

## Cobalt 치환된 칩인덕터용 NiZnCu Ferrite의 자기적 특성 연구

안성용\* · 김익섭 · 손수환 · 송소연 · 한진우

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

최강룡

POSTECH 물리학과, 경북 포항시 효자동 산31, 790-784

(2010년 9월 9일 받음, 2010년 10월 1일 최종수정본 받음, 2010년 10월 4일 게재확정)

Cobalt가 치환된 NiZnCu ferrite의 소결 및 자기적 성질에 미치는 영향에 대해 연구 하였다. 칩인덕터용  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ )를 고상반응법으로 제조하였다. 소결조건을 사용하지 않고 880~920 °C에서 공기중 2시간 열처리 하였으며 초투자율, 품질계수 Q, 밀도, 수축율, 포화자화, 및 보자력을 측정하였다. Cobalt가 치환된 NiZnCu ferrite는 품질계수 Q를 증가시켰으며 칩인덕터용으로 사용 가능함을 알 수 있었다. 품질계수 Q는 치환량이  $x = 0.01$ 까지 증가한 후  $x = 0.01$  이후로 급격히 감소하였다. Cobalt의 치환량이 증가함에 따라 초투자율 및 밀도값은 감소하였다. 900 °C에서 소성된  $Ni_{0.35}Co_{0.01}Zn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  토로이달 core 샘플의 경우 1 MHz에서 측정 시 초투자율값은 130이었고 품질계수 Q값은 230으로 나타났다.

주제어 : NiZnCu ferrite, 칩인덕터, 품질계수 Q

### I. 서 론

적층형 칩인덕터(Multilayer chip inductors), 적층형 칩비드(Multilayer chip beads), 적층형 칩파워인덕터(Multilayer chip power inductors) 등의 적층형 칩부품에 전통적으로 NiZnCu ferrite 재료가 사용되고 있으며 상대적으로 낮은 소성온도와 높은 전기 비저항, 높은 투자율, 및 화학적 안정성을 갖는 특성으로 인해 고주파용 재료로 사용되어 왔다[1, 2]. 적층형 칩인덕터는 NiZnCu ferrite green sheet에 내부전극을 인쇄와 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 소결이 가능해야 한다[3, 4]. 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 초투자율, 포화자화, 및 보자력 등의 자기적 특성이 감소할 수 있다. 그러므로 안정적인 칩인덕터 제조를 위해 NiZnCu ferrite의 소결온도를 900 °C 이하로 낮추는 저온소결 제조기술이 요구된다[5, 6]. 이러한 적층형 칩인덕터의 특징은 권선형에 비해 소형화가 가능하다는 장점이 있으며 내부 전극 도체가 자성체로 피복되

어 있기 때문에 누설 자속 또한 발생하지 않는다는 장점이 있다. 이러한 칩인덕터에 사용되기 위한 ferrite 재료는 내부전극인 Ag가 직접 인쇄되기 때문에 저항값이 높은 재료여야 하며 위에서 언급한 대로 Ag 보다 낮은 온도에서 소결이 가능해야 하며 또한 Ag와의 반응성이 낮은 ferrite가 요구 되고 있다. 또한 칩인덕터의 손실을 감소 시키기 위해서 ferrite 자체의 Q 특성이 좋아야 하며 칩인덕터의 높은 Q값을 얻기 위해서는 내부도체의 저항값이 낮아야 한다.

본 연구에서는 cobalt를 nickel 대신 미량 치환하여 품질계수 Q 특성을 증가시키려고 하였다. 칩인덕터용  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrite를 고상반응법으로 제조 하였으며 제조된 ferrite 분말을 토로이달 core 형태로 제작한 후 880~920 °C에서 공기 중 2시간 열처리 하였으며 초투자율, 품질계수 Q, 밀도, 수축율, 포화자화, 및 보자력 등의 소결특성 및 자기적 특성에 대하여 연구 하였다.

### II. 실험방법

고상반응법에 의하여  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrite를 제조하였다. 고상반응법에 의한 제조 방법은 NiO, CoO, ZnO, CuO 및  $Fe_2O_3$ 를 출발원료로 사용하였으며 먼저 적정 몰비로 planetary mill로 150 rpm에서 2시간 습식 혼합한 후 100 °C에서 12시간 건조하였다. 건조 분말을 800 °C에서 2시간 하소하여 하소 분말을 얻었다. 하소 분말을 이용하여 토로이달 core로 제조하였으며 제조 방법은 다음과 같다. 먼저  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrite

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

하소 분말을 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<sup>2</sup>의 성형압으로 토로이달 core 시편을 제조하였다. 제조된 토로이달 core는 880, 900, 및 920 °C에서 2시간 공기중 소결하였다. 소결된 토로이달 코어 시편의 밀도는 시편의 크기와 무게를 이용하여 부피밀도를 구하였고 결정성을 확인하기 위하여 x-선 회절 분석을 이용하였다. 하소 분말의 경우 x-선 회절 분석결과 모두 2차상이 없는 단일상의 cubic spinel 구조를 가짐을 확인 하였다. 초투자율(initial permeability)과 품질계수(quality factor)를 구하기 impedance analyzer(HP4286)를 사용하였다. 이때 사용된 fixture는 HP16092였으며 측정주파수는 1 MHz 였다. 포화자화 및 보자력은 시료진동형자화율측정기(VSM)로 외부자장을 5 kOe 인가하여 실온에서 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

고상반응법에 의해 제조된 Ni<sub>0.36-x</sub>Co<sub>x</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.04) ferrite 분말을 800 °C에서 공기 중 2시간 하소 하였으며 하소 분말의 x-선 회절 분석 결과 2차상이 없는 단일상의 cubic spinel 피크만 관측 되었으며 Fig. 1에 Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> 및 Ni<sub>0.32</sub>Co<sub>0.04</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub>의 x-선 회절 분석 결과를 나타내었다. NiZnCu ferrite에서 생성 되기 쉬운 2차상인 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 석출되기 쉬운 CuO, 미반응 NiO 등의 피크는 관찰되지 않았다. Cobalt 치환된 NiZnCu ferrite의 소결성 및 자기적 특성을 확인하기 위하여 하소분말을 외경 20 mm, 내경 13 mm 크기의 토로이달 core 시편을

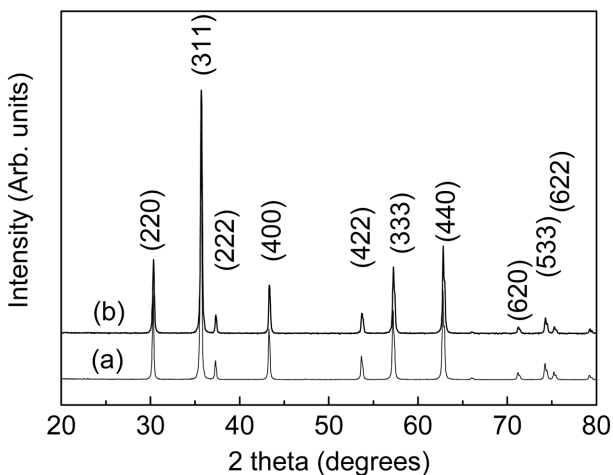


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) Ni<sub>0.36</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> and (b) Ni<sub>0.32</sub>Co<sub>0.04</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> annealed at 800 °C for 2 h in air atmosphere.

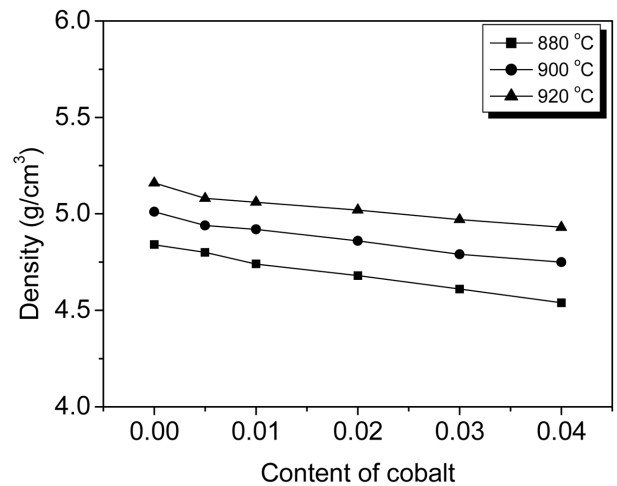


Fig. 2. Density of Ni<sub>0.36-x</sub>Co<sub>x</sub>Zn<sub>0.44</sub>Cu<sub>0.22</sub>Fe<sub>1.98</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.04) ferrites.

만들고 880, 900, 920 °C에서 공기 중 2시간 소결하였다. Fig. 2에 소결한 토로이달 core 시편의 밀도값을 나타내었으며 밀도는 소결 시편의 크기와 무게를 이용하여 측정하였다. 모든 소성온도에서 cobalt가 치환된 NiZnCu ferrite 밀도는 소결온도가 증가할수록 감소 하였으며 900 °C에서 소성한 샘플의 경우 소결 밀도가 모두 4.8 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 가졌다. 920 °C의 온도에서 소성한 샘플의 경우 소결 밀도가 모두 5.0 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 가졌는데 칩인덕터로 사용되기 위한 페라이트의 소결 밀도는 4.8 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 가지는 것이 좋다. 900 °C의 온도에서 소성한 샘플의 경우 x = 0.0인 경우 밀도값이 5.01 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가졌고, x = 0.01 치환된 샘플의 경우 4.92 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가졌으며 x = 0.04 치환된 샘플의 경우 4.75 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가짐을 알 수 있었다. Cobalt의 치환이 소결밀도를 낮추므로 소결성을 떨어뜨리는 것으로 나타났는데 900 °C에서 소결밀도 4.8 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 갖기 위한 치환량은 x > 0.03 이어야 함을 알 수 있었다. 880 °C의 온도에서 소성한 샘플의 경우 x = 0.0, 0.005 치환된 조성에서만 밀도값이 4.8 g/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 가졌으므로 cobalt의 치환량이 매우 미량인 x = 0.005 치환 되면 880 °C의 온도에서 소성 가능함을 알 수 있다.

Fig. 3에 나타냈듯이 소결밀도와 마찬가지로 소결 수축율 또한 소결온도가 증가함에 따라 감소하였으며, cobalt가 치환되지 않은 조성에서 수축율이 가장 크게 나타났다. 칩인덕터에 적용하기 위한 ferrite의 소결 수축율은 일반적으로 16% 이상이 되는 것이 좋다. 즉, 밀도값과 수축율을 비교하여 적절한 밀도값과 수축율을 가지는 조성과 소성온도를 결정하면 칩인덕터의 ferrite 재료로 사용 가능 할 것이다. 이와 같이 밀도값과 수축율 특성이 나타나듯이 cobalt를 치환하면 소결특성이 저하 되는 것을 알 수 있으므로 cobalt를 치환하는

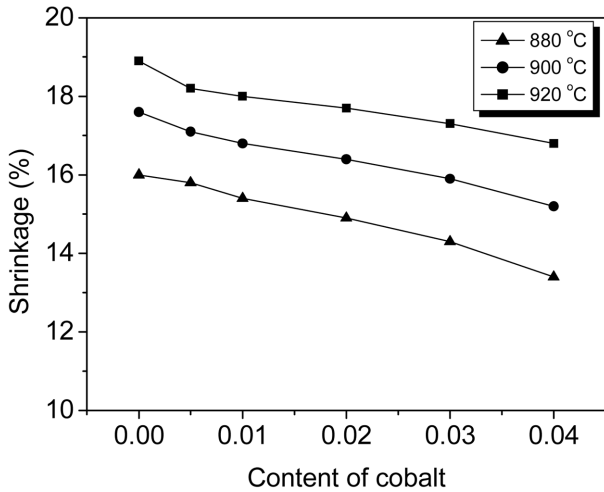


Fig. 3. Shrinkage of  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrites.

경우 적절한 치환량을 결정 하여야 할 것이다. 900 °C의 온도에서 소성한 cobalt 치환된 토로이달 core 샘플의 수축율은  $x=0.0$ 일 때 17.6%이었으며  $x=0.01$  일 때 16.8%이었고 치환량이  $x=0.03$ 일 때 수축율이 16% 보다 작은 값으로 떨어진 15.9%로 나타났다.

소결 후 토로이달 core 시편에 에나멜선을 10회 감은 후 초투자율과 품질계수 Q값을 구하였으며 Fig. 4, 5에 각각 나타내었다. 측정은 impedance analyzer(HP4286) 를 사용하였으며 이때 사용된 fixture는 HP16092였으며 측정주파수는 1 MHz 였다. Fig. 3에서 소결온도가 증가할수록 초투자율은 증가하였으며 이것은 소결온도가 증가할수록 ferrite의 grain 이 성장하기 때문이다. Cobalt의 치환량이 증가함에 따라 초 투자율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 cobalt의 치환

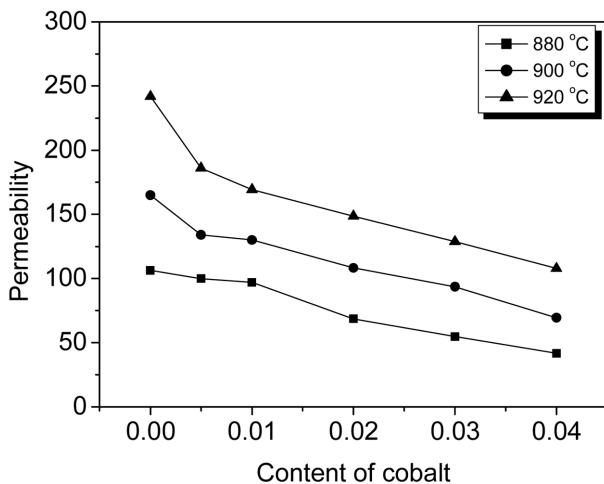


Fig. 4. Initial permeability (at 1 MHz) of  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrites.

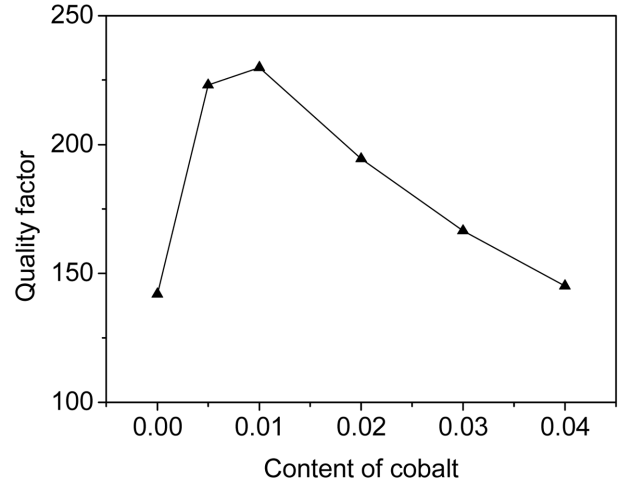


Fig. 5. Quality factor (at 1 MHz) of  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrites.

량이 증가함에 따라 소결밀도가 감소 되어 소결성이 저하되어 cobalt의 치환량이 증가함에 따라 소결된 입자의 grain이 작기 때문이다. 투자율에 영향을 미치는 외적 인자에는 grain size, 기공률과 같은 미세구조가 있으며 투자율을 크게 하기 위해서는 grain size를 크게하고 기공률을 낮게 유지하여야 한다.

일반적으로 초투자율은 다음식과 같이 나타낼 수 있다[7].

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

여기서  $\mu_i$ 는 초투자율,  $M_s$ 는 포화자화값,  $K$ 는 자기이방성상수,  $\lambda$ 는 자왜상수,  $\sigma$ 는 inner stress,  $a$ 와  $b$ 는 상수이다. 초 투자율을 크게 하기 위해서는 포화자화 값을 크게 하거나 자기 이방성을 줄이고 자왜 및 inner stress를 줄이면 될 것이다. 칩인덕터 제조 시 Ag전극과 NiZnCu ferrite 사이에 internal stress가 생겨 인덕턴스값이 작아지게 된다. Fig. 3에서 900 °C의 온도에서 소성한 cobalt 치환된 토로이달 core 샘플의 초투자율은  $x=0.0$ 일 때 165였으며,  $x=0.01$ 일 때 130이었고 치환량이  $x=0.03$ 일 때 초투자율이 100 이하의 값을 가짐을 알 수 있었다.

소결온도 900 °C의 온도에서 소성한 cobalt 치환된 토로이달 core 샘플의 품질계수 Q값은 cobalt 치환량이  $x=0.01$ 까지 증가하며  $x=0.01$  일 때 230으로 최대값을 가지고 cobalt의 치환량이  $x=0.01$  이상이 되면 다시 감소하는 경향을 나타내었다. Cobalt를 미량 치환하면 품질계수 Q값을 증가시킬 수 있는데 이것은 cobalt가 치환됨으로써 ferrite의 이방성에너지가 증가하기 때문이다[8]. 품질계수 Q값이 가장 커지는 cobalt의 치환량은  $x=0.01$  임을 알 수 있으며 900 °C의 온도에서 소성한 경우 밀도값이 4.92 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가지므로

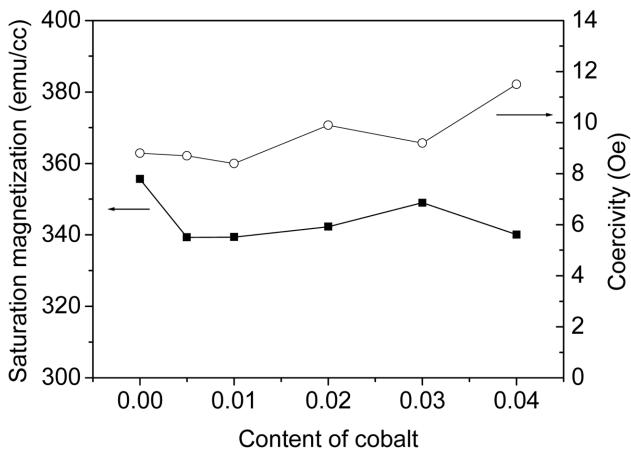


Fig. 6. Saturation magnetization and coercivity of  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrites.

x = 0.01 치환된 조성의 경우 칩인덕터에 적용 가능함을 알 수 있다.

포화자화 및 보자력은 시료진동형자화율측정기(VSM)로 외부자장을 5 kOe 인가하여 실온에서 측정하였으며 Fig. 6에 포화자화값과 보자력값을 나타내었다. 포화자화값은 emu/g으로 측정된 값에 소결밀도를 곱하여 emu/cc 단위로 나타내었으며 cobalt의 치환량에 따라 포화자화값이 약간 줄어든 후 치환량이 증가해도 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 보자력은 cobalt의 치환량이 증가할수록 약간 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 소결온도 900 °C의 온도에서 소성한 cobalt 치환된 토로이달 core 샘플의 포화자화값은 x = 0.0 일 때 356 emu/cc였으며 x = 0.01 일 때 339 emu/cc, 그리고 치환량이 x = 0.04 일 때 포화자화값이 340 emu/cc의 값을 가졌다. 보자력은 900 °C의 온도에서 소성한 cobalt 치환된 토로이달 core 샘플의 경우 x = 0.0 일 때 8.8 Oe에서 x = 0.04 일 때 11.5 Oe로 증가하였다.

#### IV. 결 론

Cobalt가 치환된  $Ni_{0.36-x}Co_xZn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$  ( $0 \leq x \leq$

0.04) ferrite를 고상반응법에 의하여 제조 하였다. Cobalt의 치환량에 따른 소결특성 및 자기적 특성에 대하여 연구 하였으며 cobalt의 치환량이 증가 될수록 토로이달 core의 소결성이 저하 되었으며 수축율도 감소 하였다. 초투자율도 cobalt의 치환량이 증가될수록 감소하는 경향을 가졌으며 이것은 cobalt가 치환됨에 따라 소결성이 저하되어 grain이 성장하지 못하고 grain size가 작기 때문이다. 품질 계수 Q값은 cobalt의 치환량이 x = 0.01 치환 될 때까지 증가하다가 치환량이 x = 0.01 보다 증가하면 감소하는 경향을 나타내었다.  $Ni_{0.35}Co_{0.01}Zn_{0.44}Cu_{0.22}Fe_{1.98}O_4$ 의 경우 900 °C 소결 시 밀도값 4.921 g/cm<sup>3</sup>, 수축율 16.8%, 초투자율값 130, 품질계수 Q값 230, 포화자화값 339 emu/cc, 보자력은 8.4 Oe로 나타났다. Cobalt가 x = 0.01 치환된 ferrite를 이용하면 품질계수 Q값이 매우 우수한 칩인덕터를 제조 할 수 있을 것이다.

#### 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] 안성용, 문병철, 정현철, 정현진, 김익섭, 한진우, 위성권, *한국자기학회지* **18**, 58 (2008).
- [4] H. Su, H. Zhang, and X. Tang, *Mater. Sci. Eng. B* **117**, 231 (2005).
- [5] 안성용, 위성권, *한국자기학회지* **18**, 43 (2008)
- [6] M. Pal, P. Brahma, and D. Chakravorty, *J. Magn. Magn. Mater.* **152**, 370 (1996).
- [7] V. Tsakaloudi, E. Eleftheriou, M. Stoukides, and V. Zaspalis, *J. Magn. Magn. Mater.* **318**, 58 (2007).
- [8] T. Y. Byun, S. C. Byeon, K. S. Hong, and C. K. Kim, *J. Appl. Phys.* **87**, 6220 (2000).

## Effect of Cobalt Substitution on the Magnetic Properties of NiZnCu Ferrite for Multilayer Chip Inductors

Sung Yong An\*, Ic Seob Kim, Soo Hwan Son, So Yeon Song, and Jin Woo Hahn

*LCR Division, Samsung Electro-Mechanics, Suwon 443-743, Korea*

**Kang Ryong Choi**

*Department of Physics, POSTECH, Pohang 790-784, Korea*

(Received 9 September 2010, Received in final form 1 October 2010, Accepted 4 October 2010)

Effect of cobalt substitution on the sintering behavior and magnetic properties of a NiZnCu ferrite was studied.  $\text{Ni}_{0.36-x}\text{Co}_x\text{Zn}_{0.44}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 0.04$ ) ferrite was fabricated by a solid state reaction method. It was proposed and experimentally verified that  $\text{Co}^{2+}$  substituted NiZnCu ferrite was effective on improving the quality factor and magnetic properties of NiZnCu ferrites for multilayer chip inductors. The ferrite was sintered without sintering aids, at 880~920 °C, for 2 h and the initial permeability, quality factor, density, shrinkage, saturation magnetization, and coercivity were also measured. The quality factor (Q) was increased linearly up to  $x = 0.01$  and decreased rapidly over  $x = 0.01$ . As the cobalt content increased, the initial permeability and density of the ferrites decreases. The initial permeability of toroidal sample for  $\text{Ni}_{0.35}\text{Co}_{0.01}\text{Zn}_{0.44}\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4$  ferrites sintered at 900 °C was 130 at 1 MHz and quality factor was 230.

**Keywords :** NiZnCu ferrite, multi-layered chip inductor, quality factor