

에폭시-페라이트 복합재료의 전자기적, 기계적 성질에 미치는 결합제 효과

최 형 도·문 경 식·최 송 인*·문 탁 진†

고려대학교 재료공학과, *한국전자통신연구소 이동통신연구단

(1995년 7월 3일 접수)

Effects of the Coupling Agent on the Electromagnetic and Mechanical Properties of Ni-Zn Ferrite/Epoxy Composites

Hyung Do Choi, Kyung Sic Moon, Song In Choi*, and Tak Jin Moon†

Dept. of Materials Science, Korea University

*Div. Mobile Communication Tech., Electronic and Telecommunications Research Institute

(Received July 3, 1995)

요 약 : Ni-Zn 페라이트/에폭시 복합재료의 전자기적, 기계적 특성에 대한 결합제의 효과를 결합제의 함량에 따라 분석하였다. 복합재료의 복소 투자율과 유전율 및 전파 흡수 특성은 1 MHz에서 5 GHz의 주파수 영역에서 impedance/gain phase analyzer(HP4194A)와 network analyzer(HP8753C)를 이용하여 각각 구하였다. 에폭시-페라이트 복합재료의 복소 투자율과 유전율 및 전파 흡수 거동은 측정 주파수에서 결합제의 함량이 증가함에 따라 거의 일정한 값을 갖는다. 반면 기계적 특성의 경우 인장강도와 경도는 두 경우 모두, 결합제의 함량이 1~1.5 wt%까지는 함량이 증가함에 따라 증가하다가 그 이상의 함량에서는 거의 일정한 값을 갖는다. 그러므로 에폭시-페라이트 복합재료로 전파흡수체를 구현함에 있어서 적합한 결합제의 함량은 약 1~1.5 wt%이며, 결합제를 이 정도 양으로 첨가했을 경우 관심 주파수 대역(1~2 GHz)에서 전파 흡수 특성에도 영향을 미치지 않고 기계적 성질을 향상시킬 수 있다.

Abstract : In this study, the effects of a selected coupling agent on the electromagnetic and mechanical properties of an epoxy composite containing a Ni-Zn ferrite were investigated in terms of content of the coupling agent. 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 ranges from 1 MHz to 5 GHz. At a given frequency range, complex permeability, permittivity, and microwave absorbing attenuation of Ni-Zn ferrite/epoxy composite was constant with varying coupling agent amount. On the other hand, tensile strength and hardness value of the composite were greatly affected by the amount of the coupling agent; the coupling agent treatment up to 1~1.5 wt% improved the mechanical properties, however, the effect was saturated above this value. Therefore, without any detrimental effects of coupling agent on the electromagnetic properties at interested frequency range(1~2 GHz), the mechanical properties could be optimized by addition of 1~1.5 wt% of the coupling agent.

Keywords : electromagnetic absorber, attenuation, hardness, tensile strength, coupling agent.

서 론

페라이트를 이용한 전파흡수체는 페라이트가 갖는 자기적 손실을 이용한 것으로 재료의 조성, 두께, 복소 투자율 및 복소 유전율 등에 의해 전파 흡수 특성이 영향을 받는다.² 소결체 페라이트만으로 구성된 전파흡수체는 전파흡수능을 발휘하는 대역폭이 좁다. 따라서 소결체 페라이트의 화학조성, 결정입자의 크기, 다공성도 등을 조절하여 전파 흡수 특성을 개선하고 있다.³ 그러나 이러한 개선만으로는 전파 흡수 주파수 대역을 광대화시키고, 마이크로파 영역에서 흡수능을 갖는 재료를 구현하기에는 한계가 있어, 페라이트 분말을 고분자 수지와 함께 혼합하여 GHz 주파수 영역에서 전파 흡수능을 발휘하는 재료에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{3,4} 이와 같이 고분자 복합재료로 전파흡수체를 구현함에 있어서 고분자 기지와 충전재간의 계면의 결합이 전파흡수체의 기계적, 전자기적 특성에 영향을 미칠 것이다. 고분자 기지와 충전재간의 결합을 좋게하고, 기계적 성질과 내화학성을 향상시키기 위해 외부 결합제를 첨가시킨 복합재료에 대한 연구는 60년대 초부터 꾸준히 진행되어 왔다. Sterman등⁵은 충전재와 실란결합, 고분자 수지 내에서 충전재의 분산상태에 미치는 실란계 결합제의 영향을 고찰하였으며, Monte와 Sugerman⁶은 전도성 복합재료에서 티타네이트계 결합제의 효과를 연구하여 결합기구, 결합제의 각 성분의 특성 등을 확립하였고 양호한 분산, 인성의 증가, 가공성 향상, 전도성 상승 등의 일반적인 효과가 있다고 하였다. 이와 같이 고분자 기지에 충전재를 첨가할 때 기계적 성질 및 가공성 등의 물성에 대한 결합제가 미치는 영향이 연구의 주된 관심이었다. 복합재료를 이용한 마이크로파 전파흡수체에 대한 필요성이 날로 증가되고 있는 현실을 감안해 볼 때, 이들 복합재료에 있어서 전자기적 특성 즉 복소 투자율, 유전율 및 전파 흡수 등에 미치는 결합제의 효과를 고려해야 할 것이다. 그러나 전자기적 특성에 대한 결합제의 영향이 논의되어 있지 않

때문에 이에 관한 연구가 필요하며, 또한 복합재료가 전파흡수체로 구현될 때, 전파 흡수 특성을 유지하며 기계적 성질을 향상시키는 최적의 조건을 찾는 것이 중요하다.

그러므로 본 연구에서는 페라이트/고분자 복합재료의 전자기적, 기계적 성질에 대한 결합제의 효과를 고찰하였다. 전자기적 특성은 결합제의 함량에 따른 복소 투자율과 유전율의 변화, 그리고 이 복합재료가 전파흡수체로 이용될 때 전파 흡수능을 조사하여 고찰하였다. 또한 전파흡수체의 기계적 성질에 대한 연구로 결합제의 함량에 따라 인장 강도, 경도 등을 비교하였다.

실 험

본 실험에서 제작된 에폭시-페라이트 복합재료의 고분자 지지재료로는 cresol novolac epoxy resin(ESCN 195-6, 일본 스미토모화학)을 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 box형 furnace에서 분당 5℃씩 승온하고 1, 200℃에서 2시간 유지시켜 열처리한 후 재분쇄하여 페라이트 분말을 만들었다.

이렇게 만들어진 페라이트 분말을 270, 325 mesh에 차례로 통과시켜 입자크기를 44~53 μm 사이로 조절하였다. 페라이트 분말의 표면은 실란계 결합제인 A-187(*r*-glycidoxypopyl trimethoxysilane, Union Carbide사)을 1, 1.5, 2, 2.5 wt% 첨가하여 처리한 후 이것을 50 vol%로 에폭시에 첨가하여 혼합하였다. 이때 경화제는 phenol novolac resin (Tamanol 758, 일본 아카리화학사)을 사용하였다. 전자기적 특성의 측정시편은 원판형,

Table 1. Experimental Composition (wt%)

Raw material	Fe_2O_3	ZnO	NiO
Ni-Zn ferrite	68.2	13.03	18.77

토로이달형, 동축형으로 압축성형한 후 180℃에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. 에폭시-페라이트 복합재료의 시편은 각 조성당 각각의 형태로 3개씩 제작하였다. 토로이달형 시편에 직경 0.35 mm의 에나멜선을 균일한 간격으로 20회 감고 impedance/gain phase analyzer (HP4194A)를 사용하여 1 MHz~40 MHz의 주파수범위에서 inductance와 $Q(=\mu'/\mu'')$ 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.⁷

인장실험을 위한 시편은 ASTM D638M에 기술된 Type M-3의 Dumbell형으로 압축성형 하였다. 시편의 너비와 두께를 0.1 mm까지 측정한 후 10 mm의 기준선을 잡았다. 실험기기로는 universal testing machine (Instron, Model 4502, 500 kg capacity)을 사용하였고 cross head speed는 1 mm/min으로 하였다. 측정값은 10개씩의 시편에 대해 평균값으로 하였으며, 실험시 실내온도가 일정하도록 주의하였다. Wilson Rockwell(L-scale) hardness tester를 이용하여 경도실험을 하였다. 이때 사용한 steel ball indenter의 직경은 1/4 inch이며, minor load는 10 kg이고 major load는 60 kg이었다.

결과 및 고찰

Fig.1은 페라이트 함량이 50 vol%인 에폭시-페라이트 복합재료의 결합제 함량에 따른 복소 투자율 변화를 나타낸 것이다. 100 MHz이하에서는 함량에 따라 미세하게 차이를 나타내지만 그 이상의 주파수 대역에서는 함량에 무관하게 거의 일정한 값을 갖는다. Han⁸등에 의한 복합재료의 페라이트 함량에 따른 투자율 변화를 예측하는 식 (4)에 의해, 즉 $\mu_e = \frac{\mu(1+X)}{\mu_e X + 1}$ 에 대입하여 계산하면 다음과 같이 예측할 수 있다. 즉 비자성재료인 결합제

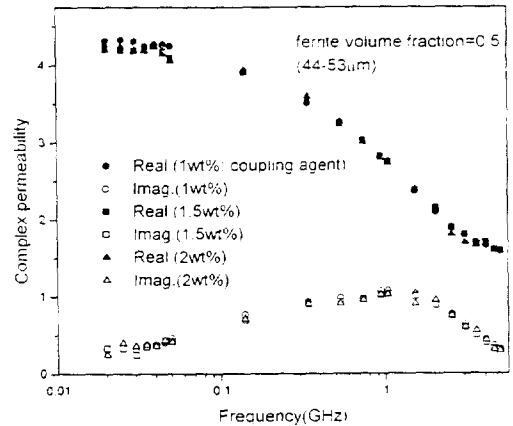


Fig. 1. The variation in complex permeability with weight percent of coupling agent.

가 첨가되었을 때, 상대적으로 자성재료인 페라이트 함량이 감소한 것으로 볼 수 있다. 결합제가 1, 1.5, 2 wt% 첨가하면 비자성체가 0.0024, 0.0036, 0.0048의 부피비로 증가한 것이다. 이 결과를 환산변수 X 로 계산하여 위의 식에 투자율값이 4.622, 4.6089, 4.5945가 된다. 계산값은 초투자율값이나 실험값은 20 MHz에서 측정된 값으로 다소 차이를 보인다. 계산값을 비교하면 결합제 함량에 따라 투자율 변화가 매우 미세하게 나타남을 알 수 있다. 실험에서도 마찬가지로의 결과를 얻었다. 그러나 1.9 GHz대역의 개인 이동 통신용 전파흡수체의 제조시, 관심 주파수영역인 1~2 GHz에서 복소 투자율은 결합제 함량에 거의 무관하게 거동함을 알 수 있다.

Fig. 2는 페라이트 함량이 50 vol%인 복합재료의 결합제 함량에 따른 유전율 변화를 나타낸 것이다. 유전율은 측정 주파수 영역에서 결합제의 함량에 무관하게 거의 일정한 값을 가진다. 또한 유전율은 투자율과 달리 주파수 분산거동을 보이지 않고 측정된 전 주파수 영역에서 일정한 값을 가진다. Monte와 Sugerman에 의하면 복합재료에 결합제를 첨가하면 복합재료의 전기전도도 및 자기강도가 향상한다고 했다. 이는 결합제가 고분자 기지와 충전재사이 경계면의 기공을 제거하고 충전재

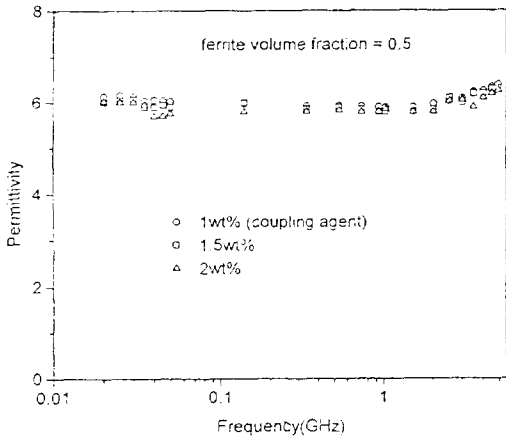


Fig. 2. The variation in permittivity with weight percent of coupling agent.

표면의 수분을 대체하기 때문이라고 하였고, 이런 효과는 낮은 부피비(percolation이 일어나기 전)로 충전된 복합재료에서 크다고 하였다. 한편 충전재의 부피비에 관계없이 과다량의 결합제가 첨가되었을 경우 반응하지 못하고 존재하는 결합제는 오히려 이런 물성을 감소시킨다고 하였다. Percolation threshold에 이르는 충전재의 함량 이상에서는 복합재료의 전기적 성질에 대한 결합제에 의한 수분의 제거등의 효과는 그다지 중요하지 않게 되며, 과다량의 첨가로 인한 물성의 저하를 주지 않은 범위에서 복합재료의 이같은 물성은 크게 영향을 받지 않게 된다. 이와 유사하게 페라이트 함량이 50 vol%인 경우(1~2 GHz에서 복합재료가 10 dB이상 전파 흡수능을 발휘하기 위해서는 페라이트 함량이 적어도 40 vol%이상 되어야 한다), 과다량의 결합제 첨가가 아닌 범위에서 결합제로 인한 수분의 대체 및 기공의 제거 등에 의한 복합재료의 전자기적 특성에 미치는 효과는 크지 않을 것이다. 즉 Figs. 1과 2의 결과에서도 알 수 있듯이 결합제의 함량이 2 wt%까지는 전자기적 특성에 크게 영향을 미치지 않았다.

Fig. 3은 두께가 7 mm인 에폭시-페라이트 복합재료의 전파 흡수 특성에 대한 결합제 함량에 따른 영향을 나타낸 것이다. 결합제 함량이 증가함에 따

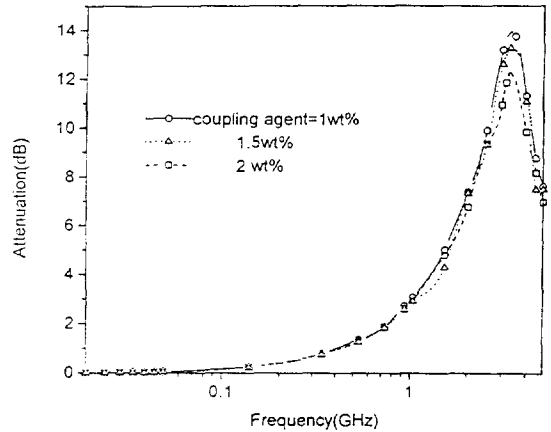


Fig. 3. Attenuation behavior of composite for various weight percent of coupling agent.

라 전파 감쇠 곡선의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 전파흡수체의 성능 평가에 있어서 흡수능을 발휘하는 주파수 대역이 매우 중요한 인자인데, 전파 흡수가 90%이상인 10 dB이상이 나타나는 주파수 대역의 변화는 거의 없고 단지 감쇠 곡선의 최대값이 약간 차이가 있으나, 측정오차를 감안하면 거의 무시할 수 있다. 전파 흡수능은 복합재료의 복소 투자율과 유전율의 함수이고,⁹ 우리의 관심 주파수 1~2 GHz에서 복소투자율 및 유전율의 변화가 거의 없기 때문에 전파흡수능도 거의 변화가 없을 것이라 예측할 수 있다. 측정결과도 예측과 동일하였다.

Fig. 4는 페라이트 함량이 50 vol%인 복합재료의 페라이트 입자의 표면 처리 정도에 따른 경도를 나타낸 것이다. 복합재료의 전자기적 특성에 대한 결합제의 효과와는 달리, 표면처리를 하지 않은 것에서 1~1.5 wt%까지 페라이트의 표면을 처리할 때까지 경도가 증가하다가 이 이상에서의 값에서는 거의 변화가 없이 일정한 값에 이르는 것을 알 수 있다. 따라서 충전재를 1~1.5 wt%의 결합제로 표면처리할 경우, 충전재의 표면을 충분히 결합제가 둘러 쌓고 있는 것으로 간주할 수 있으며 그 이상의 함량 변화는 페라이트와 에폭시의 결합력에 큰 영향을 주지 못한다고 생각된다.

Fig. 5는 복합재료에 대한 결합제의 함량이 변함

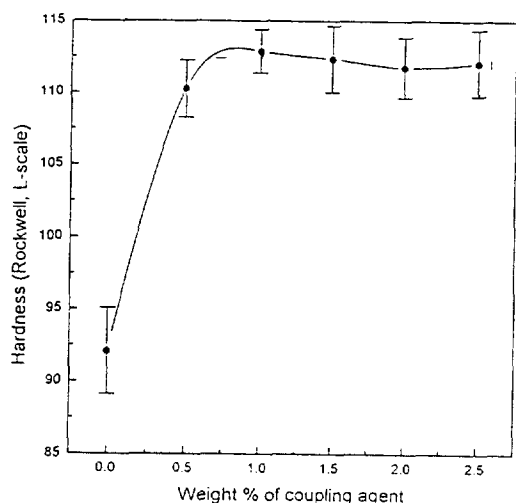


Fig. 4. The variation in hardness with weight percent of coupling agent.

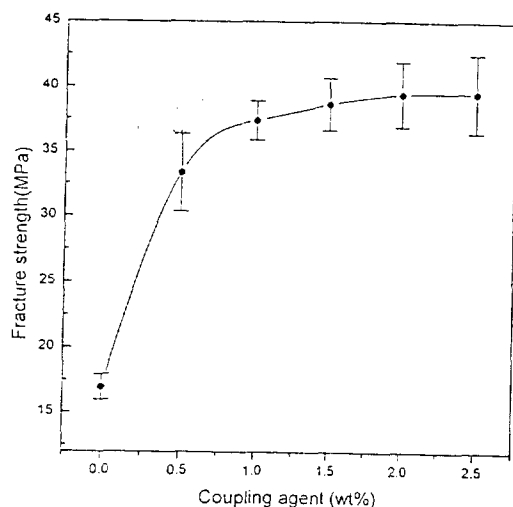


Fig. 5. The variation in fracture strength with weight percent of coupling agent.

에 따른 파괴강도를 나타내었다. 경도 변화와 마찬가지로 그림과 같이 결합제가 1~1.5 wt%까지는 파괴강도가 증가하지만 그 이상 첨가되면 결합제의 양과 파괴강도의 관계가 포화를 이루는 것을 볼 수 있다. 이것과 경도 결과로 미루어 충전제를 결합제로 표면처리할 경우 결합제의 양이 1~1.5 wt%일 때 충전제를 완전히 둘러싸는 정도가 적당하다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 결합제가 충전제 주위를 둘러싸서 단층을 형성하게 되면 그 이후 결합제의 양이 증가하더라도 물성에는 큰 영향을 주지 않는다 것이 알려져 있다.¹⁰

이상의 결과에서 결합제의 함량은 관심 주파수 (1~2 GHz)영역에서 복합재료의 전자기적 특성 및 전파 흡수 성질에 영향을 미치지 않고, 기계적 성질의 향상에 효과가 있다는 점을 알 수 있다. 그러므로 1~2 GHz대역에서 전파 흡수 특성을 발휘하는 전파흡수체를 에폭시-페라이트 복합재료로 구현할 때, 결합제의 함량을 1~1.5 wt%로 첨가하면 전파 흡수 특성의 변화없이 기계적 성질을 향상시킬 수 있음을 알았다.

결 론

1. 에폭시-페라이트 복합재료에 결합제가 첨가될 때, 함량이 2 wt%까지는 관심 주파수(1~2 GHz) 영역에서 복합재료의 복소 투자율, 유전율 및 전파 흡수 특성에 아무런 영향을 미치지 않은 것을 알 수 있다.
2. 결합제의 첨가에 따른 기계적 성질에 대한 효과는 전자기적 특성과는 달리 결합제가 첨가되면 함량이 1~1.5 wt%까지 경도, 파괴강도가 증가하였고 그 이상의 결합제가 첨가되면 두 값 모두 일정한 값에 이른다.
3. 에폭시-페라이트 복합재료로 1~2 GHz대역에서 전파 흡수 특성을 나타내는 전파흡수체를 구현함에 있어서 결합제를 1~1.5 wt% 첨가하면, 10 dB이상의 전파 흡수 능력을 그대로 유지하면서 기계적 성질을 향상시킬 수 있음을 알았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국 전자 통신 연구소의 제10 연구 과제로서 수행된 것으로 그 재정적 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. K. C. Han, W. S. Kim, and K. Y. Kim, *IEEE Tran. Magn.*, **31** (3), 2285 (1995).
2. Hideji Igarayosi and Kiyosi Okazaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 1 (1977).
3. T. Tsuji, *Chemical Education (Japan)*, **28** (2), 163 (1980).
4. Mun Fu Tse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3625 (1985).
5. S. Sterman and J. G. Marsden, *Modern Plastic*, **10**, 254 (1963).
6. S. J. Monte and G. Sugerman, *Polym. Eng. Sci.*, **24** (18), 1369 (1984).
7. K. Y. Kim, W. S. Kim, and J. K. Lee, 전자공학 회 논문집, **28**, 9 (1991).
8. K. C. Han, H. D. Choi, T. J. Moon, W. S. Kim, and K. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**(6), 1006 (1994).
9. H. D. Choi, W. S. Kim, K. C. Han, K. Y. Kim, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **19**(5), 587 (1995).
10. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 1809 (1979).