

## Fe계 나노결정립 분말의 표면 산화에 따른 전자파 흡수특성

구속경 · 우수정 · 문병기<sup>a</sup> · 송용설<sup>b</sup> · 박원욱 · 손근용\*

인제대학교 나노공학부, <sup>a</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소, <sup>b</sup>쥘아모센스

### Effect of the Surface Oxidation on the Electromagnetic Wave Absorption Behavior of a Fe-based Nanocrystalline Alloy

S. K. Koo, S. J. Woo, B. G. Moon<sup>a</sup>, Y. S. Song<sup>b</sup>, W. W. Park and K. Y. Sohn\*

School of Nano Engineering, Inje University, 607 Obang-dong, Gimhae,

Gyeongnam 621-749, Republic of Korea

<sup>a</sup>Advanced Materials Research Division, Korea Institute of Materials Science,

531 Changwondaero, Changwon, 641-831, Republic of Korea

<sup>b</sup>Research Institute, Amosense Co., 185-1 Sucham-ri, Tongjin-eup, Kimpo,

Gyeonggi-do 415-860, Republic of Korea

(Received September 20, 2007; Accepted October 11, 2007)

**Abstract** The oxidation of Fe<sub>73</sub>Si<sub>16</sub>B<sub>7</sub>Nb<sub>3</sub>Cu<sub>1</sub> nanocrystalline powder has been conducted to investigate its influence on the electromagnetic wave absorption characteristics of the soft magnetic material. Oxidation occurred primarily on the surface of nanocrystals. Oxidation reduced the real part of complex permeability due to the reduction of the relative volume of the powder, which otherwise contributes to the permeability. Oxidation reduced the absorption efficiency of the sheet at frequencies over 1GHz, indicating that the relative contribution of skin depth increments to the absorption was not significant. The pulverization and milling process lowered the optimum crystallization temperature of the material by 40~50°C because of the internal energy accumulated during the fragmentation and powder thinning processes.

**Keywords** : Electromagnetic wave absorption, Oxidation, Nano-crystalline powder

### 1. 서 론

정보통신산업의 발달에 따라 고주파에서 사용되는 전자기기의 사용이 광범위하게 증가되고 있는데, 휴대폰, 컴퓨터 및 디지털 카메라 등으로 대표되는 이러한 전자 기기들은 일반적으로 심각한 전자파 장해 현상을 유발할 수 있는 불요 전자파를 방출한다. 전자파는 전자기기의 오작동 및 송수신장애, 인체피해 등을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 이러한 전자파 간섭을 억제하기 위한 대책으로 박형, 경량의 고기능 전자파 흡수체의 개발이 필요하다. 전자파 흡수체는 재료의 도전, 유전 및 자성 손실을 이용하여 입사된

전자파에너지를 흡수하여 열로 변환함으로써 전자파의 세기를 효과적으로 감쇄시킨다<sup>1-3)</sup>. Finemet계 나노결정립 연자성재료는 미소결정립으로 인하여 고주파 손실이 적고, 페라이트에 비해 포화자속밀도가 커서 얇은 두께로 우수한 특성을 나타낼 뿐 아니라, 투자율이 높다는 장점이 있다<sup>4-5)</sup>. 따라서, 인덕션 코어를 비롯한 전기·전자기기용 EMC(electromagnetic compatibility)부품으로 사용되어 왔으며, 최근에는 이 합금의 분말 성형을 통해 다양한 형태의 부품에 적용을 시도하고 있다.

전자파 흡수체의 효율은 투자율뿐만 아니라 유전 특성에도 영향을 받는다. 따라서, 분말의 표면을 산

\*Corresponding Author : [Tel : +82-55-320-3714; E-mail : ksohn@inje.ac.kr]

화시키면, 투자율의 손실이 생기더라도 유전특성의 향상을 예측할 수 있어 전체적인 전자파흡수체의 효율의 변화를 기대할 수 있다. 한편, 비정질리본을 열처리하여 결정화시킬 때, 리본과 달리 분말시료의 경우에는 최적 투자율을 나타내는 조건이 다를 수 있으며, 이는 분말을 이용하여 제조한 흡수체의 효율에 영향을 준다. 따라서 본 연구에서는 Fe계 비정질 분말을 시트 형태로 제조하여, 결정화 열처리 조건과 표면산화가 시트의 유전율 및 투자율 등 전자파 흡수 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

나노결정립 연자성 합금의 산화특성을 평가하기 위해 Vacuum Schmelzer사에서 제조한  $Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$  (at%) 비정질 리본(두께 20-22  $\mu\text{m}$ )을 사용하였으며, 비정질 리본을 550°C에서 1시간 결정화 열처리를 실시한 뒤, 400°C의 산소가스 분위기에서 1~24시간 열처리를 실시하였다. 전자파흡수체용 시트를 위한 분말제조를 위해서는, 우선 위의 비정질 리본을 425°C에서 1시간 동안 예비 열처리한 후 pulverizing과 attrition milling을 통해 편상화된 분말을 제조하였다. 제조된 분말의 분급을 통해 270 mesh 이하의 입자 크기를 가진 분말을 선택한 뒤, 결정화 열처리 및 산화처리를 실시하였다. 분말의 결정화 열처리는 두 가지 방법으로 실시하였다. 우선 전자파흡수율에 미치는 산화의 영향을 평가하기 위한 실험에서는 분말을 550°C에서 1시간 결정화 열처리를 실시한 후, 리본의

경우와 유사한 산화 조건인 400°C에서 1, 7, 24시간 동안 산소가스분위기에서 산화실험을 하였다. 분말화에 따른 결정화열처리 조건의 변화를 위한 실험에서는, 분말을 510~590°C의 고순도 질소 분위기에서 1시간 동안 결정화 열처리를 실시하였고, 이 후 분말의 산화는 400°C의 산소가스분위기에서 1시간만 유지시켰다. 이와 같이 준비된 분말시료는 모두 폴리우레탄계 열의 바인더 및 경화제와 혼합하여, tape casting을 통해 평균 0.5 mm 두께의 시트를 제조한 다음, 오븐을 이용하여 100°C에서 1시간 동안 건조 열처리 하였다.

시료의 전자파흡수특성을 평가하기 위해 편치를 이용하여 외경 7 mm, 내경 3 mm의 토로이드 형태의 시편을 만든 다음, Network Analyzer(Agilent사 제품 N5230A)를 이용하여 2-port coaxial 방법으로 S-parameter, 투자율, 유전율을 10MHz~5GHz의 범위에서 측정하였고, 이로부터 전자파 흡수능을 비교, 분석하였다. 리본의 표면 산화도를 분석하기 위해 고분해능 주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 표면을 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 산화에 따른 전자파 흡수특성

나노결정립 리본의 산화 시간에 따른 표면 산화물의 형상과 양의 변화를 그림 1, 2에 나타내었다. 결정화 열처리한 리본을 400°C에서 1시간 산화 처리한 시료의 표면에 흰 입자상 영역이 관찰되었으며(그림

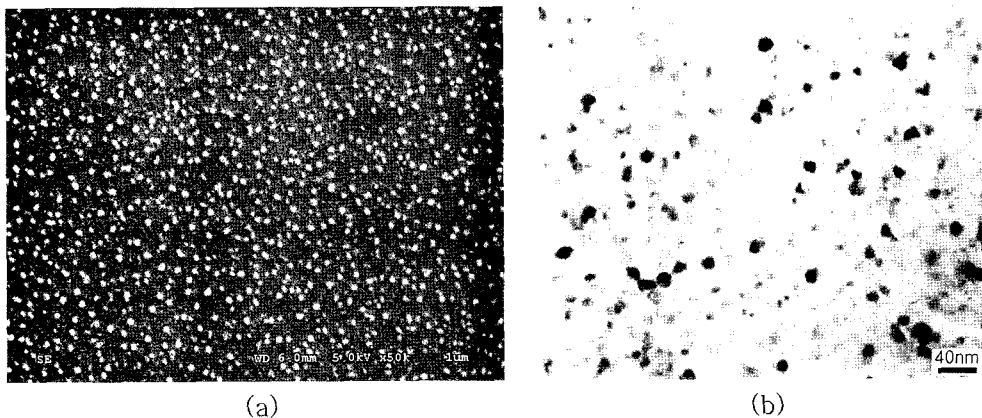


Fig. 1. (a) SEM microstructure of the nanocrystalline alloy oxidized at 400°C for 24 hours after crystallization treatment at 550°C for 1 hour. (b) TEM micrograph of the nanocrystalline ribbon after crystallization treatment at 550°C for 1 hour.

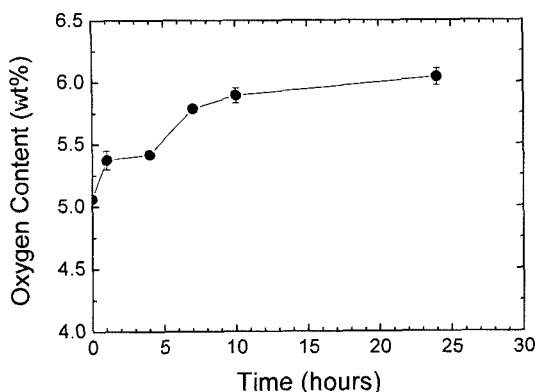


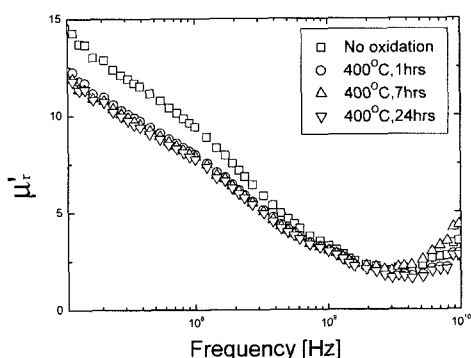
Fig. 2. Oxidation behavior of the nanocrystalline alloy at 400°C.

1a), EDS분석결과, 희게 입자상으로 나타나는 영역이 산화물로 확인되었다. 전체 산화물의 양은 산화시간이 증가함에 따라 증가하였으며(그림 2), 생성된 산화물 양의 증가속도는 산화시간이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 본 연구에서 사용된 나노결정립 합금의 미세조직은 결정화 열처리 조건에 따라 다소 다르나, 600°C 이하에서 열처리할 경우, 비정질 기지에  $\alpha$ -Fe의 결정립이 생성되어 분포되는 것으로 알려져 있으며, 이 때 생성되는  $\alpha$ -Fe결정립의 크기는 통상 15-20 nm이다. 그림 1(b)의 TEM 미세조직에서 확인할 수 있는 바와 같이, 550°C에서 1시간 열처리시 생성된 결정립의 크기는 약 12-18 nm이다. 그림 1(a)의 FE-SEM 미세조직에서 관찰되는 산화물 크기는 약 20 nm 내외로서 결정화 열처리에 의해 생성되는 결정립의 크기와 유사하다. 따라서, 본 시료의 경우 산화물은 비정질기지가 아닌,

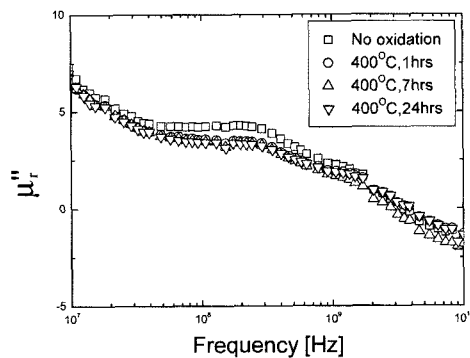
결정립 표면에서 우선적으로 발생하는 것으로 판단되었다.

나노결정립 분말의 산화에 따른 전자파 흡수시트의 복소투자율 ( $\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$ )의 주파수 분산 특성을 그림 3에 나타내었다. 여기서 실수부( $\mu_r'$ )는 실제적으로 전자파에너지에 반응하는 함수를 나타내며, 허수부( $\mu_r''$ )는 손실에 관여하는 손실함수를 나타낸다. 그림 3에서 알 수 있는 바와 같이 투자율은 인가 주파수가 증가함에 따라 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 산화효과를 살펴보면, 인가주파수에 따라 다소 다르게 나타나는데, 2GHz 이하의 주파수 대역까지는 산화를 거치지 않은 시트의 투자율이 산화를 거친 시트의 투자율 보다 높게 나타났으나, 그 이상의 주파수에서는 차이가 크지 않았다. 한편, 산화시간의 차이에 따른 투자율의 변화 효과는 매우 미미하였으며, 본 연구에서 수행한 거의 모든 주파수 영역대에서 산화시간의 차이에 따른 투자율의 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 산화시킨 시료의 투자율이 그렇지 않은 시료에 비해 감소한 이유는 표면 산화층이 형성됨에 따라 투자율에 기여하는 분말의 체적이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

산화시료의 전자파흡수 효과를 분석하기 위하여, 흡수체의 전자파 흡수율(Power Loss)을 Network Analyzer를 이용한 coaxial 방법으로 측정된 결과를 그림 4-6에 나타내었다. 여기서,  $S_{11}$ 은 전자파 반사 에너지와 입사에너지의 비의 향으로, 그리고  $S_{21}$ 은 투과에너지와 입사에너지의 비의 향으로 다음 식 (1), (2)와 같이 표시되며, 전자파 흡수능은 식 (3)으로 표시된다<sup>6,7)</sup>.



(a)



(b)

Fig. 3. The complex relative permeability curves at different oxidation conditions: (a) real( $\mu_r'$ ) and (b) imaginary parts( $\mu_r''$ ).

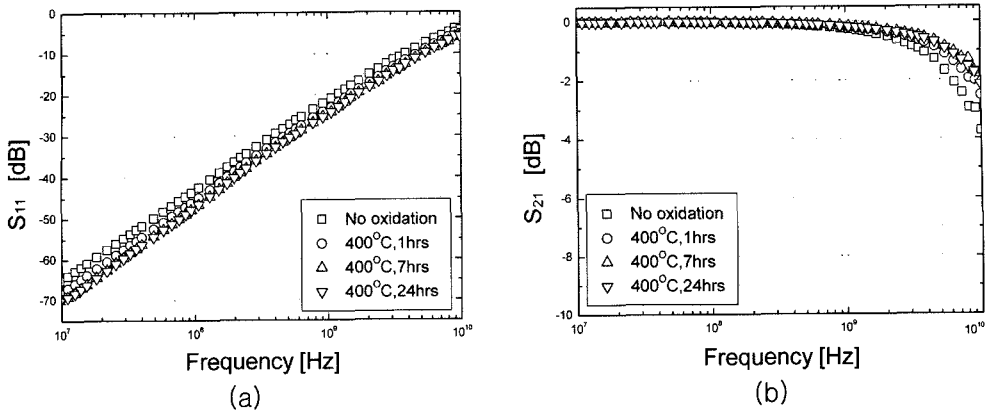


Fig. 4. S-parameter curves at different oxidation conditions: (a)  $S_{11}$  and (b)  $S_{21}$ .

$$S_{11} = 20 \cdot \log \Gamma \quad (\Gamma: \text{반사계수}) \quad (1)$$

$$S_{21} = 20 \cdot \log T \quad (T: \text{투과계수}) \quad (2)$$

$$\text{Power Loss} = 1 - (|\Gamma|^2 + |T|^2) \quad (3)$$

그림 4(a)의  $S_{11}$ 에 대한 측정결과로부터 산화를 시키지 않은 시료나 산화시킨 시료 모두 주파수가 높아짐에 따라 입사에 대한 반사에너지( $S_{11}$ )가 증가함을 알 수 있다. 이 중, 산화처리를 하지 않은 시료의 반사에너지 값이 가장 크게 나타났으며, 산화시킨 시료들의 경우에는 그 차이는 그리 심하지 않으나 산화시간이 증가할수록 대체로 반사에너지가 감소하는 것으로 관찰되었다. 한편, 입사에 대한 투과에너지 비율을 나타내는  $S_{21}$ 의 경우 그림 4(b)와 같이 고주파로 갈수록, 특히 1GHz 이상의 영역에서 투과에너지의 양이 모든 시료에 대해 현저히 감소하였다. 이 중, 산화처리를 하지 않은 시료의 투과에너지가 가장 낮게 나타났으며, 산화시간이 증가할수록 투과에너지의 크기가 다소 증가하였다. 그림 5는 이들 두 파라미터와 위의 식(3)을 이용하여 계산한 전자파흡수율을 산화조건 및 주파수의 함수로 나타낸 것이다. 이 그림에서, 나노결정립 분말시트는 1GHz 주파수 이하에서는 산화의 영향을 거의 받지 않으나, 그 이상에서는 산화처리에 의해 전자파흡수율이 다소 감소한다는 것을 나타낸다.

이러한 효과는 두 가지 인자의 영향에 기인한다고 볼 수 있다. 하나는 산화처리에 의해 산화량이 증가하고, 이에 따라 투자율에 기여하는 분말체적이 상대적으로 감소함에 따른 흡수율의 저하 효과가 있다. 다른 하나는 산화에 의해 나노결정립 분말의 비저항

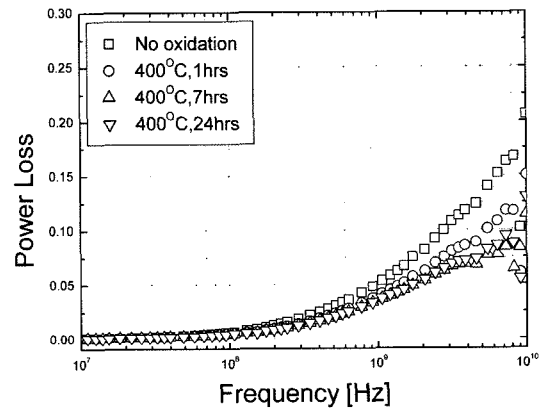


Fig. 5. EM absorption curves at different oxidation conditions.

이 증가하게 되고, 이에 따라 전자파가 통과할 수 있는 skin depth가 증가함으로써 생기는 흡수율의 증가 효과가 있다. 그림 5의 결과는 이 두 가지 요인 중 전자의 효과가 더 크다는 것을 의미한다. 본 연구에서 사용한 분말은 최초 두께가 20-22  $\mu\text{m}$ 인 비정질 리본을 분쇄 및 밀링하여 그림 6에 나타낸 바와 같이 최종 두께가 1.7-1.8  $\mu\text{m}$ 인 상태에서 사용하였다. 본 연구에서 산화층의 두께는 평가하지 않았으나, 시료의 두께가 얇은 관계로 산화 조건의 영향을 크게 받았을 것으로 판단된다. 분말시료의 두께가 두꺼우면, 시트의 밀도를 향상시킬 수 있기 때문에 투자율의 증대를 가져올 수 있으며, 이에 따른 흡수율의 향상을 꾀할 수 있으나, 표면적이 감소한다는 단점도 있다. 향후 두꺼운 분말을 이용한 산화실험을 통해 분말 시료의 두께와 산화 조건의 최적화를 위한 후

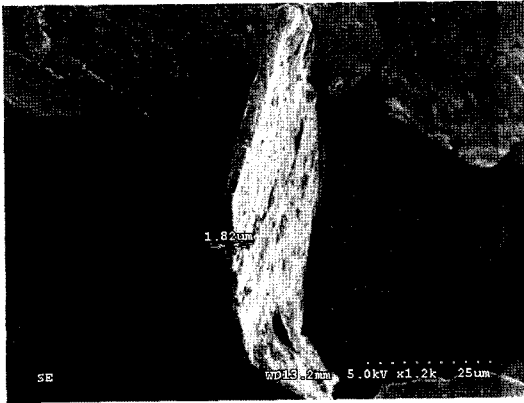


Fig. 6. SEM micrograph showing the thickness of the nanocrystalline powder.

속적인 연구가 필요하다고 판단된다.

3.2. 결정화 열처리 조건에 따른 전자파 흡수 특성

나노결정립 분말을 이용한 전자파흡수시트는 제작 과정에서 급랭 응고한 리본의 파쇄에 의해 상당한 변형과 충격을 받게 된다. 따라서, 분쇄과정 중에 상당량의 내부에너지가 축적되며, 이는 적정 결정화 열처리 조건의 변화를 가져올 수 있다. 분말화하지 않은 비정질 리본의 적정 결정화 열처리 조건은 560~570°C, 1시간으로 보고되고 있으나<sup>8)</sup>, 분말시트 전자파 흡수재에 사용되는 분말의 적정 열처리 조건은 다소 다르다.

그림 7과 8은 결정화 조건에 따른 전자파 흡수 시트의 복소투자율 및 흡수특성을 주파수에 따라 나타

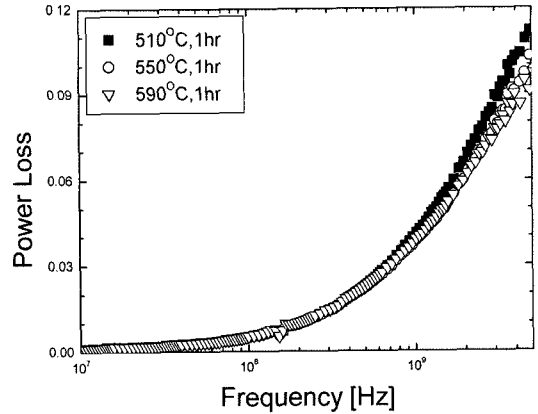


Fig. 8. The power loss curves of the powder crystallized at various temperatures. All the specimens were oxidized at 400°C for 1hour after the crystallization annealing.

낸 것이다. 그림 7에서 투자율의 실수부와 허수부 모두 결정화 조건에 따라 큰 차이를 보이지 않으나, 510°C 에서 1시간 결정화 열처리를 거친 시트의 경우 다른 결정화 조건에서 보다 투자율의 실수 값이 다소 높게 나타나는 것을 알 수 있다. 그림 8에 나타난 흡수율 결과를 살펴보면, 1GHz이상의 고주파 영역에서 510°C 열처리 시료의 흡수 효율이 현저하게 높게 나타나고 있으며, 열처리 온도가 증가할수록 감소한다. 이와 같이 최적 흡수율을 나타내는 온도가 저온에서 나타나는 이유는 분말이 연속적인 Milling 공정과 산화공정을 거치면서 내부 에너지가 높아졌기 때문으로 분석된다. 이 결과는 Finemet 계 비정질 리본의 적정 열처리온도로 알려진 온도에 비해 약

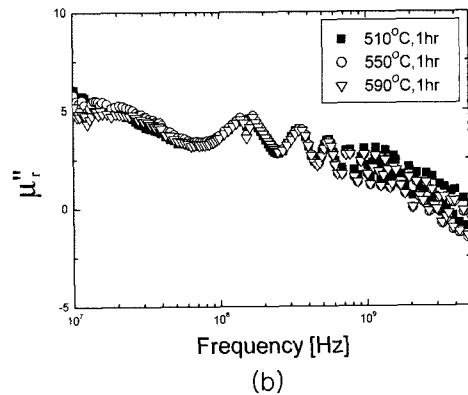
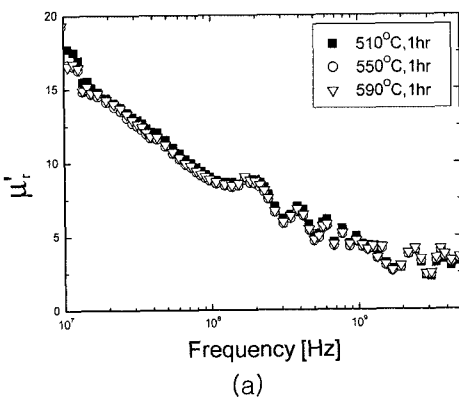


Fig. 7. The complex relative permeability curves of the powder crystallized at various temperature: (a) real( $\mu_r'$ ) and (b) imaginary parts( $\mu_r''$ ).

40~50°C 나 낮게 나타나는 것이며, 이러한 열처리 온도의 변화는 분말의 사이즈 및 두께가 감소할수록 크게 나타날 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

$Fe_{73}Si_{16}B_7Nb_3Cu_1$ (at%) 나노결정립 분말의 산화 및 결정화 열처리 조건의 변화를 통해 제조한 분말시트의 복소투자율 및 전자파흡수율을 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) 나노결정립 리본에 발생하는 산화물은 표면에서 균일하게 발생하는 것이 아니라, 비정질기지에 생성된 10-20 nm 크기의 결정립 위에서 우선적으로 생성되며, 산화물의 생성속도는 시간이 증가함에 따라 점차 감소하였다.
- 2) 분말의 표면 산화는 시트의 실수부 투자율을 감소시켰으며, 그 이유는 표면 산화층의 형성에 따라 투자율에 기여하는 분말의 체적이 감소하였기 때문으로 판단된다.
- 3) 나노결정립 분말시트의 전자파흡수율은 1GHz주 파수 이하에서는 산화의 영향을 거의 받지 않았으나, 그 이상에서는 산화처리에 의해 다소 감소하였다. 이는 투자율에 기여하는 분말체적의 감소에 의한 흡수율 저하효과가, 산화에 따른 skin depth의 증가에 의한 흡수율 증가효과에 비해 크기 때문으로 풀이된다.
- 4) 비정질리본의 분쇄 및 편상화 공정은 적정 흡수

율을 나타내는 결정화 온도를 40~50°C 감소시켰으며, 이는 분쇄 및 편상화 과정에서 발생하여 축적된 내부에너지의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 2006년도 인제대학교 신입교수정착연구비 보조에 의한 것임.

#### 참고문헌

1. J. R. Liu, M. Itoh, T. Horikawa, M. Itakura, N. Kuwano and K. Machida: J. Appl. Phys., **37** (2004) 2737.
2. D. S. Li, T. H. Horikawa, J. R. Liu, M. Itoh and K. Machida: J. Alloys Compd., **408-412** (2006) 1429.
3. H. J. Cho, E. K. Cho, Y. S. Song, S. K. Kwon, K. Y. Sohn and W. W. Park: Mater. Sci. Forum, **534-536** (2007) 1345.
4. R. Dosoudil, M. Usakova, J. Franek, J. Slama and V. Olah: J. Magn. Magn. Mater., **304** (2006) 755.
5. G. Herzer: IEEE Trans. Mag., **26** (1990) 1379.
6. <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5965-7917E.pdf>, Agilent Technical Report No.5965-7917E.
7. A. Hosoe, K. Nitta, S. Inazawa, K. Yamada, T. Yoshisaka and K. Ikeda: SEI Tech. Rev., **54** (2002) 20.
8. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi: J. Appl. phys., **64** (1988) 6044.