

Ni-Mn-Zn Spinel Ferrite-Rubber Composite의 전파흡수특성에 관한 연구

박연준* · 김동일**

A Study on Electromagnetic Wave Absorbing Properties of Ni-Mn-Zn Spinel
Ferrite-Rubber Composite

Youn Joon Park* · Dong Il Kim**

〈목 차〉	
요 약	III. 특성분석
I. 서 론	IV. 결 론
II. Ferrite의 합성과 Composite의 제작	참고문헌

Abstract

In this paper, ferrite-rubber composite has been studied in order to apply to RF-A-PF in a super wideband electromagnetic absorber in RF-A-PF type, which can be used for a general purpose anechoic chamber. $Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x-0.1)} \cdot Fe_2O_4$ ferrite powder has been fabricated, then, using this, $[Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x-0.1)} \cdot Fe_2O_4]$ -Rubber composite for RF-layer in the RF-A-PF type absorber has been fabricated and its characteristics have been analyzed.

As a result, it has been clearly shown that the $[Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x-0.1)} \cdot Fe_2O_4]$ -Rubber composite has excellent electromagnetic wave absorbing properties.

I. 서 론

Carbon의 도전손실을 주로 이용한 2차대전 당시의 전파흡수체는 Ferrite의 투자율이 주파수분산특

성을 가진다는 사실이 밝혀지면서, Ferrite를 이용한 전파흡수체에 대한 연구가 다양하게 이루어지고 있다.

초창기에 연구가 이루어진 Ni-Zn 및 Mn-Zn계

* 한국해양대학교 대학원 전자통신공학과

** 정희원, 한국해양대학교 전파공학과 교수

※ 본 연구는 1997년도 한국과학재단의 특정기초과제(과제번호 : 97-01-01-04-01-2)의 연구지원에 의하여 이루어졌음.

Ferrite 전파흡수체는 주로 타일형의 것이었으며, 이것은 20 dB이상의 반사감쇠량을 가지는 주파수 대역폭이 30~400 MHz 정도로 좁기 때문에 전파 무향실용으로 사용하기에는 제한이 있었다. 반면, 전자통신기술의 발달과 전자기기의 다양화로 전자파환경은 날로 악화되고 있는 실정이다. 건물벽면의 반사전파에 의한 TV Ghost장해, 교량 및 철교 등에 의한 선박용 레이다의 허상, 각종 전자기기 등에서 발생하는 유해한 전자파가 기기상호간의 동작을 방해하거나 인체에 해를 미치는 등¹⁾, 여러 가지 전자파장해(EMI)현상이 일어나고 있다.

이와 같은 문제의 심각성을 고려하여 기술선진국에서는 각종 법규로 EMI/ EMC에 대한 규제를 강화하고 있는 실정이다. 그러나, 이러한 EMI/ EMC대책과 관련된 EMI측정용 전파무향실의 경우 기존의 주파수대역이 30 MHz~1 GHz이었으나, 향후 30 MHz~40 GHz 영역까지 확장될 것으로 전망되고 있다. 그리고 ANSI 및 FCC등의 규격에서 요구하는 30 MHz~1 GHz를 흡수하기 위해서 현재 카본스티롤등의 피라미트형 유전체 전파흡수체로 적층한 것을 사용하고 있는 실정으로서, 이는 내부유효공간의 확보가 충분치 못하여 더욱 새로운 전파흡수체의 개발이 요구되고 있다. 이에 대응하여 현재 국내외적으로 RF-A-F 및 RF-A-PF형 전파흡수체등의 연구가 진행되고 있다^{2)~4)}. 이와같이 광대역화가 요구되는 전파흡수체의 기본 소재로는 자성재료, 유전재료 및 도전재료 등이 있으며, 현재 자성재료인 Ferrite가 주로 사용되고 있다. 이 중에서 소결형 Ferrite 전파흡수체는 MHz주파수대역에서 사용되고 있으며, Carbon 및 Rubber와 혼합한 Composite형 Ferrite 전파흡수체는 GHz 주파수대역에서 작동되고 있다^{5)~7)}. 이러한 Ferrite 전파흡수체의 전파흡수특성은 반사감쇠량, 정합주파수, 정합두께 및 비대역폭 등으로 특성을 평가하고 있으며, 이와같은 Ferrite를 이용한 전파흡수체는 기본적으로 Ferrite의 전자기적 특성(복소유전율, 복소투자율, 고유저항, 자화, 보자력 등)과 밀접한 관련이 있다.

Ferrite는 일반적으로 크게 분류하여 Hexagonal 구조를 가지면서 보자력이 큰 Hard-Ferrite와 Spinel

구조를 가지면서 보자력이 작은 Soft-Ferrite로 분류되며, 일반산업체에서 Hard Ferrite는 영구자석으로 사용되는 반면, Soft Ferrite는 전자석 등에 사용되고 있다. 이중에서 전파흡수체로 사용되는 것은 Soft Ferrite로서, Soft Ferrite는 32개의 산소이온과 24개의 2가 전이원소가 Spinel구조라는 결정형태를 이루고 있다. Spinel 구조는 산소를 매개로 한 2가 전이원소들간의 초교환 상호작용에 의하여 페리 자성을 가지는 것으로서, 이와 같은 Ferrite는 2가 전이원소를 어떤 종류를 사용하느냐에 따라서 Ferrite의 전자기적 특성이 달라지며, 또한 2가 전이원소를 몇가지의 복합형으로 사용할 경우, 화학조성에 따라서 전자기적 특성이 변하게 된다. 또한 Soft Ferrite는 Grain Size, Grain Wall Size, Domain Size, Domain Wall Size 및 Grain의 상태가 초투자율과 완화주파수 등의 전자기적 특성에 영향을 미치므로, 제조조건(소결온도, 소결시간, 소결분위기 등)에 따라서도 전자기적 특성이 변하게 된다^{8)~9)}.

따라서 본 연구에서는 전파무향실 흡수벽의 두께를 극박화할 수 있는 새로운 기술로 연구되고 있는 RF-A-PF형 전파흡수구조의 RF층에 적용하기 위한 최적 Rubber Ferrite의 개발을 목적으로 하고 있다. 이를 위하여, 기존의 전파흡수체용 Soft-Ferrite가 대부분 주파수특성이 서로 다른 Ni-Zn계와 Mn-Zn계를 서로 독립적으로 Rubber와 혼합하여 사용하는 경우와는 달리, 본 연구에서는 전파흡수체의 주파수특성을 개선하기 위하여 처음으로 Ni-Zn계와 Mn-Zn계의 복합형인 Ni-Mn-Zn형 Spinel Ferrite-Rubber Composite를 제조하고, 이의 전파흡수특성에 관하여 알아보았다. 특히, 제조된 Ferrite Powder의 미세구조 및 자기적특성이 전파흡수특성과 어떤 상관관계를 가지는지를 알아보았다.

II. Ferrite의 합성과 Composite의 제작

본 연구에서는 복합형 등방성 Ferrite로서 $Ni_x - Mn_{0.1} - Zn_{(1-x-0.1)}$ 의 조성을 사용하였으며, Ferrite Powder의 가장 보편적인 제조 방법인 전식법으로

제작하였다. 출발원료로는 시약급 Fe_2O_3 , NiO, ZnO 및 $MnCO_3 \cdot 0.5H_2O$ 분말상을 사용하였다.

각 시료의 조성비는 <표 1>과 같으며, 조성에 따라 시료를 전자저울에서 칭량·혼합한 후 10시간 동안 볼밀(Ball-Mill)장치에서 혼합하고, 진공오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 혼합상 Powder를 알루미늄 크루시블에 담아 그림 2와 같은 온도조건으로 Calcination하였다. Calcination 후 약간의 응집된 덩어리는 유발에서 약하게 분쇄하여 특성분석 및 Composite용 Ferrite Powder로 사용하였다. 또한 제조된 Ferrite Powder로부터 Composite를 제작하기 위하여 Silicon Rubber를 사용하였으며, Rubber : Ferrite = 1 : 4의 중량비로 칭량하여 혼합한 후, 200 Kg/cm^2 의 압력을 가하여 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 두께 4 mm 및 내경 3.05 mm, 외경 6.95 mm, 두께 8 mm의 원통형 Composite시편을 제작하였다.

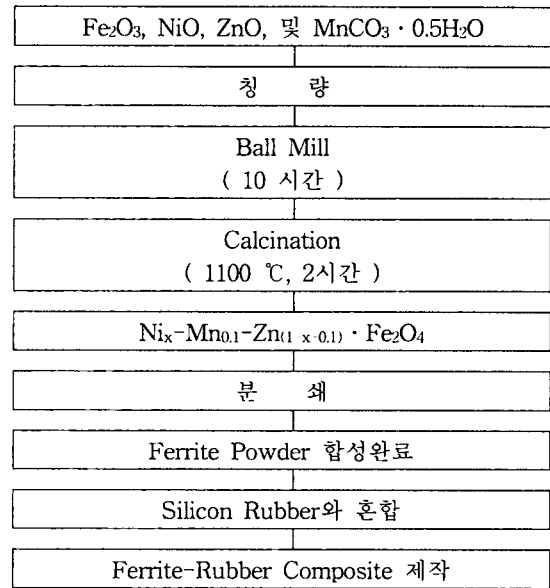


그림 1 시편 제조 과정

<표 1> 복합형 등방성 Ferrite의 조성비

시편명	x	1-x-0.1
Mn36	0.3	0.6
Mn45	0.4	0.5
Mn54	0.5	0.4
Mn63	0.6	0.3

III. 특성분석

Calcination된 Ferrite Powder 및 Composite의 미세구조(결정구조, Grain 형상, Grain Size, Domain 형상 및 Domain Size 등)를 알아보기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 수행하였으며, 제조된 Ferrite Powder의 자기적 특성(M-H 특성, 자기적 손실, 자화, 보자력 및 이방성 에너지 등)을 알아보기 위하여 V.S.M. 분석을 수행하였다. 그리고 Rubber와 혼합하여 제작한 Ferrite-Rubber Composite의 전자기적 특성 및 전파흡수특성을 Network Analyzer에서 복소유전율(ϵ_r' , ϵ_r''), 복

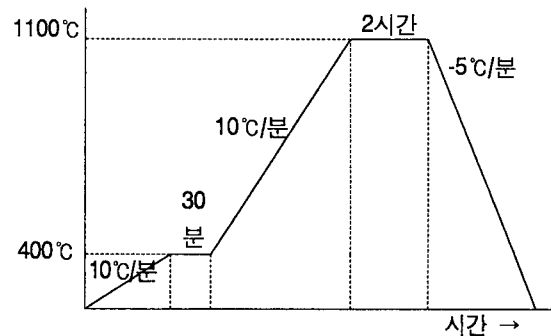


그림 2 Calcination 온도조건

소투자율(μ_r' , μ_r'') 및 반사손실을 측정하여 알아보았다.

(1) XRD 분석

Calcination된 $Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x-0.1)} \cdot Fe_2O_4$ Ferrite Powder가 목적하는 Spinel 형태의 결정구조를 가지는 것을 파악하기 위하여 XRD 분석을 하였다. 측정조건은 Cu K α (1.5405 Å), 30 KV, 30 mA로 하였다.

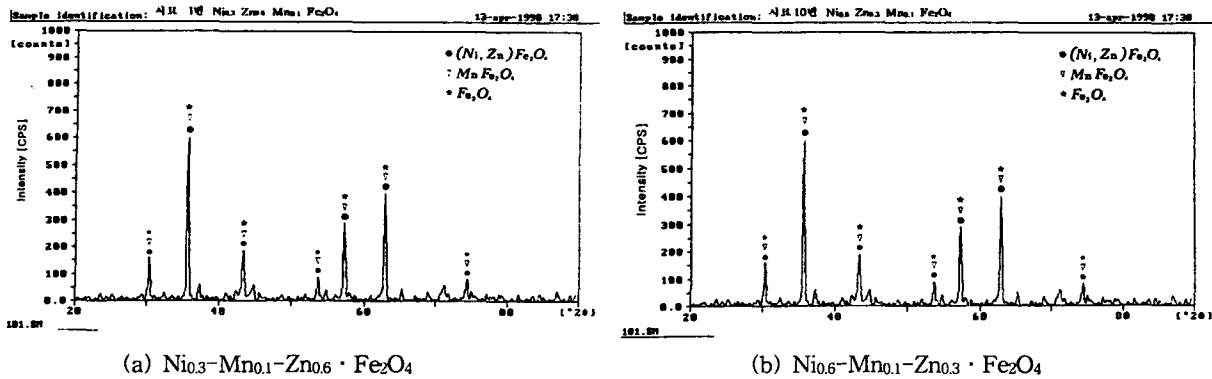


그림 3 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1) · Fe₂O₄ XRD 패턴

그림 3에 나타난 입사각 θ 에 대한 X선 회절패턴의 피크값에서 알 수 있는 바와 같이, Calcination된 Ferrite Powder는 목표로 하는 복합형 Ni-Mn-Zn Ferrite의 Spinel 결정구조를 가짐을 알 수 있다.

(2) SEM 분석

제조된 Ferrite Powder의 Grain 형상, Grain Size, Grain과 Domain과의 관계를 알아보기 위하여 SEM(Hitachi -S2400)분석을 하였다.

그림 4에 나타난 바와같이 Grain은 일반적으로 Spinel Ferrite가 가지는 형상인 구상입을 알 수 있으며, Grain Size는 1 μm 보다 적은 Sub-Micron Size를 가짐을 알 수 있다. Grain과 Domain의 상호 관계에서, Grain의 Size가 대단히 크지면 자기적 내부에너지를 낮추기 위하여 Grain은 몇 개의 Domain으로 분할된다고 알려져 있다. 일반적인 Domain 1개의 Size는 약 10 μm 정도¹⁰⁾로서, 제조된 Grain의 Size가 15 μm 인 경우에는 Grain이 2개의 Domain으로 분할된다. 그러나 본 연구에서 Calcination에 의하여 제조된 Ferrite Powder의 Grain Size는 Sub-Micron이므로, Single Grain이 Single Domain의 상태임을 알 수 있다. Grain 형상은 육방정계 Ferrite가 육각판상을 가지는 것과는 달리 구상에 가까운 형상을 가지므로서 전형적인 Spinel Ferrite의 Grain형상임을 알 수 있으며, Calcination시 열처리 프로세스의 문제로 인하여 발생하여 자기적특성에 영향을 미치는 Grain 내부

의 Pole⁸⁾은 형성되지 않았음을 알 수 있다.

(3) VSM 분석

Ferrite-Rubber Composite형 전파흡수체에서 전파의 전자기적 에너지를 열에너지로 변환시키는 기능은 Ferrite에 의한 것이다. 즉, Composite에 사용되는 Ferrite Powder의 자기적특성은 Composite 전체의 전파흡수특성을 결정하게 되므로, 제조된 Ferrite Powder의 자기적 특성을 파악하기 위하여 VSM 분석을 수행하였다.

그림 5에 나타난 바와같이, 제조된 Ferrite Powder의 자화(Magnetization)값은 Ni의 함량변화와는 무관하게 2.81×10^{-3} emu의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 그러나 보자력(Coercive Force)은 Ni의 함량이 0.3[mole]일 때 4.62 Oe이며, 0.6[mole]

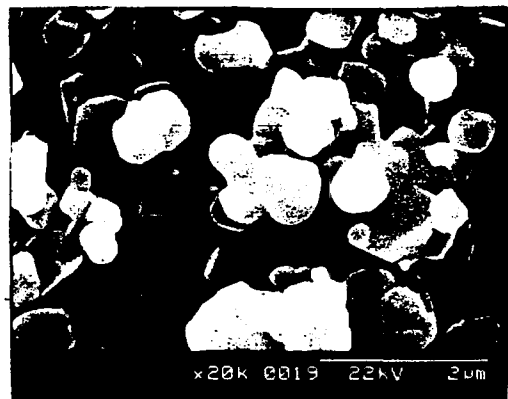
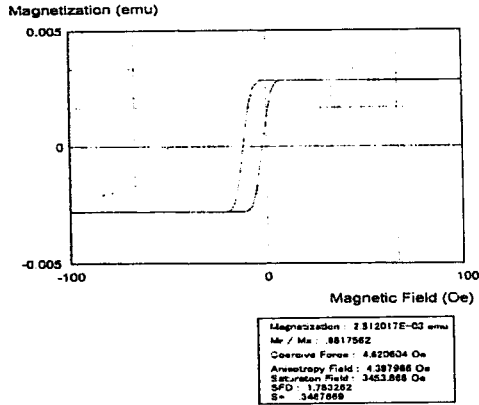
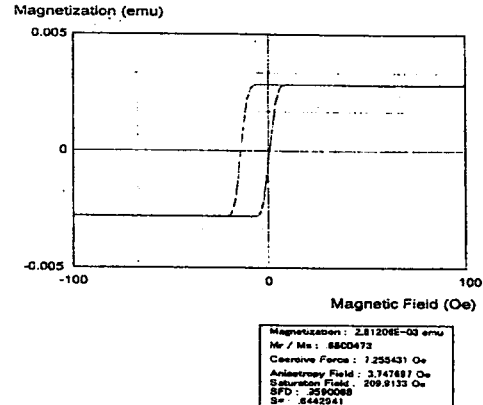


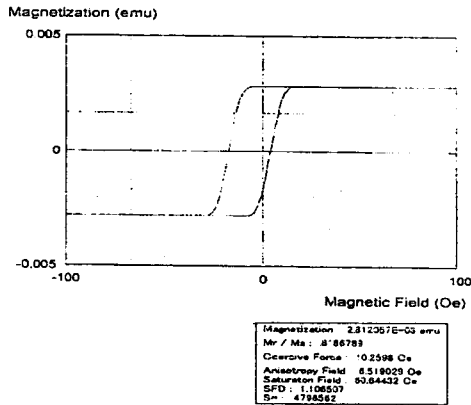
그림 4 Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄의 SEM사진



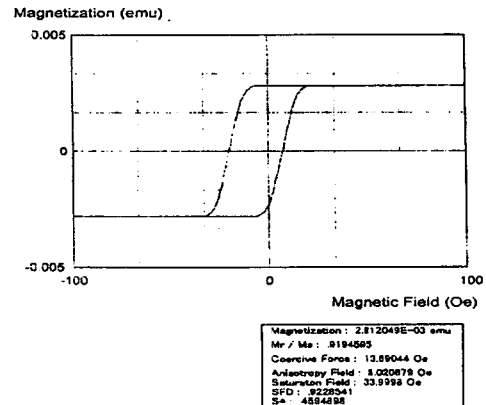
(a) Ni_{0.3}-Mn_{0.1}-Zn_{0.6} · Fe₂O₄인 경우



(b) Ni_{0.4}-Mn_{0.1}-Zn_{0.5} · Fe₂O₄인 경우



(c) Ni_{0.5}-Mn_{0.1}-Zn_{0.4} · Fe₂O₄인 경우



(d) Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄인 경우

그림 5 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x)0.1} · Fe₂O₄의 VSM 특성

일 때 13.7 Oe로서 Ni의 함량이 증가할수록 커짐을 알 수 있었으며, 이로부터 Ni의 함량이 증가할수록 곡선내부의 면적도 커짐을 알 수 있었다. 이것은 M-H Curve에서 곡선내부의 면적이 자기적 손실을 나타내는 양이란 사실에 주목하면, Ni의 함량이 증가할수록 자기적 손실이 커진다는 것을 알 수 있으며, 이로부터 손실을 극대화시킬 필요가 있는 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_{(1-x)0.1} · Fe₂O₄ 조성의 전파흡수체 Composite용 Ferrite Powder는 Ni의 함량이 0.3보다는 0.6인 경우가 전파흡수특성이 우수하게 된다고 예측할 수 있다.

(4) 복소유전율 및 복소투자율 분석

제조된 Ferrite Powder의 전자기적 특성을 파악하기 위하여 제작된 Composite의 복소유전율과 복소투자율을 측정하였다.

그림 6에 예를 나타낸 바와 같이, 유전적 성질을 나타내는 ϵ_r' 은 Ni의 함량이 0.6인 경우에 Ni-Cu-Zn 및 Ni-Mg-Zn의 경우와는 달리 측정주파수 범위내에서 주파수에 무관하게 약 6정도의 일정한 값을 가짐을 알 수 있다.

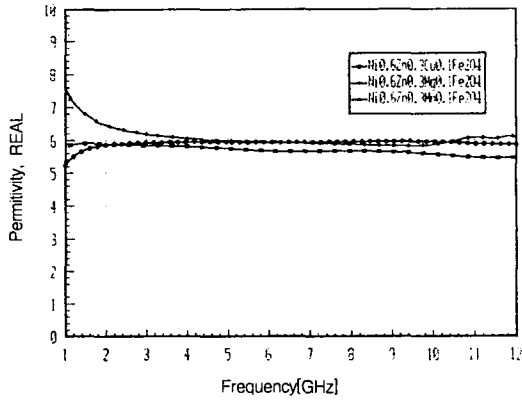


그림 6 Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄의 ε_r' 특성

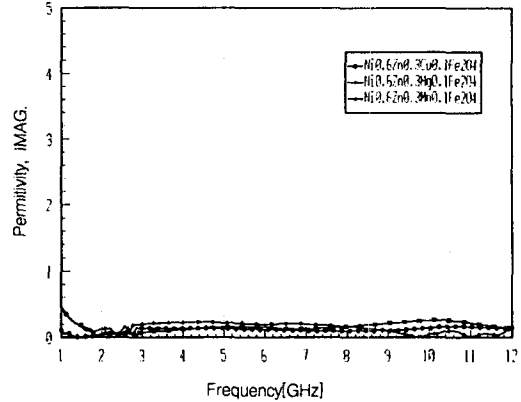


그림 7 Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄의 ε_r'' 특성

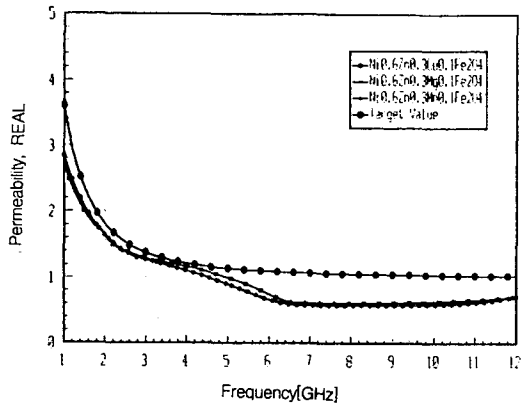


그림 8 Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄의 μ_r' 특성

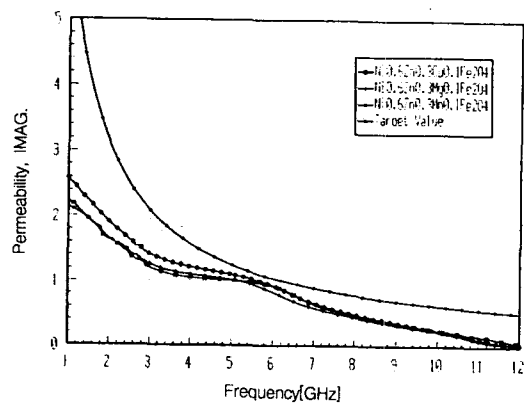


그림 9 Ni_{0.6}-Mn_{0.1}-Zn_{0.3} · Fe₂O₄의 μ_r'' 특성

그림 7에 예를 나타낸 바와 같이, 유전손실을 나타내는 ε_r''은 Ni의 함량이 0.6인 경우에 측정주파수 범위내에서 1이하이며, 유전손실이 대단히 적게 될 것임을 예측할 수 있다.

그림 8에 예를 나타낸 바와 같이, 자기적 성질을 나타내는 μ_r'은 Ni의 함량이 0.6인 경우에 저주파 영역에서 값이 크며, 주파수에 대하여 지속적으로 감소하여 약 5 GHz에서 1이하로 됨을 알 수 있다.

그림 9에 예를 나타낸 바와 같이, 자기적 손실을 나타내는 μ_r''은 Ni의 함량이 0.6인 경우에 5 GHz까지 1이상의 값을 가지므로 전파흡수특성이 양호할 것으로 예측할 수 있다.

(5) Reflection Loss

그림 10과 그림 11은 제조된 Ferrite Powder와 Silicon Rubber를 이용하여 제작한 두께 4 mm 및 8 mm Composite의 Reflection Loss를 측정된 것이다. 4 mm의 경우, Ni의 함량이 0.3인 Composite는 반사손실이 적어 전파흡수특성이 좋지 않음을 알 수 있으며, Ni의 함량이 0.5와 0.6인 경우 정합주파수가 약 9 GHz, 20 dB 이상의 Reflection Loss를 가지는 대역폭이 약 1.3 GHz의 우수한 전파흡수특성을 가짐을 알 수 있다. 또한 8 mm의 경우, 4 mm에서는 흡수특성이 좋지 못하였던 Ni함량 0.3인 재료가 약 4 GHz에서 30 dB 정도의 반사손

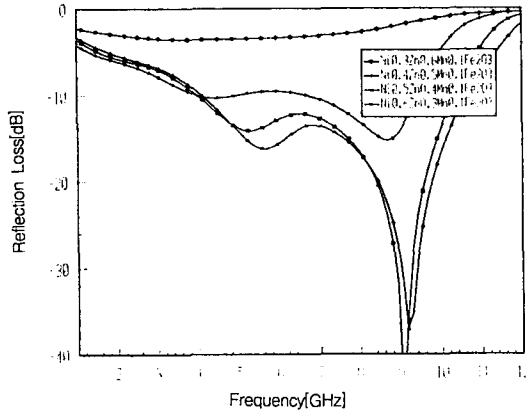


그림 10 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1)·Fe₂O₄의 Reflection Loss(두께 4 mm)

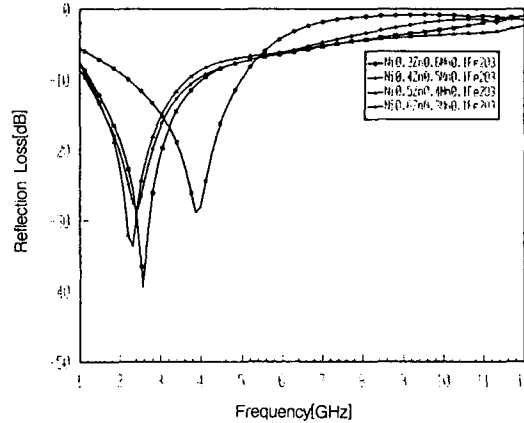


그림 11 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1)·Fe₂O₄의 Reflection Loss(두께 8 mm)

실을 가지며 전파흡수특성이 개선되었으며, Ni의 함량이 0.4~0.6 모두 2~3 GHz의 주파수 대역에서 우수한 전파흡수특성을 보였다. 이로부터 두께가 4~8 mm 범위의 Ni_x-Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1)·Fe₂O₄-Rubber Composite 전파흡수체의 최적 Ni함량은 0.5~0.6임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

이상의 연구를 통하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) Forming을 하지 않은 상태로 1100 °C, 2시간 Calcination한 Ferrite Powder의 XRD분석 결과, 복합 형의 Spinel구조를 가짐을 알 수 있었다.
- (2) 성장촉진제를 첨가하지 않은 상태로 1100 °C, 2[hr] Calcination한 결과, Grain Size는 1[μm]이하의 Sub Micron Size이며, Single Grain-Single Domain상태임을 알 수 있었다.
- (3) 제조된 Ferrite Powder의 자화값은 2.81 × 10³ emu의 일정한 값을 가며, 보자력(Coercive Force)은 4.62 Oe~13.7 Oe로서 Ni의 함량이 증가할수록 커짐을 알 수 있었다.
- (4) Ni의 함량 0.3보다 0.6인 경우가 히스테리시스 손실을 나타내는 M-H 곡선 내부의 면적

이 크며, 또한 전 파흡수특성이 우수하게 나타나 Composite에 사용하는 Ferrite Powder의 M-H곡선 내부면적이 Reflection Loss와 직결된다는 것을 밝힐 수 있었으며, M-H곡선 내부면적을 통하여 전파흡수특성을 예측할 수 있다는 것을 밝힐 수 있었다.

- (5) 제조된 Ferrite Powder를 이용하여 제작한 두께 4 mm의 Composite는 약 9 GHz의 정합주파수, 20 dB 이상의 Reflection Loss를 가지는 대역폭이 약 1.3 GHz를 가졌다. 8 mm의 경우, 4 mm에서는 흡수특성이 좋지 못하였던 Ni함량 0.3인 재료가 약 4 GHz에서 30 dB 정도의 반사손실을 가져 두께를 두 겹께 하면 전파흡수특성이 개선된다는 것을 알 수 있었으며, Ni의 함량이 0.4~0.6 모두 2~3 GHz의 주 파수대역에서 우수한 전파흡수특성을 가짐을 알 수 있었다.
- (6) 이로부터 Sub-Micron의 Grain size를 가지는 Ni_x- Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1)·Fe₂O₄ Ferrite Powder를 이용하는 Composite의 경우, 두께가 4~8 mm 범위의 Ni_x- Mn_{0.1}-Zn_(1-x-0.1)·Fe₂O₄-Rubber Composite 전파흡수체의 최적 Ni함량은 0.5~0.6임을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 김태수 외, 전자파장해(EMI/EMC), 산업기술정보원, pp. 3-10(1991. 7).
- 2) 김동일, "전파무향실용 RF-A-PF형 초광대역 전파흡수체의 설계·제작 및 특성평가에 관한 연구", 한국과학재단 특정연구보고서, pp.1~3(1998)
- 3) 內藤喜之·水本哲弥·脇田雄一 "フェライト係電波吸收體の經濟的廣大域化[II](30~1500MHz以上)", 電子情報通信學會(1991, 10)
- 4) 內藤喜之·水本哲弥·脇田雄一 "フェライト係電波吸收體の經濟的廣大域化(30~1500MHz以上)", 電子情報通信學會(1991, 4)
- 5) 內藤, 他: "フェライト吸收壁の電波吸收特性", 日本電子通信學會論文誌 B, 52~B, 1, pp. 26~30(1969-1)
- 6) 김동일, 정세모 외, "카아본-페라이트 전파흡수체의 특성", 대한전자공학회 논문지, 제26권 제1호, pp. 92~ 97(1989. 11).
- 7) 김동일, "전자레인지 및 RAM용 MgMnZn Fe₂O₄ 자성재료개발", CONY산업주식회사 위탁 연구과제 최종보고서(1991.11).
- 8) 김병호외 1인, 페라이트, 청문각, pp. 40~45 (1995)
- 9) J. SMIT, H.P.J. WIJN, "FERRITES", PHILIPS' TECHNICAL LIBRARY, pp. 216~221(1965)
- 10) 윤상옥외 3인, 자성재료세라믹스, 반도체출판사, pp. 28(1996)