nm였으며 균일한 입도 분포를 가졌다. 고상반응법에 의하여 Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe₂O₄ ferrite를 제조하였으며 nano-glass를 0.5 wt% 첨가하여 토로이달 core 시편을 제조하여 소결성 및 자기적 특성에 대해 연구하였다. Nano-glass를 0.5 wt% 첨가하여 소결성이 매우 우수한 NiZnCu ferrite 토로이달 core 시편을 제조할 수 있었으며 소결온도가 증가할수록 밀도 값과 수축율이 증가하여 소결이 매우 치밀해 짐을 알 수 있었다. 880 °C 소결 시 소결 밀도 값과 수축율은 각각 5.63 g/cm³ 및 18.59%였으며 이때 포화자화값과 보자력은 각각 386.0 emu/cc 및 8.9 Oe의 값을 가졌다. 소결온도가 증가할수록 초투자율, 품질계수, 포화자화값이 증가하였으며 보자력은 감소하였다. 본 연구에서 sol-gel 법으로 제조한 ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass를 저

온소성용 소결조제로 사용하여 소결성을 향상시키고 자기적 특성을 향상시킬 수 있었다.

참고문헌

- [1] C. Tsai and H. Teng, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 2080 (2004).
- [2] S. Y. An, I. B. Shim, and C. S. Kim, *J. Appl. Phys.*, **97**, 10Q909 (2005).
- [3] B. B. Panigrahi, M. M. Godkhindi, K. Das, and P. G. Mukunda, *J. Mater. Res.*, **20**, 827 (2005).
- [4] D. Zhang, B. Chen, Z. Liu, S. Li, and L. Hu, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, 2228 (2004).
- [5] F. Natrup, H. Bracht, C. Martiny, S. Murugavel, and B. Rolling, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3225 (2002).
- [6] H. Su, H. Zhang, X. Tang, *Mater. Sci. Eng. B*, **117**, 231 (2005).
- [7] M. Pal, P. Brahma, and D. Chakravorty, *J. Magn. Magn. Mater.*, **152**, 370 (1996).
- [8] Y. H. Jen, S. K. Wen, H. D. Shen, and C. J. Chen, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 3412 (1999).
- [9] S. F. Wang, Y. R. Wang, T. C. K. Yang, and C. A. Lu, *J. Magn. Magn. Mater.*, **217**, 35 (2000).
- [10] V. Tsakaloudi, E. Eleftheriou, M. Stoukides, and V. Zaspalis, *J. Magn. Magn. Mater.*, **318**, 58 (2007).
- [11] K. Kawano, S. Kusumi, H. Kishi, A. Fujii, and Y. Mori, *J. Magn. Magn. Mater.*, **310**, 2552 (2007).

Low Firing Temperature Nano-glass for Multilayer Chip Inductors

Sung Yong An* and Sung Kwon Wi

LCR division, Samsung Electro-Mechanics, Suwon, Gyunggi-do 443-743, Korea

(Received 15 January 2008, in final form 30 January 2008)

ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass has been prepared by sol-gel method. The mean particle size was 60.3 nm with narrow size distribution. The nano-glass has been used as a sintering aid for the densification of the NiZnCu ferrites. The ferrite was sintered with nano-glass sintering aids at 840~900 °C, 2 h and the initial permeability, quality factor, density, and saturation magnetization were also measured. The initial permeability of 0.5 wt% nano-glass added toroidal sample for NiZnCu ferrites sintered at 900 °C was 193.3 at 1 MHz. The initial permeability and saturation magnetization were increased with increasing annealing temperature. As a result, ZnO-Bi₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ nano-glass systems were found to be useful as sintering aids for multilayer chip inductors.

Keywords : nano-glass, NiZnCu ferrite, multi-layered chip inductor, sol-gel method