

## NiZn 페라이트의 저온 소결 특성에 관한 연구

고상기·김병호\*·김경용

한국과학기술연구원 세라믹스 공정 연구센터  
고려대학교 재료공학과  
(1997년 7월 30일 접수)

### A Study on Properties of Low Temperature Sintering in the NiZn Ferrite System

Sang Ki Ko, Byong Ho Kim\* and Kyeong yong Kim

Ceramic Processing Research Center, KIST  
\*Dept. of Materials Science and Eng., Korea University  
(Received July 30, 1997)

#### 요 약

$Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 에 B site을 점유하는  $Ni^{2+}$ 를  $Cu^{2+}$ 로 치환하여  $Ni_{1-\delta}Cu_{\delta}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 를 만든 후( $\delta=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 소결조제로 CuO 8wt%,  $Bi_2O_3$  1wt% 첨가하고 각 소결 온도와 조성의 변화에 따른 미세조직과 투자율의 관계를 조사하였다.  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  조성에 소결조제로 CuO을 첨가하는 것보다  $Ni^{2+}$ 를  $Cu^{2+}$ 로 치환한 NiCuZn ferrite가 소결온도의 감소에 효과적이었다.  $900^\circ C/2hr$  소결하였을 때  $\delta=0.2$  시편에서 초투자율은 최대값( $\mu_0=280$  at 1MHz)을 나타내었지만 실수부 투자율은 10 MHz 이하의 주파수에서 감소하였다. NiZn ferrite인  $\delta=0.4$  시편에서  $950^\circ C/2hr$  소결한 후 EPMA 분석결과,  $Ni^{2+}$ 이  $Cu^{2+}$ 에 비해 B site(8번째 자리) 안정화 에너지가 큼에도 불구하고  $Ni_{0.3}Cu_{0.1}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  region, Cu liquid phase region, 결정립계의 3중점에 존재하는 Bi liquid phase region으로 구성되어 있다.

#### ABSTRACT

Microstructure and permeability as a function of sintering temperature and composition were studied on the  $Ni_{1-\delta}Cu_{\delta}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  ( $\delta=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) which was prepared by  $Cu^{2+}$  substitution for  $Ni^{2+}$  in  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ , then followed by 8wt% CuO and 1wt%  $Bi_2O_3$  as sintering aids. It was found that NiCuZn ferrite in which  $Cu^{2+}$  is substituted for  $Ni^{2+}$  is more effective in reduction of sintering temperature than  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  containing CuO as a sintering aid. The specimen of  $\delta=0.2$  sintered at  $900^\circ C$  for 2hr exhibited the highest initial permeability value ( $\mu_0=280$  at 1MHz), but the real permeability decreased at the frequency under 10 MHz. EPMA analysis showed that  $Ni_{1-\delta}Cu_{\delta}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  ( $\delta=0.4$ ), sintered at  $950^\circ C$  for 2hrs consisted of three phase regions of  $Ni_{0.3}Cu_{0.1}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  region, Cu and Bi liquid existed at the 3-point boundary, although the stabilization energy of  $Ni^{2+}$  is higher than that of  $Cu^{2+}$  in B site.

**Key words :** NiZn Ferrite, Permeability, Stabilization energy of B site

#### 1. 서 론

적층 인덕터는 고밀도 실장으로 제작이 가능하므로 비디오 카메라, 액정 TV, 헤드폰 스테레오 뿐만 아니라 하드 디스크, 무선 통신 시스템, 셀룰라 폰 등에 사용된다.<sup>1,2)</sup> 이러한 칩인덕터는 닥터 블레이드 방법과 스크린 프린터 방법에 의해서만 가능하다. 내부전극 인쇄시 내부 전극으로 사용되는 전도체로는 Ag 전극이 주로 사용되며 이는 소결온도  $900^\circ C$ 에서 사용이 가능하며 저항이

낮아 제품의 품질계수를 높일 수 있고 Ag-Pd 전극에 비해 저가로 상업화 할 수 있기 때문이다.

NiZn계 페라이트는 비교적 높은 투자율을 가지면서 전기 비저항이  $10^6 \Omega cm$ 로 높고 대기 중에서 소결 할 수 있으므로 고주파 영역에서 사용되는 디바이스로 많이 사용된다. 그러나 NiZn ferrite의 소결온도는 약  $1200^\circ C$ 이므로 Ag를 내부전극으로 사용하기 위해서는 Ag의 융점인  $961^\circ C$ 보다 낮은 온도에서 소결 해야 한다. 또한  $900^\circ C$  이상의 온도에서 소결할 경우 페라이트 내로 Ag의

확산에 의한 내부 전도체의 저항 증가로 재료의 자성적 성질을 감소시킨다고 보고하고 있다.<sup>3)</sup>

NiCuZn계 페라이트는 NiZn 페라이트에 비해 1000°C 부근의 저온에서 소결이 가능하므로 고주파 대역에서 자기적 특성을 갖는 제품에 사용되기는 하지만 Ni-CuZn계 페라이트도 Ag를 내부전극으로 사용하기 위해서는 낮은 용점을 갖는 소결조제를 첨가해야 한다. 하지만 NiZn 페라이트와 NiCuZn 페라이트의 미세구조 및 자기적 특성에 관한 비교 연구는 그다지 많지 않다. 따라서 900°C 정도의 저온소결을 위해 NiZn 페라이트에 CuO를 소결조제로 첨가하여 그 양을 증가시켜 소결하는 첨가방법 및 Zn양을 고정시키고 B site를 점유하는 Ni<sup>2+</sup>을 Cu<sup>2+</sup>로 치환하여 NiCuZn 페라이트를 제조하는 치환방법에 따른 미세구조 및 주파수에 따른 자기적 성질을 비교하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 B site에 위치하는 Ni<sup>2+</sup>(3d<sup>8</sup>) 대신에 3d 궤도의 unpaired 전자쌍이 작아 Ni<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>) 비해 magnet moment가 작지만 spinel을 형성하면서 소결조제로 작용하는 Cu<sup>2+</sup>(3d<sup>9</sup>)를 치환하여 Ni<sub>8</sub>Cu<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub> 페라이트를 제조한 후(δ=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) 소결조제로 CuO 8wt%, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1wt%를 첨가한 ferrite의 미세구조 변화와 결정립의 성분분석을 실시하였으며 또한 주파수에 따른 투자율의 거동도 조사하였다.

## 2. 실험방법

Ferrite 분말조성은 일급 시약인 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(正同chem. 99%), NiO(正同chem. 99%), ZnO(正同chem. 99%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(High Purity chem. 99.9%),을 사용하였다. 시편의 조성은 Table 1(이후의 조성표기는 Table에 의거 표시)에 나타내었다. 분산매는 에탄올을 사용하였고 원료와 분산매 그리고 쇄분 배합비를 1:1.5:5 무게비로 평량하여 200 rpm으로 24시간 동안 습식 혼합하였다.

건조시킨 시료는 800°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소분체에 소결조제를 첨가하여 혼합 때와 동일한 조건으로 24시간 습식 재 분쇄하여 건조한 후 5wt%

PVA 수용액을 결합제로 첨가하였다. 페라이트 조성의 소결성과 자기적 성질의 물성을 측정하기 위하여 직경이 15 mm인 disk형 mold와 내경이 21 mm, 외경이 35 mm인 toroidal형 mold를 사용하여 600 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 disk형 및 toroidal시편을 성형하였다. 소결은 대기 중에서 5°C/mm의 속도로 승온하여 850~950°C에서 2시간 유지한 후 5°C/min 속도로 냉각하였다.

소결체의 밀도와 기공률은 표준규격에 준하여 아르키메데스 법으로 측정하였다. 하소분체와 소결체의 상관 관계는 X선 회절분석 장치(Phillips, PW 17100)를 사용하여 분석하였다. 소결시편의 미세구조를 알기 위해 SEM과 EPMA(JEOL, JAX 8600)를 이용하여 연마면 을 관찰하였다. 초투자율과 주파수에 따른 투자율 변화는 0.35 mm의 에나멜선으로 균일하게 20회 감은 다음 Gain phase analyzer(HP4194A)를 이용하여 0.1~40 MHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 투자율 측정 및 X선 회절 분석

Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 용융점이 820°C로 낮아 액상 소결조제로 많이 사용되지만 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 증가시킬 경우 Ag전극의 확산을 일으켜 전극 특성을 저하시키므로 Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 소결조제로 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 1wt%로 고정시킨 후 CuO를 6~15wt%로 첨가하여 900°C에서 2시간 소결하였을 때 CuO wt%양 증가에 따른 초투자율을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 조성에서 900°C로 소결 하여 μ<sub>s</sub>=150~160의 초투자율을 갖기 위해서는 CuO 6~8 wt% 첨가해야 함을 알 수 있다. CuO 8wt% 이상 첨가할 경우 투자율이 급속하게 감소하는데 이는 액상 소결시 CuO 양이 증가할 수록 입계 주변에 Cu-liquid phase가 증가하여 결정립 성장을 방해하기 때문이라 생각된다. 또한 Ni<sub>0.4</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에 소결조제로 첨가하는 CuO 8wt%의 양을 감안해서 ZnO양은 고정시키고 NiO를 CuO로 치환하여 Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.6</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>를 제조하였다. 이와 같은 치환방법에 의해 제조한 Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.6</sub>

Table 1. Composition of Specimen

Specimen	Basic composition.(mol)				Additive content (wt%)	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	CuO	ZnO	CuO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FN4	1	0.4	-	0.6	8	1
FN415	1	0.4	-	0.6	15	1
FN3	1	0.3	0.1	0.6	8	1
FN2	1	0.2	0.2	0.6	8	1
FN1	1	0.1	0.3	0.6	8	1
FC4	1	-	0.4	0.6	8	1

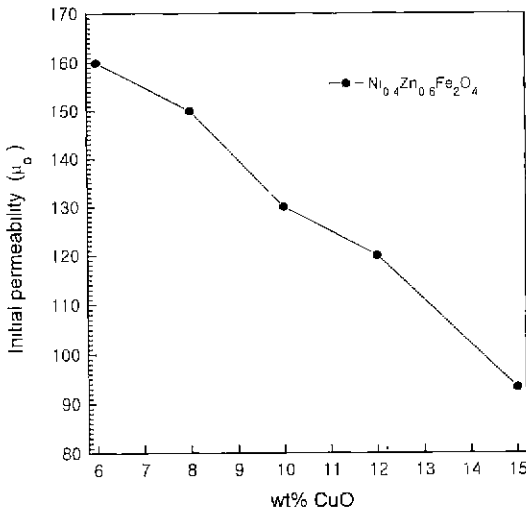


Fig. 1. Initial permeability as a function of CuO content in  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$

$Fe_2O_4$ 에 소결조제로  $Bi_2O_3$ 를 1wt% 첨가하여 소결 ( $900^{\circ}C/2hr$ )하면,  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 에 소결조제로 CuO 8wt%,  $Bi_2O_3$  1wt% 첨가하는 경우의 소결밀도  $5.20 g/cm^3$  보다는 낮지만,  $5.02 g/cm^3$ 의 소결밀도와 120의 초투자율을 나타내었다. 따라서 소결조제인 CuO의 첨가량을 변화시키는 방법만으로는 소결밀도와 투자율을 증가시킬 수 없으므로  $Ni_{0.4}Cu_{0.4-δ}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 를 만든 후, 조성변화( $δ=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )에 따라 CuO 8wt%,  $Bi_2O_3$  1wt%로 소결조제 양을 고정시키고 각 소결 온도에서 미

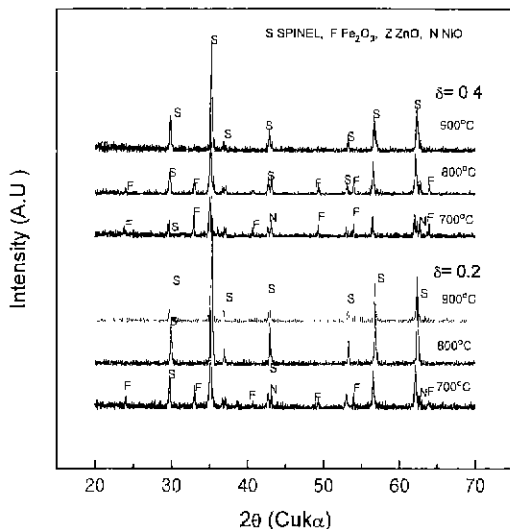


Fig. 2. XRD patterns of  $Ni_{0.4}Cu_{0.4-δ}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  at various calcination temperatures.

세조직과 투자율을 조사 하였다.

Fig. 2는  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  및  $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 를 하소 한 분말의 X선 회절분석 결과를 나타내고 있다. 두 조성 모두  $700^{\circ}C$ 에서 하소한 분말에서 spinel peak들이 나타나기 시작하고 그 이상의 온도에서는 온도가 증가할수록  $\alpha-Fe_2O_3$ 와 NiO, ZnO의 peak가 줄어들고 spinel화가 더욱 진행됨을 알 수 있다.  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  조성은 하소온도  $800^{\circ}C$ 에서는 약간의  $\alpha-Fe_2O_3$ 가 잔존하고  $900^{\circ}C$ 부터 spinel화가 진행되지만  $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  조성의 경우에는  $Ni_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  보다는 하소온도가  $100^{\circ}C$  낮은  $800^{\circ}C$ 로부터 spinel 화가 진행됨을 알 수 있다. 이는 NiO대신 치환된 CuO가 소결조제로 작용하면서 spinel화를 촉진시킨다는 것을 의미한다.

3.2. 조성변화에 따른 미세구조 변화 및 자기적 특성

Fig. 3 및 4는 FN4, FN3, FN2, FN1, FC4, FN415 조성에 대하여 각각  $900^{\circ}C$  및  $950^{\circ}C$  에서 2시간 소결한 경우의 permeability spectrum을 나타내고 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이  $900^{\circ}C$ 로 소결할 경우에도 FN3, FN2, FN1, FC4 조성 모두가 FN4에 비해 1MHz에서 초투자율이 100이상 높은  $\mu_0=250\sim 280$ 의 일정한 값을 나타냈다. FN2는 5 MHz 에서 실수부 투자율이 감소 하는 반면 FN4는 크고 작은 결정립이 혼재하여 결정립계의 표면적이 증가하므로 비저항이 커져서 와전류 손실이 감소하게 되어 FN4의 실수부 투자율 감소는 20 MHz 이상의 고주파 쪽으로 이동함을 보여준다.<sup>41</sup> 따라서 Ni-CuZn ferrite인 FN2의 공진 주파수가 NiZn ferrite인 FN4에 비해 감소함을 알 수 있다. Fig. 4는 소결온도

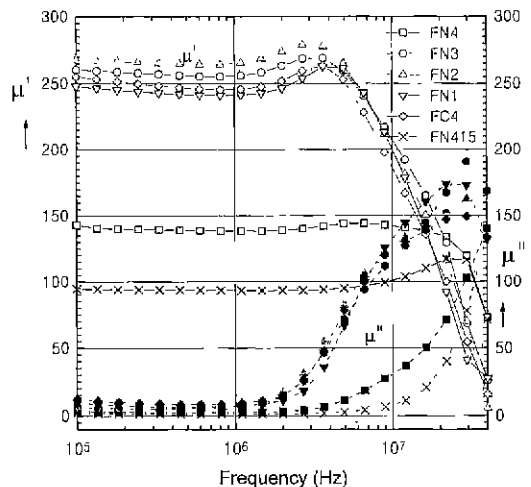


Fig. 3. Permeability spectrum plot as a function of composition of specimen (Table 1) sintered at  $900^{\circ}C$  for 2hr.

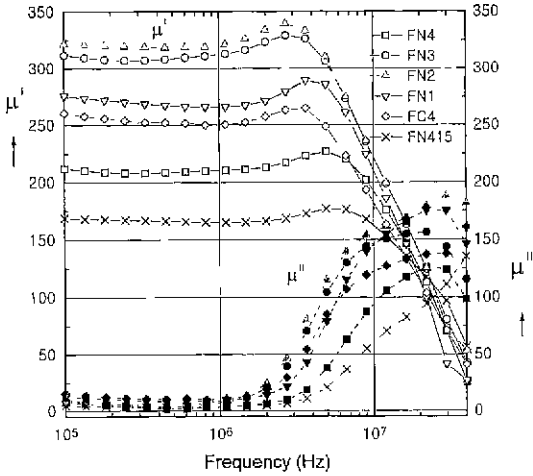


Fig. 4. Permeability spectrum plot as a function of composition of specimen (Table 1) sintered at 950°C for 2hr.

950°C로 소결할 경우의 permeability spectrum을 나타내고 있다. 900°C 및 950°C 에서 소결한 경우 모두 교류 전류에 따라 위상차가 없는 자화를 나타내는 실수부 투자율  $\mu'$ 은 FN2일 때 최고이며 FC4, FN4, FN415 순으로 감소하고 10 MHz 주파수까지 일정하다가 그 이상의 주파수에서 약간 증가한 후 급격히 감소함을 알 수 있다. 실수부 투자율은 FN2가 큰 반면, FN4에 비해 더 낮은 주파수에서 급격히 감소함을 보인다. FN2, FN4 조성의 경우 소결온도 950°C에서는 900°C에 비해 결정립이 현저하게 성장하므로 투자율이 증가 하지만 상대적으로 결정입계가 감소함에 따라 결정입계에 작용하는 힘이 약해지므로 900°C에 비해 낮은 1~2 MHz 낮은 주파수대역에서  $\mu'$ 값이 감소하고  $\mu''$ 의 최대 손실이 발생한다. 소결온도 950°C에서 FN1, FN2, FN3, FC4 조성은 모두 소결조제로 작용하는 CuO 양이 충분하므로 어느 정도 결정립이 성장하고 소결밀도가 5.29~5.31 g/cm<sup>3</sup>로 비슷하므로 유사한 투자율 거동을 보인다. Heister (1959) 등은 결정립의 크기가 증가함에 따라 투자율이 증가하다가 10  $\mu$ m 이상이 되면 결정립내에 입내기공 등이 발생하므로 투자율이 감소한다고 보고하였다.<sup>5-6)</sup> 또한 크고 작은 결정립이 혼재하는 것 보다는 균질한 결정립을 가지는 것이 유리하다고 Roess 등은 보고하였다.<sup>9)</sup> FN2가 그중 높은 투자율을 갖는 것은 평균입경 10  $\mu$ m 정도의 결정립이 균질하게 분포하기 때문이며 투자율의 증가가 FN2에서 증가하다가 다시 감소하는 것은 일반적인 액상소결에서 나타나는 거동과 같이 Fig. 9의 950°C의 소결 후 연마면의 사진에서 알 수 있듯이 미세 구조 변화와 관계가 있다고 생각된다.

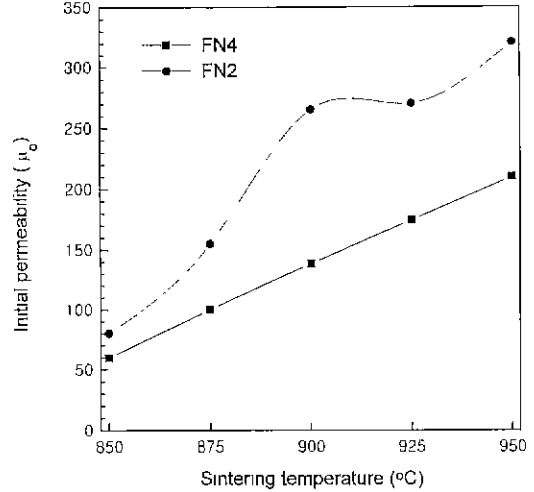


Fig. 5. Initial permeability as a function of sintering temperature in FN4 and FN2 system

Fig. 5는 1 MHz에서 FN2와 FN4의 소결 온도에 따른 초투자율의 변화를 나타낸 것으로 두 조성 모두 소결온도가 증가함에 따라 초투자율이 증가함을 알 수 있으며 FN2의 경우 950°C로 소결하였을 때 초투자율  $\mu_0=340$ 을 나타내었다. 소결온도에 따른 수축률 변화는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 일반적인 액상소결에서 나타나는 곡선과 같이 소결온도가 증가함에 따라 수축률의 기울기가 증가하다가 포화되는 것을 알 수 있다. AN4의 경우 수축률의 기울기가 완만하게 증가하면서 소결온도 900°C 이상의 온도에서 포화됨을 알 수 있고 AN2의 경우 소결온도 875°C에서 포화됨을 알 수 있다. 소결온도 875°C 이상에

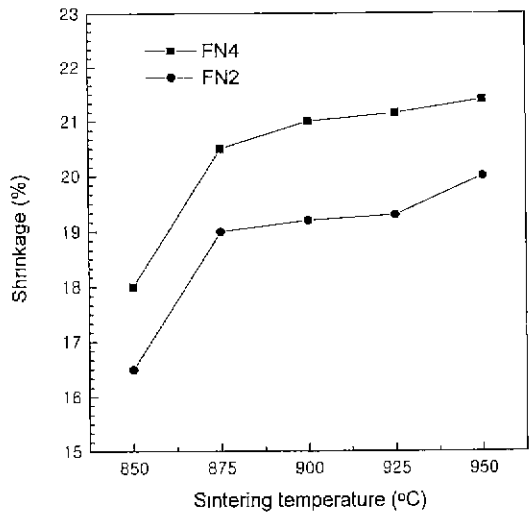


Fig. 6. Shrinkage as a function of sintering temperature in FN4 and FN2 system.

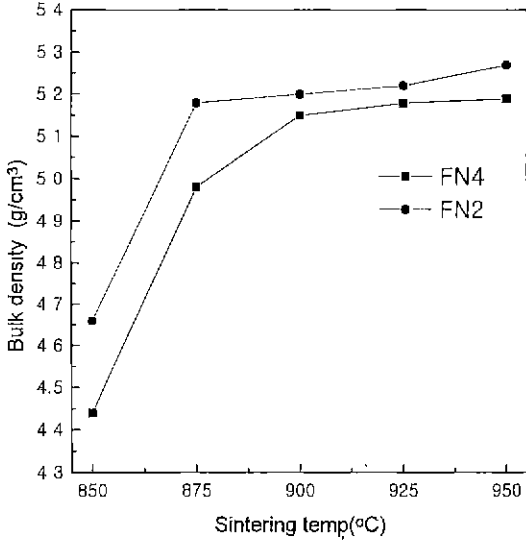


Fig. 7. Bulk density as a function of sintering temperature in FN2 and FN4 system

서 AN2의 경우 수축률은 19~20%로 AN4에 비해 2~3% 낮지만 소결밀도는  $5.2 \text{ g/cm}^3$  이상으로 AN4에 비해 높은 소결밀도를 가짐을 알 수 있다. 이것은 Fig. 9 미세구조의 관찰에서 AN2는 소결온도 875°C 이상에서 이미 용해와 재 석출에 의한 결정립 형성이 이루어져 결정립이 성장하고 FN4는 900°C 이상에서 결정립이 성장한다는 사실과

일치한다. Fig. 5의 소결온도 850°C에서 FN2와 FN4의 초 투자율이 각각 80, 60으로 비슷한 것은 이 온도에서는 결정립의 성장이 없이 용해와 재 석출 과정에 의해 주로 액상소결이 진행하기 때문이라고 생각된다. Fig. 7은 소결온도에 따른 밀도변화를 나타내는 그림으로 Fig. 5, Fig. 6에서 보여주는 곡선의 기울기와 같은 양상으로 밀도가 증가하고 있음을 알 수 있다. FN2의 경우가 FN4보다 밀도가 큰 것은 소결이 충분히 진행되었기 때문이며 조성의 변화에 의한 밀도와 초투자율을 비교해 볼 때 소결온도를 50°C 이상 감소시킬 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 8 및 9는 연마한 시편을 800°C에서 30분간 Thermal Etching하여 광학 현미경으로 관찰한 사진이다. Fig. 8에서 FN3의 경우 FN2에 비해 소결조건이 양이 충분치 않아 일부 결정립만 정상적으로 성장하여 FN4의 미세조직과 같이 크고 작은 결정립이 혼재하므로 FN2보다 투자율이 감소함을 알 수 있다. FN1은 magnetic moment가  $\text{Ni}^{2+}$ 에 비해 작은  $\text{Cu}^{2+}$ 양이 증가하고 Cu liquid phase가 FN2에 비해 상대적으로 증가하기 때문에 다시 투자율이 감소한다. FC4 조성은 순수한 CuZn ferrite로 순수한 NiZn ferrite인 FN4에 비해 전체적인 magnetic moment는 작지만 투자율이 큰 것을 알 수 있는데 이것은 균질한 결정립의 미세구조를 갖기 때문으로 생각된다. FN2 조성은 NiCuZn 페라이트이고 FN415는 NiZn 페라이트이지만 FN2와 FN415의 조성 전체에 대한 CuO 함량은 약 15wt% 정도로 비슷하다.

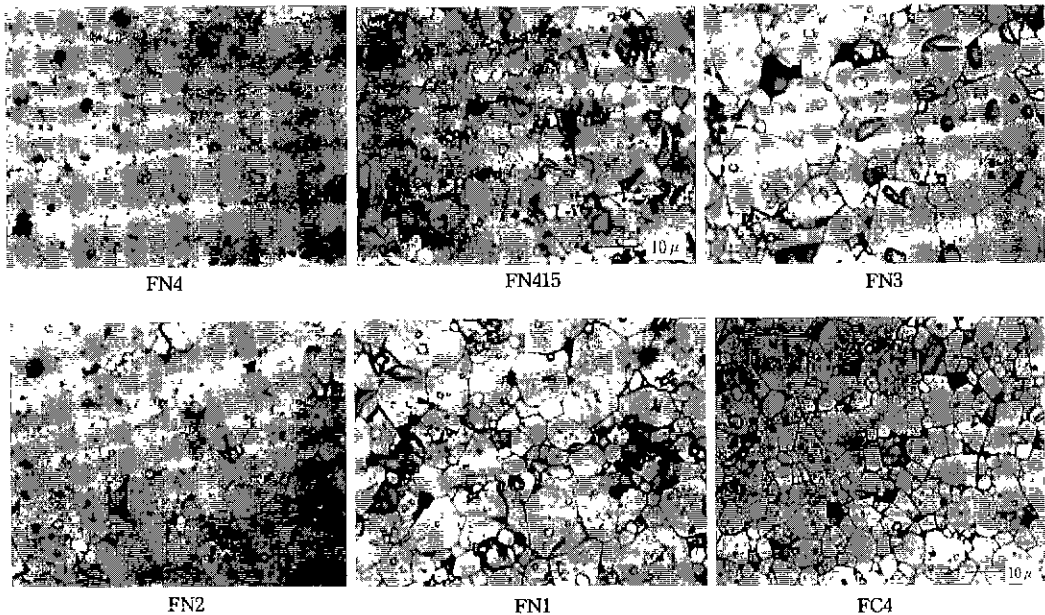


Fig. 8. Optical photographs of various samples sintered at 950°C for 2hr.

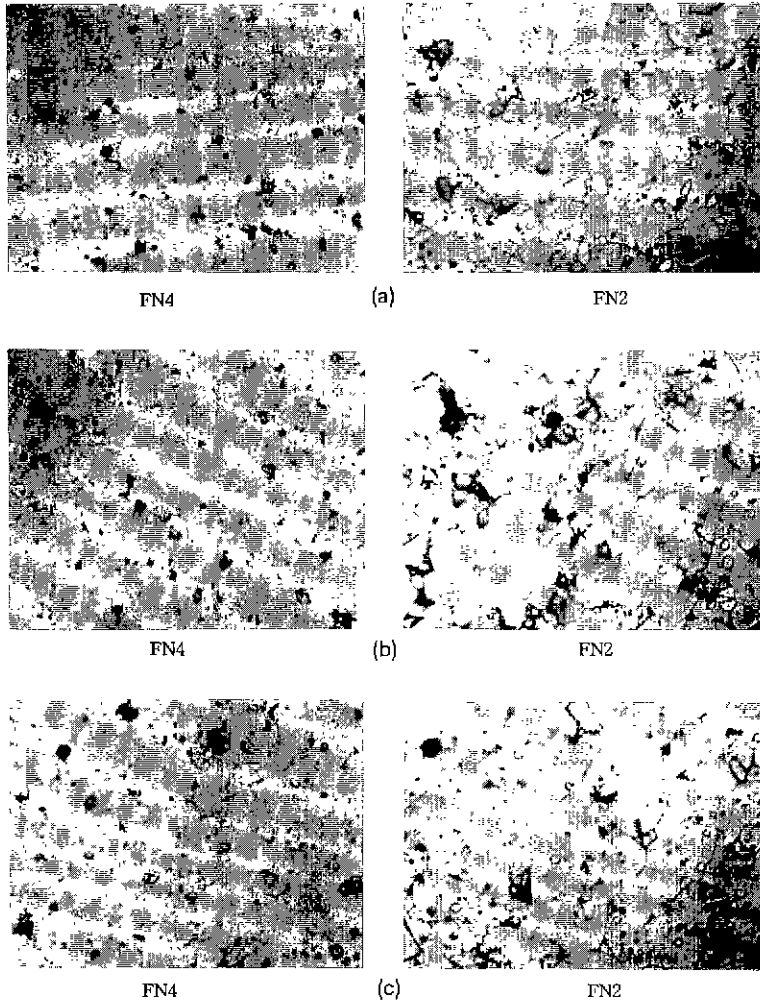


Fig. 9. Optical photographs of FN2, FN4 at various sintering temperature. (a) 900°C, (b) 925°C and (c) 950°C

그럼에도 불구하고 각 소결온도에서 FN2가 FN415에 비해 투자율이 2배 이상 높은 것은 FN2는 첨가된 Cu의 일부가 Ni를 치환하여 NiCuZn spinel 구조를 형성하고 균일한 결정립을 갖기 때문이며 FN415는 Fig. 8의 광학현미경 그림에서 보여주듯이 과다한 액상소결조제로 인하여 첨가된 CuO의 대부분이 과다한 Cu liquid phase를 형성하여 spinel과 함께 두 상이 혼재하면서 결정립의 성장을 방해하기 때문이다.

Fig. 9는 FN2, FN4의 소결온도에 따른 미세구조를 광학현미경으로 관찰한 것이다. FN4는 소결온도 900°C에서는 결정이 미세하여 광학현미경으로는 관찰이 어려우며 925°C이상의 온도에서 결정립이 성장하고 있음을 알 수 있다. 900°C이상에서 FN2는 FN4에 비해 결정립이 잘 발달하여 크고 균질한 결정립을 가지기 때문에 Fig. 3

및 4에서와 같이 실수부 투자율은 FN2가 큰 반면, FN4에 비해 더 낮은 주파수에서 급격히 감소함을 보인다. FN2는 FN4에 비해 900°C에서 이미 결정립이 성장하였음을 알 수 있으며 명암이 다른 2가지 결정립이 혼재함을 보여주고 있다. 소결온도가 증가함에 따라 큰 결정립은 점점 성장하고 명암이 다른 작은 결정립은 점점 감소함을 알 수 있었다. EPMA분석 결과 큰 결정립은  $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  조성의 A-region이었고 작은 결정립은 Cu liquid phase의 B-region임을 확인할 수 있었다. 이것은 소결온도가 낮을 경우 완전한 spinel 구조인  $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ 과 Cu liquid phase 상이 혼재하다가 소결온도가 증가함에 따라 액상소결 조제인 Cu의 확산에 의해 안정한 spinel 구조를 갖는  $Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  조성의 A-region의 결정립의 성장을 촉진시키므로 Cu liquid phase로

된 B-region의 크기는 점점 작아진다고 생각된다.

Fig. 10은 FN4의 조성을 950°C에서 소결한 시편을 SEM과 EPMA 분석한 결과이다. EPMA 조성은 Table

2에서 나타낸 바와 같으며 FN4조성은 EPMA 분석 결과 A-region은 Ni중 일부가 Cu로 일부 치환된  $Ni_{0.3}Cu_{0.1}Zn_{0.6}Fe_2O_4$  상, B-region은 Cu liquid phase, C-region은 결정

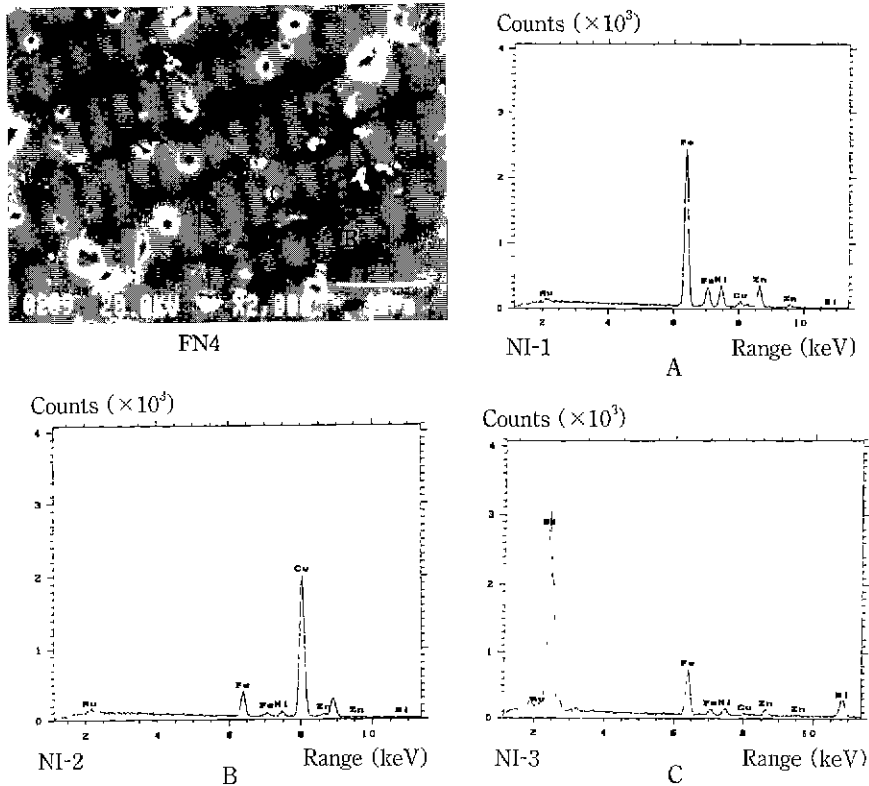


Fig. 10. EPMA analysis of A,B,C region in FN4 system.

Table 2. The Results of EPMA analysis of A,B and C Region in Figs. 10 and 11

	FN4 (ATOMIC %)		
	A region	B region	C region
Fe	66.006	8.380	35.632
Ni	12.064	2.535	6.704
Cu	3.745	86.611	2.420
Zn	18.129	2.327	9.080
Bi	0.056	0.146	46.164
Expected composition	$Ni_{0.3}Cu_{0.1}Zn_{0.6}Fe_2O_4$	Cu liquid phase	Bi liquid phase
	FN2 (ATOMIC %)		
	A region	B region	C region
Fe	66.696	17.920	34.085
Ni	7.093	2.278	3.559
Cu	6.486	75.931	10.577
Zn	19.425	3.747	9.637
Bi	0.002	0.124	42.141
Expected composition	$Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.6}Fe_2O_4$	Cu liquid phase	Bi liquid phase

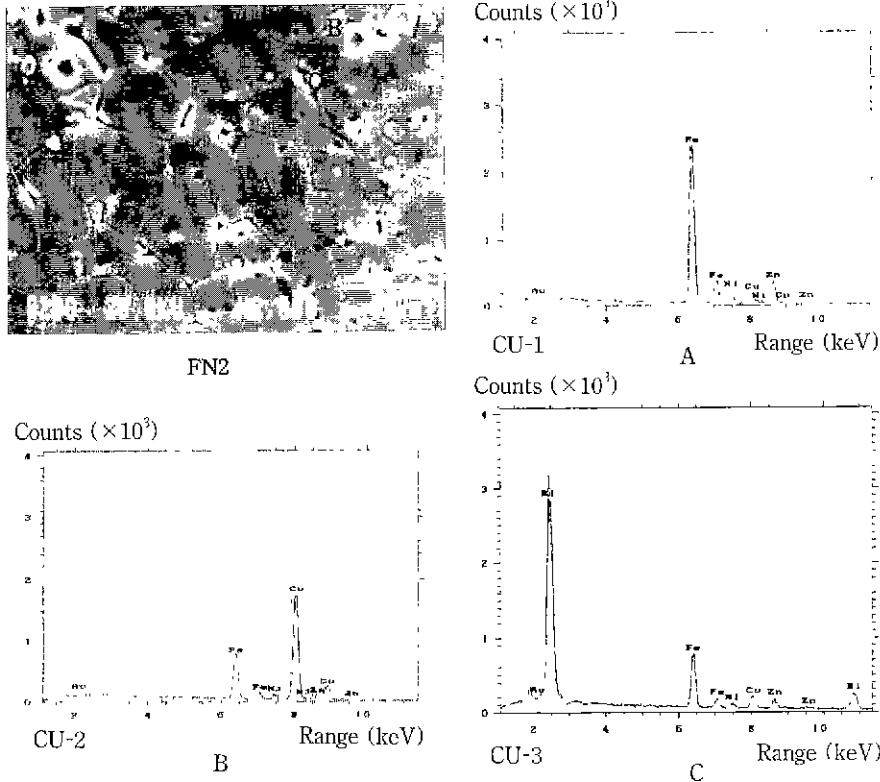


Fig. 11. EPMA analysis of A,B,C region in FN2 system.

립계의 3중점에서 발견되며 Bi liquid phase 로 구성되어 있다. 결정립계의 3중점의 C-region에서만 Bi가 발견되는 것은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 을 저온 소결조제로 사용하는 경우 이온반경이 큰  $\text{Bi}^{3+}$ (1.20 Å)는 ferrite 입자 내의  $\text{Fe}^{3+}$ (0.67 Å)와 치환되지 않고 결정립계에 편석된다는 Green과 Simonet 결과와 일치한다.<sup>10,11)</sup> EPMA 분석하는 X-ray beam 크기가 직경 1~2 μm 임을 감안하면 C-region은 2 μm 미만의 크기를 가지므로 모상의 일부가 X-ray 피크 중으로 혼입되었으리라 생각된다. FN4의 평균 결정립은 10 μm 이하로 결정립 사이에는 입계간 기공이 존재하며 큰 결정립에는 입내 기공이 존재하는 넓은 결정립 분포를 가지고 있음을 알 수 있다. 결정장 또는 배위자 이론에 따르면 이론적으로 3d 이온의 8면체자리 안정화 에너지에서 4면체 자리 안정화 에너지를 뺀 8면체 선택 에너지는  $\text{Ni}^{2+}$ (3d8)가 20 Kcal/mol로 15 Kcal/mol인  $\text{Cu}^{2+}$ (3d9)에 비해 5 Kcal/mol 커서  $\text{Ni}^{2+}$ (3d8)가  $\text{Cu}^{2+}$ (3d9)에 비해 8면체 자리의 위치 안정성이 크다.<sup>12)</sup> 하지만 분석한 결과 NiZn ferrite인 FN4의 A-region에서 소결조제로 첨가한 CuO 중에서 일부가 B-site의 Ni와 치환되어 Ni-CuZn ferrite가 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 11은 FN2의 조성을 950°C에서 소결한 것을

SEM과 EPMA 분석한 결과이다. EPMA 분석 결과 A-region은  $\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Zn}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 상, B-region은 Cu liquid phase, C-region은 결정립계의 3중점에서 발견되며 Bi liquid phase 로 구성되어 있다. 평균 결정립은 10 μm 이상으로 FN4와는 달리 FN4에 비해 균일한 결정립 분포를 가지고 있지만 입내 기공이 존재함을 알 수 있다. 큰 결정립 안에 입내 기공이 발생한 것은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 결핍인 경우 산소이온 공공 증가로 발생하는 전형적인 미세구조로 결정립 성장 과정 중에 산소 공공이 격자 안에 생성되어 공공 내부를 통한 물질의 이동도를 증가시키므로 결정립 성장속도가 증가되고 결정립의 성장속도보다 이동도가 낮은 기공이 결정립이 크게 성장할 경우 결정립 안에 잔류하기 때문이다. FN2의 경우 입내 기공이 존재함에도 불구하고 결정립이 FN4에 비해 균일하고 큰 결정립을 가지므로 크고 작은 결정립이 혼재하는 미세구조인 FN4에 비해 FN2가 훨씬 더 높은 투자율을 갖게 됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

$\text{Ni}_{10}\text{Zn}_{10}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 B site를 점유하는  $\text{Ni}^{2+}$ 를  $\text{Cu}^{2+}$ 로 치



환하여  $\text{Ni}_8\text{Cu}_{0.4-6}\text{Zn}_6\text{Fe}_2\text{O}_4$ 를 제조한 후( $\delta=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) 소결조제로  $\text{CuO}$  8wt%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  1wt% 첨가하고 각 소결 온도에 따른 미세조직과 조성에 따른 투자율을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성에 소결조제로  $\text{CuO}$ 를 첨가하는 것보다  $\text{Ni}^{2+}$ 를  $\text{Cu}^{2+}$ 로 치환하는 것이 약  $50^\circ\text{C}$  소결온도 감소에 효과가 있었다.  $900^\circ\text{C}/2\text{hr}$  소결하였을 때  $\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  조성에서 초투자율은 최대값( $\mu_0=280$ )을 나타내었지만 실수부 투자율은 10 MHz 이하의 주파수에서 감소하였다.

2.  $\delta=0.2$  조성일 때  $875^\circ\text{C}$ 에서 이론 밀도의 97.5% 이상의 치밀화를 얻을 수 있었으며 각 소결 온도에서 그 이상의  $\text{Cu}^{2+}$ 를 치환할 경우 투자율은 오히려 감소하였는데 이는 B-site에  $\text{Ni}^{2+}$ 에 비해 자기 모멘트가 작은  $\text{Cu}^{2+}$ 가 많아지고 Cu liquid phase 증가로 인해 결정립 성장이 둔화되었기 때문이다.

3.  $\delta=0.2$  및 0.4 조성 모두  $950^\circ\text{C}/2\text{hr}$  소결한 후 EPMA 분석한 결과 NiCuZn ferrite region, Cu liquid phase region, 결정립계의 3중점에 존재하는 Bi liquid phase region으로 구성되어 있다.

4. NiZn ferrite인  $\delta=0.4$  조성의 경우도  $\text{Ni}^{2+}$ 이  $\text{Cu}^{2+}$ 에 비해 B site(8면체 자리) 안정화 에너지가 큼에도 불구하고  $\text{CuO}$ 를 소결조제로 사용할 경우 A-region에  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$  상이 형성되었다.

## REFERENCES

1. T. Nomura and M. Takaya "Passive Components and Hybride Technology," HYBRIDS, 3 15 -19 (1987)
2. M. Takaya, A. Fujisima and Y. Mochizuki "Development of Composite Multilayer Hybrides Components,"

- Proc. ISHM '90, Tokyo, 747-751
3. A. Nakano, H. Momoi and T. Nomura, "Effect of Ag on Microstructure of the Low temperature sintered Ni-CuZn Ferrite," pp.1225-1228 in Proceedings of the 6th International Conference on Ferrites, edited by T. Yamaguchi and M. Abe, The Japan Society of powder and powder metallurgy, Tokyo and Kyoto, 1992.
4. Suil-pyun and Jong-tac back, "Microstructural dependence of permeability and permeability spectra in Ni-Zn Ferrites." *Am. Ceram Soc. Bull.*, 64(4) 602-05 (1985).
5. W. Heister, "Magnetic properties and grain structure of Mn-Zn Ferrites," *J. Appl. Phys. suppl.*, 30(4) 22 S-24S (1959)
6. S. K. Gupta and A. R. Das, "Effect of processing parameters on microstructure development and magnetic spectrum of  $\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite" : II-Magnetic spectrum and its correlation with sintering conditiona and microstructure, *Trans. Ind. Ceram. Soc.*, 36(3) 55-60 (1977).
7. H. Igarshi and K. Okazaki, "Effects of porosity and Grain size on the magnetic properties of Ni-Zn Ferrite," *J. Am. Ceram Soc.*, 60(1-2) 51-54 (1977).
8. 김경용, 이종규, 김왕섭 "칩인덕터용 저온 소결 페라이트 제조에 관한 연구," 한국물리학회지 "응용물리" Volume 5, Number 3, May 1992
9. Roess, E. Ferrites. Tokyo : University of Tokyo Press, 187 (1991).
10. J. J Green and H.J. Van Hook, 'Microwave Prorerties of Lithium Ferrites." *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, MTT-25 (2) 155-59 (1977).
11. W. Simonet and A. Hermosin, "Soft Li-Ti-Zn Ferrites with Resistivity  $> 10^5$  ohm-cm," *IEEE Trans. Magn.*, MAG-14 (4) 903-905 (1978).
12. 岡本 祥一 · 近桂 一郎 著 pp. 94-98 .セラミックサイエンスツニス 4, マグネト ラミックス(1985)