

Ho₂O₃가 첨가된 Mn-Zn Ferrite의 전자기적인 특성연구 A study on the electromagnetic properties of Mn-Zn Ferrite doped with Ho₂O₃

김성수¹, 김태원¹, 정승우², 백승철², 최우성²

¹원광대학교 전기전자공학부
²우송공업대학 전자정보계열

Sung-Soo Kim¹, Tae-Won Kim¹, Seung-Woo Jung¹, Seung-Choel Baek², U-Sung Choi²

¹ Dept. of Electronic Materials Engineering, Wonkwang Univ.
² Division of Electronic and Information, Woosong Technical College

Abstract

In this study, we investigated the electromagnetic properties of Mn_yZn_{1-x-y}Fe_xO₄ (X=0.67~0.69, Y=0.13~0.19) doped with and without Ho₂O₃(each of 0.05~0.2wt%, step 0.05wt%). The greatest initial permeability of composition is Mn_{0.17}Zn_{0.16}Fe_{0.67}O₄. As X and Y components increased, generally resistivity increased. On the other hand, initial permeability, gravity, contractibility and other properties suffered slightly change by the various X and Y components. The initial permeability of Mn_{0.17}Zn_{0.16}Fe_{0.67}O₄ doped with Ho₂O₃ showed the about 2.5 times higher than that of Mn_{0.17}Zn_{0.16}Fe_{0.67}O₄ doped without Ho₂O₃.

Key Word(주요단어) : Mn-Zn Ferrite, Permeability, Electromagnetic Properties

1. 서 론

소결형 Ferrite 중 가장 대표적인 Mn-Zn ferrite는 정보통신산업이 증가하고 있는 추세에서 절연(isolation), 정합(Impedance Matching)과 결합(Coupling)에서 가장 이상적인 접속소자로 사용할 수 있다. 현재의 기술적인 수준은 내경 2.5φ 외경 5.6φ Mn-Zn Ferrite Toroidal Core를 기준으로 할 때 측정 주파수 100kHz에서 국외에서는 18,000정도, 국내에서는 10,000정도의 초투자율을 가지는 것이 보고되어지고 있다.^{[5][6][7]} 따라서, 본 연구에서는 소결형 페리자성체 중 100kHz 대역근처에서 고초투자율을 발휘하는 재료인 Mn-Zn계열의 Ferrite를 중심으로 전자기적인 특성 연구를 실시하였다. 출발 조성은 Mn_yZn_{1-x-y}Fe_xO₄ (X=0.67~0.69, Y=0.13~0.19) 조성을 형성하였으며, 각각의 조성에 따른 특성 변화를 알아보았다.^[1] 또한 상기의 조성에서 최고의 초투자율을 갖는 조성을 기본 조성으로 하여 첨가제로 희토류 산화물인 Ho₂O₃를 가하여 초투자율의

변화, 저항률 특성의 변화와 주파수에 따른 투자율 변화를 확인하고 첨가되지 않은 기본 조성과의 비교를 실시하였다. 이는 기본 조성을 보다 희토류 산화물이 상당히 큰 원자반경과 희토류 원소가 강자성을 가짐으로써 특성의 향상이 기대되기 때문이다.^{[2][3][4]}

2. 실험 방법

2.1 시편제조

본 연구에서 출발원료로는 각각 순도 99.9% Mn₂O₃, 99.99%ZnO, 99.9% α-Fe₂O₃를 사용하였다. 조성은 Mn_yZn_{1-x-y}Fe_xO₄ (X=0.67~0.69, Y=0.13~0.19) X는 0.01 Y= 0.02만큼 변화를 주어 칭량하였다. Mixing을 위해 종류수를 넣어 농도가 50%가 되도록 조절하고 습식 Ball Milling/24h 실시한 후 50°C에서 건조를 실시하였다. 이후 900°C에서 3시간 하소를 실시하였으며, 하소 처리된 분말에 5wt%의 PVA수용액을 7.5wt%첨가한 후, 100μm정도의 미세

분말을 선별하였다. 제조된 분말은 $1\text{ton}/\text{cm}^3$ 의 압력으로 수축률과 겉보기밀도의 측정을 위한 Disk(직경 10mm)형태의 시편과, 자기적인 특성을 측정하기 위하여 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 Toroid 형태(외경 20mm, 내경 12mm)의 시편을 제조하였으며, 공기 분위기에서 $3^\circ/\text{min}$ 로 온도를 상승시켜 PVA의 burn-out과 $1300^\circ\text{C}/3\text{h}$ 소결을 하여 시편을 제조하였다. 첨가제를 넣기 위해 출발원료에서 하소까지는 같은 공정을 실시하고, H_2O_2 를 0.05wt%~0.20wt% 까지 0.05wt% 단위로 첨가하고 Ball milling/24h 후 50°C 건조를 실시하여 PVA를 첨가하며, 이후 단계에서부터는 상기와 같은 소결과정으로 제조하였다.

2.2 측정

소결체의 부피비중(B.S.G)은 공기중의 고체 시편 질량(W_1), 포수시편의 수중질량(W_2), 공기중 질량(W_3)을 측정하여 결정하였다. 소성후의 Ferrite가 시제품의 일정 규격에 적용과 소성시 변형률을 알기 위해 소결전과 소결후의 부피 변화로 결정되었다. XRD를 통한 상의 분석을 위해 $\text{CuK}\alpha_1$ 을 Target으로 하는 X선회절 분석기(RIKAKU, D-MAXIII A@ 30kV, 20mA)를 이용하여 시편 벌크를 $3^\circ/\text{min}$ 의 측정속도로 $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 구간을 측정하였다. 또, 저항률을 알아보기 위해 Disk형의 시편을 택하여 양단에 Ag전극처리를 하였고, 측정장비로는 KEITHLEY 196 System DMM을 사용하였다. 초투자율 및 복소투자율 등을 알아보기 위해 Toroid 형태의 시편에 0.5mm의 케나멜선을 감은 다음 HP4194A를 사용하여 임피던스를 측정하였다. 측정한 주파수는 100Hz~40MHz까지이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Mn-Zn Ferrite 특성 분석

3.1.1 XRD분석

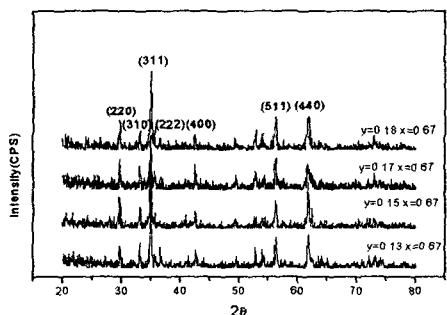


Fig. 1. XRD spectra of $\text{Mn}_y\text{Zn}_{1-x-y}\text{Fe}_x\text{O}_4$ Ferrite ($X=67\text{mol}\%$, $Y=13\text{mol}\% \sim 19\text{mol}\%$)

Fig. 1은 $X=67\text{wt}\%$ 에서 Y 조성 따른 결정상의

XRD분석 결과로서 모든 조성과 각 스피넬상을 보여주고 있다.

3.1.2 밀도 및 수축률

Fig.2은 각각 X성분과 Y성분에 따른 시편을 4개 이상을 측정하여 평균 부피비중의 변화와 수축률을 나타낸 것이다

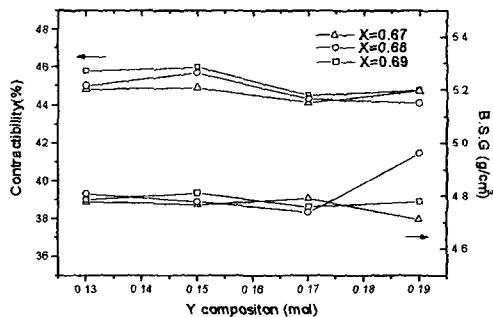


Fig. 2. Bulk Specific Gravity and contractibility of ferrites as various composition.

Fig.2에서 본 Ferrite의 평균 밀도는 $4.75\sim 4.9\text{g}/\text{cm}^3$ 정도로 조성변화에 무관하게 나타났으며, 수축률의 경우 Y 성분중 특히 15mol%까지 수축률이 증가하였고 다시 이후 감소하는 경향을 보였으며 이 경향은 X 의 모든 조성에서 동일하다.

3.1.3 저항률

Fig. 3은 X 와 Y 조성에 따른 저항률($\Omega\text{-cm}$)을 측정한 결과로 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 $X=67\text{mol}\%$ 에서 다른 조성($X=68\text{mol}\%$, $X=69\text{mol}\%$)보다 높은 저항률을 보였으며, $X=69\text{mol}\%$ 에서는 Y 의 증가량에 따라 급격한 저항률의 증가를 보였다.

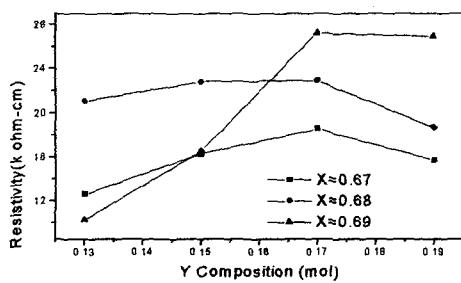


Fig. 3. Variation of resistivity according to X and Y composition

3.1.4 초투자율

Fig. 4는 조성에 따른 초투자율의 변화를 보여주는 것으로 초투자율(μ_i)은 실제 예상치 보다는 낮게 나타났으나, 조성으로 잡은 시편 중 $X=0.67$

mol과 Y=0.17mol의 조성이 100kHz 주파수에서 가장 높은 초투자율을 보였다

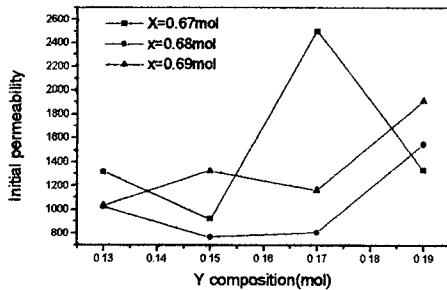


Fig. 4. Variation of initial permeability according to X and Y composition

3.2 Ho_2O_3 가 첨가된 $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ 특성분석

3.2.1 밀도 및 수축률

Fig. 5는 높은 초투자율을 보인 $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ 의 Ho_2O_3 첨가량에 따른 밀도와 수축률을 보인 것이다. 밀도는 Ho_2O_3 가 첨가됨으로서 밀도는 평균 0.1g/cm³정도 증가하였으며, 첨가물이 0.15wt%정도에서 최고 4.898g/cm³을 보였으며, Ho_2O_3 가 첨가됨에 따라 수축률도 기존($=\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$)의 수축률44%에서 4%정도 증가된 약 48%(= $=\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4 + \text{Ho}_2\text{O}_3$ 0.05wt%)의 수축률을 보였으며, 첨가된 양에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다.

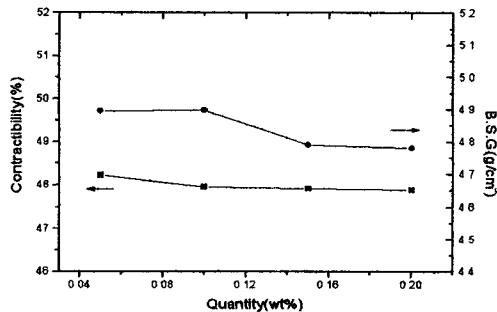


Fig. 5. Bulk Specific Gravity and contractibility of $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ doped with each quantity of Ho_2O_3

3.2.2 저항률

Fig. 6은 $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ 에 Ho_2O_3 첨가량에 따른 밀도와 수축률을 $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ 의 저항률과 함께 비교한 것이다. Fig 6.에서 첨가물이 포함된 시편은 저항률은 첨가제가 되지 않은 시편 보다 8.6크게 증가된 저항률을 나타내었다. 이 같이 높은 저항률은 ferrite가 가지는 손실중 주파수에 의한 Eddy current loss를 상당히 줄일 수 있을 것으로 예상된다. 이는 고저항성이 내부의 와전류를 상당히

방해하는 것에 기인한다.

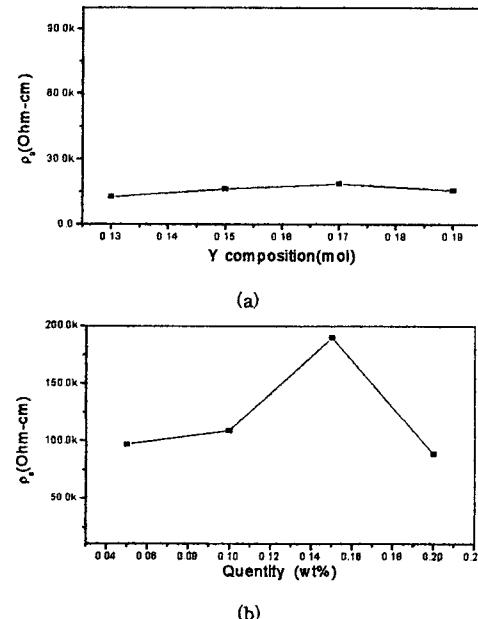


Fig. 6. The Resistivity of (a) $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ without Ho_2O_3 (b) with each quantity of Ho_2O_3

3.2.3 초투자율

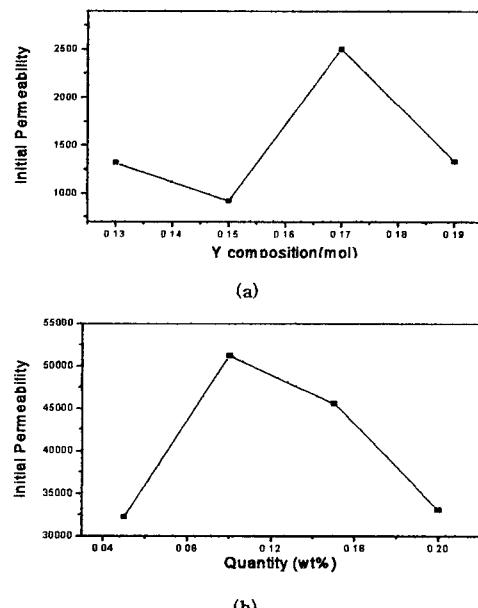


Fig. 7. The initial permeability (a) $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ without Ho_2O_3 (b) with each quantity of Ho_2O_3

Fig. 7은 Ho_2O_3 의 첨가량에 따른 $\text{Mn}_{0.17}\text{Zn}_{0.16}\text{Fe}_{0.67}\text{O}_4$ 의 초투자율을 비교한 것이다. 초투자율은

전체적으로 첨가물에 의해 상당히 크게 증가하고 있으며, 첨가물 0.10wt%에서 기존에 보다 크게 증가한 초투자율을 나타내고 있고, 0.10wt % 이상에서는 점차 초투자율의 감소경향을 보였다.

3.2.4 복소투자율

Fig. 8은 조성과 주파수에 따른 복소투자율(μ' , ' μ'')을 나타낸 것으로 ' μ' '은 주파수의 증가에 따라 감소의 경향을 보이고 있으며, ' μ'' '은 100KHz에서 각각의 조성에 대하여 최소를 보이고 있다.

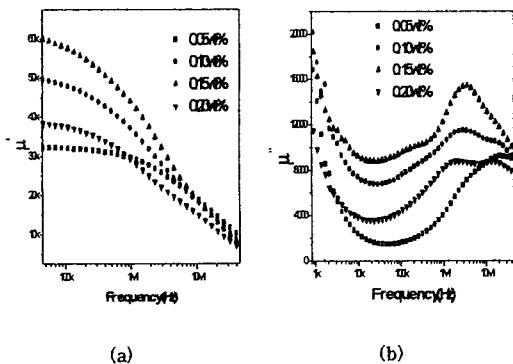


Fig. 8. Real(a) and image(b) permeability(μ' , ' μ'') of $Mn_{0.17}Zn_{0.13}Fe_{0.67}O_4$ doped with each quantity (0.05~ 0.20 wt%) of Ho_2O_3 as a function of frequency(100Hz~ 40MHz)

3.2.5 손실계수(loss factor)

Fig.9는 첨가물이 들어간 시편의 주파수에 대한 손실을 나타낸 것이다. 그림9에서 100Hz에서 100kHz 까지는 0.01~0.02정도의 손실($\tan \delta$)을 보이나 100kHz이상에서 급격한 손실의 증가를 보이고 다시 10MHz이상에서 급격한 손실의 하락을 보였다

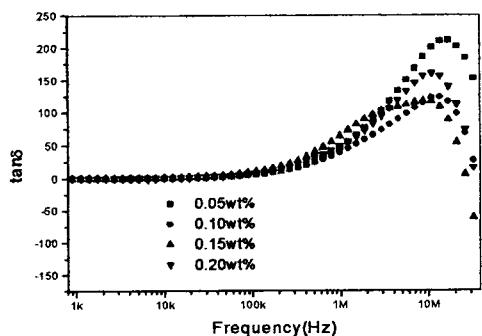


Fig.9 Loss factor($=\tan \delta$) of $Mn_{0.17}Zn_{0.13}Fe_{0.67}O_4$ doped with each quantity (0.05~ 0.20 wt%) of Ho_2O_3 as a function of frequency(100Hz~ 40MHz)

4. 결론 및 고찰

Mn-Zn Ferrite

1) 평균밀도는 $4.7g/cm^3$, 수축률은 조성에서 44%정도 를 보이며, XRD패턴에서 전부 Spinel상을 보여준 $Mn_yZn_{1-x-y}Fe_xO_4$ ($X=0.67\sim 0.69$, $Y=0.13\sim 0.19$)중 초투자율이 $X=0.67$ $Y=0.17$ 인 조성에서 가장 높은 값을 보였다.

2) 저항률은 X와 Y 성분의 증가에 따라서 대체적으로 증가의 경향을 보였다.

Ho_2O_3 가 첨가된 $Mn_{0.17}Zn_{0.16}Fe_{0.67}O_4$

1) 0.10wt%정도 Ho_2O_3 가 첨가된 시편에서 초투자율의 급격한 증가를 보였다.

2) 저항률은 첨가량 0.15wt%까지는 급격한 증가를 보이다가 이후 감소의 경향을 보였다.

3) 100KHz 까지 0.02정도의 손실을 보였으나, 이후의 주파수에 대해서는 심한 손실증가의 경향을 발휘하였다.

회토류 산화물인 Ho_2O_3 가 첨가제로 Mn-Zn Ferrite에 가해짐으로써 또 본 연구에서 밝혀진 것과 같이 전자기적특성을 크게 향상하는 것으로 밝혀졌으며, 향후 추가적인 회토류 첨가물(Re_2O_3 , $R=Dy$, Eu , Sm 등)에 의한 특성변화 연구가 필요하리라 사료된다.

5. 참고문헌

- [1] “고주파 트랜스포머용 Ferrite core 개발”, 산업자원부, 1차년도 보고서, 1998.7
- [2] 고재귀, 임상희, “Pr-Fe-B계 회토류 자석의 물리적 특성 양상에 관한 연구”, Journal of The Korean Magnetics Society, vol6, No5, 1996.8
- [3] 남중희, 정현학, 신재영, 오재희 “NiCuZn ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향”Journal of The Korean Magnetics Society, vol5, No3, 1995.6
- [4] 신재영, 박지호, 박진채, 한종수, “제조공정에 따른 NiCuZn Ferrite 의 투자율과 Qmax 주파수 변화”Journal of The Korean Magnetics Society, vol7, No1, 1997.2
- [5] Hidaki. Inaba. et al, “Mechanism of Core Loss and the Grain-Boundary Structure of Niobium-Doped Manganese-Zinc Ferrite” Journal of solid state materials. Vol121 No217 1996
- [6] M. Marsko. S.Krupieka, “Calculation of the eddy current loss in a ferrite core”, Journal of magnetism and magnetic materials Vol157 No158 .1996
- [7] 山田盛一 et al "高周波電源用 Mn-Zn Ferrite の開発"新技術 新製品, p616-618