

## Ni-Zn-Cu계 페라이트 시트에서 충전 밀도에 따른 시트 휨 현상

김시연<sup>1,2</sup>, 여동훈<sup>2,a</sup>, 신호순<sup>2</sup>, 송우창<sup>3</sup>, 윤호규<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 고려대학교 신소재공학부

<sup>2</sup> 한국세라믹기술원 엔지니어링세라믹팀

<sup>3</sup> 강원대학교 삼척캠퍼스 전기공학과

### The Effect of Packing Density on the Warpage Behavior of Ni-Zn-Cu Ferrite Sheets

Shi Yeon Kim<sup>1,2</sup>, Dong-Hun Yeo<sup>2,a</sup>, Hyo-Soon Shin<sup>2</sup>, Woo Chang Song<sup>3</sup>, and Ho Gyu Yoon<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

<sup>2</sup> Engineering Ceramic Center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

<sup>3</sup> Department of Electrical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 24341, Korea

(Received November 4, 2015; Revised November 16, 2015; Accepted November 16, 2015)

**Abstract:** It is necessary for ferrite sheets to be fabricated with high packing density for excellent electrical properties and high strength. In this study, the relationship between the warpage and the packing density of ferrite green sheet, was investigated with amount variation of organic additives. With 0.4 wt% of dispersant, the packing density was about 48% and warpage appeared 0.5~1.3 mm high. With 1.4 wt% of dispersant, the packing density increased up to 57% and warpage appeared 0.8~2.1 mm high. With high packing density, warpage appeared along the edges of specimen, while with low packing density, deformation appeared over whole specimen inhomogeneously. It is thought that inhomogeneous deformation after sintering came from the inhomogeneity in green sheet prepared with badly dispersed slurry. With good homogeneity in green sheet from well-dispersed slurry, isotropic shrinkage is thought to have occurred along the distance from center to edges of specimen during sintering.

**Keywords:** Ni-Zn-Cu ferrite, Dispersion, Green sheet, Packing density, Warpage

#### 1. 서론

최근 휴대단말기를 이용하여 다양한 무선 데이터를 주고받을 수 있는 NFC (near field communication) 기능이 탑재된 스마트폰의 보급이 확대됨에 따라 페라

이트 차폐 시트의 수요 또한 증가하고 있다. NFC용 페라이트의 생산성을 확보하기 위해 시트 사이즈의 대형화 및 시트 두께의 박형화 기술이 요구되고 있다. 이때, 시트의 두께가 수십  $\mu\text{m}$  이하로 얇아짐에 따라 소결과정에서 시트가 휘는 warpage 현상이 발생하여 시트 전체를 훼손하는 심각한 문제를 초래하고 있다.

NFC용 차폐 시트는 용매에 분말과 고분자들을 혼합하여 슬러리를 제조한 뒤 tape casting하여 그린시트로 성형한다 [1]. 그린시트는 슬러리를 제조할 때 유기물 함량이나 분산 조건에 의해 건조 후 충전 밀도에

a. Corresponding author; ydh7@kicet.re.kr

**Table 1.** The composition of ferrite slurry with various P/B (plasticizer/binder) ratios.

| P/B ratio | Organic matter (vol%) |             |            |         | Non-organic matter (vol%) |                |
|-----------|-----------------------|-------------|------------|---------|---------------------------|----------------|
|           | Binder                | Plasticizer | Dispersant | Ethanol | Toluene                   | Ferrite powder |
| 0.1       | 6.0                   | 0.6         |            |         |                           |                |
| 0.2       | 5.5                   | 1.1         | 0.3        | 19.3    | 58.0                      | 15.8           |
| 0.3       | 5.1                   | 1.5         |            |         |                           |                |
| 0.1       | 6.0                   | 0.6         |            |         |                           |                |
| 0.2       | 5.5                   | 1.1         | 1.0        | 19.1    | 57.5                      | 15.8           |
| 0.3       | 5.1                   | 1.5         |            |         |                           |                |

크게 영향을 미치며, 특히 분산이 잘 안되었을 경우 입자들이 응집되어 기공이 많아지고 시트의 충전 밀도는 낮아지게 된다 [2]. 이때, 그린시트의 유기물 함량과 분포, 그린시트를 구성하는 입자의 충전 정도, 휘발성 물질을 제거하는 열처리 조건, 밀도 차이, 기공 크기의 차이 등은 시트 변형에 큰 영향을 미칠 수 있다 [3,4]. 그러나 아직까지 이러한 유기물에 따른 충전 밀도의 변화가 시트 소결 시 시트 휨 현상에 미치는 영향이 구체적으로 보고된 사례는 미흡하다.

일반적으로 충전 밀도가 높은 그린시트는 충전 밀도가 낮은 시트에 비해 균일하고 수축이 더 적어 시트의 휨 현상이 적게 발생한다 [5]. 본 연구에서는 분산제 함량에 따른 점도를 관찰하고, 최적의 분산제 함량을 선정하였다. 슬러리의 배치는 유기물 함량을 달리하여 서로 다른 충전 밀도를 가지는 그린시트를 제작한 후, 이 시트들의 휨 정도를 비교하여 충전 밀도와 시트 휨 현상과의 상관관계를 확인하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

원료 물질인 Ni-Zn-Cu 페라이트 분말(FERRITE POWDER, JJP, Korea)은 평균입경 0.3  $\mu\text{m}$ 의 상용 제품을 사용하였다. 용매는 톨루엔(99.5%, Daejung Chemical and Metals Co., Ltd., Korea)과 에탄올(99.5%, Daejung Chemical and Metals Co., Ltd., Korea)을 사용하였으며, 이때 아크릴바인더와의 용해도계수 차이가 최소치인 75:25의 부피 비율로 혼합하였다. Ni-Zn-Cu 페라이트 분말 233 g과 용매 182 g을 1,000 cc 용기에 넣고 충전 밀도에 변화를 주기 위하여 분산제(BYK-111, BYK Chemie, Germany)를 각각 0.4 wt%, 1.4 wt%를 첨가한 후 볼밀을 이용하여 24시간 분산하였다.

이렇게 분산된 슬러리에 Acrylate Copolymer (SEN-2600, TTT Chemical, Korea)를 바인더로 사용하였고, DBP (Dibutyl Phthalate, Daejung Chemical and Metals Co., Ltd., Korea)를 가소제로 사용하였다. 아크릴 바인더의 함량은 분말 대비 33~45 vol%을 첨가하였고 가소제는 P/B (plasticizer/binder) ratio 0.1~0.3 범위로 변화하면서 각각 볼밀로 24시간 혼합하였으며, P/B ratio를 기준으로 유기물 함량이 42 vol%일 때 투입원료들의 혼합 비율을 표 1에 나타내었다.

혼합된 슬러리는 잔류기체를 제거하기 위해 탈포기를 사용하여 30분 간 탈포한 후 20 rpm 속도의 볼밀에서 24시간 안정화 과정을 거쳐 제조되었다. 이렇게 제조된 슬러리들은 tape casting 방법을 적용하여 1 m/min의 속도로 그린시트를 제작하였으며, 분산제 함량에 따른 충전 밀도를 비교하기 위해 600°C에서 12시간 탈지한 후 시트의 충전 밀도를 측정하였다. 소결 조건은 1°C/min의 승온 속도로 승온하여 950°C에서 3시간 소결하였다. 페라이트 분말의 입자 크기는 입도분석기 (Masterizer S, Malvern, USA)를 이용하여 측정하였고, 분말의 분산 후 점도는 점도계 (DV-II+pro, Brookfield, U.S.A.)로 측정하였다. 소결한 시트는 FE-SEM(JSM 6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였으며, 시트의 휨 정도는 지면과 수직인 z-축 방향으로 최대 휨 높이를 버니어 캘리퍼스 (CD-15CPX, Mitutoyo Corp., Japan)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 페라이트 분말의 solid loading이 17 vol%일 때 분산제 함량에 따른 분산 후 점도이다. 분

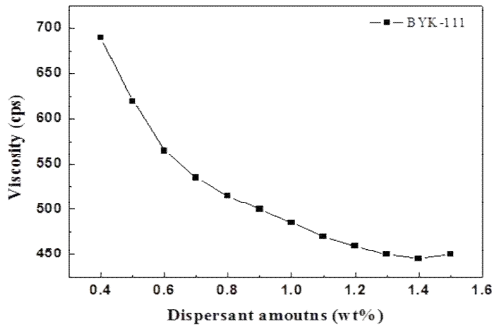


Fig. 1. Viscosity of dispersed ferrite powders with dispersant amounts.

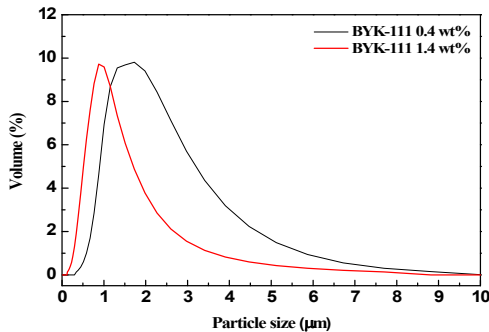


Fig. 2. Particle size distribution of ferrite slurry with variation of dispersant amount for BYK-111.

산제 함량이 0.4 wt%일 때부터 분산성이 확보됨에 따라 점도는 점차적으로 낮아져 1.4 wt%에서 가장 낮은 점도를 보이고 이후의 점도는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 분산이 잘된 경우에는 미립자 간에 있는 유체에 의해 유동성이 부여되어 점도가 낮아지고 [6], 최적의 분산제 함량보다 과량이 첨가될 경우 입자 간의 응집이 발생하여 점도가 높아진다는 보고 [7,8]와 일치하는 결과이다. 따라서 본 연구에서의 최적 분산제 함량은 1.4 wt%로 선정되었다.

그림 2는 분산제 함량에 따른 입도 분포를 나타내었다. 분산제 함량이 0.4 wt%인 경우  $D_{50}$ 은 1.59  $\mu\text{m}$ 이고, 1.4 wt%인 경우 0.88  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 입도 분석 시에는 슬러리를 희석해서 측정하기 때문에 직접적으로 분산에 영향을 주게 되지만, 동일한 조건에서 시료를 채취하여 간접적으로 비교 분석한 결과는 분산제 함량이 0.4 wt%인 경우가 분포곡선의 폭이 1.4 wt%

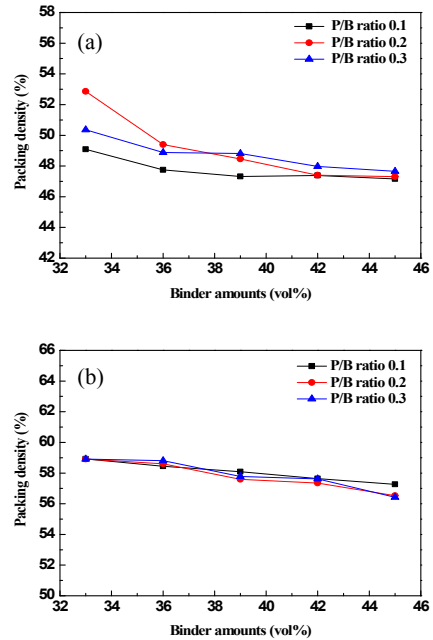
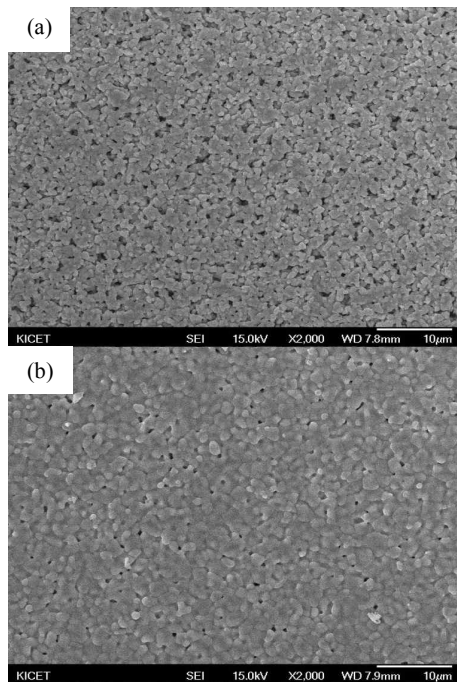


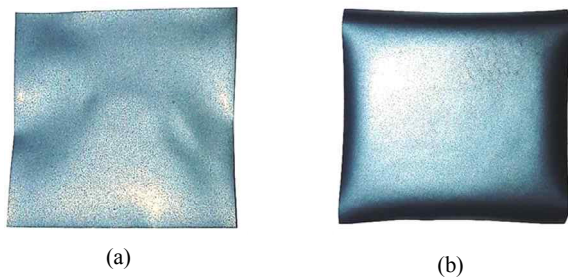
Fig. 3. Packing density vs. binder amounts with various P/B ratios; In the case of (a) dispersant 0.4 wt% and (b) 1.4 wt%.

를 첨가한 것보다 약 2배 정도 넓기 때문에 명확한 차이를 보였다. 이러한 결과는 그림 1에서 확인한 경향과 일치하는 결과이며, 분산이 잘 안된 경우 슬러리 건조 과정에서 입자들의 높은 충전 밀도를 확보하기가 어려울 것으로 사료된다.

그림 3은 유기물 함량에 따른 충전 밀도의 차이를 보여준다. 분산제 함량이 0.4 wt%인 경우 그림 3(a)에서 바인더 함량이 증가함에 따라 충전 밀도가 53%에서 48%로 약 5% 정도 낮아졌으며, 가소제의 함량이 증가함에 따라 충전 밀도는 평균적으로 약 1%가 증가하였다. 즉, 바인더 함량이 일정량 이상 과량 첨가하게 되면 입자 간 거리를 증가시키기 때문에 충전 밀도는 낮아진다 [9-11]. 그림 3(b)에서도 바인더 함량이 증가함에 따라 충전 밀도는 58%에서 57%로 약 1% 정도 낮아졌으며 가소제의 함량이 증가함에 따른 전체적인 충전 밀도 변화는 1% 미만으로 거의 변화가 없었다. Nayak 등 [9]은 가소제는 바인더의 분자간 거리를 증가시킨다고 보고하였고, 바인더 자체적으로도 약간의 입자 분산 효과를 제공한다 [12-14]는 보고도 있으나, 페라이트 시트의 경우 분산이 충분히 이루어져 있다면 유기물은 충전 밀도에 큰 영향력을 미치지 않는 것으로 해석된다.

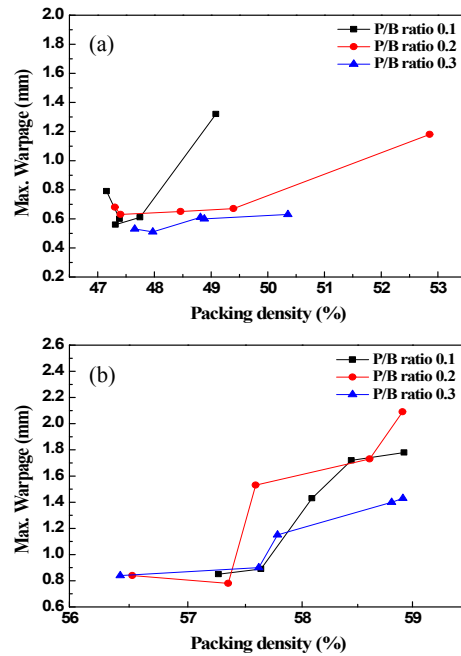


**Fig. 4.** SEM images of the ferrite sheet surface after sintering at 950°C for 3 hours with dispersant amounts; In the case of (a) 0.4 wt% and (b) 1.4 wt%.



**Fig. 5.** Warpage shapes of ferrite sheets with dispersant amounts; In the case of (a) 0.4 wt%, and (b) 1.4 wt%.

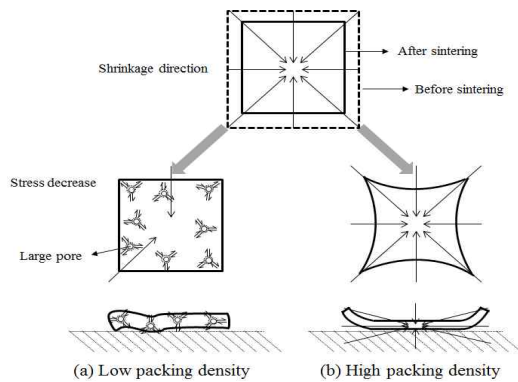
그림 4는 페라이트 시트의 소결 후 표면 미세구조이다. 그림 4(a)는 분산제 함량을 0.4 wt%만 첨가하고 바인더는 36 vol%, P/B ratio는 0.2를 첨가하여 제작한 시트로서 기공들이 많이 관찰되었으며, 미세구조가 치밀하지 않은 것을 확인하였다. 이는 슬러리 분산 시 불충분한 분산으로 인해 생긴 비교적 큰 기공들은 열처리를 해도 제거되기 힘들기 때문이다 [15]. 그림 4(b)는 분산제 함량이 1.4 wt%이고, 나머지 유기물은 그림 4(a)와 같은 조건인 경우로서 큰 기공이 없고 상대적으로 더 치밀한 미세구조가 관찰되었으며, 위의 결



**Fig. 6.** Warpage as a function of packing density; In the case of (a) dispersant 0.4 wt% and (b) 1.4 wt%.

과들은 그림 3에서 측정된 충전 밀도의 결과와 경향성이 잘 일치하는 것으로 확인되었다.

그림 5는 소결한 페라이트 시트의 형상을 보여준다. 그림 5(a)는 분산제 함량을 0.4 wt% 첨가하여 소결한 시트의 아랫면을 나타내었으며, 그림 5(b)는 분산제 함량을 1.4 wt% 첨가하여 소결한 시트의 아랫면이다. 그림 5(a)의 경우, 시트 내에서 방향성이 없이 무작위로 굴곡이 발생한 것이 관찰되었으며, 전체적으로 휨 높이는 상대적으로 적은 것으로 확인되었다. 그림 5(b)의 경우 가운데 부분은 평평한 형태를 나타내었으나, 시트 가장자리 부분이 위쪽으로 말려 올라간 현상이 관찰되었다. 이때 시트가 수직방향으로 휨 높이를 측정하여 그림 6에 나타내었다. 그림 6(a)는 분산제 함량이 0.4 wt%인 경우로서 충전 밀도가 증가함에 따라 시트의 휨 정도는 0.5 mm에서 1.3 mm로 0.8 mm 정도 증가하였으며, 가소제 함량이 증가할수록 시트 휨 정도는 평균적으로 0.8 mm에서 0.6 mm로 0.2 mm 감소하였다. 그림 6(b)는 분산제 함량을 1.4 wt% 첨가한 경우로서 충전 밀도가 증가함에 따라 시트 휨 정도가 0.8 mm에서 2.1 mm로 1.3 mm 증가하였으며, 가소제 함량이 증가함에 따라서 평균 1.3 mm에서 1.1 mm로 0.2 mm 감소하였



**Fig. 7.** Schematic diagram of the relationship between warpage and packing density. (a) Low density and (b) high density.

다. 이러한 현상은 그린시트 제작 시 바인더 함량이 증가함에 따라 기공률은 증가하게 되고 [9-11], 시트의 충전 밀도는 낮아지며 소결 후 시트 휨 현상은 억제되는 경향을 나타내었다.

이러한 결과를 바탕으로 충전 밀도와 시트 휨 현상의 상관관계를 모식도로 그림 7에 나타내었다. 분산이 잘 안된 그림 7(a)의 경우에는 입자들이 부분적으로 응집되어 있기 때문에, 입자들은 불균일하게 충전되어 곳곳에 큰 기공들이 존재할 수 있다. 불균일한 입자 충전은 시트 내 부분적으로 불균일성을 높게 되어 시트의 각 부분마다 소결 응력이 다르게 작용할 것이다. 또한 소결과정에서 비등방성 수축을 일으키기 때문에 [16,17], 그림 5(a)와 같이 시트 내 불규칙한 굴곡 형태의 휨 현상을 일으키는 것으로 판단된다. 한편, 기공들은 수축응력을 부분적으로 감소시키기 때문에 [18,19], 시트의 휨 정도를 나타내는 warpage 값은 적게 나타나게 된다. 분산이 잘된 그림 7(b)의 경우 시트의 가장자리 부분이 말려 올라간 모습은 소결 과정에서 등방수축이 일어난 시편에서 관찰되며 [20], 등방수축을 일으킬 때 사각형 모양의 시트 중심에서 각 가장자리까지의 거리 차이로 인해 응력 차이가 발생하여 모서리 부분이 말리는 형태의 시트 휨 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

페라이트 분말을 이용한 비수계 슬러리를 제조하여 충전 밀도를 변수로 하여 그린시트를 제작하였으며 시

트 휨 현상과의 상관관계를 고찰한 결과는 다음과 같다. 입자의 충전 밀도가 약 48%로 낮은 경우보다 입자 충전 밀도가 57%로 높은 페라이트 시트의 휨 정도가 최대 0.8 mm 정도 높은 값을 나타내었다. 이때 충전 밀도가 낮은 시트는 불규칙한 휨 현상이 발생하였으며, 충전 밀도가 높은 시트는 모서리 부분만 말려 올라가는 휨 현상이 일어났다. 이러한 현상은 분산이 잘 안되어 있는 시트의 경우 시트 내 높은 불균일성으로 인해 소결 과정에서 불규칙한 굴곡의 힘을 일으키고, 큰 기공들이 시트 내 부분적으로 소결응력을 해소하여 시트 휨 현상을 억제시키는 것으로 판단된다. 하지만 분산이 잘된 경우에는 소결 과정에서 등방성 수축으로 인해 시트 가운데 부분은 평평하나, 사각형 모양의 시트 중심에서 각 가장자리까지의 거리 차이로 인해 응력차이가 발생하여 모서리 부분이 말리는 휨 현상이 발생하는 것으로 판단된다.

본 연구 결과를 바탕으로 그린시트를 원형으로 제작하여 중심부까지의 거리편차를 없앤다면 소결과정에서 발생하는 시트 휨 현상이 개선될 것으로 사료되지만, tape casting 공정상 원 형태로 제작이 불가능하며 제작된 그린시트를 거리편차 없이 원형으로 잘라내는 것 또한 어려운 것으로 보여진다. 두께가 얇은 시트의 경우도 휨 현상을 해결하기 위해서는 가압소결이나 열처리 과정에서 승온 및 냉각조건 최적화 등의 요소가 추가되어야 할 것으로 사료된다.

#### REFERENCES

- [1] R. E. Mistler and E. R. Twiname, *Tape Casting: Theory and Practice* (John Wiley & Sons, New York, 2000) p. 1-4.
- [2] J. H. Feng and F. Dogan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1681 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01449.x>]
- [3] H. Verweij and W.H.M. Bruggink, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 226 (1990). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06497.x>]
- [4] Y. T. Chou, Y. T. Ko, and M. F. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-280 (1987). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1987.tb04900.x>]
- [5] R. M. German, *Metall. Trans. A*, **23A**, 1455 (1992). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02647329>]
- [6] D. J. Shaw, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry* (Batterworths, Boston, Massachusetts, 1980) p. 5.
- [7] S. K. Lee, S. S. Ryu, and D. H. Yoon, *J. Electroceram.*, **18**, 1 (2007). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10832-007-9000-2>]
- [8] M. H. Lee, I. S. Park, D. J. Kim, and D. Y. Lee, *J.*

- Kor. Ceram. Soc.*, **37**, 824 (2000).
- [9] S. Nayak, B. P. Singh, L. Besra, T. K. Chongdar, N. M. Gokhale, and S. Bhattacharjee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3742 (2011). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04666.x>]
- [10] C. Khamkasem and A. Chaijaruwanich, *Ferroelectrics*, **455**, 129 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/00150193.2013.845488>]
- [11] J. H. You, D. H. Yeo, J. S. Lee, H. S. Shin, H. G. Yoon, and J. H. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **19**, 1112 (2006).
- [12] M. D. Sacks and G. W. Scheiffele, *Multilayer Ceramic Devices, Advances in Ceramics*, **19** (eds J. B. Blum and W. R. Cannon) (American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1986) p. 175.
- [13] M. D. Sacks, C. S. Khadilkar, G. W. Scheiffele, A. V. Shenoy, J. H. Dow, and R. S. Sheu, *Ceramic Powder Science, Advances in Ceramics*, **21** (eds G. L. Messing, K. S. Mazdhyasni, J. W. McCauley and R. A. Haber) (American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1987) p. 495.
- [14] J. H. Jean, S. F. Yeh, and C. J. Chen, *J. Mater. Res.*, **12**, 1062 (1997). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1997.0148>]
- [15] V. L. Richards, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **72**, 325 (1989). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06126.x>]
- [16] P. M. Raj, A. Odulena, and W. R. Cannon, *Acta Materialia*, **50**, 2559 (2002). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00083-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00083-6)]
- [17] A. Shui, N. Uchida, and K. Uematsu, *Powder Technol.*, **127**, 9 (2002). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910\(02\)00004-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-5910(02)00004-9)]
- [18] S. T. Lin and R. M. German, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-432 (1988). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb07518.x>]
- [19] R. A. Gregg and F. N. Rhines, *Metall. Trans.*, **4**, 1365 (1973). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02644534>]
- [20] S. H. Lee, G. L. Messing, and M. Awano, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 421 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02176.x>]