Mn-Zn Ferrite 단결정의육성 및 특성과 그 응용

장 성 도

한국과학기술연구원 신소재연구사업단

Growth of Mn-Zn Ferrite Single Crystal

Sung-Do Jang

Korea Institute of Science and Technology

서 론

Mn-Zn ferrite 단결정이란 Fe_2O_3, MnO, ZnO 3성분으로 구성된 세라믹 단결정의 일종으로서 연질자성 특성(soft magnetic proerties)을 지니고 있는 자성재료이다. Mn-Zn ferrite 단결정은 아래와 같은 우수한 자기적 특성과 내마모성등으로 인하여 VTR의 핵심기능인 영상의 기록 및 재생기능을 담당하는 영상자기헤드의 핵심소재로 사용되고 있다.

(1) 고주파영역(0.5－5MHz)에서 투자율(magnetic permeability)이 크다..
(2) 포화자속밀도(saturation magnetic flux density)가 높다.
(3) 보자력(coersive force)가 낮다.
(4) 신호／잡음(signal/noise ratio)가 높다.
(5) 정밀가공이 뛰어난다.
(6) 내마모성이 우수하다.
(7) 제조단가가 낮다.

Table 1에는 실제 VTR 영상자기헤드 소재로 사용되고 있는 Mn-Zn ferrite 단결정의 제반물성을 나타내었다.

Table 1. Material Characterisics of Mn-Zn Ferrite Single Crystal

Magnetic Properties	initial permeability (5MHz)	500
	relative loss factor (5MHz)	2×10^{-3}
	saturation magnetic flux density	5000 Gauss
	Coercive force	0.02 Oe
Physical Properties	Curie temperature	180℃
	thermal expansion coefficient	135×10^{-7}
	specific resistivity	0.25Ω-cm
	specific density	5.1 g / ㎤
Mechanical Properties	Vicker's hardness	650kg / ㎟

여기서 가장 중요한 특성은 주파수 5 MHz에서

투자율 값이 커야 한다는 것이며, 이러한 투자율값 및 여러물성들은 ferrite 구성 성분의 조성에 따라 크게 영향을 받게 된다. 그러므로 Mn-Zn ferrite 단결정 육성시 원하는 물성을 얻기 위하여 Fe_2O_3, MnO, ZnO 3성분의 조성을 제어 하는 것이 중요한 인자이다.

Mn-Zn ferrite 단결정은 1960년대말 일본에서 처음으로 개발되었으며 1970년대 이르러 VTR의 보급과 함께 본격적으로 양산되기 시작하였다. 현재 세계에서 실제 양산하고 있는 나라는 유일하게 일본뿐이며 Matsushita, Hitachi, JVC, FDK, SONY 등 세계굴지의 전자제품업체들이 생산하고 있다.

제조 기술 및 원리

Mn-Zn ferrite 단결정을 성장시키는 방법은 Bridgman법을 이용한다. 이때 사용되는 도가니는 1700℃ 정도의 온도에 견딜수 있는 백금 또는 백금-로디움을 사용해야 한다.

Fig. 1에는 초기에 사용된 Bridgman 방식을 응용한 Mn-Zn ferrite 단결정 성장장치를 나타내었다. 원료를 Pt-Rh 도가니에 넣어 고온로 중심부위에 매단채 유도 방식에 의해 Pt-Rh susceptor를 가열하여 도가니 내의 원료를 용융시킨후, 유도 코일 부분을 위로 끌어올림으로써 도가니 아래 부위가 냉각되게 하여 단결정을 성장시키는 방법이다.

이러한 재래식 Bridgman법은 단결정 육성이 간단한 반면 단결정 성장길이 방향으로 조성의 변동이 심하게 나타나는 결점을 가진다. 즉, Mn-Zn ferrite 단결정 성장을 위하여 Fig. 2 에서와 같은 $MnFe_2O_4$와 $ZnFe_2O_4$의 이성분계(pseudo-binary system) 상평형도에서 보는 바와 같이 $MnFe_2O_4$와 $ZnFe_2O_4$는 완전고용체(complete solid solution)를 이루므로 평형상태에서 A조성의 액상과 B조성의 고상이 공존하게 된다. 실제로 단결정을 육성시킬 때는 비평형상태하에서 이루어지므로 액상의 조성은 액상선(liquidus line)의 접선방향을 따라 변하게 되고 성장되는 단결정의 조성은 고상선(solidus line)이 점선을 따라 변하게 된다. 즉 초기에 생성된 단결정은 원래의 조성 A 보다 Zn가 과량 함유되고 Mn이 부족한 조성을 갖게 되며, 계속 고화가 진행되면 Zn는 점점 감소하고 Mn은 증가하여 성장된

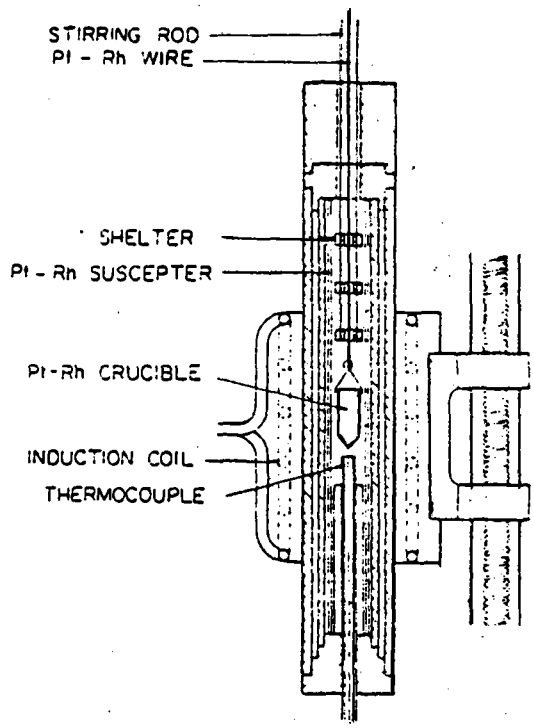


Fig. 1 Schematic drawing of the main part of a funace used for growing ferrite crystals by the Bridgman technique.

단결정의 조성이 전체적으로 변하게 된다. 그러므로 투자율이 높은 가용 부위도 제한이 되며, 단결정의 크기에 관계없이 원하는 조성을 가지는 부위는 제한을 받게된다.

이러한 단결정 성장방향에 따른 조성 편차 문제를 해결하기 위하여 80년대 초까지 활발한 연구가 있었으며 대표적인 예는 Fig.2에서 보는 조성 A의 액상이 결정성장 과정에서 항상 일정한 양이 계속 유지

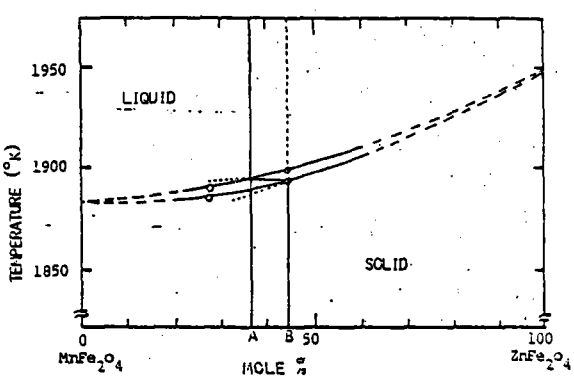


Fig. 2 Pseudo-binary system $MnFe_2O_4$ —$ZnFe_2O_4$.

되도록 하여주면 고화되는 단결정은 계속해서 B의 조성을 갖게되는 원리이다. 그러므로 조성 B의 원료가 공급되는 동안, 공급원료의 조성과 동일한 조성 B의 단결정이 균일하게 육성되므로 원하는 조성으로서의 조절이 가능하게 된다.

Brindgman 방식에서 재래식 방식을 개선한 것으로서 대표적인 예를 Fig. 3 에 나타내었다. 초기에 소량의 원료를 도가니에 용융시킨 후 단결정의 성장속도와 동일한 속도로 원료를 계속해서 공급해 줄 수 있게끔 되어 있다. 이러한 개선된 Brindgman 법에 의하여 단결정의 조성편차를 ±0.5mol% 이내로 줄일 수 있었으며, 이로인한 특성의 균일화로 실제 사용부위가 훨씬 커지게 된다. 또한 이 방식은 계속해서 원료를 공급해 주면 성장 장치에 큰 구애를 받지 않고 대형의 단결정을 육성시킬 수 있다.

Fig. 4는 앞에서 설명한 두가지 방식으로 3—5mm/h의 성장속도로(110)면으로 육성된 직경 50mm 길이 150mm 및 직경 60mm 길이 300mm Mn-Zn ferrite 단결정으로서 이의 물성변화를 Fig. 5에 나타내었다. 새로운 Brindgman법에 의해 육성된 단결정의 조성 및 투자율이 균일하고 뛰어남을 알 수 있다.

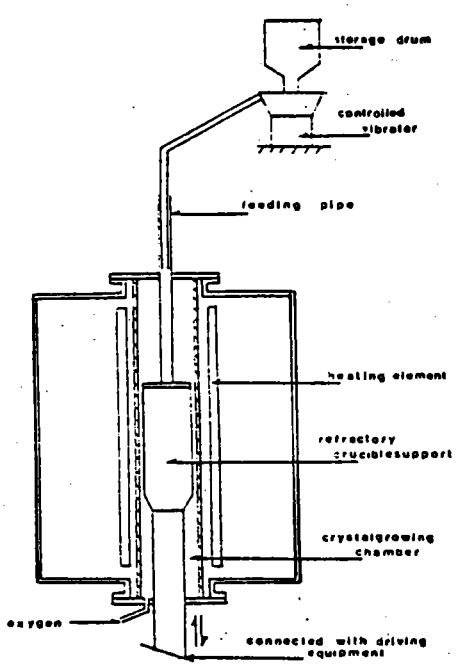


Fig. 3 Schematic diagram of the Bridgman furnace.

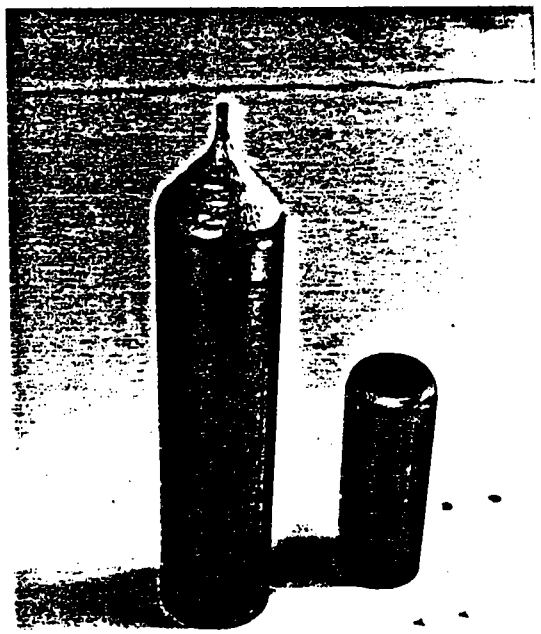


Fig. 4 Single Crystal Ingots Grown By Conventional(R) and Modified Bridgman Process.

그외 ferrite 단결정을 제조할 수 있는 방법이 발표되었다. 즉, 80년대초 지금까지의 용융상태에서 단결정을 성장시키는 방법과는 달리 백금도가니를 사용치않는 획기적인 고상 반응법(solid-solid reaction)으로 Mn-Zn ferrite 단결정을 육성시킬 수 있는 방법이 발표되었다. Fig. 6에서와 같이 단결정

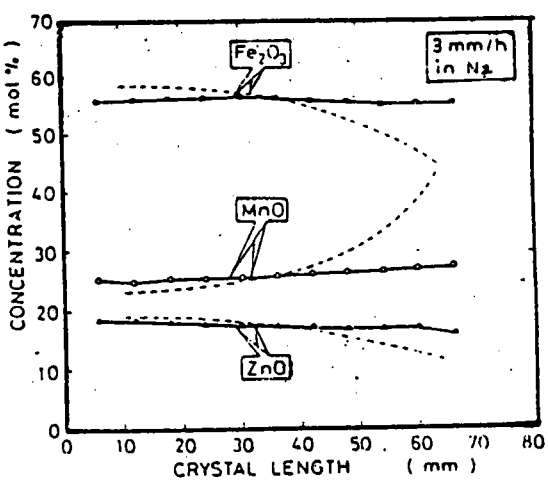


Fig.5 Composition fluctuation in a crystal grown at a rate of 3mm/h.Bridgman methods ; ···conventional,——modified.

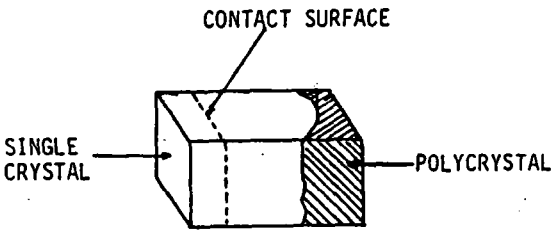


Fig. 6 Single crystal made by solid-solid reaction process.

과 다결정소결체를 접합시킨 후 1400℃ 부근에서 열처리하면 단결정이 다결정체 내부로 입자성장(grain growth)되는 원리를 이용하였다.

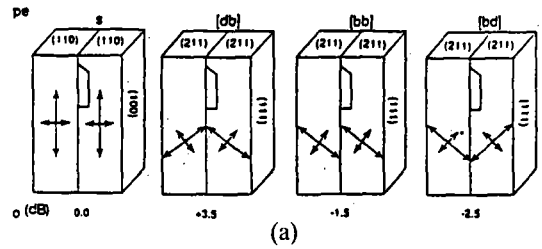
이 방식에서는 조성편차가 발생치 않고 고가의 백금 도가니를 사용치 않는 등의 장점이 있으나 단결정 내부에 수많은 미세기공(pore)등의 결정 결함이 존재하기 때문에 고주파 영역에서 자기헤드로 사용할 때 noise 발생이 심하게 나타나는 결정적인 단점으로 현재는 거의 사용치 않고 있다.

응용 및 전망

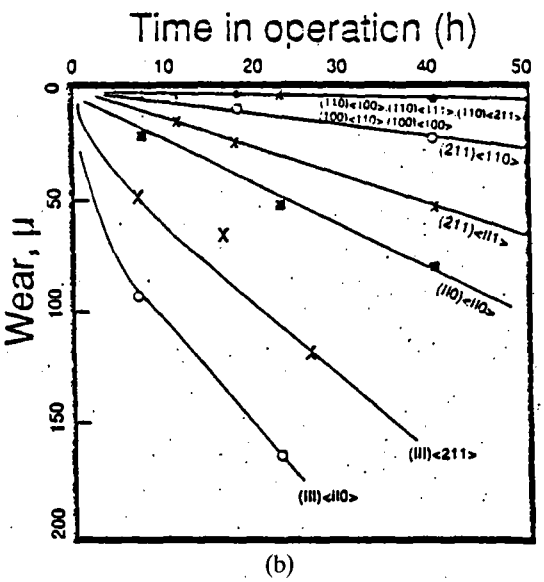
Mn-Zn ferrite 단결정은 주로 VTR의 영상신호기록 및 재생하는 자기헤드의 소재로 사용되고 있다. 즉 영상기록시에는 전기적 신호를 자기적 신호로 변환시켜 자기테이프에 기록시켜 주며, 영상재생시에는 역으로 자기 테이프에 기록된 자기적 신호를 전기적 신호로 변환시켜 화면에 나타나게 하는 VTR의 핵심 기능을 담당하고 있다.

Mn-Zn ferrite 단결정은 결정방위에 따라 투자율, 내마모성등에 관한 이방성(anisotropic properties)을 지니고 있으므로 자기헤드의 결정방위선택이 매우 중요하게 된다. Fig. 7에는 여러가지 헤드의 결정방위와 헤드 출력과의 관계를 보여준다. 여기서 헤드의 상부표면이 자기테이프와의 접촉이 일어나는 면이 된다. [db]형의 결정방위를 갖는 자기헤드가 헤드출력이 3.5dB로 가장 높음을 알 수 있고 내마모성도 우수한 것으로 나타나, 현재 대부분의 VTR 헤드는 [db]형 혹은 S형으로 제작되고 있다.

Fig. 8에는 실제 VHS형 VTR에 사용되고 있는 헤드의 chip core의 형상 및 크기를 나타내었다. 이 헤드는 [db]형으로 제작되어 있음을 알 수 있다. 자기



(a)



(b)

Fig. 7 (a) Comparison of relative magnetic head outputs of single-crystal magnetic heads with various crystal orientations.
(b) Wear rates of single-crystal ferrites with various crystal orientations.

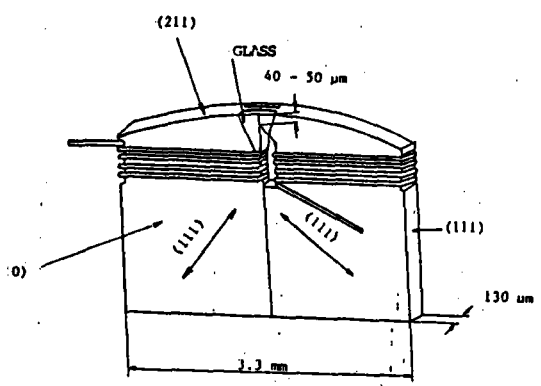


Fig. 8 VHS head chip core and its schematic diagram.

테이프와의 주행면은 상면이 [111]방향이 되게 한다.

Fig. 9에는 실제 VTR 헤드 드럼에 장착된 자기헤드 및 chip을 좁히도록 core를 나타내었으며 영상기록시에는 VTR 회로를 통해 자기헤드로 보내진 전기적 신호가 chip core에 감겨진 coil에 의하여 자장을 형성시키며, 이 자장의 세기가 자기테이프에 자화를 시켜 영상신호가 기록된다. 그러므로 헤드 소재의 특성과 자기헤드의 설계, 가공정밀성은 VTR의 화질에 직접적인 영향을 미치게 되어 VTR의 성능을 결정하게 된다.

현재 대부분의 국내 VTR은 1개의 헤드 드럼에 2개의 자기헤드가 장착된 2-헤드 방식을 채택하고 있으나 최근에는 VTR의 고기능화에 따라 4-헤드 방식으로 전환되고 있는 추세이다.

8㎜ VTR카메라(camcorder) 및 기존 VHS VTR보다 화질이 약 25% 더 선명한 Super-VHS VTR등은 기록밀도의 증가로 인하여 사용주파수가 7MHz로 증가되며, 이에 따라 ferrite 단결정 헤드 사용시는 투자율 값이 떨어지고 rubbing noise가 증가되는 등의 문제점이 나타난다. 이러한 새로운 특성을 만족시키기 위해 Fig. 10에서와 같이 여러 종류의 자기헤드가 개발되었다. Metal-in gap(MIG)헤드는 Mn-Zn ferrite 단결정사이에 고주파 특성이 뛰어난 Metal alloy 계통의 permalloy(Ni-Fe), sendust(Fe-Si-Al)등의 박막층을 형성시켜 줌으로써 고주파 영역에서 사용가능토록 개발된 것이다. 이는 8㎜ VTR카메라, S-VHS VTR외에도 최근 차세대 오디오로 각광 받기시작한 DAT(Digital Audio

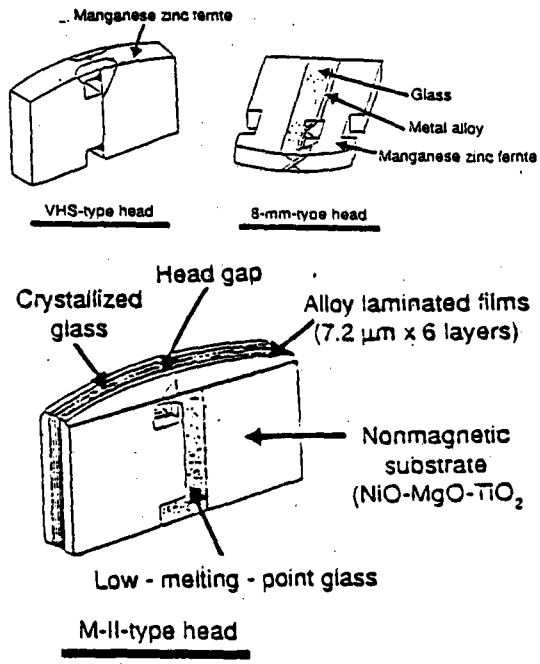


Fig. 10 Core structures of various magmetic heads.

Tape)레코더용 자기헤드로도 사용되고 있다. Laminated metal(LAM)헤드는 비자성체 기판($NiO-MgO-TiO_2$)위에 Co-Nb-Zr alloy의 박판을 6층으로 쌓아 제작한 것으로 MIG헤드보다 rubbing noise가 낮아 더 높은 고주파 영역에서 사용 가능하나 고가이기 때문에 주로 상업 방송분야에 사용이 제한되고 있다.

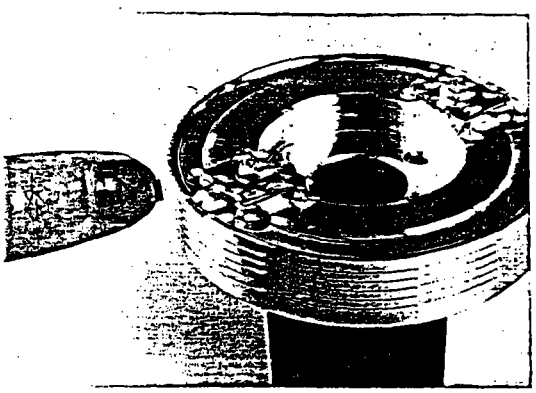


Fig. 9 Head drum

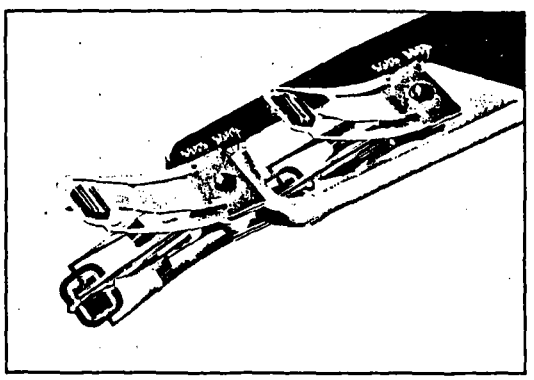


Fig. 11 Ferrite polycrystalline slider for HDD.

또한 국내에서 HDTV 및 위성중계가 몇년후에는 시작될 것으로 기대 되고 있다. 이때 사용되는 HD-VTR은 주파수가 30 MHz 이상으로 증가될 것이며 이때 헤드로는 rubbing noise가 개선된 MIG 헤드나 LAM 헤드가 주종을 이룰 것으로 예상되고 있다.

세계적으로 넓은 시장을 갖고 있는 컴퓨터 자기헤드의 경우 HDD용 자기헤드 슬라이더(slider)는 Fig.11에서와 같은 Mn-Zn ferrite 다결정체를 주로 사용해 왔으나, 최근에는 기록밀도의 증가로 인하여 헤드코어 gap이 더욱 좁혀지면서 다결정체 ferrite core의 noise 문제로 최근 헤드소재 자체가 다결정체에서 급격히 단결정으로 대체되고 있는 추세이다.

참고자료

1. M.Sugimoto:" Crystals ", Vol.1, Springer-Verlag, 125(1978)
2. M.Torii, U.Kihara and I.Maeda:IEEE Trans.Magn, MGA-15, 1973(1979)
3. Th.J.Berben and D.J.Perduijn:in Ferrites, Proc.Intern.Conf. on Ferrites, Japan, 722(1980)
4. S.Matsuzawa and S.Mase:Europe Patent No. 39593(1981), Japan Patent No. 57-92599(1982), U.S.Patent No.339301(1982)
5. K.Matsuyama, S.Shimizu, K.Watanabe, K.Hirota and K.Kugimiya:in Advances in Ferrites, Proc. 5th Intern. Conf. on Ferrites, India, 565(1989)
6. K.Kugimiya:Amer. Ceram.Soc.Bull., Vol.69, No.4, (1990)