저손실, 고투자율을 갖는 Ni-Zn-Cu ferrite의 자기적 특성 연구

김용복 · 고재귀
숭실대학교 물리학과
서울시 동작구 상도 5동 1-1

(1998년 2월 6일 받음, 1998년 4월 10일 최종수정본 받음)

본 논문은 자기적 특성이 우수한 Ni-Zn-Cu ferrite를 얻기 위해 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 첨가하여 900 ℃에서 4시간 동안 소결한 후 각각의 시편에 대해서 물리적, 자기적 특성을 조사하였다. 큐리 온도는 Ni의 첨가량이 증가할수록 240~270 ℃까지 거의 직선적으로 증가하였다. 첨가제로 V_2O_5 와 Bi_2O_3 를 사용한 경우 저온에서 소결을 가능하게 하여 최대 자속 밀도 B_m 을 2650 G에서 각각 3300 G, 3500 G로 높일 수 있었으며 보자력은 2.05~1.05 Oe까지 감소하였다. 첨가제로 V_2O_5 와 Bi_2O_3 를 사용한 경우 모두 투자율이 증가하였다. 상대 손실 계수는 Bi_2O_3 를 첨가한 경우 입계의 비저항을 높여, 1 MHz의 주파수 대역에서 상대 손실 계수를 측정한 결과 6.3×10^{-5}~7.84×10^{-5}의 낮은 값을 얻었다. V_2O_5 의 경우에는 투자율은 증가하였으나 Q값이 감소하여 상대 손실 계수가 증가 하였다.

Ⅰ. 서 론

Spinel structure를 가지는 ferrite 중에서 대표적인 것으로 Ni-Zn계 ferrite와 Mn-Zn계 ferrite를 들 수 있는데, 저주파 대역에서 좋은 특성을 나타내는 Mn-Zn계 ferrite에 비하여 Ni-Zn계 ferrite는 투자율은 낮으나 비저항이 높아 전기적 손실이 작고 온도 특성이 양호하여 radio, TV 등의 고주파용 코어에 많이 이용되어 왔다[1-3]. 특히 최근에는 표면 실장 기술(SMT : Surface Mounting Technology)의 진보와 함께 소형화, 경량화, 고밀도화가 더욱 가속화되고 있으며, SMT를 페라이트에 응용하기 위해서는 먼저 내부 전극 재료로 쓰이는 Ag의 용융 온도인 960 ℃보다 낮은 온도에서 소결해야 한다. 이를 위해 미량의 Cu를 첨가할 경우 $CuFe_2O_4$ 의 액상을 형성하여 소결 거동이 좋아지며, Ni-Zn 페라이트에 Cu^{2+} 의 치환은 자기적 특성을 저하시키지 않고 저온 소결(低溫 燒結)을 가능케 한다[4]. 그러나 Cu의 함량이 증가하면 확산을 촉진시켜 NiCuZn 페라이트의 소결 밀도가 증가하지만, 전기 비저항은 감소하여 손실이 증가하기 때문에 최적 CuO의 함량은 약 10 mol %를 넘지 않아야 한다[5]. 이러한 표면 실장 기술을 응용하여 LC filter, LCD inverter와 chip inductor 등에 널리 이용되고 있다[6, 7]. 본 연구는 앞선 연구자들[5, 8, 9]의 연구 결과를 참조하여 최대 자속 밀도(B_m)값과 큐리 온도(T_c)가 높고 손실이 작은 저온 소결한 Ni-Zn계 ferrite를 얻기 위해 기본조성을 $(Ni_{0.35}Cu_{0.2}Zn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ 으로 하고 첨가제로 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 사용하여 조성의 변화 및 주파수 변화에 따른 자기적 특성을 조사하였다.

Ⅱ. 시편 제조

출발 원료로 Fe_2O_3(pure), NiO(extra pure), CuO (extra pure), Bi_2O_3(extra pure), V_2O_5(extra pure), ZnO(extra pure)를 사용하여 시편을 제작하였다. 측량은 1/1000 g의 정확도로 하였으며, 원료 : methyl alcohol : steel ball = 1 : 1.5 : 4의 무게비로 혼합하여 12시간 동안 습식 혼합 분쇄하였다. 가소는 ball milling을 끝내고 건조된 시료를 분쇄하여 200 mesh sieve (75 μm)를 통과시킨 다음 이 분말을 알루미나 도가니에 넣어 square furnace에서 800 ℃로 2시간 동안 유지한 후 노냉하였다. 가소된 시료를 습식 ball milling 방법을 사용하여 12시간 동안 분쇄하고 초미쇄분쇄기에서 600 rpm으로 30분 동안 각각 분쇄하였다. 건조기에서 건조한 후 시료에 결합제로 3 wt %의 PVA (polyvinyl alcohol)를 사용하여 고르게 분사하고 70 mesh sieve (0.21 mm)를 사용하여 미분말을 제조하였고 윤활제로써 스테아린 산(stearic acid)을 넣고 외경 27 mm, 내경 15 mm인 toroid형과 직경 15 mm인 pellet형 금형을 사용하여 toroid형에는 6 g, pellet형에는 2 g의 시료를 충전하고, press를 사용하

여 1 t/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 소결 과정은 상온에서 400 ℃까지 2.5 ℃/min로 승온시키고 400 ℃에서 1시간 유지한 후, 400 ℃에서 900 ℃까지 2.5 ℃/min로 다시 승온시키고, 900 ℃에서 4시간 유지한 후 400 ℃까지 2.5 ℃/min의 속도로 냉각시킨 다음 공기 중에서 노냉 하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 각 시편에 대하여 Archimedean법으로 측정한 밀도를 나타낸 것으로 V_2O_5, Bi_2O_3 등의 첨가는 소결시 액상을 형성시켜 페라이트 성분의 물질 이동을 촉진하여 소결 온도를 낮추고 치밀화가 가속되어[4, 10] 순수 조성(x=0)인 경우 밀도가 4.90 g/cm^3 정도였으나 Bi_2O_3 를 첨가한 경우 x=0.005에서 5.09 g/cm^3 로 증가하였고 Bi_2O_3 를 더 첨가한 경우 입자의 크기가 점점 감소하여 밀도가 조금 감소하는 경향을 보이며 V_2O_5 의 경우에는 첨가량이 증가할수록 입자의 성장을 촉진시켜 밀도가 계속 증가하여 x=0.015에서 5.15 g/cm^3 의 값을 얻을 수 있었다.

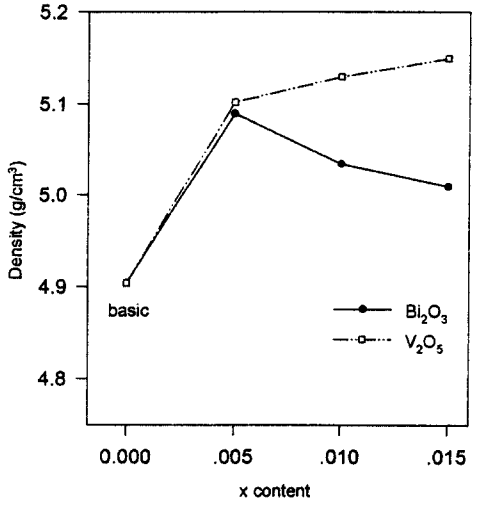

Fig. 1. Density as a function of x content of the additive V_2O_5 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}V_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ and Bi_2O_3 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}Bi_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

Fig. 2는 큐리 온도(T_c)의 변화를 측정한 것으로 V_2O_5 를 첨가한 경우 255~265 ℃, Bi_2O_3 를 첨가 한 경우에는 240~262 ℃의 T_c 를 얻었다. 일반적으로 A site와 B site 간의 상호작용이 증가할수록 큐리 온도는 증가한다고 알려져 있는데[11], 본 실험에서도 결정 구조 내에 비자성 이온인 Zn^{2+} 의 상대적인 증가에 따라 spinel 구조 내의 A 위치(tetrahedral site)와 B 위치(octahedral site)사이의 exchange interaction이 감소하여 T_c 가 감소된 것으로 생각된다.

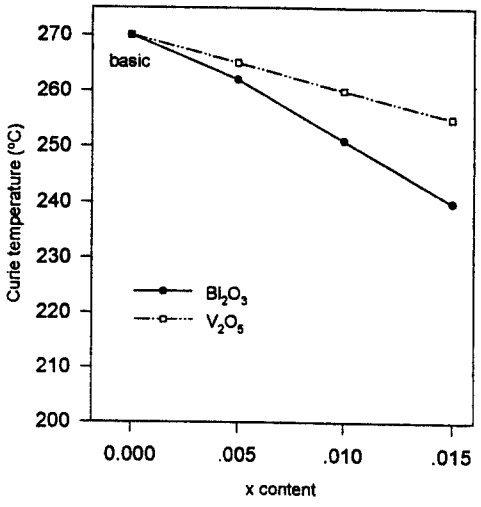

Fig. 2. Curie temperature as a function of x content of the additive V_2O_5 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}V_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ and Bi_2O_3 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}Bi_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

Fig. 3은 V_2O_5 와 Bi_2O_3 의 첨가량에 따른 최대 자속 밀도와 보자력의 변화를 나타낸 것으로 순수 조성(x=0)인 경우에 최대 자속 밀도 B_m 값은 2650 G 정도였으며, V_2O_5 와 Bi_2O_3 를 미량 첨가하였을 경우 x=0.005에서 각각 3300 G, 3500 G의 최대 자속 밀도 값을 얻을 수가 있었다. 이는 Bi_2O_3 의 경우 용융점이 820 ℃이므로 소결시에 액상을 형성하여 확산을 촉진시키고 입자 성장 활성화 에너지를 감소시켜 빠른 밀도화가 일어났기 때문으로 생각되며[12, 13], 또한 V_2O_5 의 경우는 용융점이 690 ℃이므로 미량의 첨가물이 소결 중 액상을 형성하여 소결을 촉진시키고, V^{5+} 는 Ni-Zn 페라이트에 용해되어 아래와 같은 반응이 일어나게 되어

$$V^{5+} + 2Fe^{2+} \rightarrow 3Fe^{3+}$$

이 반응으로 증가된 이온 결함($3Fe^{3+}$)이 체적 확산을 촉진시켜 빠른 밀도화가 일어나게 되므로 소결 촉진 효과를 나타나게 되어 내부의 기공율이 감소하기 때문에 B_m이 증가한 것으로 생각된다[13]. x=0.005 이상에서 B_m 값이 감소하는 것은 Ni/Zn비의 상대적인 감소로 인하여 다량의 Zn^{2+} 이 A site에 치환 됨으로써 A site와 B site 사이의 exchange interaction이 감소하게 되어 B_m 값이 감소하는 것으로 생각된다. 보자력은 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 첨가한 경우 저온에서 소결을 가능하게 하여 입자의 성장이 촉진되어 입자의 크기가 커지고 이에 따라 spin의 이동을 방해하는 자벽과 기공 등이 감소하며[14-16] 이로 인해 보자력이 순수 조성(x=0)인 경우 4.5 Oe 정도였으나 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 첨가한 경우 2.05~1.05 Oe 까지 크게 감소하였다.

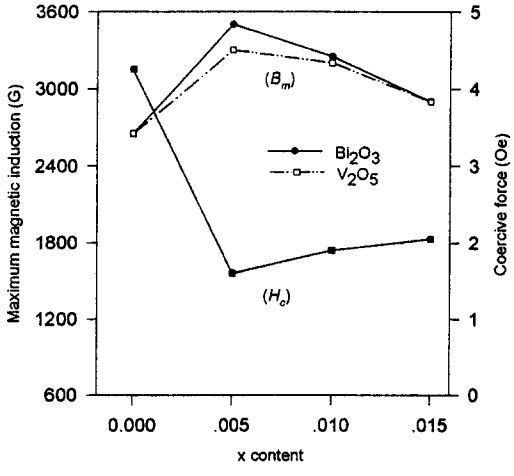

Fig. 3. Magnetic properties as a function of x content of the additive V_2O_5 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}V_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ and Bi_2O_3 in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}Bi_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

Fig. 4와 Fig. 5는 Bi_2O_3 와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 각 주파수 대역에서의 초투자율을 나타낸 그림으로 순수 조성(x=0)에서 소결한 시편의 경우 초투자율이 63~66 이었으나 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 첨가한 경우 초투자율을 증가시킬수 있었으며 첨가량이 증가할수록 초투자율도 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 Fe_2O_3 의 mol 함량이 50 % 보다 적은, 즉 전형적인 철결핍 미세구조는 입계에 공공들을 포함하고 있는데 Bi_2O_3 와 V_2O_5 의 첨가는 소결시에 액상을 형성하여 소결을 촉진시키고 입계에 편석하여 입계의 공공을 제거하는 데에 기인하여 초투자율이

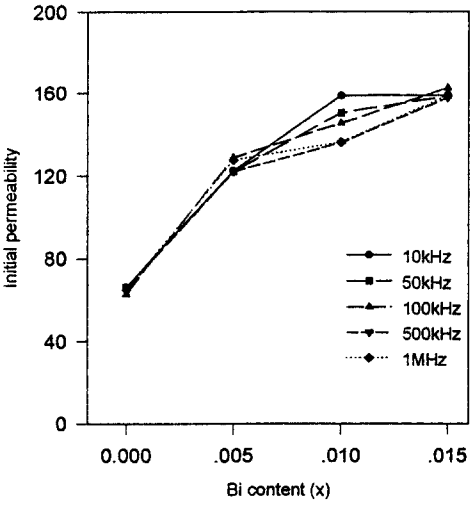

Fig. 4. Initial permeability as a function of Bi content in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}Bi_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

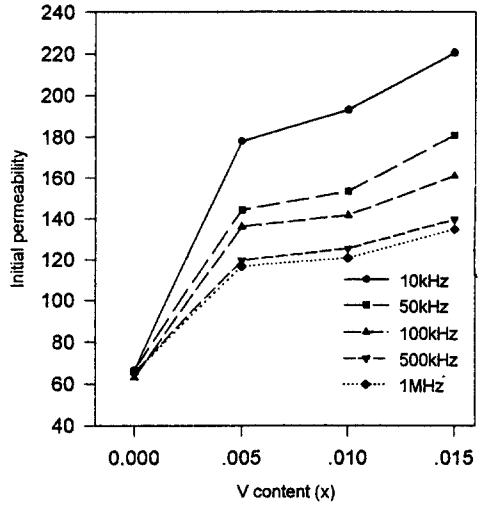

Fig. 5. Initial permeability as a function of V content in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}V_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

증가한 것으로 판단된다.

Fig. 6과 Fig. 7은 Bi_2O_3 와 V_2O_5 의 첨가량에 따른 10 kHz~1 MHz의 주파수 대역에서 상대 손실 계수를 나타낸 것이다. 상대 손실 계수($\frac{\tan\delta}{\mu_i}$)는 페라이트의 특성 가운데 손실을 판정할 수 있는 기준이 되며, 일반적으로 페라이트에서 입자 크기(grain size)가 커질수록 비

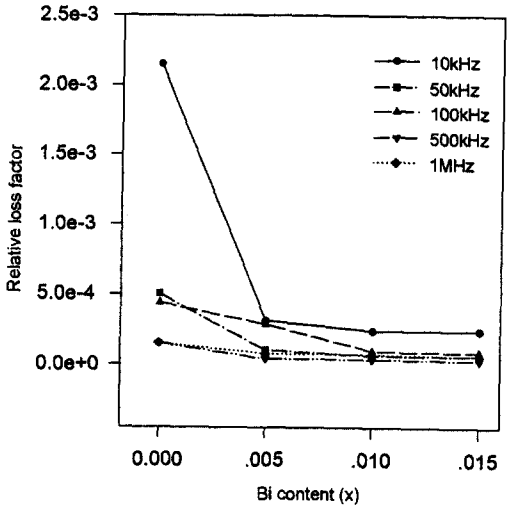

Fig. 6. Relative loss factor as a function of Bi content in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}Bi_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

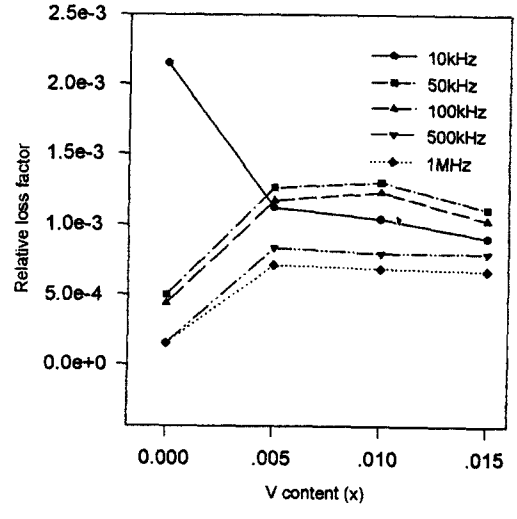

Fig. 7. Relative loss factor as a function of V content in composition $(Ni_{0.35-x}Cu_{0.2}V_xZn_{0.45}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$.

저항이 감소하기 때문에 Q 값이 감소한다[17]. 따라서 투자율과 Q 값은 반비례의 관계가 있으므로 실용 페라이트의 제조시에는 투자율과 Q 값의 특성이 개선될 수 있는 최적의 조성을 고려하여 제조한다. 순수 조성(x=0)인 경우 10 kHz~1 MHz의 주파수 대역에서 2.2×10^{-3}~1.5×10^{-4} 의 손실을 얻었다. Bi_2O_3 를 첨가한 경우 모든 주파수 대역에서 순수 조성의 시편보다 낮은 손실을 얻을 수 있었으며 1 MHz에서 6.3×10^{-5}~7.8×10^{-5} 의 손실값을 얻었다. 이는 Bi가 입계(grain boundary)에 편석하여 입계를 고저항화 시켜 Q 값을 높이기 때문으로 생각된다. V_2O_5 의 경우에는 순수 조성(x=0)에서의 시편보다 높은 손실을 얻었다. 이는 Bi_2O_3 의 첨가와 마찬가지로 초투자율은 증가하였으나 입자의 성장으로 비저항의 감소하고 따라서 Q 값이 감소하여 상대 손실 계수가 증가한 것으로 생각된다.

Ⅳ. 결 론

본 연구는 저온에서 소결한 시편에 대해 저손실, 고투자율과 최대 자속 밀도(B_m) 및 큐리 온도(T_c)가 높은 Ni-Zn-Cu계 ferrite를 얻기 위한 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 첨가제로 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 사용한 경우 저온에서 소결을 가능하게 하고 첨가물이 입계에 편석하여 공공을 제거하고 치밀화(緻密化)가 촉진되어 순수 조성에서보다 밀도가 상승하였고 큐리 온도는 240~270 ℃를 얻을 수 있었다.
2. 첨가제로 V_2O_5 와 Bi_2O_3 를 사용한 경우 저온에서 소결을 가능하게 하여 최대 자속 밀도 값을 2650 G에서 각각 3300 G, 3500 G로 높일 수 있었으며 보자력은 2.05~1.05 Oe까지 감소하였다.
3. 첨가제로 Bi_2O_3 와 V_2O_5 를 사용한 경우 모두 투자율이 증가하였다. 상대 손실 계수는 Bi_2O_3 를 첨가한 경우 입계의 비저항을 높여 1 MHz의 주파수 대역에서 상대 손실 계수를 측정한 결과 6.3×10^{-5}~7.84×10^{-5} 의 낮은 값을 얻었다. V_2O_5 의 경우에는 투자율은 증가하였으나 입자의 성장으로 인하여 비저항이 감소하여 Q 값이 감소하므로 상대 손실 계수가 증가 하였다.

위와 같은 결과로 저온에서 소결한 Ni-Zn-Cu ferrite 시편에 대해 높은 최대 자속 밀도 값과 큐리 온도를 얻을 수 있었으며 앞으로는 투자율과 상대 손실 계수 등의 자기적 특성을 더욱 더 향상시키는 연구가 지속적으로 이루어져야 한다고 생각한다.

참 고 문 헌

[1] W. R. Buessen, understanding ferrite, Cer.

Bull., **63(4)**, 582(1984).
[2] A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara, Ferrites proceedings ICF-6, 1206(1992).
[3] 고재귀, 송재만, *자성물리학의 기초와 응용*, 숭실대학교 출판부 (1997) pp. 194.
[4] Okutani, et al., Ferrite, Electronic material series, Japan(1988) pp. 67-69.
[5] J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin, J. H, Oh, Proceedings of The 3rd International Symposium on Phsyics of Magnetic Materials, 436 (1995).
[6] I. G. Sarda, W. H. Payne, Cer. Bull., **67(4)**, 737(1988).
[7] T. Nomura, A. Nakano, Ferrites proceedings ICF-6, 1197(1992).
[8] J. Hsu, et al., IEEE Trans. Mag., **MAG-30(6)**, 4875(1995).
[9] J. Hsu, et al., IEEE Trans. Mag., **MAG-31(6)**, 3994(1995).
[10] M. F. Yan, D. W. Johnson JR, J. Ame. Cer. Soc., **61(6-7)**, 342-349(1978).
[11] J. Smit, H. P. J. Wijn, ferrites, Philips Tech. Lab. (1959) pp. 155-160.
[12] R. Narayan et al., J. Mat. Sci. **18**, 1583(1985).
[13] J. Kulikowski et al., J. Mag. Mag. Mater., **26 (1-3)**, 256(1982).
[14] E. A. Schwave, D. A. Cambell, J. Appl. Phys. **34**, 1251(1963).
[15] H. Igarashi, K. Okazaki, J. Ame. Cer. Soc., **60**, 51(1977).
[16] T. Inui, N. Ogasawara, IEEE Trans. Mag., **MAG-13(6)**, 1729(1977).
[17] J. G. M. de Lau, Philips Res. Suppl., **6**, 6 (1975).

Studies of Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrite with Low Loss and High Permeability

Yong Bok Kim and Jae Gui Koh
Department of Physics, Soongsil University,
Seoul, 156-743, Korea

(Received 6 February 1998, in final form 10 April 1998)

We have studied on the magnetic properties of the specimen with additives Bi_2O_3 and V_2O_5 that sintered at 900 ℃ for 4 hours for synthesizing optimal Ni-Zn-Cu ferrite. Curie temperature rises from 240 ℃ to 270 ℃ as Ni contents increase. Magnetic maximum induction(B_m) increases from 2650 G to 3300 G, 3500 G in the specimens with V_2O_5 and Bi_2O_3 respectively. On the contrary coercive force(H_c) lowers to 2.05 Oe~1.05 Oe. Permeability all increase in the specimen with additives. In the specimen with additive Bi_2O_3, we have obtained the low relative loss factor of 6.3×10^{-5}~7.84×10^{-5} in the range of 1 MHz due to increase of resistivity in grain boundary. In the specimen with additive V_2O_5 in spite of increase of permeability relative loss factor increase due to decrease of Q-value.