

Ni-Zn 페라이트의 Cu 치환에 의한 전자파흡수 특성

이 선 학 · 오 영 우
경남대학교 신소재공학부

The effect of Cu substitution on the electromagnetic wave absorbing properties of Ni-Zn ferrites

Seon-Hag Lee · Young-Woo Oh
Division of Advanced Materials Engineering

Abstract - 고상반응법을 이용하여 Ni_{0.6-x}Cu_xZn_{0.4}Fe₂O₄(x=0, 0.1, 0.2, 0.3) ferrite 분말을 제조하고 1200 °C에서 열처리하여 Cu 첨가에 따른 입자변화와 전자파흡수 특성과의 관계를 조사하였다. Ni를 Cu로 0.1 mol 치환했을 때까지는 포화자화 및 전자파흡수능이 치환하지 않았을 때와 거의 비슷하였으나, 그 이상 첨가시는 직선적으로 감소하였다.

따라서 본 연구에서는 Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ 기본 조성에서 Ni를 Cu로 각각 0, 0.1, 0.2, 0.3 mol 치환하여 1200°C에서 열처리를 하여 조성변화에 의한 입자변화와 전자파흡수 특성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 본 론

1. 서 론

최근의 전자통신 기술의 발전은 전자이용의 확대, 디지털 기기의 이용확대와 다양화를 가져옴과 동시에 전파환경을 현저하게 악화시켰다. 이러한 전파환경의 악화는 고출력 등예 의한 TV전파의 수신장애, 교량 등에 의한 선박용 레이다의 허상, 각종 산업현장에서의 전자장비 사용시 전파장애에 의한 오동작 등을 초래하여 사회 문제화 되고 있다^{1,2)}.

따라서 최근에는 전자파장애(Electromagnetic Interference : EMI)를 막기 위한 전자기적 손실재료 개발의 필요성이 대두되어 높은 손실을 갖는 페라이트가 주목을 받게 되었다. 전자파흡수체의 기본원리는 흡수체 표면에 들어오는 전자파의 전계 및 자계성분을 흡수물질의 손실 성분을 이용하여 열 에너지로 변환시켜 반사파를 생성시키지 않는 것이다. 따라서 전자파흡수체의 기본 소재는 손실율이 큰 자성재료와 유전재료 그리고 카본, 금속속성유와 같은 도전성 재료를 사용하게 된다³⁾.

이러한 재료들 중에서 페라이트 전자파흡수체는 스핀의 운동이 외부 자장의 변화를 따라가지 못하여 생기는 자성손실을 이용한 것으로 소결 페라이트나 페라이트를 고무, 플라스틱 등 비자성재료와 혼합한 복합 페라이트를 사용한다.

페라이트계 전자파흡수체로는 대개 UHF 대역에서 사용 가능한 Ni-Zn계, VHF 대역에서 사용 가능한 Mn-Zn계 개발되고 있다. Ni-Zn, Mn-Zn계 페라이트는 조성에 따라 차이는 있지만 대개 약 1200°C 정도에서 소결하며, 특히 Mn-Zn계 페라이트는 자기특성을 발휘하기 위해서는 소결시 산소분압을 적절히 유지해야 하는 등 공정상의 어려움이 많다.

복합 페라이트 전자파흡수체는 소결형 페라이트가 흡수하지 못하는 GHz 대역에서 전자파흡수능이 우수하여 널리 이용되고 있다⁴⁻⁶⁾. 복합 ferrite 전자파흡수체의 전자파흡수능에 영향을 주는 인자는 ferrite 분말의 입자크기, ferrite 분말과 지지재의 혼합비, 첨가제 및 ferrite 분말의 조성 등이 있지만, 그 중에서도 ferrite의 조성 및 입자의 영향이 가장 크다.

전형적인 세라믹 제조방법인 고상반응법을 이용하여 Ni_{0.6-x}Cu_xZn_{0.4}Fe₂O₄ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3) 조성을 갖는 ferrite 분말을 제조하였다. 출발원료는 시약급의 α-Fe₂O₃, NiO, CuO, ZnO 분말을 사용하였다. 출발원료를 원하는 화학조성으로 전자저울을 이용하여 칭량한 후 10시간동안 습식분말을 행하였다. 혼합 후 90°C에서 24시간 충분히 건조하여 시료를 알루미늄나일도 가니에 담아 10°C/min의 승온속도로 가열하여 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 후 로냉시켰다. 합성된 ferrite를 325 mesh 체가름한 후 ferrite 분말과 silicone 고무와의 무게비(F/R=ferrite/rubber)를 4로 하여 혼합하였으며 200 Kg/cm²의 압력을 가하여 성형한 후 상온에서 숙성하여 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 두께 4 mm와 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 두께 8 mm의 동축형 페라이트-고무 복합체 시편을 제작하였다. 합성한 ferrite 분말의 상분석은 XRD로 확인하였으며 ferrite 분말의 포화자화는 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)으로 측정하였다. 그리고 주사전자현미경(Topcon, ABT-32)을 이용하여 입자형상 및 입자크기를 분석하였다. 복합재 시편의 전자파흡수능은 Network Analyzer와 co-axial type의 7 mm air line을 이용하여 1~20 [GHz] 범위에서 반사산란계수(S₁₁)와 투과산란계수(S₂₁)를 측정하여 계산하였다

3. 결과 및 고찰

그림 1은 1200°C에서 2시간 동안 열처리하여 제조된 ferrite 분말이 spinel ferrite로 합성이 되었는지를 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였다. 그림에서 알 수 있듯이 Ni_{0.6-x}Cu_xZn_{0.4}Fe₂O₄ 페라이트에서 Cu 함량에 관계없이 1200 °C에서 열처리시 전형적인 spinel 단입상을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다.

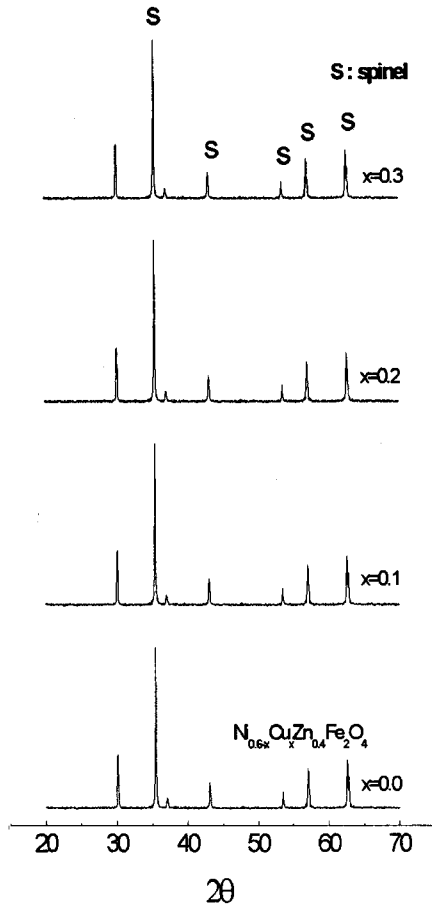


Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3$) Heat-treated at 1200°C

그림 2는 VSM을 이용하여 측정한 포화자화의 값으로 Cu 치환량이 증가할수록 포화자화 값은 감소하는 경향을 보였다. 에 따른 포화자화의 값을 나타내고 있다. Cu가 치환되지 않은 조성과 $x=0.1$ mol까지 치환된 조성에서는 포화자화의 값이 거의 비슷하였으나, 그 이후에는 직선적으로 감소하고 있다. 이것은 $2\mu_B$ 를 갖는 Ni^{2+} 이온 대신에 $1\mu_B$ 를 갖는 Cu^{2+} 이온을 치환함으로써 spinel 결정구조 내에서 Ni^{2+} 이온에 대한 비자성 이온인 Zn^{2+} 이온의 상대적인 함량이 많아지게 되어 사면체와 팔면체 사이트간에 교환상호작용의 세기가 감소하여 포화자화 값이 감소하는 것으로 여겨진다.

고주파수 영역에서 페라이트의 자화과정은 자벽이동과 스핀의 회전자화가 있다. 다결정 페라이트의 경우 이 두 가지의 자화기구가 혼재한 형태로 공명현상이 관측되어진다. 각 자화기구에서 자기공명 주파수(f_r)와 포화자화(M_s)의 관계를 다음과 같이 나타낼 수 있다⁷¹

$$\text{자벽이동} : f_r(\mu_r - 1) = \gamma M_s^2 / \beta L \quad (1)$$

$$\text{회전자화} : f_r(\mu_r - 1) = \gamma M_s \quad (2)$$

여기서 γ :gyrofactor, β :제동인자, L:자구의 폭, M_s :포화자화이다.

식 (1), (2)에서 알 수 있듯이 실수부와 허수부를 갖는 복소투자율에서 허수부의 값이 최고의 값을 갖고, 실수부보다 큰 주파수인 자기공명 주파수(f_r)는 포화자화와 밀접한 관계를 이루고 있다. 즉, 전자파를 흡수할 수 있는 자기공명주파수(f_r)는 포화자화값에 의하여 조절이 가능할 것으로 판단된다. 따라서 Cu의 양이 증가함에 따라 포화자화 값이 직선적으로 감소하는 $x=0.2, 0.3$ 조성에서는 공명주파수가 감소할 것으로 예상된다.

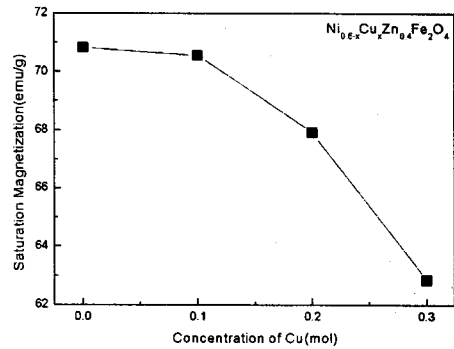
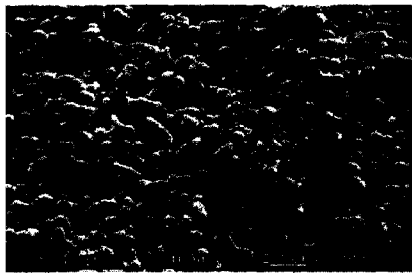


Fig. 2 Change of M_s as function of x for $\text{Ni}_{0.6-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Cu 치환량에 따른 미세구조 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Cu가 치환되지 않은 $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 는 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 의 입자크기를 갖고, 0.1 mol 첨가된 $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 조성에서는 입자사이즈가 약 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 사이의 크기를 갖고 있음을 알 수 있다. CuO가 치환되지 않은 조성은 열처리시의 온도구배 문제로 추측되어진다. 그 외의 조성에서는 Cu의 치환량이 증가함에 따라 파다 액상소결에 의해 입자들이 $10 \mu\text{m}$ 이상의 거대성장 및 과소결이 진행되었다. 따라서 $5 \mu\text{m}$ 이하의 입자크기를 갖는 $x=0.0, 0.1$ 조성과 $x=0.2, 0.3$ 조성의 전파흡수 특성이 다르게 나타날 것으로 추측된다.



$x=0$ mol



x=0.1 mol%



x=0.2 mol%



x=0.3 mol%

Fig. 3 Microstructures of $Ni_{0.6-x}Cu_xZn_{0.4}Fe_2O_4$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3)

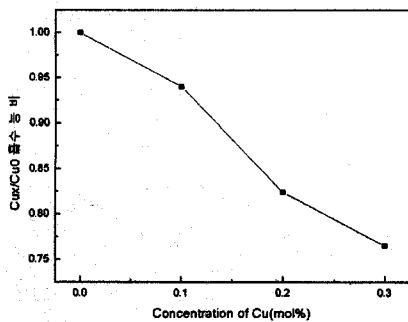


Fig. 4 relativity ratio of attenuation

그림 4에 Cu가 치환되지 않은 조성의 전파흡수능을 기준으로 한 각 조성의 전파흡수능의 상대비를 나타내었다. Cu 치환량이 증가함에 따라 입자크기가 증가하였으며 전파흡수능 상대비가 감소하고 있다.

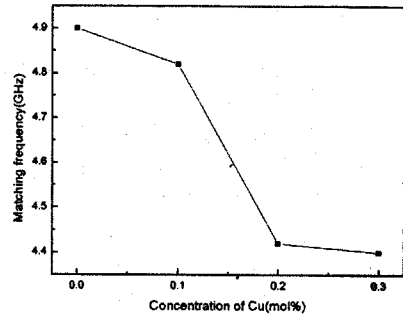


Fig. 5 Matching frequency of $Ni_{0.6-x}Cu_xZn_{0.4}Fe_2O_4$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3)

그림 5는 Cu 치환량에 따른 정합주파수 변화를 나타내고 있다. 미세구조사진과 비교해 보면 입자사이즈가 5 μm 이하인 x=0.1 조성과 10 μm 이상의 거대 입자를 갖는 x=0.2 조성에서 차이가 남을 알 수 있다.

4. 결 론

전자파흡수체로 널리 사용되는 Ni-Zn 페라이트에서 Ni를 Cu로 치환 했을 때 입자변화와 전자파흡수 특성과의 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ni를 Cu로 0.1 mol 치환까지는 포화화값이 큰 변화가 없었으나, 그 이상 첨가했을 때는 직선적으로 감소하였다.
- 2) 1200 $^{\circ}C$ 에서 열처리했을 때 Cu 0.2 mol 이상 치환시에는 과소결에 의한 거대 입자성장이 나타났다.
- 3) Cu를 0.1 mol 치환했을 때는 전자파흡수능비가 첨가하지 않았을 때와 큰 차이는 없었지만, 0.2~0.3 mol까지 첨가했을 때는 크게 감소하였다.
- 4) Cu의 치환량 증가에 따라 정합주파수가 저주파대역으로 이동하였다.

(참 고 문 헌)

- [1] 山下博司, 小野信幸, 橋本康雄, 石野建, 井上光雄, 秋田慶一, 日本電子通信學會誌, 61-B, 729 (1978)
- [2] 乾哲司, “電波吸收體”, エレクトロニクスセラミクス, 冬號, 18~24 (1985)
- [3] 内藤喜之, “電波吸收體”, pp. 53~57, オーム社, (1987)
- [4] 牧野元, “電波吸收材料用粉末及びその製造法”, 公開特許公報, 昭60-250, 603 (1985)
- [5] 内藤喜之, “電波吸收體”, 公開特許公報, 昭63-128, 794 (1988)
- [6] K. Hatakeyama, “Electro-Magnetic Wave Absorbing Material”, United State Patent 4, 538, 151(1985)
- [7] 橋本康雄, 市原謙一, 石野建, 清水康敬, 日本電子通信學會誌, 73-BII, 214 (1990)
- [8] M. Fujimoto, “Inner Stress Induced by Cu Metal Precipitation at Grain Boundaries in Low-Temperature-Fired Ni-Cu-Zn Ferrite”, J. Am. Ceram. Soc., 77(11), 2873-2878 (1994)