# 칩인덕터용 NiZnCu Ferrite의 자기적 특성 연구

안성용* · 문병철 · 정현철 · 정현진 · 김익섭 · 한진우 · 위성권
삼성전기 LCR사업부, 경기도 수원시 영통구 매탄3동 314, 443-743

(2008년 1월 15일 받음, 2008년 2월 1일 최종수정본 받음)

칩인덕터용 $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite(NiZnCu ferrite)를 고상반응법 및 졸겔법으로 제조하였다. 고상반응법에 의해 제조된 마이크론크기의 NiZnCu ferrite 분말과 졸겔법에 의해 제조된 나노크기의 분말을 혼합하여 소결성 및 자기적 특성을 증가 시켰다. 나노크기의 분말을 20 wt% 첨가한 토로이달 코아 시편의 초투자율은 1 MHz에서 880 °C 소결시 78.1에서 920 °C 소결시 178.2의 값을 가졌으며 소결온도가 증가할수록 초투자율값이 증가하였다. 소결 밀도, 수축율 및 포화자화값도 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으며 이것은 grain 사이즈 효과 및 소결성이 증가 되었기 때문이다. 고상반응법에 의해 제조한 ferrite에 졸겔법에 의해 제조한 나노크기의 ferrite 분말을 혼합하여 소결성을 향상시키고 자기적 특성을 향상시킬 수 있었다.

**주제어** : NiZnCu ferrite, 적층형 칩인덕터, 졸겔법

## I. 서 론

최근 휴대 기기의 소형화 및 고주파화에 따라 부품의 소형화 및 사용 전류의 하강이 이루어 지고 있다. 현재 사용하는 DC-DC converter에서도 이러한 경향이 반영되어 현재 사용하고 있는 권선형 choke coil에서 가격 및 크기, 얇은 두께 등의 장점이 있는 적층형 choke coil로의 교체가 이뤄지고 있으며, 향후 그 사용량이 점진적으로 증가할 것으로 예상되고 있다. NiZnCu ferrite는 적층형 칩인덕터, 비드 등의 재료로 사용되고 있으며 상대적으로 낮은 소성온도와 높은 전기비저항, 높은 투자율, 및 화학적 안정성을 갖는 특성으로 인해 고주파용 재료로 사용되어 왔다[1, 2].

권선형 인덕터는 NiZnCu ferrite 자심에 Cu coil을 권선한 구조를 갖고 있으며 고용량을 구현할 수가 있고 가격이 저렴한 장점은 있으나 소형화하는데 단점이 있어 적층형으로 대체되는 중이다. 적층형 칩인덕터는 NiZnCu ferrite green sheet에 내부전극을 인쇄하고 적층한 후 NiZnCu ferrite와 내부전극을 동시 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 소결이 가능해야 한다[3]. 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 안정적인 칩인덕터 제조를 위해 NiZnCu ferrite의 소결온도를 900 °C 이하로 낮추는 저온소결 제조기술이 요구된다. NiZnCu ferrite의 소결온도를 낮추기 위하여 많은 연구와 시도가 이루어 지고 있는데 $Bi_2O_3$, $V_2O_5$, 및 glass를 액상 소결조제로 사용하기도 한다[4-6]. 그러나 액상 형성을 통한 저온 소결은 불균일한 입자의 성장을 촉진하여 칩인덕터의 인덕턴스 감소 및 손실을 증가시킬 수 있으며, 이때 생성된 액상은 NiZnCu ferrite 내로의 Ag 확산을 촉진시켜 내부전극의 저항을 증가시키고, 확산된 Ag는 NiZnCu ferrite에서 Cu의 분해를 촉진하고 입계로 Cu를 석출시켜 불균일한 입자 성장과 입계의 변형 및 잔류응력을 발생할 수 있다. 또한 분쇄조건 제어를 통한 미분말을 제조하여 저온소결하는 방법도 많이 연구되고 있으나 분쇄시 발생하는 불순물로 인하여 오히려 소결특성이 저하될 수도 있다[7-9].

본 연구에서는 NiZnCu ferrite의 소결온도를 낮추기 위하여 졸겔법(sol-gel method)으로 나노크기의 NiCuZn ferrite를 합성하였고, 전통적인 제조방법인 고상반응법 (Solid state reaction method)으로 마이크론크기의 NiCuZn ferrite를 합성하였다. 졸겔법에 의해 제조된 분말과 고상반응법에 의해 제조된 분말을 혼합하여 하소온도에 따른 저온소결 특성 및 전자기적 특성에 관하여 연구하였다.

## II. 실험 방법

고상반응법과 졸겔법에 의하여 $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite를 제조하였다. 고상반응법에 의한 제조방법은 NiO, ZnO, CuO 및 $Fe_2O_3$를 출발원료로 사용하였으며 먼저 적정 몰비로

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

**Table I.** 토로이달 코아 시편의 종류.

| | |
|---|---|
| Sample 1 | 고상반응법 분말 100 wt% 토로이달 코아 |
| Sample 2 | 고상반응법 분말 90 % wt% + 졸겔법 분말 10 wt% 혼합 |
| Sample 3 | 고상반응법 분말 80 % wt% + 졸겔법 분말 20 wt% 혼합 |
| Sample 4 | 졸겔법 분말 100 wt% 토로이달 코아 |

planetary mill로 150 rpm에서 2시간 습식 혼합한 후 100 °C에서 12시간 건조하였다. 건조 분말을 800 °C에서 2시간 하소하여 하소 분말을 얻었다. $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 및 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$를 출발원료로 사용하여 졸겔법으로 NiZnCu ferrite를 제조하였으며 용매는 에탄올, 증류수, 아세트산의 혼합용매를 사용하였다. 이때 stock solution의 몰 농도는 0.2 M로 선택하였다. 출발원료들을 적정 몰비로 칭량하여 60 °C에서 혼합용매에 금속염을 용해하였으며 용해된 용액을 상온으로 냉각시켜 안정화된 졸(stock solution)을 얻었다. 분말시료를 얻기 위하여 오븐에서 100 °C, 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 다시 800 °C에서 2시간 하소하여 나노크기의 NiZnCu ferrite 분말을 얻었다.

고상반응법과 졸겔법에 의하여 제조된 하소 분말과 각각의 분말을 적정 비율로 혼합하여 토로이달 코아로 제조하였으며 제조 방법은 다음과 같다. 먼저 NiZnCu ferrite 하소분말을 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 코아 시편을 제조하였다. 제조된 토로이달 코아는 880, 900, 및 920 °C에서 2시간 공기중 소결하였다. 시편의 종류를 Table I에 나타내었다. 소결된 토로이달 코아 시편의 밀도는 시편의 크기와 무게를 이용하여 부피밀도를 구하였고 결정성을 확인하기 위하여 x-선 회절분석을 이용하였다. 초투자율(Initial permeability)과 품질계수(Quality factor)를 구하기 HP4286 Impedance analyzer를 사용하였다. 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

고상반응법과 졸겔법으로 $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite를 제조하였으며 800 °C에서 하소한 분말의 x-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다. X-선 회절분석 결과 ferrite에 2차상으로 생성되기 쉬운 $\alpha$-$Fe_2O_3$ 상은 없었으며 단일상의 cubic spinel 피크만 관측되었다. BET 비표면적 분석과 Scherer equation에 의한 x-선 회절분석 결과 고상반응법에 의해 제조된 NiZnCu ferrite의 평균 입자크기는 약 0.7 μm였으며 졸겔법으로 제조된 분말의 입자크기는 약 85 nm였다. 이와 같이 고상반응법에 비해 졸겔법에 의해 제조된 NiZnCu ferrite의 평균 입자크기가 매우 작은데, 현재 졸겔법은 nano-technology에 적용되는 첨단기법으로 균일한 입도분포와 제조공정이 쉽고 조성조절이 간단하며 나노크기를 갖는 분말 및 박막을 만들 수 있다는 장점을 가지고 있다. 졸겔법의 반응에서 용액의 gel화는 가수분해, 축중합반응의 결과로 일어나며 다음식과 같이 나타낼 수 있다[10].

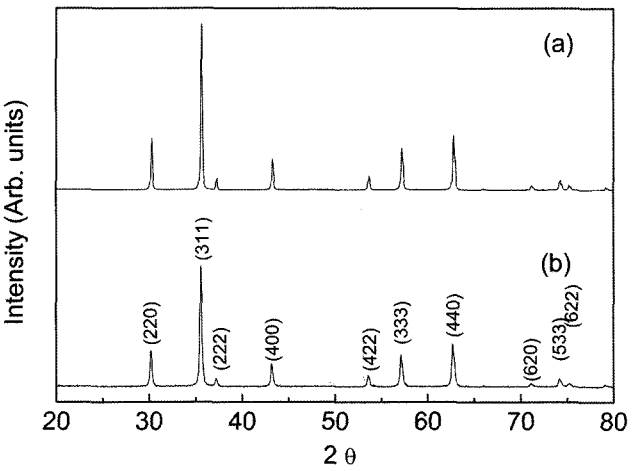


**Fig. 1.** X-ray diffraction patterns of NiZnCu ferrites annealed at 800 °C in air for 2 h. a) by solid state reaction method, b) and sol-gel method.

$$M-OR+H_2O \rightarrow M-OH+ROH \quad (1)$$

$$M-OR+HO-M \rightarrow M-O-M+ROH \quad (2)$$

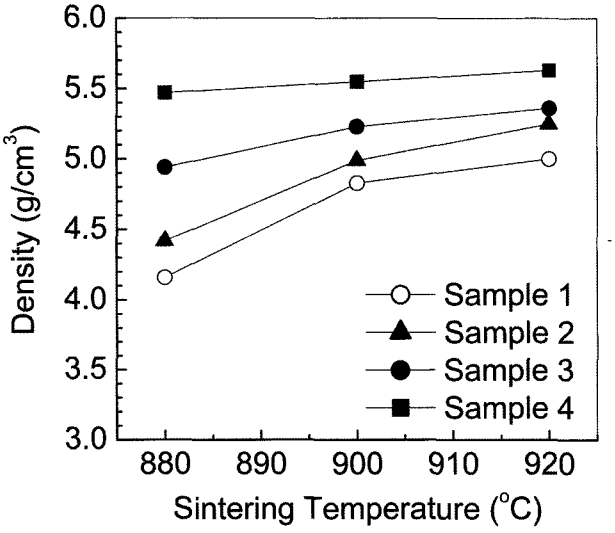


**Fig. 2.** Density of NiZnCu ferrites as a function of sintering temperature.

$$M-OH+HO-M \rightarrow M-O-M+H_2O \quad (3)$$

식 (1)은 가수분해반응(Hydrolysis)을 나타내며 식 (2), (3)은 축중합반응(Condensation)을 나타낸다. 특히, 식 (2)는 alcohol condensation이라고 하며, 식 (3)는 water condensation이라고 한다. 졸겔법에 관한 연구가 최근 들어 활발하게 이뤄지고 있는데 저온합성이 가능하고 균질한 분말을 제조할 수 있으며 새로운 조성의 재료를 다양하게 합성할 수 있기 때문이다.

NiZnCu ferrite의 소결성 및 자기적 특성을 확인하기 위하여 하소분말을 외경 20 mm, 내경 13 mm 크기의 토로이달 코아 시편을 만들고 880, 900, 920 ℃에서 2시간 공기중에서 소결하였다. Fig. 2에 소결한 토로이달 코아 시편의 밀도값을 나타내었으며 밀도는 소결 시편의 크기와 무게를 이용하여 측정하였다. 밀도는 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 특히 Sample 4가 가장 큰 밀도값을 가졌다. 졸겔법에 의하여 제조된 나노분말을 이용하여 제조한 Sample 4는 가장 소결성이 우수하였으며, 고상반응법에 의해 제조된 ferrite 분말에 졸겔법으로 제조한 분말의 첨가량이 증가할수록 소결밀도는 커졌다. 이것은 마이크론크기의 ferrite에 나노크기의 ferrite를 혼합함으로 소결성을 증가시킬 수 있음을 보여주는 결과라 할 수 있다. 나노크기의 ferrite가 첨가되지 않은 Sample 1의 경우 880 ℃ 소결온도에서 4.16 g/cm$^3$의 밀도값을 가졌으며, 920 ℃ 소결온도에서 5.0 g/cm$^3$의 밀도값을 가졌는데 이는 소결온도에 따라 소결성이 급격히 변화함을 보여주는 것이다. Sample 4의 경우 880~920 ℃ 소결온도 영역에서 큰 변화를 보이지 않는데 이것은 880 ℃ 이전에 이미 소결이 잘 이뤄졌고 소성 window가 매우 넓음을 보여주는 것이다. 칩인덕터 제조 시 NiZnCu ferrite는 900 ℃ 이하의 온도에서 5.0 g/cm$^3$ 이상의 밀도값을 가지는 것이 바람직하다. Fig. 3에 나타냈듯이 소결밀도와 마찬가지로 소결 수축율 또한 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 고상반응법에 의하여 제조된 ferrite에 졸겔법에 의해 제조된 ferrite를 혼합 첨가한 경우 수축율 또한 증가함을 알 수 있었다. 또한 졸겔법에 의해 제조된 Sample 4의 경우 수축율이 880~920 ℃ 소결온도에서 20 % 이상으로 매우 큰 수축율을 나타내었다. Fig. 2, 3에서 보듯이 나노크기의 분말을 마이크론 크기의 분말과 혼합하면 소결성을 크게 증진시킬 수 있다.

소결 후 토로이달 코아 시편에 에나멜선을 10회 감은 후

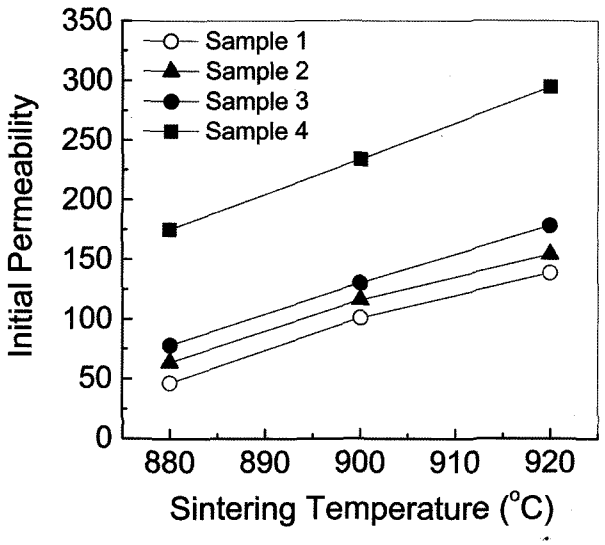


**Fig. 4.** Initial permeability (at 1 MHz) of NiZnCu ferrites as a function of sintering temperature.

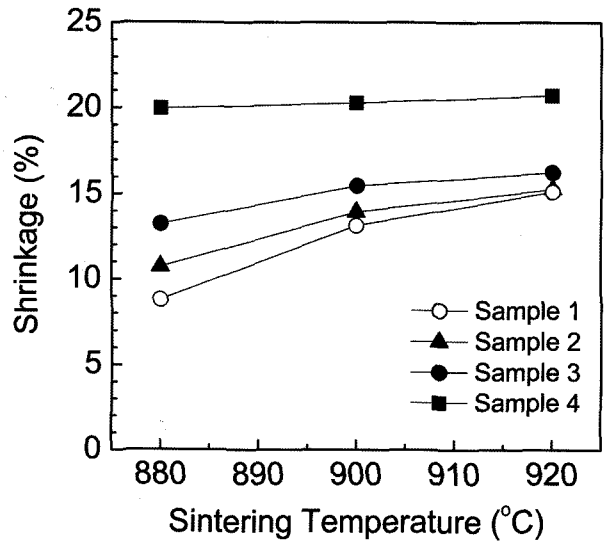


**Fig. 3.** Shrinkage of NiZnCu ferrites as a function of sintering temperature.

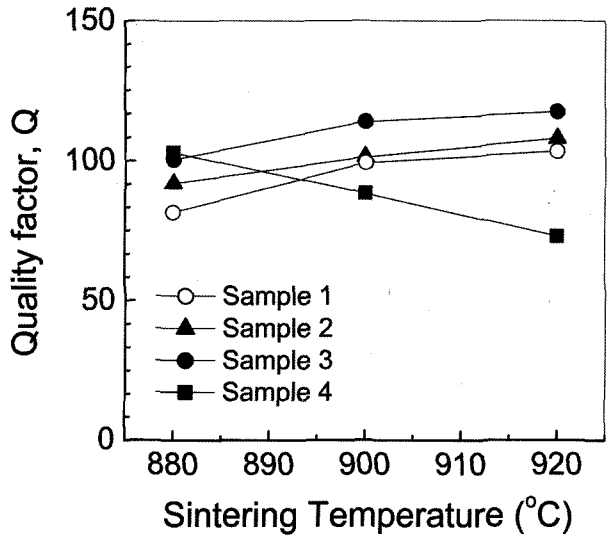


**Fig. 5.** Quality factor (at 1 MHz) of NiZnCu ferrites as a function of sintering temperature.

초투자율과 품질계수 Q값을 구하였으며 Fig. 4, 5에 각각 나타내었다. 측정은 HP4286 Impedance analyzer를 사용하였으며 이때 사용된 fixture는 HP16092였으며 측정주파수는 1 MHz 였다. Fig. 4에서 소결온도가 증가할수록 초투자율은 증가하였으며 이것은 소결온도가 증가할수록 ferrite의 grain이 성장하기 때문이다. 고상반응법에 의해 제조된 마이크론 크기의 ferrite를 이용하여 제조한 Sample 1과 졸겔법에 의해 제조된 나노크기의 ferrite를 이용하여 제조한 Sample 4 을 비교하면 880 °C 소결온도에서 초투자율 값이 각각 46.6 및 175의 값을 가졌다. 이와 같이 조성은 같으면서 입자의 크기만 다른 분말로 소결한 경우에도 소결밀도에 따라 초투자율 값의 차이가 매우 컸다. 졸겔법에 의해 ferrite를 제조한 경우 고상반응법에 비해 가격이 비싼 단점이 있다. 그러므로 나노크기의 ferrite의 분말과 마이크론 크기의 분말을 혼합하여 사용하면 효과적일 것이다. 또한 밀링에 의해 마이크론 크기의 입자를 작게 하는 방법도 소결성을 향상시키고 저온에서 소결할 수 있는 매우 효과적인 방법이 될 것이다.

일반적으로 초투자율은 다음식과 같이 나타낼 수 있다 [11].

$$\mu_i = \frac{MS^2}{aK + b\lambda\sigma} \tag{4}$$

여기서 $\mu_i$는 초투자율, $Ms$는 포화자화값, $K$는 자기이방성상수, $\lambda$는 자왜상수, $\sigma$는 inner stress, $a$와 $b$는 상수이다. 초투자율을 크게 하기 위해서는 포화자화 값을 크게 하거나 자기이방성을 줄이고 자왜 및 inner stress를 줄이면 될 것이다. 칩인덕터 제조 시 Ag 전극과 NiZnCu ferrite 사이에 internal stress가 생겨 인덕턴스값이 작아지게 된다. 한편, 품질계수 Q값은 Sample 4을 제외하고 나머지 시편들은 온도가 증가할수록 증가하는 경향성을 나타내었으나 Sample 4은 소결온도가 증가할수록 품질계수가 감소하는 특징을 나타내었다.

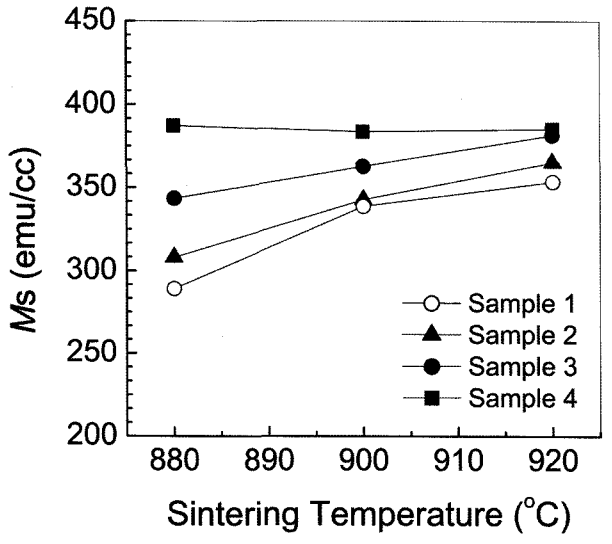


**Fig. 6.** Saturation magnetization of NiZnCu ferrites as a function of sintering temperature.

포화자화 및 보자력은 시료진동형자화율측정기(VSM)로 외부자장을 0.5 kOe 인가하여 실온에서 측정하였으며 Fig. 6에 포화자화 값을 나타내었다. 포화자화값은 소결온도가 증가함에 따라 증가하였으며 Sample 4 시편의 경우 소결온도에 대해 일정한 값을 가졌다. 나노크기의 ferrite 첨가량이 증가할수록 포화자화 값도 증가하였으며 20 wt% 첨가한 Sample 2의 경우 900 °C 소결시 약 342.8 emu/cc의 포화자화 값을 가졌으며 보자력은 약 10 Oe였다. 보자력은 소결온도가 증가함에 따라 감소하였다. 나노크기의 ferrite의 첨가량이 증가할수록 밀도값이 증가하여 단위 부피당 emu 값이 증가하는 것으로 나타났다.

## IV. 결 론

고상반응법과 졸겔법에 의하여 마이크론 크기 및 나노크기의 $Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite를 제조하였으며 입자 사이즈가 다른 ferrite를 혼합 첨가하여 소결성 및 자기적 특성에 대해 연구하였다. 입자사이즈가 작을수록 소결성이 매우 우수하였으며 나노크기의 ferrite를 마이크론크기의 ferrite에 첨가하여 소결성을 증진시킬 수 있었다. 나노크기의 분말을 20 wt% 혼합 첨가 시 소결밀도를 5.0 g/cm$^3$ 이상으로 향상시킬 수 있었으며 900 °C 소결 시 초투자율값은 130.3, 품질계수 Q값은 114, 밀도는 5.23 g/cm$^3$, 수축율은 15.47 % 그리고 포화자화값은 362.9 emu/cc의 값을 가졌다. 초투자율값은 소결온도가 증가할수록 증가하였으며 품질계수의 경우 졸겔법에 의해 제조된 시편의 경우 소결온도가 증가할수록 감소하는 특징을 나타내었다. 고상반응법에 의해 제조한 ferrite에 졸겔법에 의해 제조한 나노크기의 ferrite 분말을 혼합하여 소결성을 향상시키고 자기적 특성을 향상시킬 수 있었다.

## 참고문헌

[1] J. Murbe and J. Topfer, J. Electroceramics, **15**, 215 (2005).
[2] H. Su, H. Zhang, X. Tang, L. Jia, and Q. Wen, Mater. Sci. Eng. B, **129**, 172 (2006).
[3] H. Su, H. Zhang, and X. Tang, Mater. Sci. Eng. B, **117**, 231 (2005).
[4] M. Pal, P. Brahma, and D. Chakravorty, J. Magn. Magn. Mater., **152**, 370 (1996).
[5] Y. H. Jen, S. K. Wen, H. D. Shen, and C. J. Chen, IEEE Trans. Magn., **31**, 3412 (1999).
[6] S. F. Wang, Y. R. Wang, T. C. K. Yang, and C. A. Lu, J. Magn.

Magn. Mater., **217**, 35 (2000).
[7] M. Fujimoto, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 2873 (1994).
[8] A. Nakano, H. Momoi, and T. Nomura, J. Jpn. Soc. of Powder and Powder Metallurgy, **39**, 612 (1992).
[9] H. M. Song, C. J. Chen, W. S. Ko, and H. C. Lin, IEEE Trans. on Mag., **30**, 4906 (1994).
[10] C. J. Brinker and W. Scherer, "Sol-Gel Science," Wiley, New York (1990).
[11] V. Tsakaloudi, E. Eleftheriou, M. Stoukides, and V. Zaspalis, , J. Magn. Magn. Mater., **318**, 58 (2007).

# Magnetic Properties of NiZnCu Ferrite for Multilayer Chip Inductors

**Sung Yong An*, Byeong Chol Moon, Hyun Chul Jung, Hyun Jin Jung, Ic Seob Kim, Jin Woo Hahn, and Sung Kwon Wi**

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

(Received 15 January 2008, in final form 1 February 2008)

$Ni_{0.4}Zn_{0.4}Cu_{0.2}Fe_2O_4$ ferrite was fabricated by solid stat reaction method and sol-gel method. Because of the drawbacks of each method, we combined these two methods together. We proposed and experimentally verified that nanocrystalline ferrite additive was effective on improving the densification behavior and magnetic properties of NiZnCu ferrites for multilayer chip inductors. The initial permeability of the toroidal core Sample with 20 wt% nanocrystalline ferrite increased from 78.1 to 178.2 as annealing temperature is increased from 880 °C to 920 °C. The density, shrinkage and saturation magnetization were increased with increasing annealing temperature, which was attributed to the decrease of additive grain size and increase of sintering density.

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