

## Cu-Ni-Zn 페라이트의 미세조직과 전자파 흡수 특성

정재우·이완재  
한양대학교 금속재료공학과

### Microstructures and Absorbing Properties of Electromagnetic Wave of Cu-Ni-Zn Ferrite

Jae-Woo Joung and Wan-Jae Lee

Department of Metallurgy & Materials Science, Hanyang University, Ansan 425-791, KOREA

초 록 EMI 대책용 전자파 흡수체로 알려진 Cu-Ni-Zn 페라이트를 분말야금법으로 제조하여, 성형압력과 소결온도의 변화에 따른 미세조직을 관찰하고, 투과반사법으로 전자파 흡수능을 측정하여 조직과의 관계로 검토하였다. 하소는 공기중에서 900°C로 2시간동안 행하는 것이 최적이었다. 미세조직과 입자의 크기는 성형압과 소결온도로 제어할 수 있다. 100MPa로 성형한 것이 치밀하고, 전자파 흡수특성이 우수하였다. 복소유전율과 복소투자율은 기공도와 소결밀도에 영향을 받았다. 전자파흡수능은 밀도보다는 입자의 크기에 더 큰 영향을 받았다.

**Abstract** A Cu-Ni-Zn ferrite, known as an electromagnetic wave absorber for EMI, was made by the P/M process. The microstructure, density and electromagnetic properties of it were investigated as a function of compact pressure and sintering temperature. It was revealed that the best calcination condition was at 900°C for 2 hour in air atmosphere. The microstructure and grain size were possible to controll by the compact pressure and sintering temperatures. The specimen which was pressed under 100MPa has high densification and good attenuation property. The relative complex permeability and permittivity were affected by the porosity and sintered density. The attenuation was more affected by the grain size than sintered density.

### I. 서 론

정보통신기술의 발달로 전기 및 전자기기의 사용이 증가하여, 이로 인한 각종 전자파가 난무하므로 산업 현장에서 사용되는 전자 장비에 악 영향을 주어 전자파장애 발생으로 기기의 오동작이 사회문제화되고 있다<sup>1)</sup>.

이와 같은 전자파에 의한 간섭 즉, EMI(Electromagnetic Interference)를 방지하기 위해서는 전자파 흡수(electromagnetic absorption; attenuation)나 차폐(shielding)가 필요하다<sup>2, 3)</sup>. 전자파 차폐(electromagnetic shielding)는 전자파가 소멸되는 것이 아니라 단지 가두는 형태로 좁은 의미에서는 소기의 목적을 달성할 수 있으나, 넓은 의미에서는 차폐공간내의 전자파 반사에 의한 악 영향도 있을 수 있다. 그러나 전자파 흡수는 반사 자체를 없애주는 것이므로 가장 능률적이다<sup>4, 5)</sup>. 전자파흡수체에는 도전손실형,

유전손실형 그리고 자성손실형이 있으며, 이중 자성손실형으로 공진형 페라이트(ferrite)가 널리 사용되고 있다<sup>6)</sup>.

페라이트는 조성에 의해 성질이 변화하며 동일 조성에서도 미세조직이 상대복소투자율(relative complex permeability,  $\mu_c = \mu' + j\mu''$ )과 상대복소유전율(relative complex permittivity,  $\epsilon_c = \epsilon' + j\epsilon''$ )에 영향을 미친다. 전파 흡수체의 흡수능은 투자율, 유전율, 주파수(frequency), 두께(thickness)등의 변수에 의해서 평가되며, 투자율과 유전율은 소결조건에 따라 변하기 때문에 전파흡수특성을 제어하는 것이 어렵다<sup>3, 7)</sup>. 저주파대역에서는 자벽(domain wall)의 이동이나 자화 회전(spin)이 원활하지만 주파수가 높아질수록 자벽의 이동속도가 빨라져야 한다. 특히 마이크로파 대역에서는 자벽의 이동이 위상의 변화에 대응하지 못하게 된다<sup>8~10)</sup>.

본 연구에서는 전자파흡수체로 알려진

Cu-Ni-Zn 페라이트의 미세조직을 성형압력과 소결온도등 제조공정을 변화시켜서, 전자파 흡수특성을 투과반사법<sup>11)</sup>으로 상대복소투자율, 상대복소유전율을 구하고, 미세조직과 전자파 흡수체와의 상관관계를 조사검토하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용한 원료분말은 고순도(99.9%)의 산화철분말( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 산화동분말( $\text{CuO}$ ), 산화니켈분말( $\text{NiO}$ ), 산화아연분말( $\text{ZnO}$ )이며, 이들 분말을  $\text{Cu}_{0.12}\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.59}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ 의 화학양론이 되도록 배합하여 24시간동안 습식볼밀(10mm $\phi$  alumina ball, 75r.p.m.)을 하였다. 혼합분말을 30mm $\phi$ 의 몰드(mould)에서 100MPa의 압력으로 성형하여 700~1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1~2시간 하소를 행하였다. 하소한 시편을 분쇄기로 1차 분쇄한 후 볼밀기에서 2차 분쇄하였다. 2차 분쇄후 입도분석기(Malvern laser particle analyzer)로 분말입도를 측정하였다. 윤활제로는 PVA를 2%첨가하였다. 성형은 전자파 특성을 조사하기 위한 코어형 시편을 만들고자 9mm $\phi$ (OD) $\times$ 3.5mm $\phi$ (ID)몰드에서 8mm(H)가 되도록 100MPa과 500MPa로 가압하였다.

소결은 1100~1325 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1시간동안 대기중에서 행하였다. 소결체 밀도는 수중부유법(Archimedes' method; ASTM B 328)<sup>12)</sup>으로 측정하고, X-선 회절기로 하소와 소결후의 스피넬 상(spinel phase) 형성과 각 상의 변화를 관찰하였다. 소결체를 연마한 후 광학현미경과 SEM으로 미세조직을 관찰하였다.

전자파 특성의 측정은 HP8720 Network analyzer를 사용하여, 시편의 크기를 외경 7mm, 내경 3.04mm의 코어형으로 가공한 후, S-parameter인  $S_{11}$ 과  $S_{21}$ 을 측정하여 페라이트의 상대복소투자율, 상대복소유전율과  $\tan\delta$ (loss tangent)를 구하였다<sup>11)</sup>. 이들 투자율과 유전율 값으로부터 다음 식 (1)과 (2)를 이용하여 전자파의 흡수능(absorption) 즉 감쇠능(attenuation)인  $\alpha$ 를 계산하였다<sup>13)</sup>.

$$Z = \sqrt{\mu/\epsilon_r} \times \tanh(j\omega\sqrt{\mu_r/\epsilon_r} \times d) \quad (1)$$

$$\alpha(\text{dB}) = 20 \log |S_{11}| \\ = 20 \log |(Z-1)/(Z+1)| \quad (2)$$

여기서  $Z$ 는 임피던스,  $\omega$ 는 각속도( $\lambda/2\pi$ ),  $d$ 는 두께이다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

습식볼밀에 의하여 혼합한 분말을 입도분석기로 분석한 결과를 그림 1에 나타내었다. 입도분포는 대체로 가우시안(gaussian)분포를 나타내고 있으며, 대부분 1 $\mu\text{m}$ 이하의 입자로 구성되어 있고 2 $\mu\text{m}$ 이상의 조대한 입자도 약간 나타나고 있으나 누적분포 50% 즉, 평균 입자크기는 약 0.6 $\mu\text{m}$ 였다. 그림 2는 혼합분말의 SEM사진이며, 분말의 형상이 불규칙한 것은 기계적인 분쇄에 의한 것이며, 큰 입자는 미세한 입자로 뭉쳐져 있다는 것을 알 수 있다.

이들 혼합분말을 700~1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 공기중 1시간 하소한 후 XRD로 분석한 회절패턴의 일부를 그림 3에 표시하였다. 어느 하소온도에서나 헤마타이트(hematite,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )와 첨가 원료분말의 주 피크(peak)들은 대부분 나타나지 않고, 스피넬상의 피크들만이 나타났다. 혼합분말에서 가장 강하게 나타났던  $2\theta$ 가 33 $^{\circ}$ 인  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (104)면의 회절강도는 하소온도가 높아질수록 점차 낮아지고, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 하소 온도에서는 거의 나타나지 않았다. 스피넬상(311)면의 X-선 회절 강도와 헤마타이트상(104)면의 회절강도의 비를 스피넬화로 나타내는 내부표준법<sup>14)</sup>에 의하여 계산한 결과 스피넬화가 되었다고 추정된다. 약 80% 되었다고 추정된다. 스피넬화가 80%일때 소결이 촉진되고, 치수제어에 있어서 유리하다

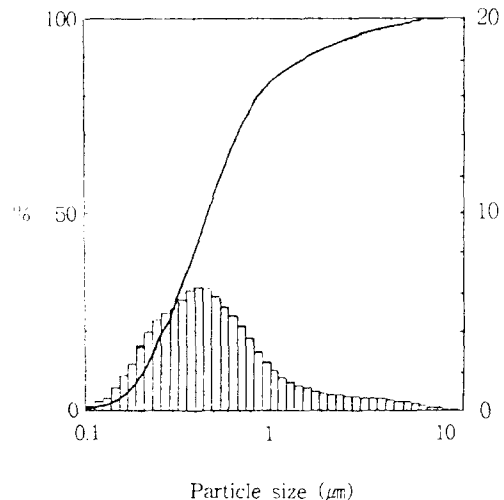


Fig. 1. Size distribution of powders after ball-mill for 24 hours.

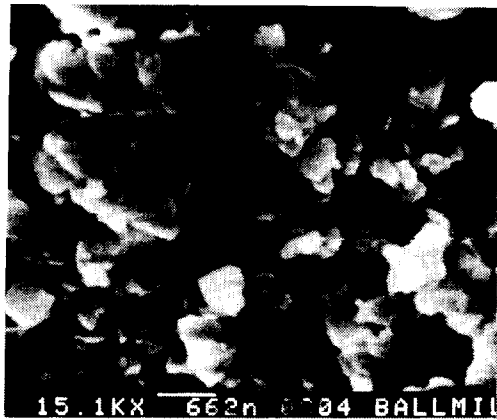


Fig. 2. SEM morphology of mixed powders by ball mill.

고 알려져 있으므로<sup>9,14)</sup>, 최적의 하소조건은 900°C에서 2시간 행할 경우라고 생각된다.

다음으로 대기중 1100~1325°C에서 1시간 소결후 각 시편을 XRD로 분석하여 상변화를 조사한 결과, 하소후에도 일부 나타났던  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 (401)면의 피크는 관찰되지 않고, 스피넬상의 피크만 나타났다. XRD에 의한 회절 각도로부터 스피넬상 페라이트의 격자상수로부터 계산한 이론밀도(5.59 g/cm<sup>3</sup>)와 수중부유법으로 측정된 밀도의 비, 즉 상대밀도를 소결온도 및 성형압력과 관계로 그림 4에 표시하였다. 상대밀도는 성형압력이 100MPa인 경우 소결온도 1100°C에서 약 79%이고, 1300°C에서 약 92%로 온도가 높아질수록 상

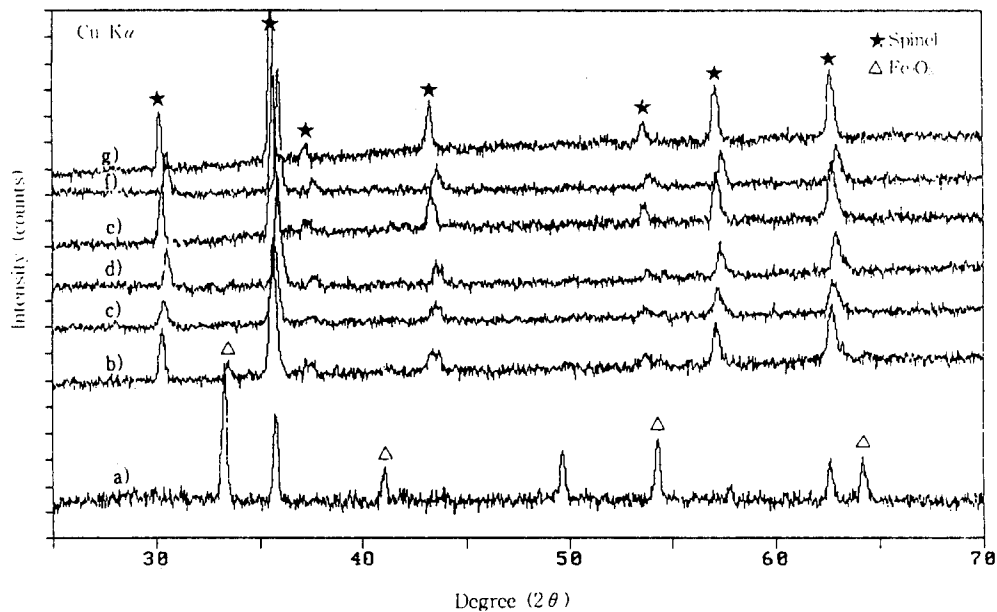


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of calcined specimens. a) mixed powder, b) calcined at 700°C, c) 800°C, d) 900°C, e) 1000°C, f) 1100°C, g) 1200°C.

승하였으며, 성형압력이 500MPa인 경우에는 소결온도 1150°C이하에서는 100MPa에 비해 상대밀도가 약간 높게 나타났으나 1200°C 이상에서는 반대로 성형압력이 낮은 쪽이 상대 밀도가 더 높게 나타났다. 1325°C에서의 상대 밀도는 성형압력에 비례하여 높으면 증가하고, 낮으면 감소하였다. 이와같은 현상은 주로 고상소결이 주가되고 액상출현은 거의 관찰되지 않았으며, 소결온도가 높을수록 소결시 물질이동이 활발하게 일어났기 때문이라고 생각

된다.

각 온도에서 소결한 시편을 연마한 후 광학 현미경으로 조직을 관찰하여, 대표적으로 1300°C에서 소결한 시편의 미세조직을 그림 5에 나타내었다. 어느 성형압력에서나 소결온도가 높아지면 기공률은 감소하고 입자 성장 (grain growth)이 일어나며, 특히 1300°C에서 소결한 경우는 성형압이 낮은 시편에서 평균 약 4 $\mu\text{m}$ 의 입자크기로 비교적 작고 균일하게 나타났다. 그러나 성형압이 높아지면 비정상

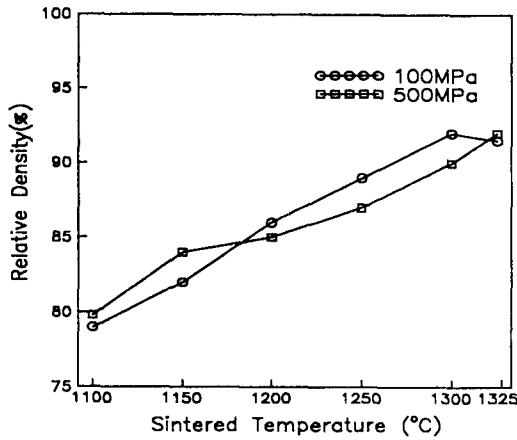


Fig. 4. Relative density versus sintered temperature on Cu-Ni-Zn ferrites.

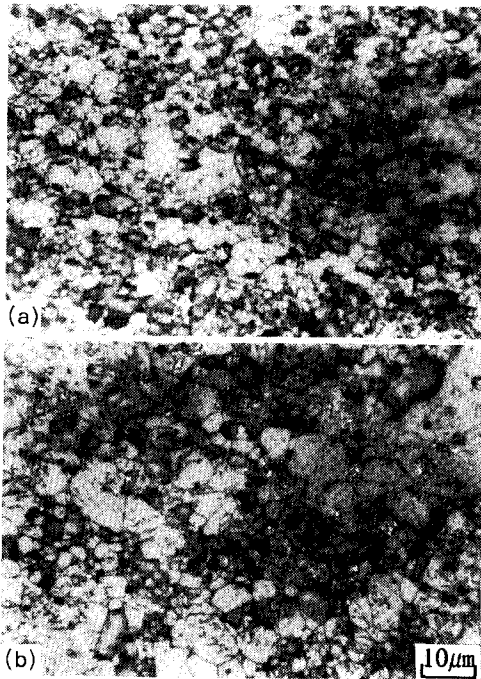


Fig. 5. Microstructures of Cu-Ni-Zn ferrite sintered at 1300°C for 1 hour, in air pressed with a) 100MPa, b) 500MPa.

(abnormal)적으로 성장한 입자들이 출현하고, 그 입자 주위에는 미세한 입자들이 분포되어 있다. 이는 성형압이 높으면 입자간 평균 거리가 가까와 확산거리가 상대적으로 짧아져서 입자성장속도가 빨라 국부적으로 조대한 입자가 나타났다고 생각된다.

다음으로 각 온도에서 소결한 시편에 대하여 전자파 흡수능을 조사하기 위하여 Net-

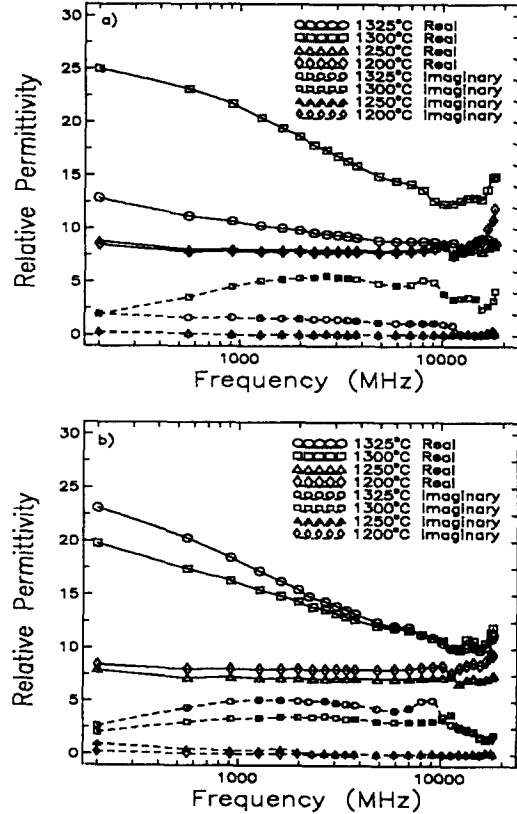


Fig. 6. Relative permittivity versus frequency on Cu-Ni-Zn ferrite pressed with a) 100MPa, b) 500MPa.

work analyzer로  $S_{11}$ 과  $S_{21}$ 를 측정하여 상대복소유전율과 투자율을 계산한 값을 그림 6과 7에 나타내었다. 상대복소유전율은 성형압이 낮은 경우가 높은 값을 나타내며, 1300°C에서 소결한 것이 주파수범위 200MHz로부터 18GHz까지에서 유전율값이 약 25에서 13으로 가장 높게 나타나고 있다. 1325°C에서 소결한 시편은 1300°C에서 소결한 경우보다 유전율이 낮게 나타나고 있다. 이와같은 경향은 소결체 밀도와 비례하는 상관관계를 나타내고, 따라서 유전율이 소결체의 치밀화와 밀접한 관계가 있다고 생각된다. 밀도가 낮은 소결체는 내부에 기공이 많이 잔존하고, 이들 기공이 공기로 채워져 있다고 가정하면, 공기의 유전율은  $1/36\pi \times 10^{-9} \text{ F/m}$ 이므로 기공이 많을수록 유전율이 떨어지게 된다고 생각된다. 또한 그림 6에서와 같이 성형압이 높아지면 유전율이 낮아지는 이유는 그림 4의 상대 밀도가 낮아지고, 그림 5에서 알 수 있는 바

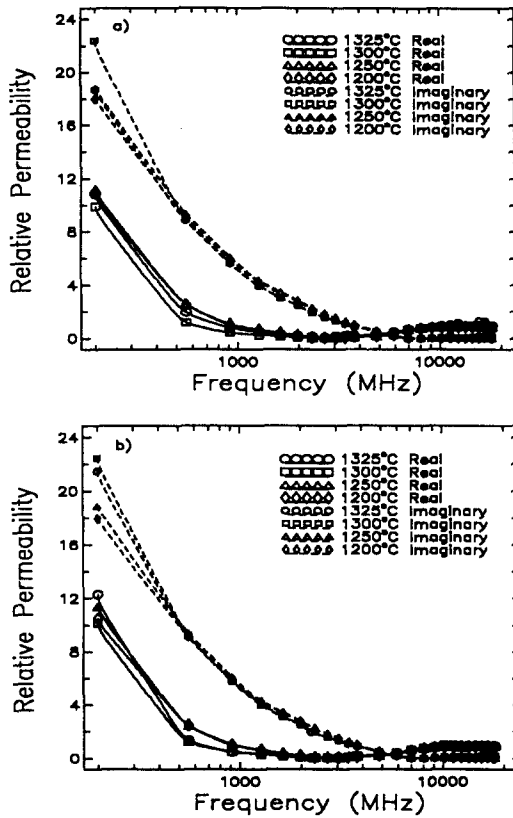


Fig. 7. Relative permeability versus frequency on Cu-Ni-Zn ferrite pressed with a) 100MPa, b) 500MPa.

와 같이 입자성장이 일어났기 때문이라고 생각된다. 그러므로 유전율은 치밀화시키고 입자를 미세화하면 상승시킬 수 있다고 생각된다.

상대복소투자율은 어느 소결온도와 성형압에서나 6GHz미만에서 허수부의 값이 크게 나타나고 있다. 투자율의 허수부는 자성손실값이며, 허수부가 실수부보다 클때가 손실이 크기 때문에 흡수가 잘 일어나게 된다. 1GHz이하의 주파수대에서 소결온도에 따라 투자율값의 차이가 많이 나타나지만, 성형압의 차이에 따른 투자율값의 차이는 거의 없으며, 허수값과 실수값이 같은 경향을 나타나고 있다.

투자율의 허수부와 실수부의 비를 loss tangent( $\tan\delta = \mu''/\mu'$ )로 표시하며, 이를 그림8에 표시하였다. 측정된 모든 시편에서 6GHz이하의 주파수 대역에서 loss tangent의 값이 1이상 얻어졌고, 성형압이 100MPa이고 1300°C에서 소결한 시편의 경우가 2.7GHz에서 270으로 최고값이 얻어졌다. 그리고 2~4GHz

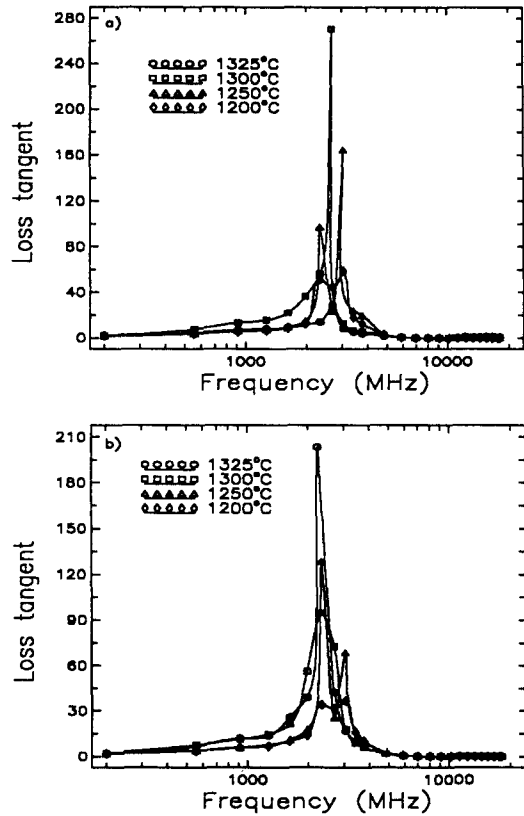


Fig. 8. Loss tangent versus frequency on Cu-Ni-Zn ferrite pressed with a) 100MPa, b) 500MPa.

주파수대에서 높은 loss tangent값을 나타내고 있고, 소결체가 치밀할수록 즉, 밀도가 높을수록 최고 loss tangent값의 주파수 대역을 낮은 쪽으로 이동시키고 있으며, 그 예로서 성형압이 500MPa인 경우, 약 500MHz정도 낮아졌다. 이것은 밀도가 높아지면 최고 loss tangent 값은 낮은 주파수쪽으로 이동한다고 생각된다.

Naito<sup>13)</sup>등이 제시한 식 (1)와 (2)를 이용하여 전자파의 흡수능을 계산하여 그림 9에 나타내었다. 정합두께(matching thickness)인 5mm를 대입하여 계산한 경우를 그림으로 표시한 것이며, 성형압이 낮은 경우는 1200°C에서 소결한 시편이 550MHz주파수대에서 가장 높은 값인 53dB를 나타내고 있고, 1250°C에서 소결한 시편은 광대역이 흡수능을 나타내고 있다. 성형압이 높아지면 1200, 1250°C소결에서도 높은 값을 나타내고 있으나 흡수능은 다소 낮은 40dB이며, 1250과 1300°C에서는 최고값

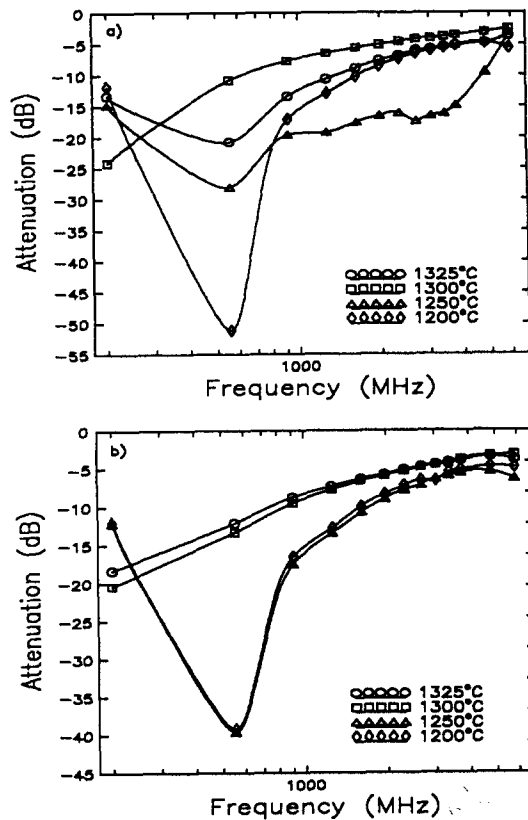


Fig. 9. Attenuation versus frequency on Cu-Ni-Zn ferrite pressed with a) 100MPa, b) 500MPa.

이 나타나지 않았다. 이것은 소결온도가 증가하면 저주파대역으로 최고값이 이동되었기 때문이라고 생각되고, 전자파 흡수능은 밀도와 입자 크기가 복합적으로 작용하여 나타난다고 생각된다.

#### 4. 결 론

전자파흡수재료로 알려진 Cu-Ni-Zn 페라이트에 대하여 미세조직과 전자파흡수 특성과의 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 하소는 900°C에 2시간동안 대기중에서 행하는 것이 최적이었다.

2) 상대밀도는 소결온도가 높을수록 증가하였고, 성형압이 100MPa인 경우가 500MPa인 경우에 비하여 1200°C이상에서는 더 높게 나타났다.

3) 소결체의 미세조직은 소결온도가 높을수록 입자가 성장하여 이상성장 입자가 출현하고, 성형압이 낮으면 입자는 균일하고 미세하였다.

4) 상대복소유전율과 투자율은 소결온도가 높을수록 증가하였고, loss tangent값은 측정된 전 주파수대역에서 0이상이었고, 최고값은 1.15GHz주파수대역에서 270이었다.

5) 전자파 흡수능은 1200°C서 소결한 시편이 550MHz주파수대역에서 53dB의 최고값을 나타내었다.

6) 전자파 흡수능은 소결체 밀도와 입자의 크기가 복합적으로 작용한다고 판단되었다.

#### 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 (1978) 729
2. David A. Weston : Electromagnetic compatibility, Marcel Dekker 1st edition, (1991)
3. 清水 康敬, 杉浦 行, 石野建, 乾 哲司 清電磁波の吸收と遮蔽, 日經技術圖書株式會社, (1989) 4
4. 關康雄 : 電波 吸水體と電波暗室, シーエムシー, (1985) 1
5. M. Purnanadam, T. Bhimasankaram and S. V. Suryanarayana : J. Materials sci., 26 (1991) 6131
6. 清水康敬 : 日本電子通信學會誌, 53-B (1968) 4
7. 平賀貞太郎, 奥谷 克伸, 尾島 輝彦 : フェライト, (1986) 47, 83
8. K. Ishino and Y. Narumiya : Am. Ceram. Bull., 66 (1987) 1469
9. 김 경용, 김 왕섭, 강 선모, 정 형진 : 한국요업학회지, 28 (1991) 556
10. J. Y. Shin and J. H. Oh : Proceeding of 6th ICF., (1992) 1326
11. Hewlett Packard : Measuring Dielectric Constant with the HP8510 Network Analyzer, Product Note No. 8510-3
12. ASM : Metal Handbook Ninth edition, Vol. 7 482
13. Y. Naito and K. Suetake : IEEE Trans. Micro. Theory and Tech., MTT-19 (1971) 65
14. 정 재우, 이 완재 : 한국분말야금학회지 2 (1995) 29