



LTCC를 위한 NiCuZn 페라이트계와 유전체의 이종접합의 특성

김남현, 박현, 김경남*
강원대학교 신소재공학과

The Characteristics of Hetero Junction Using NiCuZn Ferrite and Dielectric for LTCC

Nam Hyun Kim, Hyun Park, Kyung Nam Kim*

Department of Advanced Material Engineering, Kangwon National University,
Kangwon Samcheok 245-711, Korea

(Received October 22, 2012 ; revised October 30, 2012 ; accepted October 30, 2012)

Abstract

The hetero junction on dielectrics and ferrite for LTCC was prepared by using NiCuZn ferrite. The shrinkage behaviour of ferrite tapes in combination with a dielectric tape was investigated. The characteristics of NiCuZn ferrite were investigated using XRD (X-ray diffractometer), Dilatometer, FE-SEM (Field emission scanning electron microscope), EDS (Energy dispersive spectrometer). NiCuZn ferrite calcined at 700°C had a good apparent density and initial permeability of magnetic properties. The shrinkage rate of the NCZF700 ferrite and dielectric material was similar. The multilayer revealed dense, uniform morphologies with excellent interface quality. Diffusion of hetero junction such as dielectric and ferrite was not occurring at 900°C.

Keywords: LTCC, NiCuZn ferrite, Hetero junction, Dielectric

1. 서 론

최근 전자 제품들의 소형 경량화와 동시에 고기능성이 추구되면서 소형화, 칩(Chip)화 되고 고 신뢰성, 고 기능성을 위한 개발이 가속화 되고 있다. 전자회로의 3대 수동부품인 L(inductor), C(capacitor), R(resistance)의 SMD 제품으로 각각 칩인덕터(MLCI: multi-layer chip inductor), 칩캐패시터(MLCC: multi-layer chip capacitor), 칩 저항기(CR: chip resistor)가 있다. 이러한 단일의 package 내에 탑재하고 시스템으로 기능을 갖게 하는 SiC(system in chip)가 진행 되었다^{1,2)}.

현재 수동소자가 내장형 단일 패키지를 위해 Digital, RF, Optical System까지 단일 모듈상을 집적화 시키는 SoP(system on package) 기술 개발이

시작되고 있다. 이런 기술은 MCM(multi chip module) 기술로써 이에 따른 장점으로 경박단소형 모듈제작, 전기적 성능의 극대화, 소모 전력의 감소, 신뢰성의 향상을 들 수 있다³⁾. 페라이트의 기본 특성인 인덕터를 이용하는 부품으로 수 MHz~수십 MHz 대역에서 손실이 적은 저 손실 재료를 사용해야 하며 이러한 요구 조건에 부합하는 재료로 고주파 특성이 뛰어난 NiZn 페라이트가 사용되고 있다. 치밀한 NiZn 페라이트를 소결하기 위해서는 1100°C 이상에서 소결하기 때문에 소결온도를 낮추고자 CuO 성분을 첨가하고 있다. CuO는 페라이트 내에 확산을 촉진하는 것으로 알려져 있다^{4,5)}.

페라이트 칩 인덕터 재료는 큐리온도와 손실계수 등을 고려하여 연자성 페라이트(soft ferrite) 재료를 사용하고 있으며 연자성 페라이트 재료는 최근 표면실장 기술 형태로 많이 제작되고 있다. 이러한 전기적, 공정적 및 경제적인 측면을 이유로 최근

*Corresponding author. E-mail : knkim@kangwon.ac.kr

연자성 페라이트는 900°C보다 낮은 온도에서 소결하여 LTCC(저온 동시 소성 세라믹: low temperature co-fired ceramic) 형태로 많이 제작되고 있다⁶⁾. 이종간의 칩 인덕터를 위한 소재는 소결시 수축거동과 냉각시 팽창계수가 유사하지 않을 경우 이종재료 간 수축률 차이에 의한 휨(warpage)과 박리(delamination) 현상이 나타나므로 이에 관한 연구는 필수적이다.

따라서, 본 연구는 칩 인덕터를 위한 저온소성의 페라이트와 유전체 접합을 목적으로 하소온도에 따른 저온 소결용 NiCuZn계 페라이트를 제조하고 LTCC용 유전체와 이종접합(hetero junction)을 하여 그 특성을 연구하였다 .

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 페라이트 원료는 고순도 분말 Fe₂O₃, NiO, ZnO, CuO를 사용하였으며, 이종접합을 위한 LTCC용 유전체는 T사의 재료를 사용하였다. 실험과정은 그림 1과 같이 진행하였으며 하소 및 소결 조건은 표 1에 나타내었다.

2.1 페라이트 및 시편제조

페라이트 조성비는 (Ni_{0.15}Cu_{0.22}Zn_{0.63})_{1.03}(Fe₂O₃)_{0.97}으로 하였으며 일반적인 세라믹 공정을 이용하여 제

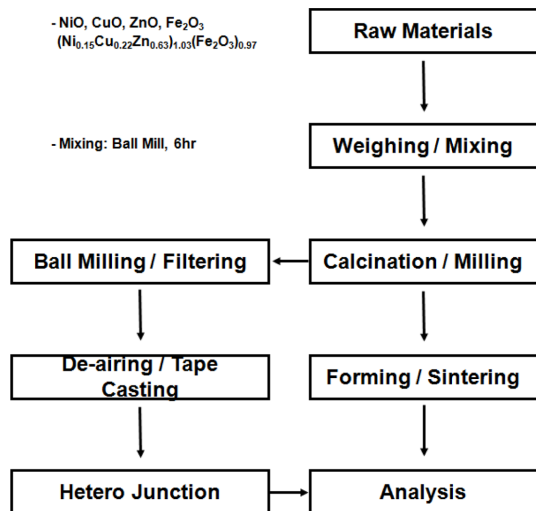


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedures.

Table 1. Classification of specimen

Specimen	Calcination Temp./Time	Sintering Temp./Time
NCZF700	700/2 hr	875, 900, 925/1 hr
NCZF750	750/2 hr	
NCZF800	800/2 hr	

조 하였다. NiCuZn 페라이트계를 제조하기 위하여 원료분말을 각각 일정 함량이 되도록 칭량한 후 polyethylene jar내에 분말과 에탄올과 지르코니아 불을 이용하여 6시간 혼합하여 균일하게 혼합물을 제조하였다. 분말은 전기로를 이용하여 승온 속도 5°C/min으로 700, 750, 800°C에서 각각 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 250 kgf/cm²의 압력으로 성형체의 외경 18 mm, 내경 6 mm, 높이 4.5 mm의 Toroidal 형태로 제조하여 전기로에서 승온속도 5°C/min으로 875, 900, 925°C까지 소결 하였으며 각 온도에서 1시간 유지하였다.

2.2 Green sheet 제조와 이종접합

Sheet 제조를 위하여 polyethylene jar내에 분말과 용매를 넣은 후 지르코니아 불을 이용하여 24시간 혼합하였다. 이때 사용한 바인더는 PVB(Poly vinyl butyral)와 분산제(KD1), 가소제(DOP)를 이용하였다. 제조된 슬러리는 탈포 용기에서 10분간 탈포 후 tape caster를 이용하여 두께 50 µm sheet로 제작하여 페라이트와 유전체를 적층하여 10×10 cm의 크기로 한 후 온도 90°C, 압력 15 ton의 조건에서 30 초간 유지하여 sandwich 구조로 시편을 제작 하였다. 접합 특성을 조사하기 위하여 제작된 시편을 10×10 mm를 크기로 하였으며 승온속도 5°C/min으로 875, 900, 925°C에서 1시간 동안 각각 소성 하였다.

2.3 특성분석

NiCuZn 페라이트의 하소온도에 따른 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD: D/Max-2500V, Rigaku, Japan)를 이용하였다. 소결 특성을 조사하기 위하여 소결 밀도는 archimedes법으로 측정 하였으며 미세구조는 파단면을 전계방사형 주사 전자현미경(FE-SEM: JSM-6701F, JEOL Japan)을 이용하여 관찰하였다. 시편의 투자율을 측정하기 위하여 LCR meter(HP44275, Aglient, USA)로 측정 하였으며 제작된 toroidal 샘플은 Cu wire를 10회 감아서 LCR meter를 이용하여 L 값을 측정한 후 환산하여 투자율을 측정하였다.

이종접합을 위해 페라이트와 유전체의 수축과정은 열팽창계수 측정기(Dilatometer: Unitherm model-1161, Anter Co., USA)로 5°C/min의 승온속도로 900°C까지 측정 하였으며, 이종접합 한 시편의 미세구조와 화학성분은 FE-SEM과 에너지분산형 엑스선분석기(EDS: X-Max, Oxford, England)를 이용하여 각각 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NiCuZn 페라이트의 특성

하소온도에 따른 NiCuZn 페라이트계의 결정상을 그림 2에 나타내었으며, 모든 하소온도에서 NiCuZn 페라이트계 스피넬상의 피크가 보이고 있다. 일반적으로 NiZn 페라이트계는 최초에 600°C 부근에서 페라이트가 생성되기 시작하며 약 1000°C에서 미 반응물 NiO가 소멸된다. 그리고 ZnO 페라이트를 포함하는 경우 페라이트의 생성에 팽창이 일어나는 것이 알려져 있다. NiZn 페라이트계에서는 약 700~800°C 부근에서 최대 팽창률을 나타내며 페라이트 생성 반응이 완료되는 1050~1100°C 부근에서 수축이 시작된다⁷⁾. 그러나 NiCuZn 페라이트계는 500~750°C에서 고상반응이 시작되어 (Ni, Cu, Zn) Fe₂O₄ 스피넬상의 결정상이 나타나며 이는 Cu가 치환됨으로써 저온에서도 스피넬상이 형성된다고 하였다^{8,9)}. 또한 하소온도가 증가함에 따라 스피넬상의 피크 intensity가 증가하는 경향을 볼 수 있으며 이는 온도 증가와 함께 결정성이 증가하는 것을 알 수 있다.

하소 온도와 소결 온도에 따른 소결 특성을 조사하기 위하여 시편의 밀도를 측정 하였으며 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 소결 밀도는 4.2~5 g/cm³ 분포를 보이고 있다. 하소 온도가 높을수록 밀도가 낮아지는 경향을 볼 수 있으며, 이는 하소 온도가 높아질수록 하소과정에서 충분한 입자성장이 진행되었기 때문에 생각된다.

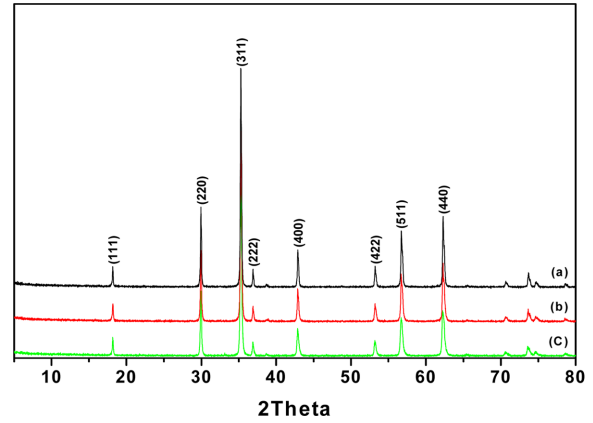


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a) NCZF700, (b) NCZF750 and (c) NCZF800 specimen calcinated at 700°C, 750°C, 800°C temperature (JCPDS No. 9663).

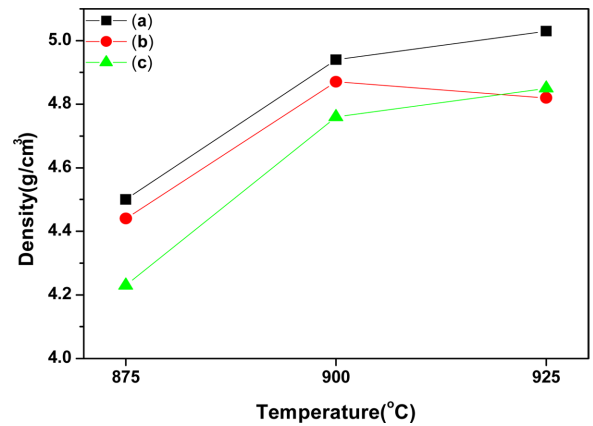


Fig. 3. Density of (a) NCZF700, (b) NCZF750 and (c) NCZF800 specimen sintered at 875°C, 900°C, 925°C with calcination conditions.

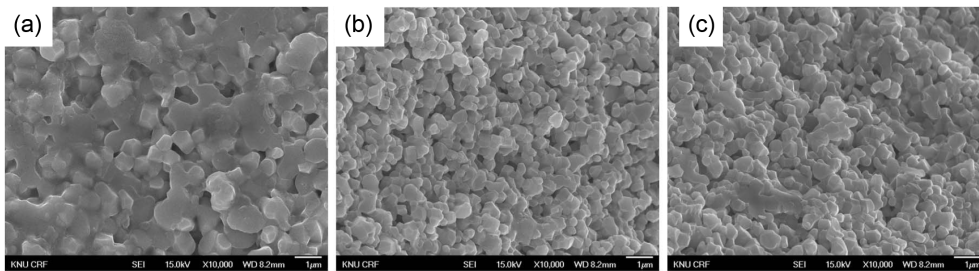


Fig. 4. FE-SEM image of (a) NCZF700, (b) NCZF750 and (c) NCZF800 specimen sintered at 875°C with calcination conditions (700°C, 750°C, 800°C).

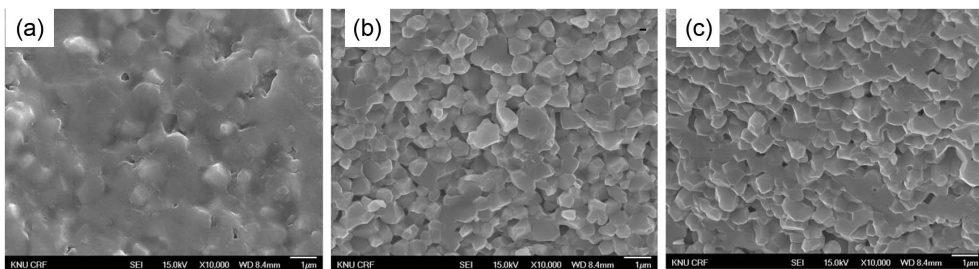


Fig. 5. FE-SEM image of (a) NCZF700, (b) NCZF750 and (c) NCZF800 specimen sintered at 900°C with calcination conditions (700°C, 750°C, 800°C).

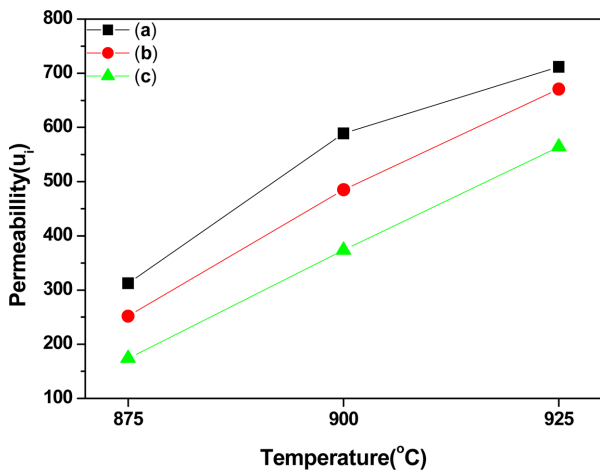


Fig. 6. Permeability of (a) NCZF700, (b) NCZF750 and NCZF 800 specimen sintered at various temperatures with calcination conditions (700°C, 750°C, 800°C).

하소온도와 소결 온도에 따른 소결특성을 조사하기 위하여 미세구조를 관찰 하였으며 그 결과를 그림 4와 그림 5에 각각 나타내었다. 하소 온도 증가와 함께 입자가 감소하는 경향이 나타났으며 이는 스핀넬 입자에 따른 영향으로 생각된다. NCZF800와 NCZF750의 페라이트는 기공이 일부 존재하며 NCZF700은 조대하게 성장된 입자들을 볼 수 있다. 페라이트 소결체의 미세구조는 전자과 흡수 성능을 평가하는 항목인 투자율에 큰 영향을 미치게 된다. 소결체의 입자 사이에 생성된 기공은 소결밀도를 저하 시키며 입체간의 자벽 이동이나 자화 회전을 방해하는 반자계 효과(demagnetic effect)를 유발하여 투자율을 저하시키는 원인이 된다. 그러므로 입자가 규칙적으로 성장하여 기공의 발생이 최소화될 경우 향상된 투자율을 보이게 된다¹⁰⁾.

시편의 투자율을 그림 6에 나타내었다. 하소온도가 낮고 소결온도가 증가 할수록 모든 시편의 투자율은 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 소결밀도와 미세구조 관찰 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

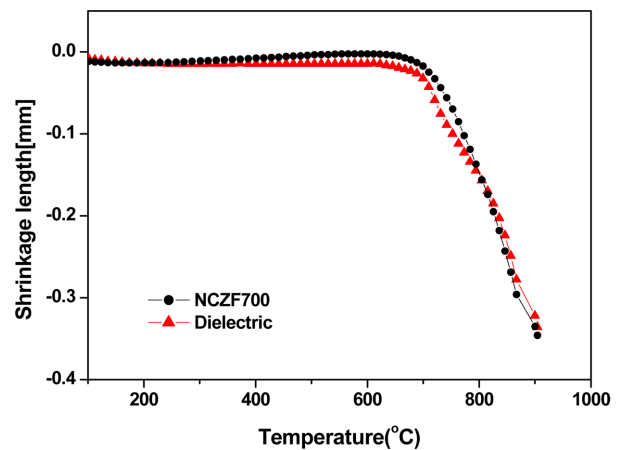


Fig. 7. Linear shrinkage as a function of temperature for the NCZF700 ferrite and dielectric material (heating rate, 5°C/min).

소결시편 중 NCZF700이 가장 높은 투자율 값을 나타냈으며, 이는 결정이 커지면 기공들의 수가 감소하여 자벽(domain wall)의 이동이 용이해지기 때문에 투자율이 증가한다¹¹⁾.

3.2 페라이트와 유전체의 이종접합 특성

페라이트와 LTCC용 유전체 시편의 소결에 따른 수축거동에 대한 결과를 그림 7에 나타내었다. 모든 시편이 700°C 부근에서 수축이 시작하고 있으며 페라이트(NCZF700)보다 유전체의 경우 일찍 수축 진행이 나타났다. 그러나 온도의 증가함에 따라 유사한 수축거동을 나타냈다. 소결온도에서 수축거동이 유사하지 않을 경우 이종재료간 수축률 차이에 의한 휨(warping)과 박리(delamination) 현상이 나타난다. 수축률 차이가 1~2% 정도만 되어도 수% 이상의 휨이 나타나게 된다. 최종 수축률이 같아도 수축거동이 달라지면 이종재료 간에 서로 소결제한(constraint sintering) 현상이 발생하게 되어 소결 수축이 현저히 감소하는 결과를 나타내게 된다¹²⁾. 그리고 소결과정에서 다른 수축률과 냉각과정에서 열팽창 계수차이에 의해서도 박리 현상을

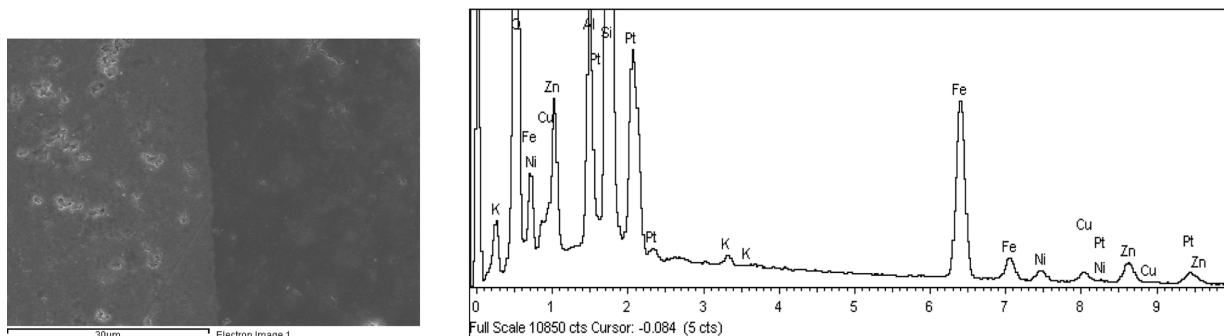


Fig. 8. FE-SEM image and EDS spectrum of NCZF700 ferrite and dielectric interface sintered at 875°C.

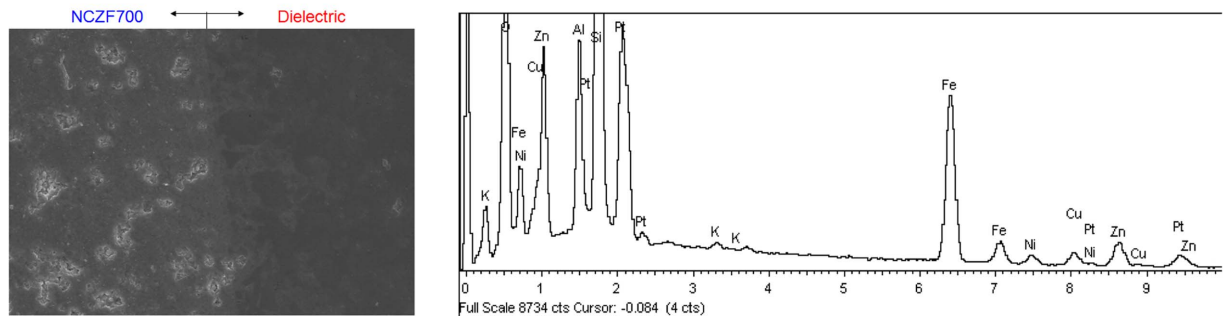


Fig. 9. FE-SEM image and EDS spectrum of NCZF700 ferrite and dielectric interface sintered at 900°C.

유발한다¹³⁾. 그러므로 이종재료 간 접합 동시소성을 위해서는 분말 자체가 가지는 소결 수축거동을 매칭(matching) 시키는 것이 중요하다.

이종재료의 접합 동시 소결 시편의 계면특성을 조사 하였으며 그 결과를 그림 8과 그림 9에 각각 나타내었다. 시편 모두 접합이 잘 이루어졌으며 일부 소결온도가 높은 경우 유전체의 일부 이온이 페라이트에 확산이 일어나는 경향을 볼 수 있었다. 이는 소결 수축거동에서 LTCC용 유전체의 소결 수축이 더 낮은 온도에서 시작되어 액상화된 이온들이 페라이트 입자 사이로 확산해 갔을 것으로 생각된다. 그러나 시편 중 NCZF700에서 900°C 소성시편의 경우 확산정도가 거의 없는 우수한 특성이 나타났다.

5. 결 론

하소온도에 따른 NiCuZn계 페라이트를 제조하여 LTCC용을 위한 페라이트와 유전체의 이종접합을 하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 하소온도에서 스피넬상의 NiCuZn 페라이트계가 합성 되었으며 700°C에서 하소한 시편을 소결한 것이 가장 높은 밀도와 투자율을 나타냈다.
2. 하소온도 증가와 함께 입자가 감소하였으며 스피넬 입자에 따른 영향으로 생각된다. 이종접합을 위한 수축은 700°C에서 하소한 NCZF700 ferrite계가 유전체와 유사한 수축거동이 나타났다.
3. 이종접합은 모든 시편에서 잘 진행되었으며 일부 유전체의 이온들이 페라이트 쪽으로 확산이 진

행되었으며 NCZF700계를 900°C에서 이종접합하여 소결한 시편이 우수한 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. M. H. Nam, H. T. Kim, J. C. Hwang, J. H. Nam, D. H. Yeo, J. H. Kim, S. Nahm, J. Kor. Cera. Soc. 43 (2006) 92.
2. J. H. Park, Y. N. Kim, K. H. Song, J. Y. Yoo, J. Kor. Cera. Soc., 39 (2002) 438.
3. S. H. Son, H. J. Je, B. H. Kim, J. Kor. Cera. Soc., 36 (1999) 284.
4. T. T. Ahmed, I. Z. Rahman, M. A. Rahman, J. Mater. Process. Tech. 153 (2004) 797.
5. E. K. Hur, J. S. Kim, J. Kor. Cera. Soc., 40 (2003) 31.
6. W. J. Won, H. J. Kin, The Kor. Ins. of Elec. & Elec. Mat. Eng., (2006) 534.
7. Y. J. Yang, C. J. Sheu, S. Y. Cheng, H. Y. Chang, J. Mag. Mater., 284 (2004) 220.
8. B. Li, Z. X. Yue, X. W. Qj, J. Zhou, Z. Gui, L. T. Li, Mater. Sci. Eng. B 99 (2003) 252.
9. M. Penchal Reddy, W. Madhuri, G. Balakrishnaiah, N. Ramamanohar Reddy, K. V. Siva Kumar, V. R. K. Murthy, R. Ramakrishna Reddy, Curr. App. Phy., 11 (2011) 191.
10. C. K. Park, K. T. Kim, S. M. Chang, S. R. Lee, J. Eng. Chem., 20 (2009) 500.
11. J. G. Goh, J. Kor. Mag. Soc., 16 (2006) 5.
12. Y. J. Choi, J. H. Park, W. J. Ko, J. H. Park, S. Nahm, J. G. Park, J. Kor. Mat. Res., 14 (2004).
13. M. Hagymasi, A. Roosen, R. Karmazin, O. Dernovsek, W. Haas, J. Euro. Ceram. Soc., 25 (2005) 2061.