≪연구논문≫ Journal of The Korean Magnetics Society, Volume 15, Number 5, October 2005

공침법으로 제조한 Ni-Cu-Zn Ferrite의 Ni 첨가량과 온도에 따른 주파수 및 물리적 특성 연구

김문석 · 고재귀*
숭실대학교 자연대학 물리학과, 서울시 동작구 상도 5동 1-1

(2005년 8월 23일 받음, 2005년 9월 26일 최종수정본 받음)

공침법으로 제조한 Ni-Cu-Zn ferrite를 사용하여 전파흡수체로 사용할 저온소결용 ferrite를 연구하였다. Ni 첨가량에 따른 조성비 및 가소온도와 소결온도 변화를 시켜 전파흡수특성 및 물리적 특성을 고찰하였다. XRD pattern을 통하여 spinel 구조를 가짐을 확인하였고, 공침법으로 제조된 Ni-Cu-Zn ferrite 미분말이 나노입자 크기를 보였다. 소결온도가 1100°C이고 Ni 함량이 많을수록 투자율이 낮고 손실계수도 높게 측정되어 흡수 능력도 좋아짐을 알 수 있고, MHz 영역에서 사용할 수 있다고 사료된다. 그리고 소결온도 1100°C이고 $(Ni_{0.7}Cu_{0.2}Zn_{0.1}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ 조성일 때가 가장 손실이 크므로 전파흡수체로 사용할 조성임을 확인할 수 있었다.

주제어 : 전자파장해, 전파흡수체, 페라이트, 공침법

I. 서 론

현대의 전자 통신 산업의 급속한 발달로 전자파와 디지털 기기의 사용 증대 및 다양화를 가져오면서, 각종 전자기기 등에서 발생하는 유해한 전자파가 기기 상호간의 동작을 방해하거나 인체에 해를 미치는 등 여러 가지 전자파장해(EMI: Electromagnetic Interference)현상을 일으키고 있다. 이에 따라 전파흡수체의 연구가 진행이 되고 있다[1-3].

전자파 흡수 재료는 carbon을 사용한 도전성 손실재료, 강유전체의 유전손실을 이용한 유전성 손실재료, 자성 손실재료인 ferrite를 사용한 공진형 등으로 나눌 수 있다. 도전성 손실재료는 두께가 두꺼워 제한된 부분에 사용되어지고 유전손실은 고주파 영역에서 일반적으로 크지 않기 때문에 실용적이지 못하다. 이들 중 자성재료에 의한 손실이 가장 큰 것으로 알려져 있다. 고주파 영역에서 ferrite의 자기손실은 이력손실, 와전류 손실, 잔류 손실 3가지로 구별된다. 그 중 이력손실은 강자성체에서 반드시 존재하는 손실이며, 와전류 손실은 주파수에 비례하여 증가하는 손실이다. 그러나 ferrite의 경우는 전기비저항이 크기 때문에 와전류 손실이 크지 않으므로, 고주파 영역에서는 잔류 손실이 가장 중요하다. 또한 ferrite의 잔류 손실은 자벽이동에 의한 공명, 자구회전에 의한 공명, 형상 공명손실 등으로 이루어져 있고 모두 주파수의 함수이다[4-6]. Ferrite 전파흡수체는 구성형태에 따라 소결형과 복합형으로 나눌 수 있으며, 소결형은 VHF(90~220 MHz), UHF(470~770 MHz) 대역의 비교적 낮은 주파수 영역에서 우수한 전파흡수특성을 가지는 반면 복합형은 소결형에 비하여 사용주파수가 GHz 영역의 고주파대역에서 응용되고 있어 다양하게 연구되고 있다[7-10].

GHz 이상의 고주파 대역용 흡수체를 얻을 수 있는 방법 중에 하나는 ferrite 분체를 고무나 플라스틱에 혼입시킨 복합형 ferrite의 사용이다. 복합형 ferrite가 소결형 ferrite보다 더 높은 주파수에서 공명현상이 일어나는 이유는 silicone rubber 등과 같이 지지재로 첨가되는 물질들이 자구를 세분화시키며, 기공과 같은 역할을 하기 때문이다. 또, 동일한 ferrite라도 결정입자가 작을수록, 기공이 많을수록 그리고 자구가 세분화할수록 공명현상이 높은 주파수에서 일어나기 때문이다[9, 10].

본 연구의 목적은 공침법을 이용하여 Ni-Cu-Zn ferrite 미분말을 제조하였으며 조성 및 온도를 변화시키면서 주파수에 따른 투자율과 손실계수를 알아본 후, MHz 영역인 주파수 대역용 전파흡수체에 사용하기 좋은 Ni-Cu-Zn ferrite 조성을 찾고자 한다.

II. 실험 방법

Ni-Cu-Zn ferrite 분말의 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다. Ferrite 분말 합성에 사용된 출발원료는 일급 시약인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$(99.9 %), $NiSO_4 \cdot 6H_2O$(99.9 %), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(99.9 %), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$(99.9 %)을 사용하였다. 시편의 조성은 wt%비로 Table 1에 나타내었다. Ferrite를 제조하기 위해 공침법을 사용하였다. 시약들을 증류수에 녹여 NaOH를 적하시키면서 80°C에서 8시간 동안 교반을 행하며 Ph 10을 유지하고 공침시켜서 합성하였다. 전기오븐을 이용하여 100°C에서 24시간

*Tel: (02) 820-0421, E-mail: jgkoh@ssu.ac.kr

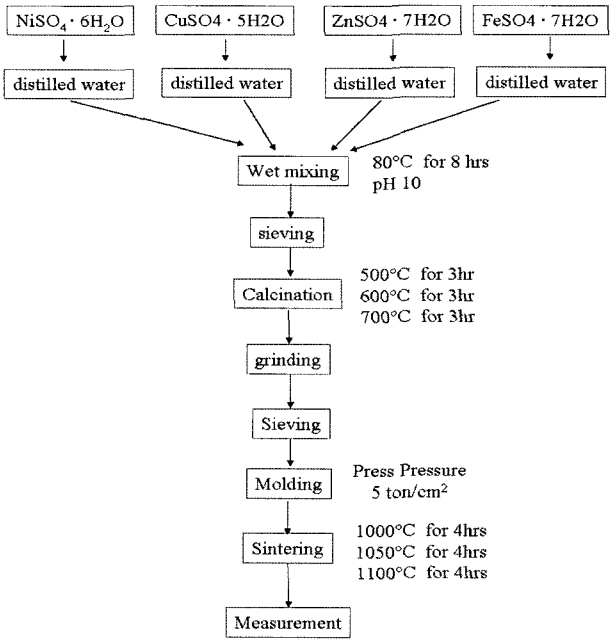


Fig. 1. Experimental procedure.

Table 1. Chemical composition ratio of ferrite powders (mol%).

	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$
A	35.7	10.2	5.1	49
B	25.5	10.2	15.3	49
C	10.2	10.2	30.6	49

Table 2. Classification of specimens (calcination temperature).

	500°C	600°C	700°C
A	A1	A2	A3
B	B1	B2	B3
C	B1	C2	C3

동안 충분히 건조하였다. 건조된 분말을 증류수로 충분히 세척한 후 200 mesh로 분쇄하고 500°C, 600°C, 700°C에서 각각 3시간씩 가소하였다. 가소된 분말을 325 mesh로 분쇄하고 5 ton/cm^{2}의 압력을 가하여 성형을 하였다. 성형된 시편을 1000°C, 1050°C, 1100°C에서 각각 소결시켰다. 가소 온도에 따라 변화시킨 시편들의 경우를 Table 2에 나타내었고, 소결 온도에 따라 변화시킨 경우를 Table 3에 나타내었다.

가소한 미분말로 X-선 회절분석기로 ferrite 분말의 결정상

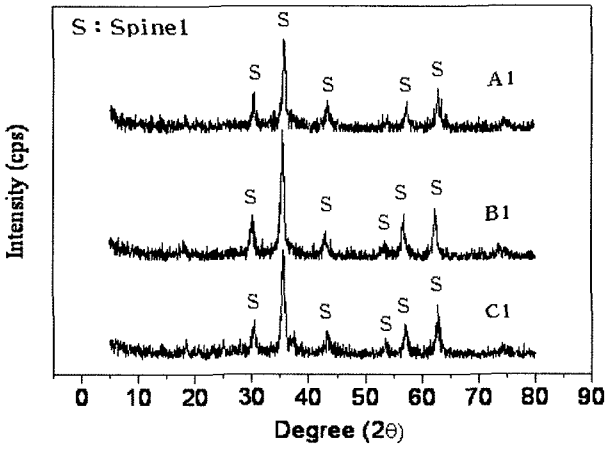


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of A1, B1 and C1 powders at 500°C.

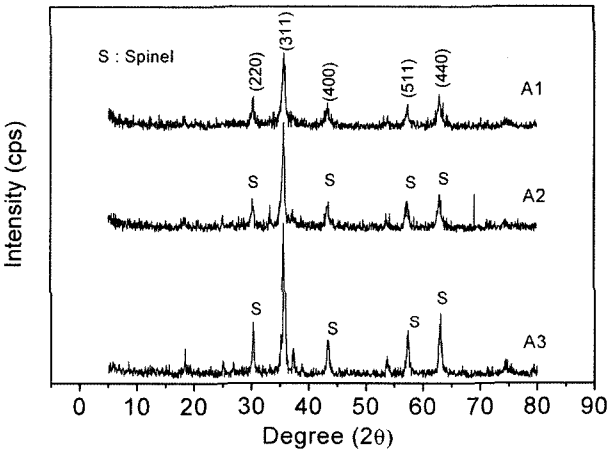


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Ni-Cu-Zn ferrite particles precipitated at: A1) 500°C A2) 600°C A3) 700°C.

을 확인하였고, 소결시킨 시료를 가지고 소결밀도를 아르키메디안 방법으로 구했으며, LCR meter로 상대손실계수와 초투자율 측정하였다. 또한 SEM 분석을 통하여 미세구조를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

제조된 ferrite 분말의 특성을 평가하기 위해 XRD, SEM 분석을 행하였다. Fig. 2는 500°C에서 3시간 동안 열처리한 A1, B1, C1의 XRD 분석결과이다. 500°C~700°C에서 3시간

Table 3. Classification of specimens (sintering temperature).

소결온도/성분	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
1000°C	1000A1	1000A2	1000A3	1000B1	1000B2	1000B3	1000C1	1000C2	1000C3
1050°C	1050A1	1050A2	1050A3	1050B1	1050B2	1050B3	1050C1	1050C2	1050C3
1100°C	1100A1	1100A2	1100A3	1100B1	1100B2	1100B3	1100C1	1100C2	1100C3

동안 가소 후 ferrite 분말을 XRD로 분석한 회절패턴의 일부를 Fig. 3에 표시하였다. 모든 가소온도에서 hematite(α-Fe_2O_3)와 첨가 원료분말의 주 피크(peak)들은 대부분 나타나지 않고, spinel상의 피크들만이 나타났다. 혼합분말에서 가장 강하게 나타났던 2θ가 35도인 (311) 면의 회절강도는 B1일 때 높게 나타났고, 스피넬상 (311)면의 X-선 회절 강도는 가소 온도가 증가함에 따라 비례함을 알 수 있다. 일반적으로 Ni-Zn ferrite의 경우에는 900°C 이상에서 spinel화가 나타나는데, Cu가 치환됨으로서 저온에서도 spinel화가 일어난다고 보고되어 있다[11-13]. 또한 대략적인 평균 입자 크기를 Scherrer's formula식[14]을 사용하여 계산하였고, 제조된 미분말의 크기가 평균 10.65 nm를 가짐을 알 수 있었다. 다른 공정보다 공침법을 이용하여 제조된 미분말이 나노입자 크기로 측정되었다.

Fig. 4는 소결온도 변화에 따른 Ni-Cu-Zn ferrite 소결체의 파단면을 주사 전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 결과이다. SEM 사진의 결과와 같이 미분말들은 구형으로 크기가 작고, 비교적 균일하며 평균입경은 2~4 μm의 형태이다. 제조된 미분말은 소결온도가 증가할수록 서로 응집되어 있으며 전체적으로 기공율이 낮아지면서 폐기공이 발달한 것을 관찰할 수 있다.

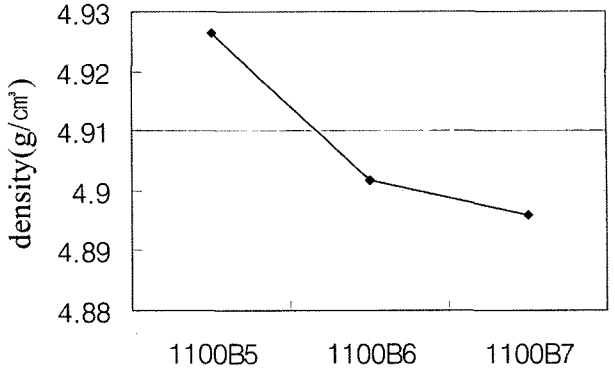
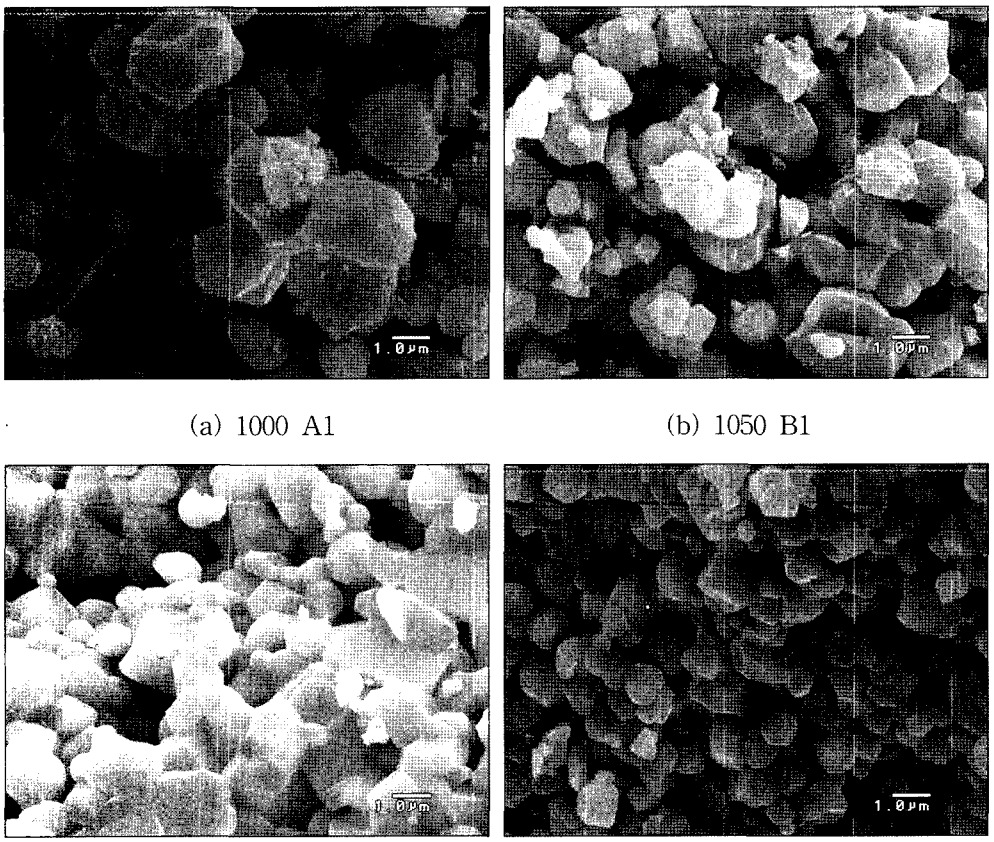


Fig. 5. Sintering density as calcination variation.

아르키메디안법을 이용하여 건조한 시료의 공기 중 무게와 수중 무게를 정확하게 측정하여 시료의 겉보기밀도(bulk density)를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 두 그림에서 소결밀도는 4.9 g/cm^3~5.2 g/cm^3 분포를 보였으며, 소결온도가 증가할수록 소결밀도가 낮아지는 것을 뚜렷이 Fig. 5에서 볼 수



(a) 1000 A1 (b) 1050 B1

(c) 1050 A3 (d) 1100 A3

Fig. 4. SEM photographs of Ni-Cu-Zn ferrite powders with different sintering temperature.

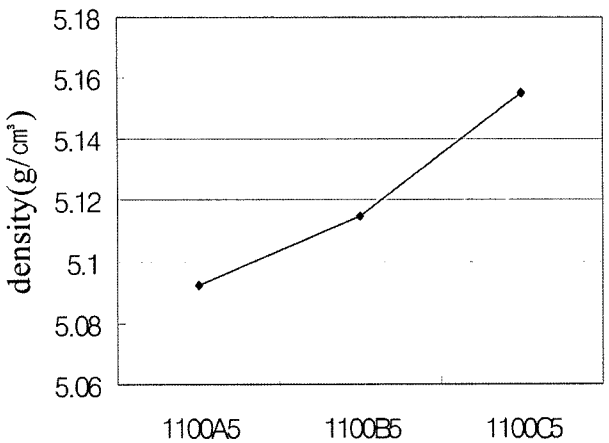


Fig. 6. Sintering density as Ni additive variation.

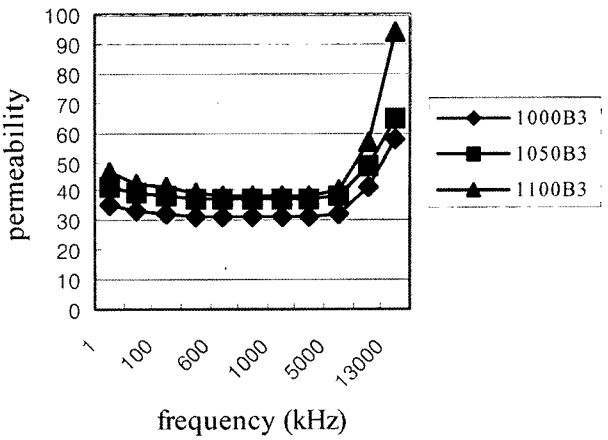


Fig. 7. Permeability variation as sintering temperature.

있고, Fig. 6은 Ni 첨가량이 적을수록 소결밀도가 증가하는 것을 나타내었다.

제조된 미분말의 주파수특성과 손실계수를 측정하기 위하여 시편들을 toroid 형태로 준비하였고, 시편에 직경 0.5 mm의 코일을 균일하게 25회씩 감아 투자율 및 Q 값을 측정하였다. 초투자율과 손실을 분석하기 위해 LF-Impedance Analyzer(Hewlett. Packard, 4182A)를 사용하여 1 kHz~13 MHz에서 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다[6, 15].

$$\mu_s' = \frac{l_t \cdot L}{\mu_0 \cdot A \cdot \omega \cdot N^2}$$

$$\mu_s'' = \frac{l_t \cdot (R_{eff} - R_\omega)}{\mu_0 \cdot A \cdot \omega \cdot N^2}$$

μ_s' : Serial mode에서 측정한 복소 투자율의 실수 성분
μ_s'' : Serial mode에서 측정한 복소 투자율의 허수 성분
l_t : 시료의 평균자로[m]
L : 시료의 자기 inductance[H]
μ_0 : 진공투자율[H/m]
A : 시료의 단면적
N : 권선수
R_{eff} : 시료를 포함한 coil의 손실 저항[Ω]
R_ω : coil만의 저항[Ω]
ω : 각 주파수[rad/s]

Fig. 7은 위의 식을 이용한 소결온도에 따른 투자율 변화를 본 결과인데, 투자율 크기는 거의 일정하지만 소결온도가 1100°C일 때 조금 더 높은 투자율을 보였다. Fig. 8은 Ni 함량에 따른 투자율 변화이다. 투자율과 주파수는 반비례 관계를 갖기 때문에 고주파영역에서 사용하려면 투자율이 낮은 것을 사용해야 한다. 실험 결과 Ni 첨가량이 증가 할수록 투

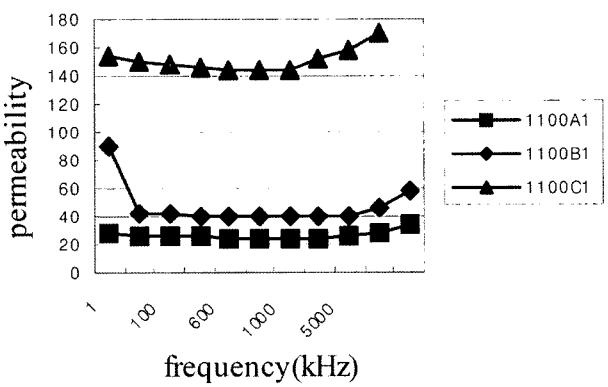


Fig. 8. Permeability variation of Ni composition ratio.

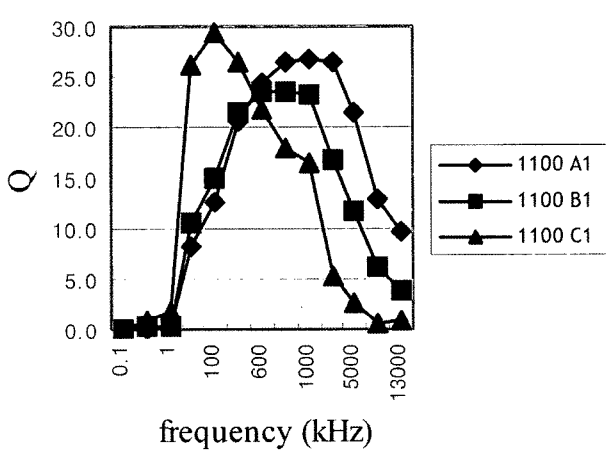


Fig. 9. Loss variation as Ni additive ratio.

자율이 반비례로 낮아짐을 볼 수 있었고, Ni 함량이 가장 많은 A1일 때가 수 MHz 주파수 영역에서 사용할 수 있음을 확인하였다.

Ni 첨가량에 따른 손실 계수 변화를 주파수마다 측정한 데이터를 Fig. 9에 나타내었다. 손실 계수는 Ni 첨가량이 적으

면 낮은 주파수에서 손실이 많고, Ni 첨가량이 증가하면 높은 주파수에서 손실이 많음을 알 수 있다. 손실이 많으면 그만큼 흡수 능력도 좋으므로 제작한 분말이 소결형 전파흡수체로 MHz 대역에서 사용 할 수 있음을 확인하였다.

IV. 결 론

Ni-Cu-Zn계 ferrite를 사용하여 대기 중에서 소결이 가능한 저온소결용 ferrite 전파흡수체를 제조하였다. 제조된 미분말을 XRD pattern을 통하여 측정한 결과 단일 spinel 구조가 나왔고, 공침법으로 제조된 Ni-Cu-Zn ferrite 미분말이 나노입자 크기를 보여 다른 공정보다 좋음을 알 수 있었다. 소결온도가 높아지고 Ni 함량이 많을수록 투자율이 낮고 손실계수도 높게 측정되어 흡수 능력도 우수함을 알 수 있었고, 수십 MHz 영역에서 사용할 수 있다고 사료된다. 여러 가지 측정으로 미루어 보아 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 49 mol%, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 35.7 mol%, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 10.2 mol%, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.1 mol% 조성으로 1100 · 에서 저온 소결한 시편이 가장 전파흡수특성이 뛰어남을 알았다.

감사의 글

「본 연구는 숭실대학교 교내 연구비 지원으로 이루어졌음」
이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] K. Ishino, *et al.*, IEEE Trans. Instrum. Meas., **IM-19**, 377(1970).
[2] S.S. Kim, D.H. Han, and S.B. Jo, IEEE Trans. Mag., **35**(6), 4554(1994).
[3] Y.J. Lee, Y.C. Yoon, and S.S. Kim, Kor. J. of Mater. Research, **12**(2), 160(2002).
[4] G.T. Rado, R.W. Wright, and W.H. Emerson, Phys. Rev., **80**(2), 273(1950).
[5] S.S. Kim, J. of Kor. Mag. Soc., **4**(3), 285(1994).
[6] J.G. Koh and J.M. Song, Basic and Application of Magnetic physics, Soongsil Univ. press, Seoul, pp. 161-198(2005).
[7] Y. Naito and K. Suetake, IEEE Trans. Micro. Theory and Tech., **MTT19**(1), 65(1971).
[8] Y. Naito, J. Phys. IV, **7**, C1-405(1997).
[9] S. Sugimoto, K. Okayama, S. Kondo, H. Ota, M. Kimura, Y. Yoshida, H. Nakamura, D. Book, T. Kagotani, and M. Homma, Mater. Trans., JIM, **39**(10), 1080(1998).
[10] S.B. Cho and J.H. Oh, J. of Kor. Mag. Soc., **6**(2), 115(1993).
[11] S.K. Ko, B.H. Kim, and K.Y. Kim, J. of Kor. Ceramic Soc., **34**(10), 1074(1997).
[12] J.S. Kim and J.G. Koh, J. of Kor. Mag. Soc., **13**(1), 15(2003).
[13] E.K. Hur and J.S. Kim, J. of Kor. Cer. Soc., **40**(1), 31(2003).
[14] B.D. Cullity and S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction, Prentice Hall, New Jersey, pp. 167-183(2001).
[15] Cullity, "Introduction to magnetic materials", Addison Wesley Publishing, London, pp. 185, pp. 385(1972).

A Study on Frequency and the Physical Properties of Ni-Cu-Zn Ferrites with the Variation of Ni Addition and Temperature Prepared by Co-Precipitation Method

Moon Suk Kim and Jae Gui Koh*
Department of Physics Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received 23 August 2005, in final form 26 September 2005)

Ni-Cu-Zn ferrites were prepared by the co-precipitation and ferrite microwave absorbers on low temperature sintering were investigated in this work. The properties of its microwave absorbing and physical were analyzed into variations of Ni addition, calcination temperature, sintering temperature. From the analysis of X-ray diffraction patterns, we can see that all the particles have only a single phase spinel structure. In addition, the powders particle size distribution obtained the nano size. By increasing the Ni additive, the permeability of the powders was decreased and the loss factor increased at sintering temperature 1100°C. Also, we considered that it can used high frequency rage. We found that the $(Ni_{0.7}Cu_{0.2}Zn_{0.1}O)_{1.02}(Fe_2O_3)_{0.98}$ appeared microwave absorbing properties better than other composition.

Key words : electromagnetic interference (EMI), microwave absorber, ferrite, Co-precipitation