

에폭시-페라이트 복합재료의 전자기적 특성과 전자파 흡수 특성에 대한 입자 크기 및 기공율의 영향

최 형 도 · 김 왕 섭* · 전 인 수* · 윤 호 규 · 문 탁 진†

고려대학교 재료공학과, *보성중전기 주식회사

(1996년 7월 2일 접수)

Effects of Particle Size and Porosity on Electromagnetic and Electromagnetic Wave Absorbing Properties of the Epoxy-Ferrite Composites

Hyung Do Choi, Wang Sup Kim*, In Soo Jeon*, Ho Gyu Yoon, and Tak Jin Moon†

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

*Bo Sung Electric Co., 529-10, Sinsa Dong, Kangnam Gu, Seoul C. P. O. Box 103, Seoul, Korea

(Received July 2, 1996)

요약: 에폭시-페라이트 복합재료의 전자기적, 전자파 흡수 특성에 대한 입자크기 및 기공율의 효과를 분석하였다. 복합재료의 복소투자율과 유전율 및 전자파 흡수 특성은 1 MHz에서 5 GHz까지의 주파수 영역에서 impedance/gain phase analyzer (HP4914A)와 network analyzer (HP8753C)를 이용하여 각각 구하였다. 페라이트 입자 크기가 증가할수록 복합재료의 복소투자율은 증가하였다. 유전율의 경우 실수부는 입자 크기가 증가함에 따라 증가하고, 허수부는 입자 크기에 무관하다. 기공율이 증가함에 따라 복소투자율의 이완곡선은 완만하게 된다. 입자 크기 분포의 차이는 복소투자율에 영향을 주지만 복소유전율에는 무관하였다. 동일한 페라이트 함량의 복합재료에서 페라이트 입자의 크기 및 입자 크기 분포를 조절하면, 전자파 흡수를 나타내는 주파수 대역이 변하였다.

ABSTRACT: In this study, the effects of particle size and porosity on electromagnetic and electromagnetic wave absorbing properties of an epoxy-ferrite composite were investigated. The complex permeability, permittivity and electromagnetic attenuation value of the composite 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 composite and the real part of permittivity increased with increasing the particle size of ferrite. The imaginary part of permittivity was independent of the particle size. The relaxation spectrum of the complex permeability had gotten broad with increasing the porosity of composite. The particle size distribution had an effect on the complex permeability of composite. However the complex permittivity was independent of the particle size. The attenuation frequency range could be changed by controlling the particle size and the particle size distribution of ferrite at the given ferrite content.

Keywords: particle size, complex permeability, attenuation, composite.

서 론

페라이트를 첨가한 고분자 복합재료는 마이크로파 영역에서의 전자파 흡수체로써 이용되고 있다. 고분자 복합재료를 이용한 전자파 흡수체는 소결체 페라이트만으로 구성된 전자파 흡수체의 한계를 개선하고, 고분자의 우수한 가공성, 경량화의 장점 때문에 이들 재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{1,2}

자성손실을 이용한 전자파 흡수체의 전자파 흡수 특성은 재료의 조성, 흡수체의 두께, 복소투자율 그리고 복소유전율에 의해 결정된다.³ 페라이트 분말이 에폭시에 분산된 복합재료에서 페라이트와 에폭시의 부피비에 따른 복합재료의 전자기적 특성과 전자파 흡수 특성이 현저하게 변화할 것이라는 예상은 쉽게 할 수 있다. 그러나 동일한 부피비를 갖는 복합재료에 있어서 페라이트 분말의 크기가 다를 경우 어떠한 현상이 나타날 것인가에 대한 예측은 쉽지 않을 것이다. 실제 이들 복합재료로 전자파 흡수체를 구현함에 있어서 어느 정도의 크기를 갖는 페라이트 분말이 전자파 흡수 특성에 유리한가를 찾는 것이 중요한 문제가 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 페라이트 입자의 크기에 따른 복합재료의 전자기적 성질 및 전자파 흡수 특성의 변화를 고찰하고자 한다.

실 험

에폭시-페라이트 복합재료로서, 고분자 기지재료인 에폭시는 일본 스미토모 화학에서 제조된 α -cresol novolac epoxy resin ESCN 195-6을 사용하였다. Fe_2O_3 , NiO 그리고 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 °C씩 승온하여 1200 °C에서 2시간 유지시켜 열처리하여 페라이트 분말을 만들었다.

에폭시-페라이트 복합재료의 입자 크기 영향을 조사하기 위해 사용한 페라이트는 입자 크기 분포를 조절하기 위해 먼저 140, 170, 200, 230, 270, 325 mesh sieve에 차례로 통과시켜 88-105 μm , 74-88 μm , 62-74 μm , 53-62 μm , 44-53 μm 사이의 페라이트 분말과 45 μm 이하의 분말을 각각 준비하였다.

Table 1. Experimental Composition (wt%)

materials	Fe_2O_3	ZnO	NiO
Ni-Zn ferrite	66.8	23.83	9.37

이렇게 준비된 입자들의 서로 응집된 것을 제거하기 위해 초음파로 분리작업을 5회한 후, 이들을 직경 1.5 cm, 길이 1 m인 유리관에 넣고 침강시켰다. 이를 3개의 층으로 분리하여 중간에 층을 취해 분말의 입자를 분류하였다. 한 입자 크기 당 침강과정을 3번 실시하여 가능한 좁은 분포를 갖는 입자로 분류하고자 했다. 이상의 방법으로 얻어진 분말을 가지고 SKA-5000의 입도 분석기를 사용하여 페라이트 분말 입자의 입도분포를 측정하였다.

에폭시와 결합력 및 충전재의 분산효과에 따른 재료의 특성을 보기 위하여 Union Carbide사의 실란계 커플링제 A-187 (γ -glycidoxypolytrimethoxysilane)을 1 wt% 첨가하여 페라이트 표면을 처리하였다. 표면처리된 페라이트를 각각의 입자크기별로 50 vol%로 에폭시에 첨가하였고, 이때 에폭시는 경화제로 일본 아카리화학사의 phenol novolac resin인 Tamanol 758을 ESCN 195-6에 대해 1:1 당량비로 첨가하여 혼합하였다. 복합재료의 혼합은 시멘트 혼합방법을 이용하였다.

전자기적 특성의 측정시편은 토로이달형, 동축형으로 압축성형한 후 180 °C에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. 토로이달형 시편에 직경 0.35 mm의 에나멜선을 균일한 간격으로 20회 감고 impedance/gain phase analyzer (HP4194A)를 사용하여 1 MHz-40 MHz의 주파수범위에서 inductance와 $Q (= \mu_r / \mu_r')$ 를 측정하여 복소투자율을 구하였다. 50 MHz-5 GHz까지의 특성은 동축형 시편을 coaxial air line (HP85051-60007)에 삽입한 후 network analyzer (HP8753C)를 사용하여 복소 투자율 및 유전율을 계산에 의해 구하였다.⁴

동축형 시편의 표면을 잘 연마한 후 증류수에서 2시간 이상 끓여 개기공내의 공기를 제거하고 물로 포화시켰다. 부유무게 (W_s)와 포화무게 (W_s)를 4회 측정하고 100 °C 오븐에서 24시간 건조시킨 후 건조무게 (W_d)를 측정한 후, 알키메드법에 의하여 겉보기밀도 (ρ_a)와 기공율 (%P)을 다음 식과 같이 결정하였다.

$$\rho_a = \frac{W_d \times \rho_w}{W_d - W_{ss}}$$

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

여기서 ρ_w 은 증류수의 밀도이다.

결과 및 고찰

페라이트 분말을 실험에 나타난 방법에 의해 40 μm 에서 100 μm 사이의 범위에서 입자 크기를 분류하였다. 분류된 입자들의 분포는 Fig. 1에 나타내었다. 입자들의 평균 크기는 각각 40, 55, 75, 100 μm 이다. 이렇게 분류된 페라이트 분말과 에폭시의 부피비를 0.5로써 동일하게 하여 복합재료를 만들고 이들의 전자기적 특성을 조사하였다. 먼저 복합재료의 기공율은 일정하게 약 1.23정도의 값을 갖는 시편들을 비교함으로써, 기공변화에 대한 영향을 최소화시킨 후 입자크기의 영향을 살펴보았다.

Fig. 2는 페라이트 함량이 50 vol%인 복합재료에 대한 입자 크기에 따른 복소투자율의 변화를 나타낸 것이다. 0.8 GHz 이하의 영역에서는 복합재료내에 페라이트 분말의 크기가 감소함에 따라 투자율이 감소함을 알 수 있다. 페라이트 입자가 클수록 투자율이 크기 때문에 입자가 큰 충전재를 복합재료에 첨가하면 복합재료의 투자율은 증가한다. 0.8 GHz 이상의 주파수 영역에서는 더 이상 입자 크기의 영향을 볼 수 없다. Fig. 3은 페라이트 함량이 50 vol%인 복합재료의 입자 크기에 따른 복소유전율의 변화를 나타낸 것이다. 페라이트 분말은 자성체이므로 복소유전율은 복소투자율과는 달리 측정주파수에 대해 일정한 값을 나타낸다. 복소유전율은 분말의 크기가 작아짐에 따라 전 주파수 영역에서 일정한 값의 차이를 나타내며 실수부가 감소한다. 입자의 크기가 감소함에 따라 유전율이 감소하는 것은 입자의 크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가했기 때문일 것이다.⁵ 비표면적이 증가함에 따라 유전율이 감소하는 것은 페라이트 입자의 표면층에 따른 것으로 이 표면층의 유전율이 페라이트 bulk의 유전율보다 작기 때문이다. 한편 유전율 허수부는 1.5 GHz에 이를 때까지는 입자

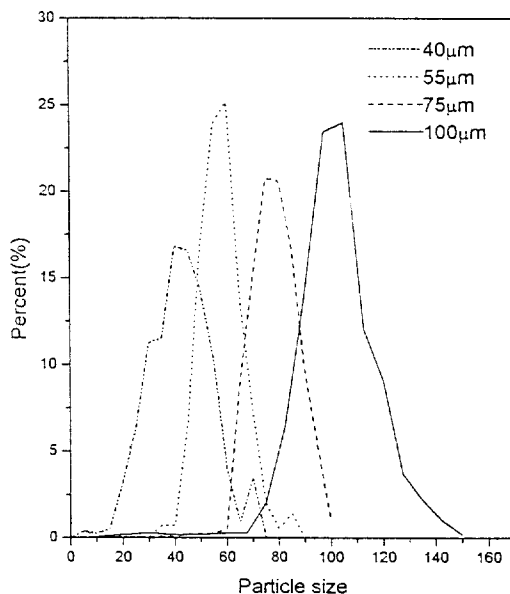


Figure 1. The particle size distribution of the dispersed ferrite particle.

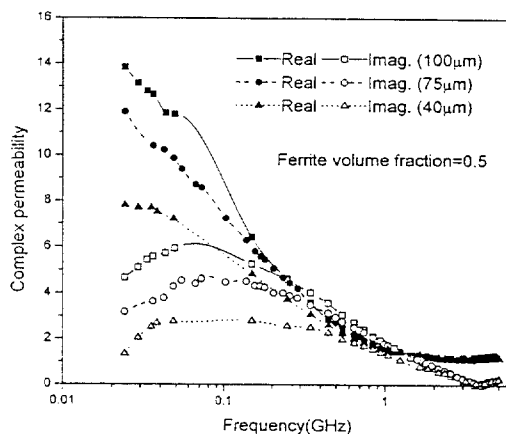


Figure 2. The dispersion spectra of complex permeability of the composite for various particle size of ferrite at ferrite 50 vol%.

크기에 관계없이 일정한 값을 갖다가 그 이상의 주파수부터 점차 약간의 값 차이를 보이고, 큰 입자의 충전재가 첨가된 복합재료의 유전손실이 작은 것에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 다음은 비교적 입자 크기가 균일한 충전재 입자의 첨가와 입자 크기가 불균일한 즉 입자 크기 분포가 넓은 충전재의 입자를 첨

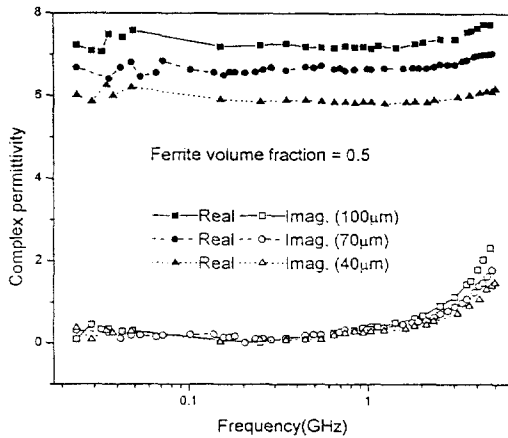


Figure 3. The behavior of complex permittivity of the composite for various particle size of ferrite at ferrite 50 vol%.

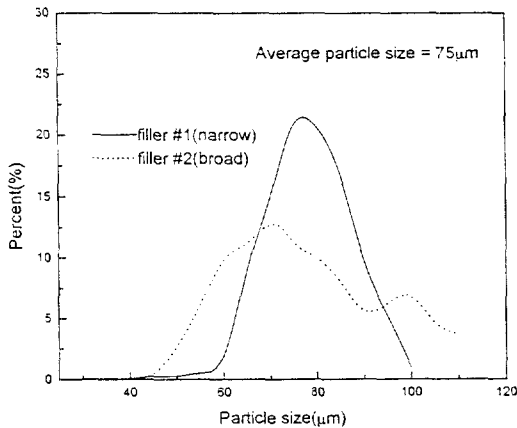


Figure 4. The particle size distribution for two types

가한 경우를 비교하였다. Fig. 4는 입자 크기 분포가 다른 두 충전재의 입자 크기 분포를 나타낸 것이다. 두 충전재 모두 평균 입자 크기는 $75 \mu\text{m}$ 인 경우를 나타낸다. 입자 크기 분포가 다른 두 종류의 충전재를 각각 0.5의 부피비로써 첨가한 페라이트-에폭시 복합재료들의 복소투자율에 대한 주파수 분산 특성을 조사하였다. Fig. 5는 좁은 입자 분포를 가진 페라이트 (filler 1)를 첨가한 복합재료의 복소투자율의 기공율에 대한 영향을 나타낸 것이다. 기공율이 커짐에 따라 이완주파수 (투자율 허수부가 최대일 때 주파수) 이전의 주파수 대역에서 투자율 실수부 및 허수

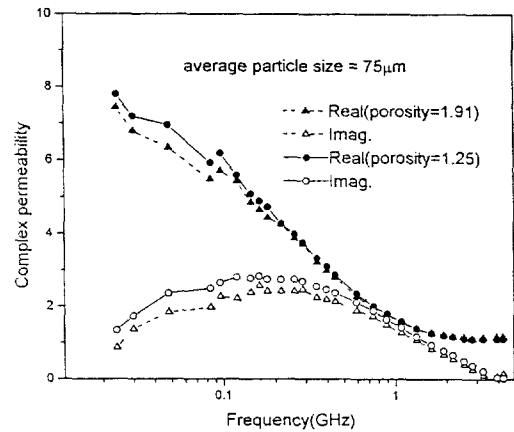


Figure 5. The effect of porosity on complex permeability of composite containing the ferrite of narrow particle size distribution.

부가 감소하며 이완 주파수 이후에 주파수 대역에서 서서히 반전되는 현상을 보인다. 기공율이 증가하면 이완곡선은 이완영역에서 훨씬 완만하게 되고 평평하게 된다. 이완영역이 완만하게 되는 것은 이완주파수가 하나의 최대값을 갖는 것이 아니라 분포를 갖게 되기 때문이다. 이완주파수가 분포를 갖게 되는 것은 기공 등에 의해 스핀의 회전운동이 방해받기 때문에 재료내에 각각의 상에 따른 이완주파수가 일정하지 못하게 되기 때문으로 판단된다. 한편 이들에 대한 복소유전율은 Fig. 6과 같다. 페라이트-에폭시 복합재료는 자성재료이므로 유전율은 투자율과 달리 측정 주파수에서 일정하다는 것은 앞서 설명하였다. 기공의 증가는 페라이트 복합재료가 갖는 고유값보다 유전율 실수부를 감소시키는 결과를 갖는다. 유전율 허수부는 기공에 관계없이 일정한 값을 갖는다. 이상의 결과는 페라이트 함량에 따른 유전율의 결과와 유사한 거동을 나타낸다.¹ Fig. 7은 입자 크기 분포가 좁은 충전재 (filler 1)와 넓은 충전재 (filler 2)를 각각 50 vol%로 첨가한 페라이트-에폭시 복합재료에 대한 복소 투자율의 주파수 분산 거동을 나타낸 것이다. 이들 복합재료의 밀도와 기공율은 각각 3.37, 1.5% 정도이며, 시편의 밀도 및 기공변화에 따른 영향을 최소화하여 비교한 것이다. Filler 2를 첨가한 복합재료는 filler 1을 첨가한 복합재료에 비해 일정 주파수에서 투자율 실수부는 감소하고 손실은 커진다

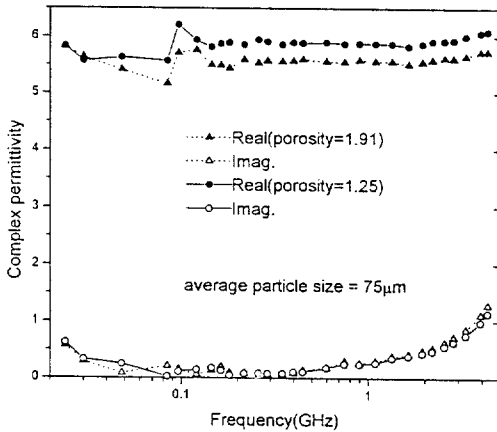


Figure 6. The effect of porosity on complex permittivity of composite containing the ferrite of narrow particle size distribution.

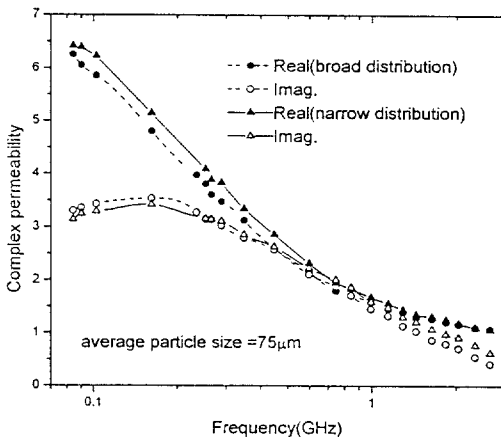


Figure 7. The dispersion spectra of complex permeability for the composite with different particle size distribution at ferrite 50 vol%.

는 것을 이 그림을 통해서 알 수 있다. 입자 크기가 불균일한 경우 각각의 입자들의 자기모멘트가 인접한 입자들에 의해 상호작용을 받게 되어 스핀 운동의 회전에너지가 분산되어 투자율 실수부가 감소하며, 에너지의 분산은 손실로써 나타나므로 투자율 손실항이 커진다고 생각한다. Fig. 8은 입자크기 분포에 따른 유전율을 나타낸 것이다. 이 경우 기공의 영향(Fig. 6)과는 달리 유전율 실수부 및 허수부의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 이상의 결과로 복합재료에서 입

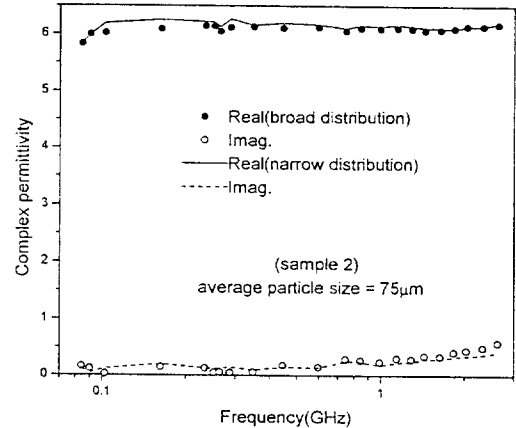


Figure 8. The complex permittivity of the composite with different particle size distribution.

자 크기 분포는 복소투자율에는 영향을 미치지만 복소유전율에는 무관하다는 것을 알 수 있다. 복합재료에서 미세한 복소투자율의 제어가 필요할 경우, 입자 크기 분포를 조절함으로써 유전율의 변화없이 복소투자율의 제어가 가능하다는 것을 알았다.

Fig. 9의 (a)와 (b)는 페라이트 함량이 50 vol%인 복합재료의 경우 주파수와 두께에 따른 감쇠 거동을 입자의 크기로 나누어 나타낸 것이다. 흡수재료의 두께를 증가시키면 감쇠 곡선의 중심 주파수(f_m)는 낮은 주파수 대역으로 이동한다. 이는 입자 크기에 관계없이 동일한 거동을 나타낸다. (a)에서 입자 크기가 40 μm 의 충전재를 첨가한 복합재료는 두께 2 cm로 만들었을 때 약 0.8~1.1 GHz대에서의 전자파 흡수체를 구현할 수 있다. 따라서 두께가 두꺼울수록 혹은 얇을수록 전자파 흡수 특성이 좋다 나쁘다는 평가를 할 수 없다. (b)에서 1 mm의 차이로 인해 20 dB이상의 전자파 흡수능을 발휘하는 주파수 대역이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다. 이렇게 전자파 흡수능이 재료의 두께에 민감하게 반응할 경우 구현에 많은 문제점이 따른 것은 쉽게 예상할 수 있을 것이다. 그러므로 치수에 둔감한 조건을 찾는 것이 중요하며, 하나의 방법으로 Choi등에⁶ 의한 전자파 흡수체 설계의 Fig. 3에서 두께에 따른 정합범위의 공통부분내에 있는 재료정수를 찾으면 두께 편차를 ± 1 mm 정도내에서 오차를 허용할 수 있을 것이다. Fig. 9의 (a)와 (b)를 비교하면 입자 크기에 따라 전자파 흡

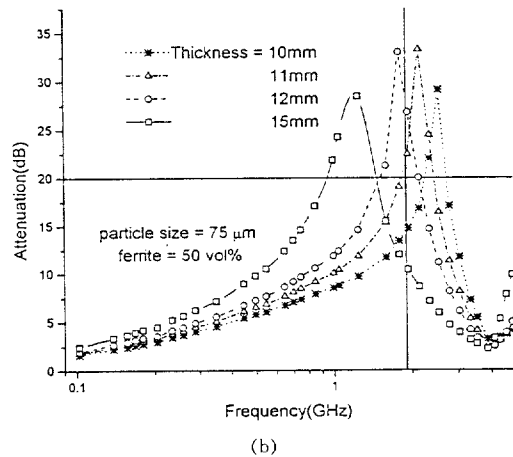
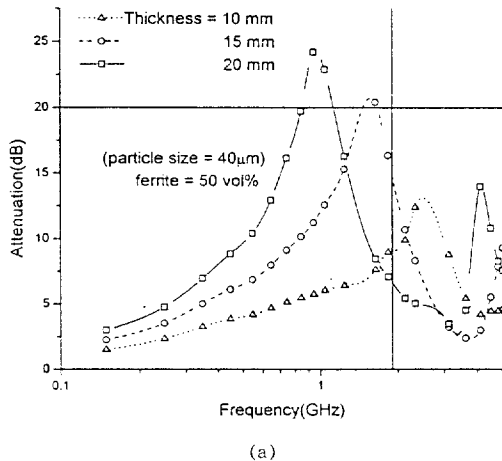


Figure 9. (a) The attenuation behavior of the composite for various thickness and particle size at ferrite 50 vol% (particle size: 40 μm) and (b) the attenuation behavior of the composite for various thickness and particle size at ferrite 50 vol% (particle size: 75 μm).

수 특성도 변한다는 것을 알 수 있다. 이 결과를 보면 입자의 크기의 영향도 입자가 크면 전자파 흡수 특성이 우수하다 혹은 나쁘다라고는 할 수 없다. 무엇보다 중요한 것은 관심주파수를 어디에 맞추는가가 중요하다는 것을 알 수 있다. Fig. 10은 평균 입자 크기가 75 μm 로 동일하고, 입자 크기 분포가 다른 충전재를 첨가한 50 vol%의 페라이트 (sample 2)-에폭시 복합재료의 전자파 흡수 특성을 나타낸 것이

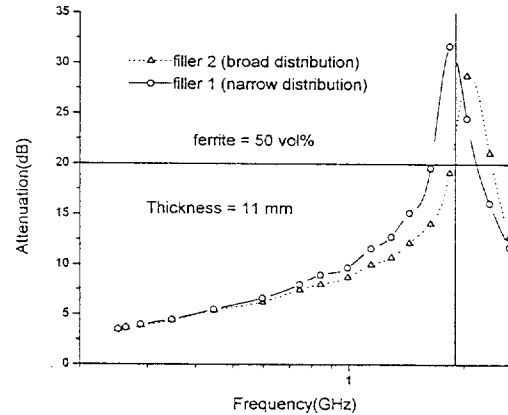


Figure 10. The attenuation of the composite for different particle size distribution.

다. 입자 크기 분포에 따라 전자파 흡수 특성이 변한다는 것을 알 수 있다. 입자 크기 분포가 좁은 filler 1의 경우 20 dB 이상의 전자파 흡수능을 발휘하는 주파수가 1.6~2.1 GHz인 반면 입자 크기 분포가 넓은 filler 2는 1.8~2.4 GHz이다. Fig. 9와 10의 결과로 동일한 조성의 복합재료에서 충전재의 입자 크기 및 입자 크기 분포를 조절하면 전자파 흡수능을 발휘하는 주파수 대역을 변화시킬 수 있다는 것을 알았다. 또한 충전재의 입자 크기를 75 μm 로 할 경우 두께 11~12 mm의 1.9 GHz용 전자파 흡수체를 구현할 수 있었다. 주파수 관점에서 전자파 흡수 특성의 평가는 F (figure of merit, $\Delta f/f_m$)로 평가할 수 있는데 이 복합재료의 경우 약 26% 정도의 값을 가진다. 여기서 Δf 는 허용 감쇠능 이상의 주파수 대역폭을 나타낸다. F 가 20% 이상의 경우 광대역형 전자파 흡수 재료로 사용 가능하기 때문에 본 재료의 경우도 광대역형 전자파 흡수 재료로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

결론

1. 페라이트 입자 크기가 증가할수록 복합재료의 복소투자율은 증가한다. 유전율의 경우 실수부는 입자 크기가 증가함에 따라 증가하고, 허수부는 입자 크기에 무관함을 알았다.

2. 동일한 페라이트 함량과 입자 크기에서 기공율은 복합재료의 복소투자율의 주파수 분산 거동에 영

향을 미친다. 기공율이 증가함에 따라 복소투자율의 이완곡선은 완만하게 된다.

3. 페라이트 입자 크기 분포는 복합재료의 전자기적 특성과 전자과 흡수 특성에 영향을 미치는 것을 알았다. 입자 크기 분포의 차이는 복소투자율에 영향을 주지만 복소유전율에는 무관하다는 것을 알았다. 복합재료에서 미세한 복소투자율의 제어가 필요할 경우 입자 크기 분포를 조절함으로써 유전율의 변화없이 복소투자율의 제어가 가능하다는 것을 알았다.

4. 동일한 페라이트 함량의 복합재료에서 페라이트 입자의 크기 및 입자 크기 분포를 조절하면 전자과 흡수능을 발휘하는 주파수 대역을 변화시킬 수 있다.

참 고 문 헌

1. K. C. Han, H. D. Choi, T. J. Moon, W. S. Kim, and K. Y. Kim, *J. Mat. Sci.*, **30**, 3567 (1995).
2. K. C. Han, Korea Unvi., Ph. D. Thesis (1994).
3. K. Ishino, *Electronic Ceramic*, **19**, 22 (1988).
4. A. M. Nicolson, et al., *IEEE Trans., Instrum. Meas.*, **IM-19**, 377 (1970).
5. A. K. Goswami, *J. Appl. Phys.*, **40**(3), 619 (1969).
6. H. D. Choi, et al., *Polymer(Korea)*, **19**(5), 587 (1995).