

NiCuZn ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향

남중희 · 정현학 · 신재영 · 오재희

인하대학교 무기재료공학과

인천광역시 남구 용현동 253

(1995년 5월 23일 받음, 1995년 6월 30일 최종수정본 받음)

고상반응법에 의해 NiCuZn ferrite를 제조하였으며 소결온도 900 °C에서의 조성 및 공정변화에 따른 특성을 검토하였다. NiCuZn ferrite에서 Cu 치환 첨가량과 (Ni + Cu) / Zn의 조성비를 변화시킨 결과 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 조성을 가질 때 초기투자율이 가장 높게 나타났다. NiCuZn ferrite의 Curie 온도(T_c)는 Cu의 치환 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하였으며, Cu의 함량을 고정하고 Ni의 함량을 변화시킬 경우, (Ni + Cu) / Zn의 조성비가 증가할 수록 현저하게 증가하였다. (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1-w}(Fe₂O₃)_{1+w}의 조성에서 분쇄시간을 20 ~ 80시간으로 변화시켰을 경우 Fe₂O₃ 결핍량(w)이 -0.015일 때 초기투자율이 가장 높았으며, Curie 온도(T_c)는 Fe₂O₃ 결핍량(w)이 0에서 -0.025로 증가할 수록 점차 감소하였다.

I. 서 론

최근 microelectronics device 제조 기술의 발전으로 인해 점차로 소형화 및 경량화의 추세로 감에 따라 각종 부품용 소재의 적응화 및 박막화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중에서도 적층형 chip 부품 개발을 통한 소형대용량화에 대한 연구는 표면실장기술 (Surface Mounting Technology)에 대한 관심의 증가와 더불어 고기능성 부품 개발을 위한 필수적인 기술로 주목받고 있다.

특히 적층형 ferrite 부품은 고주파 손실이 작은 NiZn계 ferrite를 중심으로 수백 kHz ~ 수 GHz에 이르기까지 다양한 사용주파수 범위를 형성하며, 적층형 inductor · LC filter · EMI suppressor 등 EMI 관련 ferrite 소재로 응용되고 있다[1, 2]. 이와 같이 우수한 특성을 갖는 chip ferrite 부품을 제조하기 위해서는 ferrite 소재와 동시소성이 가능한 전극재료 및 적절한 인쇄기술의 개발이 무엇보다도 중요하다. 일반적으로 적층형 chip ferrite에는 내부 전극재료로서 Ag를 사용하는데 Ag의 녹는점이 960.5 °C이므로 동시 소성을 위해서는 최소한 950 °C이하에서의 저온 소결 기술의 개발이 선행되어야 한다. 따라서 이러한 요구 조건을 충족시켜 주기 위한 ferrite 소재로서 전기비저항이 높은 NiZn ferrite와 비교적 낮은 온도에서도 소결이 가능한 Cu ferrite성분이 일정 조성비로 복합형을 이룰 경우[3], 전자기적 특성이 우수한 저온 소결형 NiCuZn ferrite를 제조할 수 있다.

본 연구에서는 EMI chip 부품용 저온 소결형 NiCuZn ferrite의 제조를 위해 Cu 함량, (Ni + Cu) / Zn 조성비, Fe₂O₃ 결핍량 등의 변화와 소결특성, 자기적 특성과의 상관관계를 검토하여 우수한 특성을 갖는

ferrite 조성을 탐색하였다.

II. 실험방법

1. 시편 제조

본 연구에서의 실험 공정도는 Fig. 1과 같다. 출발원료로는 시약급인 NiO, CuO, ZnO, Fe₂O₃를 사용하였고 일정 비율로 칭량한 후 polyethylene용기와 nylon ball을

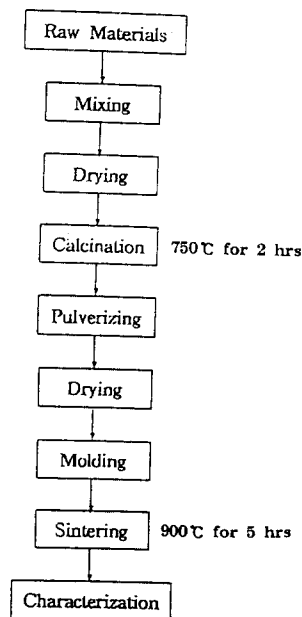


Fig. 1. Procedure for sample preparation in this study.

이용하여 10시간 혼합한 후 건조하고 750 °C에서 2시간 동안 하소하여 spinel상의 분말을 제조하였다. 하소한 분말은 stainless steel ball(직경 5 mm)을 사용하여 20시간 분쇄하고 1 ton/cm²의 성형압으로 toroid형태의 시편(외경 10 mm, 내경 3.2 mm, 두께 5 mm)을 제조하였으며, 공기중에서 900 °C의 소결온도로 5시간 동안 유지하여 소결체를 제조하였다.

2. 분석 및 측정

하소 분말의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였고, 하소 분말과 소결체에 대한 입자 크기 및 형태는 SEM으로 관찰하였다. Toroid 시편에 대한 코일의 권선수를 7회로 하여 100 kHz에서 impedance analyzer로 inductance(L₀)와 Q-factor를 측정하였으며, 시편의 초기투자율(μ_i)은 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$L_0 = \frac{0.4 \cdot S \cdot N^2}{d} \times 10^{-2} [\mu H]$$

$$S : \text{toroid의 단면적} (= \frac{d_o - d_i}{2} \times t)$$

d_o, d_i : 시편의 외경, 내경

t : 시편의 두께

N : Coil의 권선수 (= 7)

$$d = (d_o - d_i) / 2$$

$$\mu_i = L / L_0 \quad (L : \text{측정된 inductance})$$

또한, 항온조를 사용하여 200 °C까지 승온시키면서 측정 온도 변화에 따른 inductance로부터 초기투자율(μ_i)을 계산하였고 JIS규정[4]에 의해 초기투자율의 80%인 점과 20%인 점을 잇는 연장선이 x축과 만나는 점을 Curie온도로 정하였다.

Ferrite의 소결밀도는 ASTM규정[5]에 의한 방법으로 시편의 건조무게, 포수무게, 수중무게를 측정한 후 시편 5개에 대한 평균값으로 정하였다.

그리고 주파수에 따른 시편의 복소투자율 변화는 impedance analyzer를 사용하여 1 ~ 500 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. NiCuZn ferrite의 제조

NiCuZn ferrite에서의 조성 변화에 대한 특성 변화를 관찰하기 위하여 예비실험 과정에서 결정된 100 kHz에

서 초기투자율이 높고 저온 소결특성이 좋은 조성인 (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}을 택하여 실험을 진행하였다.

Fig. 2는 하소온도 및 소결온도의 변화에 따른 초기투자율 변화와의 관계를 나타낸 결과이다. 하소온도를 700 ~ 900 °C로 변화시킨 분말로 부터 제조한 소결체의 초기 투자율을 구한 결과 소결온도가 900 °C, 910 °C일 때 모두 하소온도 750 °C에서 초기투자율이 가장 높은 값을 갖고 있었다. 한편, 하소 온도 변화에 따른 분말의 결정상을 확인해 본 결과 Fig. 3에도 나타낸 바와 같이 하소온도 700 °C에서는 미반응 상태의 α-Fe₂O₃에 해당하는 회절 peak가 존재하였고, 750 °C 이상에서는 거의 완전한 spinel phase로 존재함을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로 부터 하소온도와 소결온도를 각각 750 °C, 900 °C로 고정 한 후 NiCuZn ferrite의 특성 변화에 미치는 조성 변화에 대하여 검토하였다.

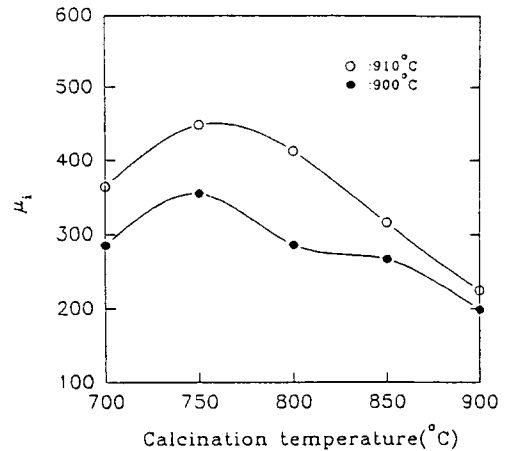


Fig. 2. Variation of the initial permeability of (Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98} ferrites sintered at 900 °C and 910 °C for 5 hours with calcination temperature. (milling time : 20 hours).

2. Cu 치환 첨가량 변화

III. 1절에서 결정된 (Ni_{0.4-x}Cu_xZn_{0.6}O)_{1.02}(Fe₂O₃)_{0.98}의 ferrite 조성에서 Cu의 치환첨가량(x)을 x = 0.15 ~ 0.30으로 변화시키고 900 °C에서 소결한 경우의 초기 투자율과 소결밀도에 대한 변화를 Fig. 4에 나타내었다. x = 0.2까지는 초기투자율과 소결밀도가 모두 증가하였으며 x = 0.2 이상에서는 더 이상 증가하지 않고 일정한 값을 유지하고 있음을 알 수 있었다. Cu의 치환 첨가량

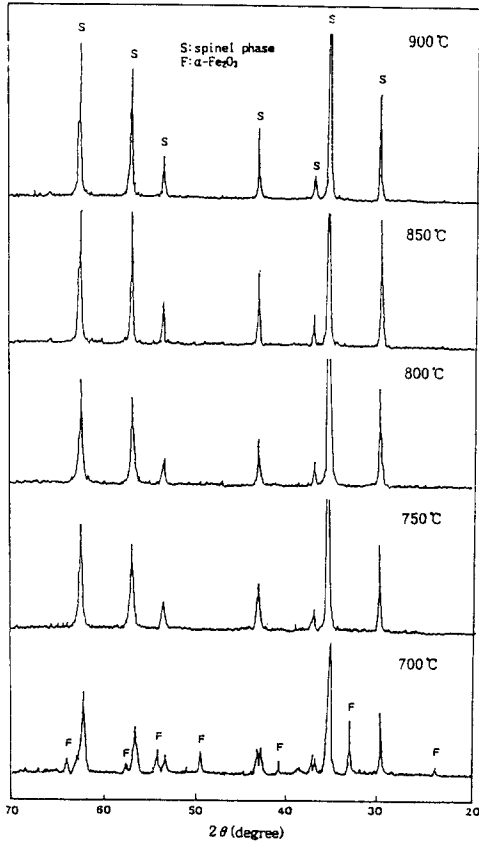


Fig. 3. XRD patterns of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ powders calcined at various temperatures for 2 hours (milling time : 20 hours).

$x = 0.2$ 까지는 치밀화 과정에 있어서 Cu가 영향을 미치게 되어 초기투자율 및 소결밀도가 상승하였지만 $x = 0.2$ 이상에서는 Cu에 의한 더 이상의 치밀화는 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Cu의 치환첨가량(x) 변화에 따른 Curie온도(T_c) 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Cu 치환첨가량(x)이 증가할수록 T_c 는 감소하는 경향이었는데, 그 이유는 x 값이 증가할수록 NiCuZn ferrite에서 Ni에 대한 Zn의 상대적인 함량의 증가, 즉 결정구조내에 비자성이온인 Zn^{2+} 이 많아짐을 의미하므로 spinel 구조내의 tetrahedral site와 octahedral site간 교환상호작용의 세기가 감소[6]하기 때문인 것으로 생각된다.

3. (Ni + Cu) / Zn 조성비 변화

Ⅲ. 1절과 Ⅲ. 2절에서의 연구 결과를 근거로 하여 fer-

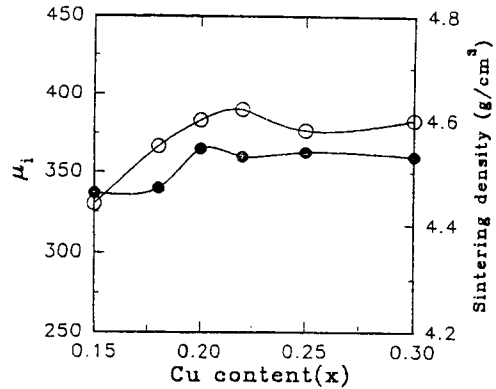


Fig. 4. Variation of the initial permeability(●) and sintering density(○) of $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ ferrites sintered at 900°C for 5 hours with Cu content(x) (milling time : 20 hours).

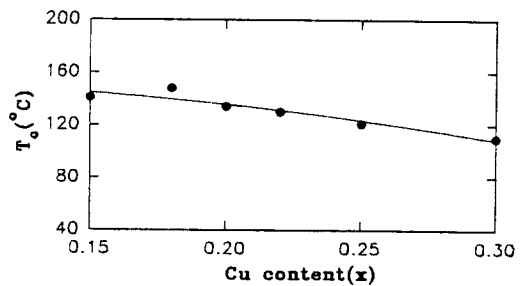


Fig. 5. Variation of the Curie temperature(T_c) of $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ ferrites sintered at 900°C for 5 hours with Cu content(x) (milling time : 20 hours).

rite의 기본 조성을 $(\text{Ni}_y\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-y}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 로 하고 Ni의 함량(y)을 변화시켜 (Ni + Cu) / Zn 조성비에 대한 영향을 검토하였다. Fig. 6은 Ni의 함량(y)에 따른 NiCuZn ferrite에 대해 초기투자율과 소결밀도를 측정 한 결과이다. Ni 함량(y)이 0.1에서 0.2로 증가할 때 까지는 초기투자율과 소결밀도가 모두 증가하는 경향을 보이고 있으며 그 이상의 값에서 초기투자율은 급격하게 감소하였고 소결밀도도 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 $(\text{Ni}_y\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.8-y}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 의 조성으로 높은 투자율 및 소결밀도를 얻기 위해서는 Ni의 함량(y)이 0.2, 즉 (Ni + Cu) / Zn의 조성비가 0.4 / 0.6이어야 함을 알 수 있었다.

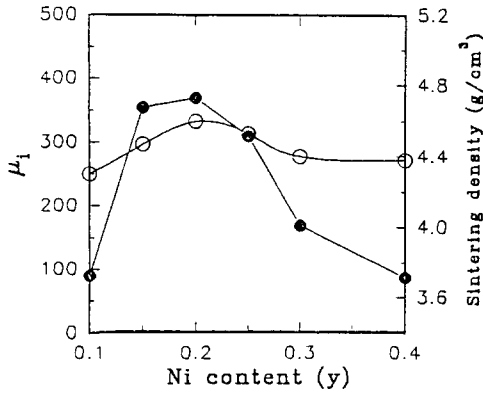


Fig. 6. Variation of initial permeability(●) and sintering density(○) of $(Ni_yCu_{0.2}Zn_{0.8-y}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with Ni content (y) (milling time : 20 hours).

NiCuZn ferrite에서 (Ni + Cu) / Zn의 조성비에 따른 T_c 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 결과를 보면 Ni 함량(y)의 증가 즉, (Ni + Cu) / Zn의 조성비가 증가할 수록 T_c 도 증가함을 알 수 있으며, Ni 함량이 $y = 0.30$ 및 $y = 0.35$ 일 경우에는 T_c 가 본 연구의 측정 범위인 200 °C 이상임을 확인하였다. 이는 NiCuZn ferrite에서의 (Ni + Cu) / Zn 조성비가 증가함에 따라 비자성이온인 Zn^{2+} 의 함량이 상대적으로 감소하여 spinel 구조내의 tetrahedral site와 octahedral site간 교환상호작용 세기의 증가[6]에 기인하기 때문인 것으로 생각된다.

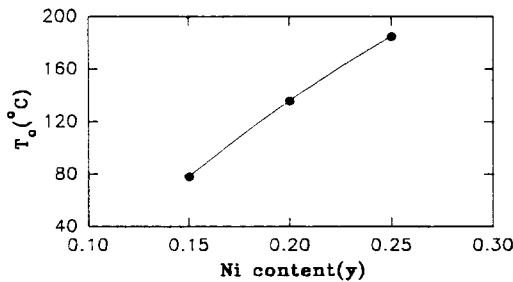


Fig. 7. Variation of the Curie temperature(T_c) of $(Ni_yCu_{0.2}Zn_{0.8-y}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with Ni content(y) (milling time : 20 hours).

4. Fe_2O_3 결핍량 및 분쇄시간 변화

이상의 연구 결과로부터 제시된 $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1-w}(Fe_2O_3)_{1+w}$ 의 조성을 기준으로 Fe_2O_3 결핍량(w)과 분

쇄시간 변화에 대한 영향을 검토하였다. Fig. 8은 Fe_2O_3 결핍량(w)에 따른 NiCuZn ferrite의 초기투자율 변화를 분쇄시간별로 나타낸 결과이며, 높은 초기투자율을 얻기 위해서는 Fe_2O_3 조성이 결핍된 상태이어야 함을 알 수 있었다. Ferrite 분말을 steel ball로써 분쇄하는 경우에는 Fe 성분이 혼입되어 소결 과정에서 Fe_2O_3 로 산화되기 때문에 분쇄 후의 ferrite 최종 조성에 변화[7, 8]를 주게 된다. 그러나, 본 연구에서는 Fe_2O_3 의 변화폭 Δw 가 0.005 정도로 크지 않기 때문에 분쇄 후 최종 조성 분석을 하여도 분석으로 인한 오차 범위의 구분이 곤란하여 출발 물질의 조성을 기준으로 하여 고찰하였다. 분쇄시간을 20 ~ 80시간까지 변화시킨 경우 초기투자율은 w값이 -0.01 보다 작은 값에서 분쇄시간에 비례하여 증가하였으며, w값이 0에 가까워질 수록 분쇄시간이 짧은 경우에 초기투자율이 높아지는 것으로 보아 본 연구에서의 실험 조건으로는 w값이 -0.01 보다 작은 값일 때 분쇄 효과가 뚜렷이 나타남을 알 수 있었다.

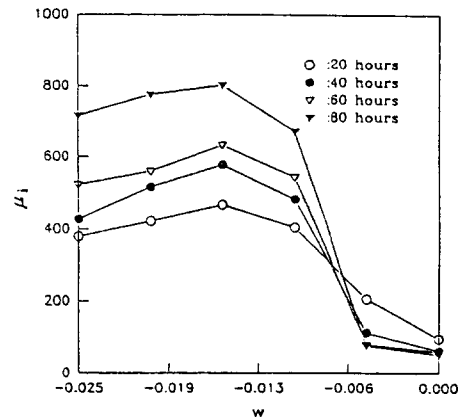


Fig. 8. Variation of initial permeability of $(Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}O)_{1-w}(Fe_2O_3)_{1+w}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with Fe_2O_3 deficiency(w) and milling time.

Fig. 9는 Fig. 8의 결과에서 분쇄시간에 대한 초기 투자율의 변화가 최대가 되는 조성으로 나타난 $w = -0.015$ 의 조성에 대하여 NiCuZn ferrite 소결체의 파 단면을 관찰한 결과이다. 분쇄시간이 증가할 수록 소결체 입자 성장이 진행되었음을 확인하였으며, 이러한 치밀화 과정은 Fig. 8의 결과에서의 초기투자율 증가 현상과 잘 일치함을 알 수 있었다.

분쇄시간 40시간인 경우를 택하여 소결밀도를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 알

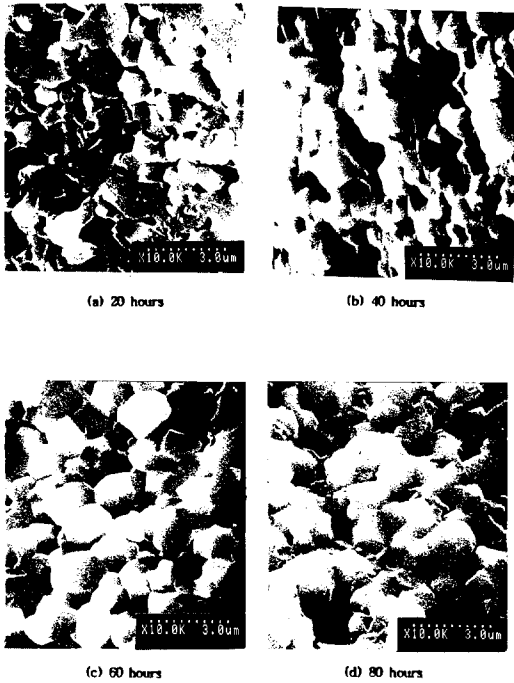


Fig. 9. SEM micrographs of fractured surface of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.105}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with milling time.

수 있듯이 Fe_2O_3 결핍량(w)이 증가할 수록 NiCuZn ferrite의 소결밀도는 점차로 증가하다가 $w = -0.015$ 보다 작아지면 약간씩 감소하는 경향이 있다. 즉, $w = -0.015$ 까지는 Fe_2O_3 가 결핍된 조성일 수록 소결밀도가 높은 것을 알 수 있으며 이는 Fe_2O_3 가 결핍됨에 따라 산소이온 vacancy의 농도가 증가하기 때문에 vacancy를 통한 물질이동이 쉬워져서 어느 정도의 Fe_2O_3 결핍량까지는 소결밀도가 높아지는 것[9]으로 생각된다. 그러나 w 값이 -0.015 보다 작은 값에서는 소결밀도가 점차로 감소하는 경향을 보이고 있는데 이는 분쇄에 의한 Fe 성분의 혼입에 의한 것 보다는 Fe_2O_3 결핍량의 증가로 인해 전반적인 NiCuZn ferrite의 특성 변화에 더 큰 영향을 미치며, 일정량 이상으로 Fe_2O_3 결핍량이 증가하면 Fe_2O_3 의 과다 결핍에 의해 ferrite 생성 반응율이 저조하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 11은 Fe_2O_3 결핍량에 따른 Curie 온도(T_c) 변화를 나타낸 결과이다. Fe_2O_3 결핍량(w)이 -0.01 에서 -0.025 로 변화함에 따라 T_c 는 약간 감소하는 경향을 보이고 있으나, 앞의 Fig. 5와 Fig. 7과 같이 Cu 및 Ni의 함량에 따른 T_c 의 변화와 비교해 볼 때, Fe_2O_3 결핍량에

따라서는 T_c 에 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

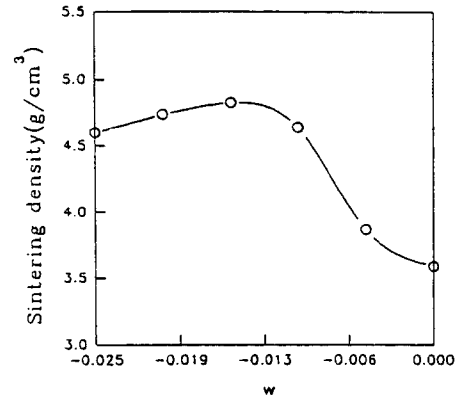


Fig. 10. Sintering density of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1-w}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+w}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with Fe_2O_3 deficiency(w) (milling time : 40 hours).

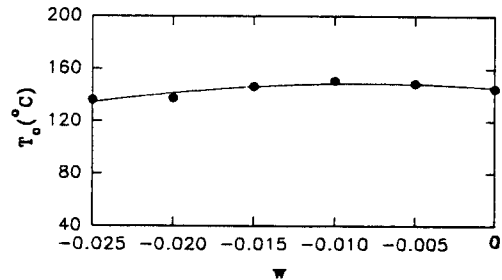


Fig. 11. Variation of the Curie temperature(T_c) of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1-w}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+w}$ ferrites sintered at 900 °C for 5 hours with Fe_2O_3 deficiency(w) (milling time : 40 hours).

이상의 결과와 같이 Fe_2O_3 결핍량 및 분쇄시간의 변화와 NiCuZn ferrite 특성과의 관계를 검토해 본 결과, NiCuZn ferrite 조성인 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ 일 때 대체로 특성이 우수함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

Chip형 EMI ferrite 부품의 제조를 위한 NiCuZn ferrite 소재를 개발함에 있어서 ferrite 물성에 미치는 Cu 치환 첨가량, $(\text{Ni} + \text{Cu}) / \text{Zn}$ 의 조성비, Fe_2O_3 결핍량 및 분쇄시간의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론

을 얻었다. Cu 치환 첨가량과 (Ni + Cu) / Zn의 조성비를 변화시켰을 경우 우수한 초기투자율 및 소결 밀도를 갖는 NiCuZn ferrite 조성은 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ 이었으며, 초기투자율은 Cu 함량에 비하여 Ni 함량에 따라 보다 민감하게 영향을 받음을 알 수 있었다. 하소 분말의 분쇄 시간을 20 ~ 80시간으로 변화시켰을 때 분쇄시간의 증가에 따라 소결체의 입자 성장 현상을 관찰할 수 있었으며, Fe_2O_3 결핍량의 변화에 따른 초기투자율 및 소결밀도는 ferrite 조성이 $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ 의 조성일 때 최대값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 '94년도 인하대학교 연구비 지원'에 의해 수행되었으며 이에 감사드리는 바입니다.

참고 문헌

[1] I. G. Sarda and W. H. Payne, *Ceram. Bull.*,

67(4), 737 (1988).

[2] T. Nomura and A. Nakano, *Ferrites : Proc. of ICF* **6**, 1198 (1992).

[3] K. Okutani, *Magnetic Materials in Japan : Research, Applications and Potential*, Elsevier Sci. Pub. Ltd. (1991).

[4] JIS C 2561, *日本規格協會* (1990).

[5] ASTM C 20-80a, *Am. Soc. Testing and Materials* (1981).

[6] J. Smit and H. P. J. Wijn, *FERRITES*, Philips' Tech. Lib., Eindhoven, Netherlands, pp. 155-160 (1959).

[7] F. G. Brockman and K. E. Matteson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(9), 517 (1970).

[8] F. G. Brockman and K. E. Matteson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(4), 180 (1971).

[9] 岡本祥一, 近桂一郎, *マグネットセラミックス, セラミックスサイエンスシリーズ* **4**, 枝報堂, pp. 193-196 (1985).

The Effect of Composition on the Properties of NiCuZn ferrites

J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin and J. H. Oh

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received 23 May 1995, in final form 30 June 1995)

NiCuZn ferrites were prepared by a solid-state reaction and sintered at 900°C for 5 hours. Its properties were investigated by controlling the ferrite composition and processing. NiCuZn ferrite with a composition of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1.02}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.98}$ was found to have the maximum initial permeability as a result of the variation of Cu content and the (Ni + Cu) / Zn ratio. Curie temperature (T_c) of NiCuZn ferrite was decreased with the larger Cu content and increased with the larger Ni content. NiCuZn ferrites of $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{O})_{1-w}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+w}$ composition milled for 20 ~ 80 hours had the maximum initial permeability at $w = -0.015$ and Curie temperature (T_c) was decreased with the increasing of Fe_2O_3 deficiency (w).