

NiO, CuO 조성비와 B-Bi-Zn 첨가가 Hexagonal-Ferrite의 투자율에 미치는 영향

정승우 · 김태원 · 전석택 · 명태호 · 최우성
원광대학교 전기전자공학부

Effect of Constituent Ratio NiO, CuO and B-Bi-Zn Addition on the Permeabilities of Hexagonal-ferrite

Seung-Woo Jung, Tae-Won Kim, Seok-Taek Jun, Tai-Ho Myeong and U-Sung Choi
Division of electrical and electronic engineering, Wonkwang Univ.

(2000년 2월 7일 받음, 2000년 5월 22일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 hexagonal-ferrite에서 NiO, CuO의 몰비와 B-Bi-Zn 첨가체에 따른 미세구조, 밀도, 흡수율, 수축율, 주파수에 따른 투자율 등의 특성을 관찰하여 수 GHz대역의 고주파 칩 인덕터용 재료로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 투자율의 측정은 impedance analyzer와 network analyzer를 이용하여 100kHz~3GHz 대역까지 실시하였다. 특성의 변화를 살펴본 결과 사용된 B-Bi-Zn 유리분말은 은 전극과의 동시소결이 가능하게 함을 보였으며, 복소투자율의 결과에 의하면, 1.8GHz까지는 그 값이 변화를 보이지 않고 일정하였고, 복소투자율의 허수값의 최고값에서 나타나는 공진주파수는 2 GHz 부근에서 관찰되었다.

Abstract In this paper, we have studied the effect of constituent ratio NiO, CuO and doped with B-Bi-Zn on properties (microstructure, density, shrinkage, permeability as a function of frequency, etc.) of hexagonal-ferrite for high frequency chip-inductor material about several GHz. The permeability were analyzed by impedance analyzer(100 kHz~40 MHz) and network analyzer(30 MHz~3 GHz). As a result of the characteristics, the B-Bi-Zn glass ceramic was used to lower the sintering temperature for additive as a function of frequency from 100 kHz to 1.8 GHz showed constant trends. The maximum imaginary value of complex permeability was observed near the resonance frequency of 2 GHz.

Key words : Hexagonal-Ferrite, properties, permeability

1. 서 론

최근 산업사회는 전자 및 가전산업의 발전에 따라 부품의 고성능화 및 소형화, 그리고 고주파화가 요구되고 있는 실정에 있으며, 이에 부응하기 위하여 수동부품(R,L,C)의 하나인 인덕터의 소형화를 위하여 표면실장기술(SMT : Surface Mount Technology)을 이용한 칩 인덕터의 개발이 이루어지고 있으며, 이를 위해 재료의 저온 소결제^{1,2)}에 대한 연구가 많이 진행되었다. 그러나 현재의 인덕터용 재료(Ni-Zn Ferrite, Mn-Zn Ferrite, etc.)^{3~6)}는 공진주파수가 수십 MHz로 한정되어 있어 보다 고주파 대역에 사용 가능한 재료의 개발이 있어야 하며, 전극과의 동시소결을 위하여 저온소성용 첨가제의 개발이 필요하다.

이에 본 연구에서는 공진주파수가 GHz 대역에 존재하는 hexagonal-ferrite중에서 $Ba_{0.2}Me_{0.31}Fe_{0.49}O_{22}$ 조성에서 Me site를 Ni, Cu로 변화를 주며 특성을 살펴본 후 기본조성을 확보하고, 기존과 차별되는 저온소결 첨가체로서 B-Bi-Zn(25-15-60) 유리분말을 확보된 조성에 각 3~11 wt%를 첨가한 후 소결온도에 따른 특성을 분석하여 B-Bi-Zn

첨가에 따른 특성의 변화에 대하여 관찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

출발원료는 99.9% 이상의 시약급인 BaO, NiO, CuO, α -Fe₂O₃를 사용하여 기본조성의 확보를 위한 실험을 실시하였다. 실험의 공정은 Fig. 1과 같다.

기본조성은 $Ba_{0.2}Me_{0.31}Fe_{0.49}O_{22}$ (Me : Ni_{1-x}, Cu_x : x = 0~1)로 하여 x의 변화를 각 0.25 조성의 비율로 칭량한 후 지르코니아 불 3mm, 5mm를 7:3의 비율로 섞어 증류수를 불과 1:1의 비율로 하여 습식 불 밀링을 24시간 실시하여 충분히 건조시켜 분말을 얻은 후 승온속도를 3°C/min로 750°C에서 2시간동안 하소를 실시하였다. 하소 처리된 분말에 저온 소결을 위한 첨가체를 각 3~11wt%로 2wt%씩 변화를 주면서 첨가하였다. 이 때 첨가체는 B₂O₅, Bi₂O₃, ZnO를 99.9% 이상의 순도를 가지는 것으로 각 25mol%, 15mol%, 60mol% 씩 칭량하여 앞선 방법과 동일한 방법으로 제조하여 첨가량에 따라 첨가하였다.

제조된 분말은 밀도, 흡수율, 수축율의 측정을 위하여

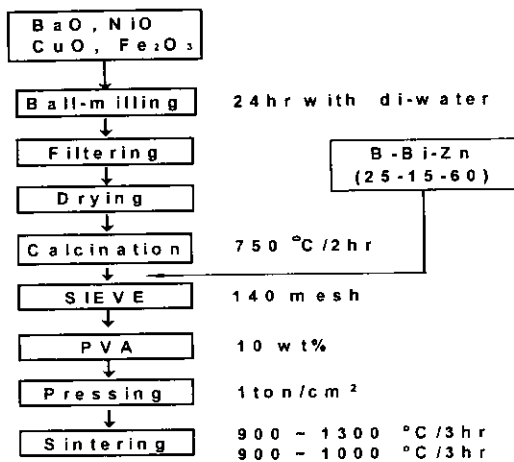


Fig. 1. Fabricating procedure of samples.

pellet(직경 10mm) 형태의 시편과, 초투자율과 복소투자율을 측정하기 위하여 toroid 형태의 시편을 1ton/cm²의 압력으로 제조하였다. 시편은 공기분위기에서 900 °C ~ 1300 °C 까지 100 °C 간격으로 각각 소결을 실시하였고 공기분위기에서 실온까지 냉각시키면서 소결체를 제조하였다. 첨가제가 있는 경우 소결온도를 900 ~ 1000 °C 까지 50 °C 간격으로 하여 같은 방법으로 소결체를 제조하였다.

2.2 분석 및 측정

2-2-1 밀도 및 수축률 측정

표준규격 (ASTM B-311-58) 에 의하여 소결체의 밀도와 흡수율을 측정하여 다음 (1), (2) 식을 통하여 계산하여 얻었다.

$$\text{소결밀도} = \frac{W_d}{W_m - W_s} \text{ (g/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

$$\text{흡수율} = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100(\%) \quad (2)$$

이때 W_m은 공기중에서의 무게 (moisture weight), W_s는 물속에서의 현수무게 (suspended weight), W_d는 건조무게 (dry weight) 이다.

수축율은 소결전과 소결후의 길이 및 두께를 micrometer로 정확히 측정을 하여 (3) 식에 의해서 계산을 통해 얻었다.

$$\text{수축율} = \frac{\text{소결전} - \text{소결후}}{\text{소결전}} \times 100(\%) \quad (3)$$

2-2-2 미세구조

결정의 미세구조를 관찰하기 위하여 주사현미경 (SEM : Oxford JSM 5410) 을 이용하여 시편의 파단면을 7500배율로 관찰하였으며, 시편은 이온 쿼터를 이용하여 코팅을 20분간 실시한 후 상을 관찰하였다.

2-2-3 초 투자율 및 복소 투자율

toroid 형태의 시편에 0.5mm의 에나멜선을 균일하게 10회 감은 다음 impedance analyzer (HP4194A) 를 사용하여 임피던스와 초기 인덕턴스값을 측정하여 초 투자율을

식 4~5에 의해 계산하였으며, 복소투자율을 얻기 위해 외경 20mm 내경 12mm 몰드로 제작한 토로이드형의 시편을 100kHz ~ 40MHz까지는 HP4194A를 사용하여 식 5 ~ 8을 통해 100kHz에서의 초투자율과 각 주파수에 변화에 따른 복소투자율^{8,9)}의 변화를 살펴보았다. 40MHz 이상의 주파수대역에서는 Network analyzer를 외경 7mm, 내경 3mm인 몰드로 성형한 시편으로 6GHz까지 S파라미터를 측정 후 수식 9~14를 이용하여 투자율을 계산하였다. 이때 수식 13)은 측정 지그와 시편의 오차에 따른 값을 보정해주는 값을 나타낸다.

$$\mu_i = L/L_0 \text{ (L : 측정된 inductance)} \quad (4)$$

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2} \quad (5)$$

(N : turn 수, D : 평균직경, S : 시편의 단면적)

$$Z^* = j\omega L_0(\mu' - \mu'') = R + jX \quad (6)$$

$$\mu' = X/\omega L_0 \quad (7)$$

$$\mu'' = R/\omega L_0 \quad (8)$$

$$\Gamma = \frac{(T_a^4 T_b^2 + T_b^2 T_{11}^2 - T_a^2 S_{21}^2)}{2T_a^2 T_b^2 S_{11}} + \frac{\sqrt{(T_a^4 T_b^2 + T_b^2 T_{11}^2 - T_a^2 S_{21}^2)^2 - 4T_a^4 T_b^4 S_{11}^2}}{2T_a^2 T_b^2 S_{11}} \quad (9)$$

$$T = \frac{T_b S_{11} + T_a S_{21} - T_a^2 T_b \Gamma}{T_a^2 T_b - (T_b S_{21} + T_a S_{21}) \Gamma} \quad (10)$$

$$Z_f = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} Z_0 \text{ (} Z_0 = 50\Omega\text{)} \quad (11)$$

$$\gamma_f = \frac{1}{l_f} \ln \frac{1}{T} \text{ (} l_f = \text{sample thickness)} \quad (12)$$

$$\xi = \ln \left(\frac{bd}{aD} \right) / \ln \left(\frac{b}{a} \right) \quad (13)$$

$$\mu_s = \left[\frac{2\pi\gamma_f Z_f}{j\omega\mu_0} - \xi \ln \left(\frac{b}{a} \right) \right] \frac{1}{(1 - \xi) \ln \left(\frac{b}{a} \right)} \quad (14)$$

3. 결과 및 고찰

3-1 소결체 특성 분석

3-1-1 실험 조성

본 실험에서 제조한 조성을 다음 표 1과 같이 명명하였다.

이 때 표의 좌측은 기본조성을 잡기 위한 실험에 따른 조성의 변화에 대한 조성을 나타내고 있으며, 오른쪽은 저온 소결을 위한 첨가제의 양에 따른 조성을 보여주는 것이다.

3-1-2 밀도 및 수축률

hexagonal-ferrite 기본 조성의 변화와 첨가제의 변화 및 소결 온도의 변화에 따른 밀도와 흡수율은 Fig. 2.에 나타내었으며, 수축율을 Fig. 3.에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 a계열에서는 소결 온도가 증가할수록 밀도는 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 1100 °C에서 소결한 a4의 조성에서 가장 높은 밀도와 수축율을 가지고 있었다. 또한

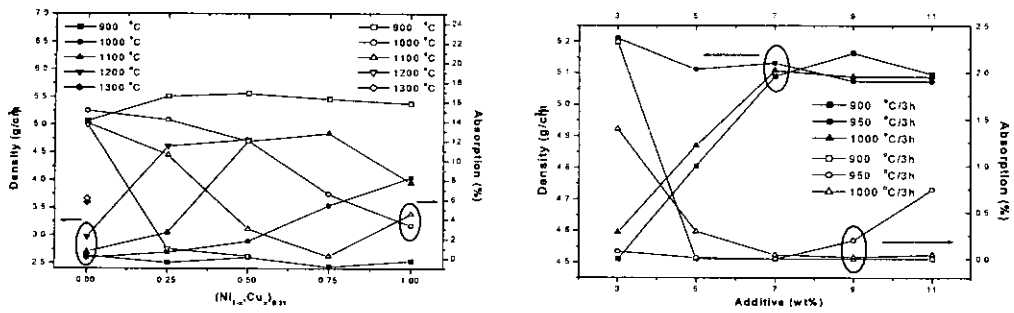


Fig. 2. Density and absorption of hexagonal-ferrite and doped with B-Bi-Zn.

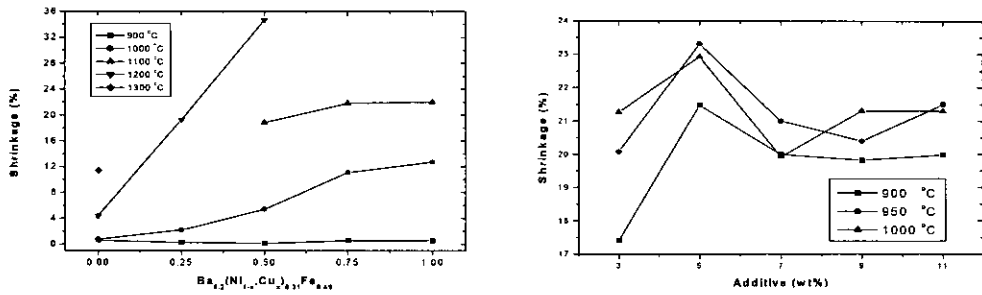


Fig. 3. Shrinkage rates of hexagonal-ferrite doped with B-Bi-Zn.

Table 1. Notation of experimental samples.

Ba _{0.2} (Ni _{1-x} , Cu _x) _{0.31} Fe _{0.49} O ₂₂					Ba _{0.2} (Ni _{0.25} , Cu _{0.75}) _{0.31} Fe _{0.49} O ₂₂ + B-Bi-Zn(25-15-60)				
x=0	x=0.25	x=0.5	x=0.75	x=1	3wt%	5wt%	7wt%	9wt%	11wt%
a1	a2	a3	a4	a5	b1	b2	b3	b4	b5

a4의 조성에 저온 소결 첨가제인 B-Bi-Zn(25-15-60)을 첨가한 b계열은 950°C에서 소결이 이루어지고 있으며, 첨가량이 5wt% (b2) 조성이후 밀도와 수축율의 변화는 거의 없음을 알 수 있고, 이것으로써 B-Bi-Zn의 첨가를 통하여 1100°C의 소결 온도를 가지는 hexagonal-ferrite의 소결온도를 950°C 이하로 200°C 가량 낮출 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3-1-3 미세구조

Fig 4.는 시편의 파단면을 SEM으로 7,500배의 배율로써 관찰한 것이다.

그림에서는 나타나 있지 않지만 a로 명명한 계열에 있어서는 900°C에서 소결한 모든 조성에서 입자의 성장은 관찰되지 않았고 미세한 형태의 입자와 무수히 많은 기공이 관찰되고 있으며, 1000°C에서 소결했을 때 a4에서부터 입성장이 시작되고 있음을 알 수 있었다. b계열에서는 첨가량이 5wt%인 b2의 조성에서 900°C로 소결했을 때 입성장이 시작되고 있으며, 소결 온도가 올라갈수록 입자의 크기가 커지고 있으며 기공이 적어지고 있음을 알 수 있었다. 미세구조와 밀도 및 수축율의 결과와 비교하면 밀도가 높고 수축율이 큰 조성과 소결 온도에서 결정화가 이루어지고 기공이 없어짐을 알 수 있다. 저온 소결을 위한 B-Bi-Zn를 첨가했을 때 첨가하지 않은 경우보다 저온에서 결정화가 이루어지고 있으며, 그 온도는 950°C 이하이고, 그 형태는 육각형

의 전형적인 형태를 띄고 있었다. 이러한 결과를 통하여 hexagonal-ferrite가 칩 인덕터용 재료로 사용시 높은 소결 온도로 귀금속 전극 사용해야 하는 문제점을 온 전극을 사용할 수 있도록 충분히 낮은 온도에서 소결이 가능하게 하는 B-Bi-Zn은 hexagonal-ferrite의 저온 소결을 위한 유망한 첨가제임을 확인할 수 있었다.

3-2 자기적 특성변화

3-2-1 초투자율

Fig. 5.는 온도에 따른 초투자율의 변화를 보여주는 것으로, 100kHz에서 측정된 Ls (inductance)와 측정에 사용된 시편의 외경과 내경 두께를 측정하고 앞서 설명한 수식을 이용하여 hexagonal-ferrite의 조성과 첨가제의 소결온도에 따른 초투자율 값을 얻어 Fig. 5.에 나타내었다.

Fig. 5. (a)에서 보면 기본 조성중에서 Cu의 농도가 0.75wt%인 a4의 조성에서 높은 초투자율 값을 보이고 있으며 Fig. 5.(b)에서 보면 B-Bi-Zn (25-15-60)가 5wt% 첨가된 b2에서 가장 높은 값을 보이며 7wt% 이상 첨가한 경우 초투자율 값은 비슷한 값을 보이고 있다.

3-2-2 복소투자율

앞 장에서 설명한 바와 같이 impedance analyzer를 이용하여 측정된 시편의 조성에 따른 복소 임피던스 스펙트럼의 data를 이용하여 Fig. 6.과 같은 R-L 직렬등가회로로 해석하여 투자율의 계산이 가능하고, 본 연구의 모든 시편

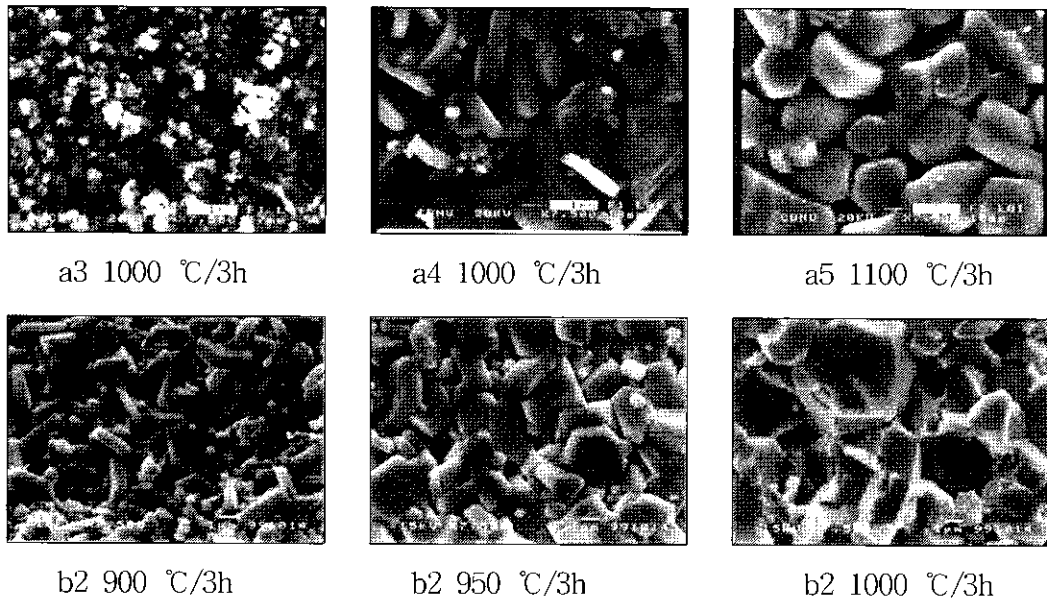


Fig. 4. SEM images of hexagonal-ferrite and doped with B-Bi-Zn.

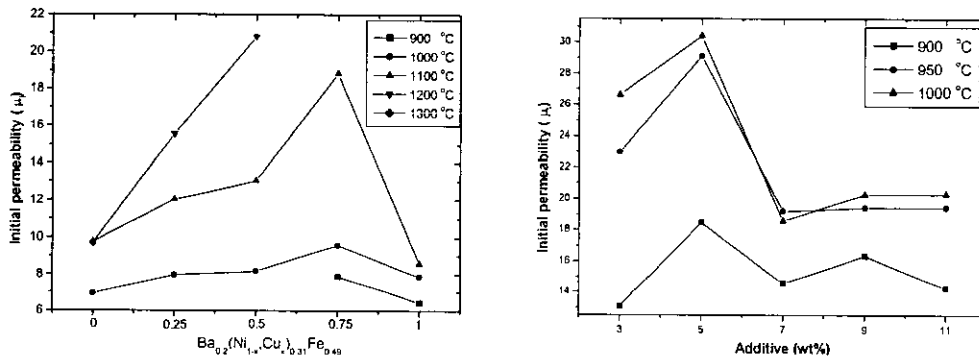
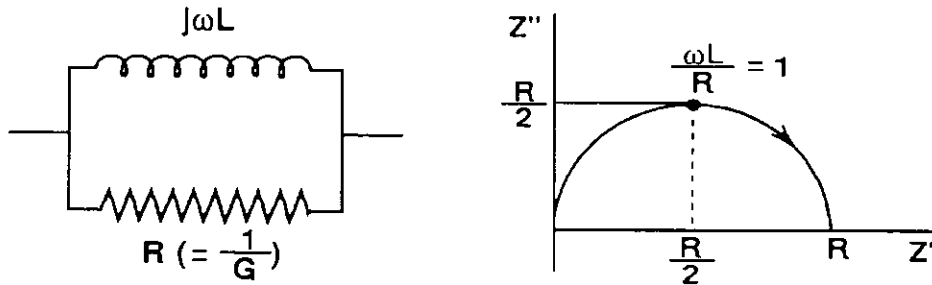


Fig. 5. The initial permeability of hexagonal-ferrite and doped with B-Bi-Zn.



(a) The R-L parallel equivalent circuit. (b) Complex impedance pattern.

Fig. 6. The R-L parallel equivalent circuit.

들로 이와 같이 해석하였다. Fig. 7.~8.은 이러한 복소 임피던스를 이용하여 100kHz~40MHz 대역까지 주파수의 변화에 따른 복소 투자율의 실수(μ')과 허수항(μ'')의 크기를 보여주고 있는 것이다.

Fig. 7.~8.을 보면 40MHz 대역까지 실수항은 주파수에 따라 거의 일정한 투자율 값을 보여주고 있으며, 소결 온도가 높은 조성에서 그 값이 크게 보여지고 있으며, 공명현상

은 나타나지 않았다. 또한, 손실을 나타내는 허수항은 저주파 대역에서는 큰 값을 보여주고 있으나, 주파수가 증가함에 따라 그 값이 현저히 줄어들고 일정 주파수 이후에는 그 값이 일정하게 보여지고 있음을 알 수 있다. 이로써 hexagonal-ferrite는 40MHz 대역까지는 투자율이 유지되고, 급격한 손실이나 크기의 변화가 없으며, 공진주파수가 나타나 있지 않고 있음을 알 수 있었다.

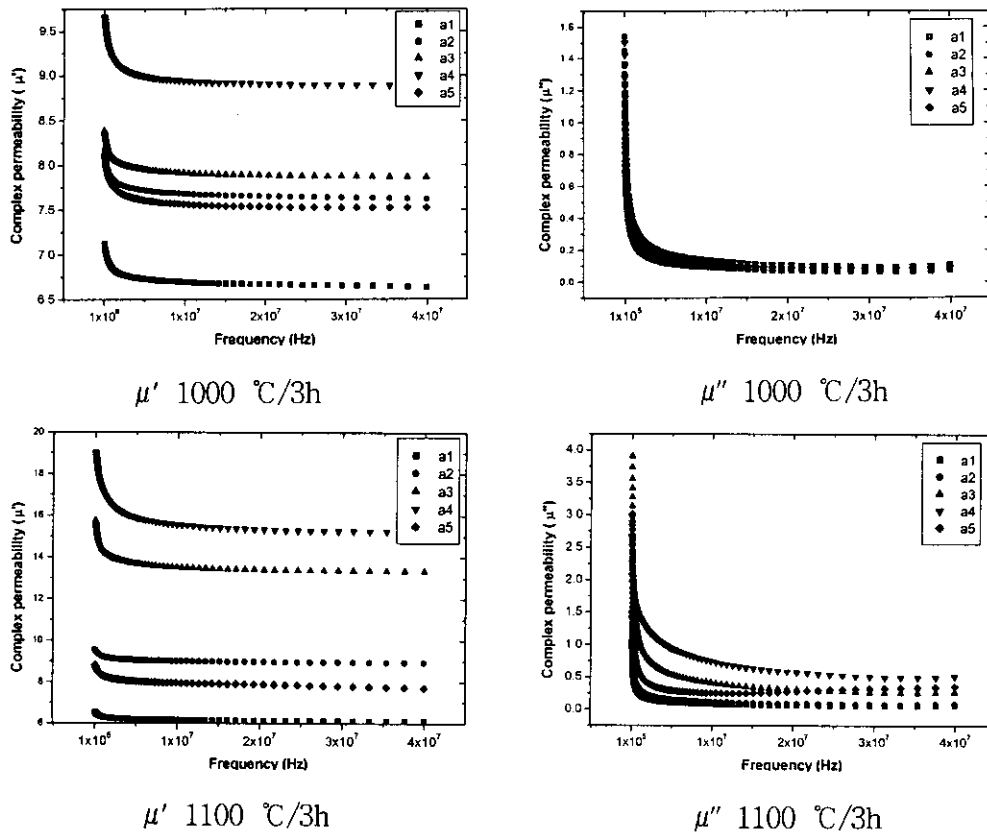


Fig. 7. The permeability spectrums of $Ba_{0.2}(Ni_{1-x}Cu_x)_{0.31}Fe_{0.49}O_{22}$ as a function of frequency.(100 kHz~40 MHz)

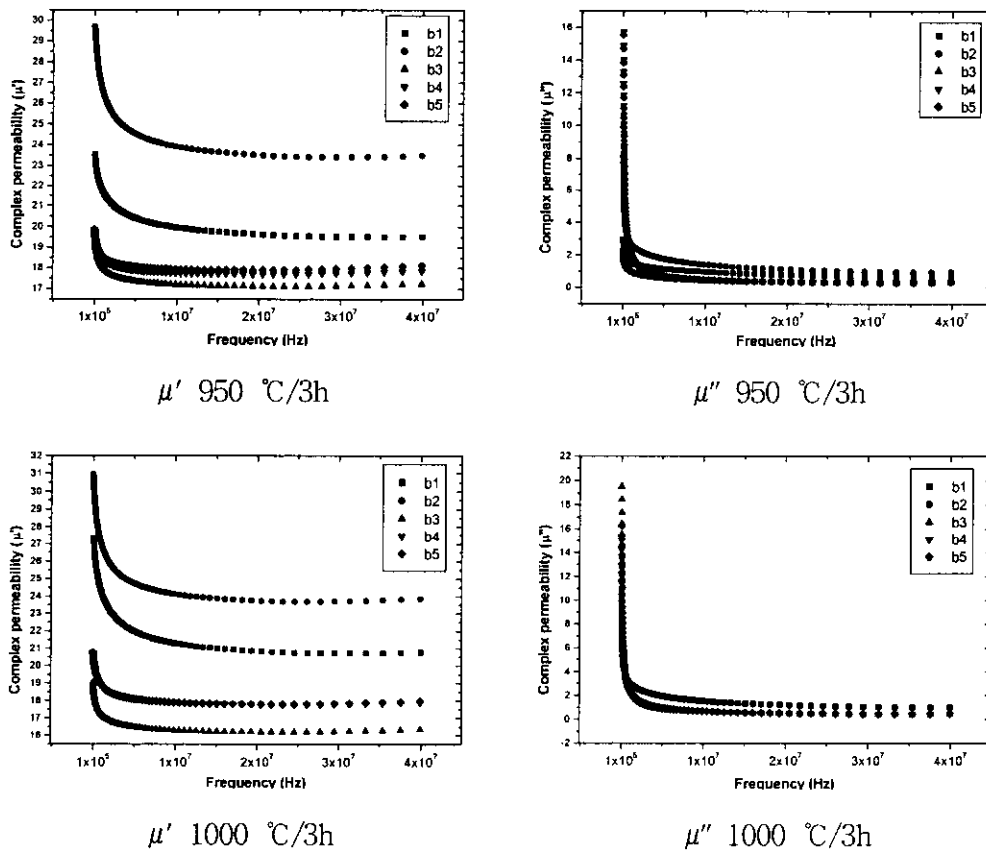


Fig. 8. The permeability spectrums of hexagonal-Ferrite doped with B-Bi-Zn as a function of frequency. (100 kHz~40 MHz)

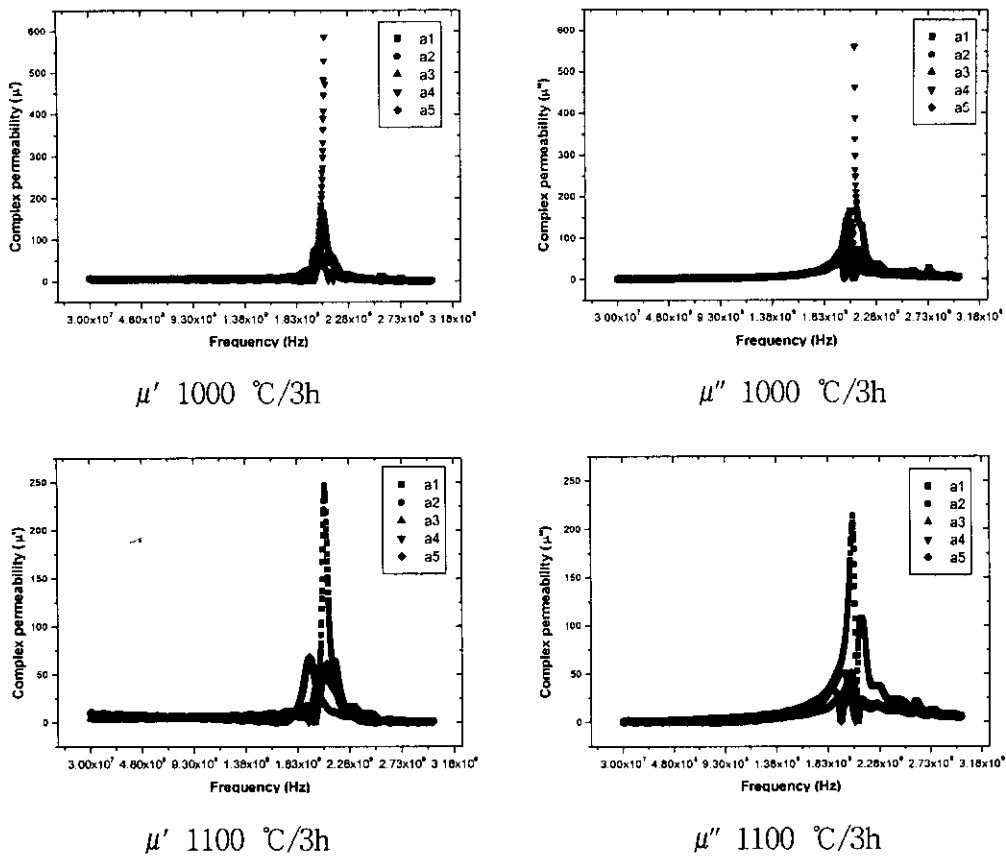


Fig. 9. The permeability spectrums of $Ba_{0.2}(Ni_{1-x}Cu_x)_{0.31}Fe_{0.49}O_x$ as a function of frequency. (30 MHz~3 GHz)

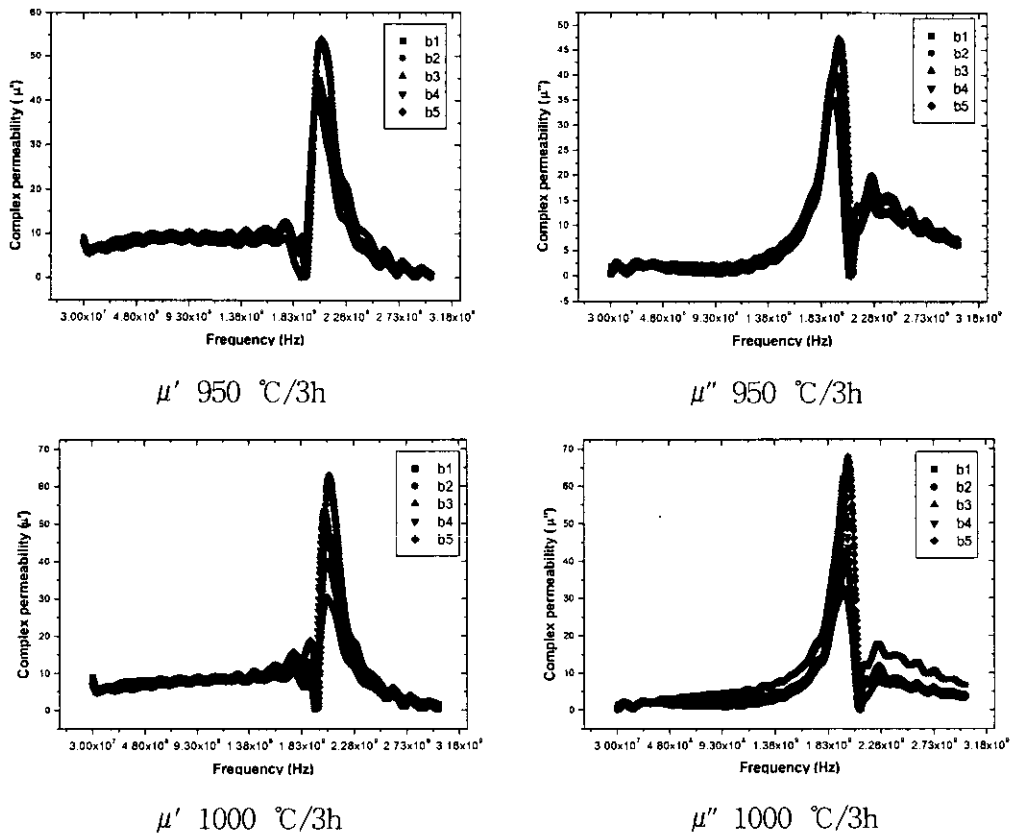


Fig. 10. The permeability spectrums of hexagonal-Ferrite doped with B-Bi-Zn as a function of frequency. (30 MHz~3 GHz)

Fig. 7.에서 a4의 조성이 앞선 초투자율 값과 마찬가지로 높게 나타나고 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 그 값이 1100°C에서 소결을 실시한 경우 22의 값을 가지고 있고, b 계열에서는 a 계열과 비슷한 경향을 보여주고 있으며 초투자율 값이 높게 나타난 b2의 조성이 투자율 값도 높은 것을 볼 수 있었다. b 계열의 투자율 실수항 값은 950°C에서 소결시켰을 때 20정도의 값을 가지고 있다.

30MHz~3GHz 대역까지의 network analyzer를 이용하여 측정된 후 측정된 S-파라미터를 이용하여 주파수 변화에 따른 복소 투자율 크기의 변화에 따른 분산 스펙트럼을 Fig. 9.~Fig. 10.에 보여주고 있는데, a~b 계열의 공진 주파수 대략 2GHz 대역에서 보임을 알 수 있고, 40MHz까지의 복소 투자율의 실수항 값과 30MHz에서부터의 값이 20정도로 비슷하게 유지되고 있는 것으로 보아 복소 임피던스와 S 파라미터를 이용한 투자율의 해석은 정확한 것으로 생각되어진다.

각 분산 스펙트럼을 살펴보면 소결 온도가 높아짐에 따른 투자율의 변화는 관찰할 수 없었으며, a 계열에서는 공진 주파수가 다소 낮아지고 있음을 알 수 있고, μ '의 최대값은 Cu가 들어가지 않는 a1의 조성에서 1000°C에서 소결한 경우 600, 1100°C와 1200°C에서 소결한 경우에는 200의 값을 보였으며, b 계열은 첨가제 양에 따라 μ '의 최대값이 감소하고 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

$Ba_{0.2}(Ni_{1-x}Cu_x)_{0.31}Fe_{0.49}O_{22}$ 의 조성중에서 Ba와 산화제 2철의 조성을 각각 0.2mol%, 0.49mol%로 결정한 후, NiO와 CuO의 함량 변화를 주어 소결온도에 따른 투자율 등의 변화에 대하여 살펴보고, 첨가제에 따른 특성의 변화를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) B-Bi-Zn를 첨가함에 따라 소결 온도가 950°C 이하로 감소하였다.
- 2) 초투자율의 값은 a4와 b2의 조성에서 높게 나타났으며, 첨가제의 의해 그 값이 다소 높아지는 경향을 보였다.
- 3) 100kHz~40MHz 대역에서 측정된 복소투자율은 a4와 b2의 조성에서 높은 투자율을 보였으며 수십 MHz대역에서는 투자율의 변화가 없었다.

4) 공진주파수는 2GHz 대역에서 보이고 있었으며, 이는 기존의 스피넬 상을 가지는 ferrite의 주파수 한계를 넘어선 것이다.

이러한 결과로 미루어 보았을 때 칩인덕터 등과 같이 은 전극과의 동시소결을 이용한 제품의 주파수 한계인 수십 MHz 대역 이상에서의 재료로 사용가능 할 것으로 판단되며, 추후 저온 소결 첨가제인 유리분말과 은 전극과의 반응 여부에 대한 검증이 필요하다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 연구됨.

참 고 문 헌

1. L. H. Ho, and C. H. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, pp. 3508~3512 (1999).
2. T. Y. Hsu, W. S. Ko, and C. J. Chen, IEEE Trans. on Mag., Vol. 31, No. 6, pp. 3994~3996 (1995).
3. Alex Goldman, "Modern Ferrite Technology", Van Nostrand, 145-185, 225-256 (1990).
4. H. Monoi, A. Nakano, T. Suzuki, T. Nomura, Ferrites : Proceeding of the 6th International Conference of Ferrites (ICF6), 1202 (1992).
5. J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin and J. H. Oh, Proceeding of The 3rd International Symposium on Physics of Magnetic Materials. 436 (1995).
6. 류병환, 김선희, 최경수, 고재천, 한국자기학회지, 6(6), 937 (1995).
7. 김경용, 이종규, 김왕섭, 강선모, "소형화 적층 칩 인덕터 (Chip Filter) 개발에 관한 연구보고서", 99 (1191).
8. "Measuring the dielectric constant of solids with the network analyzer", HP product note 8510-3.
9. A. Z. Samir, A. Fujiwara "Measurement and Verification of complex permeability of ferrite material by S-parameter techniques", T. IEE Japan, Vol. 199-c, No. 1, 9-14 (1998).