≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 13, Number 1, February 2003

CuO 대신 Cu 미분말 치환이 NiCuZn Ferrite에 미치는 영향에 관한 연구

김재식 · 고재귀*
숭실대학교 자연대학 물리학과
서울시 동작구 상도5동 1-1

(2002년 12월 16일 받음, 2003년 1월 3일 최종수정본 받음)

Cu 금속 미분말은 확산속도가 CuO 보다 빠르고 소결시 입자성장을 촉진시키기 때문에 기본조성 $(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$에 들어가는 CuO 대신 Cu/CuO의 비를 변화시켜 가면서 Cu가 ferrite에 미치는 영향을 조사하였다. Cu를 CuO 대신 치환함으로써 900 °C에서 완전한 Spinel 구조를 가짐을 XRD pattern을 통하여 확인하였고, Cu/CuO 비가 60 %일 때가 투자율 1100, Ms 87 emu/g의 최적조건을 얻었다. Cu는 소결시 확산속도를 증가시켜 입자성장에 영향을 주었으며, CuO 대신 Cu의 치환은 저온에서 투자율이 개선됨을 확인하고 소결온도를 30 °C이상 낮출 수 있었다. 소결이 끝난 후에는 CuO와 같은 거동을 하는 것으로 확인되었다.

주제어 : 미분말, 치환, 확산속도

I. 서 론

모든 주파수 범위에서 다양한 응용이 가능한 NiZn계 페라이트는 저주파 재료인 MnZn 계 페라이트에 비하여 투자율은 낮으나 비저항이 높아 손실이 작고 온도 특성이 양호하여 학문적인 연구뿐만 아니라 radio, TV등의 고주파 코어로부터 최근 LCD inverter와 chip inductor에 이르기까지 산업적으로 널리 이용되어 왔다[1].

최근 microelectronics device 제조 기술의 발전으로 인해 점차로 소형화 및 경량화의 추세로 감에 따라 각종 부품용 소재의 적층화 및 박막화에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며 각종 전자부품의 고성능화를 위해 소형화 및 박막화를 추구하고 있다. 기존의 벌크 형태와 비교할 때 같은 기능을 가지면서도 특성의 향상을 위한 기술을 필요로 하게 되었고, 특히 표면 실장 기술이 발전하면서 페라이트 부품도 기존 벌크 형태를 적층칩 형태로 전환하고 있는 상태이며, 자성재료의 하나인 페라이트 역시 그 중요한 대상이 되고 있지만 칩 페라이트를 제조하기 위해서는 페라이트 소재와 함께 동시에 소결이 가능한 도전재료 및 적절한 인쇄기술의 개발도 중요한 과제 중 하나이다. 일반적으로 적층형 칩 페라이트의 내부 도체로서 은(Ag)을 사용하는데 은의 녹는점이 960.5 °C이므로 내부 도체와 동시 소결이 가능한 950 °C이하의 저온소결용 재료의 개발 및 소결 기술이 필요하다[2, 3].

지금까지 알려진 NiZn계 저온 소결 페라이트를 제조하는 방법은 페라이트 내 입자의 확산을 촉진시켜 주는 것으로 알려진 CuO 성분을 첨가하여 소결 점을 떨어뜨리는 것과 가소분말의 입경을 1 μm이하 미분쇄를 통해서 900 °C이하의 저온소결이 가능하다고 알려져 있다. 그리고 NiZn 페라이트의 소결은 산소 결핍 확산에 의하여 진행되기 때문에 적정량의 Fe_2O_3가 결핍된 조성에서 소결이 촉진된다고 알려져 있으며 금속 미분말은 반응성이 매우 뛰어나, 열과 반응시 매우 빠른 확산속도를 가지고 있다고 알려져 있다[4-6].

본 논문은 조성식을 $(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$로 고정시키고 Ni^{2+}대신 B site에 치환되는 Cu^{2+}를 만들기 위해서 CuO대신 반응성이 뛰어난 Cu 미분말로 대체함으로써 Cu 미분말이 상기 조성을 갖는 페라이트에 미치는 전자기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다[7].

II. 실험방법

기본조성$(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$에 들어가는 CuO 대신 Cu 미분말로 대체해 가면서 Cu/CuO의 비를 변화 시켰다. Cu 미분말은 공침법을 사용하여 제조하였다[8-10].

준비된 원료는 20시간 ball mill로 습식 혼합한 후 건조를 거쳐서 750 °C에서 3시간 가소하였고, 가소된 분말은 첨가제로서 투자율을 높이고 결정립 성장을 촉진 시키기 위하여 V_2O_5 0.3 wt%와 입계에 고저항층을 형성하여 와전류 손실을 줄이기 위해 CaO 0.1 wt%를 첨가하였다.

분쇄는 ball mill로 20시간 시행하고, 분쇄된 분말은 건조하여 1 ton/cm^{2}의 성형 압력으로 toroid형 성형체를 만들었고, 전기로에서 승온속도 1.2 °C/min으로 승온하여 900 °C, 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C에서 각각 4시간 동안 유지 시키고, 다시 하강속도 1.5 °C/min으로 300 °C까지 낮춘 후 노냉 시켰다.

Toroid 형태로 준비된 시편은 spinel 상을 조사하기 위하여 X-ray diffractormeter(Regaku Model D/Max-3C)를 사용하여 결정분석을 하였고, 초투자율을 분석하기 위해 시편에 코일을

*Tel: (02)820-0421, E-mail: jgkoh@saint.soongsil.ac.kr

10번 감아 LF-Impedeance Analyzer(Hewlett.Packard, 4192A)를 사용하여 1 kHz~13 MHz에서 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다[11].

$$\mu_s' = \frac{l_t \cdot L}{\mu_0 \cdot A \cdot N^2}$$

$$\mu_s'' = \frac{l_t \cdot (R_{eff} - R_w)}{\mu_0 \cdot A \cdot \omega \cdot N^2}$$

μ_s' : serial mode에서 측정한 복소 투자율의 실수 성분
μ_s'' : serial mode에서 측정한 복소 투자율의 허수 성분
l_t : 시료의 평균자로[m]
L : 시료의 자기 inductance[H]
μ_0 : 진공투자율[H/m]
A : 시료의 단면적[m^2]
N : 권선수
R_{eff} : 시료를 포함한 coil의 손실 저항[Ω]
R_w : coil 만의 저항[Ω]
ω : 각 주파수[rad/s]

그리고 재료의 Ms 값을 측정하기 위하여 VSM(LDJ Co., 9600)을 사용하여 Bulk 상태의 시편을 조각 내어 질량을 측정한 후, 자장을 5000 Oe를 걸어주고 emu/g값을 상온에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 밀도 및 X-ray 회절 분석

Fig. 1은 Cu/CuO의 비에 따른 소결밀도를 나타낸 것인데, 소결온도가 증가함에 따라 소결밀도는 약간 증가하지만, Cu의 첨가량이 증가함에 따라 큰 변화는 없었다. 즉, Cu 미분말은 소결밀도에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 가소한 분말과 소결후의 분말의 XRD pattern 이다. 750 ℃에서 가소한 시편의 경우 α-Fe_2O_3의 상이 존재하나 900 ℃에서 소결한 시편의 경우 거의 Spinel 상으로 나타난다. 1000 ℃ 이상에서 소결한 시편은 α-Fe_2O_3상이 없는 것으로 보아 완전한 Spinel상이 되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 900 ℃에서 소결한 시편을 Cu/CuO의 비에 따라서 측정한 XRD pattern이다. 각각의 XRD pattern의 1st peak, 2nd peak 과 3rd peak의 비율이 일정한 것으로 보아 Cu량이 증가함에 따라 Spinel화 되는 정도에는 차이가 없었고, Cu 미분말의 CuO로의 치환은 소결후 결정구조에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

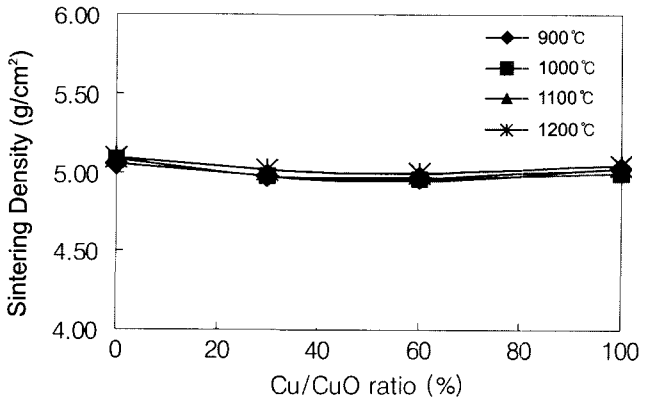

Fig. 1. Sintering density as a function of Cu/CuO ratio.

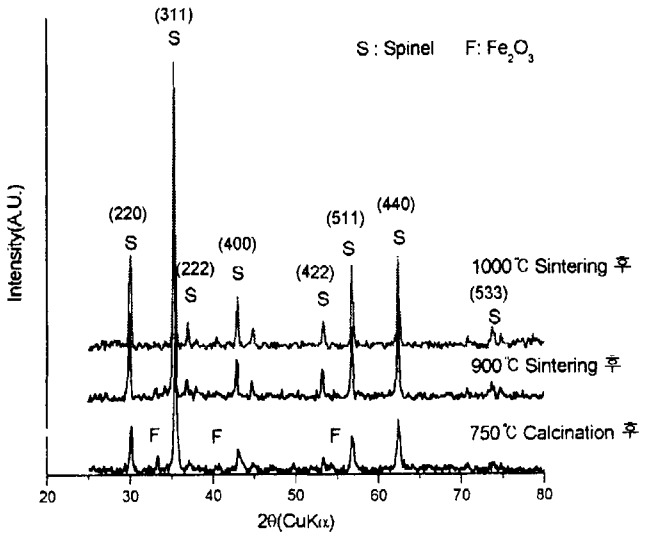

Fig. 2. XRD patterns of $(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$ at various temperatures.

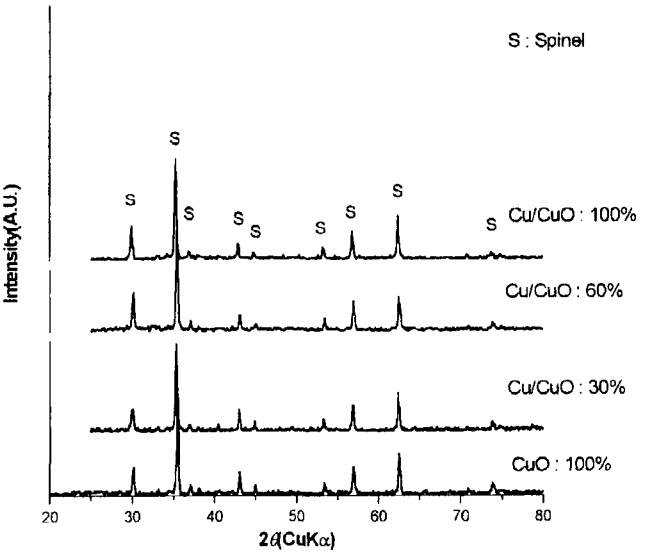

Fig. 3. XRD patterns of $(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$ with various Cu/CuO ratio sintered at 900 ℃.

3.2. Cu/CuO 비와 소결온도에 따른 주파수 특성

Fig. 4는 각주파수 대역에서의 μ'과 μ''을 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 μ'이 증가하였고, 공명주파수와 한계주파수는 소결온도가 증가할수록 감소함을 알 수 있다.

이는 Snoek's limit가 제시하는 투자율이 높아질수록 한계주파수가 낮아진다는 것을 만족한다[12]. 즉, μ_i를 크게 하면 할수록 회전자화 공명주파수는 저하하고 페라이트의 사용 주파수 대역은 좁아지는데, 이는 주파수가 커짐에 따라 자벽의 움직임이 충분히 보조를 맞추지 못하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4-(a)는 900 ℃에서 소결한 시편들로써 Cu가 치환된 시편들은 주파수에 따라 μ'이 서서히 감소하다가 10 MHz 부근에서 공명이 나타나는데 비해 순수하게 CuO만 들어있는 시편은 10 MHz 이상에서 공명이 나타났다. 이것은 순수한 CuO만 넣어 소결시킨 시편은 다른 시편들에 비해서 결정성장이 되지 않아, 과대입자성장이나 기공이 적게 존재하여 투자율은 낮지만 고주파수 대역까지 특성이 쉽게 저하되지 않음을 의미한다[13].

Fig. 4-(b)는 1000 ℃에서 소결한 시편으로 순수하게 CuO만 들어있는 시편은 공명주파수가 5 MHz정도로 나타나고 나머지 Cu가 들어있는 시편들은 공명현상이 나타나지 않고 완화 형태로 나타나는데, 이는 1000 ℃를 넘어서면서 과대하게 성장한 grain이 나타나기 시작하고, 기공도 많이 존재하기 때문으로 판단된다.

Fig. 4-(c)와 Fig. 4-(d)는 1100 ℃와 1200 ℃에서 소결한 시편들로써 모든 시편들은 완화형태의 주파수 특성을 나타내는데 소결온도가 증가함에 따라 과대한 grain 성장과 기공의 증가로 인한 것으로 판단된다.

3.3. 초투자율과 손실

Fig. 5-(a)를 보면 초투자율은 Cu/CuO의 비가 60 %일 때까지 증가하고 그 이후로 일정함을 알 수 있고, 소결온도가 증가함에 따라 큰 폭으로 초투자율이 변함을 알 수 있다. 즉 CuO가 Cu로 치환됨으로써 초투자율의 증가를 가져왔다.

Fig. 5-(b)는 Cu/CuO의 비율에 따른 상대손실을 $\tan\delta/\mu$로 나타내었으며[14] $\tan\delta$를 μ로 나눈 의미는 normalize를 위

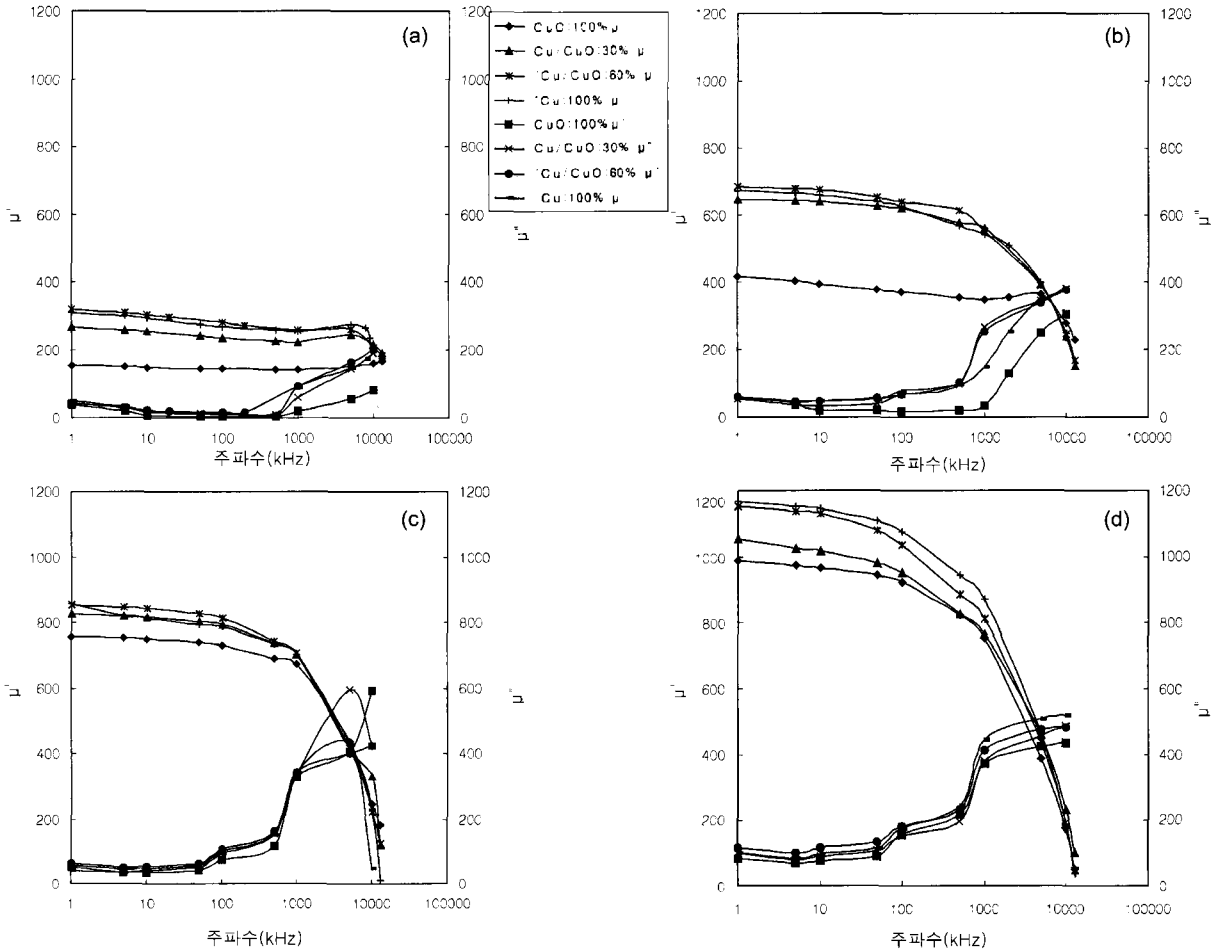

Fig. 4. Permeability spectrum as a function of composition of speciemen (Cu/Cuo ratio) sintered at (a) 900 ℃ (b) 1000 ℃ (c) 1100 ℃ (d) 1200 ℃.

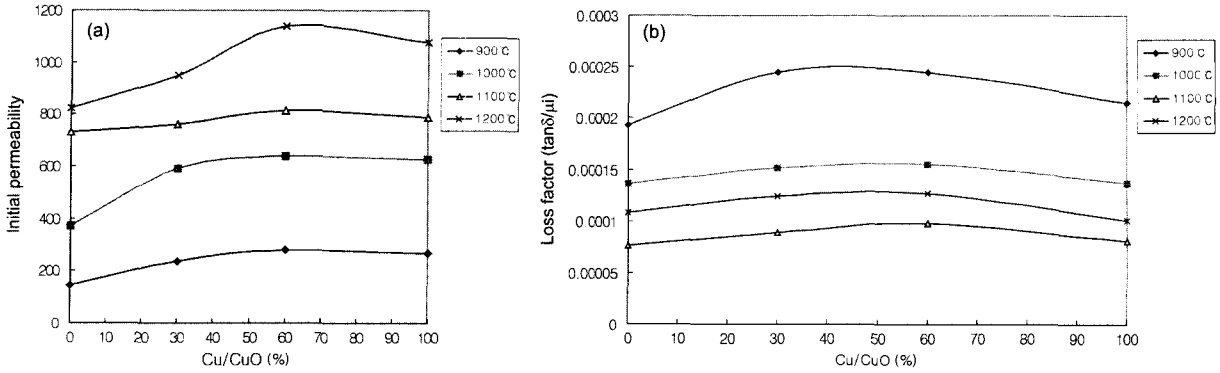

Fig. 5. Initial permeability and relative loss factor as a function of sintered temperature ratio at various Cu/CuO ratio at 100 kHz.

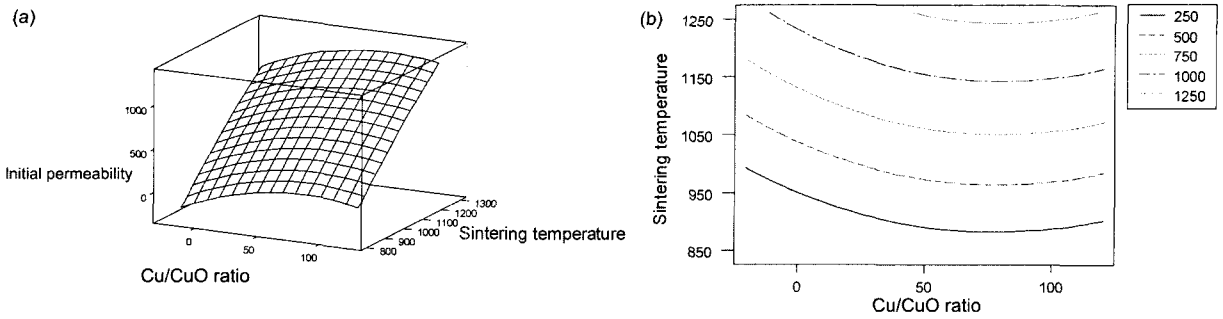

Fig. 6. Surface plot and Contour of intinial permeability as a function of sintering temperature at variable Cu/CuO ratio.

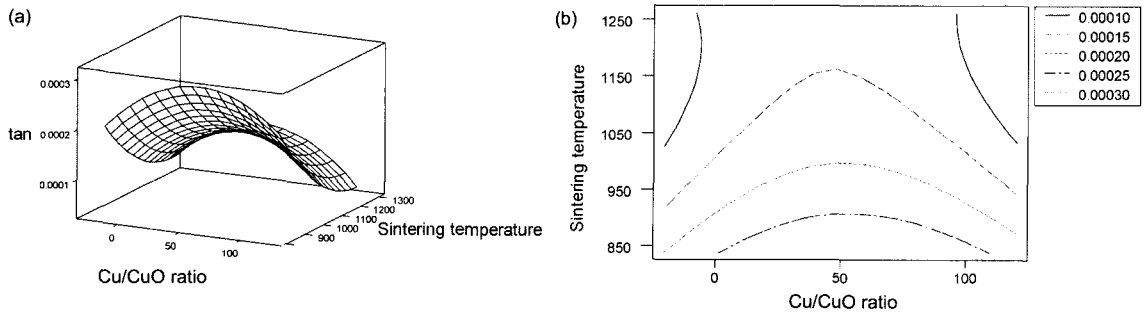

Fig. 7. Surface plot and contour of relative loss factor as a function of sintering temperature at variable Cu/CuO ratio.

해서이다. Fig. 5-(b)를 보면 상대손실은 서서히 증가하다가 50 % 정도일 때 최대값을 가지며 그 이후에는 서서히 감소한다. 즉 Cu를 CuO대신 치환하면 손실이 증가하나 100 % Cu를 넣으면 CuO를 넣었을 때와 차이가 없음을 알 수 있다.

Fig. 6-(a)와 Fig. 6-(b)는 소결온도와 Cu/CuO의 비에 따른 초투자율을 그린 등가도를 3-D와 2-D로 나타내었다. 소결온도가 증가할수록 초투자율은 높아지고 Cu/CuO의 비에 따른 초투자율은 60%일 때가 최대값을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7-(b)는 소결온도와 Cu/CuO의 비에 따른 상대손실을 그린 등가도를 3-D와 2-D로 나타내었다. 상대손실은 초투자율이 증가할수록 증가함을 나타내고 있다. 또한 Cu/CuO의 비가 50 %일 때 최대값을 가지며, Cu 및 CuO가 증가할수록 상대손실은 감소함을 알 수 있다.

3.4. Cu/CuO비와 소결온도에 따른 자화

Fig. 8-(a)는 Cu/CuO비를 변화시켜 900 ℃에서 소결한 시편들의 Ms값을 나타낸 것이다. Cu/CuO의 비가 증가할수록 Ms값은 증가하다가 60 %일 때 최대값을 가지며 그 이후로 감소한다. Fig. 8-(b), Fig. 8-(c), Fig. 8-(d)도 Fig.8-(1)과 같은 경향을 보이고 있으며, 소결온도가 증가함에 따라 Ms값이 증가함을 볼 수 있다.

Cu가 증가할수록 Ms값이 증가하는 것은 Cu가 CuO보다 확산이 빠르므로 소결시 CuO보다 입자성장의 증가로 인해 Ms값이 증가되는 것으로 판단되고, 100 %에서 오히려 Ms값이 감소하는 원인은 이상 입자성장과 내부 기공이 확대되어 Ms값이 떨어진 것으로서 생각된다.

Fig. 9는 Fig. 8의 전체적인 경향을 3-D와 2-D로 볼 수 있

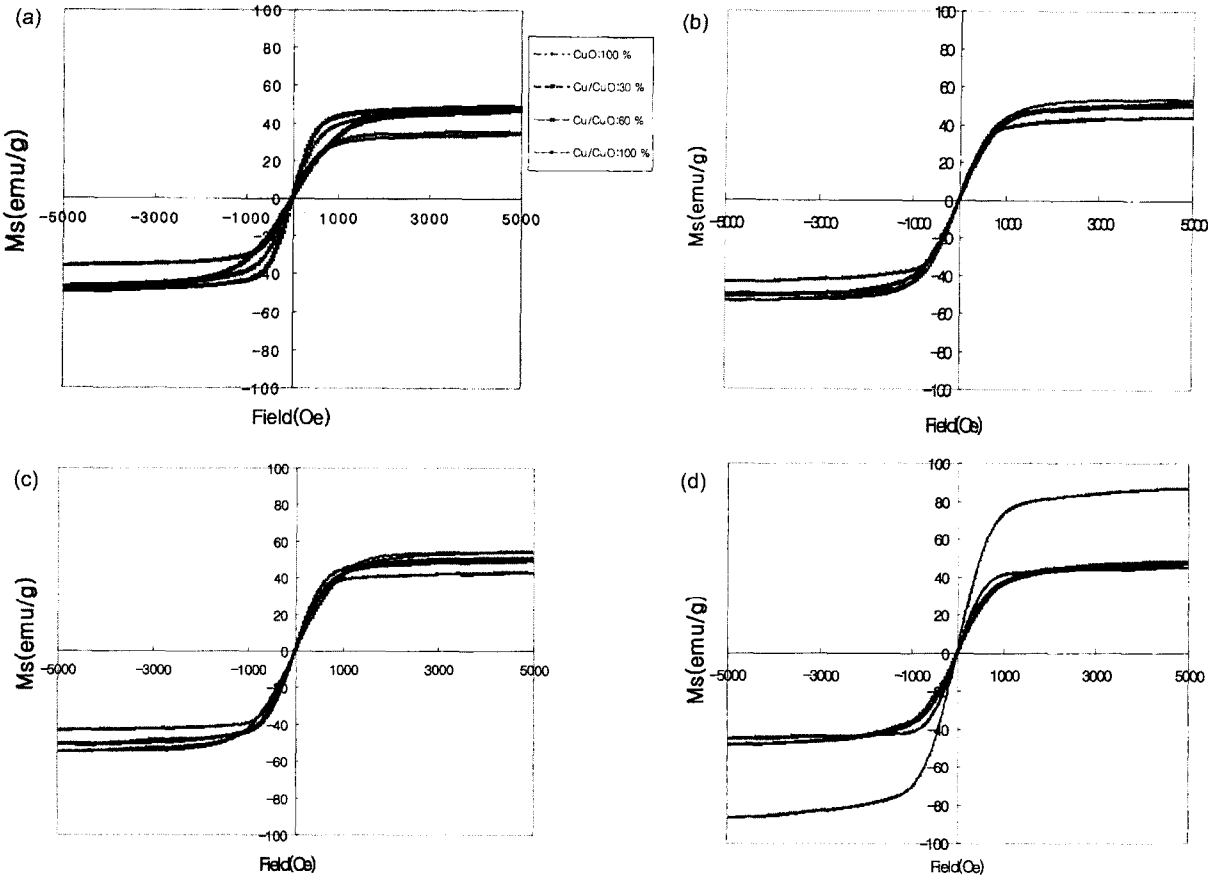

Fig. 8. M-H Curve as a function of composition of specimen (Cu/CuO ratio) sintered at (a) 900 °C (b) 1000 °C (c) 1100 °C (d) 1200 °C.

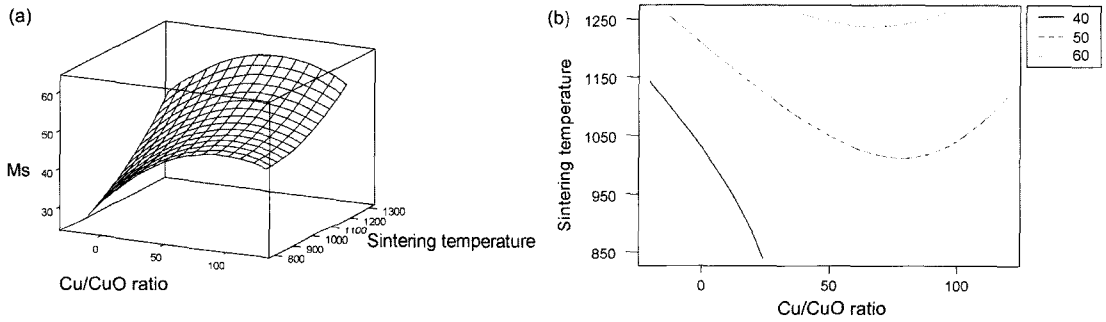

Fig. 9. Surface plot and contour of Ms as a function of sintering temperature at variable Cu/CuO ratio.

는데, 소결온도가 증가할수록, Cu/CuO의 비가 60 %일 때 최적의 조건임을 한눈에 알 수 있다.

IV. 결 론

NiCuZn ferrite의 결정구조에서 B site를 차지하는 Ni2+ 이온을 저온 소결의 목적으로 CuO로 치환하는데 있어 CuO 대신 Cu 미분말을 사용함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. CuO 대신 Cu 미분말로의 치환은 Cu/CuO의 비가 60 %일 때가 최적의 조건이었으며, 그때 투자율 1100, Ms값 87 emu/g을 얻을 수 있었다.

2. Cu 미분말은 소결시 CuO보다 확산속도가 빠르고 NiCuZn 페라이트에서 산소결핍이 저온 소결에 도움을 주기 때문에 CuO 대신 CuO의 치환은 저온에서 투자율이 개선됨을 확인했고, 30 °C이상 소결온도를 낮출 수 있었다.

Cu 미분말 뿐만 아니라 페라이트의 원료가 산화물임을 감안해 그 일부를 금속 미분말로 치환시 페라이트에 많은 영향

을 주는 것을 확인하였고, CuO 외 다른 산화물에 의한 금속 미분말로의 치환이 다음의 연구 과제라 생각된다.

참 고 문 헌

[1] A. Ono, T. Maruno, N. Kaihara, ICF6, pp. 1206-1209(1992).

[2] A. Nakano, H. Momoi and T. Nomura, Proc. of 6th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan 1202(1992).

[3] J. Hsu, W. Ko, H. Shen, C. Chen IEEE Transactions on Magnetics, **30**(6), 4875(1994).

[4] N. Taguchi, T. Yamaguchi, Y. Okino, and H. Kishi, Proc. of the 8th International Conference on Ferrties, Kyoto, Japan 1122 (2000).

[5] J. H. Nam, H. H. Jung, J. Y. Shin, J. J. oh, Ieee Transactions on Magnetics, **31**(6), 3985(1995).

[6] Lu Mingyue, Proc. of the 8th International Conference of Ferrites, Kyoto, Japan 1151(2000).

[7] 고상기, 김병호, 김경용, Journal Of The Korean Ceramic Society, **34**(10), pp. 1074-1082(1997).

[8] J. H. Lee, J. G. Koh, J. of Kor. Mag. Soc., **11**(5), 218(2001).

[9] Hiroshi Yamamoto and Hirota Seki, IEEE Trans. Magn., **35**(5), 3277(1999).

[10] Suzilene R. Janasi, Daniel Rodrigurs, Rernando J. G. Laddgraf, and Mafilia Emura, IEEE Trans. Magn., **36**(5), 3327(2000).

[11] S. Cho, H. Son, W. Heu, Journal Of The Korean Ceramic Society, **10**(4), pp. 343-357(1995).

[12] Soshin Chikazumi, Physics of Magnetism, (John Wiley & Sons Inc, New York, 1964), pp. 79-396.

[13] K. J. Standley, Oxide Magnetic Materials 2nd ed. (Oxford Uni Press, 1972), pp. 44-171.

[14] 고재귀, 자성물리학과 응용, 숭실대학교 출판부 (2001) pp. 75-81.

A Study on the Influence of Substituting Cu Fine Particle for CuO on NiCuZn Ferrite

Jae Sik Kim and Jae Gui Koh*

Department of Physics Soongsil University, 1-1 Sangdo 5-Dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-743, Korea

(Received 16 December 2002, in final form 3 January 2003)

Diffusion speed of Cu metal fine particle is fast better than CuO, so it will promote grain growth in sintering. In this paper, the influence on substituting Cu fine particle for CuO of NiCuZn ferrite with basic composition $(Ni_{0.204}Cu_{0.204}Zn_{0.612}O_{1.02})Fe_{1.98}O_{2.98}$ has been investigated with varying Cu/CuO ratio. The perfect spinel structure of sintered specimen at 900 °C was confirmed by the analysis of XRD patterns. The best condition was obtained when the ratio of Cu/CuO was 60%, and the permeability was 1100 and Ms was 87 emu/g in this condition. Cu has influenced on grain growth in sintering, substituting Cu fine particle for CuO could lower sintering temperature over the 30 °C. After sintering, substituting Cu performed as good as CuO.

Key words : fine particle, substituting, diffusion speed