

## Flux 가 Lithium Ferrite 의 미세구조 및 메모리코어 특성에 미치는 영향

임 호 빈  
한국과학기술원 재료공학과  
(1979년 2월 15일 접수)

### The Effects of Flux on the Microstructure and Memory Core Characteristics of Lithium Ferrites

Ho-Bin Im

Dept. of Materials Science, KAIS

(Received Feb. 15, 1979)

#### ABSTRACT

The microstructures and memory core characteristics of substituted lithium ferrites with addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{P}_2\text{O}_5$  were investigated. The effects of composite flux on the sintering of the substituted lithium ferrites were also studied.

The results show that the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  enhances sintering whereas  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  inhibits it, and that the addition of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  results in uniform grain size while the addition of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  or  $\text{V}_2\text{O}_5$  results in non-uniformity in grain size. When  $\text{P}_2\text{O}_5$  was added with  $\text{V}_2\text{O}_5$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , however, it results in uniform grain size and improved memory core properties.

#### 1. 서 론

Computer 의 정보저장소자로 사용되는 ferrite core는 B-H loop 가 square 해야한다<sup>(1-2)</sup>. B-H loop 의 square-ness 가 높아질수 있는 조건은 여러가지 이론이 있지만 현재 Wijn et al<sup>(3)</sup>의 이론이 받아들여지고 있다. 즉 ferrite 의 자기 이방성계수  $K_1$  이 음의 값을 갖고 다라서 preferred direction 의 magnetriction 계수  $\lambda_{111}$  이 작아야 한다는 고유한 조건과 core 의 밀도가 높아서 기공 때문에 생기는 탈자효과가 적어야 한다는 의적조건 들이다. 고유한 조건은 그 ferrite 의 화학조성에 의하여 결정되며 현재 주로 쓰이는 ferrite 로서 Li-Zn-Mn ferrite 조성과 Li-Co-Zn-Mn ferrite 조성 등이다<sup>(4)</sup>. 근래에는 memory core 의 크기가 작아짐에 따라 core 의 밀도가 높을뿐만 아니라 입자의 크기가 작고 균일 해야 한다는 조건이 다르게 되었다. 이들 외적인 조건은 분말제조 및 소결과정에 의하여 영향을 받음으로 소결촉진제를 사용하여 그들의 미세구조를 알맞게 하기 위한 연구가 있었다. 예를들면 core 크기가 큰 경

우에는  $\text{V}_2\text{O}_5$  를 미량 첨가함으로써 높은 밀도를 얻어서 입자가 다소 크더라도 좋은 특성을 얻었거나<sup>(5-6)</sup>  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  를 미량 첨가하여서 좋은 특성을 얻었다는 것 등이다<sup>(7)</sup>.

본 연구에서는 크기가 작은 memory core 에  $\text{V}_2\text{O}_5$  및  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  뿐만 아니라  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  및  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  등이 미치는 영향과 또 소결을 촉진하는  $\text{V}_2\text{O}_5$  나  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  에 소결을 억제하는  $\text{P}_2\text{O}_5$  나  $\text{SiO}_2$  를 혼합하여 첨가한 영향도 고찰함으로써 입자크기가 1-2 $\mu$  정도이면서 높은 밀도를 가진 core 를 얻음으로써 memory core 특성을 개선하려고 하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. 화학조성 및 분말가공

본 연구의 기본조성은 외경 0.46mm (18mil) 이하의 memory core 에 쓰이는  $\text{Li}_{0.38}\text{Zn}_{0.12}\text{Ni}_{0.06}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.22}\text{Fe}_{2.20}\text{O}_4$  였다. 사용한 시료는 J. T. Baker 회사의 lithium carbonate, manganese carbonate, cobalt carbonate, zinc oxide 및 nickel oxide 였고 iron oxide 는 Columbian

Carbon 회사 제품이었다. 미량 첨가물은 위의 기본조성에 0.005 formula unit의  $V_2O_5$  (Fisher Certified Reagent),  $Nb_2O_5$  (Alfa Spec. Grade),  $Bi_2O_3$  (Baker Analyzed Reagent) 및  $Sb_2O_3$  (J. T. Baker)를 각각 넣었다.  $P_2O_5$  경우에는 미세한 분말형태로 얻기 어려워서 물에 녹는  $(NH_4)_2HPO_4$  (J. T. Baker) 형태로도 첨가하였고  $Bi_2O_3$ 의 경우에는 0.001에서 0.01 formula unit 까지 첨가된 시편도 만들었다. 또 혼합 첨가물인 경우에는 0.005 formula unit의  $V_2O_5$  나  $Bi_2O_3$ 에 0.02 formula unit의  $(NH_4)_2HPO_4$  나  $SiO_2$  (Cab-O-Sil)을 첨가하였다.

각 조성은 전식으로 2시간 혼합,  $600^\circ C$ 에서 2시간 하소, ball mill로 18시간 혼합,  $850^\circ C$ 에서 2시간 반응시켰다. 그리고 다시 ball mill에 넣고 flux를 첨가한 다음 18시간 혼합 및 분쇄하였다.

### 2-2. 성형 및 소결

시편의 크기는 본 연구의 최종목적인 memory core 특성이기 때문에 외경 0.46mm, 내경 0.28mm와 높이 0.11mm의 표준 18mil size와 미세구조를 연구하기 위하여 외경 1.38cm, 내경 0.83cm와 높이 0.43cm의 큰 toroid였다. 큰 시편인 경우에는 Union Carbide 회사제 isobutyl methacrylate와 dimethylphthalate를 결합제 및 santicizer로 xylene에 용해하여 사용하였고, 6.0wt. %첨가하였다. 건조시킨 후 100mesh를 통과시킨 다음 powder press로 성형하였다. Memory core 경우에는 Union Carbide 회사제 PVC와 santicizer 160을

14 wt. %정도를 ball mill에 넣고 acetone과 toluene을 첨가하고 분산시킨 다음 mylar film에 coating(0.2mm)한 다음 건조된 후에 film에서 벗겨내고 calender로 0.11mm의 tape를 만들고 그 tape에서 tape press를 사용하여 toroid를 성형하였다. 소결은 tube furnace로 공기분위기에서 3시간 하였다.

### 2-3. 측정

시편의 밀도는 무게와 컷수를 측정함으로써 얻었다. 크기가 작은 memory core 경우에는 각 core의 무게가 약  $40\mu g$ 이어서 10개의 무게를 측정하여 평균치를 사용하였다. 미세구조는 scanning electron microscope로 관찰하고 사진을 찍었다. 이때 memory core는 크기가 작아서(높이 0.11mm) 표면 연마하기가 불편하였고 또 본 연구에서와 같이 flux가 들자간 시편은 모두 grain이 쉽게 빠져서 연마된 시편을 얻기 어려웠기 때문에 몇개만 연마하여 표면을 고찰한 결과 연마하지 않은 면하고 별로 차이가 없어서 미세구조 사진은 표면 연마하지 않고 찍었다. X-ray powder diffraction pattern을 얻어 X-ray 밀도 및 타 phase를 조사하였다. Memory core 경우에는 press 및 특성측정은 Ampex 회사의 J. Orendain이 tape press 및 core tester로 하여 주었다. Core test는 현재 쓰이는 standard  $dV_1$  program (Reference 1 참조) 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

여러가지 금속 산화물을 첨가하여서 제조한 memory

Table 1. Memory-Core Characteristics of  $Li_{0.33} Zn_{0.12} Ni_{0.06} Co_{0.02} Mn_{0.22} Fe_{2.20} O_4$  with Various Additives

≡	additive (formula unit)	$dV_1$ (mv)	$dV_2$ (mv)	$t_s$ (n sec)	$I_k$ (ma)	$I_k/I_f$ ratio
1	None	42	9	210	495	0.66
2	$V_2O_5 : 0.005$	30	7	210	480	0.64
3	$Nb_2O_5 : 0.005$	43	4	250	525	0.70
4	$V_2O_5 : 0.005 + SiO : 0.020$	39	6	220	525	0.70
5	$V_2O_5 : 0.005 + (NH_4)_2HPO_4 : 0.02$	43	5	220	525	0.70
6	$Bi_2O_3 : 0.01 + (NH_4)_2HPO_4 : 0.02$	42	5	215	520	0.696

$I_f = 750\text{ma}$ ,  $I_p = 475\text{ma}$ ,  $t_R = t_f = 50\text{ nsec}$ ,  $t_d = 300\text{nsec}$

$I_f$  : full read or write current

$I_p$  : partial read or write current

$t_R$  : rise time of read or write current

$t_f$  : fall time of read or write current

$t_d$  : width of read or write current

$dV_1$  : disturbed one voltage output (signal)

$dV_2$  : disturbed zero voltage output (noise)

$t_s$  : switching time of  $ddV_1$

$I_k$  : knee current

core 특성을 Table 1에 주었다.  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  및  $P_2O_5$ 를 첨가하였을 경우에는 squareness가 너무 나빠서 측정할 수 없었고  $V_2O_5$  경우에는 겨우 측정하였다.

Table 1에서 보면  $V_2O_5$ 를 첨가하였을 때에는 squareness가 나빠졌고  $Nb_2O_5$ 를 첨가한 core는 squareness가 훨씬 좋아졌음을 볼 수가 있다. 그러나 switching time  $t_s$ 가 다소 늦어진 단점도 있다. Composite flux를 사용한 경우인 시편 4, 5, 6은 squareness도 좋아지고  $t_s$ 도 첨가물을 넣지 않은 경우하고 별로 차이가 없음을 볼 수 있다.  $SiO_2-V_2O_5$  경우에는 core 간의 균일성이 별로 좋지 못했다. 이는  $SiO_2$ 가 균일하게 혼합되지 않는데 기인된다고 사료된다.  $P_2O_5$ 도 미세하게 분쇄된 분말을 사용하였을 때 보다 물에 녹는  $(NH_4)_2HPO_4$  형태로 첨가하였을 때가 균일도가 더 좋았다.\*

이러한 memory core 특성의 차이는 우리가 첨가한 첨가물의 양이 적어서 고유 변수의 변화보다는 미세구조의 변화에 따른 것으로 설명하고 있다<sup>(7-9)</sup>. V, Nb, Sb 및 Si 은 lithium ferrite에 용해도가 다소 있고 P 및 Bi는 용해도가 없는 것으로 알려져 있다<sup>(10)</sup>.

본 연구에서는 극히 미량의 첨가물을 사용하였기에 X-ray pattern에서 secondary phase를 볼 수 없었고 용해되었는지도 알 수 없었다. X-ray 밀도는 모두  $4.84 \text{ g/cm}^3$  정도였다.

Fig. 1에서 보는바와 같이 첨가물을 첨가하지 않은 경우에는 3시간 소결하였을 때 memory core 특성이 가장 좋은 밀도인  $4.5 \text{ g/cm}^3$ 를  $1000^\circ\text{C}$  정도에서 얻을 수 있었고  $P_2O_5$ 나  $Sb_2O_3$ 를 첨가하였을 때는 더 높은 온도인  $1050^\circ\text{C}$ 였고  $V_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$  및  $Nb_2O_5$  첨가시에는 낮은 온도인  $790^\circ\text{C}$ ,  $825^\circ\text{C}$  및  $920^\circ\text{C}$ 에서 각각 얻을 수 있었다. 밀도변화에 따른 미세구조를 관찰한 결과 Fig 2에서 보는 바와 같이 밀도가  $4.0 \text{ g/cm}^3$  정도까지는 모든 시편의 입자크기가 균일했으며 vanadium 경우가  $0.3\mu$  정도(소결온도  $750^\circ\text{C}$ )로 제일 작았고  $P_2O_5$  경우가  $1.0\mu$  정도(소결온도  $1000^\circ\text{C}$ )로 제일 컸다. 또  $V_2O_5$ 나  $Bi_2O_3$  첨가시에는 소결밀도가 직선적으로 어느 지점까지 가고 그 다음에는 전혀 증가되지 않음을 볼 수가 있다. (Fig. 1) 이것은 그림 3A에서 보는 바와같이 밀도가  $4.0 \text{ g/cm}^3$  이상에서 abnormal grain growth가 생기기 시작하여 밀도가  $4.5 \text{ g/cm}^3$  정도에서는 이들 큰 입자들이 골격을 형성함으로써 첫수가 수축하지 못하는데 기인된다고 사료된다.

\* U.S. Patent Application No. 907 039 (March 1978) "Phosphorus Pentoxide with Vanadium Pentoxide or Bismuth Trioxide as Composite Sintering Agents for Lithium Ferrites"

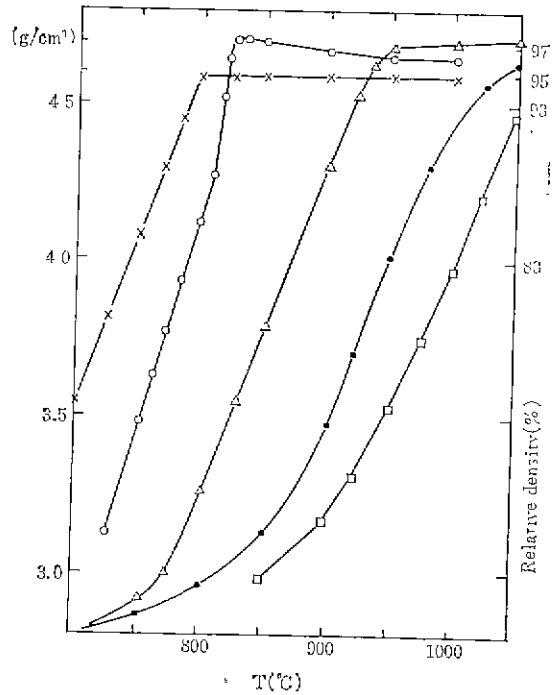


Fig. 1 Sintered density vs sintering temperature for  $Li_{0.38} Zn_{0.12} Ni_{0.06} Co_{0.02} Mn_{0.22} Fe_{2.20} O_4$  with various additives.

- ×—× 0.005 F. U.  $V_2O_5$ ; ○—○ 0.010 F. U.  $Bi_2O_3$
  - △—△ 0.005 F. U.  $Nb_2O_5$ ; ●—● without additive
  - 0.010 F. U.  $(NH_4)_2HPO_4$  or  $Sb_2O_3$
- Sintered 3 hr. in an air atmosphere.

Memory core의 특성이 나쁜 것도 작은 입자와 큰 입자들의 보자력의 차이로 큰 것들이 switch 할 때 작은 것들은 switch 하지 않아 마치 non-magnetic 기공 역할을 하게 되어 signal도 적고 noise도 다소 적으며 (Table 1, 시편 2) 균일도가 나쁘다고 사료된다.

Composite flux를 사용하였을 때에는 억제시키는  $P_2O_5$ 나  $SiO_2$ 가 이런 abnormal grain growth를 억제시킴으로서 균일한 입자크기를 주며 (Fig. 3B) 소결밀도 vs, 소결온도 (Fig. 4)도 밀도가  $4.5 \text{ g/cm}^3$ 를 넘어서는 곳에서 완전한 곡선을 보여준다고 생각된다.

소결온도가 낮아지는 경우에는 여러 연구가 있었지만<sup>(7-9)</sup> 대표적인 Letyuk의 논문에 의하면  $Bi_2O_3$  (melting temperature;  $820^\circ\text{C}$ )나  $V_2O_5$  (M. T.:  $690^\circ\text{C}$ )가 액상을 형성함으로써 소결을 촉진시킨다고 하였다. 본 연

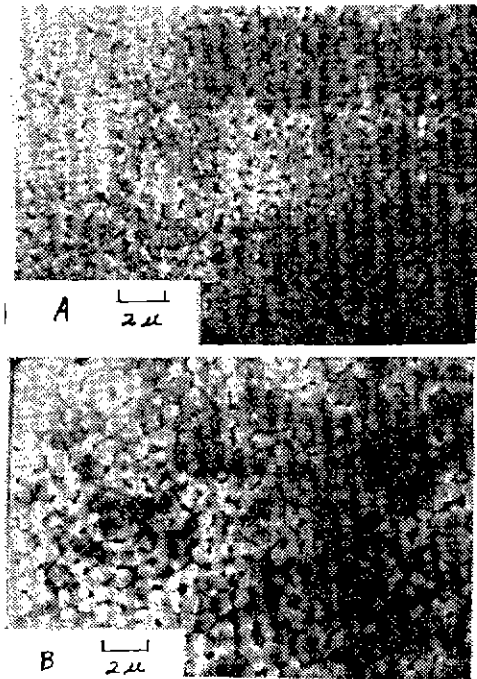


Fig. 2 A typical microstructure of substituted lithium ferrite with approximate density of 4.0 g/cm<sup>3</sup>.  
A) with 0.005 formula unit of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
B) with 0.005 formula unit of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

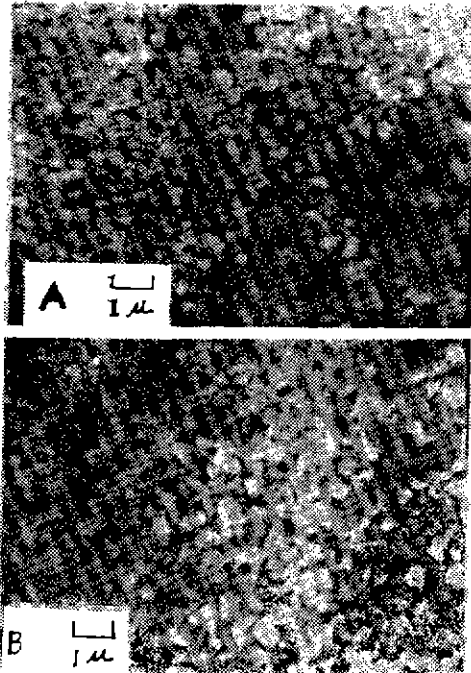


Fig. 3 A typical microstructure of substituted lithium ferrite with sintering aids.  
A) with 0.005 formula unit of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and density of 4.30 g/cm<sup>3</sup>  
B) with 0.005 formula unit of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> plus 0.010 formula unit of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and density of 4.6g/cm<sup>3</sup>

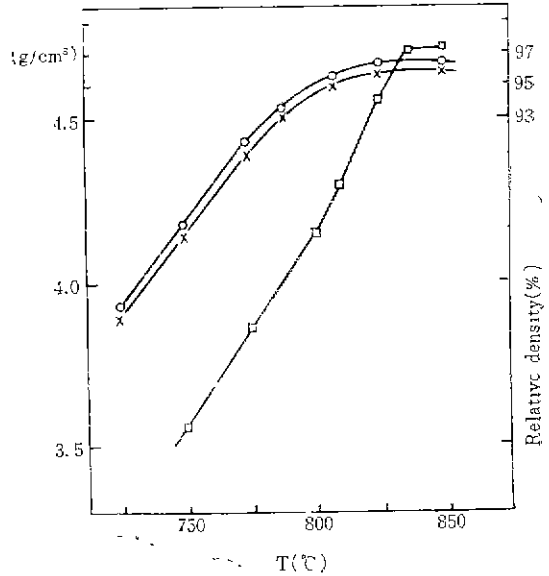


Fig. 4 Sintered density vs sintering temperature

- 0.005 F. U. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+0.02F. U. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- ×—× 0.005F. U. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+0.02F. U. SiO<sub>2</sub>
- 0.010 F. U. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+0.02 F. U. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

구에서도 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우에는 Fig. 1에서 보는 바와같이 820°C 근처에서 밀도 vs 온도곡선의 기울기가 변하는 것을 고려하여 액상 때문인 것으로 생각할 수 있겠다. 그러나 820°C 이하에서도 소결을 감하게 촉진하거나 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 융점이 1460°C가 되어 더우기 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 lithium ferrite 와 600°C 이하에서 반응해서 LiVO<sub>3</sub>를 형성하며 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>도 LiNbO<sub>3</sub>를 형성하는데 이들의 융점은 1000°C 이상으로 알려져 있다<sup>(11)</sup>. 본 연구에서는 LiVO<sub>3</sub> 및 LiNbO<sub>3</sub>도 첨가하여 시편을 만든 결과 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하였을 때하고 구별하기 어려운 정도로 흡사하였다. 이러한 사실들을 고려하면 단순히 액상 때문에 소결이 촉진된다고 보기는 어려운 것 같다. Vanadium 및 niobium 경우에는 solubility가 있고<sup>(7,10)</sup> 또 융점이 높은 화합물을 형성함을 고려하여 V<sup>5+</sup> 나 Nb<sup>5+</sup>가 volume diffusion을 촉진함으로써 그리고 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 용해가 없으며 고체상태인 800°C 이하에서는 grain boundary energy에 영향을 주어 소결을 촉진하는 것으로 사료되나 본 연구의 결과만으로는 그 기본 원리를 규명하기 어려운 것 같다.

#### 4. 결 론

1. Substituted lithium ferrite 로 크기가 작은 memory core 를 만들 때  $V_2O_5$  나  $Bi_2O_3$  첨가는 소결온도를 낮추나 density 가  $4.3g/cm^3$  (X-ray density 의 90% 정도)에서 abnormal gain growth가 생기며 memory core 특성이 나빠진다.
2.  $(NH_4)_2PbO_4$  나  $Sb_2O_3$  를 첨가한 경우에는 소결을 억제하여 소결온도가 높아진다.
3.  $Nb_2O_5$  첨가시에는 소결온도가 낮아지며 균일한 입자를 형성하여 memory core 특성의 squareness 는 크게 증가하며 switching time  $t_s$  가 다소 늦어진다. 이는 입자크기가 다소 커진데 (4-5 $\mu$ ) 기인된다고 생각된다.
4.  $V_2O_5$  나  $Bi_2O_3$  에  $SiO_2$  나  $(NH_4)_2HPO_4$  를 혼합하여 첨가하였을 경우에는 소결을 억제시키는  $SiO_2$  나  $P_2O_5$  가 abnormal grain growth 를 억제함으로써 소결온도는 낮고 균일하고 작은 grain (1-2 $\mu$ ) 이 생겨 memory core 특성이 개선되는 것으로 생각된다.

References

1. R. S. Weiss, "Square-Loop Ferrites", in Magnetic properties of Materials, J. Smit Ed., McGraw Hill, New York, 205(1971)
2. A. P. Greifer, "Ferrite Memory Materials", *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. MAG-5, No. 4, 744 (1969)
3. H. P. J. Wijn, E. W. Gorter, C. J. Esveldt, and D. Geldermans, "Conditions for Square Hysteresis Loops in Ferrites", *Philips Tech. Rev.*, 16, 49 (1954)
4. H. B. Im and D. G. Wickham, "Memory-Core Characteristics of Cobalt Substituted Lithium Ferrite," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. MAG-8, No. 4, 765 (1972)
5. D. G. Wickham and H. B. Im, U. S. Patent 3300 411 (1966)
6. Kumada Masaharu, *Japan Kokai* 7680 997 (1976)
7. T. Iimura, "Effects of Vanadium Pentoxide Addition on the Magnetic Properties of Lithium-Zinc Ferrites," *Yogyo Kyokai Shi* 84(9), 431 (1976)
8. L. M. Letyuk, "Formation of Microstructure and Its Effects on the properties of Lithium-Containing Rectangular Hysteresis Loop Ferrites," *Poroshkovaya Metallurgia* 8, 59 (1975)
9. L. M. Letyuk, S. S. Gorelik, E. A. Babich, and V. A. Nigontov. "Influence of Low-Melting Additives on Microstructure Formation and Properties of Ferrites with Rectangular Hysteresis Loops", *Izvestiya Akademii Nauk SSR, Neorganicheskie Materialy*, 12. (11), 2023 (1976)
10. G. Blasse. "Crystal and Some Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides with Spinel Structure" Philips Research Reports Supplements No. 3, (1964)
11. D. G. Wickham, Private Communication