

B-Bi-Zn 첨가제에 따른 NCZF의 특성

The properties of NCZF doped with B-Bi-Zn

정승우*, 김성수*, 백승철**, 최우성*
*우송공업대학 전자정보계열
*원광대학교 전기전자공학부

Seung-Woo Jung*, Sung-Soo Kim*, Seung-Choel Baek**, U-Sung Choi*
* Dept. of Electronic Materials Engineering, Wonkwang Univ.
** Division of Electronic and Information, Woosong Technical College

Abstract

NCZF ferrites doped with B-Bi-Zn(35-25-40) glass ceramics were prepared to investigate the magnetic properties. The XRD peaks of all of samples were observed only spinel phase. As the additive increased at sintering temperature 750°C and 850°C for 3 hours, the density and shrinkage increased until 5.28g/cm³ and 20%, respectively. According to SEM images, the growth of grain progressed rapidly at sintering temperature 850°C for 3 hours. Increasing the additive, initial permeability and complex permeability decreased. The complex permeabilities as a function of frequency showed high values at a12, a16, b11 and b16 samples.

Key Word(주요단어) : NCZF, Ferrite, Permeability, property

1. 서 론

오늘날 가전 및 전자부품 산업이 발전함에 따라 각종 회로 및 부품을 이루는 수동부품(L,C,R) 역시 소형화 및 고성능화 그리고 고주파화 되고 있다. 수동부품중 인덕터는 표면실장기술(Technology)¹⁾을 이용한 칩인덕터는 부품간의 상호간섭이 적으며, 높은 인덕턴스를 가지며 설계패턴에 따른 면적의 변화에 따라 다양한 인덕터를 개발할 수 있으며 그에 따른 신뢰성을 가지고 있다.

인덕터의 내부전극으로는 일반적으로 Ag paste가 사용되는데 이는 다른 전극 재료에 비하여 값이 저렴하고 전기 비저항이 낮아 높은 Q를 갖는 특성 때문이다.^{2),3)}

인덕터의 재료로 주로 사용되고 있는 Ni-Zn ferrite는 비교적 높은 비저항을 가지고 있어 eddy current loss가 적다. 그러나 그 소결온도가 1300°C 정도로 높아 칩인덕터 제조시 주로 사용되는 내부전극인 Ag의 녹는점인 961°C보다 현저히 높아 전극

사용에 문제가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위한 방법으로 Cu를 첨가하여 소결온도를 950°C 정도로 낮추었다.^{4),5)} 그러나 소결온도가 Ag전극의 녹는점에서 10°C가량 낮아 확산을 통한 short 등의 문제가 생길 수 있다.

이에 본 연구에서는 NCZF중에서 그 특성이 우수한 것으로 평가된 Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495}와 Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} 조성에 B-Bi-Zn(35-20-45)계 글라스 세라믹을 각각 3~11wt% 첨가하여 소결온도를 살펴보고 첨가제에 따른 소결체의 밀도, 결정입자의 크기 등 물리적인 특성을 결정하는 요소에 대한 분석과 초기투자율과 복소투자율의 특성 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

본 연구에서 출발원료로는 NiO, CuO, ZnO, α -Fe₂O₃를 사용하여 기본조성을 제조하였으며, BaO, Bi₂O₃, ZnO를 이용하여 첨가제로 들어갈 B-Bi-Zn

계 글라스 세라믹을 각각 35mol%, 20mol%, 45mol%로 칭량하여 기본 공정에 의해 제조하였으며 모두 시약급으로 하였다. 실험의 공정은 Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}F_{e0.495}, Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}F_{e0.495} 칭량한 후 Zirconia Ball(직3mm, 5mm)을 사용하여 증류수와 같이 습식 볼밀링을 24시간 실시한 후 750℃에서 2시간 하소를 실시하였다. 하소 처리된 분말에 24시간 습식 볼밀링으로 제조한 B-Bi-Zn(35-20-45)을 각3wt%, 5wt%, 7wt%, 9wt%, 11wt% 첨가하여 다시 볼밀링을 24시간 실시한 후 건조하였다. 건조된 분말에 Binder로 5%의 PVA를 10wt%첨가한 후, 140mesh를 이용하여 미세분말을 얻었다. 제조된 분말은 수축률과 겉보기밀도의 측정을 위한 Pellet(직경 10mm)형태의 시편과, 초투자율과 투자율을 측정하기 위한 toroid 형태의 시편을 1ton/cm²의 압력으로 제조하였으며, 공기분위기에서 750℃~900℃까지 50℃ 변화를 주어 분당 3℃의 승온속도로 400℃에서 2시간 delay time을 준 후 소결온도까지 분당 3℃의 승온속도로 각 소결온도에서 3시간 소결을 실시하였다.

2.2 분석 및 측정

2-2-1 밀도측정

소결체의 밀도와 흡수율은 표준규격(ASTM B-311-58)에 의하여 측정하였으며, 이때 사용한 소결밀도 및 흡수율은 다음 (1),(2)식에 의하여 계산하였다.

$$\text{소결밀도} = \frac{W_d}{W_m - W_s} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

$$\text{흡수율} = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100(\%) \quad (2)$$

이때 W_m은 공기중에서의 무게(moisture weight), W_s는 물속에서의 현수무게(suspended weight), W_d는 건조무게(dry weight)를 측정한 값이다.

2-2-2 수축율측정

소성시 휘어짐의 방지를 위하여 수축율의 측정이 필요하다. 수축율은 소결전과 소결후의 길이 및 두께를 micrometer로 정확히 측정한 후 다음 (3)식에 의해서 계산하였다.

$$\text{수축율} = \frac{\text{소결전} - \text{소결후}}{\text{소결전}} \times 100(\%) \quad (3)$$

2-2-3 x선 회절분석

D-Max X선회절 분석기(RIKAKU, D-MAXⅢA)

를 이용하여 30Kv, 20mA의 조건에서 5°/min의 Scan speed로 20°에서 80°의 2θ 구간을 측정하였다.

2-2-4 미세구조

미세구조를 관찰하기 위하여 파단면을 gold coating 한 후 SEM(Oxford JSM 6400)으로 관찰하였다.

2-2-5 초 투자율 및 복소투자율

toroid 형태의 시편에 0.5mm의 에나멜선을 균일하게 10회 균일하게 감은 다음 HP4194A를 사용하여 100KHz~40MHz까지 측정하여 수식 4)~8)^{6)~7)}을 이용하여 각 시편에 대한 100KHz에서의 초투자율을 관찰하였으며 주파수에 따른 복소투자율의 변화를 살펴보았다.

$$\mu_i = L/L_0 \quad (4)$$

(L : 측정 inductance)

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2}(\mu H) \quad (5)$$

(N : turn 수, D : 평균직경, S : 시편의 단면적)

$$Z^* = j\omega L_0(\mu' - j\mu'') = R + jX \quad (6)$$

$$\mu' = X/\omega L_0 \quad (7)$$

$$\mu'' = R/\omega L_0 \quad (8)$$

3. 결과 및 고찰

3-1 소결체 특성 분석

3-1-1 온도에 따른 특성분석

본 실험에서 제조한 조성을 다음 표1과 같이 명명하였다.

	Ni _{0.125} Cu _{0.075} Zn _{0.305} F _{e0.495}					Ni _{0.1} Cu _{0.075} Zn _{0.33} F _{e0.495}				
	3	5	7	9	11	3	5	7	9	11
750℃	a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	b3	b4	b5
800℃	a6	a7	a8	a9	a10	b6	b7	b8	b9	b10
850℃	a11	12	a13	a14	a15	b11	b12	b13	b14	b15
900℃	a16	a17	a18	a19	a20	b16	b17	b18	b19	b20

Table.1. Nomenclature of experimental samples.

이 때 좌측의 온도는 소결온도를 나타내며 상단 의3~11은 B-Bi-Zn 첨가제의 wt%첨가량이다. 각 조성에서 소결온도에 따라 혼합물내에서 생성되는 결정상의 결과를 Fig. 1.에 보여주고 있는데 모든 조성과 각 소결 온도에서 스피넬 상만이 관찰되었다.

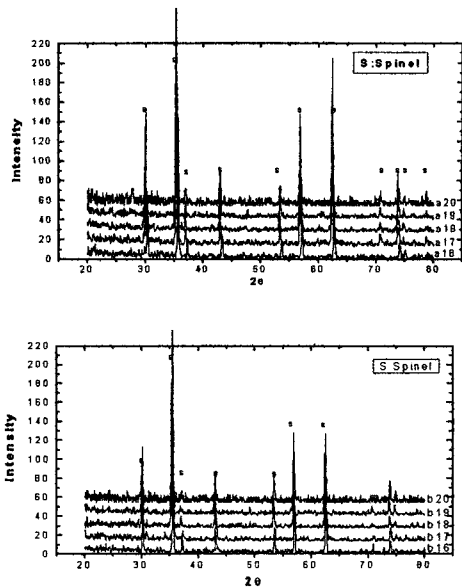


Fig. 1. XRD Patterns of NCZF with addition of B-Bi-Zn(35-20-45) systems sintered at 900°C/3h

이와 같은 결과로 볼 때, 소결온도와 조성에 따른 특성의 변화에 대한 결정구조의 스피넬화 영향은 없다고 판단할 수 있다.

3-1-2 밀도 및 수축률



Fig. 2. Density and Absorption of NCZF Ferrites doped with B-Bi-Zn
(a)~(b)Density, (c)~(d)Absorption

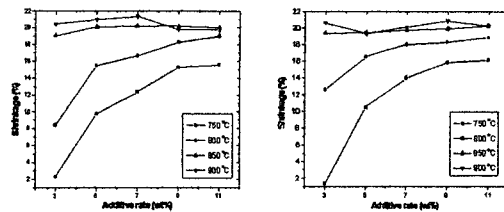


Fig. 3. Shrinkage rates of NCZF Ferrites doped with B-Bi-Zn .

Fig. 2~3은 시편의 온도와 조성에 따른 밀도 및 흡수율과 수축율을 보여주는 것으로 밀도가 a1~a10, b1~b10의 경우 5.2g/cm³까지 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있으며, 그 외의 시편은 약 5.4g/cm³로 소결온도와 첨가제 양에 따른 변화가 거의 나타나지 않았다. 흡수율의 경우 850°C 이상의 소결온도에서는 흡수율이 0에 가까우며, 그외의 온도에서는 첨가량이 증가함에 따라 흡수율은 감소한다. 이러한 경향은 수축률에서도 찾아볼 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 보았을 때 B-Bi-Zn을 첨가하여 소결온도가 기존의 NCZF보다 100°C 가량 낮아진 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 칩형의 인덕터를 제조할 때 사용되는 Ag paste의 용점보다 현저히 낮아 전극과 동시소결이 가능하다

3-1-3 미세구조

Fig 4는 시편의 파단면을 찍은 SEM 사진으로 7,500배의 배율로 찍었다. 사진 위쪽의 line의 길이는 2μm의 길이이다.

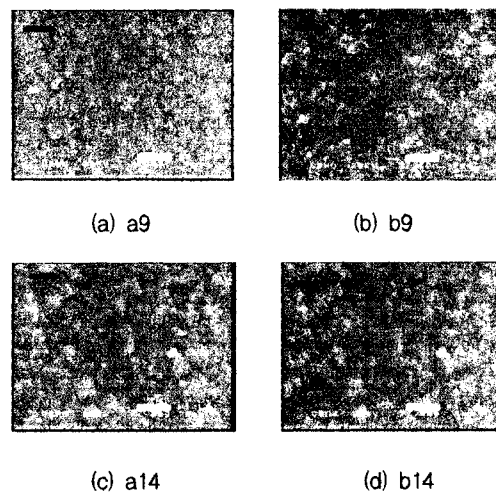


Fig. 4. SEM Images of NCZF with addition of B-Bi-Zn(35-20-45) systems

750℃, 800℃에서 3시간 소결한 경우 앞서 살펴본 바와 같이 결정구조는 스피넬상이었으나 grain의 성장이 거의 일어나지 않고, 미세기공이 많으며, 그 g 크기 역시 μm 로 작은 것을 볼 수 있었으나, 850℃ 이상에서 3시간 소결한 시편들의 경우에는 grain의 성장이 급속히 이루어지고 있는 것을 볼 수 있었다.

3-2 자기적 특성변화

3-2-1 초투자율

Fig. 5.은 온도에 따른 초투자율의 변화를 보여주는 것이다.

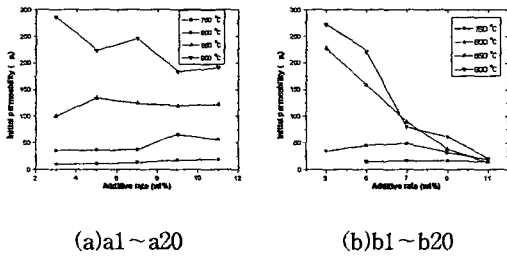


Fig. 5. The initial permeability of NCZF with addition of B-Bi-Zn(35-20-45) systems

초투자율은 소결온도가 900℃인 경우에 가장 높은 값을 보여 주었으며, 이때 조성은 a3와 b1의 조성이었다. a1~a20의 조성은 소결온도의 영향을 많이 받았으나 첨가량에 따른 변화는 작았고, b1~b20는 첨가량이 증가하면 초기투자율의 값은 감소하는 경향을 보이고 있다.

3-2-2 복소투자율

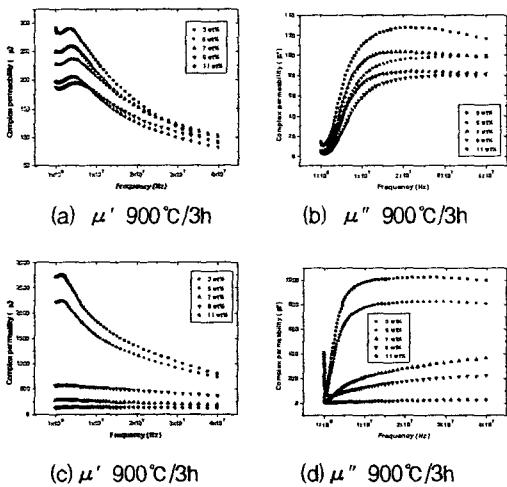


Fig. 6. Permeability spectrums as a function of frequency. (a)~(b):a1~a20, (c)~(d):b1~b20

2절에서 언급한 조성의 변화에 따른 복소투자율의 변화를 100KHz~40MHz 주파수범위에서 측정하였다. 소결온도가 900℃인 조성의 μ' , μ'' 을 Fig. 6.에 보였다.

복소투자율은 a12, a16의 조성과 b11, b16의 조성이 나타났으며 첨가량이 증가할수록 소결온도는 낮아졌으나 투자율의 값은 낮아지는 경향을 보여주었다.

4. 결 론

$\text{Ni}_{0.125}\text{Cu}_{0.075}\text{Zn}_{0.305}\text{Fe}_{0.495}$ 와 $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.075}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{0.495}$ 조성에 B-Bi-Zn(35-20-45)계 글라스 세라믹을 각각 3~11wt% 첨가하여 물리적인 특성을 결정하는 요소에 대한 분석과 초기투자율과 복소투자율의 특성 변화를 검토하였다

- (1) XRD를 분석한 결과 모든 조성과 온도에서 모두 스피넬상 만이 관찰되었다.
- (2) 초투자율은 소결온도가 900℃인 경우에 가장 높은 값을 보였고, 전반적으로 첨가량이 증가할수록 초기투자율의 값은 감소하였다.
- (3) 100KHz~40MHz 대역에서 측정한 복소투자율은 a12, a16의 조성과 b11, b16의 조성이 나타났으며 첨가량이 증가할수록 소결온도가 낮아지고 투자율의 값도 낮아지는 경향을 보여주었다.

5. 참고문헌

- 1) S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrites and their Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.* 71(1) c-26-c-28, (1988).
- 2) 近角聰信, 太田忠造, 安達建正, 津屋 昇, 石川義和, "磁性體 핸드ブック, 朝會, pp. 767-878 (1987).
- 3) J. G. M. de lau and A. L. Stuijts. Philips res. Rept., 21, 104(1966)
- 4) Joong-Hee Nam and Jae-Hee Oh, *J. Magnetics*, 1(1), 37 (1996)
- 5) 김경용, 이종규, 김왕섭, 강선모, "소형화 적층 칩 인덕터(Chip Filter)개발에 관한 연구"보고서, 99(1191)
- 6) 이종협, "Co-Zn복합 Y-형 육방정 페라이트의 자기적 특성", 석사학위논문, 포항공대, (1993)
- 7) J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin and J. H. Oh, proceeding of The 3rd International Symposium on Physics of Magnetic Materials. 436(1995).