

Bi₂O₃와 ZrO₂가 Ni-Cu-Zn Ferrite의 전자기적 특성에 미치는 영향 연구

손경익 · 고재귀 *

승실대학교 자연대학 물리학과, 서울시 동작구 상도 5동 1-1

(2006년 6월 24일 받음, 2006년 8월 21일 최종수정본 받음)

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 기본 조성에 첨가제 Bi₂O₃와 ZrO₂ 첨가량과 소결 온도를 변화시켜 시편의 전자기적 특성 및 미세 구조를 조사하였다. 그 결과 XRD pattern을 통하여 완전한 spinel 구조를 가짐을 확인 할 수 있었으며 소결 온도와 첨가제의 양의 증가에 따라 소결 밀도, 입자 크기가 증가 하였으며, 소결 온도가 증가하고 첨가제의 양이 감소할수록 시편의 투자율이 크게 관찰되었다. 또한, Bi₂O₃의 첨가가 입자의 크기와 투자율 변화등 전자기적 특성에 더욱 더 많은 영향을 미치는 것으로 조사 되었다.

주제어 : 페라이트, spinel structure, 첨가제, 미세구조

I. 서 론

최근에 전자공업의 급속한 발전에 선행하여 전자재료의 개발이 요청되고 있으며 이중에서도 자성재료의 중요성은 점차 증대되고 있다.

자성재료는 금속 자성재료와 산화물 자성재료로 크게 나눌 수 있으며 산화물 자성재료는 금속 자성재료에 비해서 전기 저항이 10²~10⁶배 이상 크기 때문에 고주파 유도 손실이 적어서 고주파 영역에서의 코어 재료로서 매우 중요하다.

모든 주파수 범위에서 다양한 응용이 가능한 Ni-Zn계 ferrite는 저주파 재료인 Mn-Zn계 ferrite에 비하여 투자율은 낮으나 비저항이 높아 손실이 작고 온도 특성이 양호하여 학문적인 연구뿐만 아니라 radio, TV 등의 고주파 코어로부터 최근 LCD inverter와 chip inductor에 이르기까지 산업적으로 널리 이용되어왔다[2].

Ni-Zn Ferrite의 대표적인 자기적 특성으로는 초투자율과 손실인자를 들 수 있다. 높은 초투자율을 위해서는 큰 입자로 이루어진 균일한 미세구조 및 고밀도가 요구되며, 손실인자들 중 고주파 영역에서 50% 이상의 전력손실을 담당하는 와전류 손실을 낮추기 위해서는 균일하고 미세한 입자 크기와 높은 절연저항을 갖는 입계편석층의 생성이 필수적이다[3, 4].

그러나 ferrite에 있어 입자를 성장시켜 투자율을 증가하면 에너지 손실도 증가하고 입자의 성장을 억제시켜 에너지 손실을 낮추면 투자율이 감소하므로 고투자율과 저손실의 특성을 동시에 만족시키는 것은 어려운 것으로 알려져 있으며, 상용 제품에 있어서는 고투자율재와 저손실재로 구분되어 사용되어진다.

Ferrite를 제조함에 있어서는 분체의 제조 공정 이외에도 기본조성의 영향, 첨가제의 영향, 소결조건의 영향 및 소결후 냉각과정시 산소분압의 영향 등과 같은 요인들의 제어를 통해 높은 특성 값을 얻을 수 있다. 이들을 적절히 조절하지 못하면 과도한 산화 또는 환원에 의한 Fe²⁺ 이온농도를 갖는 소결체를 얻을 수 없을 뿐만 아니라 입계와 시편표면 내부에서의 양이온 농도 분포의 불균일성을 초래하여 이상입자 성장을 유발하고 전기적 특성의 현저한 저하를 초래하게 된다 고 알려져있다[5, 6].

본 논문은 초투자율이 높고 저온 소결특성이 좋다고 알려진 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.6})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}에 입성장 촉진제인 Bi₂O₃와 입계 편석제 ZrO₂를 첨가제로 사용하고 동시에 소결온도 변화를 주어 페라이트의 미세구조와 전자기적 물성에 미치는 물리적 특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

Ni-Cu-Zn ferrite 분말의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용한 시료는 Raw material로 Fe₂O₃, NiO, CuO, ZnO를 사용하여 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}을 기본 조성으로 하고, 첨가제로서 투자율을 높이기 위해 결정립 성장 촉진을 시키기 위한 Bi₂O₃와 와전류손실을 줄이기 위해 고저항의 입계 형성을 위한 ZrO₂를 사용해서 시편을 제작하였다.

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 고투자율 조성에 첨가제 Bi₂O₃와 ZrO₂를 0~0.1 wt%를 첨가하였다. 원료의 측량은 electronic analytical balance를 사용하여 1/1000 g의 정확도로 하였으며, 원료 : 증류수 : steel ball = 1 : 1.5 : 4의 무게비로 혼합하여 20시간 동안 습식 혼합하였다. 전기오븐을 이용하여

*Tel: (02) 820-0421, E-mail: jgkoh@ssu.ac.kr

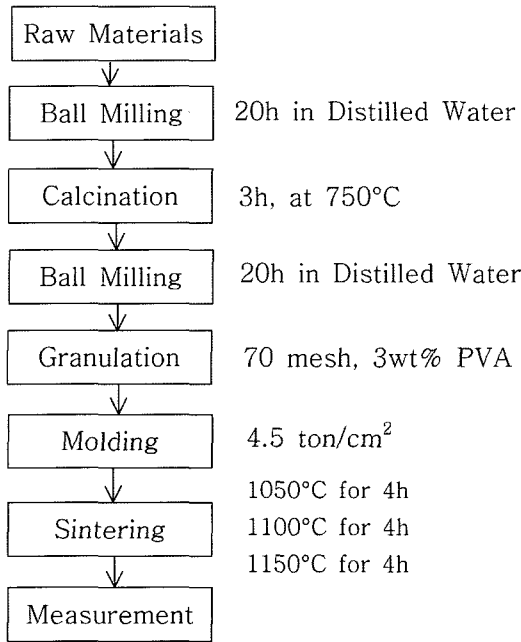


Fig. 1. Experimental procedure.

100°C에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 분말을 증류수로 충분히 세척한 후 200 mesh로 분쇄하고 750°C로 3시간을 가소하였다. 가소된 분말을 Ball mill에 20시간 동안 습식 혼합하였고, 전기오븐을 이용하여 100°C에서 24시간 동안 충분히 건조시켰다. 건조된 분말에 3% PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 70 mesh를 통과시켜 과립을 얻었다. 그 후 과립한 모양에 윤활제로써 스테아린 산을 넣고 외경 22.05 mm와 내경 11.35 mm인 toroid형 금형을 사용하여 3g의 시료를 충전하고 press를 사용하여 4.5 ton/cm²의 압력으로 시편을 성형하였다. 성형된 시편을 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 각각 소결시켰다. 가소한 미분말로 X선 회절분석기로 ferrite 분말의 결정상을 확인하였고, 소결시킨 시료를 아르키메디안 방법으로 소결밀도를 구했으며, LCR meter로 손실계수와 초투자율을 측정하였다. 그리고 SEM 분석을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 조성에 첨가제의 양에 따라 변화시킨 시편들을 Table I에 나타내었고, 소결 온도에 따라 변화시킨 경우를 Table II에 나타내었다.

Table I. Chemical composition ratio of additives (wt%).

	Bi ₂ O ₃	ZrO ₂
A	0	0
B	0.03	0
B1	0.06	0
B2	0.1	0
C	0	0.03
C1	0	0.06
C2	0	0.1

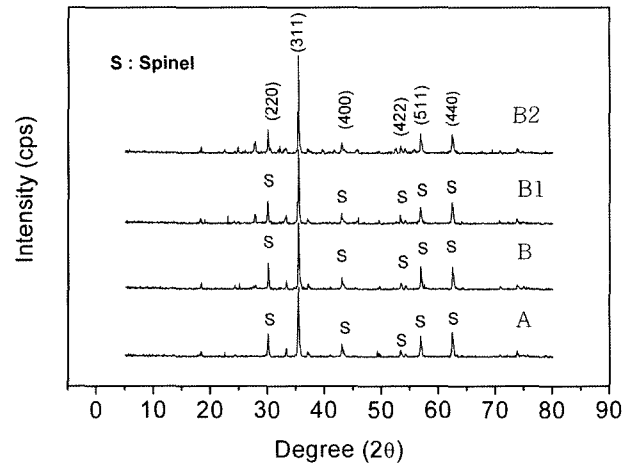


Fig. 2. X-ray diffraction patterns as Bi₂O₃ additive ratio.

III. 결과 및 고찰

제조된 ferrite 분말의 특성을 평가하기 위해 XRD, SEM 분석을 행하였다. Fig. 2와 Fig. 3은 분말을 750°C로 가소한 후 x-ray diffraction pattern 결과를 나타낸 것으로 peak를 JCPDS card와 비교해 보면, 약간의 Fe₂O₃의 peak가 있지만 대부분 스피넬 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 이미소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로, 저온에서 스피넬 페라이트의 합성을 가능하게 하였을 것이라 생각한다. 그리고 첨가제에 의한 변화는 결정구조에는 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 Ni-Zn ferrite의 경우에는 900°C 이상에서 spinel화가 나타나는데, Cu가 치환됨으로서 저온에서도 spinel화가 일어난다고 보고되어 있다[7-10].

Fig. 4는 소결온도 변화에 따른 Ni-Cu-Zn ferrite 소결체의 파단면을 주사 전자 현미경(SEM : Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 결과이다. 제조된 미분말은 소결온도

Table II. Classification of specimens (sintering temperature).

소결온도/성분	A	B	B1	B2	C	C1	C2
1050°C	1050A	1050B	1050B1	1050B2	1050C	1050C1	1050C2
1100°C	1100A	1100B	1100B1	1100B2	1100C	1100C1	1100C2
1150°C	1150A	1150B	1150B1	1150B2	1150C	1150C1	1150C2

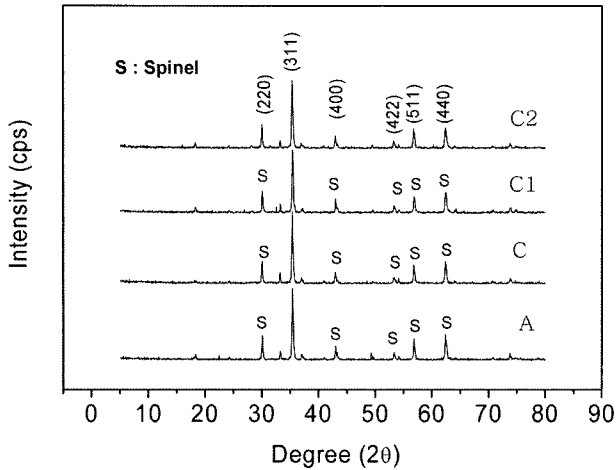


Fig. 3. X-ray diffraction patterns as ZrO₂ additive ratio.

가 증가할수록 서로 응집되어 있으며 전체적으로 기공율이 낮아지면서 폐기공이 발달한 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 Bi₂O₃는 입성장 촉진제로서 작용하여 입자의 성장을 촉진시킨다고 알려져 있는데 본 실험에서도 Bi₂O₃의 첨가량과 소결 온도에 따라 입자의 크기가 증가하고 있는 것을 관찰 할 수 있다. 또한 ZrO₂의 첨가량도 입자의 크기에 관여하고 있는 것을 관찰 할 수 있다.

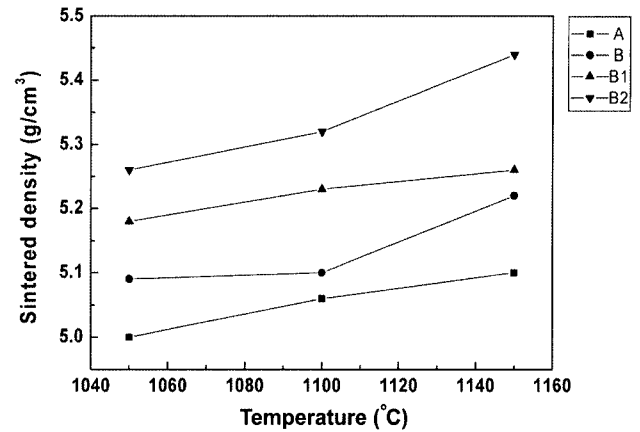


Fig. 5. Sintering density as Bi₂O₃ additive ratio.

아르키메디안법을 이용하여 건조한 시료의 공기 중 무게와 수중 무게를 측정하여 시료의 겉보기 밀도(bulk density)를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 두 그림에서 소결밀도는 4.98 g/cm³~5.52 g/cm³의 분포를 보였으며, 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도도 서서히 증가하였으며, 첨가제의 양이 많을수록 소결밀도가 높게 측정되었다. 이는 소결 온도가 상승함에 따라서 입자 크기 (Grain size)가 증가하고, Bi₂O₃나 ZrO₂의 증가에 따라 입자의 치밀화가 촉진되어 밀도가 상승함을 보

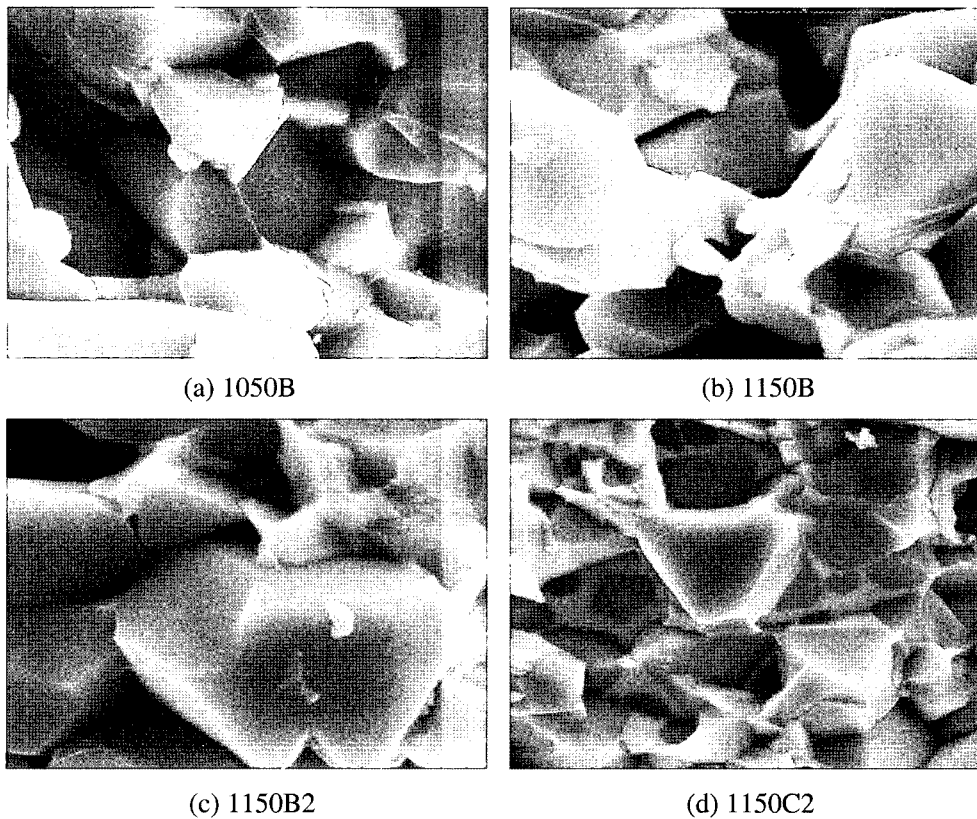


Fig. 4. SEM photographs of Ni-Cu-Zn ferrite powders with changing the amount of the additives Bi₂O₃ and ZrO₂ and sintering temperature.

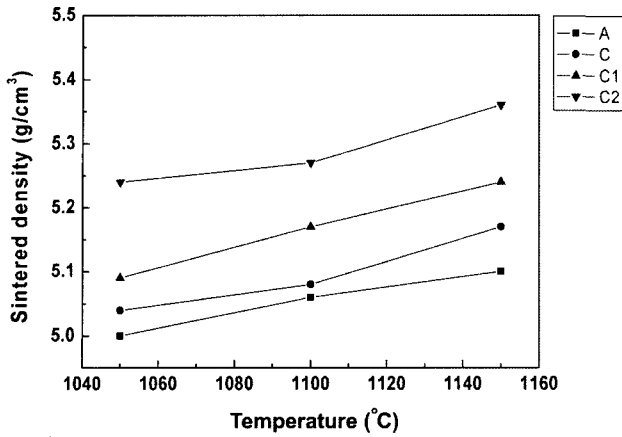


Fig. 6. Sintering density as ZrO₂ additive ratio.

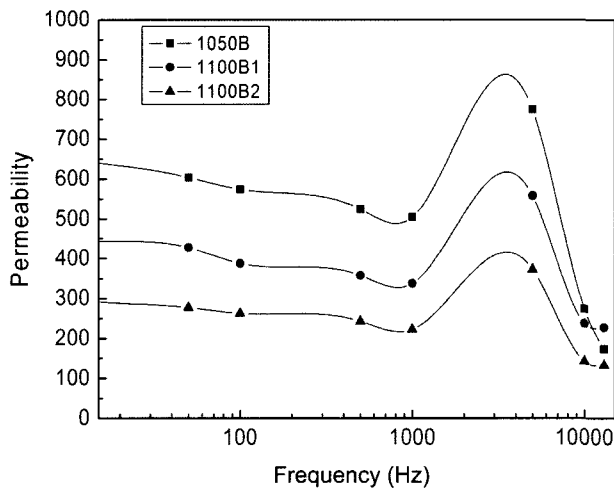


Fig. 7. Permeability variation as sintering temperature.

이고 있다.

제조된 미분말의 주파수특성과 손실계수를 측정하기 위하여 시편들을 toroid 형태로 준비하였고, 시편에 직경 0.5 mm의 코일을 균일하게 25회씩 감아 투자율 및 손실계수를 측정하였다. 초투자율과 손실을 분석하기 위해 LF-Impedance Analyzer를 사용하여 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다 [11, 12].

$$\mu'_s = \frac{l_t \cdot L}{\mu_0 \cdot A \cdot \omega \cdot N^2}$$

$$\mu''_s = \frac{l_t \cdot (R_{eff} - B_\omega)}{\mu_0 \cdot A \cdot \omega \cdot N^2}$$

μ'_s : Serial mode에서 측정한 복소투자율의 실수 성분
 μ''_s : Serial mode에서 측정한 복소투자율의 허수 성분
 l_t : 시료의 평균자로[m]
 L : 시료의 자기 inductance[H]

μ_0 : 진공투자율[H/m]
 A : 시료의 단면적
 N : 권선수
 R_{eff} : 시료를 포함한 coil의 손실 저항[Ω]
 R_ω : coil만의 저항[Ω]
 ω : 각 주파수[rad/s]

Fig. 7은 위의 식을 이용한 소결온도의 변화에 따른 투자율 변화를 본 결과이다. 일반적으로 주파수에 따른 투자율은 공명주파수 이하에서는 일정한 값을 유지하다가 공명주파수에서 큰 증가를 하며 공명주파수 이후에서는 급격한 감소를 보인다. 또한 소결온도가 높을수록 투자율은 감소하나 공명주파수와 한계주파수는 증가하게 된다. Fig. 7에서 첨가량에 따라 투자율은 감소하며 공명주파수는 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 Snoek가 제시한 투자율이 높아질수록 한계 주파수가 낮아지는 Snoek's limit의 원리를 만족함을 알 수 있다[13].

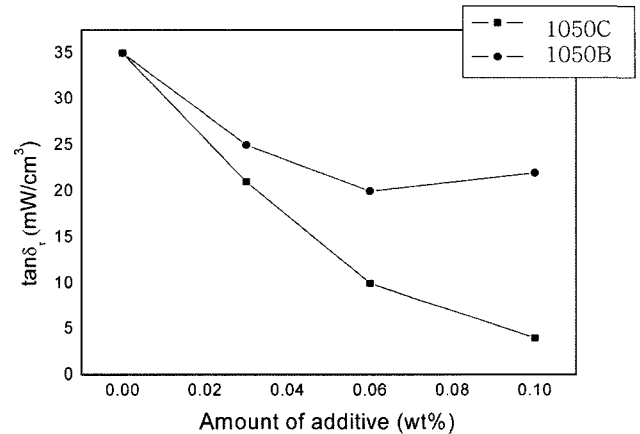


Fig. 8. Loss variation as changing the amount of the additives Bi₂O₃ and ZrO₂ (sintering temperature 1050°C).

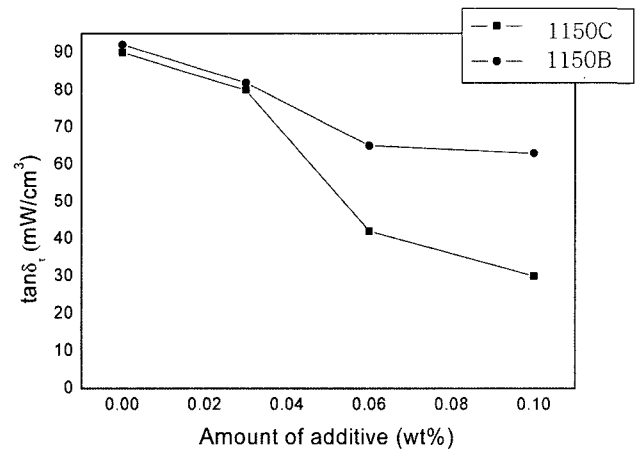


Fig. 9. Loss variation as changing the amount of the additives Bi₂O₃ and ZrO₂ (sintering temperature 1150°C).

첨가제와 소결온도 변화에 따른 손실특성을 Fig. 8과 Fig. 9에 나타내었다. ZrO₂를 첨가한 것이 Bi₂O₃보다 전체손실이 작게 나타났으며, 소결온도가 증가할수록 전체의 손실이 증가되었다.

소결온도가 증가하면 투자율, 전기저항 등의 특성은 증가되거나 불균일한 과대 입자 성장으로 인하여 각각의 결정립의 자속 분포가 불균일해지고 자속의 불균일 분포는 전체의 손실을 증가하게 된다.

IV. 결 론

(Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 고투자율 조성에 Bi₂O₃ (0~0.1 wt%), ZrO₂(0~0.1 wt%)의 첨가량과 소결온도 1050°C, 1100°C, 1150°C에서 20시간 동안 소결한 후 각각의 시편에 대한 전자기적 특성과 미세구조를 관찰하였다.

제조된 미분말을 XRD pattern을 통하여 측정된 결과 단일 spinel 구조가 나왔고, SEM 측정을 통하여 소결온도와 첨가제의 첨가량의 증가에 따라 입자의 크기는 커졌으며, Bi₂O₃의 첨가가 ZrO₂의 첨가하는 것보다 입자의 크기를 더욱 크게 변화시키는 것으로 관찰되었다. 소결온도가 높아지고 ZrO₂의 함량이 많을수록 투자율이 낮고 손실계수도 높게 측정되어 흡수 능력도 우수함을 알 수 있었고, 이런 여러 가지 실험결과로 미루어 보아 본 실험에서 만든 시료들은 수십 MHz 영역에서 ferrite core로써 사용할 수 있다고 사료된다.

감사의 글

「본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌음」
이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. Goldman, Modern ferrite technology, Van Nostrand Reinhold (1990) pp. 21~43.
- [2] A. Ono, T. Maruno, and N. Kaihara, ICF6 (1992) pp. 1206~1209.
- [3] B. Hoeksta, M. Gyorgy, Gallagher, Johnson Jr. Zydzik and Van Uitert, J. Appl. Phys., **49**(9), 4902 (1978).
- [4] T. Mochizu, Sixth International Conference on Ferrites (1992) pp. 53~58.
- [5] H. L. Tuller and H. I. Yoo, Fourth International Conference on Ferrite (1984) pp. 315~324.
- [6] Y. J. Lee, Y. C. Toon, and S. S. Kim, Kor. J. of Mater Research, **12**(2), 160 (2002).
- [7] C. W. Kim, J. G. Koh, J. of Kor. Phy. Soc., **41**(1), 366 (2002).
- [8] S. K. Ko, B. H. Kim, and K. Y. Kim, J. of Kor. Ceramic. Soc., **34**(10), 1074 (1997).
- [9] J. S. Kim and J. G. Koh, J. of Kor. Mag. Soc., **13**(1), 15 (2003).
- [10] E. K. Hur and J. S. Kim, J. of Kor. Cer. Soc., **40**(1), 31 (2003).
- [11] J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul (2005) pp. 161~198.
- [12] Cullity, Addison Wesley Publishing, London (1972) pp. 385.
- [13] M. S. Kim and J. G. Koh, J. of Kor. Mag. Soc., **15**(5), 285 (2005).

A Study on the Electromagnetic Property of NiCuZn Ferrite by Additive Bi₂O₃ and ZrO₂

Kyung Ik Son and Jae Gui Koh*

Department of physics Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received 24 June 2006, in final form 21 August 2006)

The electromagnetic properties and microstructure of the basic composition of (Ni_{0.2}Cu_{0.2}ZnO_{0.2})_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98} were investigated, changing the amount of the additives Bi₂O₃ and ZrO₂ and sintering temperature. The spinel structure of specimen was confirmed by the analysis of XRD patterns. Grain size and its density are increased by increasing the additive and the sintering temperature. However, the permeability increased with decreasing additive. It was also found that Bi₂O₃ had more effect on the increase of grain size and permeability rather than ZrO₂.

Key words : ferrite, spinel structure, additive, micro structure