

## 저온 소결용 연자성 물질의 합성 및 자기적 특성 연구

高 載 貴\*

崇實大學校 物理學科

### A Study on Synthesis and Magnetic Properties of Soft Magnetic Materials Sintered at Low Temperature

Jae Gui Koh\*

Department of Physics, Soong Sil University

#### 요 약

Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O와 같은 질산 금속염들을 150°C로 24시간 동안 열분해하여 최초 NiCuZn ferrite 분체를 얻었으며, 이 분체 시료를 500°C로 가소한 후 각각 분밀 분쇄를 행하고 700~1000°C까지 각각 1시간씩 소결을 행하여 이에 대한 자기적 특성을 조사하였다. 일반 세라믹스 공정 보다 질산금속염들의 200°C 이하의 저 융점인 것을 이용하여 이들 출발 시료를 150°C의 저온에서 액상의 화학결합이 가능하게 입자간의 거리를 분자적 거리로 좁힐 수 있었으며, 이로인해 소결반응 점을 최소한 200~300°C 이상 낮출 수 있었다. 또한 이들의 초투자율은 50~490, 포화자속밀도 및 보자력은 각각 2,400G와 0.3~1.2 Oe 정도로 보통의 ferrite소결체의 특성과 유사하게 나타났다.

**주제어** : M-H 곡선, 초투자율, 최대자기유도, 보자력, 합성 ferrite

#### Abstract

The initial NiCuZn synthetic ferrite were acquired from thermally decomposing the metal nitrates Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, and Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O at 150°C for 24 hours and was calcined at 500°C. Each of those was pulverized for 3 and 9 hours in a steel ball mill and was sintered between 700°C and 1,000°C for 1 hour, and then their microstructures and magnetic properties were examined. We could make the initial specimens chemically bonded in liquid at the temperature as low as 150°C, by using the melting points less than 200°C of the metal nitrates instead of the mechanical ball milling, then narrowed a distance between the particles into a molecular level, and thus lowered sintering temperature by at least 200°C to 300°C Their initial permeability was 50 to 490 and their saturation magnetic induction density and coercive force 2,400G and 0.3 Oe to 1.2 Oe each, which were similar to those of NiCuZn ferrite synthesized in the conventional process.

**Key words**: M-H loop, initial permeability, max.magnetic induction, coercivity, synthetic ferrite

#### 1. 서 론

연자성 재료로써 페라이트가 많이 사용되는 이유는 금속자성재료가 약  $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$  Ω · cm인 비저항 값을 가지는데 비해서 페라이트는 이 보다 훨씬 높은  $10^{-2}$ ~ $10^8$  Ω · cm 값을 가진다. 재료의 비저항은 와전류 손실과 반비례 관계가 있기 때문에 kHz이상의 주파수에서

는 금속자성재료를 사용할 수가 없다.<sup>1)</sup>

페라이트는 만드는 원료성분 조성 및 소결온도 변화에 따라서 아주 민감한 특성을 나타내고, 아울러 화학적 조성, 상의 변화, 기공의 양, 크기, 존재위치, 밀도, 결정립크기 등 물리적인 특성을 결정하는 요소에 영향을 미친다.

페라이트 부품은 재료, 통신, 전기 및 전자공학 등의 여러 분야에서 활용이 확립되어 매우 폭 넓고 다양한 조성과 특성 그리고 응용적인 측면을 이루고 있다. 그

\* 2003년 10월 10일 접수, 2003년 11월 28일 수리

\* E-mail: jgkoh@ssu.ac.kr

러나 최근 전자산업의 토대를 이루고 있는 전자부품산업은 표면 실장기술(Surface Mounting Technology, SMT)의 진보와 함께 소형화, 경량화, 고밀도화, 고성능화 및 다기능화가 지속적으로 이루어지고 있다. 아울러 현재 전자산업 분야에서는 유단자 부품(lead component)의 부착 시스템(insertion system)대신에 표면실장기술이 널리 채용되고 있다.<sup>2,5)</sup> 또한 각종 전자부품의 고성능화를 위해 소형화 및 박막화를 추구하고 있으므로, 기존의 벌크형태와 비교할 때 같은 기능을 가지면서도 특성의 향상을 위한 기술을 필요로 하게 되었다. 특히 표면실장기술이 발전하면서 페라이트 부품도 기존 벌크 형태를 적층칩 형태로 전환하고 있는 상태이며, 자성재료의 하나인 페라이트 역시 그 중요한 대상이 되고 있지만 칩 페라이트 부품을 제조하기 위해서는 페라이트 소재와 동시에 소결이 가능한 도전재료 및 적절한 인쇄기술의 개발이 중요하다. 일반적으로 적층형 칩 페라이트의 내부 도체로서 은(Ag)을 사용하는데 은의 녹는점이 960.5°C이므로 동시 소결이 가능한 950°C 이하의 저온 소결용 재료의 개발 및 소결 기술의 확립이 필요하다.<sup>5-7)</sup>

본 연구는 출발물질로 금속산화물을 사용하고 있으며 질산액에 용해 시키고 다시 구연산과의 반응 그리고 에틸렌글리콜을 첨가하는 등의 복잡한 공정을 거친 후 열분해를 시켜 합성하였다.

질산금속염  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 들을 출발 원료로 하여 페라이트 조성을 만드는 금속 산화물들의 중량 백분율을 적용하여 정량적으로 혼합하고 150°C 정도로 24시간 동안 전기 오븐 속에 유지하여 최초 페라이트 분말을 얻었다. 이 분말의 미세조직 및 결정 구조를 조사하였으며, 이 페라이트분말을 300~1,000°C의 100°C 간격으로 가소하여 얻은 분체에 대해서 SEM 및 XRD 그리고 VSM 및 B-H loop 측정하였다.

## 2. 실험방법

기본 금속산화물들이 가지는 중량백분율  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (65.6 wt%),  $\text{ZnO}$ (17.3 wt%),  $\text{NiO}$ (6.7 wt%),  $\text{CuO}$ (10.4 wt%)을 기준으로 하여 Fe, Zn, Ni, 그리고 Cu의 몰비에 맞도록 질산 금속염들  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 을 각각 정량적으로 칭량하여 1개의 용기 안에 모두 채우고 150°C의 전기오븐에 투입하여 24시간 동안 열분해 시켜서

조성이 균질한 페라이트 분말을 얻었다. 동시에 질산 금속혼합물을 승온속도 2.5°C/min로 하여 실온에서부터 1000°C까지 열분해를 행하여 얻은 분말을 300~1,000°C까지 100°C 간격으로 각각 1시간씩 가소를 시행하여 얻은 가소시료를 유자막으로 분쇄하고 분말의 형상을 SEM으로 관찰하였다. X-ray 회절시험기로 열분해 합성 분말과 각 온도에서 가소한 분말의 상을 분석하여, 생성된 스피넬량을 조사하였다.

특히 500°C에서 1시간 가소한 시료에 대해서는 600 g씩 정량으로 분리하여 3시간과 9시간씩 각각 습식 볼밀 분쇄를 행하였다. 볼밀 후 각 시료들을 150°C로 건조하여 분말을 얻었다. 분말을 과립하여 40 mesh에 통과 시켜서 얻은 과립분말을 토로이달 규형 21.2 mm (외경)×11.4 mm(내경)을 이용하여 성형 무게 9.0~9.2 g, 성형높이 11.3 mm~11.4 mm되도록 성형하였으며, 소성은 700°C, 800°C, 900°C 그리고 1,000°C로 각각 1시간씩 유지하여 로냉시켜서 소결체를 얻었다. 이들 토로이달 소결체들에 대해서는 주파수(1~1,000 MHz) 및 볼밀시간 그리고 소성온도에 따르는 초기 투자율을 조사하였으며, VSM 및 BH curve tracer를 이용하여 각 시편의 최대자속밀도, 잔류자속밀도 및 보자력을 측정하였다. 그리고 이들 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰하여 소결온도와의 관계를 검토하였다.

## 3. 결과 및 고찰

질산 금속염들을 열분해시켜서 얻은 페라이트 분말을 유자막으로 분쇄한 후 SEM으로 촬영한 미세조직 사진

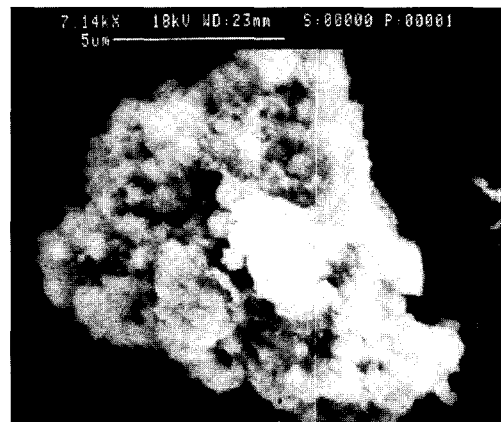


Fig. 1. SEM pictures caused by thermal decomposition of the metal nitrate.

을 Fig. 1에 표시하였다. Fig. 1 사진에서 분말 입자의 크기는 1 $\mu\text{m}$  이하로 미세하고 형상은 둥근 모양을 하고 있으며, 미세한 입자들이 뭉쳐져서 큰 덩어리를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이렇게 미세한 입자들이 형성될 수 있었던 것은 유자막으로 분쇄하기 이전에 이들은 액체 상태에서 분자간 거리 정도로 결합되어져 있었으며, 이들 미립자의 크기는 나노 입자 정도로 미세하게 되었을 것이라고 생각할 수 있었다.

질산 금속염들을 열분해하여 얻은 페라이트 분말의 화학적 조성의 균질화를 XRD를 조사하여 그 회절 패턴을 Fig. 2에 표시하였다. 금속 산화물을 원료로 하여 불밀로 혼합한 분말의 회절 패턴도<sup>8)</sup>를 비교하기 위하여 함께 제시하였다. 혼합분말의 회절패턴에서는 각 산화물의 회절 강도가 명확히 나타나고 있지만, 금속 질산염의 열분해를 통해서 합성한 분말의 회절 패턴에서는 이들 회절 강도가 감쇄하고, 헤마타이트( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )의 (104)와 (110)<sup>9,10)</sup> ZnO의 (101)<sup>11,12)</sup> NiO의 (200)면 등 주 피크만 약하게 나타나고, 새로운 상인 스피넬 상이 2 $\theta$ 가 37°, 45°, 47°, 76° 그리고 84° 근방에서 나타났다.<sup>12)</sup> 이와 같은 스피넬 상의 양은 스피넬(311)면의 강도와 헤마타이트(104) 면의 강도의 비를 스피넬화로 나타내는 내부 표준법<sup>13)</sup>에 의하여 계산하면 약 50%가 얻어졌다. 이렇게 스피넬 상이 상당히 많이 형성되었다는 것은 금속 질산염의 열분해에 의한 방법이 페라이트 조성을 균질하게 한다는 것을 입증해 주고 있으므로, 가소를 보다 낮은 온도에서 행할 수 있고, 소결 또한 큰 폭의 온도로 낮추어서 가능하다는 것을 보여 주는 것이다.

최소 열분해 시료 및 가소 분말들에 대한 VSM 측정결과를 Fig. 3에 표시하였다. 분말 시료들에 대한 포

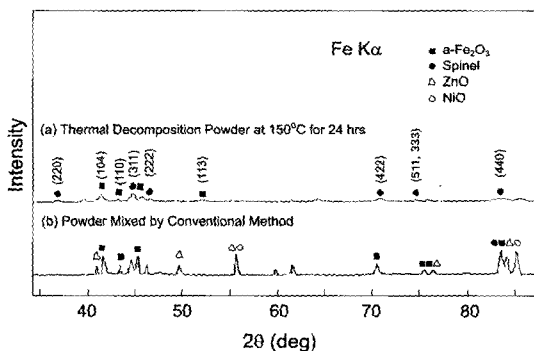


Fig. 2. XRD patterns (a) thermal decomposition powder of metal nitrates (b) powder mixed by conventional method.

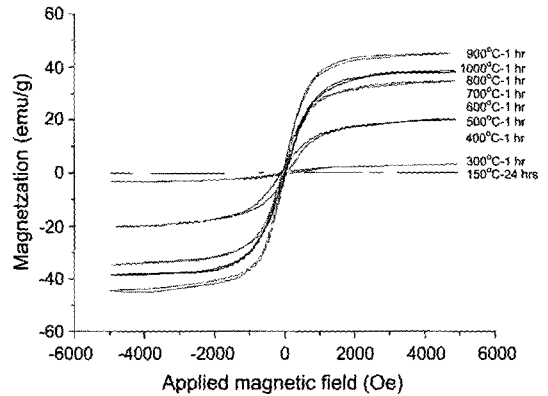


Fig. 3. M-H loop of ferrite specimens calcined with thermal decomposition powder.

화자화( $M_s$ )는 가소온도의 상승과 비례해서 증가하였으나 900°C 이상에서는 오히려 감소하였다. 900°C에서 45.98 emu/g을 얻었으며, 1,000°C에서는 36 emu/g로 측정되었다. 이는 900°C 이상에서의 가소는 이미 과소결현상이 나타나는 것이며, 이때 이상 입자의 성장과 동시에 내부 기공이 확대되어  $M_s$ 가 떨어진 것이라고 판단된다. 보자력은 900 Ms에서 19.13 Oe과 1,000°C에서 14.89 Oe 로 측정되었다. 1,000°C에서 보자력이 더 낮게 나타난 것은 입자의 성장이 더 크게 일어난 것에 기인하는 것으로 생각되어진다. 입경의 성장은 외부 자장의 민감도가 커지는 것을 고려했을 때, 1,000°C에서의 보자력이 더 작아짐을 이해 될 수 있었다.

Fig. 4은 500°C로 1시간 가소한 후 3시간과 9시간씩 불밀 분쇄를 행하고 이들을 800°C 및 1,000°C에서 1시간동안 소결한 시편들의 파단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 기공은 소결온도가 상승하면서 감소하였다. 페라이트 입자는 소결 온도가 높을수록 성장하여 조대화되었다. 800°C에서 소결한 시편은 기공이 대부분 입계에 존재하고 평균 입자 크기는 약 2 $\mu\text{m}$  정도이며, 비교적 균일한 입자 분포를 보이고 있다. 반면에 100°C에서 소결한 시편은 800°C에서 소결한 시편보다 기공의 수는 줄고 기공의 크기는 훨씬 커졌으며, 기공의 위치는 입계 내부와 입계에 고르게 분포되어 있다. 입자의 평균 크기는 5 $\mu\text{m}$ 으로 상당히 커졌으며, 비정상적인 입자성장도 많이 관찰되었다. 이러한 미세조직은 기계적으로 혼합한 분말을 사용한 경우보다 소결온도가 약 200~300°C 정도 낮은 조건에서 얻어졌다. 페라이트의 전자기적인 특성은 적절한 소결 온도에서는 최상이 되는 것이지만 소결온도가 높을수록 소결체의 치밀화도는

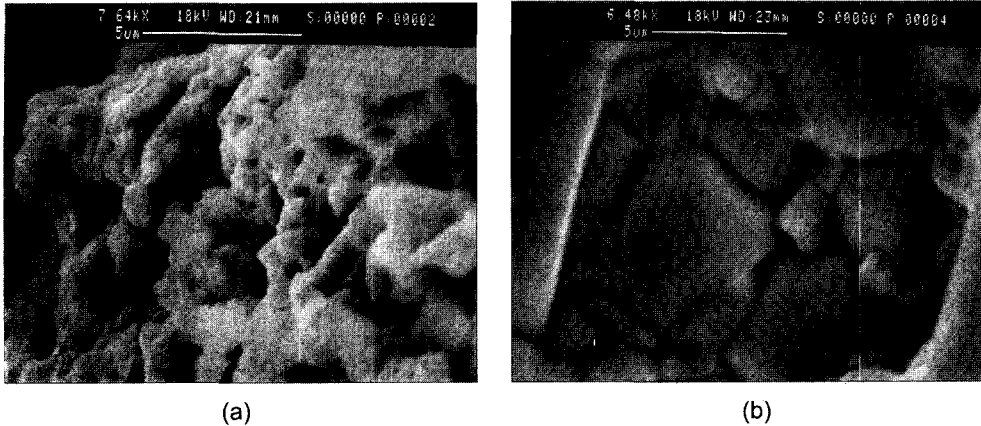


Fig. 4. SEM photographs of specimens sintered at (a) 800°C, (b) 1,000°C for 1 hour after being calcined at 500°C for 1 hour.

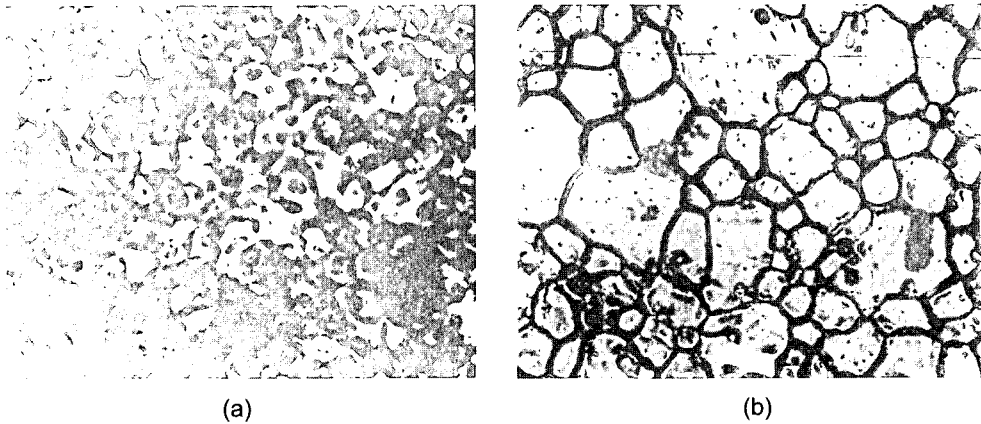


Fig. 5. Microstructure of NiCuZn ferrite of (a) 800°C, (b) 1,000°C.

커지고 입자 성장이 빠르게 일어난다.

소결온도 800°C 및 1,000°C에 대한 금속 현미경 사진을 Fig. 5에 나타내었고, 결정 입자의 크기는 linear intercept method에 의해서 계산하였고<sup>14)</sup> 100배율에서 inch당의 결정입자수를 구해서 이 값을 다음과 같은 식에 대입하여 ASTM 방법에 의해 결정 입자의 크기 수 N을 계산하였다.

$n_A$ : number of grains per inch<sup>2</sup> at×100 magnification  
 N: ASTM grain size number

계산 결과에 의하면 소결 온도가 800°C에서 1,000°C로 증가함에 따라 입자 크기는 3 μm에서 10 μm로 증가하였다.

저온 소결한 경우(800°C) 입자 내부에 pore가 존재하였고, 소결 온도가 높아짐에 따라 pore는 주로 결정

입계로 이동하였다고 생각된다. 소결 온도가 1,000°C에서는 불균일 입자 성장이 관찰되었다.

Fig. 6는 불밀 시간에 따르는 주파수 vs 초투자율 특성을 소결온도별로 표시하였다. 불밀에 의한 공명주파수의 이동은 거의 확인할 수 없지만 불밀효과에 의한 투자율의 변화 즉 소결에 의한 입자성장에는 영향을 주고 있음을 알 수가 있다. 700~1,000°C에서 소결된 시편들은 각 소결온도에서 주파수 1 MHz에서 측정하였을 때 초투자율은 50, 210~260, 300~410 그리고 300~350정도로 나타났다. 소결온도가 고온으로 갈수록 불밀 분쇄의 효과를 확인할 수가 있으며, 900°C에서 불밀을 3시간 및 9시간 시행한 시편들에서 최고의 초투자율 490 및 390을 나타내었다. 그리고 1,000°C에서 소결한 시편들은 오히려 초투자율이 감소하고 있는데 이는 입자의 크기는 크게 증가하고 있으나, 결정립이 성장하면

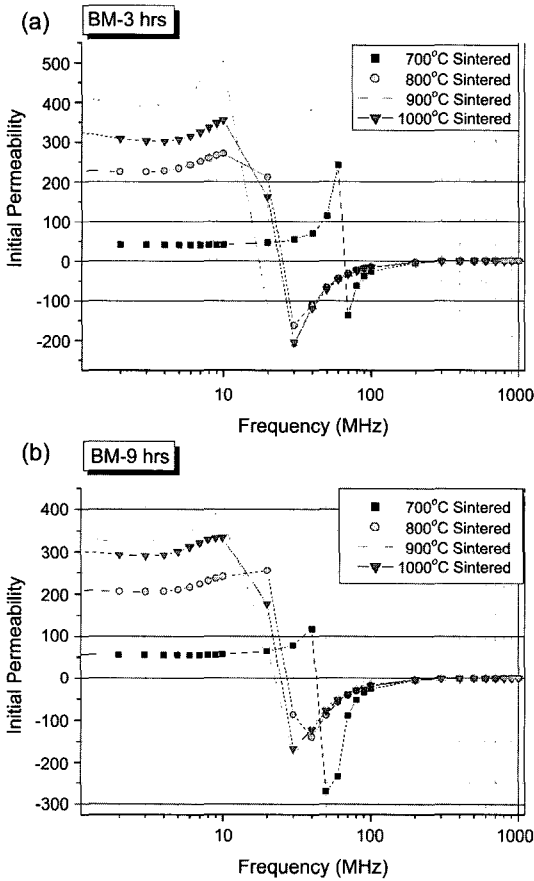


Fig. 6. Initial permeability vs. frequency for sintering temperatures of 700°C, 800°C, 900°C, and 1,000°C according to milling times of (a) 3 hours, (b) 9 hours.

서 결정립 내부의 작은 기공들은 줄어들지만 발달하는 기공은 더 크게 성장하여 자벽의 이동시 pinning 현상으로 초투자율은 오히려 감소하는 것이라고 생각된다.<sup>15)</sup>

Table 1은 소결온도에 대한 최대자속 밀도와 보자력을 나타내었다. 일반적으로 소결온도가 증가하면서 최대자속 밀도는 상승하고 보자력은 하강한다. 본 실험에서도 소결온도가 상승하면서 최대자속밀도가 증가하고 있다. 이는 자속밀도는 소결체의 치밀화와 밀접한 관계가 있는 것으로 결정입자 내부에서 반자계를 형성하는 기공을 감소 시켜서 자속밀도를 증가시키는 것<sup>16)</sup>으로 900°C에서 가장 치밀화 되었다고 볼 수 있으며 그 이상의 온도에서는 기공이 필요이상으로 확장되어 오히려 자속밀도들을 감소시키는 요인이 되었을 것이라고 생각한다.

Table 1에서 측정된 것 처럼 보자력은 소결온도와 비

Table 1. The Average Values of Maximum Induction and Coercive Force.

Item Sint.	Temp.(°C)	800	900	1000
Bm(G)	3 hrs	1200	2280	1800
	9hrs	1200	2400	1600
Hc(Oe)	3hrs	1.2	0.6	0.3
	9hrs	1.3	0.4	0.3

례하여 작아지고 있으며 불밀의 조건에 따라서 다소의 차이를 보이고 있다. 최대자속 밀도가 최고치로 나타난 것은 900°C에서 소결한 시편 중에서는 9시간 불밀 것이며 2,400G로 나타났으며. 보자력은 1,000°C에서 소결한 불밀 9시간에서 최소치를 보였다.

#### 4. 결 론

질산 금속염의 열분해를 통해 합성한 저온 소결용 NiCuZn계 페라이트 분말 및 이 분말을 시료로 하여 가소온도 300~1,000°C에서 각각 얻어진 분말들의 미세조직, XRD패턴 등을 분석하고, 소결을 각각 700°C, 800°C, 900°C, 1,000°C로하여 얻어진 소결 시편들에 대한 미세조직 그리고 자기적 특성을 분석한 결과를 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실제의 입경은 SEM 사진의 결과에서 보여주는 것처럼 1 μm 이하의 알갱이들이 뭉쳐져 있는 덩어리들을 보여주고 있는 것으로 보아서 0.5 μm 이하의 미립인 것으로 생각된다.

2. 최초 열분해 시료 및 300°C~1,000°C에서 얻어진 가소 후 얻어진 분말 시료들에 대해서 얻어진 SEM의 결과는 미립알갱들의 상태 변화가 너무 미세하여서 명확한 구분이 가진 않으나, 고온에서 가소한 시료에서는 고상반응이 이루어져서 일체형 덩어리로 변화하였다. 그리고 XRD 패턴은 최초 열분해 시료에서부터 단일 스피넬 상이 나타났으며, 700°C 이상에서는 스피넬 피크들이 최고의 강도를 보여 주었다. 900°C에서 가소한 분말에서 시료들 중 최고치인 45.98 emu/g의 포화자화를 얻었다.

3. 소결체에서 얻어진 SEM의 결과들은 소결 온도의 상승과 함께 입계가 성장하였다. 하지만 과다 입계의 성장이 오히려 초투자율 최대자속밀도 등을 낮추는 역할을 하였다.

4. 소결 온도가 800°C에서 1000°C로 증가함에 따라 입자 크기는 3 μm에서 10 μm로 증가 하였다.

5. 초투자율, 최대자속 밀도, 보자력 등의 결과들은 최적 소결온도가 800~900°C 정도에서 결정될 수 있음을 생각 할 수 있다.

6. 초투자율 및 최대자속 밀도의 특성은 소결온도의 상승과 함께 증가하였으나, 최고 소결온인 1,000°C에서는 오히려 감소하였는데, 이는 이상 입계의 출현 및 입계 내의 기공이 너무 크게 나타난 것이라고 생각된다.

### 감사의 글

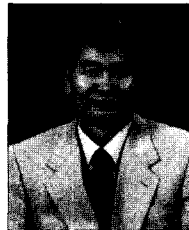
본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. Koh, J. G., and Song, J. M., 2001: Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul, p. 124.
2. Momoi, H. Nakano, A., and Nomura, T., 1992: Proc. of the 6th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan, p. 1202.
3. Masayuki, F., 1994: J. of Am. Ceram. Soc. **77**(11), p. 2873
4. Nakano, A., Aoki, T., Momoi, H., Suzuki, T., and Nomura, T., 2000: Proc. of the 8th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan, p. 1117.
5. Taguchi, N., Yamaguchi, T., Okino, Y., Kishi, H., 2000: Proc. of the 8th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan, p. 1122.
6. Nam, J. H., jung, H. H., Shin, J. Y., Oh, J. H., 1995: IEEE Trans. Magn., **31**(6), p. 3985
7. Lu, M., 2000: Proc. of the 8th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan, p. 1151
8. Jung, J. W., and Yi. W. J., 1995: J. of Kor. Powder Metallurgy Inst., **2**(1), p. 31
9. Kato, Kim, M. J., Seo, I. H., 1993: Analysis of X-ray diffraction, Bando Publishing Co., p. 211
10. Kim, J. G., Han, K. H., Lee, C. H., Jeong, J. Y., 2001: JKPS, **38**(6), p. 799
11. Whangbo, S. W., Jang, H. K., Kim, S. G., Cho, M. Ho., Jeong, K. H., and Whang, C. N., 2000: JKPS, **37**(4), p. 457.
12. So, S. J., and Park, C. B., 2001: JKPS, **38**(4), p. 417
13. Cullity, B.D., 1978: Elements of X-Ray Diffraction 2nd ed., Addison-Wisley Publishing Co., Inc., p. 360
14. ANST/ASTM, 1977: E-112-77
15. Koh, J.G., Song, J. M., 2001: Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul, p. 176.
16. Koh, J. G., Song, J.M., 2001: Basics and Applications of Magnetic Physics, Soongsil Univ. Press, Seoul, p. 186.

---

### 高 載 貴



- 고려대학교 물리학과 (학사, 석사)
  - 숭실대학교 물리학과 (박사)
  - 현재 숭실대학교 물리학과 교수
-