

Ferroxplana-Silicone Rubber 복합체의 마이크로파 특성

論 文

53C-8-1

Microwave Characteristics of Ferroxplana-Silicone Rubber Composite

朴孝烈* · 金 權 洙** · 金 泰 玉***

(Hoy-Yul Park · Geun-Soo Kim · Tae-Ok Kim)

Abstract - In this experimentation, we investigated the characteristics of electromagnetic wave absorption of ferroxplana powder and silicone rubber composite. Ferroxplana was prepared by flux method at low temperature. The crystallization, magnetic properties and particle morphology of the obtained ferroxplana powder were investigated by using XRD, VSM and SEM. The particle size of ferroxplana powder was 2~4 μ m at the ratio of R=26. The coercivity and saturation magnetization of ferroxplana powder increased slightly with increase of temperature. The magnetic loss was the main factor of electromagnetic wave absorption of ferroxplana powder and silicone rubber composite. The maximum reflection loss of composite was about -15dB below 4GHz.

Key Words : microwave, ferroxplana, silicone rubber, composite, flux method

1. 서 론

무선 통신에 의한 정보량이 기하급수적으로 증가함에 따라 사용 주파수도 매우 다양화 되고 있는 추세이다. 특히 사용 주파수가 수십 GHz까지 높아짐에 따라 마이크로파용 ferrite에 대한 선진국에서의 연구방향이 spinel계 ferrite에서 결정자기 이방성이 큰 hexagonal ferrite로 전환되고 있으며 국내에서는 마이크로파용 ferrite 수요의 대부분을 거의 수입에 의존하고 있는 실정이다. 또한 최근의 전자 및 통신공업의 발달은 새로운 전자재료의 개발에 기인하고 있으며 이러한 통신기기에서 자성체 세라믹 재료를 주로 사용하는 부품으로는 chip inductor와 적층 LC chip filter, 적층 chip IFT, ferrite bead 및 core, 그리고 EMI filter 및 ferrite 전파흡수체 등이 있다. 이들 전자재료 중에서도 산화물 자성체의 중요성이 더 커지는 경향이다. 특히 성능 면에서 소형화, 경량화 되면서 고기능의 재료를 목표로 하고 있는데, 이를 위해서는 재료의 고밀도화, 고정밀화, 고특성화가 필요하다. 높은 주파수에서 널리 사용되는 spinel계 ferrite는 Snoek 한계[1]에 의해 자심재료로서의 응용이 점점 어려워짐에 따라 높은 주파수에서도 자기적 특성을 가지는 재료의 개발이 요구되고 있다.

전파흡수체는 1930년 중반에 2GHz 영역에서 사용 가능한 quarter-wave resonant형[2]의 흡수체를 개발한 이후 현재까

지 새로운 흡수체의 개발 및 특성향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들 각종 산화물 자성체 중에서도 고주파 영역에서 그 용도가 기대되는 hexagonal ferrite는 BaO-MeO-Fe₂O₃(Me:2가 금속이온)의 3성분계에서 생성되는 자성체로서, 여기에는 M형(BaFe₁₂O₁₉), W형(BaMe₂Fe₁₆O₂₇), U형(Ba₄Me₂Fe₃₆O₆₀), X형(Ba₂Me₂Fe₂₈O₄₆), Y형(Ba₂Me₂Fe₁₂O₂₂) 및 Z형(Ba₂Me₂Fe₂₄O₄₁) 등이 대표적이며[3], 이외에도 9종류가 더 발견되었다는 보고가 있다[4]. 이들 중에서 Y형을 제외한 M, W, U, X, Z 형 등의 육방정계 페라이트는 일반적으로 c-축[001]을 자화 용이축으로 하는 일축 이방성 결정자기 구조를 가지고 있으나, Y형 페라이트는 c면의 자화 용이성에 의하여 자연공명 주파수가 매우 높아져 GHz대 고주파 영역에서의 자기적 응용이 가능하게 된다. ferroxplana Me₂Y의 제조에 관해서는 많은 연구가 보고되어 있다. Savage 등[5]은 NaFeO₂ 또는 2BaO·B₂O₃ flux의 용융물을 서서히 냉각시켜 Zn₂Y의 단결정을 얻은 바를 보고하고 있으며, Aucoin 등[6], 條山[7]과 Tolkdorf[8]는 flux 용융물로부터 결정 종자를 인상 시켜서 Zn₂Y 단결정을 얻고 있다. 다결정체 ferroxplana Me₂Y의 제조에 관한 연구에는 Jonker 등[9], Stuijts 등[10]의 보고가 있다.

본 연구에서는 자기이방성이 우수한 ferroxplana와 신축성 좋고 시편제작이 용이한 silicone rubber의 복합체를 이용하여 마이크로파 영역에서의 전파흡수특성을 조사하였다. ferroxplana-silicone rubber 복합체에서 ferroxplana는 c면이 자화 용이면으로서 방향에 따른 전파흡수특성을 조사할 수가 있고, 실리콘 고무가 경화되기 전에 ferroxplana-silicone rubber 복합체를 자화시킴으로서 자기이방성을 주어서 실험하기에 매우 용이하다. 용융법을 이용하여 hexagonal ferrite인 Zn₂Y 분말을 제조하고, 그 분말과 silicone rubber를 이용하여 전파흡수 sheet를 제작하였다. ferroxplana의 마이크로파 특성과 실리콘 고무의 인체의 무해성 및 성형작업

* 正 會 員 : 韓國電氣研究院 前任研究員 · 工博

** 正 會 員 : 釜山大 工大 無機材料工學科 · 碩士

*** 正 會 員 : 釜山大 工大 材料工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2003年 10月 15日

最終完了 : 2004年 7月 2日

의 편리성을 이용하여 silicone rubber 복합체의 2~10GHz에서의 전파흡수 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

분말은 용융염법으로 제조되었으며, 시료는 TODA사 BaCO₃, 한일아연화사 ZnO, KATAYAMA사 Fe₂O₃, 한주소금(식염) NaCl을 사용하였으며, BaCO₃, ZnO, Fe₂O₃에 대한 NaCl의 무게비(R=26)로 혼합 하였다. 분말의 평균 입도는 3~5 μ m이며 금속 용기와 금속 볼을 사용하여 건식으로 6시간을 milling하였다. 혼합된 분말은 900~1200 $^{\circ}$ C까지 동일 시편으로 100 $^{\circ}$ C간격으로 열처리를 하였고, 급격한 온도변화를 피하기 위하여 승·감온 속도는 4 $^{\circ}$ C/min으로 하고 일반 공기분위기에서 반응시간은 2시간으로 고정시켜서 반응시켰다. 반응시킨 분말은 Cl가 검출되지 않을 때까지 뜨거운 증류수로 충분히 수세한 후 여과해서 105 $^{\circ}$ C 전기 건조로에서 24시간 건조하였다. 이때 Cl를 검출하기 위해서 AgNO₃를 사용하였다. 열처리된 분말의 결정상을 분석하기 위해 Cu-k α 선을 사용한 X-선 회절기(Rigaku D/MAX-11A, Japan)를 사용하였으며, 시료들의 입자형상 관찰을 위하여 SEM(Hitachi S-5200)을 사용하였다. 자기적 특성을 측정하기 위해 VSM(7300 VSM, Lake Shore)을 이용하여 상온에서 5kOe의 field를 가하여 포화자화(saturation magnetization) 및 보자력(coercivity)을 측정하였다.

제조된 분말과 실리콘 고무의 무게비(F/R)가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5가 되도록 한 후 혼합하였다. 이 과정을 그림 1에 나타내었다.

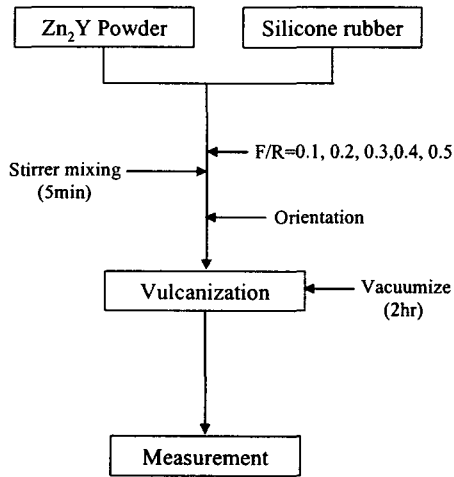


그림 1 전자파 흡수체 제조공정
Fig. 1 Flow chart for fabrication of electromagnetic wave absorber sheet

이 실험에 사용한 실리콘 고무는 다우코닝사의 silastic p-1 타입으로서 점도는 135 poise 정도이고 쇼와(shore) 경도가 25인 백색의 실리콘 고무이다. 봉 끝에 impeller가 달린 스탠드형 stirrer를 사용하여 10분간 혼합하였다. 경화시키기 전 수직, 수평 배향기를 이용하여 배향시킨 다음 경화와 동시에 진공탈포를 하였다. 경화조건은 90 $^{\circ}$ C에서 20분으로 하

였다. 이때 모든 시편의 두께는 3.0mm로 고정하였으며, 회로망 분석기(HP 8510C network analyzer)를 통하여 자유공간법으로 복소유전율과 복소투자율을 2GHz~18GHz까지 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용융염법에 의한 ferroxplana의 제조

Arendt 등[11]에 의하면 용융염 합성법은 용융염 내에서 각 성분이 용해한 후 과포화 상태에 의해 액상으로부터 재석출되어 생성물을 형성하는 과정을 거친다. 즉, 구성 화합물간의 반응이 용융염을 매개체로 하는 반응으로 각 성분간의 확산거리가 짧고 물질이동이 빨라 비교적 저온에서 짧은 시간에 반응이 일어난다고 보고되어 있다.

출발 물질과 NaCl 염의 무게비를 1:26으로 하여 얻어진 분말의 결정성을 분석한 결과 그림 2의 X-ray 회절 패턴에서 보는 것과 같이 900 $^{\circ}$ C의 낮은 온도에서 이미 Zn₂Y의 결정상이 확인되었다. 1200 $^{\circ}$ C까지 열처리를 하였지만 다른 이차 상변화는 찾아 볼 수 없었다. 그림 3에서는 이 실험에서 얻어진 생성물의 자기적 특성 결과를 나타내었다.

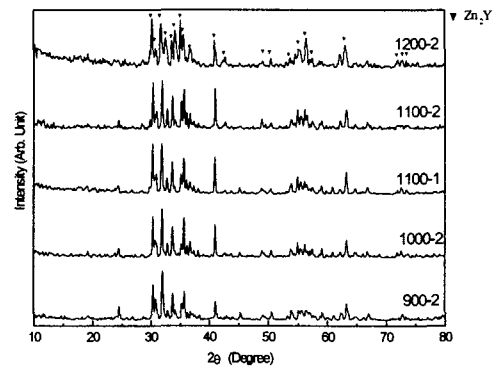


그림 2 반응온도에 따른 XRD 패턴 (유지시간은 1, 2시간 이고 R 비율은 26)

Fig. 2 XRD pattern at various reacted temperatures (Holding time were 1, 2hrs and R ratio were 26)

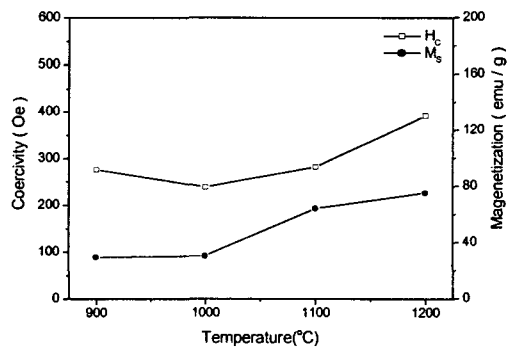


그림 3 반응온도에 따른 시편의 자기적 성질(R=26)
Fig. 3 Magnetic properties of reacted products at various temperatures (R=26)

열처리 온도가 상승함에 따라서 보자력 값과 포화자화 값은 조금 증가하는 경향을 보였다. 생성물의 입자 형태를 관찰한 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다.

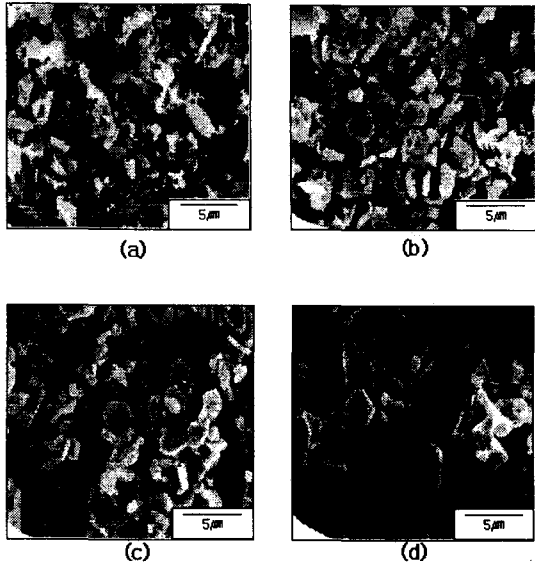
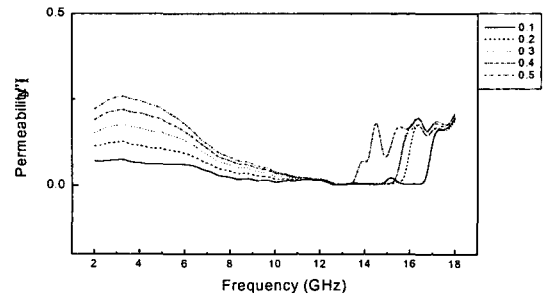
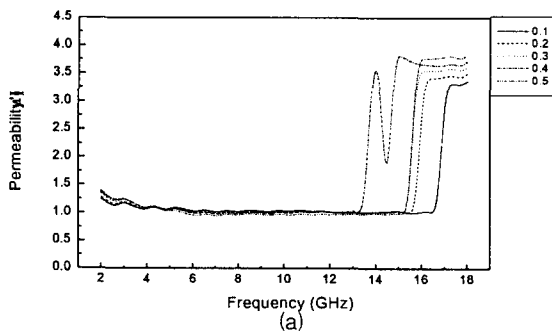


그림 4 NaCl 용액에서 반응온도에 따른 Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ (Zn₂Y) 입자의 SEM 사진(R=26)
(a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C, (d)1200°C

Fig. 4 SEM photographs of Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂(Zn₂Y) particles in NaCl solution with reacted temperature(R=26)
(a)900°C, (b)1000°C, (c)1100°C and (d)1200°C

3.2 전파흡수 sheet의 제작

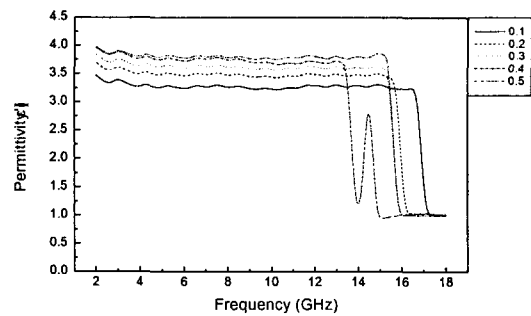
silicone rubber 복합 전파흡수체의 특성은 복소투자율에 크게 영향을 받는다. silicone rubber에 ferrite의 혼합비인 R/R가 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5가 되도록 ferroxplana 분말을 혼합하여 복합 ferrite 전파흡수체 시편을 두 종류의 배향기를 사용하여 제조한 후 2GHz~18GHz의 주파수 변화에 따른 재료정수(복소투자율, 복소유전율)를 측정하여 수평배향기를 이용하여 배향된 시편의 복소투자율을 그림 5(a)에 나타내었다. sheet 내의 ferrite 함량비가 증가함에 따라 대부분의 영역에서 투자율의 실수항(μ_r')이 점차 감소함을 알 수 있다. 하지만 그림 5(b)를 보면 투자율의 허수항(μ_r'')은 조금 증가



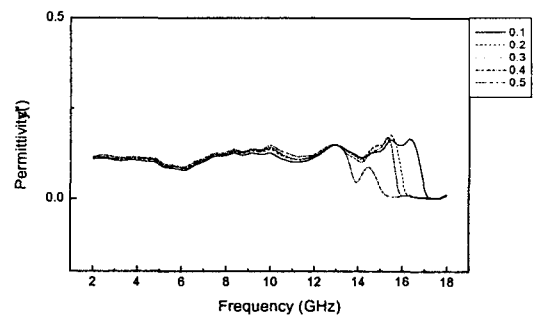
(b)

그림 5 Ferrite의 함량비에 따른 ferroxplana 복합체 복소투자율의 주파수 의존성 ; 수평배향기를 이용하여 배향. [(a)실수부, (b)허수부]

Fig. 5 Frequency dependence of the complex permeability of ferroxplana composites with various ferrite loading ratio ; horizontal type orientation bar. [(a)real, (b)imaginary]



(a)



(b)

그림 6 Ferrite의 함량비에 따른 ferroxplana 복합체 복소유전율의 주파수 의존성 ; 수평배향기를 이용하여 배향. [(a)실수부, (b)허수부]

Fig. 6 Frequency dependence of the complex permittivity of ferroxplana composites with various ferrite loading ratio ; horizontal type orientation bar. [(a)real, (b)imaginary]

하다가 약 4.5GHz 이상의 영역에서 서서히 감소하는 결과를 볼 수 있다. 또한 수평배향기를 이용하여 배향된 sheet의 복

소유전율을 그림 6에 나타내었다. 유전율의 실수항(ϵ_r')은 ferrite의 함량비가 증가하면서 복소유전율의 실수항도 같이 증가하는 경향을 알 수 있다. 유전율의 허수항(ϵ_r'')은 ferrite 함량비와 무관하게 모든 영역에서 나타나고 있다.

그림 5와 그림 6의 결과로부터 수평배향기를 사용한 silicone rubber 복합 ferrite 전파흡수체에서 투자율의 허수항은 ferrite의 함량비에 따라서 다르게 나타났지만 유전율의 허수항은 ferrite의 함량비에 따라서 큰 변화를 나타내지 않았다. 전체적으로는 유전율의 허수항이 더 작게 나타나 유전손실이 자성손실보다 더 작음을 알 수 있다. 자성손실($\tan\delta_m$)이 최대가 되는 값은 평균적으로 X-band 이후에 나타나며 그 값은 약 4.0으로 계산되었다. 또한 수직배향기를 이용하여 자화 되어진 sheet의 복소투자율을 그림 7에 나타내었다.

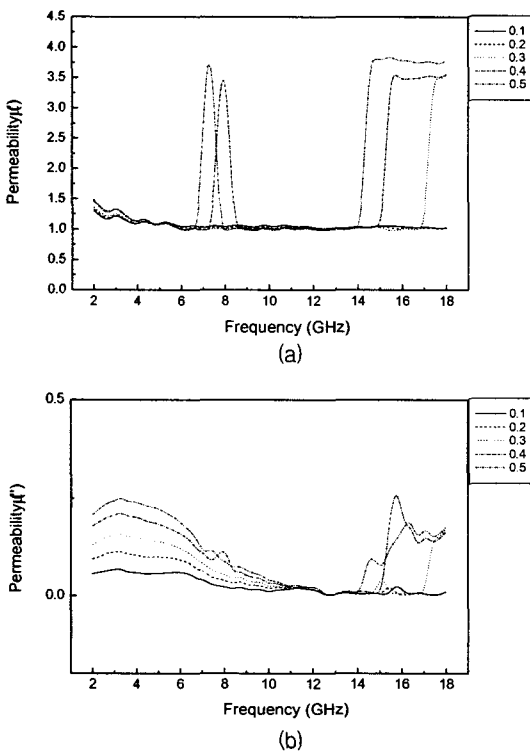


그림 7 Ferrite의 함량비에 따른 ferroplana 복합체 복소투자율의 주파수 의존성 ; 수직배향기를 이용하여 배향. [(a)실수부, (b)허수부]

Fig. 7 Frequency dependence of the complex permeability of ferroplana composites with various ferrite loading ratio ; vertical type orientation bar. [(a)real, (b)imaginary]

sheet 내의 ferrite 함량비가 증가함에 따라 대부분의 영역에서 투자율의 실수항(μ_r')이 점차 감소함을 그림 7(a)에서 알 수 있다. 이는 수평배향기를 이용하여 배향되어진 sheet와 거의 비슷한 경향을 가지고 있다. 또한 투자율의 허수항(μ_r'')은 조금 증가하였다. 약 4.5GHz 이후 영역에서는 감소함을 볼 수 있다. 그림 8은 수직배향기를 이용하여 만들어진 sheet의 복소유전율을 측정된 결과이다.

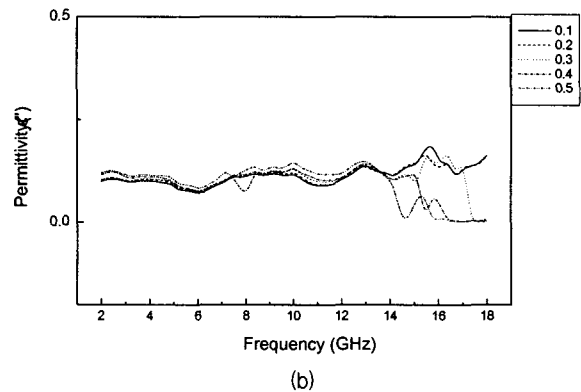
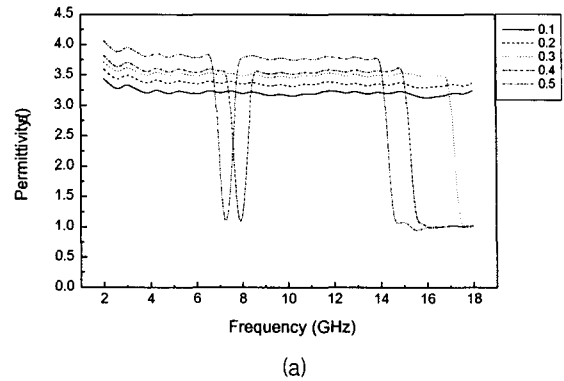


그림 8 Ferrite의 함량비에 따른 ferroplana 복합체 복소유전율의 주파수 의존성 ; 수직배향기를 이용하여 배향. [(a)실수부, (b)허수부]

Fig. 8 Frequency dependence of the complex permittivity of ferroplana composites with various ferrite loading ratio ; vertical type orientation bar. [(a)real, (b)imaginary]

앞에서 본 수평배향기를 이용한 복합 ferrite 전파흡수체의 값과 거의 비슷한 결과값을 보였다. 그림 7과 그림 8의 결과로부터 수직배향기를 사용한 silicone rubber 복합 ferrite 전파흡수체는 그림 5와 6의 결과와 마찬가지로 유전손실보다 자성손실이 더 크게 나타남을 알 수 있다.

그림 9와 그림 10에 계산되어진 반사감쇠량을 나타내었다. 각 주파수에서 일정한 두께를 가진 sheet의 재료정수를 규격화된 임피던스식에 대입하여 Z를 구하고 임피던스 Z로부터 계산하여 구한 것이다. 그림 9는 수직배향기를 이용하여 일정한 두께를 가지는 sheet에 대하여 반사감쇠량을 계산하여 구한 것이다. 주파수가 낮은 2~4GHz 대역에서 최고 -15(dB) 정도의 반사감쇠량값을 계산해 낼 수 있었다. 또한 ferrite의 함량비가 높아질수록 조금 더 높은 주파수에서 좀 더 많은 반사감쇠량을 얻을 수가 있었다. 그림 10은 수평배향기를 이용하여 일정한 두께를 가지는 전파흡수체 시편에 대하여 반사감쇠량을 계산하여 구한 것이다. 수직배향기를 이용하여 제작되어진 시편보다 조금 더 높은 주파수 대역인 3~6GHz에서 최고 -15(dB) 정도의 반사감쇠량값을 계산해 낼 수 있었다. 또한 ferrite의 함량비가 높아질수록 조금 더

높은 주파수에서 좀 더 많은 반사감쇠량을 얻을 수 있었다.

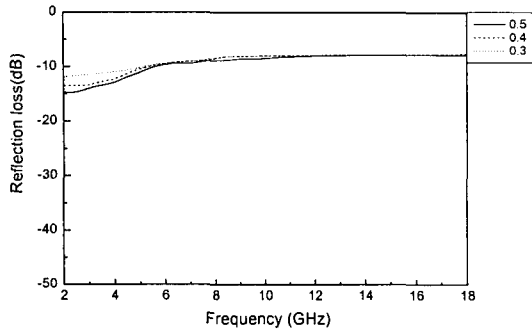


그림 9 Ferrite의 함량비에 따른 ferroplana 복합체의 반사감쇠량(dB)의 계산; 수직배향기를 이용하여 배향
 Fig. 9 The calculated reflection loss(dB) of ferroplana composites with various ferrite loading ratio; vertical type orientation bar

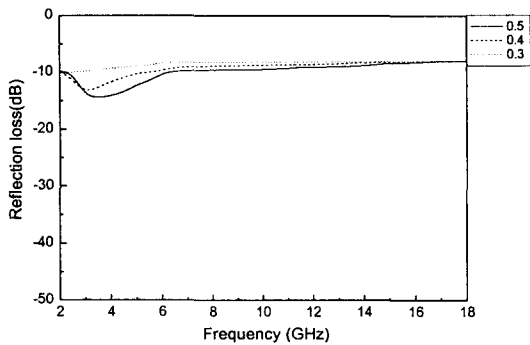


그림 10 Ferrite의 함량비에 따른 ferroplana 복합체의 반사감쇠량(dB)의 계산; 수평배향기를 이용하여 배향
 Fig. 10 The calculated reflection loss(dB) of ferroplana composites with various ferrite loading ratio ; horizontal type orientation bar

이 두 결과에서 수직배향기를 이용하여 제작되어진 전파흡수 sheet 보다 수평배향기를 이용하여 제작되어진 sheet 쪽이 조금 더 높은 주파수 영역에서 흡수 현상을 나타낼 수 있었다.

3. 결 론

본 연구에서는 GHz 대역 전파흡수체로 사용되는 Zn₂Y 분말을 용융염법으로 합성하고 얻어진 분말과 silicone rubber 를 이용하여 두께 3.0mm의 전파흡수 sheet를 제작하였다. 또한 제작되어진 sheet의 주파수 변화에 따른 재료정수(복소 투자율, 복소유전율)를 이용하여 반사감쇠량을 계산하였다.

1. Sheet 제작에 사용된 Zn₂Y 분말 합성 조건은 출발물질 과 NaCl 염의 몰비가 1:26이며, 열처리 온도는 승·감 온 속도 4℃/min와 900~1200℃까지 2시간 유지하여 합성되었다. 이 생성물의 보자력값과 포화자화값은 열

처리 온도가 상승함에 따라서 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

- 수평배향기를 이용하여 제작된 전파흡수체 sheet의 복소투자율은 실수항(μ_r')이 점차 감소하는 반면 허수항(μ_r'')은 조금 증가하다 약 4.5GHz 이후 영역에서는 감소하였다. 수직배향기를 이용하여 배향 되어진 전파흡수체 sheet의 복소투자율은 수평배향기를 이용하여 얻어진 값과 유사하였다.
- 수평배향기를 이용하여 만들어진 전파흡수체 sheet의 복소투자율 측정결과 ferrite의 양이 증가할수록 낮은 주파수 대역에서 전파흡수 현상이 일어남을 알 수 있었다.
- 두 종류의 서로 다른 배향기(수평, 수직)를 이용하여 제작된 전파흡수체에서 복소유전율의 측정결과 유전손실이 자성손실보다 낮게 나타났으므로 전파흡수 현상은 자성손실에 의한 요인이 크게 작용함을 알 수 있었다.
- 반사감쇠량(reflection loss)은 대부분 4GHz 이전의 영역에서 최고 -15dB 정도의 값으로 계산되어졌다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 교내 학술연구조성비의 지원에 의하여 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] J. L. Snoeck, "Dispersion and Absorption in Magnetic Ferrites at Frequencies Above One Megacycle," J. Appl. Phys., Vol. 14, pp. 207-217, 1948.
- [2] W. Emerson, "Electromagnetic Wave Absorbers and Anechoic Chamber Through The Years," IEEE Trans. Ant. Propa., AP, Vol. 4, pp. 484-490, 1973.
- [3] J. Smit and H. P. Wijn, "Ferrites," Philips Tech. Library, Eindhoven-the Netherlands, pp. 177-179, 1959.
- [4] D. Epstein, J. A. Kohn and D. W. Eckart, "Permanent Magnets and Superconductors, New-Substituted Hexagonal Ferrite," J. Appl. Phys., Vol. 36, pp. 1171-1172, 1965.
- [5] R. O. Savage and A. Tauer, "Growth and Properties of Single Crystals of Hexagonal Ferrite," J. Amer. Cer. Soc., Vol. 47, pp. 13-18, 1964.
- [6] T. R. Aucoin, R. O. Savage, and A. Tauber, "Growth of Hexagonal Crystals by A Modified Pulling Techniques," J. Appl. Phys., Vol. 37, pp. 2908-2909, 1966.
- [7] 條山誠二, "Zn₂Y 單結晶の育成と磁氣特性," 日本 武蔵野電氣通信 研究所 研究 實用化 報告, Vol. 21, pp. 2071-2072, 1972.
- [8] W. Tolkdorf, "Herstellung Hexagonaler Ferrit-Einkristalle mit Y-Strukturaus Schemlzfluessiger Loesugn," J. Crystal Growth., Vol. 18, pp. 57 60, 1973.
- [9] G. H. Jonker, H. P. Wijn and P. B. Braun. "Ferrox-

plana Hexagonal Ferromagnetic Iron-Oxide Compounds for Very High Frequencies," Philips Tech. Rev., Vol. 18, pp. 145-180, 1956.

- [10] A. L. Stuijts and H. P. Wijn, "Crystal Oriented Ferroplana," Philips Tech. Rev., Vol. 19, pp. 209-244, 1958.
- [11] R. H. Arendt, J. H. Rosolowski and J. W. Szymaszek "Lead Zirconate Titanate Ceramics from Molten Salt Solvent Synthesized "Powders," Mat. Res., Bull., Vol. 14, pp. 703-709, 1979.

저 자 소 개



박효열 (朴孝烈)

1962년 3월 8일생. 1986년 부산대 무기재료공학과 졸업. 2004년 동 대학원 무기재료공학과 졸업(공학) 1988년~현재 한국전기연구원 선임연구원

Tel : 055-280-1611, Fax : 055-280-1590

E-mail : hypark@keri.re.kr



김태옥 (金泰玉)

1939년 7월 13일생. 1966년 서울대 물리학과 졸업. 1981년 경북대 전자공학과 졸업(공학). 현재 부산대 재료공학부 교수
Tel : 051-510-2797, Fax : 051-512-0528

E-mail : kimto@pusan.ac.kr



김근수 (金槿洙)

1974년 4월 27일생. 2000년 가야대 재료공학과 졸업. 2003 부산대 대학원 무기재료공학과 졸업(석사).

Tel : 019-542-2356

E-mail : jasmin7820@hanmail.net