

니켈-아연 페라이트/에폭시 복합재료의 전기적 자기적 특성

한 기 철 · 최 형 도 · 문 탁 진[†] · 김 왕 섭* · 김 경 용*

고려대학교 재료공학과, *한국과학기술연구원 세라믹스연구부

(1994년 8월 22일 접수)

Electric and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite/Epoxy Composites

Ki Chul Han, Hyung Do Choi, Tak Jin Moon[†], Wang Sup Kim*, and Kyung Yong Kim*

Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Div. Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received August 22, 1994)

요 약: 니켈-아연 페라이트를 포함한 에폭시 복합재료의 전기, 자기적 성질을 주파수, 조성 및 입자의 크기 함수로 분석하였다. 복합재료는 cement mixed method에 의해 혼합하여 동축형, 토로이달형, 원판형으로 시편을 준비하였고, Impedance/Gain phase Analyzer(HP4194A)와 Network Analyzer(HP8753C)로 1MHz에서 5GHz의 주파수 영역에서 복소투자율과 복소유전율의 값을 얻었다. 에폭시-페라이트 복합재료의 복소투자율은 충전된 페라이트의 함량이 증가함에 따라 증가하고 주파수에 따라 분산거동을 일으켰다. 이 분산거동을 설명하기 위한 모델을 제시하였다. 복합재료의 복소유전율은 주파수나 입자크기에 거의 무관하며 단지 충전재의 함량이 변화할때 이들의 값이 변화됨을 알 수 있었다.

Abstract: The effects of frequency, volume fraction of ferrite, and particle size on the electric and magnetic properties of epoxy composite containing Ni-Zn ferrite were investigated. The composites were prepared by the cement mixed method and shaped as coaxial, toroidal, and disc types. The complex permeability and permittivity were obtained using an Impedance/Gain phase Analyzer(HP4194A) and a Network Analyzer(HP8753C) in the frequency range from 1 MHz to 5 GHz. The complex permeability of the composites increased with increasing the amount of ferrite. Especially the complex permeability of the composite showed the frequency dispersion characteristic. A model to describe such phenomenon was proposed. The complex permittivity of the composite mainly depended on the volume fraction of the filler and was relatively independent on the frequency and the particle size of filler.

Keywords: complex permittivity, complex permeability, frequency dispersion, composite.

서 론

일반적으로 고분자는 절연체이지만 다양한 기능성 충전재를 첨가하여 전기적 자기적 특성을 변화시킬 수 있다. 기능성 충전재의 대부분은 고분자 매트릭스에 부피비로 50% 이상 첨가되어 원하는

물성을 띤 복합재료를 만들 수 있다. 최근들어 고분자와 자기기록장치, 전자파 흡수체^{1,2}등에 사용되는 페라이트의 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁵ 이와같은 복합재료의 전자기적 특성은 첨가된 충전재의 종류, 형태, 및 크기와 이들의 함량에 의존한다고 알려져 있다.⁶ 특히 고분자-

페라이트 복합재료가 전파흡수체, EMI Shield재 등으로 활용될 경우 측정주파수 범위내에서의 유전율 및 투자율 변화, 즉 주파수 분산거동이 연구의 대상이 된다.

본 연구에서는 Ni-Zn계 페라이트/에폭시 복합재료의 경우, 충전재로 사용된 페라이트의 함량과 입자의 크기가 복합재료의 복소유전율 및 투자율의 주파수 분산거동에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

Johnson등⁷은 다결정 페라이트에 있어서 초투자율 μ_i 인 페라이트 입자둘레가 비자성의 입계에 의해 둘러싸인 모델을 설정하여 복소투자율의 입자크기 및 입계두께 의존성을 논의하였다. 이 모델을 비자성 입계 대신 비자성체인 고분자가 페라이트 주위를 둘러싸고 있는 구조로 생각하여 복합재료의 투자율 분산거동을 예측하는데 적용시켜 보았으며 Johnson의 모델에 의한 계산값과 본 연구에서 얻어진 결과를 비교 검토하였다.

실 험

본 실험에서 제작된 시편은 에폭시-페라이트 복합재료로서, 고분자 지지재료인 에폭시는 일본 스미토모 화학에서 제조된 cresol novolac epoxy resin ESCN 195-6을 사용하였다. Fe_2O_3 , NiO, ZnO(Aldrich, 99%)를 Table 1과 같이 평량하여 원료와 에탄올 및 쇄불의 무게비를 1:2:3으로 하여 24시간 혼합한 후 전기 건조기에서 10시간 건조시켰다. 건조된 시료를 박스형 로에서 분당 5℃씩 승온하고 900℃에서 2시간 유지시켜 열처리한 후 재분쇄하여 페라이트 분말을 만들었다.

이렇게 만들어진 페라이트분말을 140, 170, 200, 230, 270, 325mesh를 차례로 통과시켜 입자크기를 조절하여 88~105 μm , 74~88 μm , 62~74 μm , 53~62 μm , 44~53 μm 사이의 페라이트 입자와 45 μm 이하의 페라이트 분말을 각각 준비하였다. 에폭시

와 결합력 및 분산의 효과를 주기 위하여 Union Carbide사의 실란계 커플링제인 A-187(γ -Glycidy propyl-trimethoxysilane)을 1wt% 첨가하여 페라이트 표면을 처리하였다. 표면처리된 페라이트를 각각의 입자크기별로 35, 40, 50, 60vol%로 에폭시에 첨가하였고, 이때 에폭시는 경화제로 일본 아카리화사의 phenol novolac resin인 Tamanol 758을 ESCN 195-6에 대해 1:1 당량비로 첨가하여 혼합하였다. 복합재료의 혼합은 시멘트 혼합방법을 이용하였다.⁸ 측정시편은 원판형, 토로이달형, 동축형으로 압축성형한 후 180℃에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. 원판형과 동축형 시편의 표면을 잘 연마한 후 증류수에서 2시간 이상 끓여 개기공내의 공기를 제거하고 물로 포화시켰다. 부유무게(W_{ss})와 포화무게(W_s)를 4회 측정하고 100℃ 오븐에서 24시간 건조시킨 후 건조무게(W_d)를 측정한 후, 알키메드법에 의하여 겉보기밀도(ρ_a)와 기공율(%P)을 다음식과 같이 결정하였다.

$$\rho_a = \frac{W_d \times \rho_w}{W_d - W_{ss}} \times 100 \quad (1)$$

$$\%P = \frac{W_s - W_d}{W_s - W_{ss}} \times 100$$

여기서 ρ_w 은 증류수의 밀도이다.

에폭시-페라이트 복합재료의 시편은 각 조성당 각각의 형태로 2개씩 제작하였다. 토로이달형 시편에 직경 0.35mm의 예나멜선을 균일한 간격으로 20회 감고 Impedance/Gain phase Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 1MHz-40MHz의 주파수범위에서 L_s 와 Q 를 측정하여 복소투자율을 구하였다. 50MHz-5GHz까지의 특성은 동축형 시편을 coaxial air line (HP85051-60007)에 삽입한 후 Network Analyzer(HP8753C)를 사용하여 S_{11} 과 S_{21} 을 측정하고 계산에 의해 구하였다.⁹

결과 및 고찰

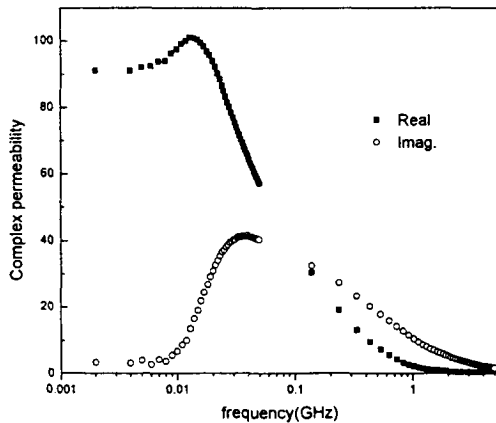
에폭시-페라이트 복합재료의 전자기적 특성을

Table 1. Experimental Composition

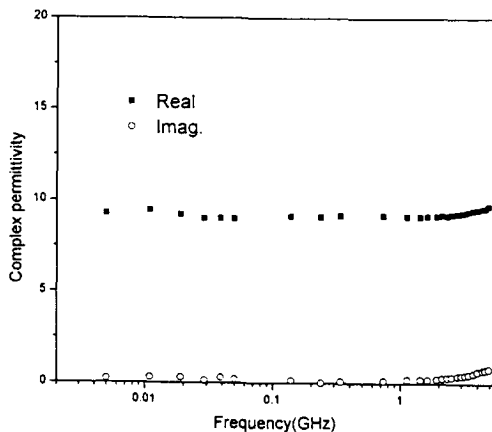
Raw material	Fe_2O_3	ZnO	NiO
wt %	68.2	13.03	18.77

살펴보기에 앞서 Kim등¹⁰에 의한 방법으로 동축선 측정장치 및 방법의 신뢰성을 확립하였다.

Fig. 1의 (a)와 (b)는 충전재로 사용된 Ni-Zn 페라이트 소결체의 복소투자율과 복소유전율을 나타내는 것으로서 1MHz에서 투자율이 약 90정도이며 공진주파수가 약 0.039GHz이었다. 복소투자율은 주파수에 대해 분산거동을 보이는 반면 복소유전율의 실수값은 측정 주파수영역에서 거의 일정하게 약 9.1정도를 나타내며 허수값은 무시할 만큼 작은 값을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Complex permeability of Ni-Zn ferrite.
(b) Complex permittivity of Ni-Zn ferrite.

본 실험에서 사용한 cresol novolac epoxy는 투자율과 유전율의 실수값이 각각 1, 3.4정도이고 측정 주파수에 무관한 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 페라이트 함량이 60vol%인 에폭시-페라이트 복합재료($f/e=6/4$)의 페라이트 입자크기에 따른 복소투자율과 주파수와의 관계이다. 1GHz이하에서는 투자율 실수부가 입자가 커짐에 따라 감소하였고, 1GHz이상에서는 입자크기에 거의 무관하게 거동하였다. 투자율 허수부는 측정주파수에서 거의 일정한 경향을 보였다. 일반적으로 페라이트 소결체의 경우 입자크기가 증가될수록 투자율값이 증가된다고 알려져 있기 때문에¹¹ 본 실험에서도 충전재로 사용된 페라이트 입자크기가 증가될수록 투자율값이 증가할 것이라고 예측하였으나 본실험의 결과 입자의 크기가 커짐에 따라 투자율 실수부가 작아지는 경향을 보였다. 이는 입자의 크기에 의한 효과보다는 에폭시-페라이트 복합재료에 포함되어 있는 기공에 의한 효과가 더 큰 영향을 끼치기 때문이라고 판단된다.

Fig. 3은 페라이트 함량이 60vol%인 시편들의 결보기 기공율을 입자크기에 대하여 나타낸 것이다. 입자크기가 증가함에 따라 기공율이 증가하였다. 그러므로 에폭시-페라이트 복합재료에 있어서

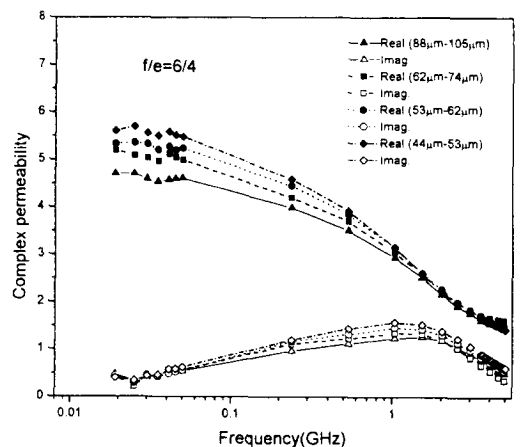


Fig. 2. Effect of the particle size on the complex permeability of the composite($f/e=6/4$).

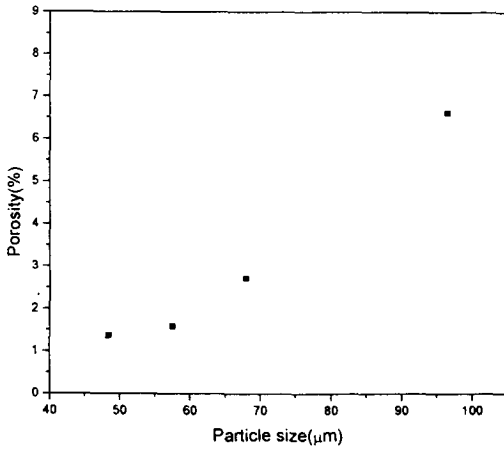


Fig. 3. Relationship between the porosity(%) and the particle size for the composite(f/e=6/4).

자기적 특성의 영향은 입자크기의 영향보다는 기공율에 의한 영향이 더 큰 것으로 해석될 수 있다.

Fig. 4는 입자크기가 44~53μm인 복합재료의 복소투자율 주파수 분산거동을 페라이트 함량에 따라 나타낸 것이다. 투자율의 실수부는 페라이트 함량이 증가함에 따라 측정된 주파수 영역에서 증가하며 허수부도 최대값이 커지는 경향을 보인다.

고분자 복합재료의 복소투자율의 주파수 분산거동은 Johnson등⁷에 의한 모델을 이용하여 알아보았다. Johnson은 초투자율 μ_i 인 소결체 페라이트 입자(입자크기 D)와 두께가 δ 인 비자성체 입계로 구성된 모델을 설정하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\mu_e = \frac{\mu_i(D+\delta)}{\mu_i\delta + D} = \frac{\mu_i(1+X)}{\mu_iX + 1} \quad (2)$$

여기서 $X = \delta/D$ 이다.

에폭시-페라이트 복합재료의 경우 비자성체인 고분자가 자성재료인 페라이트를 둘러싸고 있는 것으로 생각할 수 있으므로 이 모델을 적용할 수 있다. 첨가된 페라이트 함량과 X와의 관계는 다음과 같다.

$$V_f = \frac{D^3}{(D+\delta)^3} = \frac{1}{(1+X)^3} \quad (3)$$

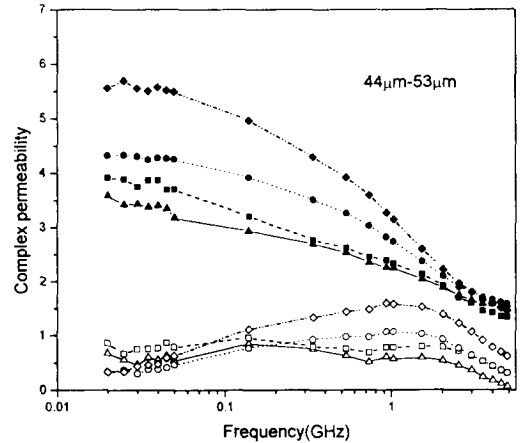


Fig. 4. Complex permeability spectra of the composite for various ferrite volume fraction at a fixed particle size distribution(44 μm-53 μm).

—▲— Real(f/e=3.5/6.5) -△- lmag.(f/e=3.5/6.5)
 ···■·· Real(f/e=4/6) ···□·· lmag.(f/e=4/6)
 -●- Real(f/e=5/5) -○- lmag.(f/e=5/5)
 -◆- Real(f/e=6/4) -◇- lmag.(f/e=6/4)

여기서 V_f 는 페라이트 부피비이다. 이때 전술한 실제 복합재료 내에 포함된 기공은 비자성체이므로 에폭시 함량에 포함시켜 보정하였다.

Fig. 5는 50MHz에서 μ_e 와 페라이트 부피비와의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 실선은 식 2를 이용한 계산치로서 실측치와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

복소투자율의 주파수 분산거동을 간단한 이완현상으로 설명하면 다음과 같다.

$$\mu'_e = \frac{\mu_e}{1 + f^2 \left(\frac{\mu_e}{\mu_i \cdot f_r} \right)^2} \quad (4)$$

$$\mu''_e = \frac{\mu_e \cdot f \left(\frac{\mu_e}{\mu_i \cdot f_r} \right)}{1 + f^2 \left(\frac{\mu_e}{\mu_i \cdot f_r} \right)^2}$$

여기서 f_r 은 소결체 페라이트의 공진주파수이다.

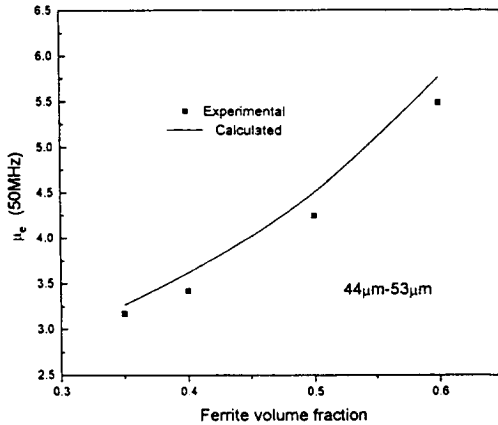


Fig. 5. Comparison of the experimental value with the calculated value for μ_e (50MHz) as a function of ferrite volume fraction(44 μ m-53 μ m).

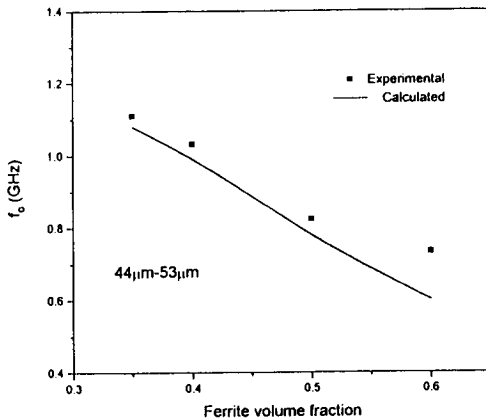


Fig. 6. Comparison of the experimental value with the calculated value for resonance frequency.

이 식에서 고분자 복합재료의 공진주파수(f_0)는 $\mu_i \cdot f_r / \mu_e$ 이다.

Fig. 6은 계산된 공진주파수와 실험값을 비교한 것으로서 실험값과 계산값이 비교적 잘 일치하였다. 페라이트 함량이 증가함에 따라 μ_e 가 증가하고 f_0 는 감소하였다. $\mu_e \cdot f_0 = \mu_i \cdot f_r \cong 3.5$ 로 일정한 값을 가지므로 고분자 복합재료도 Snoek limit을 만족한다는 것을 알 수 있었다.¹² 이상의 결과로

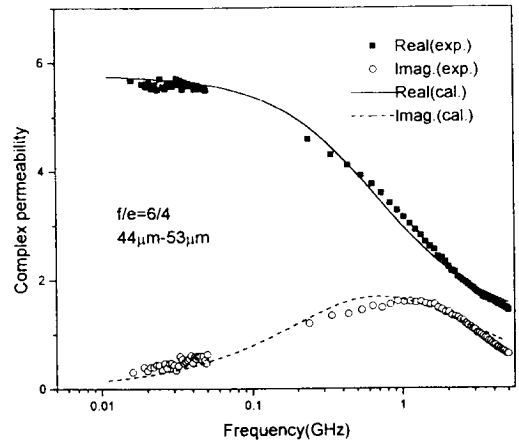


Fig. 7. Comparison of the experimental value with the calculated value for frequency spectra of the complex permeability of the composite($f/e=6/4$, particle size=44 μ m-53 μ m).

부터 자성재료의 투자율값과 공진주파수, 그리고 부피비를 알 수 있다면 복합재료의 복소투자율의 주파수 분산거동을 식 2, 3, 4에 의하여 예측할 수 있을 것이다.

페라이트 함량이 60vol%인 에폭시-페라이트 복합재료의 복소투자율의 주파수 분산거동과 식 4에 의한 계산값을 비교한 것을 Fig. 7에 나타내었다. 계산값과 측정값이 전 주파수영역에서 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

다음은 고분자 복합재료의 복소유전율에 영향을 미치는 요인에 대해 살펴보았다. Fig. 8은 페라이트 함량이 60vol%인 에폭시-페라이트 복합재료의 경우 페라이트 입자크기에 따른 복소유전율의 변화를 주파수에 대하여 나타내었다. 복소유전율의 경우 Fig. 2의 복소투자율의 경우와 마찬가지로 실수부는 입자크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 허수부의 경우는 값이 작아서 입자크기에 의한 차이가 두드러지게 나타나지 않았다.

Fig. 9는 입자크기가 44~53 μ m인 페라이트를 60, 50, 40, 35vol%로 첨가했을때 고분자 복합재료의 복소유전율의 변화를 나타낸 것이다. 복소유전

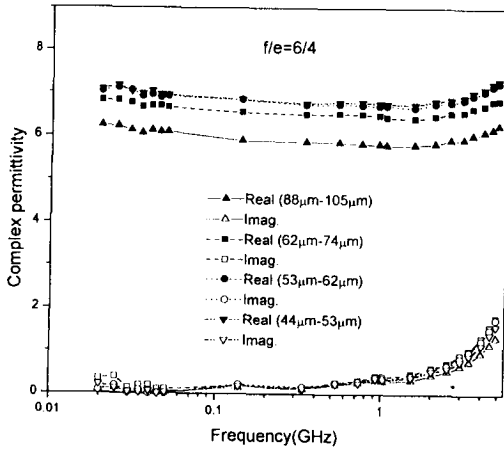


Fig. 8. Relationship between complex permittivity and frequency for the composite($f/e=6/4$) with different particle size.

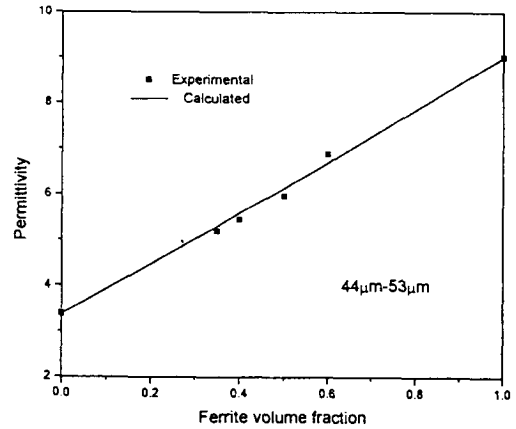


Fig. 10. Comparison of the experimental value with the calculated value for permittivity as a function of ferrite volume fraction.

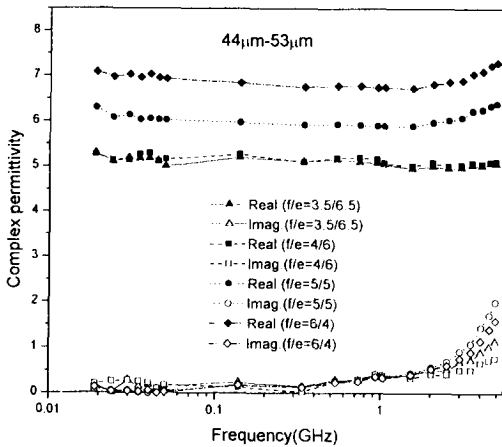


Fig. 9. Complex permittivity of the composite for various ferrite volume fraction at a fixed particle size distribution($44\mu\text{m}-53\mu\text{m}$).

율의 실수부는 페라이트 함량이 증가됨에 따라 증가하였다. 복소유전율은 주파수에 거의 무관하게 일정한 값을 나타내지만 3GHz 이상에서 주파수가 증가함에 따라 유전율의 실수부와 허수부가 증가하는데 이는 고분자 복합재료의 분극현상의 천이가 일어나기 때문으로 생각된다.

에폭시-페라이트복합재료의 복소유전율의 경우는 복소투자율과 달리 주파수에 무관하게 일정한 값을 나타내기 때문에 일반적인 혼합법칙에 의하여 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$\epsilon_c = V_f \epsilon_f + V_m \epsilon_m \quad (V_f + V_m = 1) \quad (5)$$

여기서 ϵ_c , ϵ_f , ϵ_m 는 각각 복합재료, 충전재 및 고분자의 유전율이고 V_f 와 V_m 는 충전재와 고분자의 부피분율을 나타낸다. 고분자 복합재료의 제조시 생긴 기공의 영향을 고려하면 다음과 같다.

$$\epsilon_{cg} = P + (1-P) \cdot (V_f \epsilon_f + V_m \epsilon_m) \quad (6)$$

여기서 ϵ_{cg} 는 기공을 포함하고 있는 복합재료의 유전율이고 P 는 기공율을 나타낸다. Fig. 10은 입자크기가 $44-53\mu\text{m}$ 의 분포를 가진 복합재료의 페라이트 함량에 따른 유전율과 식 6에 의한 계산값을 비교한 것이다. 실선으로 나타난 계산값과 실제 측정값이 거의 일치함을 알 수 있었다.

이상의 결과로 부터 에폭시-페라이트 복합재료의 제조시 복합재료의 복소투자율은 충전재인 페라이트의 초투자율과 공진주파수, 그리고 부피비를

알 수 있다면 식 4에 의해 전 주파수 영역에서 예측할 수 있으며, 복소유전율의 경우는 주파수에 무관하므로 고분자와 충전재의 물성과 각각의 부피비를 일반적인 혼합법칙(식 6)에 대입하여 예측할 수 있다는 것을 알았다.

결 론

1. 에폭시-페라이트 복합재료의 복소투자율은 페라이트 함량이 증가함에 따라 증가하고 페라이트 입자크기보다 기공율과 충전재의 분산효과에 영향을 받는다. 특히 복소투자율의 주파수 분산거동은 충전재인 페라이트의 초투자율과 공진주파수, 그리고 부피비를 알면 전 주파수 영역에서 예측할 수 있다.

2. 에폭시-페라이트 복합재료의 복소유전율은 충전재의 함량이 증가함에 따라 증가하고 기공율이 증가함에 따라 감소하였다. 또한 주파수에 무관하게 일정한 값을 나타내는 바, 그 값은 각각의 유전율과 부피비에 의한 일반적인 혼합법칙에 따른다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. K. Y. Kim, W. S. Kim, S. M. Kang, and H. J. Jung, *J. Mat. Sci.*, **27**, 4741 (1992).
2. K. Y. Kim, W. S. Kim, and S. Y. Hong, *IEEE Trans. Magn.*, **29**, 2134 (1993).
3. Z. Rigbi and L. Jilken, *J. Magn.*, **37**, 267 (1983).
4. D. R. Saini, A. V. Shenoy, and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4123 (1983).
5. Mun Fu Tse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3625 (1985).
6. H. C. Kim, P. T. Lee, Y. C. Jung, and J. S. Um, *한국전자파 기술학회지*, **4**, 41 (1993).
7. H. T. Johnson and E. G. Visser, *IEEE Tran. Magn.*, **26**, 1987 (1990).
8. P. B. Jana, A. K. Mallick, and S. K. De, *IEEE Tran. Electromagn. Compat.*, **34**, 478 (1992).
9. K. Y. Kim, W. S. Kim, and J. K. Lee, *전자공학 회 논문집*, **28**, 9 (1991).
10. K. Y. Kim, W. S. Kim, H. J. Jung, and S. D. Jang, *Jap. J. Appl. Physics*, **4**, 369 (1991).
11. H. Igarashi and K. Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 51 (1976).
12. J. L. Snoek, *Physica*, **14**, 207 (1948).