

30 MHz~1000 MHz 고주파 대역에서 Ni-Zn계 페라이트의 소결조건에 따른 전파흡수 특성

김경용 · 김왕섭 · 주윤돈

한국과학기술연구원 세라믹스연구단

(1991년 5월 24일 접수)

Effects of Sintering Schedule of Ni-Zn Ferrites on Properties of Electromagnetic Wave Absorber between 30 MHz and 1000 MHz

Kyung-Yong Kim, Wang-Sup Kim and Yoon-Don Ju

Div. Ceramics, KIST

(Received May 24, 1991)

요약

최근에 전자파 장해(EMI)를 막기 위한 전자기적 손실재료의 개발의 필요성이 대두되어 높은 손실을 갖는 페라이트가 주목받게 되었다. 본 연구에서는 Ni-Zn계 페라이트의 미세구조와 자기손실의 관계를 조사하고 이에 의한 전기자기 특성 변화가 전파흡수체 성능에 미치는 영향을 조사하였다. Ni-Zn계 페라이트의 경우 같은 조성 일지라도 소결온도, 승온속도, 유지시간 등에 의해 전파흡수 특성이 변화했다. 승온속도를 7°C/min, 냉각속도를 7°C/min로 하여 1250°C에서 4시간 동안 소결하여 VHF(90~220 MHz), UHF(470~770 MHz)를 모두 만족하는 광대역 특성을 7 mm 두께에서 얻었다.

ABSTRACT

Recently intensive studies have been focussed on ferrites which have high magnetic loss because of the increasing need for the prevention of EMI (Electromagnetic Interference). We investigated effects of microstructures of Ni-Zn ferrites on magnetic losses, magnetic properties, and behaviors of electromagnetic wave absorbers. The characteristics of the absorber were influenced by the sintering conditions. A Ni-Zn ferrite with the thickness of 7 mm was obtained by sintering at 1250°C for 4h with the heating rate of 7°C/min and the cooling rate of 7°C/min. It satisfied the absorbing properties in the wide frequency ranges including VHF (90~220 MHz), UHF (470~770 MHz).

1. 서 론

페라이트의 응용에 대한 연구가 시작된지 반세기가 되었으나, 이 기간동안 연구의 주요 과제는 높은 투자율과 낮은 손실을 갖는 연질 페라이트의 개발이었다. 이는 페라이트의 주된 용도가 마그네티 코어나 전자회로내에서 트랜스포머였기 때문이다. 그러나, 최근에는 전자파 장해(EMI)를 막기 위한 전자기적 손실 재료의 개발의 필요성이 대두되어 높은 손실을 갖는 페라이트가 주목을 받게 되었다¹⁾.

포화 자기모멘트와 같은 성질은 화학성분과 결정구조

에만 의존을 하지만 투자율, 손실 등은 부가적인 상황에 의존하게 된다²⁾. 여기서 중요한 인자는 미세구조이다. 이는 교류전류 및 높은 고주파에서 사용시 중요한 작용을 한다. 고주파에서는 자벽의 빠른 이동이 일어나고 투자율은 자벽의 이동과 관련이 있기 때문에 결함이 존재하면 투자율이 감소한다. 그러나, 전파흡수체의 반사감쇠량은 복소투자율, 복소유전율, 주파수, 두께 등의 6가지 변수에 의해 결정되고, sintering schedule에 따라 복소유전율과 복소투자율이 함께 변하기 때문에 전파흡수 특성을 제어하는 것이 매우 어렵다.

본 연구에서는 소결 페라이트의 미세구조와 자기손실

의 관계를 조사하고 이에 의한 전기자기 특성 변화가 전파흡수체 성능에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 준비 및 측정

원료를 평탕하여 24시간 습식 분쇄한 후 80°C에서 24시간 건조하였다. 900°C, 2시간 하소한 다음 분쇄하여 325 mesh를 통과시켰다. 원통형 몰드를 사용하여 600 Kg/cm²의 압력으로 성형한 다음 800~1250°C 범위에서 50°C 간격으로 각각 2시간 동안 대기분위기에서 소결하여 수축율, XRD 분석(Rigaku, Model No. D/Max-2A)을 하고, 동축형 측정장치(HP 85051-6000)와 Network analyzer(HP 8510A)를 사용하여 복소유전율, 복소투자율 및 전자파감쇠량을 측정하였다³⁾. 소결공정에 의한 영향을 관찰하기 위해 특성이 뛰어나고 소결이 충분히 되었다고 생각되는 온도(1250°C)를 선택하여 냉각속도를 7°C/min로 고정하고 유지시간(2, 4, 6 h)과 승온속도(2, 7, 12 °C/min)를 변경시킨다. 소결하였다. 복소유전율, 복소투자율 및 전자파감쇠량을 측정하고, SEM 분석(Int. Sci. Inst. ISI DS-130)을 통해 미세구조를 관찰하였다. 소결체의 밀도를 Archimedes법에 의한 KSL 3114의 측정방법에 의해 측정하고, 평균입경은 ASTM E112-80 방법으로 측정하였다. 이차상 석출은 SEM 분석을 통해 단위면적당(10 μm × 10 μm) 이차상의 갯수로 결정하였다⁴⁾.

2.2. S-parameter법에 의한 전자기 특성 측정방법

본 실험에 사용한 측정 시스템은 HP8510A Network analyzer, IBM-PC, MV-10000 computer, XY plotter로 구성되어 있으며, 물질의 특성을 측정하기 위해서는 Thru, Delay line의 S-parameter와 시료를 포함한 S-parameter를 각 주파수마다 측정하여야 한다. 먼저 Network analyzer를 calibration한 후 두께를 측정한 Sample을 Sample holder(HP85051)에 삽입하고 Sample 두께를 Computer에 입력시킨다. Sample의 S-parameter(S_{11} , S_{21})를 측정하여 S-parameter로 부터 유전율과 투자율을 계산한다. 계산한 유전율, 투자율 값으로 computation에 의해 감쇠량을 구한다. Computation에 의하지 않고 직접 감쇠량을 측정할 때는 Sample 뒤에 금속판을 대고 반사계수를 측정하면 바로 감쇠량을 구할 수 있다.

전파흡수체의 반사 감쇠량은 복소유전율, 복소투자율, 주파수, 두께 등에 따라 결정된다. 복소유전율과 복소투자율은 물질 고유의 값이기 때문에 두께가 결정되면 일정 주파수에서의 반사 감쇠량은 이에 따라 정해지게 된다.

따라서 반사계수를 측정하여 직접 반사감쇠량을 구하는 방법은 측정하고자 하는 두께의 sample을 모두 만들어야 하는 단점이 있다. 이에 반하여 Sample의 S-parameter(S_{11} , S_{21})를 측정하여 S-parameter로 부터 유전율과 투자율을 계산하고, 계산한 유전율, 투자율 값으로 computation에 의해 감쇠량을 구하는 방법은 두께가 다른 sample들을 여러 개 만들 필요가 없고 한 두께에서의 복소유전율과 복소투자율만 구하면 이 값은 물질에 따라 일정하기 때문에 다른 두께에서의 반사 감쇠량은 두께만 바꾸어 입력시켜 주면 계산에 의해 쉽게 반사 감쇠량을 구할 수 있다. 이러한 장점 때문에 본실험에서는 computation에 의해 반사 감쇠량을 구하였고, 직접적인 측정은 계산에 의해 정합두께를 구한 다음 정합두께에 맞게 제조한 sample들에 대해서만 측정하여 일치함을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결온도의 영향

Fig. 1에 Ni-Zn 페라이트의 소결온도에 따른 미세구조를 나타내었다. 1100°C 2시간에서는 1 μm 정도의 평균 입경을 나타내며 1250°C 2시간에서는 3~10 μm 정도로 입성장이 일어났다. 1100°C 이상에서는 소결수축율(Fig. 2)이 거의 일정한 것과 함께 생각해 볼 때 1100°C까지는 치밀화가 일어나며 그 이상의 온도에서는 주로 입성장이 일어난다고 생각된다.

Fig. 3에 소결온도에 따른 XRD 분석 결과를 보였는데 스페넬상의 (311)에서 나타나는 peak와 원료 중 α-Fe₂O₃의 (104)에서 나타나는 peak를 비교해 보면 1000°C에서 원료 중 α-Fe₂O₃의 (104)에서 나타나는 peak가 사라지고 스페넬상의 (311)에서 나타나는 peak만이 관찰되어 이 이상의 온도에서는 전자기 특성에 대한 스페넬화의 영향은 없다고 판단하였다.

Fig. 4에 Ni-Zn 페라이트의 복소투자율의 주파수 의존성을 나타내었다. 1000°C 2시간 소결한 것의 초투자율이 작은 이유는 입경이 작기 때문에 입체에 의한 자벽이동 방해와 소결이 완전히 진행되지 못하여 시편내부에 존재하는 기공의 반자계 효과(demagnetization effect) 때문이라고 생각된다. Snoek에 따르면 초투자율이 작기 때문에 공진주파수도 높은데 이는 주파수 분산이 높은 주파수 대역에서 일어나는 것으로도 알 수 있다. 복소투자율 허수부의 경우는 입체 및 기공에 의해 전기저항이 증가하여 와전류 손실이 낮아지기 때문에 작게 나타났다고 생각된다⁵⁾.

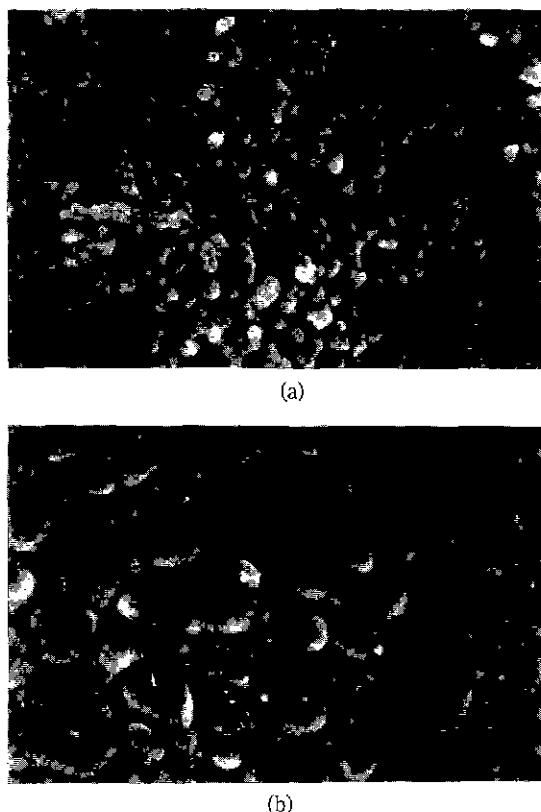


Fig. 1. SEM micrographs of as-fired surface of Ni-Zn ferrite.
 (a) 1100°C 2 h (b) 1250°C 2 h

일반적으로 입체는 자벽 이동을 방해하기 때문에 입체가 적을수록 투자율은 증가하게 된다²¹. 따라서, 소결 후 입경이 클수록 투자율이 높으리라 예상되지만 실제로는 1100°C 이상의 온도에서는 오히려 투자율 실수부(μ')가 감소하는 경향을 보였고, 투자율 허수부(μ'')는 거의 일정한 경향을 보였다. 실수부의 감소는 평균입경이 증가함에 따라 입체가 소멸되면서 투자율(투자율 실수부(μ'))을 증가시키지만 자벽공진 주파수가 감소하여 보다 낮은 주파수에서부터 투자율의 주파수 분산이 일어나자벽공진 주파수 이상의 일정 주파수(50 MHz~1400 MHz 사이의 측정 범위)에서의 실제 투자율 값이 감소한 것처럼 나타난 때문이라고 생각된다.

Fig. 5에 온도변화에 의한 감쇠량 20dB 이상의 주파수 대역의 변화를 두께에 따라 나타내었다. 1150°C 이하에서 소결온도가 증가할수록 감쇠량 20dB 이상인 대역의 주파수와 두께가 감소하였다. 1150°C 이상에서 소결온도에 따른 주파수와 두께의 변화는 거의 없으나 대역폭이 다소

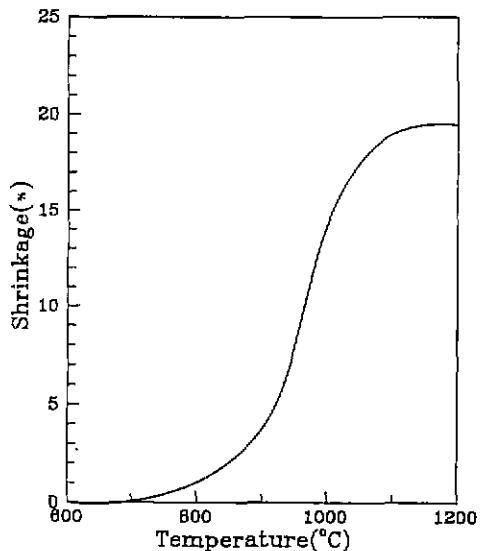


Fig. 2. Sintering profile of Ni-Zn ferrite.

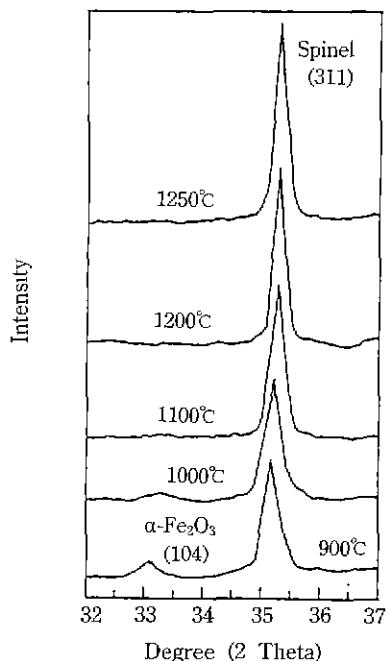


Fig. 3. XRD patterns of Ni-Zn ferrites at various temperature.

증가하였다.

이상의 결과를 바탕으로 20dB 이상의 감쇠를 나타내는 주파수 대역이 넓으며 두께가 얕아 우수한 특성이 기대되는 1250°C 2시간 소결한 Ni-Zn 페라이트의 전파 흡수

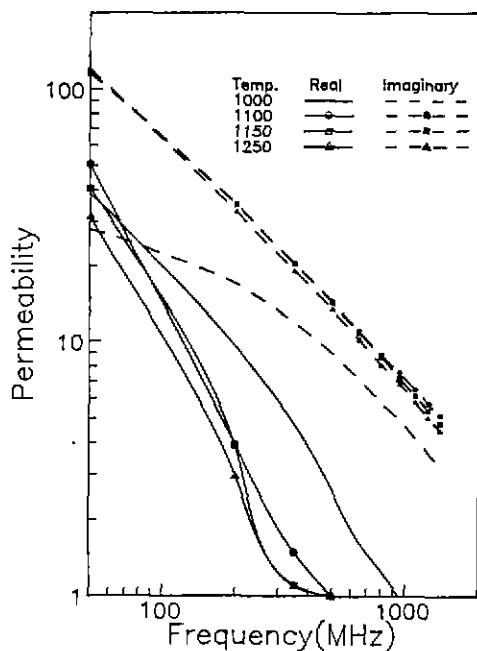


Fig. 4. Permeability in terms of frequency of Ni-Zn ferrite at various temperature.

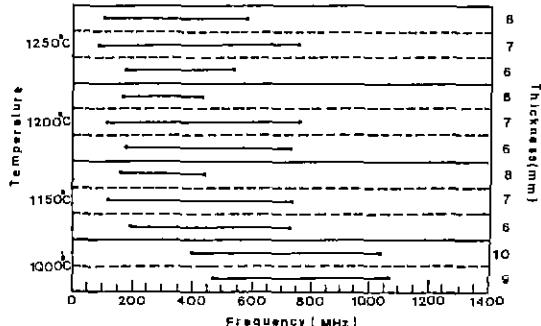


Fig. 5. Properties of matching frequency and thickness in terms of sintering temperature (bar: band width over 20dB).

특성을 송온속도와 유지시간을 달리하여 미세구조를 변화시켜 조사하였다.

3.2. 유지시간과 송온속도에 의한 영향

Fig. 6은 1250°C에서 소결한 시편들의 SEM 사진으로 입계에 분포되어 있는 기공과 함께 약 0.15 μm의 입경으로 균일하고 미세하게 분포된 이차상들을 볼 수 있고, 송온속도와 냉각속도를 7°C/min로 하고 유지시간을 2시간에서 6시간으로 함에 따라 평균입경이 13.1 μm에서 15.

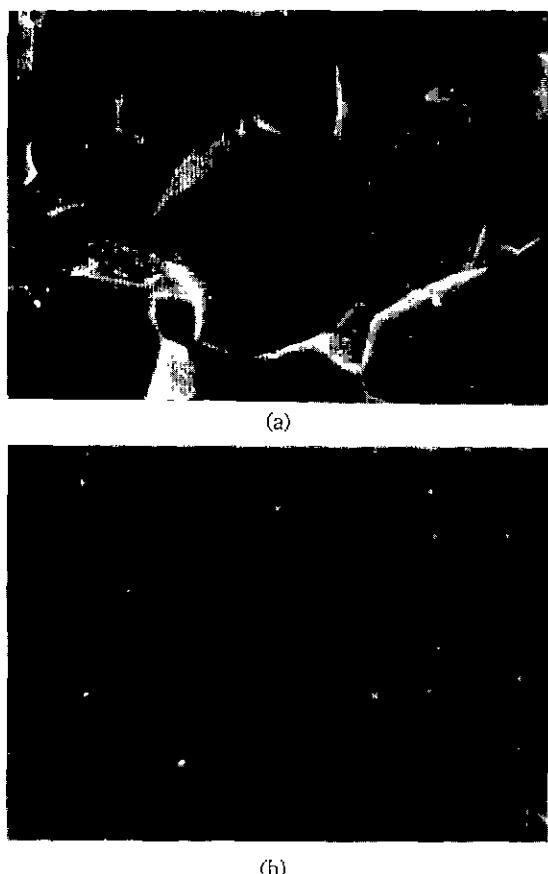


Fig. 6. SEM micrographs of Ni-Zn ferrite sintered at 1250°C.
 (a) heating rate 7°C/min, holding time 2 h, cooling rate 7°C/min
 (b) heating rate 7°C/min, holding time 4 h, cooling rate 7°C/min

Table 1. Experimental Compositions(wt%).

	Fe ₂ O ₃	ZnO	NiO	MnO ₂	Co ₃ O ₄	CuO
Ni-Zn Ferrite	66.1	23.1	8.8	0.5	0.5	1.0

4 μm으로 증가되었다.

Table 2에 송온속도와 냉각속도를 7°C/min로 고정하고 유지시간을 2, 4, 6시간으로 변화시킨 경우와 냉각속도와 유지시간을 각각 7°C/min, 4시간으로 고정하고 송온속도를 2, 7, 12°C/min로 변화시킨 경우의 미세구조 변화를 나타냈다.

평균입경의 변화는 송온속도에 의한 영향은 적고 유

지시간이 길어짐에 따라 13.1 μm 에서 15.4 μm 으로 증가되었다. 밀도의 경우에는 유지시간의 영향보다 승온속도의 영향이 크게 작용하여 승온속도가 증가할수록 감소하여 5.41 g/cm^3 에서 5.28 g/cm^3 까지 변화하였다. 승온속도 증가에 따른 밀도의 감소는 Fig. 6의 (a)에서 볼 수 있는 것과 같은 기공들이 빠른 소결에 의해 trap된 양이 증가한 때문이라고 생각된다. ASTM10-467에 준하여 계산한 이론밀도는 5.45였으며 유지시간이 4시간으로부터 6시간으로 길어짐에 따라 밀도가 감소한 이유는 overfiring 때문으로 생각된다. 이차상 석출 갯수도 밀도와 같이 승온속도가 증가할수록 감소하여 3.37개/ μm^2 로부터 0.76개/ μm^2 까지 변화하였다. 일반적으로 Ni-Zn 페라이트의 평형 산소 분압은 1000-1400°C에서 증가한다고 알려져 있으며 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 의 경우 1140°C에서 산소 분압이 대기중에서의 산소 분압과 유사한 0.213 bar이다.⁷⁾ 그러므로, 1200°C에서의 페라이트의 평형 산소 분압은 대기중의 산소 분압보다 높을 것이라고 기대된다. 따라서, 스피넬페라이트 상과 산소 사이의 평형은 다음식의 오른쪽으로 이동한다. 즉 페라이트내의 산소 부족으로 과다 Fe^{2+} 가 형성된다⁷⁾.

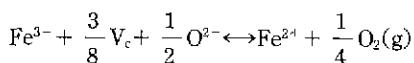


Table 2. Microstructural Variation with Holding Time and Heating Rate.

		입경 (μm)	밀도 (g/cm^3)	이차상 갯수 (개/ μm^2)
유지 시간 (h)	2	13.1	5.27	2.34
	4	15.3	5.33	2.50
	6	15.4	5.23	2.03
승온 속도 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	2	14.8	5.41	3.37
	7	15.3	5.33	2.50
	12	15.2	5.28	0.76

Table 3. Permeability and Loss Tangent with Increasing Holding Time and Heating Rate at 1250°C.

		50 MHz			800 MHz		
		real	imaginary	loss tangent	real	imaginary	loss tangent
유지 시간 (h)	2	24.388	132.326	5.426	0.046	8.369	186.44
	4	19.414	127.204	6.552	0.340	8.096	23.85
	6	20.258	128.179	6.327	0.176	8.023	45.59
승온 속도 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	2	21.258	131.537	6.188	0.132	8.328	63.33
	7	19.414	127.204	6.552	0.340	8.096	23.85
	12	24.490	129.168	5.274	0.147	8.328	56.65

따라서, 냉각하는 동안에는 고온에서 높은 평형 산소분압에 의하여 생성되었던 Fe^{2+} 가 낮은 온도에서의 평형 산소 분압 감소로 석출되어 Fe_2O_3 가 생성된다. 승온속도가 높을수록 이차상 석출 갯수가 적은 것은 승온속도가 높을수록 많이 trap되어 있던 기공들이 냉각되는 동안 산소이온을 공급하여 Fe^{2+} 이온의 농도를 낮춘 때문이라 생각된다. 물론 대기중의 산소가 확산에 의해 공급될 수도 있으나 냉각속도가 일정하므로 같은 만큼의 영향을 미칠 것이고 확산에 의해 공급되는 속도도 시편내의 기공에 의한 것보다 느리다.

Table 3에 50 MHz와 800 MHz에서의 복소투자율과 loss tangent를 나타낸다. 50 MHz에서 실수값은 입경의 증가에 따라 감소하는데 이것은 입경의 증가와 이차상 감소에 의해 초투자율이 증가함과 함께 자벽공진 주파수가 감소하여 보다 낮은 주파수에서 주파수분산이 시작되어 공진 주파수 이상의 일정 주파수에서 투자율 값이 엊갈리게 되어 이 이상의 주파수에서는 오히려 낮게 나타난 때문이다. 800 MHz에서는 투자율의 주파수 분산이 거의 끝나고 투자율이 일정해지기 때문에 입경 증가에 의한 투자율의 증가효과가 자벽공진주파수 감소에 의한 투자율 저하 효과보다 크게 작용하여 입경의 증가에 따라 커졌다고 생각한다. 그러나, 6시간 유지한 경우에는 50 MHz에서는 조금 증가하고 800 MHz에서는 조금 감소했는데 고온에서 장시간 유지에 따른 Zn의 증발이 많아 Fe^{2+} 의 농도를 증가시켜 와전류 손실이 증가하였으리라 생각된다⁸⁾. 이는 6시간 유지시의 50 MHz에서의 허수부 증가와 800 MHz에서의 입경의 증가에 따른 허수부의 감소폭이 6시간 유지시 줄어든 것과 일치한다. 허수부는 입경의 증가에 따라 감소한다. 승온 속도에 의한 영향은 2°C/min에서 7°C/min로 증가함에 따라 실수부가 50 MHz에서는 감소하고 800 MHz에서는 증가하였는데 이는 이차상 갯수 감소에 의한 초투자율 증가로 자벽공진 주파수가 감소하여 보다 낮은 주파수에서 주파수 분산이 시작되어 공진 주파수 이상의 일정

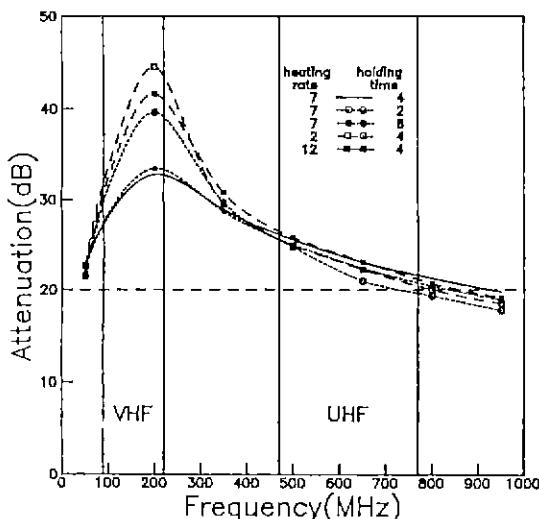


Fig. 7. Attenuation vs. frequency of sintered sample at 1250°C with cooling rate of 7°C/min.

주파수에서 투자율을 끊어 엊갈리게 되어 이 이상의 주파수에서는 오히려 낮게 나타난 때문이다. 800 MHz에서는 이차상 갯수 감소에 의한 자벽이동 방해가 감소하여 투자율을 증가시켰고, 자벽공진주파수 감소에 의한 투자율 저하 효과는 투자율의 주파수 분산이 거의 끝나고 투자율이 일정해지기 때문에 나타나지 않았다고 생각한다. 허수부의 감소는 이차상 갯수 감소에 의한 자벽이동 방해가 감소하여 손실이 줄어든 때문이다라고 생각된다. 12 °C/min에서의 변화는 빠른 승온속도로 인하여 trap된 기공의 양이 급격히 증가하여 기공의 반자계효과(demagnetization effect)에 의한 초투자율의 저하가 자벽공진주파수를 증가시켜 50 MHz에서의 실제 투자율 끊어 크게 나타난 때문이며 800 MHz에서는 공진주파수 증가 효과는 나타나지 않고 기공에 의한 투자율 저하 효과만 나타난 때문이라고 생각된다. 허수부의 변화는 기공의 반자계효과 때문에 손실이 증가되었다고 생각한다.

이상의 결과로 페라이트의 소결시 유지시간과 승온속도를 변화시킴에 의해 미세구조를 조절할 수 있고 미세구조의 변화에 따라 복소투자율이 변함을 알았다. 물론 복소유전율도 변하지 않는 것은 아니나 투자율의 변화에 비하면 무시할 수 있다.

Fig. 7에 반사감쇠량을 주파수에 대하여 나타내었다. 20dB 이상의 감쇠량을 가지는 주파수 영역의 하한치는 큰 변화가 없으나 상한치는 승온속도와 유지시간에 따라 720 MHz에서 920 MHz까지 큰 변화를 보이고 있다. 이것을 loss tangent로 설명하면 Fig. 8과 같다. Fig. 8에서

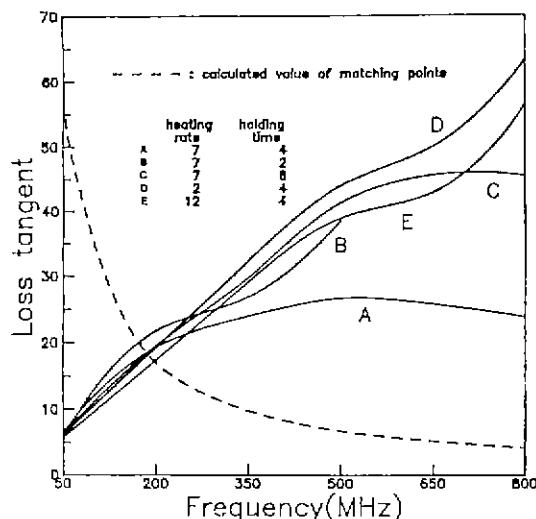


Fig. 8. Loss tangent vs. frequency of sintered sample at 1250°C with cooling rate of 7°C/min.

점선은 유전율과 두께를 각각 6 mm, 7 mm로 고정했을 때 정합점에서의 loss tangent를 주파수 변화에 대해서 계산한 결과이다. 50 MHz에서는 loss tangent가 6정도로 크게 변하지 않아 하한치가 크게 변하지 않은 것과 절일치하며 800 MHz에서는 유지시간과 승온속도를 4시간, 7°C/mm로 한 경우 (A)가 23.85로 정합점에서의 loss tangent값 4.18과 가장 근사함으로서 감쇠량이 가장 클 것으로 기대되며 상한치도 가장 커서 32~924 MHz에 이르는 광대역 특성을 나타냈다.

4. 결 론

1. XRD 분석 결과 Ni-Zn 페라이트의 경우 1100°C 이상에서 모두 스피넬상의 peak만 관찰되었기 때문에 소결온도의 변화에 따른 전파흡수특성의 변화는 미세구조 차이에 기인하는 것이라고 판단된다. 같은 조성이라도 충분히 치밀화가 진행된 상태에서 소결온도 및 시간이 변화되면 복소투자율이 변화하고 이에 의해 전파흡수 특성도 변화한다.

2. 소결온도에 의한 Ni-Zn 페라이트의 전파 흡수 특성은 1250°C에서 소결하였을 때 광대역 특성을 나타냈다.

3. 소결온도를 1250°C로 고정하고 승온 속도와 유지시간을 변화시켜 미세구조를 조절함으로서 전파흡수 특성을 변화시킬 수 있었다.

4. 7°C/min로 승온하고 1250°C 4시간 유지한 다음 7 °C/min으로 냉각하여 VHF(90~220 MHz) 대역과 UHF

(470~770 MHz) 대역을 모두 만족하는 TV ghost 방지용으로 실용 가능한 광대역 전파흡수체를 박형인 7 mm 두께에서 제조하였으며 이때의 감쇠량 20dB 이상인 주파수 대역은 32~924 MHz이었다.

REFERENCE

- K. Ishino and Y. Narumiya, "Development of Magnetic Ferrite: Control and Application of Losses," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(10), 1469 (1987).
- Lionel M Levinson, Electronic Ceramics, Marcel Dekker Inc, 159-162 (1987).
- A.M. Nicolson, G.F. Rosset, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time Domain Techniques," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, IM-19, 377 (1970).
- W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics, A Wiley-Interscience Publication, JOHN and SONS, New York, Chchester, Brisbane, Toronto., 526-532 (1976).
- J. Smit and H.P.J. Wijn, Ferrites, Tokyo Electrical Engineering College Press, Japan, 268-276 (1965).
- 平賀貞太郎, 尾島輝彦, Ferrite, Electronic Material Series, 丸善株式會社, Japan, 98-102 (1988).
- S.I. Pyun and J.T. Baek, "Microstructural Dependence of Permeability and Permeability Spectra in Ni-Zn Ferrites," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(4), 602-605 (1985).
- T.Y. Tseng and J.C. Lin, "Microstructure and Properties of Ni-Zn Ferrite Sintered from Slip Cast Colloidally Prepared Particles," *IEEE Trans. on Magnetics*, **25**(6), 4405-4408 (1989).