

무전해 도금법에 의해 제조된 은 피복 Ni-Zn Ferrite Sphere의 전파흡수특성

김종혁 · 김재용 · 김성수*

충북대학교 재료공학과, 컴퓨터정보통신연구소, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 12번지

(2005년 5월 17일 받음, 2005년 6월 15일 최종수정본 받음)

무전해 도금법에 의해 제조된 은 피복 Ni-Zn 페라이트 분말의 전파흡수특성을 조사하였다. 분무건조법 및 소결 고정에 의해 평균입경이 50 μm 정도인 페라이트 구형 분말을 제조하고, 이 분말 위에 은 피막을 무전해 도금법에 의해 코팅하였다. 페라이트 표면에 형성되는 은 피막의 미세조직은 도금욕의 AgNO_3 의 농도에 따라 민감히 변화하였다. 균일한 은 피막을 얻기 위해 페라이트 분말 20 g당 10 g/L AgNO_3 가 필요하였다. 페라이트 분말 표면에 은 피막이 형성됨에 따라 전기저항은 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ Ω 정도까지 감소하였다. 도금 처리되지 않은 순수 페라이트 분말은 400 MHz에서 자기공명을 나타내는 전형적인 자성재료의 특성을 나타내었고, 복소유전율은 실수 항이 8, 허수 항은 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 반면 균일한 은 도금이 이루어진 페라이트 분말은 투자율의 큰 변화 없이 복소유전율 실수항이 35, 허수항이 8 이상으로 매우 크게 증가하였다. 이에 따라 전파흡수체의 두께를 현저히 줄일 수 있었다. 임피던스 정합두께는 C-band 대역에서 도금되지 않은 페라이트 분말의 경우 5 mm로부터 도금 후 2 mm 수준으로 감소하였다.

주제어 : 전파흡수체, Ni-Zn 페라이트, 은 피막, 무전해 도금, 유전상수

I. 서 론

최근 이동통신단말기와 같은 디지털 전자기기는 양적으로나 질적으로 실로 대단한 급성장을 하고 있다. 그러나 이들 디지털 기기 내부에서의 전자파 간섭(EMI : electromagnetic interference), 또는 누설 전자파가 인체에 유해할 수 있다는 문제가 제기되면서 이에 대한 전자파 대책이 중요한 문제로 대두되고 있다[1]. 소형 디지털 전자기기에 들어가는 전자파 감쇠용 전파흡수체로서 요구되는 가장 중요한 특성은 동작주파수에서 전자파 흡수율이 커야 함은 물론, 무엇보다도 두께가 박형이어야 한다.

전파흡수체의 박형화 설계기술에 있어 가장 중요한 재료 파라미터는 높은 투자율과 유전율이다. 지금까지 주로 사용된 페라이트 자성체의 경우 투자율을 올리는데 한계가 있기 때문에 박형화 방안으로 주로 유전율을 올리는 연구가 진행되어 왔다[2, 3]. 유전율을 높이기 위해 지금까지 주로 행해온 방법은 탄소 또는 금속 분말의 첨가이었는데, 이는 상대적으로 페라이트 자성체의 부피를 감소시켜 투자율이 떨어지는 문제점이 있었다[4-6]. 따라서 본 연구에서는 자성 흡수체(페라이트) 표면에 전도성 박막을 코팅함으로써 고투자율과 함께 고유전율을 동시에 얻을 수 있는 방안을 모색하였다. 페라이트 분말 위에 전도성 박막을 얇게 형성시켜 주면 투자율의 감소 없이 유전율을 증대시킬 수 있기 때문이다. 전파흡수체의 경량화 방법의 일환으로 페라이트 분말 위에 전도성 물질

을 코팅하고, 이들 흡수체의 고주파 전자기 특성 및 전파흡수특성을 조사한다.

II. 실험 방법

Ni-Zn Ferrite Sphere(이하 NZFS라 칭함)를 분무건조법과 1130°C에서 소결 과정을 통하여 제조하였다. 사용된 페라이트 분말의 조성은 $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 이었다. 무전해 도금은 크게 전처리 과정과 도금 과정으로 나뉜다. 전처리 과정은 에칭과 표면 민감화(sensitizing) 처리 과정으로 구성된다. 페라이트 표면의 에칭 처리는 일반적으로 표면 청정효과나 갈고리 효과(anchorng effect)를 주어 막의 밀착성을 향상시키기 위해 수행한다. 페라이트 분말의 에칭은 HF 용액을 사용하여 1분간 행하였다. 민감화 처리는 도금을 시행할 소지 상에 금속이 석출될 수 있도록 핵을 부착하는 작업이다. 일반적으로 활성화 처리에 쓰이는 금속은 통상 Sn 금속이 사용되는데, 본 실험에서는 SnCl_2 와 HCl의 혼합용액(SnCl_2 8g + 증류수 200 mL + HCl 5 mL)을 민감화 용액으로 사용하였다[7].

도금 용액은 금속염 용액과 환원제 용액으로 구분되어진다. 금속염 용액은 AgNO_3 를 증류수 100 mL에 용해한 뒤 착화제인 AMP(2amino-2methyl-1propanol)를 AgNO_3 침전이 완전히 용해될 때까지 서서히 첨가하여 제조하였다. AgNO_3 의 양은 0.4~1.2 g 범위에서 변화시켰다. 환원제 용액은 fructose를 증류수 100 mL에 용해하여 제조하였다. 이 때 fructose의 양은 fructose와 AgNO_3 의 비를 1:12 비율로 일정하게 하였다. 용액 제조 후 전처리를 한 NZFS 20 g을 먼저 환원제 액에

*Tel: (043) 261-2418, E-mail: sskim@chungbuk.ac.kr

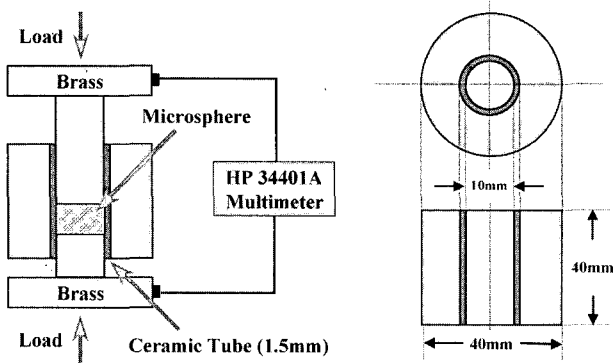


Fig. 1. Schematic description for measurement of electrical resistance.

충분히 침지시킨 후 금속염 용액을 혼합하여 40분 동안 교반하였다. 도금된 NZFS를 여과 분리하여 충분히 수세 한 후 공기 중에서 건조하여 전도성 NZFS를 제조하였다.

은 도금 NZFS의 전기저항을 2단계 방법으로 측정하였다. 도금 분말 1g을 전기저항 측정치구 (Fig. 1)에 넣고 20 lb의 압력을 가하여 분말 간의 접촉을 충분히 시킨 후 HP34401A 멀티미터로 전기저항을 측정하였다. 전도성 NZFS를 실리콘 고무와 혼합한 후(NZFS : 실리콘고무 무게 비 5 : 1) 내경 3 mm, 외경 7 mm의 toroidal 몰드에 충전시킨 후 일축 가압 프레스를 이용하여 두께 2 mm의 복합체 시편을 제조하였다. 이 시편을 동축 샘플홀더에 장착한 후 투과/반사법으로 재료 정수 (복소투과율, 복소유전율)를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 은 도금막의 미세조직

Fig. 2는 분무건조법으로 제조된 NZFS의 형상 및 표면조직을 보여준다. 제조된 NZFS는 거의 구형에 가까운 형상을 하고 있으며, 일부 분말에서 분무건조 시 형성된 오목한 부분이 나타난다. 평균입도는 약 50 μm이며, 전형적인 다결정 조직을 보인다.

은 피막의 미세조직은 도금액 중의 AgNO₃의 농도에 따라 현저히 변화하였다. Fig. 3은 도금액 중의 AgNO₃ 농도에 따

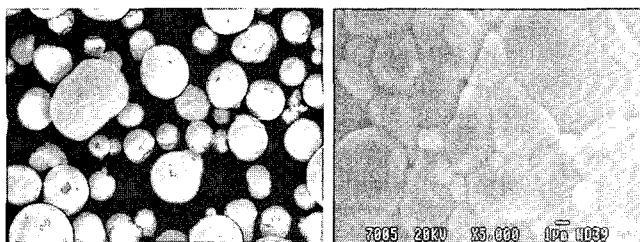
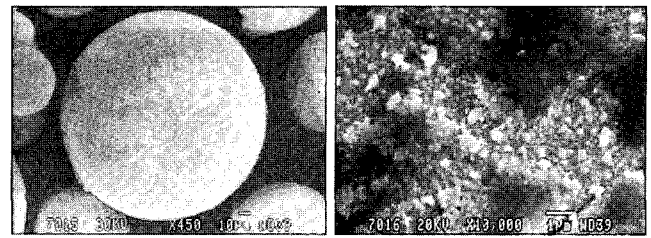
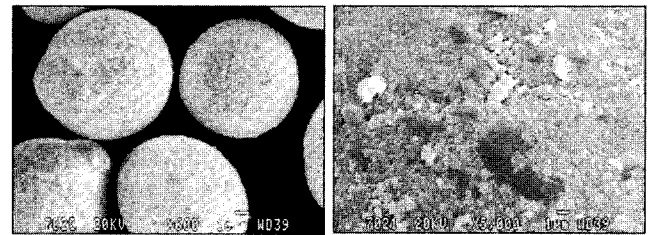


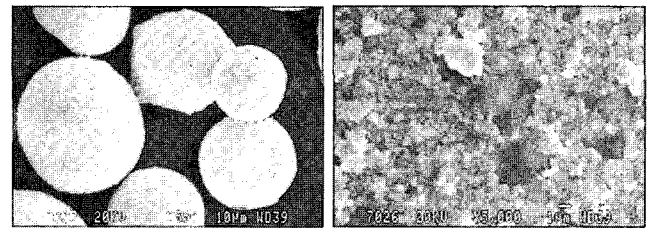
Fig. 2. Shape of Ni-Zn ferrite spheres and its surface morphology observed by SEM.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Scanning electron micrograph of Ag-plated NZFS: (a) 4 g/L AgNO₃, (b) 6 g/L AgNO₃, (c) 10 g/L AgNO₃.

른 은 피막의 미세조직 변화를 보여준다. NZFS 20 g에 대해 AgNO₃의 농도가 4 g/L인 경우 Fig. 3(a)에서와 같이 은 입자는 network를 형성하지 못하고 island 구조를 보인다. 6 g/L AgNO₃의 농도의 경우 Fig. 3(b)에서와 같이 어느 정도 균일한 은 피막을 얻을 수 있었다. 그러나 NZFS 표면의 굴곡이나 불균일성 때문에 표면의 돌기 부분이나 입자가 큰 부분에서는 여전히 도금이 이루어지지 않았다. 10 g/L AgNO₃ 농도로 도금한 경우 Fig. 3(c)에서와 같이 NZFS의 모든 표면에 균일하게 은 도금막이 코팅된 것을 볼 수 있다.

3.2. 은도금 페라이트 분말의 전기저항

도금 피막의 균질도를 평가하는 방법 중의 하나가 분말 성형체의 전기저항을 측정하는 것이다. 도금 소지로 사용된 순수 NZFS의 전기저항은 실험에 사용된 HP34401A 멀티미터로는 측정되지 않을 만큼 100 MΩ 이상의 매우 큰 전기저항을 나타내었다. Fig. 4는 도금액 중의 AgNO₃ 농도 증가에 따른 은 도금 NZFS의 전기저항 변화를 보여준다. 도금된 은의 양이 매우 적은 4 g/L AgNO₃의 경우에는 입자들이 network를 형성하지 못한 island 구조를 나타내기 때문에 100 MΩ 이상의 매우 큰 전기저항을 나타내었다. 그러나 비

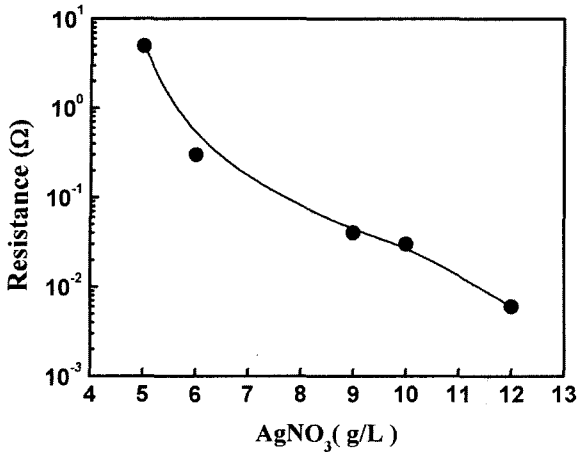


Fig. 4. The variation of electrical resistance with increase of AgNO₃ concentration.

교적 균일한 도금막이 나타나기 시작하는 6 g/L AgNO₃의 농도부터 10⁻¹ Ω 정도의 낮은 전기저항 값을 나타내고 있다. AgNO₃ 농도가 증가하면서 NZFS의 표면에 많은 양의 은 입자가 석출하고, 이에 따라 전기저항은 현저히 줄어들음을 볼 수 있다. 즉 10 g/L와 12 g/L AgNO₃ 농도로 도금된 경우는 10⁻²~10⁻³ Ω 정도의 낮은 전기저항을 나타낸다.

3.3. 복소투자율 및 복소유전율

순수 NZFS 복합체의 재료정수는 MHz 대역에서 자기공명을 나타내는 전형적인 자성재료의 재료정수를 나타내고 있다. Fig. 5(a)에서와 같이 0.4 GHz 주파수에서 자기공명을 나타내고 있고, 0.5~18 GHz 범위에서 유전율 실수는 8의 값을 나타내며 허수는 0에 가까운 매우 작은 값을 보인다.

도금 피막이 불균일한 4 g/L AgNO₃ 농도의 경우 Fig. 5(b)에서와 같이 순수 NZFS와 비슷한 재료정수 값을 보인다. 비교적 양호한 도금 막을 보인 6 g/L AgNO₃ 농도의 경우 Fig. 5(c)에서와 같이 투자율의 실수 및 허수는 변화가 없는 반면 유전율 실수 값은 24 정도로 매우 크게 증가하였으며, 허수 값도 2 정도로 크게 증가하였음을 볼 수 있다. 이는 자성 소지에 전도 막을 형성시켜 유전율을 증가시킬 수 있음을 보여준다. 균일하고 비교적 두꺼운 도금 막이 형성된 10 g/L AgNO₃ 농도의 경우 Fig. 5(d)에서와 같이 유전율의 실수 및 허수 항이 매우 크게 증가함을 볼 수 있다. 실수 항은 35 이상의 값을 나타내며 허수 항 또한 8 이상의 값을 나타낸다. 반면 투자율의 실수 및 허수는 도금 막이 두꺼워져도 큰 변화를 보이지 않았다.

3.4. 전파흡수특성

배면에 금속판이 부착된 평판형 전파흡수체의 반사손실을

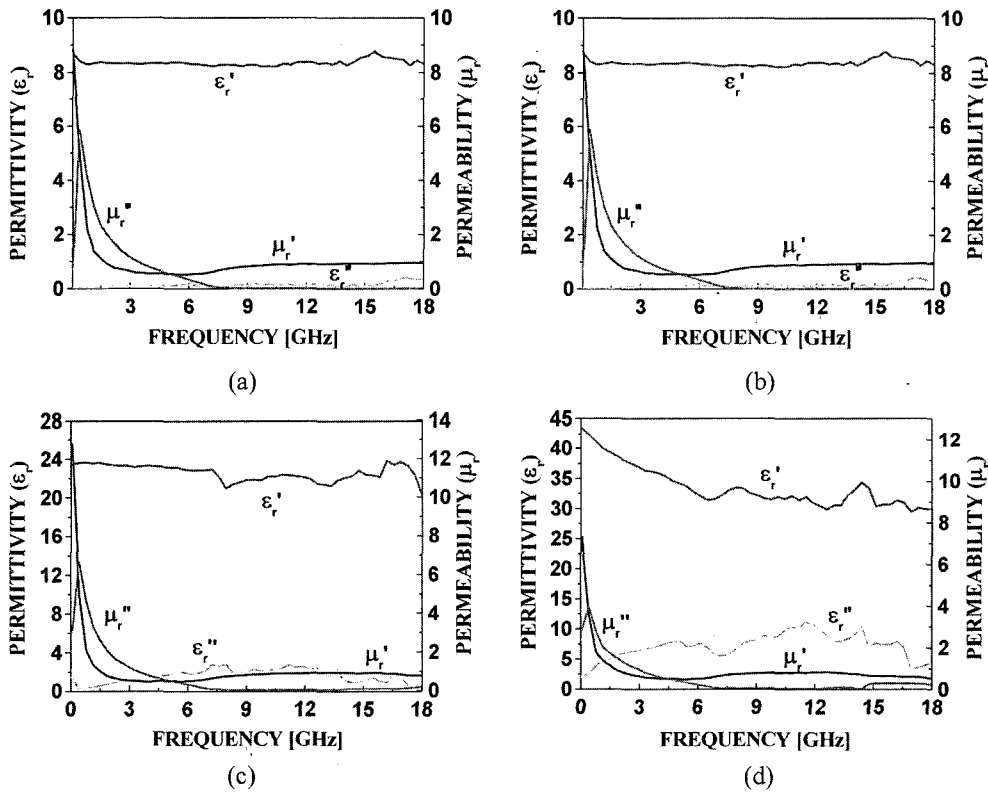


Fig. 5. Material constants of silicon rubber composites containing silver-plated ferrite particles: (a) non-plated NZFS, (b) 4 g/L AgNO₃, (c) 6 g/L, (d) 10 g/L AgNO₃.

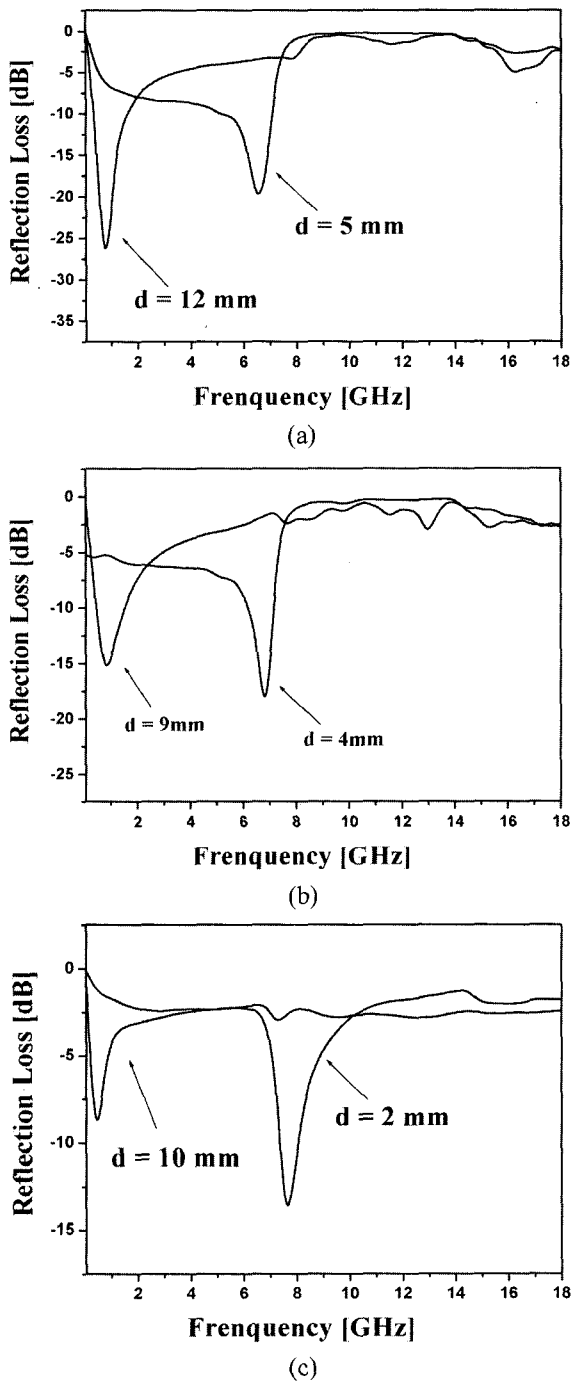


Fig. 6. Calculated reflection loss as a function of thickness: (a) non-plated NZFS, (b) 5 g/L AgNO₃, (c) 10 g/L AgNO₃.

계산하였다. 계산 방식은 기 발표 논문에 기술된 내용과 동일하다[8]. 도금되지 않은 NZFS의 경우 Fig. 6(a)에서와 같이 반사손실은 두께 = 12 mm, 주파수 = 0.76 GHz에서 -26 dB(-10 dB 기준 대역폭 = 1.5 GHz)를 보이며, 두께 = 5 mm, 주파수 = 6.51 GHz에서 -21 dB(-10 dB 기준 대역폭 = 3.0 GHz)를 보인다. 5 g/L AgNO₃의 농도로 도금된 NZFS의 경

우 Fig. 6(b)에서와 같이 두께 = 9 mm, 주파수 = 0.68 GHz에서 -16 dB(-10 dB 기준 대역폭 = 1.5 GHz)와 두께 = 4 mm, 주파수 = 6.87 GHz에서 -18 dB(-10 dB 기준 대역폭 = 1.0 GHz)의 반사손실 값을 나타낸다. 10 g/L AgNO₃의 농도로 도금된 NZFS의 경우 Fig. 6(c)에서와 같이 두께 = 10 mm, 주파수 = 0.4 GHz에서 -8 dB와 두께 = 2 mm, 주파수 = 7.6 GHz에서 -14 dB(-10 dB 기준 대역폭 = 1.0 GHz)의 반사손실 값을 나타내고 있다. 순수 NZFS에 비해 전도성은 도금 막을 형성시켜 줌으로써 흡수체의 두께를 5 mm에서 2 mm까지 감소시킬 수 있다. 페라이트 분말 위에 은 피막을 형성시켜 줌으로써 흡수체의 두께를 줄이는 효과가 있으며, 이는 투자율의 큰 저하 없이 유전율이 크게 증가한 것에 기인한다.

IV. 결 론

분무건조법으로 제조된 Ni-Zn 페라이트 구형 분말(NZFS)에 은 피막을 형성시켜 전파흡수체의 박형화 가능성을 검토하였다. NZFS의 표면에 형성되는 은 피막의 미세조직은 AgNO₃의 농도에 따라 민감히 변화하였다. 균일한 은 피막을 얻기 위해 적정 농도 이상의 AgNO₃(본 실험에서는 페라이트 20 g당 10 g/L)가 필요하였다. NZFS의 표면에 은 피막이 형성됨에 따라 전기저항은 AgNO₃의 농도에 따라 직선적으로 감소하였다. 10 g/L AgNO₃의 농도의 경우 전기저항은 10⁻²~10⁻³ Ω 정도까지 감소하였다. NZFS와 실리콘 고무를 무게비 5:1로 혼합하여 제조된 복합체의 재료정수 변화는 유전율 실수 및 허수 값이 도금의 양이 증가함에 따라 증가하였다. 도금되지 않은 NZFS는 400 MHz에서 자기공명을 나타내는 전형적인 자성재료의 특성을 나타내었고, 유전율은 실수 항이 8, 허수 항은 거의 0에 가까운 값을 나타내었다. 반면 10 g/L AgNO₃의 농도로 도금된 NZFS는 투자율의 큰 변화 없이 유전율 실수항이 35 이상, 허수항이 8 이상으로 매우 크게 증가하였다. 이에 따라 전파흡수체의 두께를 현저히 줄일 수 있었다. 임피던스 정합두께는 도금되지 않은 NZFS의 경우 5 mm로부터 10 g/L AgNO₃의 농도로 도금된 NZFS의 경우 2 mm 수준으로 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

- [1] 内藤喜之, 電波吸收体, オム社(1987).

- [2] Y. Naito, J. Phys. IV, 7, C-405(1997).
 [3] H. M. Musal, Jr. and H. T. Hahn, IEEE Trans. Mag., **25**, 3851(1989).
 [4] 清水康慶, 日本電子通信學會論文誌, **J68-B**, 928(1958).
 [5] 최경구, 조성백, 권경일, 김성수, 김재목, 한국요업학회지, **29**, 293(1992).
 [6] 신재영, 권형주, 오재희, 한국요업학회지, **30**, 415(1994).
 [7] 김남일, 장시성, 무전해도금, 동화기술(1996).
 [8] S. S. Kim, S. B. Jo, K. I. Gueon, K. K. Choi, J. M. Kim, and K. S. Churn, IEEE Trans. Magn, **27**, 5462(1991).

Microwave Absorbing Properties of Silver-coated Ni-Zn Ferrite Spheres Prepared by Electroless Plating

Jong-Hyuk Kim, Jae-Woong Kim and Sung-Soo Kim*

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received 17 May 2005, in final form 15 June 2005)

The present investigation provides an electromagnetic radiation absorptive composition which comprises silver-coated ferrite microspheres dispersed in silicon rubber matrix for the aim of thin microwave absorber in GHz frequencies. Ni-Zn ferrite spheres with 50 μm size in average were prepared by spray-drying and sintering at 1130°C. Conductive silver layer was plated on ferrite spheres by electroless plating. Conductive Ni-Zn ferrite sphere with uniform silver layer were obtained in the concentration of 10 g/L AgNO_3 per 20 g ferrite spheres. For this powder, electrical resistance is reduced as low as $10^{-2}\sim 10^{-3} \Omega$. The most sensitive material parameters with silver plating is real and imaginary parts of complex permittivity. The conductive Ni-Zn ferrite spheres have large values of dielectric constant. Due to this high dielectric constant of microspheres, matching thickness is reduced to as low as 2 mm at the frequency of 7 GHz, which is much thinner than conventional ferrite absorbers.

Key words : Microwave Absorber, Ni-Zn Ferrite, Silver Coating, Electroless Plating, Dielectric Constant