

고상합성법에 의한 고밀도 YIG 자성체 제조

김동영, 전동석, 이홍열, 이상석
한국전자통신연구원

Preparation of High density YIG ferrite by conventional solid-state sintering

Dong-Young Kim, Dong-Suk Jun, Hong-Yeol Lee, and Sang-Seok Lee
ETRI

Abstract

YIG(Yttrium Iron Garnet) is one of the most widely used ferrites for microwave telecommunication. It used as a passive devices such as isolators and circulators. In order to reduce the insertion losses of these passive devices, it is very important to reduce magnetic loss of the ferrites. In general, the magnetic losses of ferrites is closely related to the microstructure of the ceramics. In the sintering of YIG, pores are easily trapped in grains and grain boundaries. These pores cause to increase magnetic losses of the sintered bodies. In this paper, the effect of the SiO₂ addition on the microstructure was discussed. Increasing the SiO₂ addition, the grain size was reduced, which means that added acts as a grain-growth inhibitor. During the sintering, SiO₂ settled down on the grain boundaries, and drag the grain growth. Therefore, there is enough time for pores to move out. The relative density of YIG sintered at 1350°C with 1 mol% SiO₂ addition was 99.6%. ΔH of these samples was under 50 Oe.

Key Words : YIG, microstructure, magnetic loss

1. 서 론

가네트 구조를 가지는 YIG(Yttrium Iron Garnet: Y₃Fe₅O₁₂)는 대표적인 연자성체 페라이트로 마이크로파대 영역에서 자성손실이 작기 때문에 현재 다양한 대역(400MHz - 40GHz)에서 써큘레이터, 아이솔레이터 등의 무선통신용 비가역소자로 널리 응용되고 있다[1]. 이러한 자성체가 통신용 부품으로 사용되기 위해서는 포화자화 값과 자성손실 등의 물리적 성질을 조절해 주어야 한다. 일반적으로 YIG의 포화자화값은 자성원소인 철을 Al, In 등의 비자성원소로 치환시켜 임의로 조절이 가능한 것으로 알려져 있다.[2] 자성체의 자성손실값은 최종 소자의 삽입손실에 직접적인 영향을 미치는 요소로 되도록 작은 값을 가지는 것이 소자의 구현에 유리하다. 일반적으로 자성체의 자성손실에 영향을 미치는 요소로는 재료가 가지는 고유한 완화(relaxation), 불순물에 의한 완화, 재료 내부에 존재하는 결함에 의한 완화 등의 요소가 거론된다[3]. 이 중에서 순수한 YIG의 소결시 가장 중요한 것이 결함에 의한 완화이다. 따라서 저손실의

자성체를 제조하기 위해서는 기공과 같은 결함이 작고 균일한 미세구조를 가지는 소결체의 제조가 필수적이다. 이전의 연구결과에 의하면 YIG의 경우 소결시 비정상 입성장 현상이 발생하여 소결된 최종 소결체의 미세구조를 관찰하면 소결체내의 입자들의 크기가 균일하지 못하고 비정상적으로 성장한 매우 큰 입자와 정상적으로 성장한 작은 입자가 공존하는 미세구조를 갖는다.[4] 이것은 국부적으로 조성적 불균일이 발생하고 이러한 조성적 불균일에 의해서 국부적으로 액상이 생성되어 비정상적으로 빠르게 성장하는 입자가 존재하기 때문이다. 하소공정을 반복하여 조성적인 불균일을 감소시키는 방법을 통하여 비정상 입 성장을 억제할 수 있었다. 그러나 이 경우에도 입자내부나 입계에 많은 기공을 포함하고 있다. 이러한 기공은 자성체의 손실을 증가시키는 원인이 되므로 되도록 제거하는 것이 자성손실이 작은 자성체를 제조하는데 유리하다. 소결중에 기공이 입내나 입계에 포획되는 원인으로는 소결시 입자의 성장속도가 입계를 통한 물질전달속도보다 커서 입계를 통한 기공의 배출이 원활하지 못하여 기공이 입자내부

에 포획되기 때문이다. 따라서 기공이 없는 치밀한 소결체를 제조하기 위해서는 입계를 통한 물질전달속도를 증가시켜 입계를 통해서 기공을 쉽게 배출시키거나 입자의 성장속도를 감소시켜 기공이 입내에 포획되지 않고 외부로 배출되도록 하는 방법등이 이용된다. 종래에 보고된 고밀도의 YIG 자성체를 제조하는 방법은 고온 가압(Hot Pressing) 소성법이 가장 우수한 특성을 보여준다. 이는 고온 고압 하에서 소결을 함으로써 내부의 기공과 같은 결함을 손쉽게 밖으로 배출하여 고밀도의 소결체를 제조하기 때문이다. 실제로 1380°C에서 200kg/cm²의 압력을 가하면서 소결한 시편의 소결 밀도가 5.14 g/cm³로 이론 밀도의 99%이상의 값을 갖는다고 알려져 있다.[5] 그러나 이 방법은 고가의 장비를 필요로하고, 또한 대량생산을 할 수 없다는 단점을 가져서 실제 제품생산에 응용되기는 힘들다.

본 연구에서는 YIG에 SiO₂를 첨가하여 일반적인 세라믹 제조공정을 이용하여 기공이 없는 고밀도의 저손실 자성체를 제조하는 방법을 보고하고자 한다.

2. 실험

본 실험에서는 출발원료로 Fe₂O₃ (일본 고순도 화학사 제품, 순도 99.9%) 와 Y₂O₃(일본 고순도 화학사 제품, 순도 99.9%) 을 YIG의 조성비인 5:3 의 물비로 평량 하여 증류수와 지르코니아 물을 혼합하여 24시간동안 ball milling 하였으며 120°C 에서 24시간 건조 시킨 후 1200 °C 에서 4시간 하소하였다. 하소 된 분말을 다시 ball milling 하고 이를 120°C 에서 24시간 건조 시켜서 출발 분말을 제조하였다. 제조된 분말의 조성 균일도를 향상시키기 위하여 이러한 하소과정을 3회 반복하였다. 이렇게 제조된 분말에 SiO₂를 0.5, 1, 5 mol%를 첨가하여 Ball milling을 이용하여 습식혼합한 후, 이를 건조하여 분말을 제조하였다. 제조된 분말을 직경 12mm 의 디스크형 몰드를 이용하여 약 1.5ton/cm² 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 1350°C, 1400°C, 1450°C, 1500°C의 온도에서 4시간 동안 소결하였다. XRD를 이용하여 소결된 시편의 결정성을 조사하였으며, 아르키메데스법을 이용하여 소결밀도를 구하였으며, 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. 또한 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)를 이용하여 소재의 자성특성을 측정하였으며, FMR (Ferromagnetic

resonance)을 이용하여 소재의 자성손실을 나타내는 ΔH를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 3회 하소한 YIG분말을 성형하여 1400°C에서 소결한 소결체의 미세구조 사진이다.

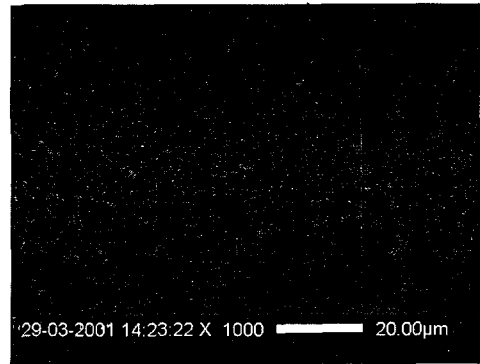
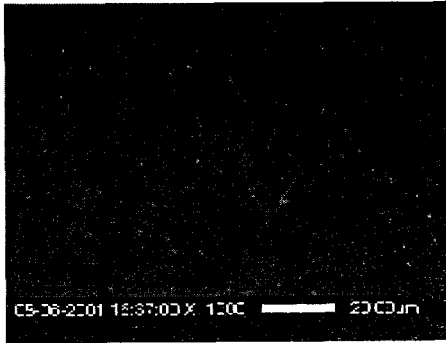


그림 1. 1400°C에서 소결한 YIG의 미세구조.

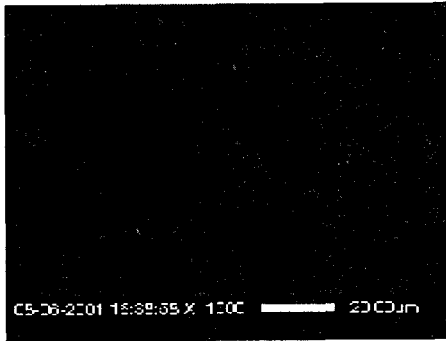
위의 미세구조에서 알 수 있듯이 3회 하소에 의해서 비정상 입성장에 의한 거대입자의 생성은 억제할 수 있었지만 입계나 입내에 많은 기공이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이는 소결의 입성장 과정에서 입자의 성장속도가 입계를 통한 기공의 배출속도보다 빠르기 때문으로 기공이 외부로 배출되지 못하고 입내에 포획되거나 입계에 그대로 남아 있게 된다. 따라서 입계를 통한 물질전달속도를 입성장 속도보다 증가시켜 주거나 입성장 속도를 입계를 통한 물질전달속도보다 감소시켜 줄 수 있다면 기공이 입내나 입계에 포획되는 것을 방지해 줄 수 있다. 본 연구에서는 용점이 낮은 B₂O₃를 첨가하여 입계에 액상을 형성함으로써 입계를 통한 물질 전달속도를 증가시켜서 기공을 줄이는 방법을 시도하였다. 먼저 B₂O₃를 첨가하여 소결을 하였다. B₂O₃는 용점이 460°C로 쉽게 액상을 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 1000°C이상에서 소결시 쉽게 휘발하기 때문에 이러한 휘발에 의해서 치밀한 소결체를 얻기가 힘들었다. 일반적으로 낮은 온도에서 액상을 형성하는 물질들은 온도가 올라가면 휘발량이 증가하여 치밀한 소결체를 제조하기 힘들었다.

본 연구에서는 고온에서도 휘발하지 않는 SiO₂를 첨가하여 SiO₂의 첨가량에 따른 미세구조를 관찰하였다. SiO₂를 각각 0.5, 1, 5 mol% 첨가하여

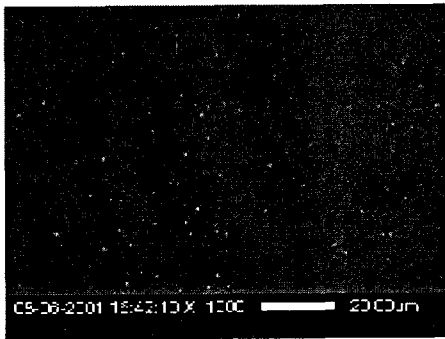
소결체를 제조하였다. 그림 2에 SiO₂를 첨가하여 1400°C에서 소결한 소결체의 미세구조를 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 1400°C에서 소결한 SiO₂첨가 YIG의 미세구조(a:0.5, b:1, c:5 mol%).

위의 사진에서 SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 입자의 크기가 감소함을 알 수 있다. 또한 사진에 흰색으로 보이는 SiO₂가 입계에 존재함을 확인하였다. 따라서 첨가된 SiO₂는 입계에 고르게 분포하여 입자의 성장을 억제하는 역할을 하고 있는 것으로 보인다. 또한 SiO₂는 불순물이 있으면 쉽게

유리화하는 물질로 계면에 유리층을 형성하여 입계를 통한 기공의 배출을 용이하게 도와준다고 생각된다. 결과적으로 소량의 SiO₂ 첨가에 의해서 입내나 입계에 존재하는 기공을 제거할 수 있음을 확인하였다.

그림 3에 SiO₂를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 소결온도에 따른 밀도의 변화를 나타내었다.

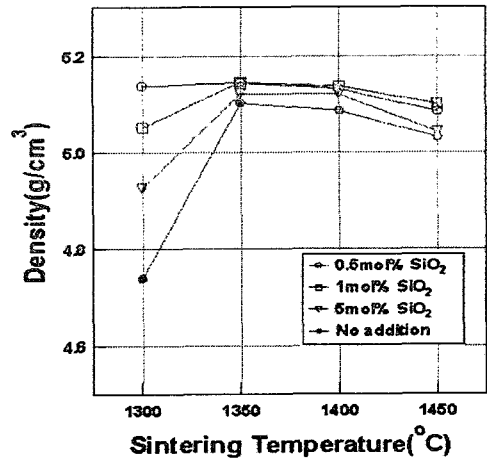


그림 3. 소결온도에 따른 SiO₂첨가 YIG의 밀도변화.

앞의 미세구조에서 확인한 바와 같이 SiO₂의 첨가에 의해서 기공을 쉽게 제거하였으며 따라서 소결체의 밀도도 증가하였다. 특히 SiO₂를 0.5-1 mol% 첨가하고 1350°C에서 소결한 소결체는 상대 밀도가 이론밀도의 99.6%로 sol-gel법 등의 습식법을 이용하거나 고온가압성형(Hot press)법을 이용하여 제조된 YIG와 거의 같은 고밀도를 가짐을 알 수 있다. 또한 SiO₂의 첨가량이 5 mol%로 증가하면 소결밀도가 약간 감소하는데 이는 입성장 속도의 감소로 인해 덜 치밀화되는 것, 또는 입계에 석출되는 SiO₂의 양이 증가하는 것과 관련이 있다고 생각된다.

그림 4에 SiO₂를 첨가하지 않은 경우와 5 mol% 첨가한 분말을 1400°C에서 소결한 소결체의 X선회절분석 결과를 나타내었다. 두 경우 모두 YIG 단일상을 보여주고 있으며 SiO₂나 다른 2차상은 검출되지 않았다.

VSM을 이용하여 소결체의 포화자화 값을 측정할 결과 포화자화 값은 순수한 YIG단결정과 같은 1760 Gauss였으며 SiO₂ 첨가에 의한 포화자화 값의 변화는 관찰되지 않았다.

온도에 따른 ΔH 의 변화는 소결밀도의 변화와 비슷한 경향을 보여주고 있다.

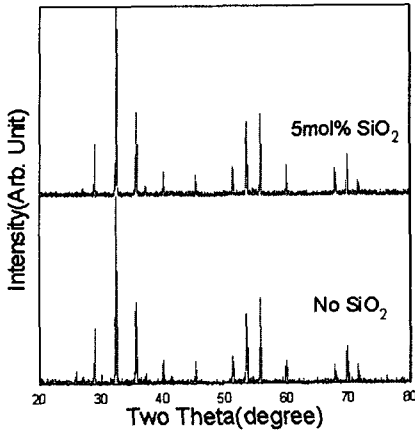


그림 4. 1400°C에서 소결한 YIG X선 회절분석 결과

저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 소결체를 0.5mm의 정방향으로 가공한 후 Bond's Method를 이용하여 직경 0.5mm 이하의 구형 시료를 제조하였다. 이렇게 제조된 시료를 FMR장치에 삽입하여 자성체의 자성손실을 나타내는 공진주파수 반치폭(ΔH)을 구하였다. 그림 5에 측정된 ΔH 를 나타내었다.

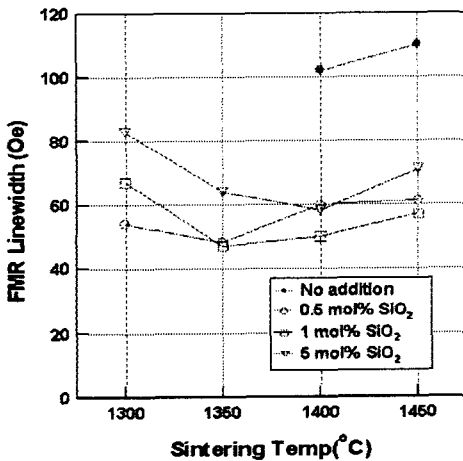


그림 5. 소결온도에 따른 공진주파수 반치폭(ΔH)의 변화.

SiO₂를 첨가하지 않은 경우 ΔH 가 100 Oe 이상의 큰 값을 가지지만 SiO₂의 첨가에 의해서 50 Oe 이하의 ΔH 를 가지는 자성체를 제조하였다. 소결

4. 결론

SiO₂를 첨가하고 YIG를 소결하는 경우 SiO₂첨가에 따른 소결체의 미세구조의 변화를 관찰하였다. SiO₂첨가에 의해서 소결체의 입자 크기가 감소하였으며 입계나 입내에 포획되는 기공을 제거할 수 있었다. SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라서 입자의 크기가 감소하는 경향을 보이는데 이는 SiO₂가 입성장을 억제하는 역할을 하고 있기 때문으로 생각된다. SiO₂의 첨가량이 0.5 - 1 mol% 인 경우가 소결체의 밀도가 가장 높았으며 이온밀도의 99.6%에 이르는 고밀도의 소결체를 제조하였다. 자성체의 손실을 나타내는 강자성 공명선폭의 측정결과, ΔH 의 변화는 소결밀도의 변화와 같은 경향을 보여 주어 소결밀도가 높을수록 ΔH 는 감소하였다. SiO₂를 첨가하지 않고 소결한 소결체의 ΔH 는 100 Oe 이상이지만, SiO₂의 첨가량이 0.5 - 1 mol%이고 소결온도가 1350°C인 시편의 ΔH 는 46 Oe 정도로 감소하였다.

참고 문헌

- [1] R. F. Soohoo, "Microwave Magnetics", Harper & Row Publishers, Ch9, 1985
- [2] G. F. Dionne, "A Review of Ferrites for Microwave Applications" Proc. of the IEEE, vol.63, No.5, pp777-789, 1975
- [3] J. M. Desvignes, D. Mahasoro, H. Le Gall, "Narrow FMR Linewidth dependence of growth conditions in LPE YIG Films", IEEE trans. mag. vol.MAG-23, No.5, pp3724-3726, 1987
- [4] 김동영, 한진우, 전동석, 이상석, "YIG소결시 나타나는 비정상입성장 현상과 그의 억제", 전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol.3, No.2, pp.466-469, 2002
- [5] H. Igarashi, K. Okazaki, "Microwave Properties of Hot Pressed YIG", Ferrites: Proceedings of the International Conference, pp.530-532, 1970