

## Mn-Zn 페라이트 단결정과 접합유리와의 계면반응이 자기적특성에 미치는 영향

제해준\* · 김영환 · 김병국 · 박재관

한국과학기술연구원 재료연구부  
서울시 성북구 하월곡동 39-1, 136-791

(2001년 8월 17일 받음, 2001년 10월 1일 최종수정본 받음)

Mn-Zn 페라이트 단결정과 ZnO가 6 mol% 첨가된 SiO<sub>2</sub>-PbO 다성분계 유리를 700, 800, 900, 1000 °C에서 열처리시킨 후 계면반응과 자기적 특성 변화를 분석하였다. 계면반응 분석 결과, 계면에 2차상은 생성되지 않았으며, 계면의 페라이트 부위에 Zn 농도가 증가하였으며 반대로 Mn 농도는 감소하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 접합시편의 초기 투자율 값이 떨어져, 주파수 100 KHz에서의 700 °C 열처리 시편의 초기투자율은 1766이었으나 1000 °C에서는 907로 감소하였다. 이러한 초기투자율의 감소는, 계면반응 시 페라이트의 용해 및 성분 원소들의 확산으로 인한 자성 소실부위 발생 및 계면의 페라이트 부위에 생성된 Zn 농도 증가 층과의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력 발생에 의한 것으로 판단되었다.

**주제어** : 페라이트 단결정, 접합유리, 계면반응, 열팽창계수, 잔류응력

### I. 서 론

최근 전자 제품의 소형화 요구에 부응하여 전자기 부품들의 지속적인 소형화 복합화 집적화가 진행되고 있다. 이러한 소형 부품들이 개발됨에 따라 사용되는 여러 재질들 간의 상호반응 및 부품특성에 미치는 영향에 관한 철저한 조사가 요구되고 있다. 자기헤드의 경우에도 자성재료와 다른 재질간의 계면 조건에 의해 특성이 크게 영향을 받는다라는 사실이 잘 알려져 있다.

VCR 및 컴퓨터에 사용되는 자기헤드의 경우, Mn-Zn 페라이트 단결정을 기계 가공하여 유리로 접합하여 제작하며[1], 공정 상 발생할 수 있는 문제점은 다음과 같다.

첫째, 기계 가공 시 발생한 잔류응력에 의한 페라이트의 자기적 특성 저하이다. 이에 대해서는 오래 전부터 많은 연구가 있어 그 원인이 잘 규명되어 있다[2-5].

둘째, 유리접합을 위한 열처리 후 냉각 시 페라이트와 유리의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력에 의한 페라이트의 자기적 특성 저하이다. 이에 대한 연구 결과는 많지 않으나[5, 6], 궁극적으로 기계 가공 시 발생하는 잔류응력 영향과 동일시된다.

셋째, 페라이트와 유리와의 고온에서의 화학적 반응에 의해 발생하는 문제점으로서 페라이트의 크기가 변하거나 자기적 특성이 변할 수 있다. 이러한 페라이트와 접합유리

와의 계면반응에 대한 연구는 계속적으로 수행되어왔다 [7-13].

Nitta[8-11]는 Mn-Zn 페라이트와 SiO<sub>2</sub>-PbO-ZnO 유리와의 계면반응에서, 계면의 페라이트 부위의 Zn 농도가 페라이트 내부보다 커지는 특이한 현상을 발견하고, 다음과 같은 반응기구를 제안하였다[10]. 미량의 ZnO를 SiO<sub>2</sub>-PbO 2성분계 유리에 첨가시킬 경우, Zn의 농도가 페라이트에서보다 낮음에도 불구하고 유리에서의 Zn 화학적 준위(chemical potential)가 페라이트에서보다 높아져 Zn가 유리에서 페라이트로 확산해 들어가는 것으로 해석하였다.

그러나 본 연구팀의 선행연구 결과에서 보고되었듯이 다른 해석이 제기되었다[12, 13]. 계면반응 후 계면의 페라이트 부위의 Zn 농도가 커지는 것은, 페라이트가 유리에 용해될 때, 유리에 첨가된 Zn이 페라이트의 Zn 이온 용해를 억제시킴에 따라 Mn이 Zn보다 상대적으로 빨리 용해되고, 잔류된 Zn 이온이 페라이트 스핀넬 구조 내에서의 Mn 자리에 재배열되기 때문인 것으로 해석하였다[12]. 즉, 계면반응 후 유리내의 Zn 농도가 증가하는 것을 확인함으로써, Zn는 유리에서 페라이트로 확산해 들어가는 것이 아니라 유리로 용해되어 나오는 것을 보여주었다[12].

본 연구에서는 Mn-Zn 페라이트와 접합유리와의 특이한 계면반응이 자기적 특성에 미치는 영향을 분석하고자 한다. 페라이트와 유리와의 접합 시 열팽창계수 차이에서 생성되는 잔류응력이 페라이트의 자기적 특성을 저하시키는 주요 요인으로 생각되나, 계면 반응에 의한 반응 확산

\*Tel: (02) 958-5514, E-mail: hjje@kist.re.kr

층이 페라이트의 자기적 특성 저하의 또 다른 요인이 될 수 있음을 암시하는 연구결과가 발표되었으나[5] 이에 대한 자세한 연구는 이루어지지 못했다. 특히 자기헤드에서 접합유리로 둘러 쌓인 track 부위의 크기가 수~수십  $\mu\text{m}$  정도에 지나지 않으므로 이러한 영향을 받을 가능성이 크다. 그러므로 본 연구에서는 실제 자기헤드용으로 사용되고 있는  $\text{SiO}_2\text{-PbO-ZnO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$  다성분계 접합 유리 와 Mn-Zn 페라이트를 온도를 변화시켜 열처리시킨 후 계면 반응과 자기적 특성 변화를 비교 분석하여, 계면 반응이 페라이트의 자기적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

## II. 실험 방법

본 실험에서 사용한 페라이트 시편은 고투자율 특성을 갖는  $53\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}28\text{MnO-}19\text{ZnO}(\text{mol}\%)$  조성의 Mn-Zn 페라이트 단결정으로서 반응 계면을 (110) 면으로 선정하였다. 접합유리 시편은 실제 자기헤드용으로 사용되는  $61\text{SiO}_2\text{-}23\text{PbO-}6\text{ZnO-}8\text{Na}_2\text{O-}2\text{K}_2\text{O}(\text{mol}\%)$  다성분계 유리로서, Table I에는 본 실험에 사용된 Mn-Zn 페라이트 단결정과 접합유리의 조성 및 물성을 나타내었다. 일반적으로 유리의 열팽창계수를 페라이트보다 약간 작게 하여, 접합 후 냉각 시 유리부위에 압축응력이 잔류하도록 하여 유리의 기계적 강도를 증가시켜준다.

페라이트와 유리시편은 초음파 가공기를 사용하여 내경 5 mm, 외경 7.9 mm 및 두께 각각 0.5 mm, 0.3 mm의 toroid 형태로 가공하여 사용했다. 페라이트의 경우 기계 가공 시 발생된 응력을 제거하기 위해 고순도 질소 (>99.999%) 분위기에서 700 °C-1시간 열처리하여 투자율을 안정화시켜 사용했다. 접합시편은 페라이트 toroid 시편 상하에 유리 toroid 시편을 놓고 백금판을 사용하여 유리가 새지 않게 열처리시켜 페라이트 전체가 유리로 둘러 쌓이도록 준비하였다. 열처리 시, 승온속도 및 냉각속도는 5 °C/min, 열처리온도는 700, 800, 900, 1000 °C, 열처리 시간은 각각 1시간, 분위기는 유량 300 sccm 고순도 질소를 사용하였다.

유리로 둘러 쌓인 페라이트 시편에 코일을 감아 Impedance Analyzer(HP, 4192A)를 사용하여 각 주파수 별로 인덕턴스를 측정하여 초기투자율을 측정했으며, 이때 인가전류는 1 mA 였다. 이 시편의 단면을 미세연마하여 SEM으로 페라이트와 유리의 계면층을 관찰하였으며, EPMA로 계면 주위의 성분원소 거동을 분석하였다. 또한 SEM으로 페라이트의 두께 변화를 측정하여 열처리온도에 따른 페라이트의 용해거리를 조사하였다.

열처리 시 접합계면에서의 2차상 생성 여부를 조사하기 위하여 XRD 분석을 하였는데, XRD 시편은 반응면적을 넓히기 위하여 페라이트와 유리를 각각 분쇄하여 분말로 만들어서 부피비로 1:1로 혼합하고 성형한 후, 동일 조건에서 열처리시켜 재분쇄하여 준비하였다.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Mn-Zn 페라이트 단결정과 ZnO가 6 mol% 첨가된  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  다성분계 유리를 700, 800, 900, 1000 °C에서 1시간 열처리한 시편의 계면형상 및 계면 부위의 원소 농도분포를 분석한 결과를 나타내었다. 700 °C 시편의 경우 반응이 거의 발생치 않아 계면이 원형을 그대로 유지하고 있으며, 계면의 페라이트 부위의 원소 농도분포도 특별한 변화가 없었다. 800 °C 이상에서는 페라이트가 유리로 용해됨에 따라 계면형상도 변화되며, 계면의 페라이트 부위의 Zn 농도가 증가하고 반대로 Mn 농도가 감소하는 특이한 현상이 나타났다. 열처리 온도가 올라감에 따라 페라이트 부위의 Zn 농도 증가 및 Mn 농도 감소현상이 뚜렷이 나타나며, 그 폭도 길어짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 페라이트가 유리에 용해될 때, 유리에 첨가된 Zn이 페라이트의 Zn 이온 용해를 억제시킴에 따라 Mn이 Zn보다 상대적으로 빨리 용해되고, 잔류된 Zn 이온이 페라이트 스핀넬 구조 내에서의 Mn 자리에 재배열되기 때문인 것으로 보고되었다[12].

Fig. 1의 페라이트와 유리의 계면부위에 새로운 2차상의 생성유무를 조사하기 위하여, 접합유리 분말과 페라이트 분말의 혼합물을 각 온도별로 1시간씩 열처리한 시편

Table I. Compositions and Properties of Ferrite and Bonding Glass

Composition (mol%)	Thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ) ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ )		Initial permeability ( $\mu_i$ )		Glass Transition temperature ( $^\circ\text{C}$ )		
	300 °C	400 °C	0.5 MHz	5 MHz			
Ferrite	53Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -28MnO-19ZnO		121	116	2500	600	-
Glass	61SiO <sub>2</sub> -23PbO-6ZnO-8Na <sub>2</sub> O-2K <sub>2</sub> O		100	105	-	-	406

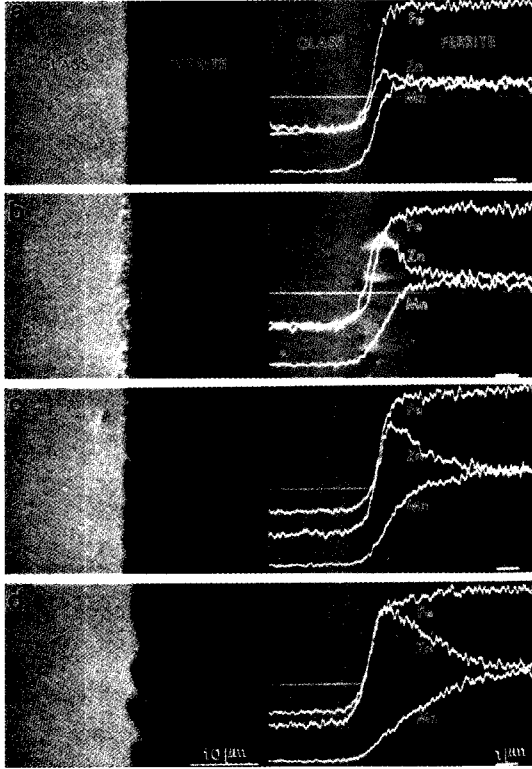


Fig. 1. SEM micrographs and lines traced by characteristic X-rays of Fe, Zn and Mn of interface between Mn-Zn ferrite and bonding glass heat treated at (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C and (d) 1000 °C for 1 h.

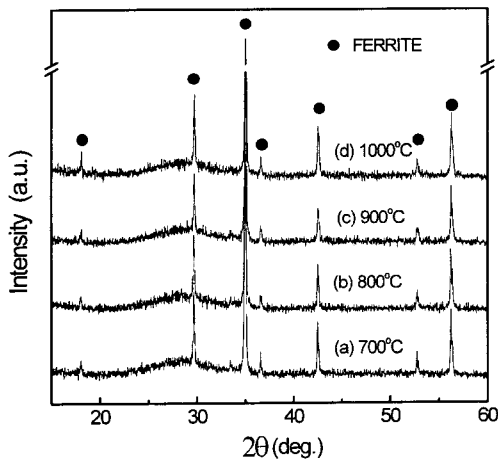


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of powder mixtures of Mn-Zn ferrite and bonding glass heat treated at (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, and (d) 1000°C for 1 h.

의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>-PbO 다 성분계 접합유리와 Mn-Zn 페라이트 단결정과의 계면 반

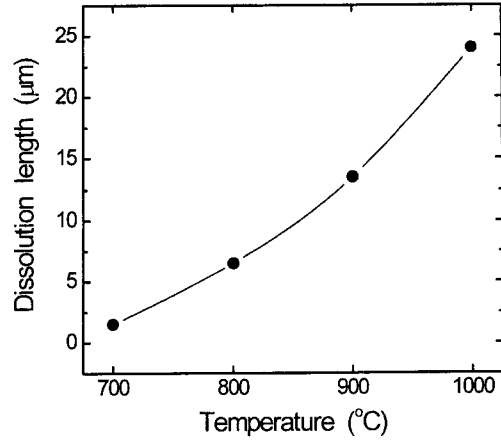


Fig. 3. Effect of reaction temperature on dissolution length of the ferrite bonded with glass.

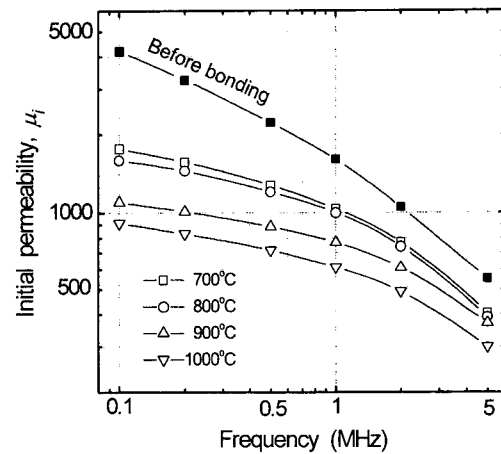


Fig. 4. μ-fr. curves of the ferrites bonded with glass with various reaction temperature.

응 결과, 열처리 온도에 상관없이 2차상은 전혀 생성되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 열처리 온도에 따른 페라이트의 용해거리를 측정된 결과를 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 용해거리는 증가하였으며, 1000 °C 경우 약 25 μm 정도 되었다. 페라이트의 용해거리는 페라이트 자성체의 부피감소를 의미한다.

Fig. 4에는 Mn-Zn 페라이트 단결정의 열처리 전의 초기투자율 및 열처리 후 열처리 온도 별로 주파수에 따른 접합 시편의 초기투자율 값을 측정된 결과를 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전체적으로 초기투자율 값이 떨어짐을 알 수 있다. 열처리 후 접합시편의 초기투자율이 떨어지는 주된 원인은 유리와 페라이트 사이의 열팽창계

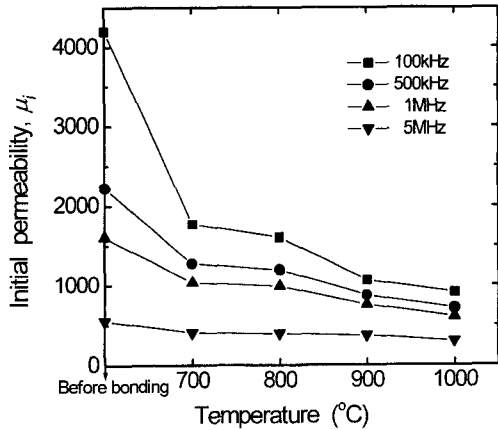


Fig. 5. Effect of reaction temperature on initial permeabilities of the ferrite bonded with glass.

수 차이에 의해 냉각 시 발생하는 잔류응력 때문임은 잘 알려져 있다[5, 6]. 이러한 잔류응력은 유리가 고화되기 시작하는 유리전이온도(406 °C) 부근에서부터 생성되기 시작하므로, 열처리 온도가 다를 경우라도 동일한 속도로 냉각시키면 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력은 동일하다고 볼 수 있다. 그러므로 열처리 온도 차이에 따라 나타나는 초기투자율의 변화는 열팽창계수 차이에 의해 생성되는 잔류응력과는 무관하며, 열처리 온도 차이에 따른 계면반응의 영향으로 해석되어야 한다.

Fig. 5에는 열처리 온도에 따른 영향을 정확히 분석하기 위하여 Fig. 4의 결과를 열처리 온도에 따른 접합 시편의 초기투자율 값의 변화로 달리 나타내었다. 여기서 Y축 값은 열처리 전 페라이트의 초기투자율 값이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 발생하는 접합 시편의 초기투자율 저하 현상은 저주파수 영역에서 더 심하게 발생하는 것을 알 수 있다. 주파수 100 KHz를 기준할 때, 700 °C 열처리 후 접합시편의 초기 투자율은 1766이었으나, 열처리 온도를 1000 °C로 올리면 907로 49%의 초기투자율 감소가 발생하였다. 이에 대하여 Fig. 6에서 자세히 살펴보았다. 열처리 전에서부터 700 °C 열처리 시까지 초기투자율 감소 원인은 앞에서 언급했듯이 냉각 시 유리와 페라이트간의 열팽창계수 차이에서 발생하는 잔류응력 영향이 주된 요인이다. 따라서 700 °C 결과와 1000 °C 결과의 차이인 49% 초기투자율 감소는 계면반응에 의한 영향으로 해석된다.

그런데 1000 °C 열처리 후, Fig. 1의 결과에서 페라이트 계면 부위의 Zn 농도 증가 부위의 폭이 10 μm 정도 되었으며, Fig. 3에서 페라이트의 용해 거리가 25 μm 정

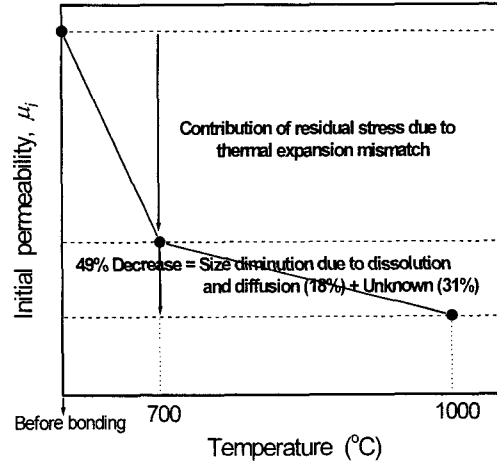


Fig. 6. Degradation factors of initial permeability of the ferrite bonded with glass at 100 kHz.

도 되었다. 이 수치들을 페라이트의 자기적 특성이 소실된 거리로 볼 때, 용해 및 계면반응으로 인한 페라이트의 자성 소실부위가 약 18% 정도 됨을 계산할 수 있다. 나머지 31% 초기투자율 감소 원인은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 계면의 페라이트 부위에 발생하는 Zn 농도 증가 부위 생성과 관련이 있는 것으로 판단된다. 실제로 유리와 접해 있는 페라이트 부위의 조성은 Mn이 용해되어 거의 존재치 않고 Zn와 Fe로만 구성된 Zn 페라이트에 가깝게 된다. 이러한 Zn 페라이트의 열팽창계수를 측정된 결과, 상온에서 400°C까지의 열팽창 계수가  $82 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로 사용한 유리의 열팽창 계수  $105 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$  보다 작게 나타났다. 그러므로 열처리 후 냉각 시, 이러한 Zn 농도 증가 부위와 페라이트 내부와의 열팽창계수 차이에 의해 페라이트 내부에 새로운 잔류응력이 발생할 수 있다는 것이다. 물론 계면에서 페라이트 내부 쪽으로 갈수록 Mn의 농도가 증가되어 열팽창계수는 커질 것이지만, Zn 농도 증가 부위가 페라이트 내부에 미치는 새로운 잔류응력 발생원으로 작용할 것임은 틀림없는 사실이다. 이러한 Zn 농도 증가 부위는 비록 크기는 작지만, 유리와 달리 1000 °C에서 냉각할 때부터 페라이트 내부에 잔류응력을 발생시킬 것으로 접합유리보다 더욱 더 큰 인장 잔류응력을 생성시키는 것으로 생각된다.

본 해석을 뒷받침하는 비슷한 실험결과 보고가 있다. Kawahara는 150 μm 두께의 페라이트 toroid 시편의 한 면에 1 μm 두께의 SiO<sub>2</sub> 박막을 증착하여 850 °C에서 열처리시킬 때, 냉각 시 페라이트 내부에 큰 인장응력이 잔류되어 주파수 1000 KHz에서 초기투자율이 약 50% 정

도 감소함을 보고하였다[5]. SiO<sub>2</sub>의 열팽창계수는 5×10<sup>-7</sup>/°C로 매우 작아 두께가 1 μm에 지나지 않아도 페라이트에 큰 인장응력이 발생함을 보여주었다. 본 실험의 경우, 1000 °C 열처리 후 페라이트의 용해 및 계면 부위 조성 변동으로 원 조성의 페라이트는 두께가 430 μm 정도에 지나지 않으며, 시편 전체에 약 10 μm 정도의 열팽창 계수가 다른 부위가 둘러싸고 있는 점으로 볼 때, 이러한 부위는 냉각 시 충분히 페라이트 내부에 잔류응력을 유발시킬 것으로 판단된다. 그러나 1000 °C 반응시편에서의 실제 잔류응력 측정을 indentation 방법으로 시도하였으나, 워낙 잔류응력이 커서 indentation 시 시편이 깨어져 측정이 불가능하였다. 이상으로 700 °C 반응시편과 1000 °C 반응시편의 49 % 초기 투자율 감소 중 18 %는 계면반응으로 인한 페라이트의 자성 소실 부위 발생으로, 나머지 31 %는 계면의 페라이트 부위에 발생된 열팽창 계수가 작아진 Zn 농도 증가 부위에 의해 냉각 시 페라이트 내부에 생성된 잔류응력에 의한 영향으로 판단된다.

결론적으로 Mn-Zn 페라이트와 접합유리와의 계면반응으로 페라이트 계면에 생성된 Zn 농도증가 부위는, 페라이트보다 열팽창계수가 작아 열처리 후 냉각 시 페라이트 내부에 새로운 잔류응력 발생원으로 작용하여 페라이트의 초기투자율을 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

#### IV. 결 론

Mn-Zn 페라이트 단결정과 ZnO가 6 mol% 첨가된 SiO<sub>2</sub>-PbO 다성분계 유리를 700, 800, 900, 1000 °C에서 열처리시킨 후 계면반응과 자기적 특성 변화를 분석하였다.

계면반응 분석 결과, 계면에 2차상은 생성되지 않았으며, 계면의 페라이트 부위에 Zn 농도가 증가하였으며 반대로 Mn 농도는 감소하였다. 열처리 온도가 높을수록 이러한 현상은 확연히 나타났으며, 페라이트의 용해거리도 열처리온도가 높을수록 증가하여 1000 °C 경우 약 25 μm 정도 되었다.

접합 시편의 자기적 특성 변화를 분석한 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 초기투자율 값이 떨어져, 주파수

100 KHz에서의 700 °C 열처리 시편의 초기투자율은 1766 이었으나 1000 °C에서는 907로 약 49 %의 초기투자율 감소가 발생하였다. 이중 18 %는 계면반응 시 페라이트의 용해 및 성분 원소들의 확산으로 인한 자성 소실 부위 발생으로, 나머지 31 %는 계면의 페라이트 부위에 발생된 열팽창계수가 작아진 Zn 농도 증가 부위에 의해 냉각 시 페라이트 내부에 생성된 잔류응력에 의한 것으로 판단되었다.

결론적으로 Mn-Zn 페라이트와 접합유리와의 계면반응으로 페라이트 계면에 생성된 Zn 농도증가 부위는, 페라이트보다 열팽창계수가 작아 열처리 후 냉각 시 페라이트 내부에 새로운 잔류응력 발생원으로 작용하여 페라이트의 초기투자율을 떨어뜨리는 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Kugimiya, *Ceram. Bull.*, **69**(5), 696-702(1990).
- [2] E. C. Snelling, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-10**, 616-618 (1974).
- [3] K. Aso, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-14**(2), 76-81(1978).
- [4] T. Yonezawa, K. Yokoyama and N. Ito, *Nat. Tech. Rept.*, **25**(1), 6-17(1979).
- [5] S. Kawahara and S. Toyota, *Sumitomo Tokushu Kinzoku Giho* (住友特殊金屬技報), **6**, 57-62(1987).
- [6] K. Kugimiya and K. Hirota, *Advances in Ferrites, Proc. 5th Intern. Conf. Ferrites, Oxford, India, (1989)*, pp. 853-60.
- [7] W. O. Freitag, P. Mee and R. Petersen, *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-15**(5), 876-878(1980).
- [8] A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1351-54(1989).
- [9] A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, *J. Mater. Sci.*, **25**, 2857-60(1990).
- [10] A. Nitta, H. Nakamura, T. Komatsu and K. Matusita, *J. Appl. Phys.*, **71**(4), 1992-99(1992).
- [11] A. Nitta, T. Ono, T. Komatsu and K. Matusita, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2629-31(1994).
- [12] Hae June Je, Do Kyung Kim, Chong Hee Kim, Kug Sun Hong, Byeong Won Park and Sung Do Jang, *J. Appl. Phys.*, **78**(12), 7045-7052(1995).
- [13] Hae June Je, Do Kyung Kim, Soon Cheon Byeon, Kug Sun Hong, Yong Bai Son, Sung Do Jang and Chong Hee Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**(6A), 3553-3558(1996).

## Effect of Interfacial Reaction between Mn-Zn Ferrite Single Crystal and Bonding Glass on Magnetic Properties

Hae June Je, Young Hwan Kim, Byung Kook Kim and Jae Gwan Park

*Materials Sci. & Tech. Div., Korea Institute of Sci. & Tech. P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul, 130-650, Korea*

(Received 17 August 2001, in final form 1 October 2001)

The effect of interface reaction between Mn-Zn ferrite single crystal and 61SiO<sub>2</sub>-23PbO-6ZnO-8Na<sub>2</sub>O-2K<sub>2</sub>O (mol%) glass on the magnetic properties of the ferrite was investigated. After the reaction, the hump of Zn concentration appeared at the ferrite adjacent to the interface. The initial permeability of the ferrite bonded with the glass at 700 °C was 1766 at 100 KHz and reduced to 907 after reaction at 1000 °C. The permeability degradation with increasing reaction temperature was considered to be attributed not only to the size diminution of the ferrite due to its dissolution into the glass but also to the residual stress due to the difference in expansion coefficient between the ferrite and the diffusion layer-the region of the hump of Zn concentration-adjacent to the interface.

**Key words :** ferrite single crystal, bonding, glass, interfacial reaction, expansion coefficient, residual stress