

Nd₂O₃첨가에 따른 Mn-Zn ferrite의 고주파 특성에 관한 연구

최우성[†]

원광대학교 전기전자 및 정보공학부

A Study on the the high frequency properties of Mn-Zn ferrite with Nd₂O₃ addition

U-Sung Choi[†]

Department of electrical electronic and information engineering Wonkwang Univ.

(2002년 12월 31일 받음, 2003년 4월 9일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of Nd₂O₃ addition on the properties of Mn-Zn ferrite were investigated in the doping concentration range from 0.05 to 0.25 wt%. All samples were prepared by standard fabrication of ferrite ceramics. With increasing the Neodymium oxides, specific density and initial permeability increased on the whole. But, the tendencies such as upper result had the measured value on limitation and characteristics saturated or decreased properties after that. With increasing the content of Neodymium oxides, both the real and imaginary component of complex permeability and the magnetic loss($\tan\delta$) increased. Because reason that magnetic loss increases is high ratio that a real department increases than imaginary department. Magnetic loss increased none the less for increasing the real department related with magnetic permeability. But, the magnetic loss of ferrite doped with the Neodymium oxides were lower than that of none doped Mn-Zn ferrite. The small amount of percent Neodymium oxides in Mn-Zn ferrite composition led to enhancement of resistivity in bulk, and more so in the grain boundary.

Key words ferrite, permeability, magnetic loss, Neodymium oxides

1. 서 론

전자기기의 소형화와 다기능화 추세에서 사용 부품의 주파수 영역이 고주파 영역으로 확대되고 있으며, 예로 동작 주파수가 20~50 kHz 정도밖에 되지 않는 SMPS (Switching Mode Power Supply)가 소형화에 의해 최근에는 수 MHz까지 작동영역이 확장되고 있다. 하지만 사용주파수가 증가함에 따라 자기적인 특성의 하락이 일어나게 되어 낮은 초투자율과 높은 손실 문제 등으로 인한 자체 특성의 하락은 물론 주위에 있는 부품들의 기능에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다. 이에 Mn-Zn ferrite¹⁻⁴⁾가 가져야 하는 전자기적인 특성향상을 위해서 CaO와 SiO₂를 첨가하여 밀도의 증가와 고주파 영역에서의 손실감소를 시도⁵⁾하고 있다. 손실특성은 두 첨가제간의 비에 매우 민감한 관련성을 가지고 있으나, 두 첨가제가 과다 첨가된 경우 과대 입성장에 의한 투자율의 하락과 손실의 증가를 일으키는 역효과가 발생하는 문제가 있다. 또한, Nb₂O₅, Ta₂O₅등과 같은 자기모멘트가 다소 약하거나 거의 없는 산화물을 첨가하여 입계의 고저항을 생성시켜 낮은 손실과 균일성이 있는 미세구조를 얻으려는 연구^{6,7)}가 진행되는 등 고주파 영역에서의 손실을 최소화하기 위한 연구가 진행되어 왔으나, 이러한 산화물은 초투자율 특성의 하락을 발생시키는 것으로 보고 되

었다.

따라서 본 연구에서는 비교적 자기모멘트가 강하고, 인접 이온에 의한 이온의 자기 특성의 변화가 없는 희토류 산화물을 첨가할 경우 초투자율의 향상은 물론 첨가제의 역할로 동시에 주파수에 의한 저손실의 유지나 감소^{8,9)}가 예상되어 희토류 산화물 중 Nd₂O₃를 첨가하여 주파수에 따른 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

2.1. 시편제조

Spinel 상을 가지는 페라이트중 대표적인 Mn-Zn ferrite의 기본조성을 제조하고 여기에 Nd₂O₃를 첨가하여 시편을 제조하였다. 출발원료는 99.9% 이상의 시약급인 α -Fe₂O₃, Mn₃O₄, ZnO를 이용하여 α -Fe₂O₃는 산화철 양에 따른 자기응력이 0에 가깝고 Mn₃O₄과 ZnO는 고투자율을 보이는 α -Fe₂O₃ : Mn₃O₄ : ZnO = 52 mol% : 25 mol% : 23 mol% 비율로 칭량하여 기본조성을 확보하였다. 칭량한 분말은 습식 볼 밀링을 24시간 실시한 후, Sieve하여 미세분말을 얻었다. 미세분말은 3°C/min의 승온 속도로 900°C에서 3시간동안 하소를 실시하고, 분쇄를 실시하여 45 μ m이하의 분말을 제조하였다.

합성한 분말에 첨가물 Nd₂O₃를 각각 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 wt%를 칭량하여 첨가한 후 앞선 방법과 동일한 방법으로 분말을 제조하였다. 제조된 분말에 5 wt%

[†]E-Mail : uschoi@wonkwang.ac.kr

PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 pellet 형태와 toroid형의 소체를 각 400 kg/cm²의 압력으로 일축가압성형을 실시하였다. 소결은 3°C/min의 승온온도로 1300°C와 1350°C에서 3시간 실시하였고 PVA제거를 위해 400°C에서 2시간의 온도유지 구간을 두었다.

2.2. 분석 및 측정

2.2.1 물성분석

소결체의 밀도는 표준규격(ASTM B-311-58)에 의하여 측정하였으며, 이때 사용한 소결밀도는 다음 식에 의하여 계산하였다.

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

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 소결 후의 길이 및 두께를 micrometer로 정확히 측정을 하여 (2)식에 의해서 계산을 통해 얻었다.

$$\text{수축율} = \frac{\text{소결전} - \text{소결후}}{\text{소결전}} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

제조된 시편의 결정구조를 살펴보고자 XRD peak를 조사하였다. XRD 분석은 X선 회절 분석기(RIKAKU, D-MAX IIIA)를 이용하여 Cu tube에서 30 kV, 20 mA의 조건에서 5°/min의 scan speed로 20°에서 80°의 2구간을 측정하였다.

2.2.2 전자기적 특성 분석

전자기적 특성의 분석을 위해 저항률과 초투자율, 복소투자율 및 $\tan \delta$ 값을 살펴보았다.

저항률은 pellet형으로 제작된 시편 양단 표면을 평행하고 고르게 연마한 후 Ag 전극을 약 650°C에서 20분 정도 열처리하여 KEITHLEY 6517(High Resistance System)로 시편과 전극간의 저항성접촉을 확인한 후 I-V 특성으로 저항률을 계산하였다.

초투자율은 외경 20 mm, 내경 12 mm의 mold로 성형 후 소결한 시편을 이용하여 측정하였다. 측정은 임피던스 분석기 (HP4194A)로 제조된 시편에 0.6 mm코일을 11회 감아 인덕턴스를 측정하였고 시편의 두께와 외경, 내경을 측정 후 수식^{10,11)} (2)와 (3)으로 계산하였다.

$$\mu_i = L/L_0 \quad (3)$$

(μ_i : 초투자율, L: 측정된 inductance, L_0 : 계산 inductance)

$$L_0 = \frac{0.4SN^2}{D} \times 10^{-2} \quad (4)$$

(S: 단면적, N: 감은회수, D: 평균직경)

초투자율을 측정된 시편과 같은 것으로 100 Hz에서 40 MHz까지의 주파수 범위에서 복소 임피던스를 측정하였

고, 투자율 값은 임피던스 측정값을 저항 R과 인덕터 L의 직렬 등가회로로 해석하여 수식 (5)~(7)을 이용하여 계산하였다.

$$Z^* = j\omega L_0(\mu' - \mu'') = R + jX \quad (5)$$

$$\mu' = X/\omega L_0 \quad (6)$$

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

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

이를 토대로 $\tan \delta$ 를 계산하여 주파수에 따른 손실특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 물성 분석

3.1.1 밀도 및 수축율

밀도 측정결과에서 소결온도 1300°C의 경우와 1350°C의 경우를 조성 변화에 따른 변화로 나타내었다. 1300°C에서 소결을 기준으로 첨가제가 없는 기본 Mn-Zn ferrite의 경우에서 밀도는 4.82 g/cm³으로 측정되었다. 첨가제를 첨가한 경우에는 0.05 wt%에서는 약간 밀도의 증가가 일어나다가 0.10 wt%에서 감소하고 0.20 wt%까지 증가함에 따라 점차 증가하고 0.20 wt% 이후 감소하였다. 1350°C 소결한 결과, 기본 Mn-Zn ferrite는 소결온도 변화에 따른 밀도는 거의 변화가 없이 4.84 g/cm³이었고, 첨가제 첨가시 0.15 wt%를 정점으로 증가하다가 이후 다시 감소하였다.

1300°C에서 소결한 시편의 경우 평균 32%의 소결 전 후의 수축률 변화가 관찰되었으며, 첨가량에 따른 수축률의 변화는 거의 없었다. 1350°C에서 소결한 시편의 경우는 일정한 첨가제양의 증가에 대해 0.15 wt%까지 다소 증가를 하다가 다시 감소하는 경향을 보였다.

3.1.2 결정구조

Fig. 2는 X-ray 회절특성을 조사 한 것으로 첨가제를 가지지 않은 경우와 첨가한 경우 모두에서 spinel상의 피크(s로 표시)가 관찰되었다.

Mn-Zn 페라이트의 기본조성과 첨가제를 가한 각 시편

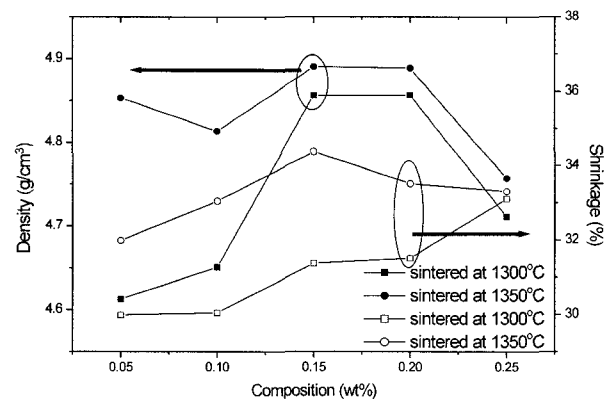


Fig. 1. Variation of the density and shrinkage with the compositions.

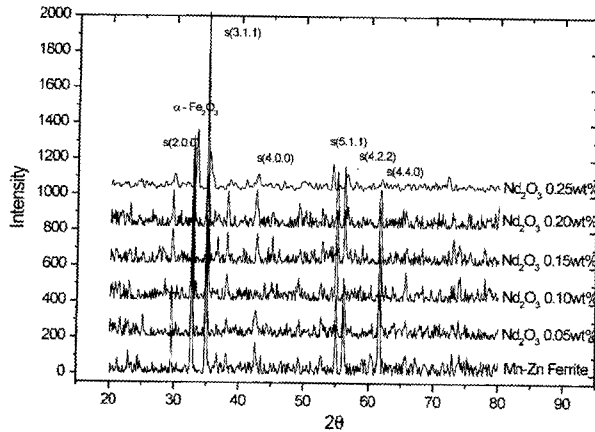


Fig. 2. XRD patterns with compositions of Nd₂O₃.

에 대한 XRD peak를 내부표준법¹²⁾에 의한 spinel화를 살펴본 결과 모두 85% 이상의 spinel화를 이루고 있어 매우 우수한 spinel 상을 형성한 것으로 사료된다. 첨가제에 의해 spinel 상이 아닌 2차상이 생성된 것으로 보아 내부저항의 증가에 따른 손실의 감소를 예상할 수 있다.

3.2. 전자기적 특성 분석

3.2.1. 저항률 측정

I-V 특성을 0~20 V 사이에서 측정한 결과 Fig. 3과 같이 선형적인 특성을 나타내었다.

이러한 결과를 바탕으로 조성에 따른 I-V 특성을 살펴본 결과 Fig. 4와 같은 저항률을 보였다. Fig. 4는 1300°C와 1350°C에서 소결한 시편의 첨가물의 양에 따른 저항률의 변화를 나타낸 것이다. 1300°C에서 소결한 첨가제를 가하지 않은 기본 ferrite의 경우 약 1.1 MΩ·cm를 보였고 첨가제를 첨가한 경우 저항률이 크게 상승하여 0.1 wt% 첨가시 가장 큰값을 보이고 다시 감소하는 경향을 보였다. 1350°C에서 소결한 시편의 첨가제를 가하지 않은 ferrite는 약 1.3 MΩ·cm를 보였다. 첨가제를 첨가한 경우 1300°C에서 소결한 것과 같이 저항률이 상승하였고 일정한 한계 첨가량이 있고 한계 첨가량 이후 저항률이 감소하는 것을 알 수 있다. 동일한 경향을 보였다.

이와 같은 결과에서, 첨가제를 첨가한 경우, 첨가제를 가하지 않은 경우 보다 높은 저항율을 보였으며, 일정한 첨가제 이상은 미량 첨가시보다 오히려 저항률이 하락하는 것으로 확인되었다.

3.2.2. 복소임피던스 측정

Fig. 5는 Mn-Zn 페라이트의 기본조성과 측정결과의 변화가 시작되는 0.2 wt%첨가시의 복소임피던스 측정결과를 보여주는 것이다. 복소 임피던스를 측정한 결과 기본 Mn-Zn 페라이트 조성에서는 1개의 반원을 보이나 Nd₂O₃를 첨가한 경우에는는 0.2 wt% 이상 첨가시 2개의 반원을 볼 수 있었다. 실제로는 기본조성과 0.2 wt% 이하의 첨가에 있어서도 두개의 반원이 생성되지만 반원의 직

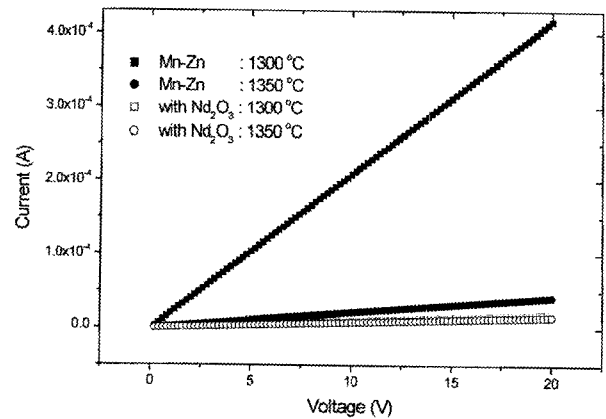


Fig. 3. Variation of I-V with compositions.

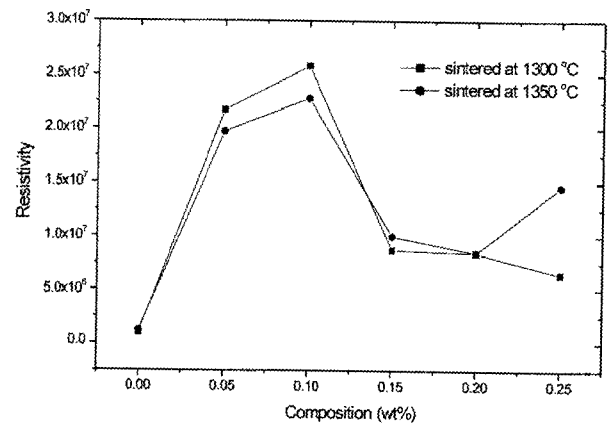


Fig. 4. Variation of the Resistivity with compositions.

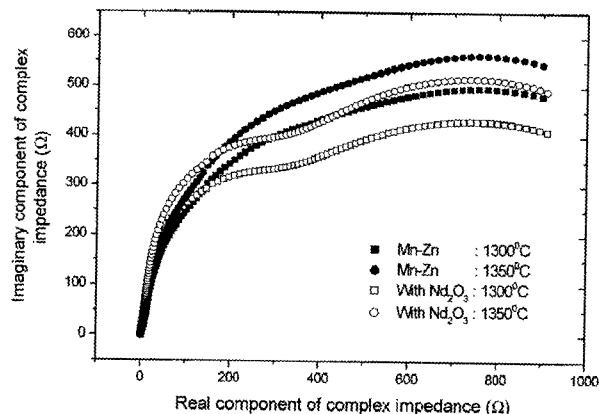


Fig. 5. Complex impedance with various composition.

경이 적어 큰 반원에 포함된 채로 나타나는 것으로 사료된다.

이러한 결과로 보았을 때 1개의 반원이 보여지는 것은 입경과 입경사이에 저항성분이 아주 작다는 것을 의미하지만 2개의 반원이 입경과 입경사이에 입자와 비슷한 공진주파수를 가진 새로운 저항성분이 생겨났을 것으로 사료된다.

3.2.3. 초투자율 측정

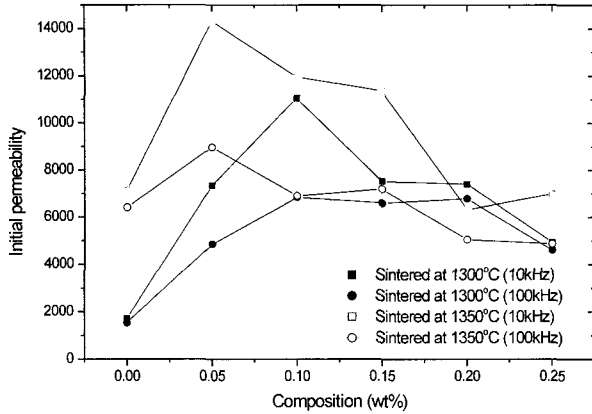


Fig. 6. Variation of the initial permeability.

Fig. 6은 초투자율의 변화를 나타내었다.

1300°C에서 소결된 기본조성 시편을 10 kHz에서 측정 한 초투자율은 약 1500 정도 값을 보였고, 첨가제를 첨가한 경우는 기본조성과 비교하여 높아진 것을 확인하였다. 첨가제 양에 따른 변화는 0.10 wt% 까지 증가하여 최대값을 보인후 감소하는 경향을 보였다. 100 kHz에서 측정 한 초투자율 역시 비슷한 경향을 보였으나 0.10 wt% 첨가후 0.20 wt%까지 비슷한 값을 보이고 0.25 wt% 첨가했을 때 초투자율이 감소하였다. 1350°C로 소결한 경우는 1300°C로 소결한 경우와 비교하면 0.15 wt% 첨가까지는 그 값이 크고 이후 작은 것을 확인하였다. 측정 주파수에 따른 변화는 10 kHz와 100 kHz에서 측정 한 초투자율 모두 0.05 wt% 첨가시 가장 큰 값을 보이고 이후 감소하는 경향을 보였다.

3.2.4. 복소투자율

Fig. 7(a)와 (b)는 1300°C와 1350°C에서 소결한 시편의 첨가제에 따른 복소 투자율 중 실수와 허수 성분 투자율을 나타낸 것이다.

Fig. 7(a)에서 보면 기본조성에 비하여 첨가제가 들어간 조성의 경우가 실수 성분 투자율 값이 높은 것을 확인할 수 있었다. 1350°C에서 소결한 기본조성의 실수 투자율이 1300°C 소결과 비교 할 때 2배 이상 증가하였지만, 주파수 상승에 따른 급격한 실수 투자율이 감소되는 주파수가 4 MHz에서 2 MHz로 감소하였다. 첨가제를 첨가한 경우 1300°C에서 소결한 조성에서는 0.20 wt%의 경우가 가장 높은 실수 투자율을 보였다. 주파수 증가에 따라 실수 투자율이 급격히 떨어지는 실수 투자율 정점이 약 1.5 MHz를 나타내었다. 1350°C에서 소결한 조성 중 Neodymium oxide가 0.05 wt% 첨가된 경우 가장 높은 투자율 값을 보였으며 실수 투자율 정점도 약 10 MHz 정도로 증가한 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7(b)는 허수 성분 투자율을 보여주는 것으로 1300°C에서 소결한 순수 Mn-Zn ferrite의 경우 허수 투자율은 1 MHz까지 감소하다가 다시 증가하며 8 MHz를 기준으로 약 500°C 정도까지 증가하다 40 MHz까지 계속 유지하였으며, 1350°C에서 소결한 경우는 1 MHz 이하

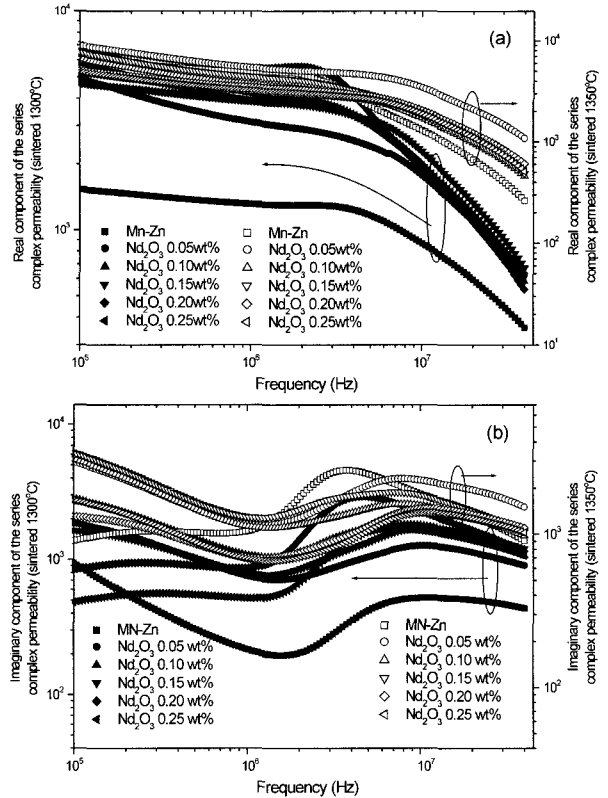


Fig. 7. Variation of the permeability with a quantities of Nd₂O₃. (a) real permeabilities, (b) imaginary permeabilities.

에서는 일정한 값을 유지하다가 1 MHz에서부터 증가하여 약 2 MHz에서 정점값 2800을 가지며 주파수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. Nd₂O₃를 첨가하여 1300°C 소결한 경우에는 10 MHz 대역에서 허수 투자율은 0.20 wt%에서 최고 정점을 보였다가 이후 첨가량의 증가에 따라 허수 투자율이 감소함과 동시에 허수 투자율 정점의 주파수가 감소하였다. 1350°C에서 소결한 경우 첨가제 증가에 따라 허수 투자율이 다소 감소하였으며 10 MHz 대역의 허수 투자율 정점이 증가하는 경향을 보였다.

첨가량의 변화는 공진주파수에 일정한 변화를 가져왔는데 1300°C에서 소결한 경우에서 첨가제를 가한 경우와 기본조성을 비교하면 기본 조성에서는 약 15 MHz 정도의 공진주파수를, 첨가제를 가한 경우는 이보다 높은 18 MHz 이상을 보였다. 이러한 결과로써 Nd₂O₃ 과다하게 첨가한 경우에 있어서는 투자율과 공진주파수가 동시에 낮아지고 있어 공진주파수를 높이기 위해서는 투자율이 작아져야 하고 반대로 투자율이 높은 재료는 공명주파수가 낮아져야 하는 Snoek의 한계가 적용되지 않음을 보여 주고 있다.

3.2.5. 자기 손실

준비된 각 조성에 대하여 100 kHz~40 MHz 대역에서 자기손실(tan δ) 값을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 자기손실 값은 1~10 MHz 근처에서 정점을 이루고 있다. 대체적으로 첨가제를 가한 경우가 가하지

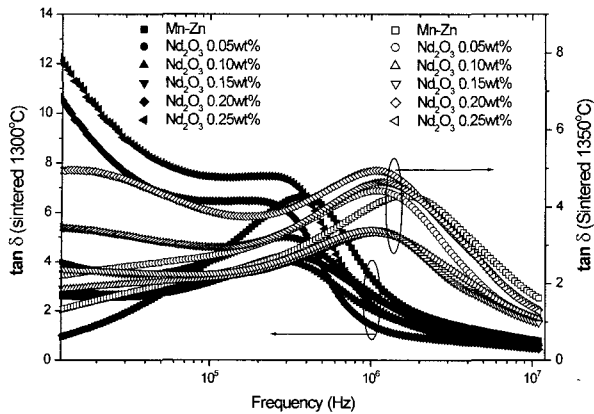


Fig. 8. Variation of the loss with a quantities of Nd_2O_3 .

않은 경우보다 자기 손실은 낮았고, 첨가제가 증가함에 따라 손실이 증가하는 경향을 보였다.

1300°C에서 소결을 한 Mn-Zn ferrite 기본 조성에서의 자기손실은 1 MHz 주파수 영역에서 보였으며, 100 kHz에서 1 MHz까지의 손실은 증가하다가 이를 정점으로 감소하였다. 1350°C에서 소결한 경우는 1300°C로 소결했을 때보다 고주파 영역에서 정점을 보이고 있으며, 손실값은 다소 낮게 나타났다. Nd_2O_3 를 첨가하고 1300°C에서 소결한 경우와 1350°C에서 소결한 경우는 비슷하게 0.05~0.10 wt%에서 첨가량 증가에 따라 손실 특성이 약간 증가하였고, 0.20 wt%와 0.25 wt%를 첨가한 경우 1 MHz 이하의 자기 손실이 상당히 증가하였다.

0.20 wt%를 가하고 1350°C에서 소결한 경우가 0.20 wt%를 가하고 1300°C 소결한 경우 보다 손실특성이 낮음을 볼 수 있었다. 저항률과 자기 손실과의 관계를 살펴보면 1300°C와 1350°C에서 소결한 경우 대체적으로 저항률은 자기 손실과 반비례 관계를 가져 저항률이 높게 되면 자기손실이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나 0.20 wt% 이후 저항률이 다소 높으면서도 자기손실 역시 높은 것은 불순물 과다 첨가에 의한 히스테리 손실의 증가로 사료된다.

4. 결 론

스피넬 페라이트중에서 Mn-Zn 페라이트의 기본 조성을 얻어 Nd_2O_3 를 첨가하여 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

1. Nd_2O_3 를 첨가한 경우 첨가전 보다 초투자율이 상승하는 결과를 나타냈다. 이는 다른 이온들에 영향을 받지 않으면서 높은 보어 자기모멘트를 갖는 3가 전이 금속에 기인하는 것으로 생각되며, 희토류의 자기 모멘트

가 외부 철이온 (Fe^{3+})에 영향을 받지 않았기 때문으로 사료된다.

2. 자기 손실특성은 첨가제를 가하지 않은 조성에서 대체적으로 낮은 결과를 얻었는데, 이는 첨가제로 작용한 Nd_2O_3 가 입계 혹은 입계 내부의 저항성을 높임으로써 손실특성의 하락을 가져 온 것으로 사료된다. 또한, Nd_2O_3 를 일정 수준 초과하게 되면 사용 주파수보다 낮은 주파수에서도 손실이 발생되며 첨가량의 증가에 따라 손실은 대부분 증가하였다.

3. 저항률과 자기 손실의 관계에서 대체적으로 저항률은 자기 손실과 반비례 관계로서 저항률이 높게 되면 자기손실이 감소하는 것을 볼 수 있으나, 저항률이 다소 높으면서도 자기손실 역시 높은 것은 과대 입성장에 의한 입자내 demagnetization area의 생성으로 사료된다. 또한, 지나친 과다 첨가물 첨가가 저항을 높여 와전류 손실은 낮추지만 불순물에 의한 자기응력과 포화자화 변화로 히스테리 손실이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 임피던스 분광 특성을 통하여 새로운 작은 저항 성분이 입경과 입내의 공진주파수와 비슷하게 되면 2개의 반원이 생기게 된다는 이론으로부터 희토류 첨가제가 새로운 저항성분으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. A. Amer, Phys. Stat. Sol., **151**(205), 205~2 (1995).
2. J. S. Kim, Jotrnal of the Korean Ceramic Society, **36**(3), 255 (1999).
3. N. Hiratsuka, K. Kakizaki and H. Kobayashi, J. J. S of Powder and Powder Metallurgy, **45**(1), 86 (1998).
4. E. C. Snelling, "Soft ferrites properties and application", Butterworth & Co. Ltd, p. 4 (1988).
5. D. Arcos, M. V zquez, R. Valenzuela and M. Vallet-Regí, J. Mater. Res., **14**(3), 861 (1999).
6. H. W. Moon, K. S. Seo, H. T. Choi and Y. J. Shin, KIEEME, **3**(3) 205 (1990).
7. J. J. Seo, M. S. Shin and Y. H. Han, M.R.S.K., **5**(8) 1026 (1995).
8. K. Asai, K. Fujiyoshi, N. Nishimori, Y. Satoh, Y. Kobayashi and M. Mizoguchi, J. of the Phy. Soc. Ja., **67**(12) 4218 (1998).
9. E. Rezlescu, N. Rezlescu, P. D. Popa, L. Rezlescu and C. Pasnicu, Phys. State. Sol., **162**(673) 673 (1997).
10. S. W. Jung, T. W. Kim, S. T. Jeon, T. H. Myung and U. S. Choi Korean Journal of Materials Research, **10**(6), 430 (2000).
11. S. W. Jung, T. W. Kim and W. S. Choi, KIEEME, **13**(10), 887 (2000).
12. K. Y. Kim, W. S. Kim, S. M. Kang and H. J. Jung, **28**(7), 556 (1991).