

Cu계 스피넬 페라이트의 Cu함량에 따른 특성 변화

남중희 · 오재희

인하대학교 무기재료공학과
(1996년 10월 10일 접수)

Properties of Cu-Contained Spinel Ferrites with Various Cu Contents

Joong-Hee Nam and Jae-Hee Oh

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
(Received October 10, 1996)

요 약

Cu가 함유된 스피넬 페라이트로서 저온 소결형 NiCu 및 CuZn계 페라이트 조성에서의 Cu함량에 따른 특성을 검토함으로써 Cu의 역할에 관하여 고찰하였다. Cu의 함량이 증가할수록 소결 밀도 및 grain size는 증가하였다. 소결과정중에 형성된 석출물의 형태로서 결정 입계상에 Cu가 검출됨을 확인할 수 있었다. Cu함량이 증가할수록 전기비저항은 감소하는 경향이었으며, Q-factor가 최대가 되는 주파수 영역도 감소하였다.

ABSTRACT

The characteristics for the copper-contained spinel ferrites such as NiCu- and ZnCu ferrites with various copper content are investigated in this study, which can provide a explanation for the behavior of copper in sintering at a low temperature. The bulk density and the grain size for these sintered ferrites were increased with the larger amount of copper in compositions. In microstructure of copper-contained spinel ferrites, copper exists in the grain boundary which is formed in sintering process. Electrical resistivity and frequency range with maximum Q-factor of NiCu- or ZnCu ferrites were decreased as increasing of copper content in ferrite composition.

Key words: Copper-contained spinel ferrites, Low-temperature-firing property, Microstructure

1. 서 론

적층형 칩 페라이트 부품용 소재인 NiCuZn계 페라이트는 NiZn 페라이트 조성에 Cu를 치환 첨가한 형태로서, 소성온도를 900°C 혹은 그 이하의 온도로 낮게 할 수 있으며 비교적 높은 소결밀도를 유지함과 동시에 조성 변화에 따라 고주파수 영역에서도 손실이 적은 저손실 특성을 나타낸다. 또한, 전기비저항이 높은 NiZn 페라이트와 비교적 낮은 온도에서도 소결이 가능한 Cu 페라이트가 일정 조성비로 복합형을 이룰 경우, 전자기적 특성이 우수한 저온 소결형 NiCuZn 페라이트를 개조할 수 있다¹⁾. 따라서, 저온 소결형 페라이트 소재를 이용하여 고성능의 적층형 칩 부품을 제조하기 위해서는 이와 같은 페라이트 조성에 대한 기초적이고 체계적인 연구가 선행되어야 한다. 특히, 저온 소결 특성을 좌우하는 성

분인 Cu의 함량에 따른 전자기적 특성 변화와 소결체 내부에서의 Cu 거동에 대한 연구는 NiCuZn 페라이트 및 기타 Cu계 스피넬 페라이트에 대한 특성 평가에 있어서 매우 중요한 요소가 될 것이다.

본 연구에서는 적층형 칩 페라이트 제조에 사용되는 저온 소결형 NiCuZn 페라이트조성 이외에도 NiCu 및 ZnCu 페라이트 등과 같이 Cu가 함유된 스피넬 페라이트의 특성을 비교하여, Cu가 저온 소결 특성 및 전자기적 특성에 미치는 영향에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 제조

출발원료로는 고순도의 NiO, CuO, ZnO, Fe₂O₃를 사용하여 일정 비율로 칭량하였고, polyethylene 용기와

nylon ball을 이용하여 10시간 혼합한 후 건조하고 750℃에서 2시간 동안 하소하여 스피넬상의 분말을 제조하였다. 하소한 분말은 stainless steel ball(직경 5 mm)을 사용하여 40시간 분쇄하고 1,000 kg/cm²의 성형압으로 toroid 및 disk 형태의 성형체를 제조하였다. 소결 온도는 900℃ 및 1000℃, 유지 시간은 5시간으로 하였고, 공기 중에서 5℃/min의 승온 및 냉각 과정을 거쳐 소결체를 제조하였다.

2.2. 물성 측정

소결체의 결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였고, 입자 크기 및 형태는 SEM으로 관찰하였으며, 소결체의 입계에 대하여 EDS 분석을 행하였다. 페라이트 소결체의 bulk density는 ASTM규정⁹⁾에 의해 시편의 건조무게, 포수무게, 수중무게를 측정한 후 시편 5개에 대한 평균값으로 정하였으며, 전기비저항은 HP 4329A high resistance meter로 2단자법에 의해 disk형 시편의 저항을 측정한 후 계산하였다. Toroid 시편에 대한 코일의 권선수를 10회로 하여 100 kHz에서 HP 4192A LF impedance analyzer로 inductance와 Q-factor를 측정하였으며, 시편의 초기투자율(μ)은 측정된 L값으로부터 다음 식에 의하여 계산하였다.

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

S: toroid의 단면적, $S = \frac{(d_o - d_i)}{2} \times t$

N: Coil의 권선수(=10)

d_o, d_i : 시편의 외경, 내경/ $d = \frac{(d_o - d_i)}{2}$

t: 시편의 두께

$$\mu_r = \frac{L}{L_0} \quad (L: \text{measured inductance value})$$

3. 결과 및 고찰

저온 소결형 Cu계 페라이트 조성에서 Cu에 대한 특성 변화를 고찰하기 위하여, 기 보고된 연구 결과⁴⁾를 근거로 본 연구의 페라이트 기본 조성을 $(Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ 와 $(Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ 로 정하였으며, Cu 함량 x에 따른 특성을 검토하였다.

3.1. NiCu 및 ZnCu 페라이트 소결체 제조

900℃에서 소결한 NiCu 및 ZnCu 페라이트 소결체의

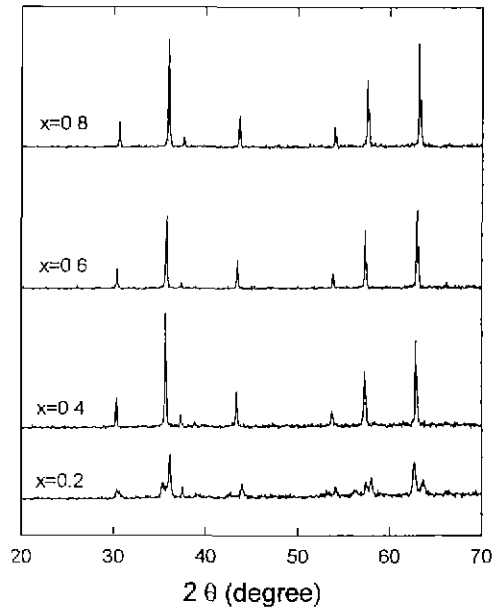


Fig. 1. XRD patterns of $(Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ ferrites sintered at 900℃ for 5 hours.

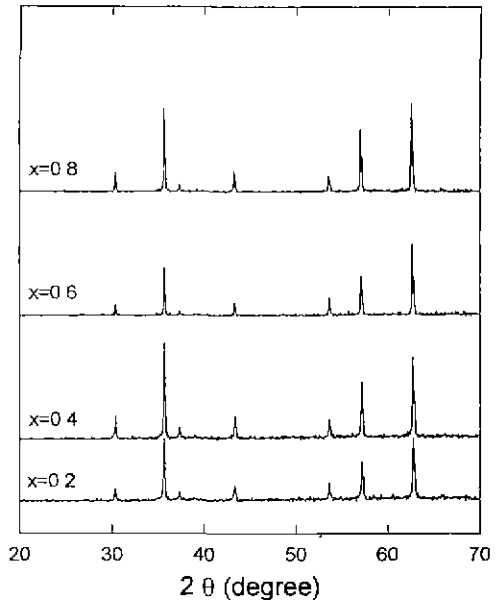


Fig. 2. XRD patterns of $(Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ ferrites sintered at 900℃ for 5 hours.

결정상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 하였으며, 그 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이, $(Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ 페라이트에서 Cu함량이 x=0.2인 경우에는 $NiFe_2O_4$ 의 주 피크

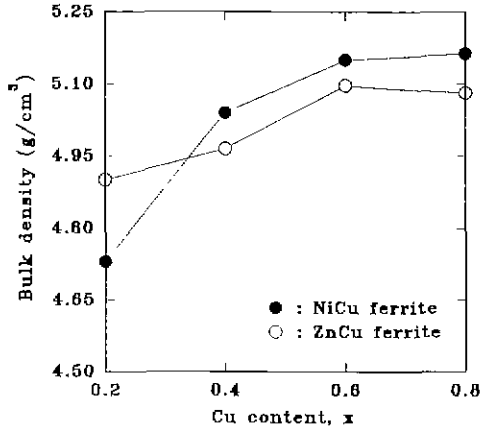


Fig. 3. Bulk density of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ and $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ ferrites sintered at 900°C for 5 hours.

(I_{100})에 해당하는 $2\theta=35.7^\circ$ 부근에서의 피크 분리 현상이 관찰되었으며, 이밖에도 $2\theta=57.4^\circ$ 및 62.9° 부근에서도 마찬가지로 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 Ni 페라이트의 합성온도가 1200°C 이상으로서 Zn 페라이트의 경우보다는 상대적으로 높기 때문에 900°C 의 소결 온도로는 Cu함량 $x=0.2$ 의 조성에서 충분한 소결이 이루어지지 않음으로 인해 발생한 것으로 판단되며, 반면에 Zn 페라이트의 합성은 1000°C 이하에서도 가능하므로 Fig. 2에 나타낸 $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ 의 XRD 분석 결과를 보면 $x=0.2\sim 0.8$ 의 모든 조성에서 결정성이 우수함을 확인할 수 있었다.

3.2. 소결 밀도 초기투자율 변화

Fig. 3은 상기 NiCu 및 ZnCu 페라이트 조성에 대하여 900°C 에서 소결한 경우, Cu의함량에 따른 bulk den-

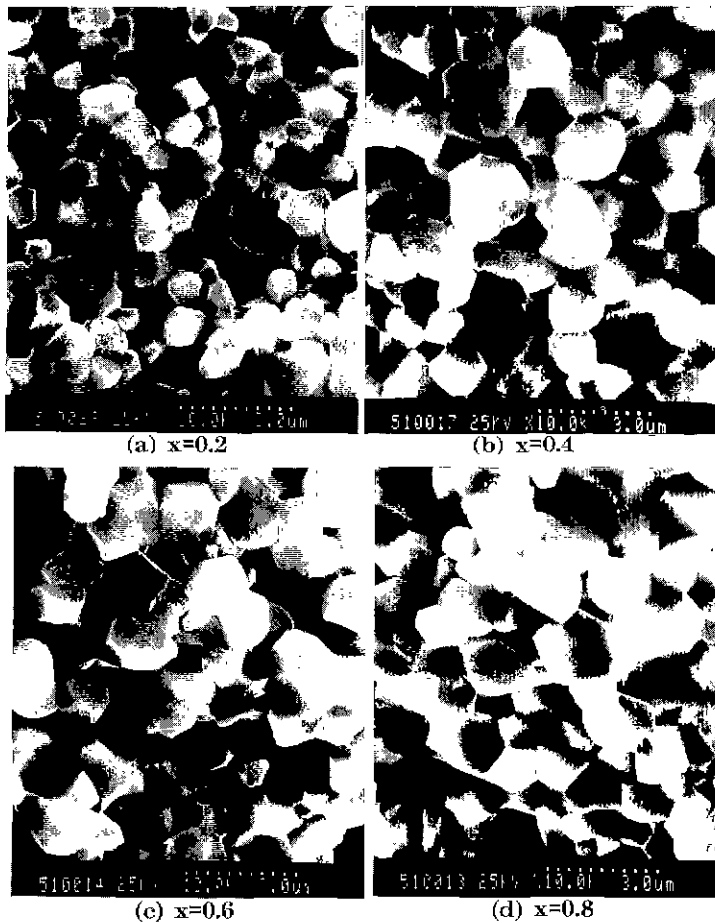


Fig. 4. SEM images of fractured surface of $(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ sintered at 900°C for 5 hours.

sity의 변화를 나타낸 결과이다. Cu함량이 $x=0.2$ 에서 $x=0.8$ 로 증가함에 따라 bulk density가 증가하였는데, 이는 본 연구에서의 소결온도가 $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ 2성분간의 공융점(약 1075°C)에 근접하여 소결체내에 일부 액상이 형성됨으로써 물질 이동이 용이해지기 때문에 기공율이 감소하여 bulk density가 증가 하게 되는 것으로 판단된다. Cu함량이 $x=0.2$ 일 때 NiCu 페라이트의 bulk density가 ZnCu 페라이트에 비하여 상대적으로 낮은 이유는, Ni 페라이트 자체의 합성온도가 Zn 페라이트의 경우보다 훨씬 높아서 Cu함량이 $x=0.2$ 와 같이 적은 경우는 Cu가 NiCu 페라이트의 소결 특성에 미치는 영향이 크지 않기 때문이다. 그리고 Cu함량 $x=0.4$ 이상에서는 Cu함량이 많아지더라도 Ni 페라이트의 이론밀도(5.37 g/cm^3)가 Zn 페라이트의 이론밀도(5.33 g/cm^3) 보다 약간 크기 때문에, Ni 페라이트에 비해 ZnCu 페라이트의 bulk density가 작은 값을 갖게 되는 것이다.

Fig. 3과 같이 Cu함량에 따른 소결체의 미세구조를 확인하기 위하여 파단면에 대한 SEM image 관찰 결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타내었다. 두 가지 경우에서 보면, Cu함량에 따라 결정립의 크기가 증가하고 있음을 알 수 있으며, 전체적으로 비교해 볼 때 NiCu 페라이트 보다는 ZnCu 페라이트의 결정립 크기가 약간 큼을 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조상의 차이가 나는 이유는, Table 1과 같이 페라이트의 소결 특성에 중요한 영향을 미치는 Fe^{3+} 이온의 확산 계수($D_0, \text{cm}^2/\text{s}$)를 고려해 보면 ZnFe_2O_4 의 경우가 상대적으로 매우 커서, Cu가 치환된 형태라고 할지라도, NiCu 페라이트 보다는 ZnCu 페라이트의 소결 속도가 빠르기 때문이라고 생각된다. 따라서, Fig. 3의 결과에 나타낸 바와 같이, 결정립 성장시 소결체 내부에 잔존하는 기공으로 인해 결정립 크기는 커지더라도 전체 기공율이 증가하기 때문에 NiCu 페라이트 보다는 ZnCu 페라이트의 bulk density가 약간 감소한 것으로 판단된

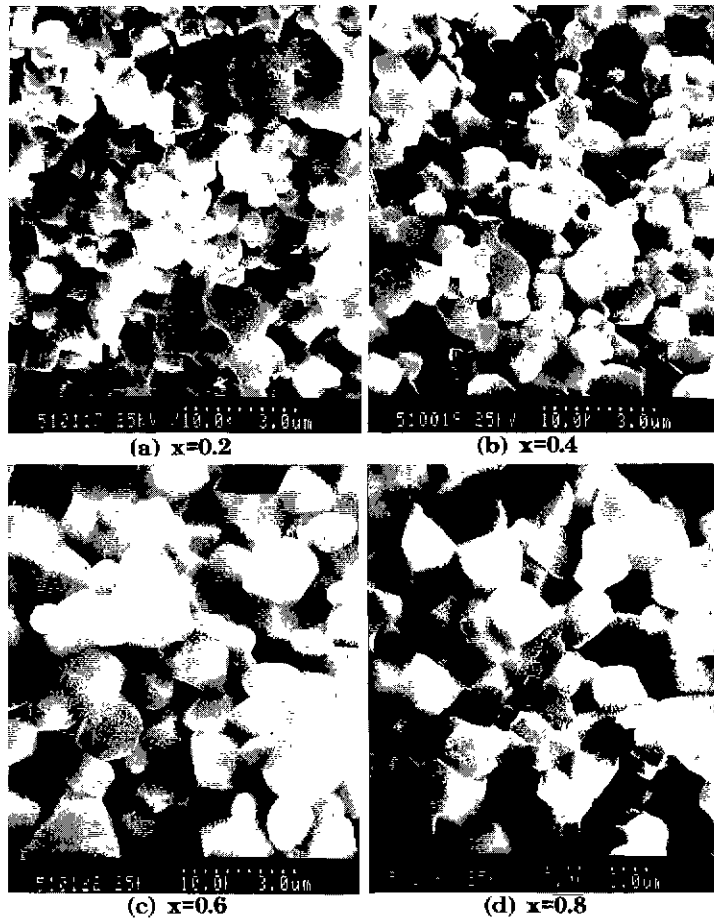


Fig. 5. SEM images of fractured surface of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ sintered at 900°C for 5 hours.

Table 1. Diffusion Coefficient of Ferric Ion in Ferrites⁵⁾

| Diffusion ion | Ferrite body | Measuring temp. (°C) | Diffusion coeff. D ₀ (cm ² /s) |
|------------------|----------------------------------|----------------------|--|
| Fe ³⁺ | ZnFe ₂ O ₄ | 700~1200 | 800 |
| | NiFe ₂ O ₄ | 800~1200 | 40 |

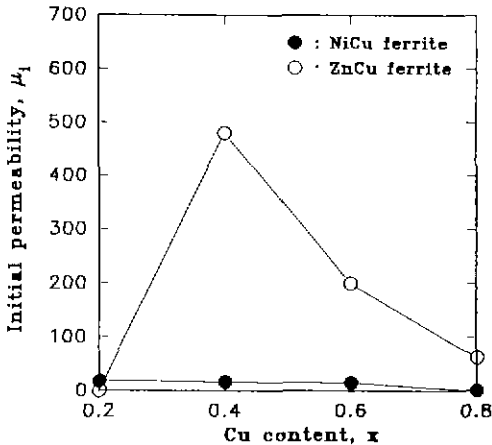
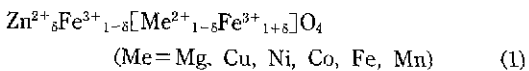


Fig. 6. Initial permeability of (Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985} and (Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985} ferrites sintered at 900°C for 5 hours.

다.

Fig. 6은 NiCu 및 ZnCu 페라이트의 Cu함량 x에 따른 초기투자율의 변화이다. Cu함량이 증가함에 따라 초기 투자율은 약간씩 감소하다가 x=0.8의 조성에서는 감소하여 매우 낮은 값을 나타내었다. 한편, (Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985}의 조성에 대한 초기투자율의 변화를 보면, Cu함량이 x=0.2에서 x=0.4로 증가함에 따라 초기투자율이 급격히 증가하여 x=0.4에서는 최대값을 나타내었으며, x=0.4 이상에서는 큰 폭으로 감소하였다. Fig. 3의 결과와 같이 이들 페라이트 소결체의 bulk density 변화에서는 NiCu 페라이트인 (Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985}의 조성이 대체로 큰 값을 나타내었으나, Fig. 6의 초기투자율 변화를 보면 x=0.4~0.8의 영역에서 ZnCu 페라이트가 오히려 훨씬 높은 값을 유지하고 있음을 알 수 있다.

일반적으로 치환형 Zn 페라이트(mixed zinc ferrite)의 이온분포^{5,6)}는 다음과 같다.



$$\mu_m = [m(1-\delta) + 5(1+\delta)] - 5(1-\delta) = m(1-\delta) + 10\delta \quad (2)$$

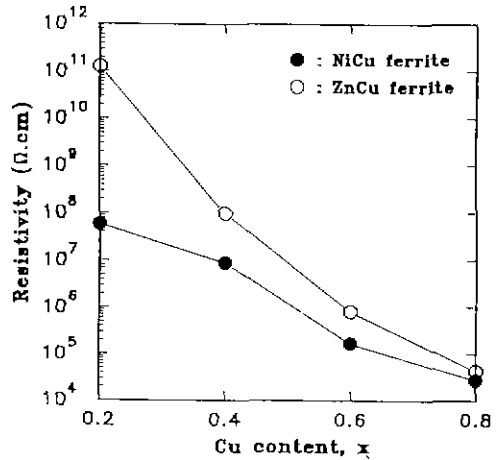


Fig. 7. Resistivity of (Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985} and (Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe₂O₃)_{0.985} ferrites sintered at 900°C for 5 hours.

여기서 p_m은 자발자화량이고, m은 Me²⁺가 갖는 자기 모멘트이다.

Ni 페라이트(NiFe₂O₄)는 역(inverse) 스피넬 구조를 갖는 연자성 페라이트로서 Ni²⁺가 팔면체 격자점(B site)에 존재하여 자발자화량은 2μ_B가 된다. 반면에 Zn 페라이트(ZnFe₂O₄)는 정(normal) 스피넬 구조를 갖으며 Zn²⁺이온이 사면체 격자점(A site)을 차지하여 자발자화량은 0μ_B가 된다. 그러나 이들 페라이트 조성에 Cu²⁺이온이 치환되면, Zn 페라이트의 경우는 일정량 치환될 때까지 포화자화값이 증가하다가 그 이상이 되면 감소하게 되는 결과를 나타낸다. 즉, A-B 격자위치간의 상호작용만 고려한다면 상기의 이온분포식 (1)에서 δ=1일 때 ZnFe₂O₄ 만으로도 p_m=10 μ_B가 되어야 하지만, 실제로는 δ=1에 가까워질수록 A-B 격자위치간의 상호작용은 약해져서 δ=1이 되면 B-B 격자위치간에 형성되는 antiferromagnetism으로 되어 p_m=0으로 된다. 따라서, Fig. 6의 ZnCu 페라이트에 대한 초기투자율 변화에서 Cu함량이 x=0.4 이상으로 되면, 위의 (1)식에 나타낸 바와 같이, Zn함량은 상대적으로 감소하기 때문에, ZnCu 페라이트의 p_m이 작아지는 결과를 초래하여 초기투자율이 급격하게 감소하는 것으로 설명할 수 있다. 한편, NiCu 페라이트의 조성에 대해서는 m=2 μ_B인 Ni²⁺ 대신 m=1 μ_B의 Cu²⁺가 치환됨으로써 Cu함량이 증가할수록 초기투자율이 감소하는 것으로 생각된다.

3.3. 전기비저항 및 미세구조 변화

NiCu 페라이트 및 ZnCu 페라이트 소결체에 대하여

Cu함량에 따른 전기비저항의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fujimoto 등⁷⁾의 연구에 의하면, NiCuZn 페라이트의 소결 과정에서 평면체 배위를 갖는 Ni^{2+} , Fe^{3+} 등의 이온 대신에 Cu^{2+} 가 치환되면서 전기적 중성을 이루기 위해 Fe^{3+} 이온의 빈자리(V_{Fe}^{3+})와 O^{2-} 이온의 빈자리(V_O)가 동시에 형성되며, 이때 형성된 O^{2-} 이온의 빈자리를 통해 이온들의 확산통로로 이용된다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에서의 $(Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ 와 $(Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$ 조성에 대해서도 Cu함량 x가 증가는 이러한 산소공극이 생겨날 수 있는 요인으로 작용하여, 이온들의 이동 경로가 많아지게 되므로, 결국 전기비저항은 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

이러한 Cu계 스피넬 페라이트의 미세구조상의 특성을 고찰하기 위하여, 1000°C에서 소결한 NiCu 및 ZnCu 페라이트 소결체의 표면을 SEM으로 관찰하고 입체 부

분에 대하여 EDS 분석을 한 결과를 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다. 900°C에서 소결한 경우와 비교해 볼 때, Fig. 8에 나타낸 바와 같이 1000°C에서는 Cu의 함량에 따라 소결체의 입자 크기가 현저하게 변화하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 Fig. 4와 Fig. 5에서 설명하였듯이, 900°C에서 1000°C로의 소결온도 상승 이외에, x=0.2인 경우 보다는 x=0.8로의 Cu함량의 증가가 소결성 향상에 크게 기여하였기 때문이라고 볼 수 있다. 이와 같은 NiCu 및 ZnCu 페라이트 소결체에 대하여 입체에 대한 EDS 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서도 알 수 있는 바와 같이 Cu를 함유한 스피넬 페라이트에서의 Cu는 격자 내부로의 치환 보다는 불안정상으로서 입체에 존재하는 것임을 간접적으로 확인할 수 있었다.

한편, Fujimoto 등⁷⁾의 보고에 의하면, 적층형 칩 페

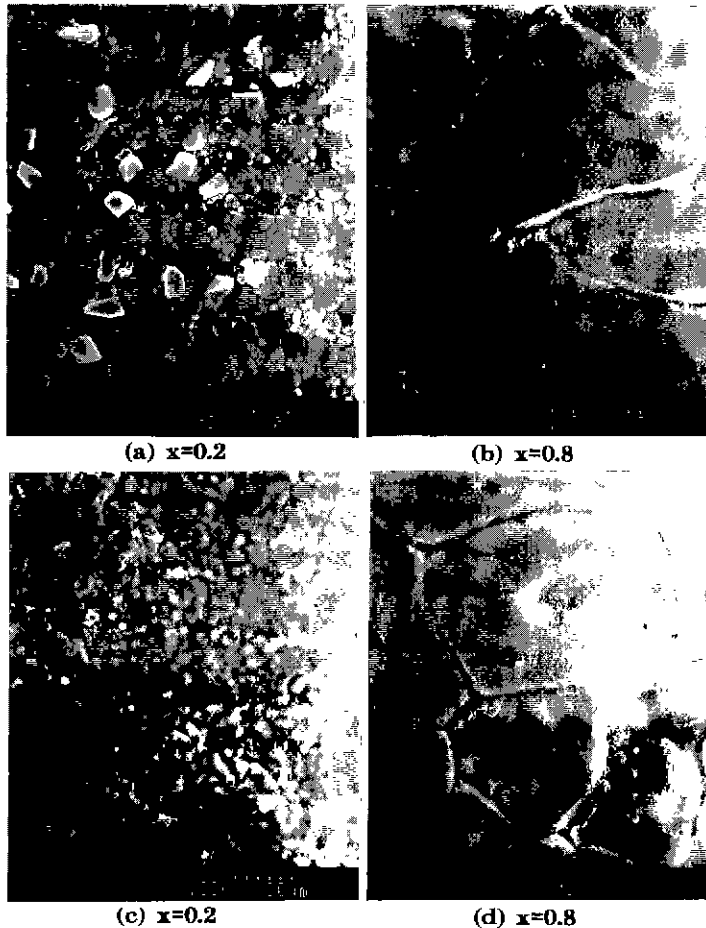


Fig. 8. SEM images of free surface of NiCu ferrites and ZnCu ferrites sintered at 1000°C for 5 hours. (a) and (b): $(Ni_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$, (c) and (d): $(Zn_{1-x}Cu_xO)_{1.015}(Fe_2O_3)_{0.985}$

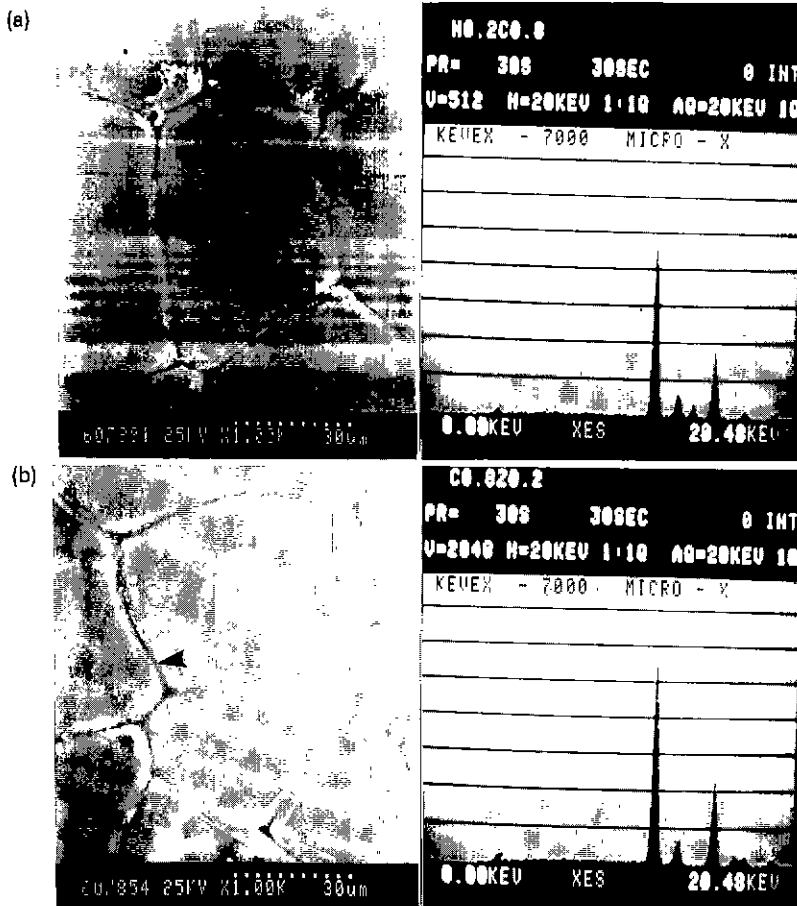


Fig. 9. EDS analysis for free surface of (a) $(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ and (b) $(\text{Zn}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}\text{O})_{1.015}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.985}$ ferrite sintered at 1000°C for 5 hours.

라이트용 소재로 사용되는 NiCuZn계 페라이트에서도 소결 과정중의 Cu^{2+} 거동이 소결체의 저온 소결 특성을 좌우하며, 특히 소결체 내부에서도 Cu^{2+} 의 분포가 균일하지 않아서 초기투자율 등의 특성에 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다. 일반적으로 페라이트 소결체의 내부 응력이 증가하면 초기투자율이 감소하므로, Fig. 6에 나타난 바와 같이 NiCu 및 ZnCu 페라이트의 Cu 성분이 일계 편석 현상으로 인해 내부 응력이 증가하여 초기 투자율이 감소하는 것으로 판단된다.

또한, NiCu 및 ZnCu 페라이트의 Cu함량에 따른 Q-factor의 주파수 의존성의 변화를 추적한 결과, Fig. 10에 나타난 바와 같이, Cu함량이 증가할수록 Q-factor가 최대값을 갖는 주파수 영역은 점차 감소함을 알 수 있었다. Fig. 9에 나타난 EDS 분석 결과로부터 알 수 있듯이, Cu계 스피넬 페라이트 소결체에서의 Cu 성분은 주로

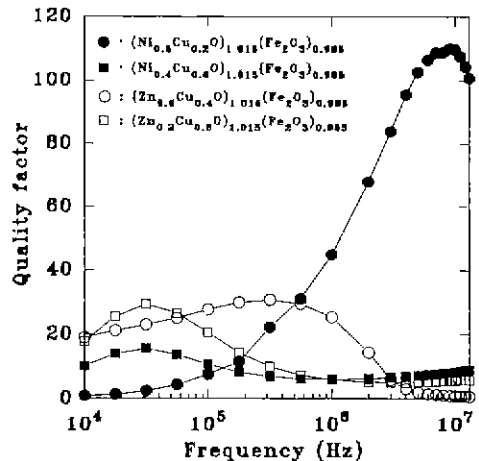


Fig. 10. Quality factor of NiCu ferrite and ZnCu ferrite sintered at 900°C for 5 hours

입계에 모이므로, Q-factor값의 최대, 즉 주파수에 따른 자성 손실이 최소가 되어 고주파 특성을 향상시키기 위해서는 최적의 Cu함량이 결정되어야 한다.

4. 결 론

본 연구에서는 NiCu 및 CuZn 페라이트 등과 같이 Cu가 함유된 스피넬 페라이트의 특성을 비교하여, Cu가 저온 소결 특성 및 전자기적 특성에 미치는 영향에 관하여 검토하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉, Cu가 함유된 스피넬 페라이트에서 Cu함량이 증가하면 소결체의 저온 소결 특성은 향상되었으나, 그로 인해 전기비저항이 감소하고 미세구조상에서 Cu가 입계 부근에 존재하여 주파수 변화에 따른 손실량이 증가함을 알 수 있었다. 또한, 이러한 저온 소결형 Cu계 스피넬 페라이트의 조성 변화에 따른 미세구조 및 전자기적 특성의 제어를 통해 적층형 칩 부품용 NiCuZn계 페라이트 소재 개발에도 응용하면, 현재 관심이 고조되고 있는 고성능의 적층형 칩 페라이트 부품을 제조를 위한 재료 설계 방안에 결정적인 역할을 할 수 있으리라 확신한다.

REFERENCES

1. K. Okutani, "Soft Ferrite Materials and Their Applications," *Magnetic Materials in Japan: Research, Applications and Potential*, Elsevier Science Publishers Ltd., (1991).
2. T. Nomura and A. Nakano, "New Evolution of Ferrite for Multilayer Chip Components," *Ferrites: Proc. of the 6th Inter. Conf. on Ferrites*, 1198-1201 (1992).
3. ASTM C 20-80a, *Am. Soc. Testing and Materials* (1981).
4. 남중희, 정현학, 신재영, 오재희, "NiCuZn Ferrite의 특성에 미치는 조성의 영향," *한국자기학회지*, 5(3), 191-196 (1995).
5. 近角聡信, 太田恵造, 安達健五, 津屋 昇, 石川義和, "磁性體ハンドブック," 朝倉書店, pp. 603-705 (1987).
6. J. Smit and H.P.J. Wijn, *FERRITES, Philips' Technical Library*, Eindhoven, Netherlands, pp.155-160 (1959).
7. M. Fujimoto, K. Hoshi, M. Nakazawa and S. Sekiguchi, "Cu Multiply Twinned Particle Precipitation in Low-Temperature Fired Ni-Cu-Zn Ferrite," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 5532-5536 (1993).
8. M. Fujimoto, "Inner Stress Induced by Cu Metal Precipitation at Grain Boundaries in Low-Temperature-Fired Ni-Cu-Zn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(11), 2873-2878 (1994).