

NFC의 자기차폐용 Ni-Zn-Cu 페라이트의 자기특성에 미치는 소결온도의 영향

류요한 · 김성수*

충북대학교 신소재공학과

Influence of Sintering Temperature on Magnetic Properties of Ni-Zn-Cu Ferrites Used for Magnetic Shielding in NFC

Yo-Han Ryu and Sung-Soo Kim*

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received November 11, 2015; Revised December 13, 2015; Accepted December 16, 2015)

Abstract This study investigates the influence of sintering temperature on the magnetic properties and frequency dispersion of the complex permeability of Ni-Zn-Cu ferrites used for magnetic shielding in near-field communication (NFC) systems. Sintered specimens of $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ are prepared by conventional ceramic processing. The complex permeability is measured by an RF impedance analyzer in the range of 1 MHz to 1.8 GHz. The real and imaginary parts of the complex permeability depend sensitively on the sintering temperature, which is closely related to the microstructure, including grain size and pore distribution. In particular, internal pores within grains produced by rapid grain growth decrease the permeability and increase the magnetic loss at the operating frequency of NFC (13.56 MHz). At the optimized sintering temperature (1225-1250°C), the highest permeability and lowest magnetic loss can be obtained.

Keywords: Near field communication, Magnetic shielding, Ni-Zn-Cu ferrites, Magnetic properties

1. 서 론

13.56 MHz 대 NFC(IC 태그, IC 카드에 의한 무선통신) 시스템을 휴대전화, PDA 등의 소형 휴대기기에 탑재하려는 시도가 본격적으로 진행되고 있다. 휴대전화에 무선 태그, 리더/라이터의 탑재는 지금까지 경험하지 못했던 정보활용 문화(결제, 정보수집, 관리)를 가능케 하고 있다[1,2]. 13.56 MHz 대 NFC 시스템은 리더/라이터와 무선태그에 탑재된 spiral 안테나(평면 코일 loop) 간의 전자유도 방식에 의해 양 기기 간의 전력 공급과 교신을 동작시킨다. 교신에 자계를 이용하는 13.56 MHz 대 NFC 시스템에서 안테나 가까이에 금속 차폐재가 존재할 때 통신기능이 현저히 떨어지는 문제가 발생한다. 이러한 문제의 해결방안으로 자속을 집중하는 투자율이 큰 자성체의 사용이 제안되었다[3-7]. 금속 면과 리더/라이터 모듈 사이에 고투자율

페라이트를 삽입하면 spiral 안테나에서 발생하는 자계를 하부에 위치한 페라이트 판에 집중시켜 상부 방향으로 자기 폐회로를 형성하여 자계의 누설을 방지한다.

본 실험은 모바일 기기(RF-ID, NFC)의 자기 차폐용 고 투자율 페라이트 자성체의 제조를 목표로 하고 있다. 기본 소재로는 투자율과 소결성이 우수한 Ni-Zn-Cu 페라이트를 선정하였다[8-10]. Ni-Zn-Cu 페라이트 소결체에서 소결 온도 변화에 따른 자기적 특성과 복소투자율의 주파수분산 특성을 조사하였으며, NFC 동작주파수(13.56 MHz)에서 자기차폐재 제작에 가장 적합한 Ni-Zn-Cu 페라이트의 소결 조건을 제시하였다.

2. 실험방법

화학조성이 $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 인 Ni-Zn-Cu 페라

*Corresponding Author: Sung-Soo Kim, TEL: +82-43-261-2418, FAX: +82-43-271-3222, E-mail: sskim@cbnu.ac.kr

이트 분말을 고전적인 세라믹 공정인 고상소결 방법으로 제조하였다. 분말 합성에 사용된 출발원료는 NiO, ZnO, CuO, Fe₂O₃로 고순도 화학의 99% 이상의 고순도 분말이었다. 혼합된 원료를 스테인레스 볼, 에탄올과 함께 무게 비로 1:1:1의 비율로 폴리에틸렌 용기에 넣고 볼밀에서 12 시간 혼합하였다. 혼합분말을 110°C 오븐에서 24 시간 건조한 다음 알루미나 유발을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄 분말을 공기 분위기 하에서 5°C/min 의 승온속도로 가열한 다음, 900°C에서 2 시간 동안 하소하였다. 하소된 분말을 알루미나 유발에서 1 시간 동안 재분쇄하여 약 1 μm 크기의 페라이트 분말을 제조하였다. 바인더로 5% PVA (polyvinyl alcohol) 수용액을 무게비로 3% 정도 페라이트 분말에 첨가한 후 알루미나 유발에서 다시 재분쇄하였다. 바인더가 첨가된 분말을 50 mesh 체를 통과시켜 약 30 μm 크기의 granule을 제조하였다. 페라이트 granule을 내경 3 mm, 외경 7 mm 인 환형 mold에 충전시킨 후 성형 mold를 진동시켜 granule의 충진이 균일하게 일어나게 한 다음, 80 MPa의 압력으로 가압하여 환형의 성형체를 제조한다. 이때 소결 후 최종 시편의 두께가 2 mm 내외가 되도록 길이 수축율을 감안하여 두께 2.3~2.4 mm의 성형체를 제조하였다. PVA 바인더를 제거하기 위하여 산소 가스를 흘려주며 600°C에서 3 시간 동안 유지한 후, 1200~1300°C 범위에서 2 시간 동안 소결하여 Ni-Zn-Cu 페라이트 시편을 제조하였다.

합성한 Ni-Zn-Cu 페라이트 분말의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 하소 후 분쇄한 분말을 소결체와 똑같은 조건하에서 열처리한 후 알루미나 유발에서 미세분말로 재분쇄한 다음 결정상을 분석한다. 소결체의 파면 조직을 scanning electron microscope (SEM)으로 관찰하였다. 포화자화(M_s)와 보자력(H_c)를 vibrating sample magnetometer (VSM)으로 측정하였다. RF 임피던스 분석기를 이용하여 복소투자율을 측정하였다. 측정 주파수대역은 1 MHz ~ 1.8 GHz이었다.

3. 결과 및 고찰

합성된 Ni-Zn-Cu 페라이트의 결정상을 알아보기 위해 XRD 분석을 하였고, 상대적인 강도를 비교하여 그림 1에 나타내었다. 제조한 시편의 피크를 기존 논문에 나와 있던 Ni-Zn 페라이트의 XRD 패턴과 비교한 결과 Ni-Zn-Cu 페라이트 소결체의 XRD 패턴이 모두 spinel 상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

그림 2는 1200~1300°C의 온도에서 소결한 Ni-Zn-Cu 페라이트의 SEM 사진이다. 소결온도가 증가함에 따라 기공율은 감소하며, 입자크기는 증가함을 볼 수 있다. 소결밀

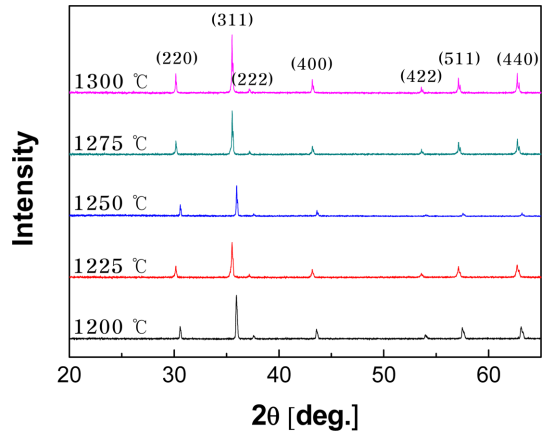


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (Ni_{0.7}Zn_{0.3})_{0.96}Cu_{0.04}Fe₂O₄ ferrites sintered at 1200~1300°C.

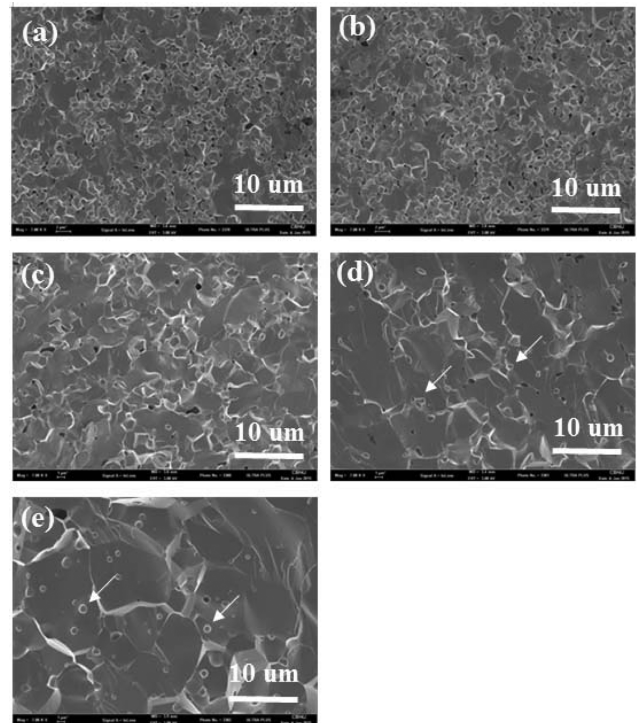


Fig. 2. SEM image of fractured surface of (Ni_{0.7}Zn_{0.3})_{0.96}Cu_{0.04}Fe₂O₄ ferrites sintered at (a) 1200°C, (b) 1225°C, (c) 1250°C, (d) 1275°C, and (e) 1300°C.

도는 그림 3(a)에서와 같이 1225°C까지 4.7 g/cc로 증가하다가 이상의 온도에서는 거의 일정한 값을 보인다. 입자크기는 1250°C까지는 약 2 μm으로 거의 균일하나, 1275°C 이상이 되면 입자성장이 급격히 일어나면서 입자 내에 기공이 발생하는 것을 볼 수 있다. 당초 기공은 입계에 위치하나, 소결 온도 증가에 따라 입자성장 속도가 빨라지면 입계의 이동속도를 기공이 따라가지 못한다. 이 때 입계에서 기공이 떨어져 입자 내에 남게 된다(그림 2(d) 및 그림 2(e)).

그림 4에 (Ni_{0.7}Zn_{0.3})_{0.96}Cu_{0.04}Fe₂O₄ 페라이트의 소결온도에 따른 자화곡선의 변화를 나타내었다. 이력곡선으로

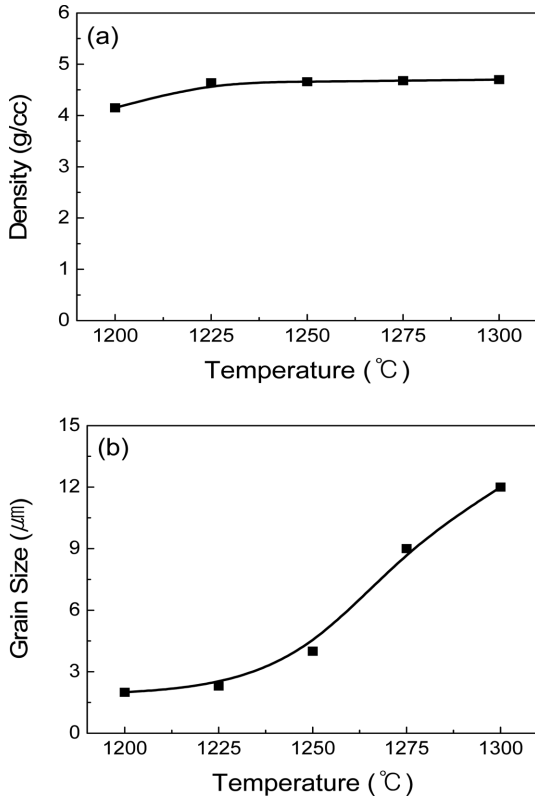


Fig. 3. (a) Density and (b) grain size determined in $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites sintered at 1200~1300°C.

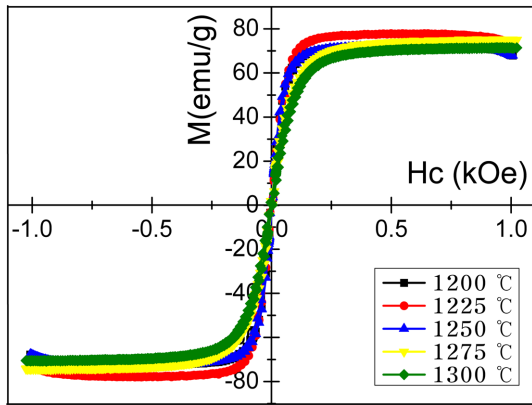


Fig. 4. Magnetization curves of $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite sintered at 1200~1300°C.

Table 1. Coercive force (H_c) and saturation magnetization (M_s) of $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites sintered at 1200~1300°C

Sintering temperature (°C)	1200	1225	1250	1275	1300
H_c (kOe)	1.007	1.007	1.007	1.025	1.025
M_s (emu/g)	72.7	77.9	72.6	74.8	71.1

부터 구한 $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 포화자화(M_s), 보자력(H_c) 값을 정리하여 표 1에 나타내었다. 보자력은 $H_c=1$ kOe의 거의 비슷한 값을 보이며, 포화자화 값은

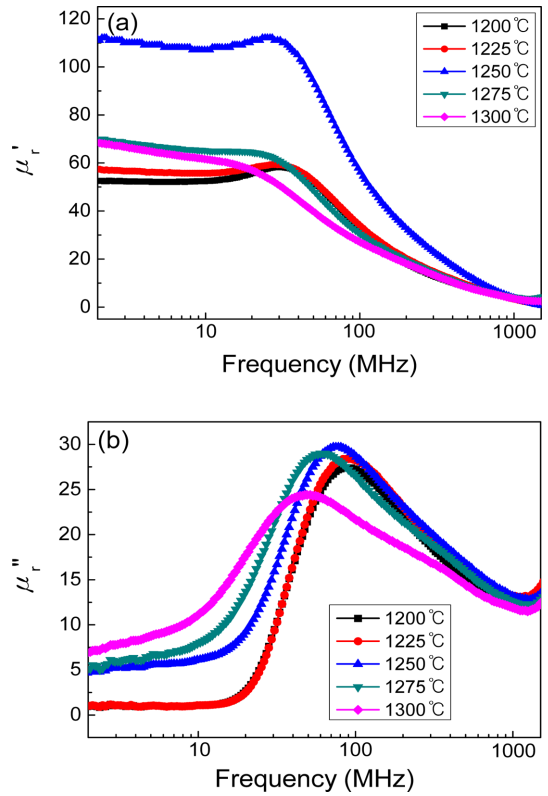


Fig. 5. Frequency dispersion of complex permeability of $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites: (a) real part (μ_r') and (b) imaginary part (μ_r'').

1225°C에서 가장 큰 값(77.9 emu/g)을 나타낸다.

그림 5는 소결온도에 따른 복소투자율의 실수부(μ_r')와 허수부(μ_r'')를 나타낸 것이다. 투자율의 실수는 약 30 MHz까지 일정한 값을 유지하다가 이후 급격히 감소하고, 투자율의 허수는 급격히 증가하여 약 70-90 MHz 대역에서 피크를 이룬다. 전형적인 강자성 공명 특성을 보이고 있다. 반면 투자율의 실수 및 허수 값은 소결온도에 따라 크게 변화한다.

그림 5(a)는 소결온도에 따른 복소투자율의 실수부(μ_r')를 나타낸 것으로 NFC 동작주파수인 13.56 MHz에서 μ_r' 은 소결온도가 1200°C에서 1250°C로 온도가 올라감에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 밀도 증가와 입자 크기 증가에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 1275°C 이상으로 온도를 더 올리면 μ_r' 은 다시 감소한다. 입자성장이 급격히 일어나지만 입자 내에 포획된 기공에 의해 자구벽의 이동이 제한을 받고, 이에 따라 투자율이 감소한 것으로 해석된다. 1250°C에서 소결한 Ni-Zn-Cu 페라이트에서 $\mu_r'=108$ 의 가장 큰 투자율을 나타내므로 NFC에 적용하기에 가장 적합하다고 할 수 있다.

그림 5(b)는 소결온도에 따른 복소투자율의 허수부(μ_r'')를 나타낸 그래프이다. 소결온도가 증가함에 따라 13.56

Table 2. Real and imaginary values of complex permeability of $(\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.3})_{0.96}\text{Cu}_{0.04}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites sintered at 1200~130°C at 13.56 MHz

Sintering temperature (°C)	1200	1225	1250	1275	1300
μ_r'	53.2	56.1	108.0	64.9	60.2
μ_r''	1.2	1.2	4.5	9.4	13.3
$\tan\delta$	0.02	0.02	0.04	0.14	0.22

NHz에서 μ_r'' 값은 증가하는 경향을 보이고 있다. 13.56 MHz에서의 투자율 값과 손실계수를 표 2에 나타내었다. NFC에 적용하기 위해서는 투자율의 허수부가 0에 가까워야 한다. 자기손실 측면에서는 $\mu_r'' = 1.2$ 로 가장 낮은 값을 보이고, 투자율이 비교적 큰 1225°C의 소결온도가 가장 적합하다고 할 수 있다. 손실계수는 $\tan\delta = \mu_r''/\mu_r'$ 로 정의되는데, 손실계수가 가장 작은 1225°C에서 소결한 시편이 가장 적합한 것으로 판단된다.

4. 결 론

모바일 기기의 자기차폐용 고투자율 페라이트 자성체의 제조 및 고주파 자기특성에 대해 조사하였다. Ni-Zn-Cu 페라이트를 고상소결법으로 제조하고, 소결온도를 변화시켜 13.56 MHz에서 우수한 자기차폐 특성을 보이는 소결 조건을 알아보았다. RF 임피던스 분석 결과, 1250°C에서 소결한 Ni-Zn-Cu 페라이트의 투자율 실수값이 가장 높게 나왔으며 ($\mu_r' = 108$), 허수부는 1225°C에서 값이 가장 낮은 값을 보였다 ($\mu_r'' = 1.2$). 소결체의 밀도와 입자크기, 기공의 분포가 투자율의 실수 및 허수에 매우 큰 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 소결온도가 높아질수록 밀도와 입자크기는 증가하나, 급격한 입자성장에 따른 입자 내부의

포획 기공이 투자율을 감소시키고, 손실계수를 증가시킨다. 입자와 기공을 포함하는 미세조직의 제어가 자기차폐용 고투자율, 저손실 페라이트 제조에 매우 중요함을 제시할 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2015년도 충북대학교 학술연구지원사업의 교내연구비 지원과 한국연구재단의 일반연구자지원사업(과제번호: 2013R1A1A2A10005073)의 지원으로 수행되었음.

References

- [1] J. Fisher: IEEE Commun. Mag., **47** (2009) 22.
- [2] R. Want: IEEE Pervasive Comput., **10** (2011) 4.
- [3] B. Lee, B. Kim and S. Yang: Inter. J. Antennas Propag., **2014** (2014) 187029.
- [4] X. Shen, Y. Wang, X. Yang, L. Lu and L. Huang: J. Mater. Sci. Mater. Electron., **21** (2010) 630.
- [5] J. K. Ji, W. K. Ahn, J. S. Kum, S. H. Park, G. H. Kim and W. M. Seong: IEEE Magn. Lett., **1** (2010) 5000104.
- [6] K. Chen, L. Jia, X. Yu and H. Zhang: J. Appl. Phys., **115** (2014) 17A520.
- [7] S. Bae, Y. K. Hong, J. J. Lee, W. M. Seong, W. M. Kum, J. S. Ahn, W. K. Park and S. H. Park: IEEE Trans. Magn., **46** (2010) 2361.
- [8] J. J. Shrotri, S. D. Kulkarni, C. E. Deshpande, A. Mitra, S. R. Sainkar, P. S. A. Kumar and S. K. Date: Mater. Chem. Phys., **59** (1999) 1.
- [9] H. Su, H. Zhang, X. Tang and X. Xiang: J. Magn. Magn. Mater., **283** (2004) 157.
- [10] T. T. Ahmed, I. Z. Rahman and M. A. Rahman: J. Mater. Process. Technol., **153** (2004) 797.