

에폭시-카본 블랙 복합재료의 전자기적 및 전자파 흡수 특성

최 형 도* · 조 광 윤* · 한 승 · 윤 호 규 · 문 탁 진†

*한국전자통신연구소 전자파공학 연구실, 고려대학교 재료공학과
(1996년 7월 8일 접수)

Electromagnetic and Electromagnetic Wave Absorbing Properties of the Epoxy-Carbon Black Composite

Hyung Do Choi*, Kwang-Yun Cho*, Seung Han, Ho Gyu Yoon, and Tak Jin Moon†

*Radio Science Section, Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejeon, Korea
Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea
(Received July 8, 1996)

요 약: 에폭시-카본 블랙 복합재료의 전자기적 특성과 전자파 흡수 특성에 대한 주파수, 카본 블랙 함량 및 기공율의 영향을 분석하였다. 복합재료의 복소투자율과 유전율 및 전자파 흡수 특성은 50 MHz에서 10 GHz까지의 주파수 영역에서 Network Analyzer를 이용하여 각각 구하였다. 카본블랙-에폭시 복합재료는 카본 블랙 함량이 증가함에 따라 복소유전율의 주파수 분산 거동이 완화형에서 공진형으로 바뀐다. 복합재료의 기공율이 감소하면 유전율 실수부 및 허수부는 증가하였다. 공진현상이 나타나는 부피비에서는 공진주파수 이전의 재료정수에 의해 전자파 흡수 특성이 나타나지만, 이완현상의 경우 이완주파수 이후의 재료정수에 의해 영향을 받는다. 공진형 거동의 복합재료의 경우 전자파 흡수 특성은 공진주파수 이상에서 두께 변화에 무관하였다.

ABSTRACT: The effects of frequency, volume fraction of carbon black, and porosity on electromagnetic and electromagnetic wave absorbing properties of an epoxy-carbon black composite were investigated. The complex permeability, permittivity and electromagnetic attenuation values of the composite were obtained using a network analyzer in the frequency ranges from 50 MHz to 10 GHz. In the carbon black epoxy composite, the frequency dispersion behaviors of the complex permittivity changed from resonance spectrum to relaxation spectrum with decreasing the amount of carbon black. The complex permittivity of the composite increased with decreasing the porosity. In the volume fraction leading the resonance spectrum, the electromagnetic attenuation characteristics were determined by the material constants below the resonance frequency. On the other hand, in the volume fraction leading the relaxation spectrum, the electromagnetic attenuation characteristics were determined by the material constants above the relaxation frequency. In case of the composite exhibiting resonance behavior, when the frequency became higher than the resonance frequency the electromagnetic attenuation behavior was independent on the thickness of the material.

Keywords: complex permittivity, composite, electromagnetic wave absorber.

서 론

전자장치나 통신장치에 있어서 EMI가 심각한 문제로 대두되고 있어 국내·외적으로 규제가 점차 강화되고 있다. EMI 문제에 대한 능동적인 대처 방안으로 제시되는 것이 전자파 흡수체이고, 전자파 흡수체는 도전손실, 유전손실 그리고 자성손실을 이용한 전자파 흡수체로 분류된다.

유전손실을 이용한 전자파 흡수체는 고분자에 카본을 첨가한 복합재료를 많이 사용하며 고주파 대역의 전자파 흡수체로 사용된다.¹ 에폭시-카본 블랙 복합재료는 카본 블랙의 종류, 첨가량에 따라 전자기적 성질이 다르게 나타난다. 예를 들면 Ketjen Black (Akzo co.)은 SRF-S, Mogul-L, XC-72 (이상 Cobat co.) 등에 비해 낮은 함량으로도 percolation이 발생하며, 유전율 실수부의 최대값이 Ketjen Black은 7~10 vol%, SRF-S와 Mogul-L은 약 35 vol%, XC-72는 10~12 vol%에서 각각 나타난다.^{2,3} 전자기적 특성의 변화는 전자파 흡수 특성과 바로 연결되기 때문에 카본 블랙의 종류와 첨가량에 따라 전자파 흡수 거동은 각기 다르게 나타나게 된다.

카본 블랙-고분자 복합재료의 전기적 특성에 대한 연구는 매우 많이 발표되었다.^{4,5} 그러나 전자기적 특성에 대한 주파수 분산 거동에 대한 연구는 고려하지 않았고 또한 대부분 전기적인 특성을 고려할 때 재료의 반응모델을 등가회로상 RC 회로로써 표현하였다.⁶

본 연구에서는 소량의 첨가로도 전자파 흡수 특성의 변화를 쉽게 얻을 수 있는 Ketjen Black과 에폭시와의 복합재료의 전자기적 특성에 대한 주파수 분산 거동을 살펴보고, 카본 블랙 함량에 따른 복합재료의 반응을 조사하였다. 또한 전자기적 특성 및 전자파 흡수 특성에 미치는 변수들의 영향을 고찰하였다.

실 험

에폭시-카본 블랙 복합재료에서 에폭시는 일본 스미토모 화학에서 제조된 α -cresol novolac epoxy resin ESCN 195-6을 사용하였다. 충전제로 사용된 카본 블랙은 Ketjen EC (AKZO사)로 일반적인 물성은 Table 1과 같다.

Table 1. Typical Properties of Carbon Black (Ketjen EC)

property	Ketjen EC
surface area (BET) (m ² /g)	1000
particle size (nm)	37
volatile content (%)	0.5
pore volume DBP (mL/100 g)	360

카본 블랙은 에폭시와 혼합전 약 80 °C로 48시간 건조시켜 수분을 제거하였다. 결합제로 실란제 A-1120 (γ -aminopropyltrimethoxysilane, Union Carbide Co.)를 사용하여 카본 블랙 표면을 처리하였으며, 에폭시에 첨가할 때에는 분산효과를 높이기 위하여 저분자량의 Carnauba wax를 소량 적용하였다. 에폭시-카본 블랙 복합재료는 건식 혼합 후, two roll mill을 사용하여 제조하였으며, 카본 블랙 함량이 2~10 vol%인 복합재료를 얻었다. 물 혼합시 복합재료에 열리현상이 일어나 카본이 압연방향으로 정렬하는 경우가 발생하면 전자파 흡수체로 사용하는데 있어서 많은 문제점이 나타난다. 본 실험에서의 복합재료의 경우 열리현상에 따르는 반사특성의 변화를 최소화하기 위하여 재분쇄 후 압축성형과정을 통하여 제조하였다.

전자기적 특성의 측정시편은 동축형으로 압축성형한 후 180 °C에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. 50 MHz-10 GHz까지의 특성은 동축형 시편을 coaxial air line (HP85051-60007)에 삽입한 후 network analyzer (HP8719A)를 사용하여 복소 투자율 및 유전율을 계산에 의해 구하였다.⁷

동축형 시편의 표면을 잘 연마한 후 증류수에서 2시간 이상 끓여 개기공내의 공기를 제거하고 물로 포화시켰다. 부유무게 (W_s)와 포화무게 (W_p)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.

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

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

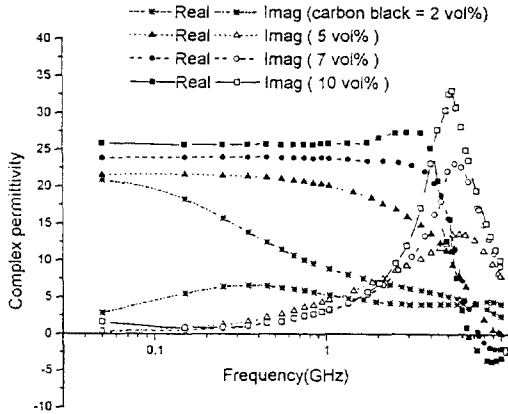


Figure 1. The complex permittivity of epoxy-carbon black composites for various carbon black contents.

여기서 ρ_w 은 증류수의 밀도이다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 카본 블랙 함량에 따른 에폭시-카본 블랙 복합재료의 복소유전율의 주파수 분산 거동을 나타낸 것이다. 카본 블랙 함량이 증가함에 따라 유전율 실수부는 증가했다. 실수부의 증가는 percolation (절연체에서 도체로의 전환)이 일어나는 임계 부피비까지는 계속 증가하다가 이 이상의 부피비에서는 점차 감소하여 마침내 0까지 감소할 것이다. 이는 Chung 등의² 카본 블랙-PVC 복합재료에서 유전율의 충전재 함량 의존성과 일치하는 결과이다. 고전적 이론에서는 충전재의 함량이 작은 영역에서 나타나는 유전현상 즉 유전손실을 경계 분극 효과로 설명하였다.⁸ Percolation이 일어난 후 전도도가 어느 일정한 값으로 포화가 될 때까지는 유전율이 지속적으로 감소하다가 전도도가 포화된 부피비에서 복합재료는 더 이상 분극된 전하를 저장할 수 없게 되어 유전상수 값이 zero가 된다.

한편 1 GHz 이하에서의 유전율 허수값은 부피비가 증가하여도 거의 일정한 값을 갖으나 그 이상의 주파수에서는 함량이 증가함에 따라 peak값이 증가한다. 복합재료의 전도도는 유전율 허수부와 비례적인 관계가 있으므로 유전율 허수부의 증가는 복합재료내의 카본 블랙이 갖는 전도도의 증가에 따른 것으로 볼 수 있다.

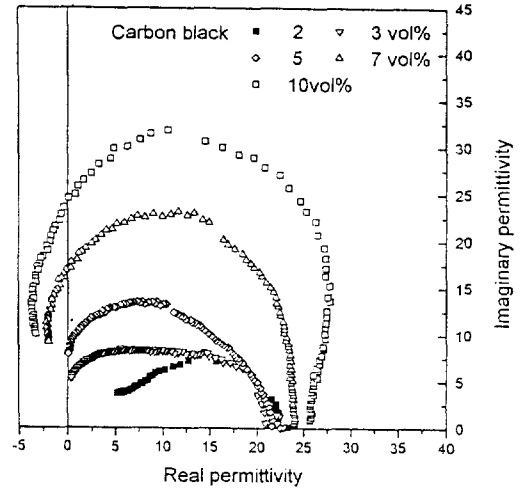


Figure 2. The Cole-Cole plot for the composites with various carbon black volume fractions.

또한 Fig. 1을 통해 주목할만한 현상이 관찰된다. 즉 카본 블랙 함량에 대한 유전율의 주파수 dispersion spectra가 함량이 감소함에 따라 resonance spectrum에서 relaxation spectrum으로 변화되는 현상을 볼 수 있다. 카본 블랙 함량이 10, 7, 5 vol%에서는 공진(resonance)현상이 나타나며, 2 vol%일 때는 이완(relaxation)현상이 나타난다. Fig. 1에서 카본 블랙의 함량이 5 vol%인 복합재료에 대한 분산거동의 경우 공진(resonance)현상인지 아닌지 잘 구분할 수 없다. 이 경우 유전율 실수부에 대한 허수부의 값으로 나타내면 쉽게 알 수 있다. 즉 Fig. 2와 같이 표현하면 실수부가 0일 때 Y축 절편값이 0이 아닌 양수 값을 갖거나 곡선이 나선형으로 될 때 공진현상으로 나타나고, X=0 또는 Y=0을 만족하는 양의 X 값을 둘 이상 가질 경우 이완현상이 나타난다. 그러므로 5 vol%인 경우는 공진현상으로 볼 수 있다.

이와 같이 충전재의 함량에 따라 주파수 분산 거동의 천이가 나타나는 경우는 각각을 나누어 고려해야만 한다. 즉 공진현상이 나타나는 경우를 보면 카본 블랙 함량이 3, 5, 7, 10 vol%로 증가함에 따라 허수부의 최대값은 각각 5.912, 5.789, 5.492, 5.296 GHz로 낮은 주파수대로 이동한다. 따라서 주파수 분산 거동의 천이를 고려하지 않는다면 카본 블랙 함량이 2 vol%인 경우는 3 vol%일 때보다 더 높은 주파수대로 최

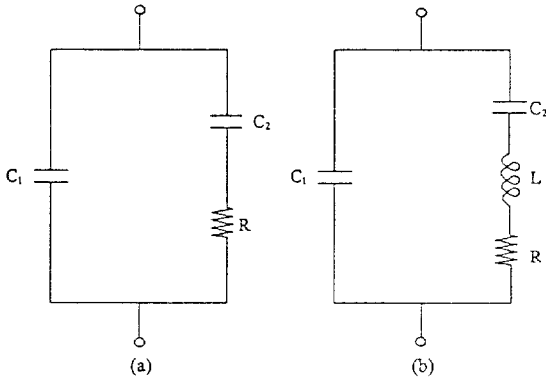


Figure 3. Equivalent circuit for epoxy-carbon black composites. (a) relaxation and (b) resonance phenomenon.

대값이 이동할 것으로 예측될 수 있으나 Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 2 vol%인 복합재료에서는 0.296 GHz의 낮은 주파수에서 허수부의 최대값이 나타난다.

복합재료의 반응을 등가회로로 나타내면 Fig. 3과 같이 된다. 공진현상이 나타나는 복합재료의 전자기적 특성은 L, C, R회로로 조합되며 주파수의 변화는 유도된 moment의 크기와 상을 변화시킨다. 이완현상의 경우는 R, C회로의 조합으로 나타낼 수 있고 주파수가 증가함에 따라 재료의 반응이 모멘트의 정렬의 지연으로써 나타난다. 그러므로 카본-에폭시 복합재료가 단지 카본 함량에 따라 주파수 분산 거동이 천이되었지만 두 개념을 결합시켜 사용할 수는 없다.

공진현상과 이완현상을 나타내는 두 가지 조성에서의 기공율 변화에 따른 복소유전율 변화를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. Fig. 4는 카본 블랙 10 vol% 첨가된 복합재료의 기공율 변화에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 것이다. 기공율이 증가하면 유전율 실수부 및 허수부 최대값은 증가한다. 기공 형성에 따라 유전율은 변하지만, 카본함량이 동일하므로 공진 주파수의 변화는 거의 없다.

Fig. 5는 카본 블랙 2 vol% 첨가된 복합재료의 기공율 변화에 따른 유전율 변화를 나타낸 것이다. 복합재료의 이완곡선은 기공율이 증가함에 따라 이완영역에서 변화를 맞게 된다. 유전율 실수부의 주파수 분산 특성을 살펴보면 이완영역에서 곡선의 접선의 기울기가 기공율의 증가에 따라 각 주파수에서 점점

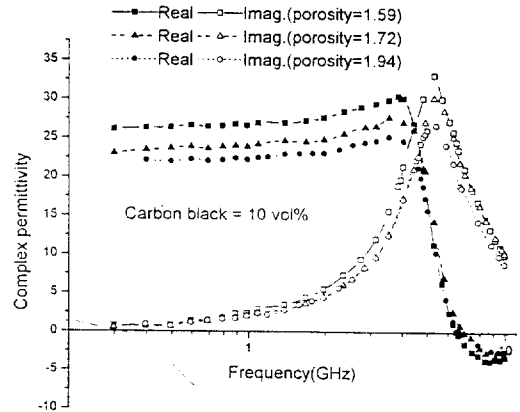


Figure 4. The complex permittivity of the composites for various porosities at carbon black 10 vol%.

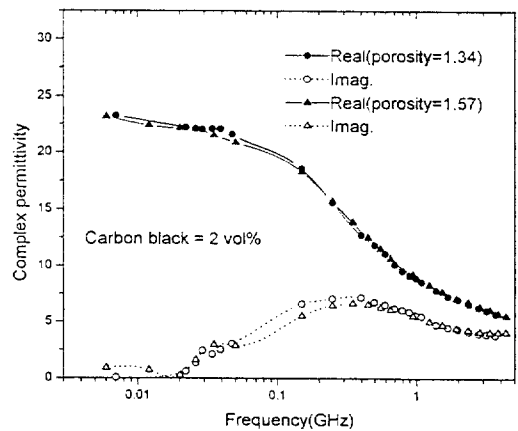


Figure 5. The complex permittivity of the composites for various porosities at carbon black 2 vol%.

증가한다. 그러므로 이완곡선은 기공율이 증가할 때 더욱 완만하게 된다.

Fig. 6은 카본 블랙 함량에 따른 투자율 변화를 나타낸 것으로 두 비자성체로 이루어진 복합재료이기 때문에 투자율 실수값이 1~2 사이의 값을 갖고 자성손실은 거의 없다고 할 수 있다.

Fig. 7은 두께가 10 mm인 카본 블랙-에폭시 복합재료의 카본 블랙 함량에 따른 전자파 흡수 특성을 나타낸 것이다. 이완현상을 나타내는 부피비가 2 vol%인 복합재료의 전자파 흡수 대역이 3 GHz인 반면 공진현상을 나타내는 복합재료의 중심주파수 대역은 900 MHz에서 1 GHz 사이의 값을 갖는다. 카본 블

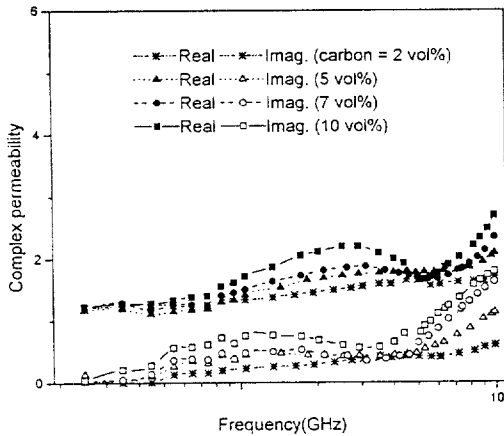


Figure 6. The complex permeability of the composites for various carbon black contents.

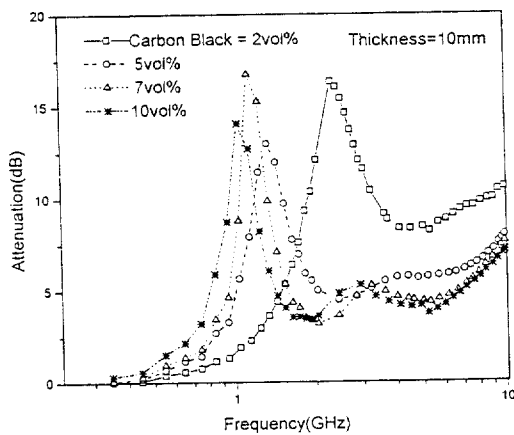
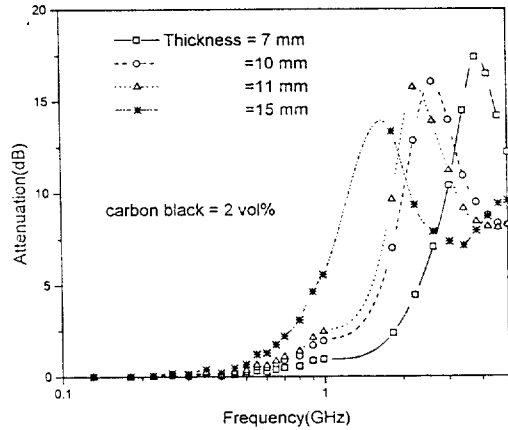


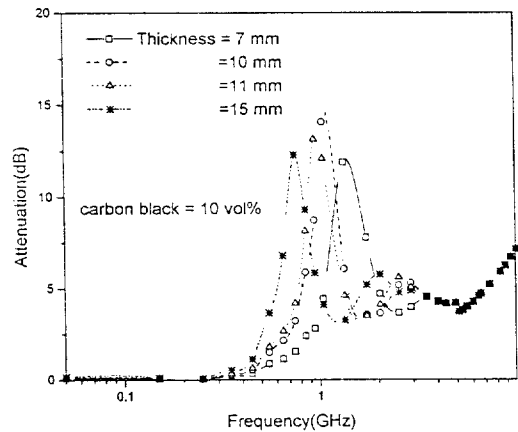
Figure 7. The attenuation of epoxy-carbon black composite (thickness: 10 mm).

랙 함량이 5 vol%에서 2 vol%로 변할 때 중심주파수가 2 GHz 정도 이동한다. 그러나 카본 블랙 함량이 증가함에 따라 전자파 흡수능의 중심주파수가 낮은 주파수 대역으로 이동하는 현상은 페라이트-에폭시 복합재료와 같다.⁹

Fig. 8의 (a)와 (b)는 카본 블랙 함량이 2, 10 vol%인 복합재료의 두께에 따른 전자파 흡수 특성을 나타낸 것이다. 카본 블랙 함량이 10 vol%인 복합재료의 경우 10 dB 이상 전자파 흡수 특성이 나타나는 주파수 대역은 매우 좁고, 두께에 따른 대역폭 및 중심주파수의 변화가 카본 블랙 함량이 2 vol%에 비해



(a)



(b)

Figure 8. (a) The attenuation characteristics of the composites for different thickness (carbon black: 2 vol%). and (b) The attenuation characteristics of the composites for different thickness (carbon black: 10 vol%).

상대적으로 작게 나타난다. 카본 블랙-에폭시 복합재료가 공진현상이 나타나는 카본 블랙 첨가량의 경우 유전율 허수부가 최대값을 갖는 주파수 이상에서는 두께의 변화에 따라 전자파 흡수 특성의 변화가 없이 일정한 값을 유지한다. 즉 카본 블랙 첨가량이 10 vol%에서 유전율 허수부의 최대값은 5.296 GHz에서 나타나는데 (Fig. 1), 이 이상의 주파수 대역에서는 두께를 아무리 변화시켜도 전자파 흡수 특성은 변하지 않는다. 한편 카본 블랙 첨가량이 2 vol%인

복합재료의 경우 (이완현상)는 두께 변화에 따라 중심주파수가 낮은 주파수 대역으로 이동하는 것은 공진이 일어나는 복합재료의 경우와 동일하지만, 두께 변화에 따라 전자파 흡수 특성이 어느 주파수 이상에서 일정한 값을 갖지는 않는다. 복소유전율의 주파수 분산 거동에서 (Fig. 1 참조) 유전율 허수부의 최대 값을 갖는 주파수가 어느 한 주파수에서 나타나는 것이 아니고 분포를 갖기 때문에 이 주파수보다 큰 주파수 영역에서 전자파 흡수 거동은 공진현상에서와 같이 일정한 값을 갖지 못하고 두께에 따라 변하게 된다고 판단하였다.

결 론

카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율은 카본 블랙 임계 함량까지 증가함에 따라 복소유전율은 증가했다. 카본 블랙 함량이 percolation threshold가 일어나기 전후로 첨가될 때 카본 블랙-에폭시 복합재료의 복소유전율의 주파수 분산 거동은 완화형에서 공진형으로 바뀌었다. 복합재료의 밀도가 증가하면 유전율 실수부 및 허수부는 증가하였다. 카본 블랙-에폭시 복합재료의 경우 공진현상이 나타나는 부피비에서는 공진주파수 이전의 재료정수에 의해 전자파

흡수 특성이 나타나지만 이완현상의 경우 이완주파수 이후의 재료정수에 의해 영향을 받는다. 공진형 거동의 복합재료의 경우 전자파 흡수 특성은 공진주파수 이상에서 두께 변화에 무관하였다.

참 고 문 헌

1. Y. Naito, J. Yin, and T. Mizumoto, *Inst. Elec. Commun. Eng. Jpn.*, **J70-C**(8), 1141 (1987).
2. K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, *J. Appl. Phys.*, **53**(10), 6867 (1982).
3. K. T. Chung, J. H. Reisner, and E. R. Campbell, *J. Appl. Phys.*, **54**(11), 6099 (1983).
4. J. Yacubowicz, M. Narkis, and L. Benguigui, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(8), 459 (1990).
5. J. Yacubowicz and M. Narkis, *Polym. Eng. Sci.*, **26**(22), 1568 (1986).
6. M. H. Polley and B. B. S. T. Boonstra, *Rubber Chem. Tech.*, **30**, 170 (1957).
7. A. M. Nicolson, et al., *IEEE Trans., Instrum. Meas.*, **1M-19**, 377 (1970).
8. L. K. H. Van Beek, *Prog. Dielectric*, **7**, 69 (1967).
9. H. D. Choi, W. S. Kim, K. C. Han, K. Y. Kim, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **19**(5), 587 (1995).