

연자성 복합체 후막용 슬러리 제조공정의 최적화

오세문^{1,2}, 이창현¹, 신호순^{1,a}, 여동훈¹, 김진호²

¹ 한국세라믹기술원 기초소재융합본부 나노IT소재팀

² 경북대학교 재료공학부

Optimization of Slurry Preparation Process for Soft Magnetic Green Sheet

Sea Moon Oh^{1,2}, Chang Hyun Lee¹, Hyo Soon Shin^{1,a}, Dong Hun Yeo¹, and Jin Ho Kim²

¹ Advanced Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

² Department of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received November 12, 2015; Revised November 22, 2015; Accepted November 24, 2015)

Abstract: With high integration of electronic components, power inductors are also miniaturized. Recently, thick film processes for small size power inductors were developed and commercialized. However, the thick film process to prepare soft magnetic green sheets was not reported enough. In this study, we used Fe-Si magnetic and CIP (carbonyl iron powders) as starting materials to lead to a bimodal particle size distribution in the sheet. We proposed a newly developed 'Modified slurry preparation process' to get well dispersed condition even at high solid contents. Using the new process, it was possible to prepare a well dispersed slurry over 70 vol% of solid. BYK-103 was better than BYK-111 as dispersant in this slurry and the optimum amount was 0.6 wt%. The optimized slurry was formed into a sheet by tape casting process and then the sheet was laminated. We conformed that small size powder, large size powder, and epoxy resin were well dispersed in the green sheet.

Keywords: Magnetic composite, Dispersion, Thick film process

1. 서 론

디지털 전자기기의 전력 공급 단에 적용되는 파워인덕터가 소재로서 다양하게 적용되고 있으며 다양한 공정기술을 적용하여 제조 방법이 상이하다 [1,2]. 그리고 전자기기의 소형화 및 고집적화 경향에 따라 캐패시터, 인덕터 및 저항 등의 수동소자의 크기는 더 작아지고 있으며 요구 특성은 더 높아지고 있는 실정이다 [3]. 최근, 금속 연자성 분말을 후막 공정을 이용하여 에폭

시 resin과 복합화 하고, 이 내부에 미세한 코일을 감아서 장입하는 형태의 인덕터 제품이 개발되어 상용화되고 있다. 이러한 제품은 작은 코일의 형성 및 장입 공정, 원료인 금속 연자성 분말의 자성특성 향상, 자성 분말 표면의 절연막 코팅 및 분말을 에폭시 resin에 잘 분산하는 공정 등의 핵심 기술개발이 필요한 첨단 기술의 복합 소재를 이용한 전자부품이다.

이들 기술 요소 중 연자성 분말을 에폭시 resin에 잘 분산하여 시트의 형태로 중간재를 만드는 공정이 최종 제품의 특성 균일성을 좌우하는 핵심기술이다 [4]. 그러나 이 공정은 사용하는 원료 분말이 밀도가 높고 입자 크기가 매우 커서 일반적인 세라믹 슬러리 제조 공정으로는 적용하기가 매우 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한, 이러한 공정에 대한 공정 기술뿐만 아니라

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

분산제의 종류와 분산제 양에 대한 연구도 거의 전무한 실정이다.

본 연구에서는 Fe-Si계 금속 연자성 원료와 CIP (carbonyl iron powder)를 혼합하여 bimodal인 입도 분포를 형성하고 이를 이용하여 입자의 충전을 최대화하고자 하였다. 슬러리의 분산 공정을 최적화하여 분산과 시트의 성형과정에서 분말의 packing을 극대화하기 위한 공정을 실험하였다. 이 과정에서 고농도의 분산 공정 적용을 위하여 변형된 슬러리 제조 공정을 제안하고, 이방법의 유효성을 검토하였으며, 이 과정에서 분산제의 종류와 양의 최적화 조건을 찾고자 하였다. 결과적으로 분산성이 우수한 슬러리 공정의 제안 및 이를 이용한 시트의 제조 과정을 제시하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 원료는 Fe-Si계 연자성 합금분말 (Changsung Co. Ltd., Korea)과 CIP (Changsung Co., Ltd., Korea) 분말을 사용하였다. Fe-Si 분말과 CIP 분말을 1:1로 혼합한 조성으로 자성분말의 조성은 고정하였다. 슬러리 제조를 위한 공정은 conventional slurry preparation process와 modified slurry preparation process로 나누어 진행하고 그 결과를 비교하였다.

Conventional slurry preparation process는 1차 분산 공정에서 두 종류의 원료 분말을 1:1로 혼합하여 각 실험 단위를 혼합 분말 400 g으로 설정하고 이들을 용매와 분산제와 혼합하여 고속 pre-mixer로 300 rpm 속도로 1시간 동안 분산하였다. 이때 사용한 분산제는 BYK-111과 BYK-103이 선택되었고, 각 분산제는 원료 분말의 0.05~1 wt% 범위로 첨가하면서 슬러리의 분산 정도를 평가하였다. 용매는 MEK (methyl ethyl ketone)를 사용하였고, 원료분말의 함량을 부피비로 50~70까지 변화하면서 슬러리를 제조하였다. 분산이 충분히 이루어진 슬러리에 epoxy resin이 60 wt% 농도로 용해된 resin solution을 고형 분말 대비 75 vol% 혼합하였다. 이 공정은 200 rpm의 속도로 2시간 동안 진행하였다.

Modified slurry preparation process는 기존 슬러리 제조 공정에서 고형분의 함량을 극대화하기 위하여 분산 공정에서의 어려움을 해결하기 위한 방법으로 시도하였고, 기존 공정과 실험 단위의 양과 분산제 종류 및 조성이 동일하였다. 단지 원료 분말 중 CIP 분말을 1차 분산 공정에서 충분히 분산하고 resin solution을

pre mixer로 5분간 혼합한 후 Fe-Si계 분말을 2차 분산 공정에서 200 rpm 2시간 조건으로 진행하였다.

제조된 슬러리 중에서 최적의 분산 조건을 선정하여 tape casting 공정으로 복합체 시트를 제조 하였다. 복합체 시트는 100 μm 두께로 1 m/min의 속도로 성형하고 100°C에서 건조하여 반경화하였다. 제작된 필름은 PCB 소재의 적층 공정과 동일한 방법으로 200°C, 15min의 조건으로 경화와 적층을 동시에 진행하여 복합체 기판을 제조하였다.

원료분말의 형상과 복합체의 미세구조는 전자현미경 (JSM 6700F, Jeol, Japan)으로 분석하였고, 슬러리의 점도는 점도계(RVDV2P230, Brookfield, USA)로 측정하였다. 분산평가를 위하여 고형분의 침강높이를 측정하였는데 이 방법은 제조된 슬러리를 10 cm 높이로 시험관에 넣은 후 밀봉하고 장시간 방치하여 완전히 침강이 일어난 후의 고형분 높이를 측정하였다. 기판의 단면을 관찰하기 위하여 FIB (Helios 600, FEI Company, Netherlands)를 이용하여 복합체 단면을 가공하고 가공 부분을 전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 실험에서 사용한 원료 분말의 전자 현미경 사진이다. 이들 분말은 금속 용탕으로부터 아토파 이징 공정으로 만들어진 것으로 구형에 가까운 형상을 가지고 있다. 그림 1(a)가 Fe-Si계 연자성 금속 분말로서 약 10 μm 의 평균 입경을 가지고 있었다. 그림 1(b)의 경우 평균 입경은 약 3.5 μm 이며 입자의 형상은 역시 구형에 가까웠다. 동일한 크기의 입자를 사용하는 것 보다 입자의 크기가 다른 bimodal 분포를 가지는 입자를 사용하는 것이 packing에 더 유리하다고 알려져 있고 [5], 본 실험에서도 이들 두 분말을 혼합함으로써 입자의 packing을 최대화 하고자 하였다.

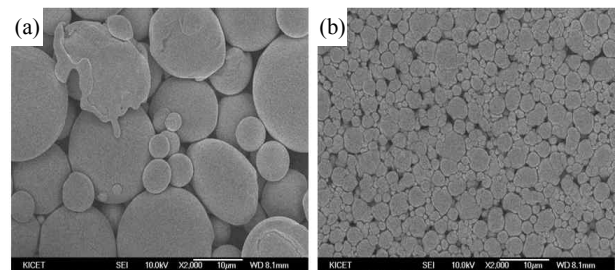


Fig. 1. SEM image of powders (a) Fe-Si and (b) CIP.

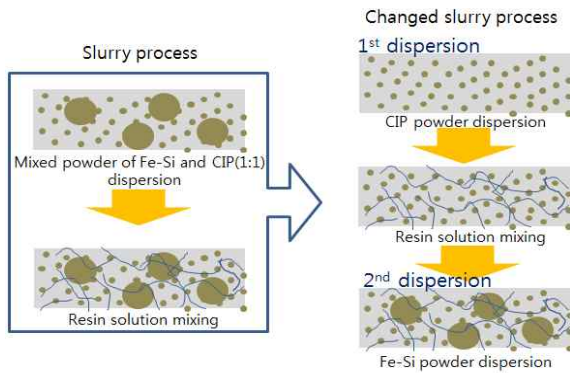


Fig. 2. The concept and model of modified slurry preparation process.

그림 2는 후막 공정을 위하여 제조하는 슬러리의 제조 공정에 대하여 개선된 공정의 개념을 모식도로 설명하고 있다. 연자성 복합체의 경우 자성 특성의 극대화를 위하여 자성 분말의 packing을 최대화 하여야 한다. 이를 위해서는 resin이 비교적 적게 포함되어 있어야 하고 입자의 침강을 억제하고 두껍고 균일한 시트를 제조하기 위해서 높은 점도를 유지해야 한다. 그러므로 적은 양의 용매에 많은 금속 연자성 분말을 분산하여 분산성은 우수하고 점도는 높은 상태의 슬러리를 만들어야 하는데, 기존의 슬러리 제조 공정에 따라 고휘 분말의 분산 후 resin의 혼합을 실시할 경우 분산 공정이 원활히 일어나기 위하여 충분한 용매를 사용해야 한다. 그러나 분산 공정에서 많은 양의 용매를 사용할 경우 분산은 비교적 잘 이루어질 수 있지만 최종 resin 혼합 후 점도가 낮아서 밀도가 높고 입자 크기가 큰 고휘 분말이 쉽게 침강된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 'modified slurry preparation process'를 제안하였다. 이 방법은 입자 크기가 작은 CIP 분말은 분산이 매우 중요하기 때문에 1차 분산에서 CIP 분말만 넣고 'conventional slurry preparation process'와 동일한 양의 용매를 이용하여 충분히 분산이 이루어지게 한 후 resin solution을 추가하였다. 이때 resin solution이 추가되면 용매가 일부 포함되어 있기 때문에 전체적으로 용매가 증가하는 효과가 나타나고 충분히 낮은 점도를 확보할 수 있다. 이 상태에서 비교적 입자 크기가 큰 Fe-Si 분말을 혼합하여 2차 분산 공정을 시행하면 입자 크기가 크기 때문에 분산에는 큰 문제가 없고 점도 또한 충분히 제어 가능한 공정이 확보될 수 있다. 이와 같은 공정의 변화는 고휘분말 비율이 50 vol% 이하에서는 큰 의미가 없으나 본 실험과 같이 고휘분말 비율이 70 vol% 이상까지 요구되는 상황에서는 분산 공정과 점도의 제어 및 packing에 큰 영향을 줄 수 있다. 위에서 설명한 두 공정에 따라



Fig. 3. The image of slurries with the solid loading and the conventional slurry preparation process.

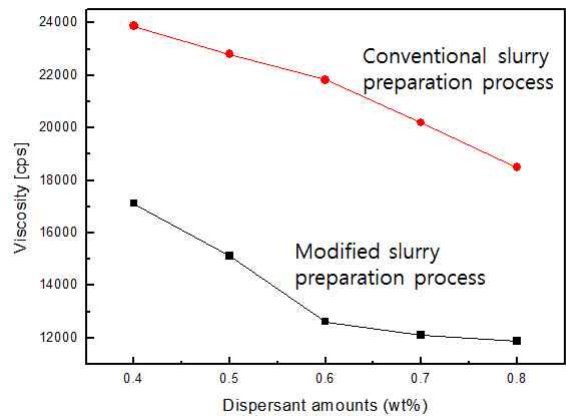


Fig. 4. Viscosity of slurries with the dispersant amounts and the slurry process.

BYK-103분산제를 사용하여 슬러리를 제조한 경우를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 'conventional slurry preparation process'의 경우 65 vol%와 70 vol%에서 전혀 분산이 이루어지지 않고 있음을 확인할 수 있다. 물론 이보다 고휘분 함량이 적은 60 vol% 이하에서는 슬러리 제조가 가능하였다. 그러나 그림에서 보는 바와 같이 'modified slurry preparation process'에서는 70 vol% 이상에서도 슬러리의 제조가 가능하였다. 이것은 1차 분산 공정에서 작은 입자인 CIP 분말이 균일하게 분산될 수 있다는 것을 의미하고 전체적으로 공정의 가변성이 매우 증가하고 복합체의 균일성이 향상된다는 것을 의미한다. 따라서 이후 공정은 모두 'modified slurry preparation process'를 적용하였다.

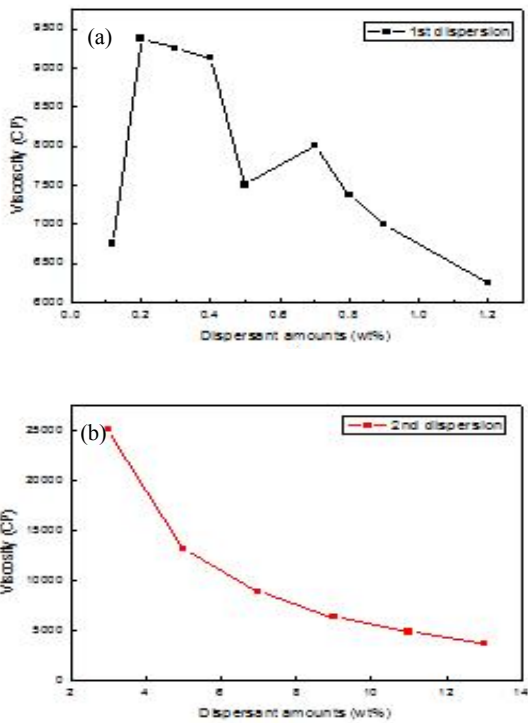


Fig. 5. Viscosity of slurries using BYK-111 dispersant with the dispersant amounts.

위에서 설명한 각 공정으로 BYK-103 분산제를 사용하여 60 vol%의 슬러리를 제조하고 이것을 분산제의 함량 변화에 따라 점도를 평가한 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 'conventional slurry preparation process'는 'modified slurry preparation process'에 비하여 가장 낮은 점도 조건에서도 6,000 이상의 차이를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 동일한 조성에서도 분산 공정의 변화와 분산 상태에 따라 슬러리의 점도가 매우 큰 차이를 보일 수 있음을 나타내는 결과이다.

분산제를 BYK-111로 변경한 경우 70 vol% 고형분 기준으로 분산제 양에 따른 점도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)의 1차 분산 공정에서 분산제의 양이 증가함에 따라 점도는 대체로 감소하는 경향을 보이고 있으나 전체적으로 점도가 비교적 높다. 그런데 그림 5(b)의 2차 분산 공정의 경우 1 wt% 이하의 분산제 첨가는 점도가 매우 높고 첨가제 첨가량을 수 % 단위로 첨가할 경우 점도가 점차 낮아지고 있음을 확인할 수 있다. 분산제는 소량의 첨가로 분산 효과가 나타나야 하는데 그림의 경우는 분산제의 분산 효과가 거의 없다는 것을 보여주는 증거이다. 분산제는 밀도가

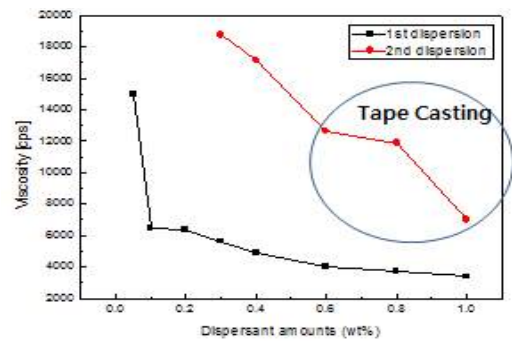


Fig. 6. Viscosity of slurries using BYK-103 dispersant with the dispersant amounts.

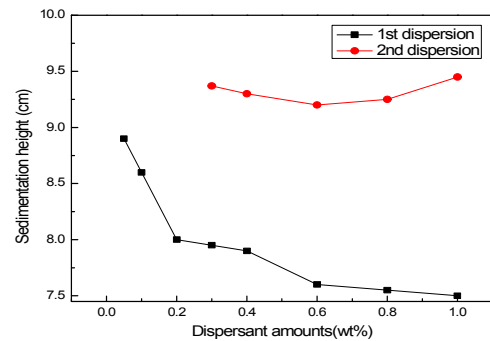


Fig. 7. Sedimentation height of slurries using BYK-103 dispersant with the dispersant amounts.

낮기 때문에 10 wt% 이상 첨가된 경우 부피비로는 상당히 많은 양에 해당하고 따라서 이들 분산제가 용매 증가효과를 나타내어 점도가 점차 낮아진 것으로 보인다. 그러므로 BYK-111의 경우 연자성 복합체용 슬러리 제조에 분산제로서 적합하지 않은 것으로 판단된다.

분산제로 BYK-103을 적용하고 고형분 함량을 70%로 고정한 경우 분산제 양에 따른 슬러리의 점도를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 1차 분산의 경우 분산제 첨가에 따라 소량 첨가 구간에서 점도의 급격한 감소가 일어나고, 첨가량이 증가하면 서서히 감소하여 1 wt% 첨가 조건에서는 약 3,000 cps의 점도를 나타내었다. 그리고 이들 분산 slurry에 Fe-Si계 자성 분말을 혼합한 경우 그림에서 2차 분산으로 표시한 점도의 변화를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 분산제 양에 따라 점도는 점차 감소하고 1 wt% 분산제 첨가의 경우 약 6,000 cps의 점도를 나타내었다. 이들 슬러리 중 0.6, 0.8, 1.0 wt% 분산제 첨가의 경우가 tape

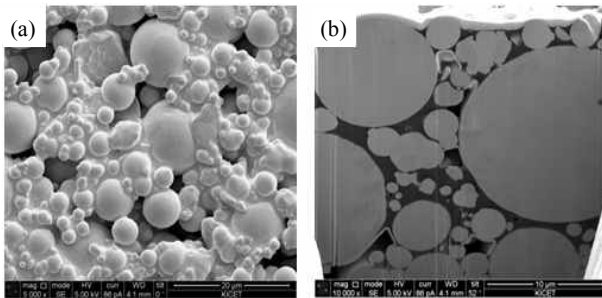


Fig. 8. The SEM images of composite sheet; (a) surface and (b) cross section.

casting이 가능한 수준의 슬러리가 확보되었다.

그림 7은 슬러리의 분산성을 평가하기 위한 방법으로 슬러리 내의 고형분이 침강되는 높이를 비교한 것이다. 그림에서 1차 분산 공정에서는 분산제 양의 증가에 따라 침강된 고형분의 높이가 7.5 cm까지 점차 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 2차 분산 공정 후 침강 높이는 0.6 wt%의 경우가 가장 낮게 나타났다. 분산의 평가에서 점도와 침강높이가 중요한 평가의 방법이 될 수 있고 이들이 비교적 잘 일치하는 경향을 보이지만 [6] 본 실험에서는 그림 6과 비교할 때 2차 분산의 경우 점도와 침강 높이의 경향이 잘 일치하지 않고 있음을 확인할 수 있다.

그림 8은 위 실험 결과 중 casting이 가능한 슬러리 중에서 가장 분산성이 우수하다고 판단되는 0.6 wt% 분산제 첨가 슬러리를 이용하여 시트를 제조하고 제조한 시트의 압착 경화 과정을 통하여 기판을 얻은 후 표면과 단면을 관찰한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면의 경우 큰 입자와 작은 입자가 혼합된 파우더 사진과 비슷한 양상을 보이고 있지만 그림 8(b)의 FIB를 이용한 단면 절취부의 사진에서는 입자와 입자 사이에 균일하게 resin이 분포하고 있고 큰 입자들 사이에 작은 입자가 잘 분포하여 비교적 균일한 복합체 소재가 만들어진 것을 확인할 수 있었다.

4. 결론

두 종류의 금속 연자성 분말을 이용하여 에폭시 resin과 복합 자성체 시트를 제조하기 위한 슬러리의 분산제 첨가량과 분산 공정을 최적화 하였다.

1. 슬러리 제조 공정에서 기존 공정을 변형하여 'modified slurry preparation process'를 적용함으로써 더 고형분 농도가 높고 분산성이 우수한 슬러리의 제조가 가능하였다.
2. 분산제는 BYK-103이 우수한 분산 특성을 보였고, 0.6wt% 분산제 첨가량이 가장 우수한 분산 조건으로 확인되었다.
3. 최적화된 슬러리를 이용하여 시트를 제조하고 압착 경화 과정을 거쳐 금속 연자성 복합체를 제조하였으며 이들의 단면 미세구조 확인 결과 큰 입자, 작은 입자 및 resin이 균일하게 분포하고 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청/산업기술혁신사업(World Class 300 프로젝트 R&D)의 지원으로 수행되었음. (과제 번호: 10050459)

REFERENCES

- [1] I. K. Kang, *J. Kor. Mag. Soc.*, **1**, 42 (1991).
- [2] H. J. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **5**, 994 (1995)
- [3] H. J. Kim, *J. Kor. Mag. Soc.*, **21**, 77 (2011).
- [4] K. S. Lee, *Kor. Mag. Soc., Winter Meeting Proceeding*, 22 (2006).
- [5] R. K. Mcgeary, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 513 (1961).
- [6] R. E. Mistler and E. R. Twiname, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 7 (2000).