

논문 13-4-12

NCZF의 특성에 미치는 B-Bi-Zn의 영향

The effect of B-Bi-Zn on properties of NZCF

정승우*, 김태원, 전석택, 김성수, 최우성

(Seung-Woo Jung*, Tae-Won Kim, Seok-Taek Jun, Sung-Soo Kim, U-Sung Choi)

Abstract

NCZF ferrites doped with B-Bi-Zn(35-25-40) glass ceramics were prepared to investigate the magnetic properties. The XRD peaks of all of samples were observed only spinel phase. As the additive increased at sintering temperature 750°C and 850°C for 3 hours, the density and shrinkage of the samples increased until 5.28 g/cm³ and 20%, respectively. And other samples showed constant trends having the density about 5.4 g/cm³. According to SEM images, the growth of grain progressed rapidly at sintering temperature of 850°C for 3 hours. Increasing the additive, initial permeability and complex permeability decreased. The high values of complex permeability as a function of frequency showed that NCZF doped with 3 wt%, 5 wt% samples at sintered temperature of 850°C/3h and 900°C/3h.

Key Word(중요용어) : NCZF, Ferrite, Permeability, property

1. 서 론

오늘날 가전 및 전자부품 산업이 발전함에 따라 각종 회로 및 부품을 이루는 수동부품(L,C,R) 역시 소형화 및 고성능화 그리고 고주파화 되고 있다. 수동 부품중 인덕터는 표면실장기술¹⁾을 이용한 칩 인덕터는 부품간의 상호간섭이 적으며, 높은 인덕턴스를 가지며 설계패턴에 따른 면적의 변화에 따라 다양한 인덕터를 개발할 수 있으며 그에 따른 신뢰성을 가지고 있다.

인덕터의 내부전극으로는 일반적으로 Ag paste가 사용되는데 이는 다른 전극 재료에 비하여 값이 저렴하고 전기 비 저항이 낮아 높은 Q를 갖는 특성 때문이다.^{2),3)}

인덕터의 재료로 주로 사용되고 있는 Ni-Zn ferrite는 비교적 높은 비저항을 가지고 있어 eddy current loss 가 적다. 그러나 그 소결온도가 1300°C 정도로 높아 칩인덕터 제조시 주로 사용되는 내부전극인 Ag의 녹는점인 961°C보다 현저히 높아 전극 사용에 문제가 발생하게 된다. 이를 해결하기 위한 방법으로 Cu를 첨가하여 소결온도를 950°C 정도로 낮추기는^{4),5)} 하였으나, 칩 인덕터의 재료로 사용시

내부전극과의 short 등의 문제가 생길 수 있으며, 소결의 메카니즘으로 용점이 비교적 낮은 Cu가 저온에서 액상이 형성되어 입성장을 촉진시키는 것으로 입계내에 편석현상으로 인한 손실을 증가시킬 수 있는 단점이 있다.

이에 본 연구에서는 Ni-Cu-Zn Ferrite중에서 특성이 우수한 조성에 B-Bi-Zn(35-20-45)계 글라스 세라믹을 각각 3~11 wt% 첨가하여 소결 온도 및 첨가제에 따른 소결체의 밀도, 결정입자의 크기 등 물리적인 특성을 결정하는 요소에 대한 분석과 초기투자와와 복소투자와의 특성 변화를 살펴보았다..

2. 실험방법

2.1 시편제조

본 연구에서는 NiO, CuO, ZnO, α -Fe₂O₃을 이용하여 조성식(Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495}, Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495})에 의해 각 분말을 칭량하고 Zirconia Ball(직 3mm, 5mm)을 사용하여 증류수와 같이 습식 볼밀링을 24시간 실시한 후 750°C에서 2시간 하소를 실시하여 기본조성 분말을 얻었다. 첨가제는 시약급의 B₂O₅, Bi₂O₃, ZnO를 각각 35 mol%, 20 mol%, 45 mol%로 칭량하여 앞선 공정과 같이 제조하여 B-Bi-Zn계 글라스 세라믹을 얻었다. 첨가제를 기본 조성 분말에 각 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%, 9 wt%, 11 wt% 첨가하여 다시 볼 밀링을 24시간 실시한 후

* : 원광대학교 공과대학 전기전자공학부
(익산시 신용동 344-2 Fax : 0653-850-7467
E-Mail : swjung@gaebiyok.wonkwang.ac.kr)
1999년 12월 30일 접수, 2000년 2월 28일 심사완료

건조하였다. 건조된 분말에 Binder로 PVA를 10 wt%첨가한 후, 140mesh로 미세분말을 얻었다. 제조된 분말은 수축률과 겔보기밀도의 측정을 위한 pellet(직경 10mm)형태의 시편과, 초투자율과 투자율을 측정하기 위한 토로이드형태의 시편을 성형하였으며, 소결은 공기분위기에서 750°C~900°C까지 각 50°C씩 변화를 주면서 실시하였으며 이때 3°C/min 승온속도로 3시간 소결하였고 400°C에서 2시간 delay time을 주어 PVA를 burn out 시켰다.

2.2 분석 및 측정

2-2-1 밀도 및 수축율측정

소결체의 밀도와 흡수율은 표준규격(ASTM B-311-58)에 의하여 측정하였으며, 이때 사용한 소결밀도 및 흡수율은 다음 (1),(2)식에 의하여 계산하였다.

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

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

이때 W_m 은 공기중에서의 무게(moisture weight), W_s 는 물속에서의 현수무게(suspended weight), W_d 는 건조무게(dry weight)를 측정된 값이다.

수축율은 소결전과 소결후의 길이 및 두께를 micrometer로 정확히 측정하여 계산하였다.

2-2-2 x선 회절분석 및 미세구조

D-Max X선회절 분석기(RIKAKU, D-MAXIII)를 이용하여 30Kv, 20mA의 조건에서 5°/min의 Scan speed로 20°에서 80°의 2θ 구간을 측정하였으며, 미세구조를 관찰하기 위하여 파단면을 gold coating 한 후 SEM(Oxford JSM 6400)으로 관찰하였다.

2-2-3 초 투자율 및 복소투자율

토로이드형 시편에 0.5mm의 에나멜선을 균일하게 10회 감은 다음 HP4194A를 사용하여 100 kHz z~40MHz까지 측정하여 수식 3)~7)^{(6)~(7)}을 이용하여 각 시편에 대한 100 kHz에서의 초투자율을 관찰하였으며 주파수에 따른 복소투자율의 변화를 살펴 보았다.

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

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

(N : turn 수, D : 평균직경, S : 시편의 단면적)

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

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

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

(R : Real Impedance, X : Imaginary Impedance, ω : 각 주파수)

3. 결과 및 고찰

3-1 소결체 특성 분석

본 실험에서 제조한 조성을 다음 표1과 같이 명명하였다.

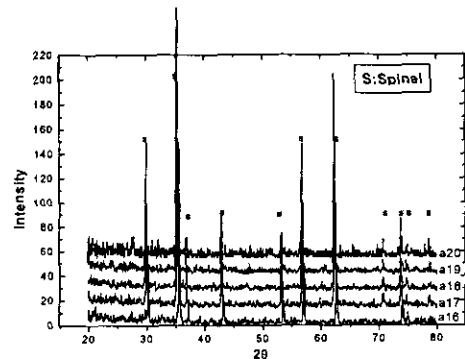
표 1. 실험조성 표기

Table.1. Nomenclature of experimental samples.

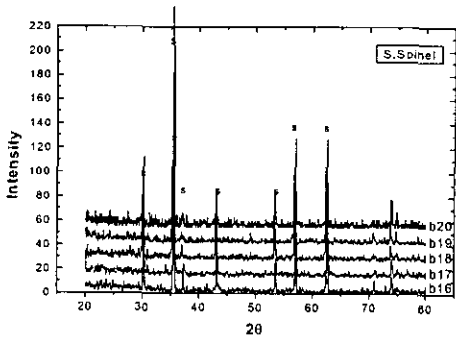
조성	(Ni _{0.25} Cu _{0.15} Zn _{0.6} O) _{1.01} (Fe ₂ O ₃) _{0.99} + B-Bi-Zn(35-20-45)				
	3 wt%	5 wt%	7 wt%	9 wt%	11 wt%
750°C	a1	a2	a3	a4	a5
800°C	a6	a7	a8	a9	a10
850°C	a11	12	a13	a14	a15
900°C	a16	a17	a18	a19	a20

조성	(Ni _{0.2} Cu _{0.15} Zn _{0.65} O) _{1.01} (Fe ₂ O ₃) _{0.99} + B-Bi-Zn(35-20-45)				
	3 wt%	5 wt%	7 wt%	9 wt%	11 wt%
750°C	b1	b2	b3	b4	b5
800°C	b6	b7	b8	b9	b10
850°C	b11	b12	b13	b14	b15
900°C	b16	b17	b18	b19	b20

각 조성에서 소결온도에 따라 혼합물내에서 생성되는 결정상의 결과를 Fig. 1에 보여주고 있는데 모든 조성과 각 소결 온도에서 스피넬 상만이 관찰되었다. 이와 같은 결과로 볼 때, 소결온도와 조성에 따른 특성의 변화에 대한 결정구조의 스피넬화 영향은 없다고 판단할 수 있다.



(a)



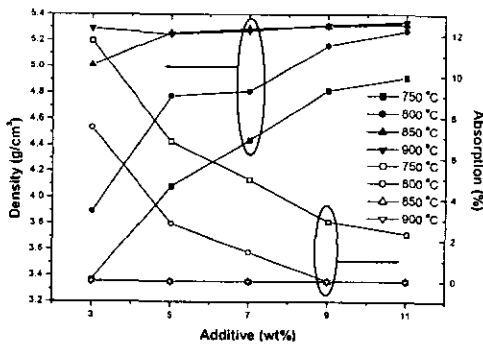
(b)

그림 1. 900°C/3h 소결한 시편의 x선 회절도
Fig. 1. XRD patterns of samples sintered at 900°C/3h

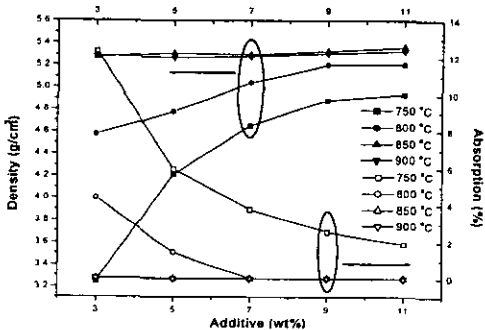
(a) $Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

(b) $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

Fig. 2.~3.은 시편의 온도와 조성에 따른 밀도 및 흡수율과 수축율을 보여주는 것으로 밀도가 앞에서 명명한 a1~a10, b1~b10 시편의 경우 5.28g/cm³까지 지속적으로 증가하는 경향을 보이고 있다.



(a)



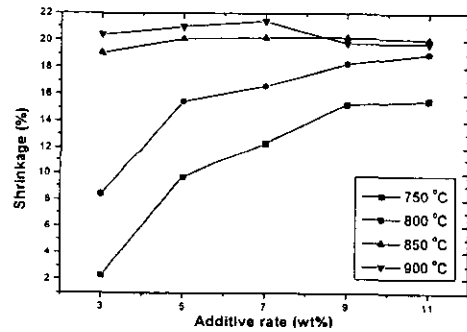
(b)

그림 2. B-Bi-Zn 첨가된 NCZF의 밀도와 흡수율
Fig. 2. Density and Absorption of NCZF doped with B-Bi-Zn

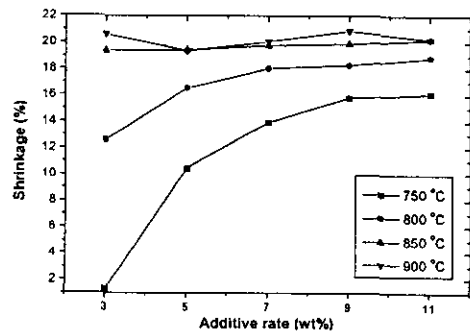
(a) $Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

(b) $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

그 외의 시편은 약 5.4g/cm³로 소결 온도와 첨가제 양에 따른 변화가 거의 나타나지 않았다. 흡수율의 경우 850°C 이상의 소결온도에서는 흡수율이 0에 가까우며, 그 외의 온도에서는 첨가량이 증가함에 따라 흡수율은 감소한다. 이러한 경향은 수축률에서도 찾아볼 수 있었다. 이와같이 B-Bi-Zn을 첨가하면 소결온도가 기존의 NCZF보다 100°C 가량 낮은 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과는 칩형의 인덕터를 제조할 때 사용되는 Ag paste의 용점보다 현저히 낮아 전극과 동시소결이 가능함을 보였다.



(a)



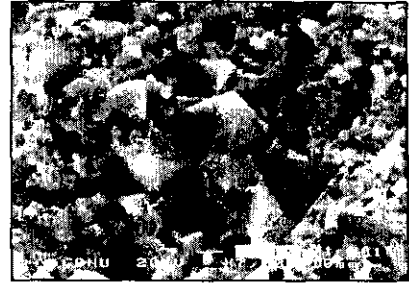
(b)

그림 3. B-Bi-Zn 첨가된 NCZF의 밀도와 흡수율
Fig. 3. Shrinkage rates of NCZF doped with B-Bi-Zn

(a) $Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

(b) $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

Fig 4.는 대표적인 SEM 사진이다. 그림에서 보면 750℃, 800℃에서 3시간 소결한 경우 앞서 grain의 성장이 거의 일어나지 않고, 미세기공이 많으며, 그 grain 크기 역시 μm 로 작은 것을 볼 수 있었으나, 850℃이상에서 3시간 소결한 시편들의 경우에는 grain의 성장이 급속히 이루어지고 있으며, 미세기공이 현저히 줄어들었음을 볼수 있는데, 이러한 결과는 밀도와 수축율의 결과와 비교하였을 때 밀도가 높고 수축율이 큰 조성에서 grain의 성장이 이루어지고 있음을 확인할 수 있었다.



(d) 9 wt% 850°C/3h

그림 4. B-Bi-Zn이 첨가된 NCZF의 SEM 사진
Fig. 4. SEM Images of NCZF with addition of B-Bi-Zn(35-20-45) systems.

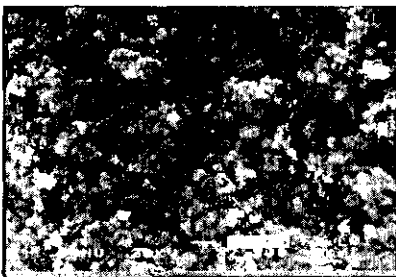
- (a)~(b) $\text{Ni}_{0.125}\text{Cu}_{0.075}\text{Zn}_{0.305}\text{Fe}_{0.495}$ + B-Bi-Zn
- (c)~(d) $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.075}\text{Zn}_{0.33}\text{Fe}_{0.495}$ + B-Bi-Zn



(a) 9 wt% 800°C/3h



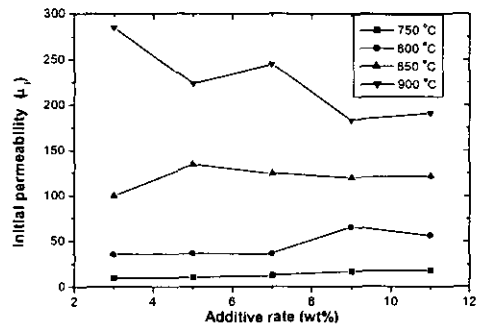
(b) 9 wt% 850°C/3h



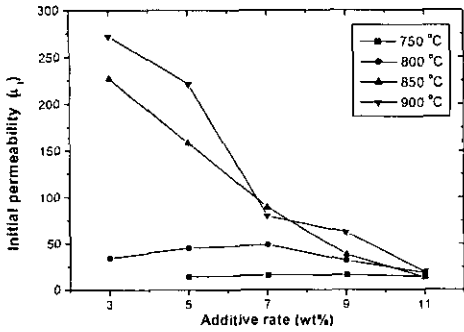
(c) 9 wt% 800°C/3h

3-2 자기적 특성변화

Fig. 5.는 온도에 따른 초투자율의 변화를 보여주는 것이다. 초투자율의 값은 900℃의 소결온도에서 첨가제가 3 wt% 첨가된 경우에 가장 높은 값을 보여주고 있었으며, a1~a20으로 명명된 조성은 소결온도가 높을수록 높은 경향을 보이며 같은 소결온도에서는 투자율 값의 변화는 적은 것을 볼 수 있었다. b1~b20로 명명된 조성은 첨가량이 증가할수록 초투자율의 값은 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 투자율에 영향을 미치는 중요한 원인으로 결정구조, 화학조성 및 미세구조⁸⁾가 있는데 결정구조는 앞서 살펴본 바와 같이 스피넬상으로 같은 결정구조를 가지고 있고, 첨가제의 종류 및 첨가량이 동일함으로 미세구조에서 살펴보면, 자벽의 움직임을 방해하는 인자인 입자 크기의 불균일도가 첨가량이 증가함에 커지는데 원인이 있다고 사료된다.



(a)



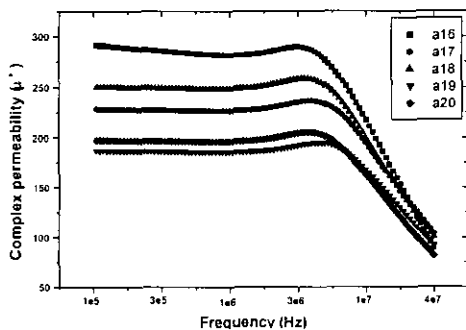
(b)

그림 5. B-Bi-Zn이 첨가된 NCZF의 초투자율

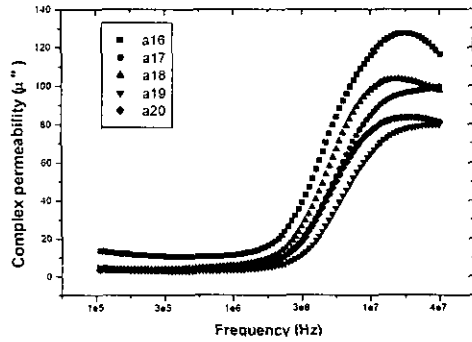
Fig. 5. The initial permeability of NCZF with addition of B-Bi-Zn(35-20-45) systems.

- (a) $Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$
- (b) $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

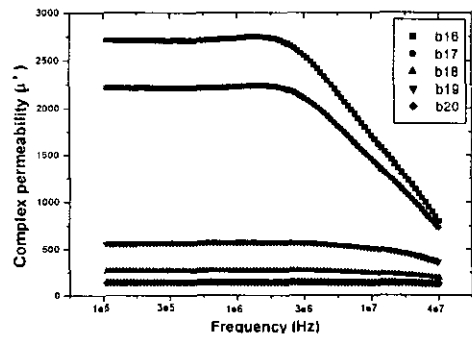
소결온도가 900°C인 조성의 μ' , μ'' 을 Fig. 6에 보였다. 그림에서 보면 복소투자율은 a16으로 명명된 조성과 b16으로 명명된 조성에서 허수값이 가장 크게 나타났으며, 다른 온도에서 소결한 경우는 a12, b11로 명명된 조성과 소결온도에서 큰 값을 보였다. 전체적으로 첨가량이 증가할수록 투자율의 값이 낮아지는 경향을 보였으나, 첨가제에 의하여 소결 온도가 첨가하지 않은 경우에 비하여 낮아졌음을 알 수 있었다. 또한, B-Bi-Zn 첨가제가 첨가됨에 따라 기본조성이 가지는 공진주파수(약 3 MHz)보다 높은 공진주파수(약 10 MHz)대역으로 이동하였다.



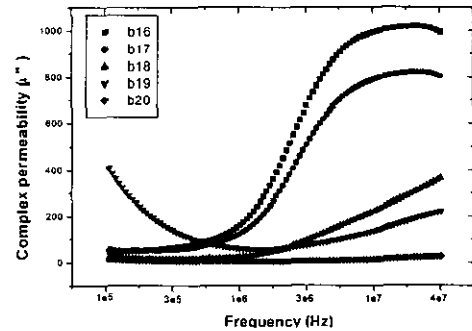
(a) μ' 900°C/3h



(b) μ'' 900°C/3h



(c) μ' 900°C/3h



(d) μ'' 900°C/3h

그림 6. 주파수에 따른 투자율 스펙트럼

Fig. 6. Permeability spectra as a function of frequency.

- (a)~(b) $Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$
- (c)~(d) $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495} + B-Bi-Zn$

4. 결 론

$Ni_{0.125}Cu_{0.075}Zn_{0.305}Fe_{0.495}$ 와 $Ni_{0.1}Cu_{0.075}Zn_{0.33}Fe_{0.495}$ 조성에 B-Bi-Zn(35-20-45)계 글라스 세라믹을 각각 3~11 wt% 첨가하여 물리적인 특성을 결정하는 요소에 대한 분석과 초기투자율과 복소투자율의 특성 변화를 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (1) XRD를 분석한 결과 모든 조성과 온도에서 스피넬상 만이 관찰되었다.
- (2) 초 투자율은 소결 온도가 900℃인 경우에 가장 높은 값을 보였고, 전반적으로 첨가량이 증가할수록 초기투자율의 값은 감소하였다.
- (3) 100 kHz~40 MHz 대역에서 측정된 복소투자율은 a12, a16으로 명명한 조성과 b11, b16으로 명명한 조성에서 높게 나타났으며 첨가량이 증가할수록 소결 온도가 낮아지고 투자율의 값도 낮아지는 경향을 보여주었다.
- (4) 공진주파수는 10 MHz 대역으로 기본 조성보다 고주파 대역으로 이동하였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 원광대학교의 교비지원에 의해서 연구됨.

5. 참고문헌

- [1]. S. Komarneni, E. Fregeau, E. Breval, R. Roy, "Hydrothermal Preparation of Ultrafine Ferrite and their Sintering", J. Am. Ceram. Soc. Vol. 71(1), ppc-26-28, 1988.
- [2]. 近角聰信, 太田患造, 安達建正, 津屋 昇, 石川義和, "磁性體 핸드ブック", 朝會, pp767-878, 1987.
- [3]. J. G. M. de Lau and A. L. Stuijts. Philips Res. Rept., Vol. 21, pp104, 1966.
- [4]. J. H. Nam, H. H. Jang, J. Y. Shin, and J. H. Oh, "The effect of Cu Substitution on the Electrical and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite", IEEE Trans. Mag. Vol. 31, No. 6, pp3985-3987, 1995.
- [5]. 남중희, 오재희, "NiCuZn계 페라이트의 조성에 따른 복소 투자율 변화 해석", 자기학회지, Vol. 6, No. 6, pp382-386, 1996.
- [6]. 이종협, "Co-Zn복합 Y-형 육방정 페라이트의 자기적 특성", 석사학위논문, 포항공대, pp25-40 1993.
- [7]. J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin and J. H. Oh, proceeding of The 3rd International Symposium on Physics of Magnetic Materials. pp436, 1995.
- [8]. E. Rezlesct, N. Rezlesct, P. D. Popa, L. Rezlesct and C. Panict, "The Influence of R_2O_3 (R=Yb, Er, Tb, Sm and Ce) on the Electric and Mechanical Properties of a Nickel-Zinc Ferrite", Phys. Stat. Sol. Vol. 162(a), pp673-678, 1997.