

논문 20-10-8

저온 동시소결을 위한 Ni-Zn-Cu 페라이트와 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 에서의 열적 거동 및 계면층 특성

Interfacial Layer and Thermal Characteristics in Ni-Zn-Cu Ferrite and $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ for the Low Temperature Co-sintering

송정환^{1,a}
(Jeong-Hwan Song^{1,a})

Abstract

In order to apply a complex multilayer chip LC filter, this study has estimated the interfacial reaction and coupling properties of dielectric materials $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and Ni-Zn-Cu ferrite materials through low-temperature co-sintering (LTCS). PFN powders were fabricated using double calcinated at 700 °C and then 850 °C. While the perovskite phase rate was found to be 91 %, after heat treatment at 900 °C for 6h, the perovskite phase rate and density exhibited a value of 100 % and 7.46 g/cm³, respectively. The PFN/Ni-Zn-Cu ferrite, PFN/CuO (or $Pb_2Fe_2O_5$) and ferrite/CuO (or $Pb_2Fe_2O_5$) were mechanically coupled through interfacial reactions after the specimen was co-sintered at 900 °C for 6 h. No intermediate layer exists for the mutual coupling reaction. This result indicates the possibility of low-temperature co-sintering without any interfacial reaction layer for a multilayer chip LC filter.

Key Words : Interfacial reaction coupling, $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, Ni-Zn-Cu ferrite, LTCS

1. 서 론

LC 필터는 캐패시터(capacitor)와 인덕터(inductor)로 구성되어 크기, 중심 주파수와 밴드폭에서의 큰 자유도를 포함하고 있다[1]. LC 필터의 주 용도는 VTR, TV, radio와 같은 오디오 장치와 AV장치에 사용되고 있으며 고도의 core 재료 발전과 캐패시터의 향상을 통해 급속한 발전을 하고 있다. LC 필터에 사용되는 유전체는 저손실과 낮은 온도계수, 고주파 대역에서 사용되기 위해 고유전율을 갖는 물질이 필요로 한다[2]. 또한 적층형 LC 필터의 제조에 있어서 가장 중요시 되는 것으로서 구성요소들을 동시 소결하기 위해 내부전극으로 이용되는 Ag가 960 °C의 낮은 용점을 가지고 있기 때문에 유전체 재료와 인덕터 재료는 900 °C정도의 비

교적 낮은 온도에서 동시 소결되는 재료가 필요하게 된다[1,3].

저온 소결과 유전성 향상이라는 측면에서 많은 연구가 진행되어 $Pb(B'B'')O_3$ 형태인 Pb-based 복합 페로브스카이트(complex perovskite) 산화물이 1958년 Smolensky 등에 의해 합성되어 이들의 특이한 상전이 거동과 유전특성이 보고되었다[4]. 여기서 B'은 저양전자를 갖는 Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} 이고, B''는 고양전자자인 Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 이다. 이중 relaxor로써 활발히 연구되어 오고 있는 재료인 $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ (이하 PFN이라 칭함) 복합 페로브스카이트는 구성되는 산화물로부터 직접적으로 형성되지 않고, 하소과정 중에 나타나는 중간상을 거쳐 형성되기 때문에 제조상의 어려움이 있다[5-7]. $Pb_3Nb_4O_{12}$ 과 $Pb_2Nb_2O_7$ 와 같은 pyrochlore 상들은 유전체 물성을 저하시키는 원인이기 때문에 pyrochlore 상을 제거하고, 고용체의 조성을 유지하기 위해서 혼합 산화물법을 대신할 공정기술의 개발이 필요하고 일부 보고되고 있다[8,9].

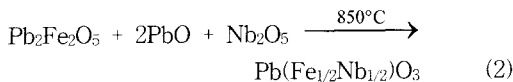
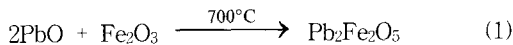
1. 배재대학교 정보전자소재공학과
(대전시 서구 연자 1길 14)

a. Corresponding Author : song_jeonghwan@pcu.ac.kr
접수일자 : 2007. 8. 24
심사완료 : 2007. 8. 30

본 실험에서는 LC 필터에 사용되는 pyrochlore 상이 없는 고유전율 PFN 분말을 제조하고 이 분말을 이용한 유전체와 Ni-Zn-Cu 페라이트를 저온에서 동시 소성 시 계면에서 재료간의 접합 관계와 열적 거동에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

계면반응에 대한 연구를 하기 위해 페라이트 재료는 현재 chip 인덕터, chip LC filter에 많이 이용되고 있는 Ni-Zn-Cu 페라이트 상업용 분말을 사용하였으며, PFN 분말은 이중하소에 의해 얻어진 분말을 사용하였다. 일반적인 산화물 혼합법으로 PFN을 합성할 때 pyrochlore상이 생성되므로 이것을 해결하기 위해서 이중하소법이 제시되었지만 이것 또한 1차 하소과정 중에 여전히 pyrochlore상이 상당량 존재하기 때문에 본 실험에서는 아래와 같이 $Pb_2Fe_2O_5$ 를 700 °C에서 미리 형성시켜 이들과 $2PbO+Nb_2O_5$ 를 반응시켜 PFN 분말을 합성하였다.



위와 같은 반응식에 의해 제조된 PFN 분말을 일반 산화물 혼합법에 의해 얻어진 분말과 페로브스카이트 생성비율을 비교하게 되면 생성율이 약 5 % 정도 높아지고 900 °C에서 2시간 이중하소시킬 경우 페로브스카이트 핵생성 비율이 100 %인 것을 얻을 수 있다고 보고되었다[9].

각각의 분말을 20 mmΦ의 몰드로 2 ton/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 각각의 성형체의 중간에 Pt선을 삽입한 후, 계면반응을 위한 온도에서 두 재료가 원활하게 반응이 진행될 수 있도록 30 g의 세라믹 블록을 설치하였다. 페라이트에 대해서 Ni-Zn-Cu 페라이트 성분애 포함된 CuO, ZnO, NiO와 중간 생성물인 $Pb_2Fe_2O_5$, $Pb_2Nb_2O_7$ 성분에 대한 계면확산 반응실험을 행하였다. PFN에 대해서는 Ni-Zn-Cu 페라이트와 페라이트 성분인 CuO, ZnO, NiO, 그리고 PFN 성분인 Nb_2O_5 , PbO와 중간생성물인 $Pb_2Fe_2O_5$ 와 $Pb_2Nb_2O_7$ 에 대하여 각각 계면반응 실험을 행하였다. 이러한 성분들이 Pt선을 중심으로 해서 어느 한 쪽으로 확산이 일어나는가 혹은 양방향으로 상호 확산이 일어나는가를 알아보기 위해 그림 1의 모식도처럼 900 °C, 6시간

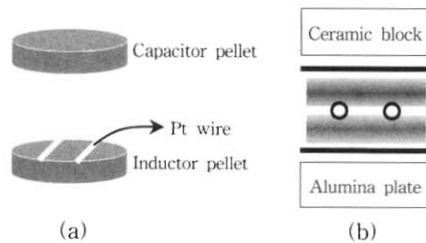


그림 1. 계면확산 반응 coupling 실험의 모식도.

Fig. 1. Schematic illustration of preparation of Pt marker (a) and reaction couple in the specimen holder (b).

의 동시소성 조건에서 계면접합 반응실험을 행하였다.

제조된 PFN 분말의 결정상은 XRD (X-ray diffraction)를 이용하여 관찰하였고 계면확산 반응 실험 후, 반응 생성층을 확인하기 위해서 SEM (Scanning Electron Microscopy)과 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)를 사용하여 관찰하였다. 또한 각각의 PFN과 Ni-Zn-Cu 페라이트의 열적 거동을 Hot stage microscope로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Ni-Zn-Cu 페라이트는 고유저항이 높은 Ni-Zn 페라이트에 전자기적 특성의 향상을 위해 CuO를 첨가하여 900 °C 부근의 온도에서도 충분한 소결 밀도를 얻을 수 있는 분말을 사용하였다. 출발원료 분말의 화학조성을 조사하기 위해 XRF를 수행한 결과를 표 1에 나타내었다. 이들의 화학조성은 Ni-Zn-Cu 페라이트의 조성에 Mn과 Bi가 약간 첨가되어 있다. Mn은 투자율의 향상조제로써, Bi는 생성되는 액상을 통해 저온에서의 소결을 촉진시키기 위해 사용되었을 것으로 판단된다. 평균 입자크기가 1.3 μm인 분말을 성형하여 900 °C에서 6시간 유지시켜 5.16 g/cm³의 소결밀도를 가졌다.

표 1. 출발원료인 Ni-Zn-Cu ferrite의 화학조성.
Table 1. Chemical composition of starting material Ni-Zn-Cu ferrite.

Materials	Fe	Ni	Zn	Cu	Mn	Bi
mol %	49.10	14.42	29.94	6.02	0.28	0.24
wt %	65.47	8.90	20.32	3.92	0.20	0.87

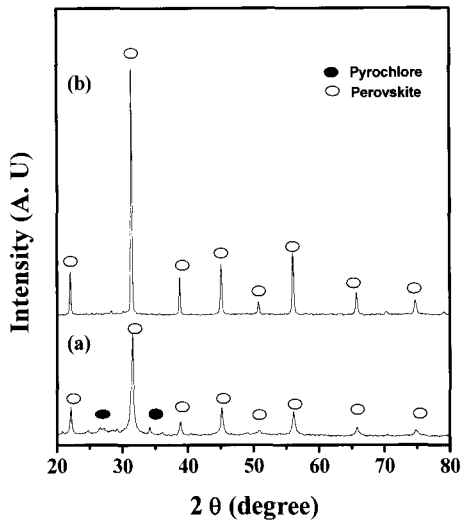


그림 2. (a) 이중하소에 의해 얻어진 PFN 분말과 (b) 얻어진 PFN 분말을 이중도가니에서 열처리한 분말의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD pattern of PFN powder prepared by double calcination at (a) 700/850 °C for 2 h, and then (b) 900 °C for 6 h in double crucible.

이중하소에 의한 PFN 분말 제조시 필요한 $Pb_2Fe_2O_5$ 의 중간생성물을 700 °C에서 2시간 동안 합성하고 이것과 2PbO, Nb_2O_5 를 첨가하여 850 °C에서 2시간 하소하여 제조한 분말의 X-ray 회절 패턴을 그림 2(a)에 나타내었다. 약간의 pyrochlore 이차상이 존재하였고 이 조건에서의 페로브스카이트 핵생성율은 아래의 페로브스카이트 상대량식에 의해 계산한 결과 약 91 % 정도였다. 이중하소시킨 분말을 사용하여 성형한 시편을 4 °C/min의 속도로 승온시키고 900 °C에서 6시간 이중도가니 구조를 이용하여 열처리한 X-ray 회절 패턴을 그림 2(b)에 나타내었다. 이중도가니를 이용하여 열처리할

경우 100 %의 페로브스카이트 핵생성율을 가지는 결정상을 얻을 수 있었다.

$$\% \text{ Pero.} = 100 \times \frac{I_{\text{Pero.}}}{I_{\text{Pero.}} + I_{\text{Pyro.}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + I_{\text{Pb}_2\text{Fe}_2\text{O}_5}}$$

$I_{\text{Pero.}}$ (110) & $I_{\text{Pyro.}}$ (220): perovskite and pyrochlore phases main peak intensity

페라이트에 있어서 Ni-Zn-Cu 페라이트 성분들과 중간 생성물인 $Pb_2Fe_2O_5$, $Pb_2Nb_2O_7$ 에 대해 동시 소결한 계면확산 반응실험, PFN에 있어서는 Ni-Zn-Cu 페라이트, 페라이트 성분들, 그리고 PFN 성분인 Nb_2O_5 와 중간생성물인 $Pb_2Fe_2O_5$ 와 $Pb_2Nb_2O_7$ 에 대하여 각각 계면확산 반응실험을 행한 결과를 표 2에 나타내었다.

그림 3은 계면확산 반응실험에서 양 재료간에 접합을 형성한 시편들의 미세구조와 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. CuO 층에 대해 접합을 이룬 Ni-Zn-Cu 페라이트와 PFN를 단면 미세구조와 계면 EDS 분석 결과, 어떤 성분의 확산에 의해 생성되는 뚜렷한 반응 계면층은 보이지 않았으며 이들의 접합계면을 각각의 성분에 대하여 EDS 선분석 결과에서도 확인되지 않았다(그림 3(a), (b)). 따라서 재료간의 접합은 반응층 생성에 기인한 것이 아니라 단순 기계적 접합에 의한 결과로 사료된다. 페라이트층의 Cu에 대한 EDS spot profile의 결과는 Cu가 균일하게 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 그림 3(c)와(d)에서 나타낸 것처럼 $Pb_2Fe_2O_5$ 중간상에 대한 Ni-Zn-Cu 페라이트와 PFN에 대해서도 특별한 반응층의 생성 등은 관찰되지 않았으며, 각 성분들에 대한 EDS 분석 시 성분의 확산이동에 의한 결과는 나타나지 않았다. 이것은 $Pb_2Fe_2O_5$ 의 낮은 용점(≈900 °C)에 기인한 Ni-Zn-Cu 페라이트와 PFN과의 기계적 접합이라고 판단된다. 그림 3(e)는 PFN과 Ni-Zn-Cu 페라이트의 계면반응을

표 2. 각 성분들에 대한 계면반응 결과.

Table 2. Classification result of each interfacial reaction model.

	ferrite	CuO	ZnO	NiO	Nb_2O_5	$Pb_2Nb_2O_7$	$Pb_2Fe_2O_5$
Ferrite	/	○	X	X	X	X	○
PFN	○	○	X	X	X	X	○

(○; 접합, X; 미접합)

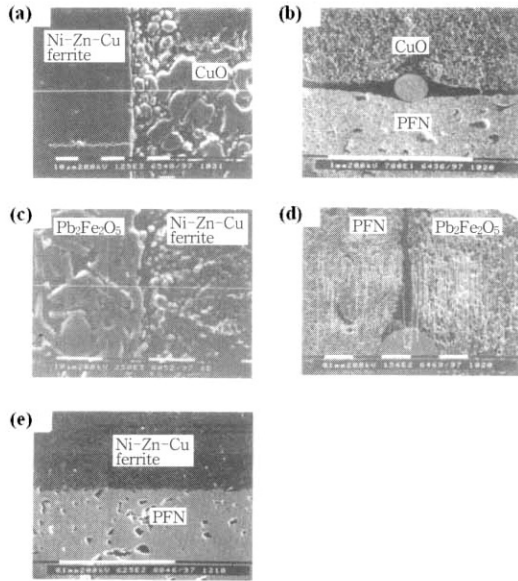


그림 3. 계면확산 반응에 대한 단면 미세구조 사진과 EDS 분석.

Fig. 3. SEM micrographs and EDS analysis of interfacial reaction coupling of (a) ferrite/CuO, (b) PFN/CuO, (c) ferrite/Pb₂Fe₂O₅, (d) PFN/Pb₂Fe₂O₅, and (e) ferrite/PFN.

나타낸 것으로 두 재료간의 수축률 차이에 의하여 계면에 많은 응력이 존재하리라 사료되지만 다른 경우와 같이 계면 반응층의 생성 없이 기계적 접합이 이루어졌다. 따라서 LC 필터의 캐패시터와 인덕터 재료들이 지은 동시소결을 하여도 각각의 성분들의 확산이동에 의한 계면에서의 반응층 생성이나 물성특성에 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

본 실험에서는 Hot Stage Microscope (이하 HSM으로 칭함)를 이용하여 700 °C에서 1차 하소한 후 850 °C에서 다시 열처리하여 얻어진 PFN 분말과 Ni-Zn-Cu 페라이트 출발분말의 열적 거동을 살펴보고자 하였다. 측정은 600 °C 부근에서 시작하여 용융이 될 때까지의 범위로 하였으며, PFN의 온도에 따른 열적 변화 사진을 그림 4(a)에 나타내었다. HSM 관찰결과, 700 °C에서 약간의 수축이 진행되다가 850~900 °C까지 수축이 가속되어 진행되었으며, 1050 °C에서는 수축이 거의 일어나지 않아 PFN에 대한 수축의 종결온도로 추측할 수 있다. 1100 °C 부근에서는 휘발과 용융에 의해 softening이 일어나기 시작되어 1210 °C에서 급격한 변화를 일으키며, 1220 °C에서 half ball을 이루다가 1230 °C 이상에서 퍼짐 현상을 나타내며 완전히 용융되는 것을 볼 수 있었다. 그림 4(b)는 Ni-Zn-Cu 페라이트의 HSM 관측결과를 나타내었다. 이들은 700 °C 부근까지는 수축이 거의 일어나지

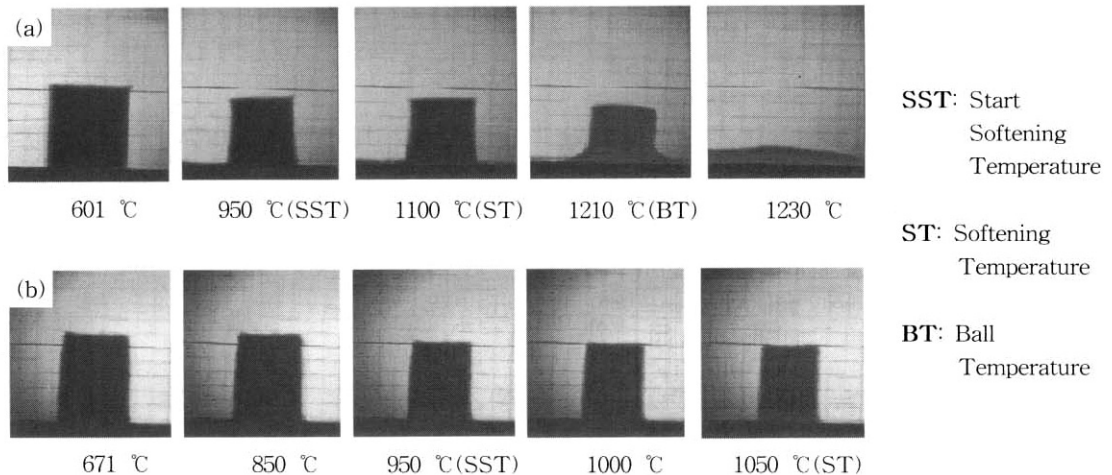


그림 4. 온도변화에 따른 (a) PFN과 (b) Ni-Zn-Cu 페라이트 성형체의 열적 거동.

Fig. 4. Hot stage microscope photographs of (a) PFN and (b) Ni-Zn-Cu ferrite with various temperature.

않았고 수축은 800~920 °C 범위에서 진행되었다. 950 °C에서는 수축이 거의 종결되어 있었으며, 1000 °C부터 softening이 일어나기 시작하였다. 1050~1290 °C까지는 별다른 큰 반응 없이 유지되었다. HSM 측정 결과에 의해 PFN와 Ni-Zn-Cu 페라이트의 수축 종결온도가 약간 차이가 있기 때문에 두 재료를 치밀하게 적층하여 동시 소결할 때 밀도 차이에 의한 물성 감소 등 고려해야 할 부분이 여전히 남아 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구는 적층형 LC 필터의 구성요소인 캐패시터의 PFN과 인덕터의 Ni-Zn-Cu 페라이트 재료를 900 °C의 저온에서 동시 소결을 행했을 경우 양 재료의 계면에서 일어날 수 있는 확산 반응에 대해 조사하였다. 이중하소에 의해 얻어진 PFN 분말의 페로브스카이트 상율은 91 % 정도이며 이중도가니의 분위기 소결로 완전한 페로브스카이트 결정상을 얻었다. 이렇게 얻어진 Ni-Zn-Cu 페라이트와 PFN의 계면 반응 시 접합된 계면에서는 뚜렷한 반응 생성층은 존재하지 않았으며, 접합은 기계적인 접합에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 적층형 LC 필터에 있어서 낮은 용점을 가지는 내부전극 Ag로 인한 저온 동시 소결이라는 제한된 조건에서도 각각의 구성요소들이 900 °C 정도의 비교적 낮은 온도에서도 치밀하게 적층할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 적층형 LC 필터 제조 시 PFN층과 페라이트층을 적층하는데 있어서 물성면이나 접합측면에서 완충층의 물질로써 CuO와 $Pb_2Fe_2O_5$ 가 가능성이 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] K. Kobayashi, "LC filter plays bigger role in miniaturizing circuitry", JEE, Vol. 11, p. 40, 1988.
- [2] K. Wasida and K. Sakai, "Chip monolithic LC filters move into high-frequency use", JEE, Vol. 2, p. 41, 1991.
- [3] 강남기, 김한식, 윤종광, 이형규, 구기덕, "SMD형 Chip Inductor 개발", 전자부품종합기술연구소, p. 27, 1994.
- [4] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, and A. I. Agranovskaya, "New ferroelectrics of complex composition of the type $A_2^{2+}(B_I^{3+}B_{II}^{5+})O_6$. I.", Soviet Phys., Solid State, Vol. 1, p. 150, 1959.
- [5] S. J. Jang, W. A. Schulze, and J. V. Biggers, "Low-firing capacitor dielectrics in the system $Pb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3 - Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 - Pb_5Ge_3O_{11}$ ", Ceram. Bull., Vol. 62, p. 216, 1983.
- [6] M. Yonezawa, "Low-firing multilayer capacitor materials", Ceram. Bull., Vol. 62, p. 1375, 1984.
- [7] M. P. Kassarian, R. E. Newnham, and J. V. Biggers, "Sequence of reactions during calcining of a lead-iron niobate dielectric ceramic", Ceram. Bull., Vol. 64, p. 1108, 1985.
- [8] M. Lejeune and J. P. Boilot, "Optimization of dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics", Ceram. Bull., Vol. 65, p. 679, 1986.
- [9] S. L. Fu and G. F. Chen, "Fabrication of perovskite $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ and reaction mechanism", Ferroelectrics, Vol. 82, p. 119, 1988.