저온소결 온도변화에 따른 Ni-Zn-Cu 페라이트의 자기적 특성 연구

고재귀*

숭실대학교 자연과학대학 물리학과, 서울시 동작구 상도 5동 1-1, 156-743

(2007년 11월 6일 받음, 2007년 12월 18일 최종수정본 받음)

기본조성 $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1+x}(Fe_2O_3)_{1-x}$에서 Fe_2O_3가 약간 부족한 비화학양론적인 조성비를 택하여 Ni-Zn-Cu 페라이트의 입계에 높은 저항층을 형성하고 소결을 촉진시켜 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도 와 주성분을 치환해서 스피넬 격자를 고용시킬 목적으로 TiO_2 및 Li_2CO_3를 소량 첨가하였다. 이들 원료들을 혼합한 후 가소 후 소결온도 875 ℃, 900 ℃, 925 ℃ 및 950 ℃에서 소결하였다. 각 시편들에 대한 소결밀도는 4.85~5.32 g/cm^{3}으로 나타났고, 각 시편들의 고유저항은 10^8~10^{12} Ω-cm으로 측정되었다. 시편들의 자기유도 특성 값은 대략 800~1300 G 부근이었으며, TiO_2 를 첨가한 경우보다 Li_2CO_3를 첨가한 경우가 약간 높게 측정되었다. 각각 시편들의 보자력은 2.5~4.5 Oe로 연자성 재료의 범위로 나타났다. 초투자율 및 품질계수는 각각 125~275 및 65~83으로 나타나 Ni-Zn-Cu 페라이트에서 측정되는 값들과 대동소이했다. 물리적인 특성값(고유저항, 자기유도, 초투자율, 품질계수 등)으로 미루어 보아 각종 고주파영역(microwave영역까지 포함) 통신기기 코어 및 편향 요크 코어 등으로 응용이 가능하다.

주제어 : 자기유도, 보자력, 초투자율, 품질계수, Ni-Cu-Zn 페라이트

I. 서 론

전자부품 산업은 Microelectronics device 기술의 진보로 유단자 부품(leaded component)의 부착 시스템(insertion system) 대신에 표면실장 기술(SMT: surface mounting technology)이 널리 채용되고 있으며 각종 전기,전자부품의 적층화 및 박막화에 대한 연구가 활발하게 진행되어 있다. 아울러 각종 전자제품의 고성능화 및 소형화 그리고 박막화를 추구하고 있다[1]. 자성재료인 페라이트 역시 그 중요한 대상이 되고 있지만 칩 페라이트 부품(chip ferrite component)을 만들기란 그리 쉬운 것이 아니다.

우수한 물리적인 특성을 갖는 칩 페라이트 부품을 만들기 위해서는 원료 소재와 동시에 소결이 가능한 도전 재료 및 적절한 인쇄기술의 개발이 중요하다. 일반적으로 적층형 칩 페라이트의 내부도체로서 은(Ag)을 사용하는데 은의 녹는점(melting point)이 950 ℃이므로 동시 소결이 가능한 950 ℃ 이하의 저온 소결용 재료의 개발 및 소결기술의 확립이 필요하다. 페라이트 가운데 Ni-Zn-Cu 페라이트와 Mn-Zn-Cu 페라이트 사용 빈도가 제일 많은데 Ni-Zn계 페라이트는 Mn-Zn계 페라이트에 비해서 투자율은 낮으나, 고유저항이 높아 와전류손실이 작고[와전류손실 ∝ (주파수)^2/고유저항] 온도 안전성이 양호하여 Mn-Zn 페라이트 보다 높고, 넓은 주파수 범위에 걸쳐서 사용이 가능하고 오디오 및 비디오 제품 등의 고주파용 자심코어에 많이 이용되어오고 있다[2, 3].

첨가물은 대부분의 경우 손실은 감소시키나 투자율을 저하시키는 효과가 있고, 보통 페라이트의 주원료인 Fe이온과 이온 반경이 비슷한 첨가물을 넣을 경우, 원자가 및 전자구조의 차이에 의해서 결정격자의 변형을 일으키며, 이러한 변형으로 이방성을 가지는 자구가 형성되면, 이 자구 내의 스핀은 고정된다. 이온 반경이 큰 첨가물은 입계에서 응집하여 비자성 막을 형성하고, 이 막은 부근의 격자를 변형시켜 투자율을 저하시키며, 첨가물 중 소결시 액상 막을 형성하는 경우는 불규칙 입자 성장을 촉진하는데, 이것은 액상이 입계의 표면에너지를 변화시키기 때문이다.

본 논문에서는 저온소결이 가능한 페라이트를 개발하기 위하여 $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1+x}(Fe_2O_3)_{1-x}$를 기본조성으로 하고 Ni-Zn-Cu계 페라이트의 입계에 높은 저항층을 형성하고 소결을 촉진시켜서 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도와 주성분을 치환해서 스피넬 격자를 고용시킬 목적으로 TiO_2와 Li_2CO_3를 첨가하여[4] Fe_2O_3가 부족한 비화학양론적인 조성을 택하여 950 ℃ 이하의 각기 다른 소결온도 950 ℃, 920 ℃, 900 ℃, 875 ℃에서의 이들 각각에 대한 물리적인 특성값(자기유도, 초투자율, 품질계수 등)을 살펴보았다.

II. 시편 제조

출발원료는 시약급인 NiO, CuO 및 ZnO와 상업적으로 사용되는 Fe_2O_3를 기본조성 $Ni_xZn_yCu_zFe_2O_3(x+y+z=1)$에 따라 $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1+x}(Fe_2O_3)_{1-x}$에 TiO_2 및 Li_2CO_3를 각각 0.25 mol%, 0.50 mol%, 1.00 mol% 첨가하여 시편들을 제조하였다.

각 원료를 정확하게 측량하여 원료 물질 : 메틸 알콜 : 볼

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

밀의 중량비를 1 : 1.5 : 4로 하여 ball mill jar에 넣고 120 rpm의 속도로 24시간 습식 혼합하여, 80 ℃에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조한 혼합 형태의 작은 덩어리를 3시간 동안 ball mill하여 200 mesh(75 μm) 통과시켜 분체를 만들었고, 결합제로 PVA를 섞어 과립하였고 다시 70 mesh(0.21 mm) 통과시킨 다음 전기오븐에서 600 ℃, 2시간 동안 건조하여 성형하였다[5].

성형은 각각 시료들을 20 g씩 측량하여 토로이드형 금형(OR 30D-8-20H)을 사용하여 2.7 ton/cm^{2}의 압력으로 수행하였으며, 성형이 끝난 시편들을 온도 조절기가 부착된 관상로에 넣고, 소결온도 875 ℃, 900 ℃, 925 ℃, 950 ℃에서 각각 2시간 동안 공기 중에서 소결하였다. 모든 시편들에 대해서 승온 속도를 150 ℃/hr, 냉각 속도는 300 ℃까지는 100 ℃/hr, 그리고 300 ℃에서 전원을 끄고 공기 중에서 냉각시켰다.

III. 측정 방법

1. 밀도 및 비저항 측정

소결이 끝난 시편들의 밀도를 측정하기 위해서 시편들을 증류수에 넣고 아르키메데스 원리를 이용하여 밀도측정 기구(Sartorius)와 10^{-3} mg 정확도를 가진 전자저울(Oertling, NA164)를 사용하여 측정하였다.

고유저항은 전기저항 측정 장치(D.W, A7745K)를 사용하여 소결한 시편들의 표면에 은을 묻힌 후 상온에서 측정하였다.

2. X-선 및 SEM 측정

미분말의 스피넬상의 유무를 조사하기 위해 X선 회절패턴을 조사하였고, 미세구조를 확인하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진을 촬영하였다.

3. 자기적인 특성 측정

토로이드형 소결시편들의 B-H곡선을 그려 자기적인 특성값(최대자기유도, 보자력 등)을 얻기 위해서 시편들에 감을 1차 코일 수 Np 및 2차 코일 수 Ns을 Faraday 유도법칙과 Ampere 법칙을 이용하여 만든 아래 식에 의해서 Np 및 Ns를 구했다[6].

$$H = 0.4\ NpI/l$$

$$NsAB > 100\times\text{기록시간}/\text{자속계의 정확도}$$

여기서 l은 시편의 자로장, A는 시편의 단면적, B-H 이력곡선 의 자속계의 정확도는 0.5%이고 기록시간은 안전도를 고려하여 1분으로 하였으며, H는 5 Oe, I는 3 A, B는 측정 시편들에서 예상되는 최대자기유도 값으로 2 kG로 설정하여 측정하였다.

4. 품질계수 및 초투자율 측정

소결한 시편들을 주파수 1 MHz에서 LCR 미터를 사용해서 품질계수값 및 L(공심 코일를 포함한 코어의 인덕턴스)값을 측정해서 L_0[공심 코일의인덕턴스, $L_0 = 0.4A \times 10^{-1}(\mu H)/lm$, N: 코일의 감은 수, A: 시편의 단면적(cm^2), lm:시편의 평균 자로장(cm)]값과 비교해서 초투자율($\mu_i = L/L_0$)을 계산하였다 [7].

IV. 결과 및 고찰

1. 소결밀도 및 비저항 측정

Fig. 1 및 Fig. 2는 첨가제로 Li_2CO_3 및 TiO_2를 사용한 시편들의 소결온도에 대한 소결밀도를 나타내었다. 900 ℃에서 시편들의 밀도가 비교적 낮게 나타나는 것은 급격한 팽창반응이 있었다고 생각된다. Li_2CO_3를 첨가한 시편들의 경우에는 0.25 mol%일 때 비교적 높은 소결밀도를 나타내었고, TiO_2를 첨가한 시편들에서는 1 mol% 일 때 높게 측정되었다. 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 높게 나타나는 것은 소결온도가 높아짐에 따라 분순물이 분해되어 사라지고, 입경내에 기공들이 줄어들어 소결밀도가 증가되는 것으로 설명할 수 있다.

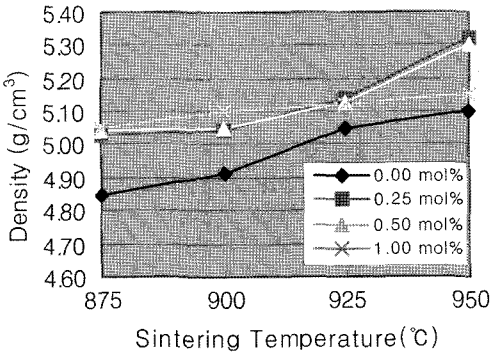

Fig. 1. Sintering temperature versus density for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

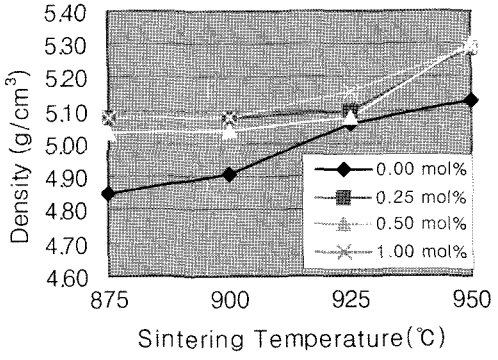

Fig. 2. Sintering temperature versus density for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

각 시편들의 고유저항을 측정한 결과 10^8~10^{12} Ω-cm로 나타나 반도체적 성질을 보임을 알 수 있었으며 이 값은 과거에 측정한 값과 비슷하였다[8].

2. X선 및 SEM 측정

시편의 스피넬 상의 형성유무를 조사하기 위해 측정한 X선 회절패턴을 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 2θ는 0°부터 90°까지 측정하였고, 750 °C로 가소한 시편의 피크를 JCPDS 카드에서 Fe_3O_4와 비교한 결과 대부분 스피넬 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 이미 소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로, 이미 분자적 거리에서 가결합이 이루어졌을 것으로 생각되며, 이로 인해서 900 °C 이하의 저온에서 스피넬 페라이트의 합성이 가능하다는 것을 입증할 수 있다. 일반적으로 Ni-Zn 페라이트 경우에는 900 °C 이상에서 스피넬화가 나타나는데 Cu가 들어감으로서 저온에서도 스피넬화가 일어난다고 보고되어 있다[9].

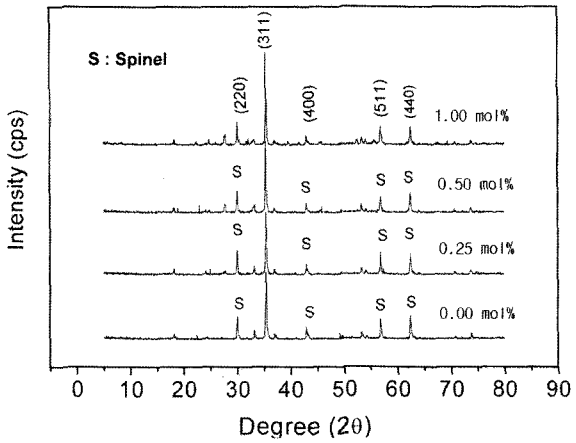

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

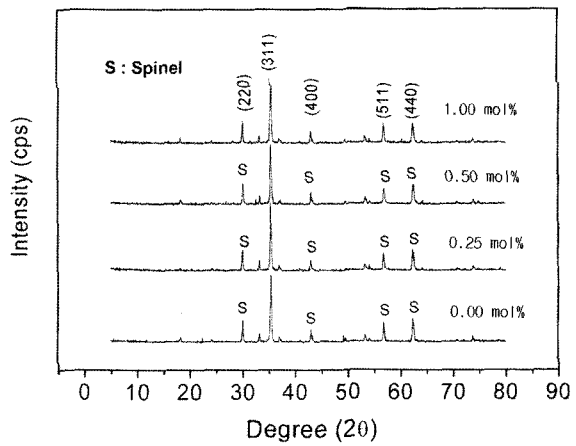

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

Fig. 5는 소결온도 변화에 따른 Ni-Cu-Zn 페라이트 소결체의 파단면을 SEM으로 촬영한 것을 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 균일하면서도 고루 잘 분포되어 있어 소결이 잘 이루어 졌으며, 미분말들은 크기가 작고, 구형으로 형성되어, 저온소결 시 무리가 없는 것으로 판단되고, 평균입경은 2~4 μm 이었다. 제조된 미분말은 소결온도가 증가할수록 입자의 크기가 작아지고, 서로 응집되어 있으며 전체적으로 기공율이 낮아지면서 폐기공이 발달한 것을 관찰할 수 있다.

3. 자기적인 특성 측정

B-H 이력곡선측정기를 사용해서 자기장의 세기를 H = 5 Oe

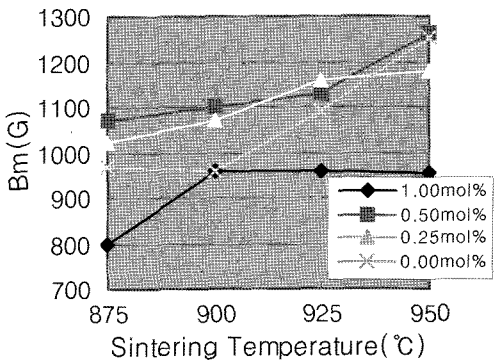

Fig. 6. Sintering temperature versus maximum induction for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

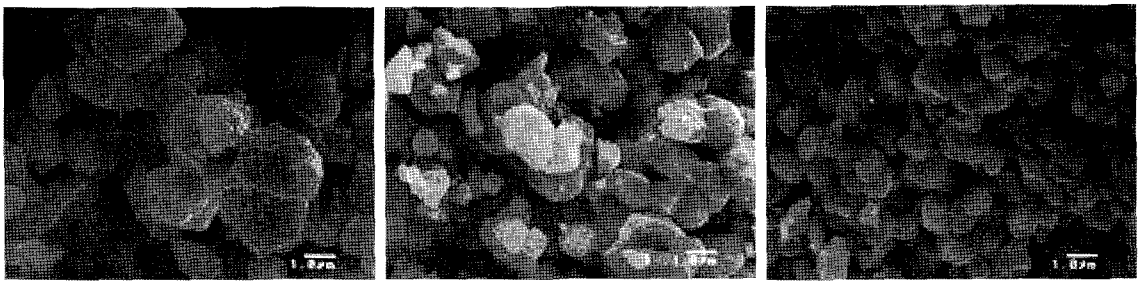

Fig. 5. SEM images of Li_2CO_3-added Ni-Cu-Zn ferrites sintered at (a) 900 °C, (b) 925 °C, and (c) 950 °C.

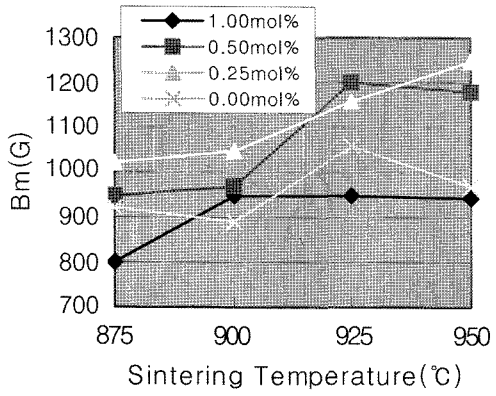

Fig. 7. Sintering temperature versus maximum induction for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

로 주었을 때 최대자기유도(*Bm*)를 측정하여 그 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 표시하였다. 일반적으로 소결온도가 증가하면 *Bm* 값도 증가하는데 Li_2CO_3를 첨가한 시편들에서는 소결온도가 900 °C 이상에서 최대자기유도가 거의 직선적으로 소폭 증가하였다. 이는 첨가제가 입계에 높은 저항 층을 형성하고 소결을 촉진시켜서 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도와 주성분을 치환해서 스피넬격자를 고용시켜 나타난 현상이라고 생각된다. 또 다른 이유는 소결밀도가 증가하여 결정입자 내부에서 반자계를 형성하는 기공이 감소되었기 때문으로 판단되고[10], 페라이트를 형성하는 A 위치 와 B 위치 사이에 있는 이온 교환으로 인해서 두 위치의 자기 모멘트 차이가 커졌기 때문이다.

B-H 이력곡선측정기 에서 자기장의 세기를 $H = 5$ Oe로 주었을 때 보자력(*Hc*)를 측정하여 그 결과를 Fig. 8 및 Fig. 9에 표시하였다. 소결온도가 높아짐에 따라 보자력은 직선적으로 감소하였다. 이는 입자의 크기가 단자구 이상의 크기로 되면서 자벽이 존재하여 자화가 쉽게 일어날 수가 있어서 보자력은 감소하였다고 생각된다. 첨가제를 넣은 시편들의 경우, 첨가량이 증가함에 따라 보자력은 전반적으로 높게 나타났는

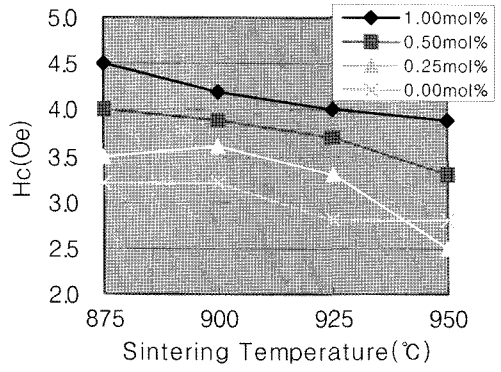

Fig. 8. Sintering temperature versus coercive force for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

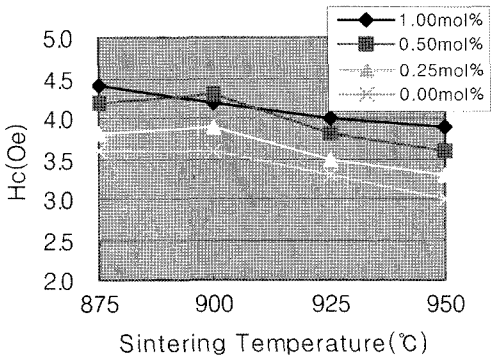

Fig. 9. Sintering temperature versus coercive force for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

데 소결밀도가 증가하여 결정입자 내부에서 반 자계를 형성하는 기공이 감소되었기 때문으로 판단된다.

4. 품질계수 및 초투자율 측정

Fig. 10 및 Fig. 11는 주파수 1 MHz에서 소결온도에 따른 품질계수를 표시하였는데 품질계수값은 소결온도가 증가함에

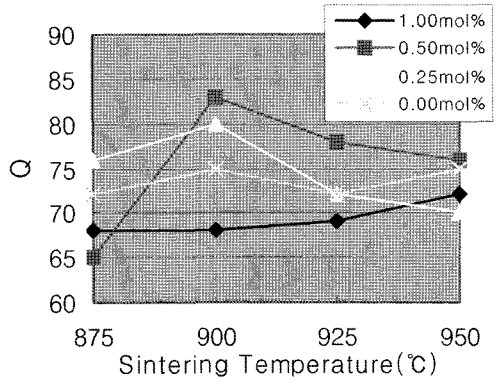

Fig. 10. Sintering temperature versus quality factor for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

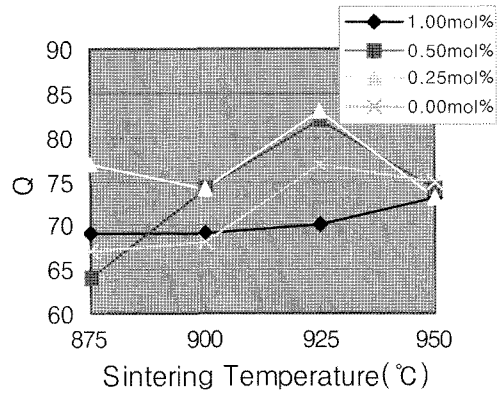

Fig. 11. Sintering temperature versus quality factor for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

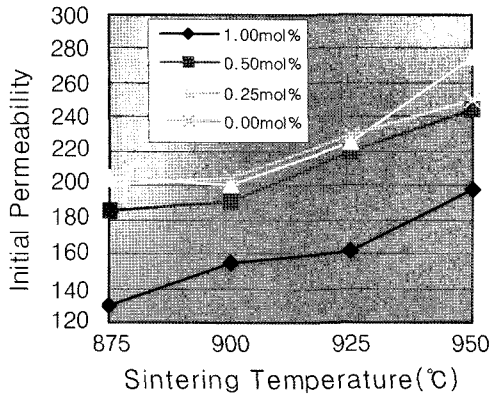

Fig. 12. Sintering temperature versus initial permeability for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of Li_2CO_3.

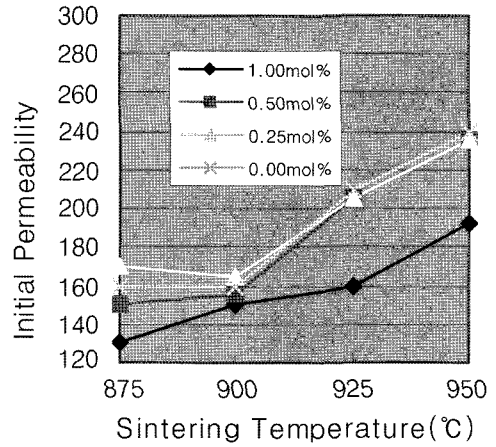

Fig. 13. Sintering temperature versus initial permeability for Ni-Cu-Zn ferrites containing different concentrations of TiO_2.

따라 전반적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 온도증가에 따라 고유저항이 감소하는 반도체적 성질에 의한 것으로, 온도가 증가하면 Fe^{2+} 이온이 증가하고, 그 잉여 전자가 Fe^{3+}로 이동하여[11] 고유저항이 감소하고 와전류 손실이 증가함으로서 품질계수값이 감소한다고 알려져 있다. 또한 구조적인 면에서는 결정립의 크기가 작을수록 전자이동을 방해하기 때문에 품질계수값이 감소하게 된다[12]. 그리고 비등방장(anisotropy field)의 감소가 열진동에 의한 포화 자기 모멘트 감소보다 빨리 진행됨에 따라 나타나는 현상이라 생각된다[13].

소결온도에 따른 초투자율의 변화를 Fig. 12 및 Fig. 13에 나타내었는데 소결온도가 증가할 때 투자율도 증가하는 경향을 보였고, 기본조성으로 만든 시편들 보다 첨가물을 넣어 만든 시편들에서 낮은 값을 보였다. 소결온도가 증가하면 기공(pore)들의 수가 감소하여 자벽(domain wall)의 이동이 용이해지기 때문에 투자율이 증가한다고 생각되며, 입계에 높은 저항 층을 형성하고 소결을 촉진시켜서, 높은 투자율과 첨가물이 주성분을 치환해서 스피넬격자를 고용시켜 나타난 현상이라고 생각된다[4].

V. 결 론

기본조성 $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1+x}(Fe_2O_3)_{1-x}$에 Ni-Zn-Cu 페라이트의 입계에 높은 저항층을 형성하고 소결을 촉진시켜서 낮은 손실, 높은 투자율 및 자기유도와 주성분을 치환해서 스피넬격자를 고용시킬 목적으로 TiO_2와 Li_2CO_3를 첨가하였다. Fe_2O_3가 부족한 비화학 양론적인 조성을 택하여 950 ℃ 이하의 각기 다른 소결온도 950 ℃, 920 ℃, 900 ℃, 875 ℃에서 이들 각각에 대한 물리적인 특성값(자화, 초투자율, 손실 factor 등)을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 시편들에 대한 소결밀도는 4.85~5.32 g/cm^{3}로 측정되었고, 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도가 증가하였다.

2. 모든 시편들의 자기유도 특성값이 800~1300 G로 소결온도가 증가함에 따라 증가하였다.

3. 보자력은 2.5~4.5 Oe로 보편적인 연자성 재료의 범위로 나타났다.

4. 초투자율 및 품질계수는 각각 125~275, 65~83이었다.

이상과 같은 여러 가지 물리적인 특성값(자기유도, 초투자율, 품질계수 등)으로 미루어보아 각종 고주파영역(microwave 영역 포함) 통신기기 코어 및 deflection yoke core 등으로 응용이 가능하며, 소결온도와 높은 투자율 관계, 그 외 몇가지 특성(온도 의존성, 에너지 손실 등)에 관해서는 앞으로의 연구과제로 생각된다.

감사의 글

"본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어 졌음"
이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul (2005) p. 256.
[2] N. Taguchi, T. Aoki, H. Momoi, and H. Kishi, Proc. of the 8th International Conference on Ferrite, Kyoto, (2000) p. 1122.
[3] K. Krieble, T. Schaeffer, A. Paulsen, A. P. Ringg, C. C. H. Lo, and J. E. Snyder, J. Appl. Phys., **97**(10F) 101 (2005).
[4] Hiraga Taitaro, Ferrite, Maruzen, Tokyo (1988) p. 47.
[5] J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul (2005) p. 153.
[6] J. G. Koh, Physics of Magnetism and Application, Soongsil Univ. Press, Seoul (1992) p. 85.
[7] J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic

Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul (2005) p. 186.
[8] J. G. Koh and K. U. Kim, New Phys., **26**(6), 540 (1986).
[9] E. K. Hur and J. S. Kim, J. of Kor. Cer. Soc., **40**(1), 31 (2003).
[10] J. G. Koh, Kor. J. of Mat. Res., **12**(7), 791 (2002).
[11] J. M. Song and J. G. Koh, New Physics, **34**(6), 115 (1994).
[12] J. G. Kim, K. H. Han, C. H. Lee, and J. Y. Jeong, J. of Kor. Phys. Soc., **38**(6), 799 (2001).
[13] S. W. Whangbo, H. K. Jang, S. G. Kim, M. H. Cho, K. H. Jeong, and C. N. Whang, J. of Kor. Phys. Soc., **37**(4), 457 (2000).

The Study of Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrite by variation of Low Temperature Sintered

Jae Gui Koh*
Department of Physics, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received 6 November 2007, in final form 18 December 2007)

We have synthesized the low temperature sintered of Ni-Zn-Cu ferrite with nonstoichiometric composition a little deficient in Fe_2O_3 from $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6})_{1+x}(Fe_2O_3)_{1-x}$. For low loss and acceleration of grain growth TiO_2 and Li_2CO_3 was added from 0.25 mol% to 1.0 mol%. The mixture of the law materials was calcinated and milled. The compacts of toroidal type were sintered at different temperature (875 °C, 900 °C, 925 °C, 950 °C) for 2 hours in air followed by an air cooling. Then, effects of composition and sintering temperatures on the physical properties such as density, resistivity, magnetic induction, coercive force, initial permeability, and quality factor of the Ni-Zn-Cu ferrite were investigated. The density of the Ni-Zn-Cu ferrite was 4.85~5.32 g/cm^3, resistivity revealed 10^8~10^{12} Ω-cm. The magnetic properties obtained from the aforementioned Ni-Zn-Cu ferrite specimens were 1,300 gauss for the maximum induction, 4.5 oersted for the coercive force, 275 for the initial permeability, and 83 for the quality factor. The physical properties indicated that the specimens could be utilized as the core of high frequency range (involved microwave range) communication and deflection yoke of T.V.

Keywords : magnetic induction, coercive force, initial permeability, quality factor, Ni-Cu-Zn ferrite