

## 공침법에 의한 Ni-Zn Ferrite의 제조 및 물성연구

정구은 · 고재귀<sup>†</sup>

승실대학교 자연대학 물리학과

## Preparation and Properties of Ni-Zn Ferrite by Coprecipitation Method

Goo Eun Jung and Jae Gui Koh<sup>†</sup>

Department of Physics, Soongsil University, 1-1 Sangdo 5-Dongjak-Gu, Seoul 157-743, Korea

(2004년 2월 2일 받음, 2004년 5월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** Ni-Zn ferrite powder was obtained by wet method that was to be coprecipitated the metal nitrates,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to make a high permeability material. The composition of the ferrite powder was  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  52 mol%, NiO 14.4 mol%, ZnO 33.6 mol%. Ni-Zn ferrite powder was compounded by precipitating metal nitrates with NaOH in vessel at the synthetic temperature of 90°C for 8 hours. Calcination temperature and sintering temperature were 700°C and 1150°C~1250°C, respectively, for 2 hours. And the other ferrite powder was also prepared by the wet ball milling that was to be mixed the metal oxides as same as the above chemical composition. We studied the properties of the powder and the electromagnetic characteristics of the sintered cores obtained from there two different processes. Wet direct process produced smaller particle size with narrower distribution of the size and more purified ferrite whose sintered cores had high permeability and high magnetization.

**Key words** coprecipitation, metal nitrates, high permeability, wet direct method

### 1. 서 론

스피널 구조를 가지는 ferrite 중에서 대표적인 것으로 Ni-Zn계 ferrite와 Mn-Zn계 ferrite를 들 수 있는데, 저주파 대역에서 좋은 특성을 나타내는 Mn-Zn계 ferrite에 비하여 Ni-Zn계 ferrite는 투자율은 낮으나 비저항이 높아 전기적 손실이 작고, 온도 특성이 양호하여 학문적인 연구뿐만 아니라 radio, TV등의 고주파 코어로부터 최근 LCD inverter와 chip inductor에 이르기까지 산업적으로 널리 이용되어 왔다.<sup>1-5)</sup>

그리고 최근 표면 실장 기술(SMT: Surface Mounting Technology)의 진보에 따른 전자부품 제조 기술의 발전으로 인하여 소형화 및 경량화 추세가 뚜렷해짐에 따라 각종 부품 소재의 박막화 및 적층화에 대한 연구가 활발하게 진행 중이며, 이 중에서도 적층형 chip 부품 개발을 통한 소형 대용량화에 대한 연구는 표면 실장기술에 대한 관심의 증가와 더불어 고기능성 부품 개발을 위한 필수적인 기술로 각광받고 있다. 또한 전자기기의 발달과 스위칭 전원의 주파수를 고주파로 올릴 필요성이 대두되면서 고주파 영역에서도 고투자율과 저손실을 나타내는 특성이 우수한 재료의 개발이 요구되고 있다.<sup>6-8)</sup>

이에 본 연구에서는 고주파용 재료로서 널리 이용되고

있는 Ni-Zn 페라이트로 화학적 조성이 균일하고 미분말이며 재현성이 가능한 Ni-Zn 페라이트의 합성조건을 개발하여 제반 물성 및 특성을 연구하고자 하였다. 이의 합성 방법으로는 습식법의 일종이나 상이한 방법인 습식 직접 합성법과 습식볼밀링을 선택하여 비교·연구하였다.

습식 직접 합성법은 화합물 침전법과 이론적인 배경은 같으나 1차 중간생성물을 얻어 그것을 가소 처리함으로써 산화물의 ceramic 분말을 얻는 방법이다. 그러나 금속 alkoxide를 출발원료로 하여 산화물을 얻는 방법 등과는 차이가 있으며, 염화물, 질화물 및 수화물 등을 출발원료로 하여 pH 및 온도를 적당히 조절하여 줌으로써 목적인 침전물을 얻을 수 있다. 이때 얻어지는 침전물은 결정성이 뛰어난 미립자 산화물 형태이며, pH 및 온도 제어를 통하여 조성이 균일한 미립자 결정성 산화물을 직접 얻을 수 있다.<sup>9)</sup>

습식볼밀링은 스테인레스 재질의 용기와 볼에 적절한 농도의 슬러리와 분산제, 증류수를 채워 임계 회전수의 약 60%의 rpm으로 고정하여 분쇄조작을 하는 것으로, 분쇄 시간에 비례하여 미립의 결정성 산화물을 얻을 수 있다.<sup>10)</sup>

본 연구에서 습식법의 일종인 습식 직접 합성법을 선택하여  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 질산 금속염들을  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  52 mol%, NiO 14.4 mol%, ZnO 33.6 mol%의 고투자율 재료의 영역에서 페라이트 분말로 합성하여 온도변화에 따른 특성 조

<sup>†</sup>E-Mail : jgkoh@ssu.ac.kr

사와 합성된 페라이트 분말에 대한 전자기적 특성을 연구함과 동시에  $Fe_2O_3$ , NiO, ZnO를 출발물질로 사용하여 습식볼밀링으로 합성된 분말간의 분체특성을 비교하였고, 두 가지의 분말을 사용한 소결체의 초투자율과 자화값을 측정하여 합성방법에 따른 분말특성의 우수성이 실제로 소결체의 우수성으로 나타나는지를 확인하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편 제조

분말의 화학조성이  $Fe_2O_3$  52 mol%, NiO 14.4 mol%, ZnO 33.6 mol%인 금속 혼합 용액을 만들어 시편을 제조하기 위하여, 먼저 extra pure급의  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (Junsei Chemical),  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Junsei Chemical),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Junsei Chemical)를 출발원료로 사용하여 습식 직접 합성법으로 시편을 제조하였다. 이때, 각각의 출발 원료는 수용액 상태로 하였으며, 침전제로는 NaOH를 사용하여 pH를 12.5로 유지시키면서  $90^\circ C$ 에서 8시간동안 교반·합성하였고, 합성된 물질은 진공펌프를 이용하여 여과하였다. 이때,  $Na^+$ 와  $Cl^-$  이온 등의 불순물을 제거하기 위하여 3차에 걸친 수세 작업을 하여 분말을 제조하였으며, 제조된 분말을  $700^\circ C$ 에서 2시간동안 가소시킨 후에 분쇄하여 결합제로 3% PVA 수용액을 10 wt% 첨가하여 균일하게 혼합한 후, 70 mesh를 통과시켜 과립을 얻었다.<sup>11)</sup> 시료의 성형은  $1 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 행하였으며, 외경 25 mm, 내경 13 mm, 높이 5 mm의 toroidal type으로 제작하였다. 성형 후에 시편을  $1150^\circ C \sim 1250^\circ C$ 에서 각각 2시간동안 소결하였으며 이때, 승온 및 냉각 속도는 각각  $1.5^\circ C/min$ ,  $2^\circ C/min$  이었다.<sup>12)</sup>

습식볼밀링으로 시편을 제조하기 위해서 Jusei Chemical의 extra pure급  $Fe_2O_3$ , NiO, ZnO를 사용하여 합성분말이 상기와 동일한 조성을 갖도록 정확히 평량한 후 스테인레스 재질의 볼밀 jar에 원료, 증류수, steel ball을 1:1.5:4의 비율로 혼합하였고, 20시간 습식볼밀링하여 페라이트 분말을 제조하여 상기와 같은 가소, 성형, 소결 과정을 거쳐 toroidal type의 시편을 제작하였다.<sup>13)</sup>

### 2.2. 특성평가

금속이온과 불순물의 농도를 파악하기 위하여 진한 질산과 염산 각각 1부피, 3부피를 이용하여 왕수(nitrohydrochloric acid)를 제조하였고, 이것으로 시료를 용해한 뒤, SHIMADZU사의 ICP-AES(model : ICPS-1000 IV)를 사용하여 결과를 산출하였다. 또한, 분쇄한 분말을

sodium pyrophosphate( $Na_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$ ) 용액과 초음파 세척기로 약 2분간 잘 분산시킨 다음 레이저식 입도분포 측정기(Malvern Instruments, Mastersizer S)를 이용하여 평균입경과 입도분포를 측정하였다. 소결밀도는 density determination kit (Sartorius, YDK 01)와 electric analytical balance (Oertling, NA164)를 이용하여 archimedeian법으로 측정하였고, 초투자율을 측정하기 위해 시편에 0.5 mm Cu-coil을 10회 권선하여 0.1 mA를 인가한 후, LF-Impedance meter(HP, 4192A)를 사용하여 1 kHz~13 MHz에서 인덕턴스를 측정하고, 그 측정값을 다음 식으로 계산하여 소결체의 초투자율을 계산하였다.

$$\text{Initial permeability } (\mu_i) = L/L_0 \quad (1)$$

$$\text{공심 coil의 인덕턴스 } (L_0) = (N^2 \times \mu_0 \times A) / l \quad (2)$$

(N: coil의 권선수, A: 시료의 단면적 [ $m^2$ ],

$\mu_0$ : 진공투자율 [H/m])

또한, 시편의 결정구조를 분석하기 위하여 Bruker AXS사의 X-ray diffractometer (model: D8 ADVANCE)로 Cu-K $\alpha$  Target을 사용하여 40 kV, 30 mA에서 scan speed  $4^\circ/min$ 으로 측정하여 JCPDS card와 대조하여 결정구조를 분석하였으며, 재료의 Ms값을 측정하기 위하여 VSM (model: LDJ 9600)을 사용하여 bulk 상태의 시편을 조각내어 질량을 측정된 후, 자장을 5,000 Oe를 걸어주고 emu/g 값을 상온에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

습식 직접 합성법과 습식볼밀링으로 제조된 두 가지 가소 분말을 ICP로 화학 분석하여 불순물의 함량을 Table 1에 나타내었는데, 습식볼밀링으로 제조한 분말의 불순물이 1,256 ppm인 반면 습식 직접 합성법으로 제조한 것은 1,064 ppm으로 습식 직접 합성법으로 제조한 분말의 불순물이 적다는 것을 알 수 있었고, 특히 소결과정에서 이상 결정 성장을 일으키는 원인이 되는 K, Na과 Si가 적게 나타났다.<sup>14)</sup> 이것은 습식볼밀링의 경우 출발물질인  $Fe_2O_3$ , NiO, ZnO들에 불순물이 다량 함유되어 있고, 기계식 배합 및 분쇄를 함으로써 볼밀 또는 스틸 볼로부터 불순물이 유입되기가 쉽기 때문이다.

Fig. 1에는 이 두 가지 가소 분말의 입도분포 측정결과를 나타내었는데, 그 결과 습식 직접 합성법으로 제조

**Table 1.** Impurity analysis of the powder synthesized by the wet direct process and the wet ballmilling.

Powder	Impurity								(Unit: ppm)
	Bi	Ca	Cr	Cu	K	Mg	Na	Si	Total
Wet direct method	16	98	16	17	832	7	60	18	1,064
Wet ballmilling	25	119	42	19	890	10	86	65	1,256

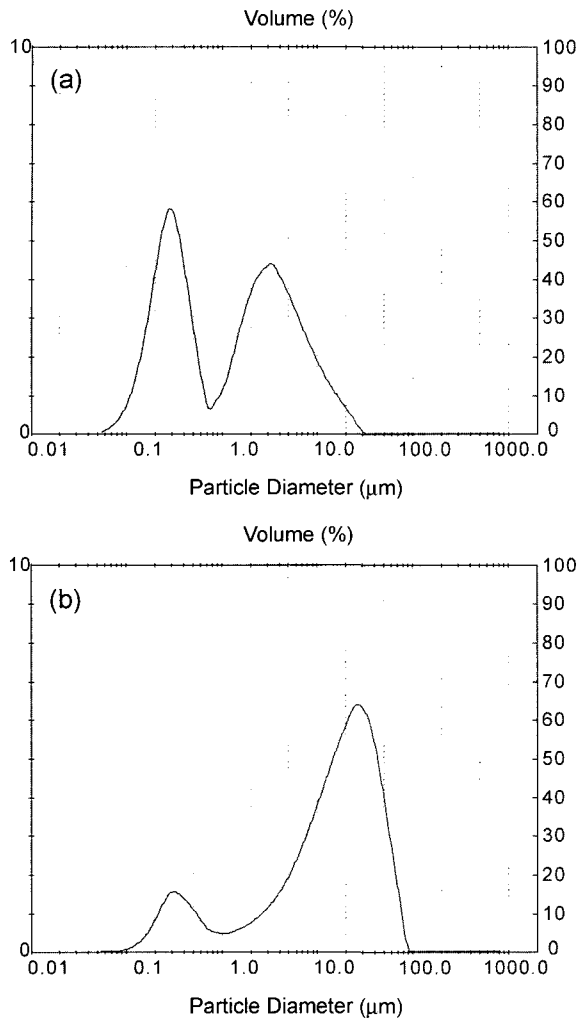


Fig. 1. Particle size distribution of the calcined and milled powder: (a) Wet direct. (b) Wet ballmilling.

한 경우 분말의 평균 입경은 0.49  $\mu\text{m}$ 이었으며, 입도는 0.19  $\mu\text{m}$ ~7.85  $\mu\text{m}$  내에 분포되어 있고, 습식볼밀링으로 제조한 경우의 평균 입경은 1.95  $\mu\text{m}$ 이었으며, 입도는 0.52  $\mu\text{m}$ ~45.61  $\mu\text{m}$  내에 분포되어 있었다. 이 결과로 습식 직접 합성법으로 제조한 분말이 평균입경이 더 작으며, 입도분포가 더 좁다는 것을 알 수 있었다. 그런데 입도분포 peak가 두개 이상 나타나고 있으며, 10  $\mu\text{m}$  이상의 입자도 많이 존재하는 것을 볼 수 있는데, 이는 합성 분말을 유자막으로 분쇄 할 때 완전히 분쇄되지 않은 미세한 입자가 뭉쳐져서 이루어진 입자들에 의한 것이라고 생각된다. 이렇게 미세한 입자들이 형성될 수 있었던 것은 유자막으로 분쇄하기 이전에 이들은 액체 상태에서 분자간 거리 정도로 결합되어져 있었으며, 이들 미립자의 크기는 nano size 정도로 미세하게 구성되어 있었기 때문이라 생각된다.<sup>15)</sup>

Fig. 2에는 습식 직접 합성법으로 제조한 시편과 습식 볼밀링으로 제조한 시편의 스피넬 상의 형성 유무를 조사하기 위한 XRD pattern을 나타내었다. 2 $\theta$ 는 20°부터 110°까지 측정하였는데, 700°C로 가소하였을 때, 습식 직

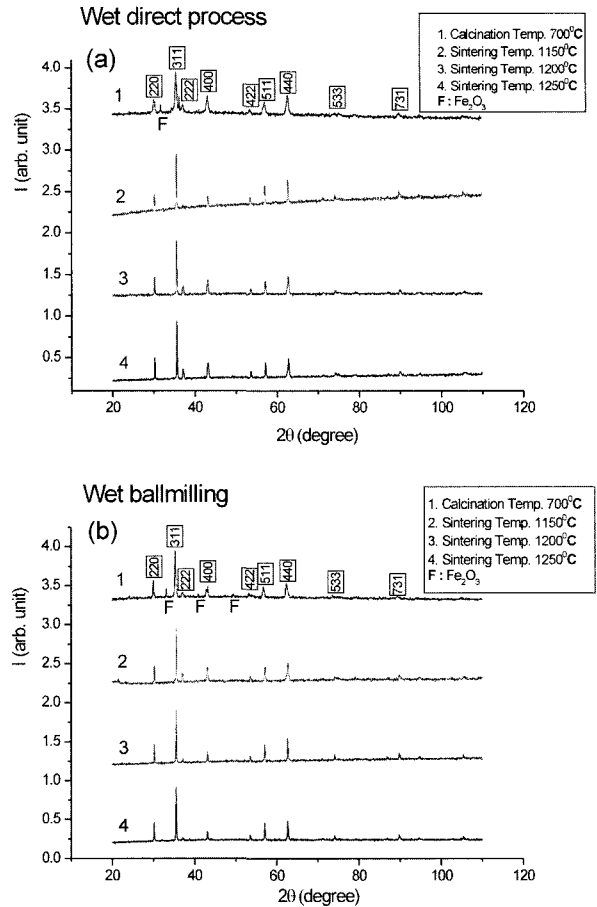


Fig. 2. XRD patterns of the specimen sintered at 1150°C~1250°C (a) Wet direct method. (b) Wet ballmilling.

접 합성법으로 제조한 시편의 peak를 JCPDS card와 비교해보면, 약간의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 peak가 있지만 대부분 스피넬상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이것은 이미 소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로, 최초 질산금속 염들을 액상에서 열분해 함으로써 이미 초기에 분자적 거리에서 가결합이 이루어 졌을 것으로 생각되며, 이로 인해서 800°C 이하의 지온에서 스피넬 페라이트의 합성을 가능하게 하였을 것이라 생각한다.<sup>16)</sup> 그리고, 1150°C 이상의 소결온도에서는 두 가지 합성방법 모두 스피넬 상으로 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 3에는 소결온도에 따른 소결밀도의 변화를 나타내었는데 두 가지 합성방법 모두 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하는 현상을 보여주었다. 그리고, 전체적으로 습식 직접 합성법으로 제조된 분말의 소결밀도가 높게 측정되었는데, 습식볼밀링으로 제조한 시편이 낮은 밀도로 나타나게 된 것은, 입자내의 공공(空孔)과 흡착가스를 함유하고 있어서 높은 이론 밀도에 도달하지 못하고, 습식 직접합성법으로 제조한 평균 입경(0.49  $\mu\text{m}$ )이 습식볼밀링으로 제조한 경우의 평균 입경(1.95  $\mu\text{m}$ )보다 미세하기 때문이라고 생각된다.

Fig. 4에는 Fig. 1에서 측정한 평균입경을 기준으로 하여 100 kHz에서 습식 직접 합성법과 습식볼밀링으로 제

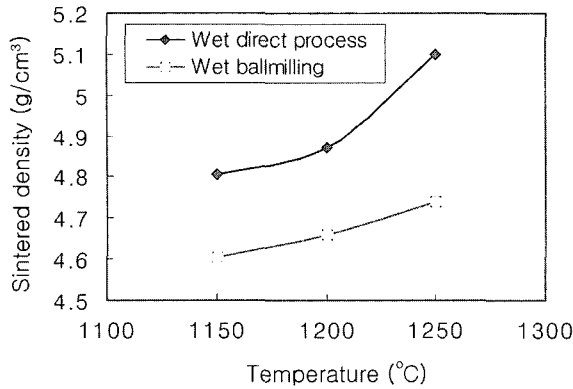


Fig. 3. Variation of the sintered density with the sintering temperatures.

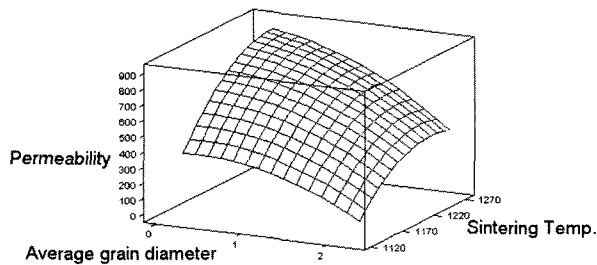


Fig. 4. Contour of initial permeability as a function of sintering temperature at average grain diameter.

조한 시편의 소결온도에 따른 초투자율의 변화를 3-D로 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 소결온도가 높아지고, 평균입경이 작아질수록 초투자율은 증가하였으며, 그 결과 상대적으로 평균입경이 작은 습식 직접 합성법으로 제조한 시편의 초투자율이 높다는 것을 알 수 있었다. 이는 소결밀도가 높고 grain size가 균일하게 성장하면 반자계를 형성하는 기공과 입계가 감소하여 자벽의 이동과 스핀의 이동이 쉬워지는 것에 기인한다.<sup>17)</sup>

습식 직접 합성법과 습식볼밀링으로 제조한 시편의 VSM (Vibrating Sample Magnetometer) 측정결과를 소결 온도별로 Fig. 5에 표시하였다. 전체적으로 합성법이 다른 각각의 시편에 대한 Ms는 소결온도가 증가함에 비례하여 증가하였으며, 이는 Fig. 3에서 소결밀도가 소결온도에 비례하여 증가하는 것에 원인이 있다고 생각되며, 습식볼밀링보다 습식 직접 합성법으로 제조한 시편이 소결밀도가 더 높기 때문에 Ms 또한 높은 것이라 생각할 수 있다. 또한 grain size가 증가하면 자벽의 이동이 쉬워짐으로 보자력은 낮아지게<sup>18)</sup> 되는데, 소결온도가 증가하면서 grain size도 증가하는 것이 M-H loop의 보자력을 감소시키는 주원인이다. 본 실험에서 큰 차이는 아니지만 습식볼밀링 시편의 보자력이 약간 높았는데, 그 이유는 소결과정에서 이상 결정 성장이 일어나면서 균일하지 못하고 합성 분말 내에 남아있는 불순물이 입계에 편석되어 자벽의 이동을 방해하기 때문으로 생각된다.

Fig. 6에서는 Fig. 5의 전체적인 경향을 3-D로 표시하

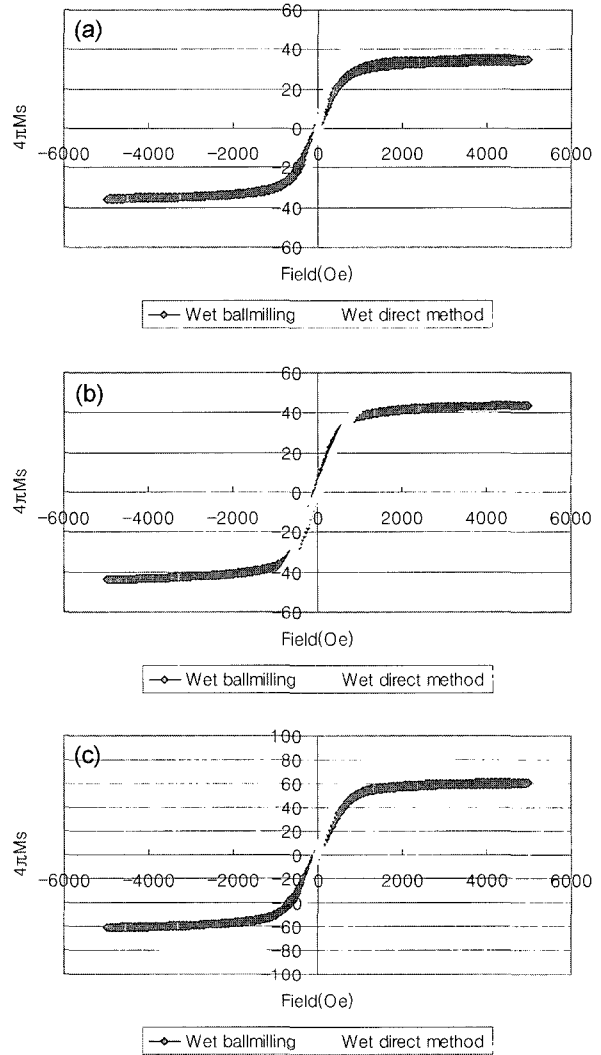


Fig. 5. M-H curve of the specimens sintered at (a) 1150°C, (b) 1200°C, (c) 1250°C.

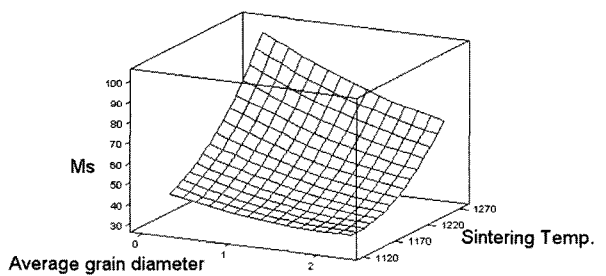


Fig. 6. Contour of Ms as a function of sintering temperature at average grain diameter.

였는데, 소결온도가 증가할수록 평균입경이 작을 때, 최적의 Ms 값을 가짐을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1. 습식 직접 합성법에 의하여 제조된 분말에 함유된

불순물은 1,064 ppm이었고, 평균 입경과 입도분포는 각각  $0.49 \mu\text{m}$ ,  $0.19 \mu\text{m} \sim 7.85 \mu\text{m}$ 이었다. 그리고 습식불밀링에 의해 제조된 분말에 함유된 불순물은 1,256 ppm이었고 평균 입경과 입도분포는 각각  $1.95 \mu\text{m}$ ,  $0.52 \mu\text{m} \sim 45.61 \mu\text{m}$ 이었다. 또한 습식불밀링에 의해 제조된 분말이 소결과정에서 이상 결정 성장을 일으키는 원인이 되는 Cu, K, Na와 Si를 상대적으로 많이 함유하고 있었다.

2. 습식 직접 합성법으로 제조한 시편을  $700^\circ\text{C}$ 로 가소하였을 때, 약간의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 나타남에도 불구하고 대부분 스피넬 상이 형성됐음을 확인할 수 있었다. 이는 이미 소결이 거의 완료되었음을 의미하는 것으로 최초 질산금속염들을 액상에서 열분해 함으로써 이미 초기에 분자적 거리에서 가결합이 이루어 졌을 것으로 생각된다. 또한,  $1150^\circ\text{C}$  이상의 소결온도에서는 두 가지 합성방법에서 모두 스피넬 상을 얻을 수 있었다.

3. 소결밀도와 소결온도는 비례관계에 있었으며, 습식 직접 합성법으로 제조한 분말의 소결밀도가  $4.8 \sim 5.1 \text{ g/cm}^3$ , 습식불밀링으로 제조한 분말의 소결밀도가  $4.6 \sim 4.73 \text{ g/cm}^3$ 으로서 습식 직접 합성법으로 제조한 분말의 소결밀도가 높았다.

4. 소결온도가 높고 평균입경이 작을수록 초투자율은 증가하였으며 전반적으로 습식 직접 합성법으로 제조한 시편의 초투자율 및 자화값이 높았다.

상기의 결과들로부터, 습식합성으로 Ni-Zn Ferrite를 제조할 때, 습식 직접 합성법으로 시편을 제조하는 것이 습식불밀링으로 제조하는 것보다 전기적·자기적·물성 등의 특성이 더 우수한 페라이트 소자를 제조할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 습식 직접 합성법 외에 전자자기적 특성을 더 우수하게 할 수 있는 또 다른 합성방법을 찾는 것이 앞으로의 연구 과제라 할 수 있겠다.

### 감사의 글

"본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌

음" 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. A. Ono., T. Maruno and N. Kaihara, ICF6, 1206-1209 (1992).
2. Soshin Chikazumi, Physics of Ferromagnetism, p.32, Oxford Univ. Pr., (1997).
3. W. R. Buessen, Cer. Bull., **63**(4), 582 (1984).
4. S. Komameni, E. Fregeau, E. Breval and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., **71**(1), c-26-c-28 (1988).
5. E. C. Snelling, Soft Ferrite/Properties and Application 2nd ed., p.1, Butterworths, London, (1988).
6. H. Momi, A. Nakano and T. Nomura, Proc. of the 6th International Conference on Ferrites, Kyoto, Japan, 1202 (1992).
7. M. J. Ruther, Recnet Developments in Ferrite Raw Material & Thermal Processing (ICF8), 2 (2000).
8. A. Nakano, T. Aoki, H. Momoi, T. Suzuki and T. Nomura, Proc. of the 8th International Conference on Ferrite, Kyoto, Japan, 1117 (2000).
9. K. H. Lee, B. H. Lee, W. G. Lee and U. Y. Hwang, Journal of The Korean Ceramic Society, **28**(3), 233 (1991).
10. J. C. Koh and B. H. Lyu, Journal of The Korean Magnetic Society, **9**(4), (1999).
11. J. G. Koh and J. M. Song, Basic and Application of Magnetic Physics, p.174, Soongsil Univ. Press, Seoul, (2001).
12. H. C. Kim and J. G. Koh, Korean Journal of Materials Research, **13**(8), 531 (2003).
13. J. S. Kim and J. G. Koh, Journal of The Korean Magnetic Society, **13**(1), 15 (2003).
14. K. Hirota and O. Inoue, J. Am. Ceram. Soc. Bull., **66**(12), 1755 (1987).
15. C. W. Kim and J. G. Koh, Journal of the Korean Physical Society, **41**(3), 364 (2002).
16. C. W. Kim and J. G. Koh, K. J. of Mater. Res., **12**(8), 600 (2002).
17. E. Roess, Proc. Int. Conf. Ferrites, 69 (1970).
18. H. Igarasi and K.Okazki, J. A., Ceram. Soc., **60**(1-2), 51 (1977).