

# 나노분말 합성에 의한 (NiCuZn)-Ferrites의

## 전자기적 특성 향상

허은광, 강영조\*, 김정식

서울시립대학교 신소재공학과, \*태웅실업(주)

### (Enhancement of Electromagnetic Properties of (NiCuZn)-Ferrites by Using Ultra-fine Powders Synthesis)

Eun-Kwang Hur, Young-Jo Kang\* and Jung-Sik Kim

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul

\*Tae Wung Industrial Corp.

#### Abstract

본 연구에서는 공침법에 의한 초미세분말을 이용하여 제조된 (NiCuZn)-ferrite와 건식법을 이용하여 제조된 (NiCuZn)-ferrite의 저온소결 특성 및 전자기적 특성을 상호 비교분석하였다.

조성은  $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1+w}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{1-w}$ 에서 x의 값을 0.2, w의 값을 0.03으로 고정하였고, 소결은 공침법으로 합성된 분말의 경우 초기열처리과정을 거쳐 최종적으로 900°C에서, 건식법의 경우 1150°C의 온도에서 진행하였다. 그 결과, 공침법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite는 건식법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite보다 200°C 이상 낮은 소결온도에서 높은 소결밀도 값을 가졌으며, 품질계수 등 칩 인덕터에서 중요한 요소인 전자기적 특성이 우수하게 나타났다. 또한, 공침법으로 합성된 페라이트는 분말의 초기열처리온도에 따라 최종소결 특성이 크게 변하였다. 그 밖에 공침법과 건식법으로 합성한 (NiCuZn)-ferrite의 결정성, 미세구조 등을 XRD, SEM, TEM을 이용하여 비교 고찰하였다.

#### 1. Introduction

다결정 페라이트는 높은 전기 비저항, 높은 투자율을 갖는 특성으로 인해 고주파용 전자기 재료로서 폭넓게 사용되어져 왔다. 이러한 페라이트를 멀티레이어 칩인덕터의 형태로 사용하기 위해서는 내부전극이 사용되는데 내부전극으로 사용되는 전도체로는 Ag전극이 사용되며 이것은 900°C의 온도에서 페라이트와 함께 소결된다. Ag의 Melting Point는 961°C이기 때문에 페라이트는 950°C 이하의 온도에서 소결이 이루어져야만 한다.[1] 그러나 950°C 이상의 온도에서 소결이 진행되는 경우 페라이트 내부로 Ag의 확산에 의한 내부 전도체의 저항 증가와 페라이트내의 Cu 분리 때문에 자성적 성질의 감소가 일어난다.[3-4] 페라이트 조성에 Cu의 첨가는 열처리온도를 낮추는 중요한 역할을 한다고 알려져 있다.[1] 일정한 입자 크기의 NiCuZn Ferrite는 1100°C 이상의 온도에서 소결된다. 이 때문에 소결온도를 낮추기 위하여 많은 연구와 시도가 이루어지고 있다. 아래의 항들은 소결 온도를 낮추기 위한 방법들이다.

(a) 페라이트 입자의 크기를 감소시킨다.[2]

(b) 페라이트 격자안으로 불순물을 첨가시킨다.[3]

(c) 소결첨가제를 첨가하여 소결 Mechanism(Liquid phase Sintering)을 교환시킨다.[4]

본 연구에서는 습식합성법의 한 방법인 공침법(Coprecipitation Method)을 이용하여 나노크기의 NiCuZn-ferrite 초미세 분말을 합성하고, 합성된 분말을 사용하여 소결된 NiCuZn-ferrite 시편의 저온소결 특성 및 전자기적 특성에 관하여 연구를 수행하였다.

## 2. Experimental

출발원료로  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 공침법으로  $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1.03} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$  [ $X=2.0$ ]의 조성인 (NiCuZn)-ferrite 분말을 합성하였다. 증류수 200ml에 출발원료를 적정 몰비의 양으로 칭량하여 60°C에서 용해시키고, 침전제로서 NaOH를 증류수 200ml에 용해시켜 60°C로 유지하여 준비하였다. 용해된 금속염과 NaOH 용액의 당량비는 1.1:1 의 비율로 혼합하고  $\text{N}_2$  분위기에서 60°C로 유지시키면서 교반과 동시에 공침반응시켰다. 반응이 끝난 후, Aspirator를 이용하여 분말의 세척 및 분리를 하고 진공건조기에서 60°C/ 24시간 동안 분말을 진공건조 시켰다. 또한 분말의 내부에 잔류될 수 있는 OH 기를 제거하기 위해 300°C  $\text{N}_2$  분위기에서 1시간 동안 초기열처리 하였다. 건식에 의한 방법은 시약급원료인 NiO, ZnO, CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 분말을  $(\text{Ni}_{0.4-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.6})_{1.03} \cdot (\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$  [ $X=2.0$ ]의 조성으로 혼합한 후, 750°C에서 2시간동안 하소하여 spinel 상의 분말을 제조하였다.

(NiCuZn)-ferrite 소결시편은 각 분말에 Binder(Polyvinyl akcohol)를 약 4wt% 첨가하여 내경 3mm, 외경 7mm의 Mold에  $1000\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 toroid형의 형태로 대기 중에서 각각 900°C (공침법)와 1150°C(건식법)의 온도로 5시간 소결하여 제조하였다.

## 3. Results and discussion

Fig. 1(a)은 공침법으로 제조된 분말에 대하여 초기열처리 온도에 따른 (NiCuZn)-ferrite의 XRD 패턴이며, 초기 열처리 온도가 증가함에 따라 Spinel 상의 peak가 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 1(b)는 건식법에 의해 합성된 (NiCuZn)-ferrite의 XRD 패턴을 나타내고 있다.

Fig. 2는 공침법으로 900°C/5hr의 온도에서 소결시킨 (NiCuZn)-ferrite와 건식법으로 1150°C/5hr의 온도에서 소결시킨 (NiCuZn)-ferrite의 미세구조를 SEM으로 관찰한 사진이다. 300°C에서 초기 열처리 된 경우(a), 결정립 성장이 충분히 일어나지 않아 완전한 치밀화가 일어나지 않으며, 450°C에서 초기열처리 된 시편(b)의 경우, 결정립 성장이 균일하게 이루어져 기공이 적게 분포함을 보여주고 있다. 또한, 750°C에서 초기 열처리 된 시편(c)는 입자분포가 불균일하고 일부 조대한 입자 성장이 관찰되고 있다. 한편, 건식법(d)의 방법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites는 평균입자크기가 5  $\mu\text{m}$  이상으로서 공침법으로 제조한 ferrites 보다 평균입자 크기가 매우 크게 나타났다.

초투자율( $\mu_i$ )은 시편의 Inductance(L)값을 측정하고 아래와 같이 식(1)을 이용하여 계산하였다.

$$\mu_i = \frac{L}{L_0} \quad (1)$$

$L$  : 공심코일을 포함한 코어의 Inductance값,  $L_0$ : 공심코일만의 Inductance값

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

$$S = \frac{(d_0 - d_i)}{2} \times t [\text{cm}^2], d = \frac{d_0 + d_i}{2} [\text{cm}]$$

( $d_0$  : toroid 외경,  $d_i$  : toroid 외경,  $d$  : 평균직경(cm),  $S$  : 단면적( $\text{cm}^2$ ),  $N$  : 권선수,  $t$  : 두께(cm) )

Fig. 3은 공침법으로 합성된 분말을 각 열처리 온도에서 열처리 시킨 후, 소결시킨 (NiCuZn)-ferrites 소결체의 초투자율과 소결밀도 변화를 보여주고 있다. 초기열처리 온도가 450°C인 경우에는 Cu 첨가량에 따른 저온소결 특성이 나타나면서 결정립의 성장과 동시에 결정립크기(Grain size)가 증가하여 높은 초투자율과 소결밀도를 나타내고 있다. 초기열처리 온도가 450°C 이상인 경우에는 XRD결과, peak broadening 현상이 억제 됨으로 분말의 크기가 조대해지고 이에 따라 소결온도가 증가하는데, 900°C에서 소결공정이 이루어짐으로서 결정립 성장이 완전히 이루어지지 않아 초기투자율과 소결 밀도가 점차적으로 낮아짐을 나타내고 있다. 건식의 방법으로 소결된 (NiCuZn)-ferrites는 Fig.4(d)에서 알 수 있듯이, 분말의 크기가 공침법으로 제조한 분말의 크

기보다 크고, 소결 온도 또한 200°C 이상 높기 때문에 소결 공정 이후 평균 Grain size가 증가하므로 Table 1에 나타난 것과 같이 높은 초투자율과 소결 밀도값을 나타내고 있다.

Fig. 4는 (NiCuZn)-ferrites의 품질계수의 변화를 나타내고 있다. 300°C, 600°C, 750°C에서 초기열처리한 시편은 450°C에서 초기열처리한 시편보다 낮은 Q값을 가지며 품질계수가 최대값을 갖는 영역이 점점 감소함을 알 수 있다. 건식법의 방법으로 제조한 (NiCuZn)-ferrites는 1150°C의 고온에서 소결됨에 따라 소결중에 Cu가 포함된 성분이 액상을 형성하여 입계주변에 석출되기 때문에 전기비저항이 감소하고 주파수 변화에 따른 손실이 증가하므로 공침법으로 제조한 시편보다 낮은 Q값을 나타내었다.[5]

(NiCuZn)-ferrites의 B-H hysteresis loop 그래프를 Fig. 5에 나타내었다. 공침법으로 제조된 페라이트 중 초기열처리 온도가 300°C(a)인 시편과 750°C(c) 시편은 낮은 포화자화 값을 나타내고, 450°C의 온도에서 초기열처리 시킨 시편은 높은 포화자화 값( $4\pi M_s=2958G$ )과 낮은 항자력 값( $H_c=32.826G$ )을 나타내고 있다. 이는 Fig.2, Fig.3의 밀도, 결정립 성장과 밀접한 관계가 있다.[6] 즉, 450°C로 초기 열처리된 시편의 경우, 소결밀도가 높기 때문에 포화자화 값이 증가되었다. 반면 건식법(d)의 방법으로 제조한 경우 포화자화 값( $4\pi M_s=5170G$ )은 높지만 높은 항자력 값( $H_c=43.231G$ )을 나타내어 Fig. 4에서와 같이 품질계수가 낮은 특성을 나타내었다.

#### 4. Concuision

나노크기의 초미세 분말을 합성하여 소결된 (NiCuZn)-ferrites에 대한 칩인덕터로서의 전자기적 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

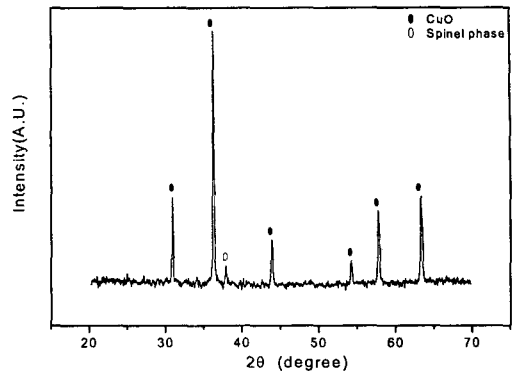
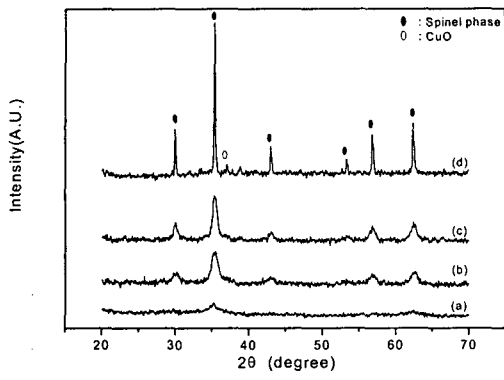
1. 공침법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrite는 건식법으로 제조된 (NiCuZn)-ferrit보다 200°C이상 낮은 900°C의 온도에서 소결이 가능하였다.
2. 450°C의 온도에서 초기열처리된 (NiCuZn)-ferrite는 300°C, 600°C, 750°C의 온도에서 초기열처리된 페라이트 보다 높은 소결밀도( $g/cm^3$ ), 초투자율( $\mu_i$ ), 포화자화( $B_s$ ), 품질계수(Q)값을 나타내었다.
3. 건식법으로 제조한 NiCuZn-ferrites는 주파수 변화에 따른 손실이 증가하여 공침법으로 제조한 시편보다 낮은 품질계수(Q)값을 나타내었다.

#### 감사의 글

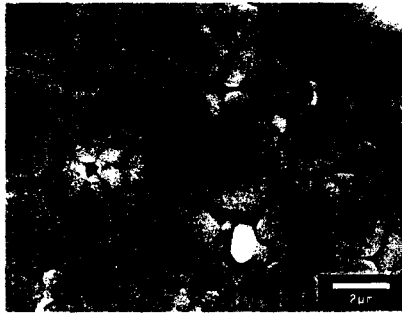
본 연구는 중소기업청 2001년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### References

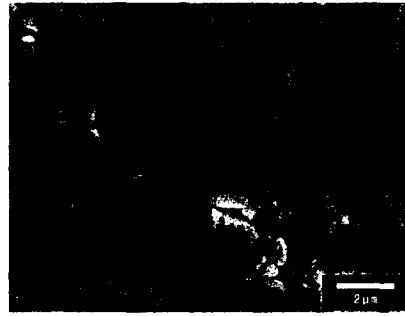
1. H. M. Sung, C.J. Chen, L.J. Wang, W.S. Ko, and H.C. Lin, IEEE Trans. Magn., 30[6], 4906-4908 (1994).
2. F. G. Brockman, K. E. Matteson, J. Am. Ceram. Soc., 53[9], 517-520 (1970).
3. J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin, J. H. Oh, IEEE Trans. Magn., 31[6], 3985~3987(1995).
4. Jen-Yan Hsu, Wen-song Ko, Hon-Dar Shen, and Chi-Jen Chen, IEEE Trans. on Mag., 30(6), 4875-4877(1994).
5. J.G.M. de Lau and A.L. Stuijts, Philips Res. Repts., 21, 104~112(1966).
6. K.J. Standley, Oxide Magnetic Materials, 2nd Edition., Oxford University Press, pp.44~171(1972).



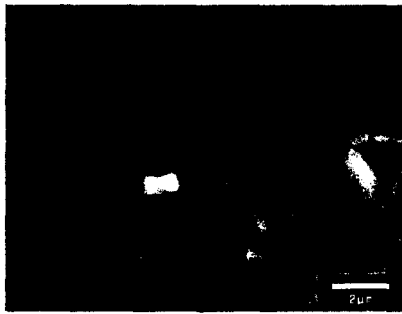
(a) (b)  
 Fig. 1. X-ray diffraction patterns of NiCuZn-ferrites:  
 (a) coprecipitation method (b) dry method.



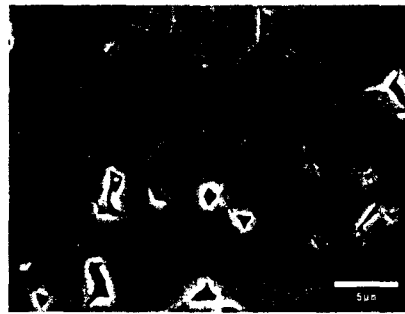
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. SEM photographs of the (NiCuZn)-ferrites due to an increase in annealing temperature:  
 (a) 300°C, (b) 450°C, (c) 750°C and (d) dry method.

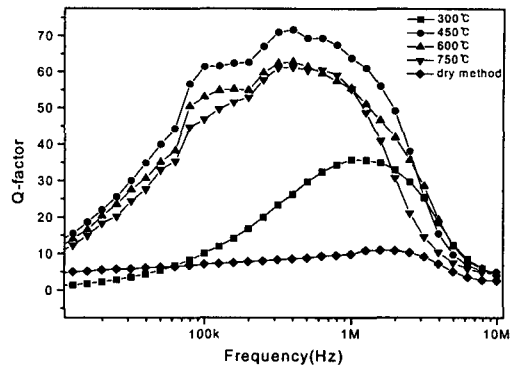
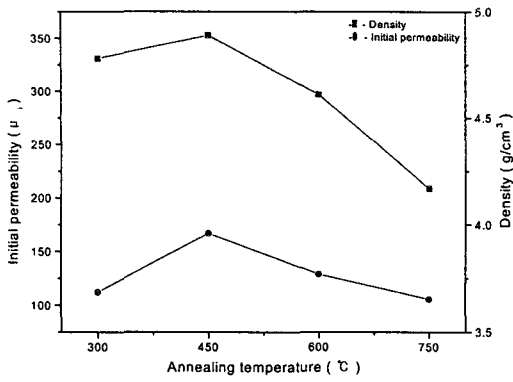


Fig. 3. Changes of initial permeability and sintered density of (NiCuZn)-ferrites with heat treatment temperature.

Fig. 4. Quality factor of (NiCuZn)-ferrites as a function of frequency.

Table. 1. Initial permeability & sintered density of  $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6})_{1.03}(\text{Fe}_2\text{O}_4)_{0.97}$  by dry method

Chemical composition (EDS)	Sample		Initial permeability	Sintered density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	L	$L_0$		
$(\text{Ni}^{2+}_{0.21} \text{Cu}^{2+}_{0.21} \text{Zn}^{2+}_{0.62}) \cdot (\text{Fe}^{3+}_{1.94} \text{O}_4)$	19.10	0.048	393.4	4.95

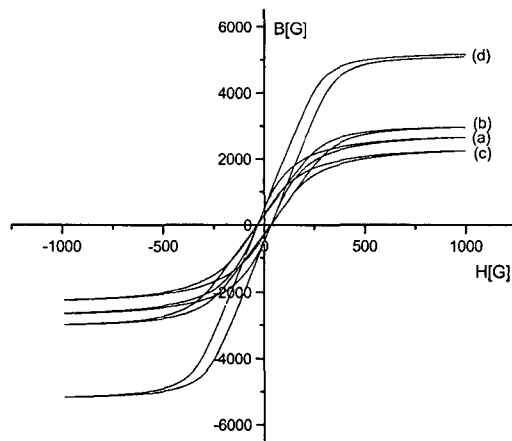


Fig. 5. Hysteresis loops of (NiCuZn)-ferrites with the initial annealing temperature : (a)300°C, (b)450°C, (c)750°C and (d)dry method.