

SrTiO₃-에폭시 복합재료의 전기적 특성

최형도[†]·조광윤·박찬식*·윤호규*

한국전자통신연구원 전자파공학연구소, *고려대학교 재료공학과
(1997년 9월 20일 접수)

Electric Properties of SrTiO₃-Epoxy Composites

Hyung Do Choi[†], Kwang Yun Cho, Chan Sik Park*, and Ho Gyu Yoon*

Department of Radio Science Section, Electronics and Telecommunications Research Institute, Taejeon, Korea

*Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received September 20, 1997)

요약: SrTiO₃-에폭시 복합재료의 SrTiO₃ 함량에 따른 전자기적 특성과 복소유전율의 주파수 거동을 살펴보았다. 복합재료는 시멘트 혼합방법에 의해 혼합되었고, 측정시편은 동축형으로 만들었다. 130 MHz부터 10 GHz의 주파수 영역에서 network analyzer를 이용하여 복합재료의 복소투자율과 복소유전율을 구한 결과, 복소유전율은 SrTiO₃ 함량이 증가함에 따라 증가하고, SrTiO₃ 함량에 따른 실효유전율은 대수혼합식과 비교적 잘 일치하며, 공진주파수는 본 논문에서 제시한 식과 일치하는 것을 알았다. 또한 복소유전율의 주파수 분산거동에 대한 모델을 제시하였다.

ABSTRACT: The effect of volume fraction of SrTiO₃ on electromagnetic properties and the frequency dispersion behavior of the complex permittivity of the SrTiO₃-epoxy composite were investigated. The composites were prepared by the cement mixing method and shaped to coaxial type. The complex permittivity and permeability were measured using a network analyzer in frequency range 130 MHz-10 GHz. The complex permittivity of the composites was found to increase as the amount of SrTiO₃ increased. The logarithmic model well coincided with the effective permittivity of composite as a function of SrTiO₃ volume fraction. The resonance frequency of composites was found to show good agreement with the theoretical values calculated by the equation proposed in this article. Also, a model to describe the frequency dispersion characteristic of the complex permittivity was proposed.

Keywords: SrTiO₃, composite, effective permittivity, frequency dispersion.

서론

전자·통신장치에 있어서 전자파 환경에 대한 문제가 제기되어 전자파 장애, 전자파 내성, 그리고 전자파가 인체에 미치는 영향 등에 관한 관심이 국내외적으로 고조되어 왔다.¹ 특히 휴대폰의 전자파에 의한 인체 영향은 휴대폰 제조업자 뿐만 아니라 국민 보건에 직접적인 관계가 있어 매우 민감한 사안중에 하나이다. 인체·생체 조직은 레이다, 전자오븐, 산업적인

마이크로파 장비 등과 같은 전자기적 발생원에 우연히 혹은 직업상 노출되는 경우가 많다. 이들 전자파가 인체에 미치는 영향은 확실히 규명되지 않았으며, 인류가 풀어야 할 과제중에 하나로 인식되어져 왔다. 일반적으로 고분자는 절연체이지만 다양한 기능성 충전재를 첨가하여 전자기적 특성을 변화시킬 수 있다. 이와같은 복합재료의 전자기적 특성은 첨가된 충전재의 종류, 충전재의 조성비와 미세구조에 따른 특성,² 크기 및 이들의 함량에 의존한다고 알려져 있다.³

특히 고분자에 충전재로 유전체를 첨가한 복합재료는 유전손실을 이용한 전자파 흡수체,⁴ 전자파 환경 평가용 인체팬텀 (phantom),⁵ GTEM셀의⁶ 성능개선용 등에 이용될 수 있다. 측정 주파수에서의 유전을 및 투자율 변화 즉 각각의 물성에 대한 주파수 분산거동은 고분자-유전체 복합재료의 응용에 있어서 매우 중요한 인자이다. 따라서 복합재료의 전자기적 특성을 연구하는 것은 전자파 흡수특성 분석 등에 있어서 매우 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 유전체로서 스트론튬 티타네이트를 충전재로 사용하는 에폭시 복합재료에 있어서 충전재의 함량에 따른 복합재료의 복소유전율 및 투자율의 변화를 고찰하였고, SrTiO₃ 함량이 실효유전율과 복합재료의 공진주파수 거동에 미치는 영향을 살펴보고, 두상이 혼합된 재료에 대한 실효유전율의 모델들과 실험값을 비교 검토하였다. 또한 복합재료의 공진주파수에 대한 유전체 함량에 따른 혼합법칙과 SrTiO₃-에폭시 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산거동 모델을 제시하였다.

실 험

스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료에서 에폭시는 일본 스미토모 화학에서 제조한 *o*-cresol novolac epoxy resin ESCN 195-6을 사용하였고, 충전재로 사용된 유전체는 Ferro사의 SrTiO₃으로 1380 °C에서 소결하였고, 이를 다시 분쇄하여 SrTiO₃ 파우더를 만들었다. SrTiO₃ 파우더는 에폭시와 혼합 전 약 100 °C로 48시간 건조시켜 수분을 제거하였으며, 결합제로 유니온 카바이드사의 실란제 A-187을 사용하여 SrTiO₃ 파우더의 표면을 처리하였으며, 에폭시에 첨가할 때에는 분산효과를 높이기 위하여 저분자량의 Carnuba wax를 소량 적용하였다. 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료는 건식 혼합 후, two roll mill을 사용하여 제조하였으며, 스트론튬 티타네이트의 함량이 체적비로 30, 40, 50 및 60%인 복합재료를 얻었다.

전자기적 특성의 측정시편은 동축형으로 압축성형한 후 180 °C에서 5시간 유지시켜 경화시켰다. Air-gap의 영향을 최소화하고 전기적 접촉을 좋게 하기 위하여 동축형 시편의 내부와 외부벽에 Ag-paste로

metallizing하였다. 130 MHz-10 GHz까지의 특성은 동축형 시편을 coaxial air line (HP85051-60007)에 삽입한 후 network analyzer (HP 8719A)를 사용하여 S-parameter를 측정하였으며, Nicolson에⁷ 의한 방법으로 복소투자율과 복소유전율을 계산하여 구하였다.

결과 및 고찰

충전재로 사용된 SrTiO₃ 소결체의 복소유전율과 복소투자율을 각각 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. 복소유전율은 주파수에 대해 2차의 공진이 일어나는 분산거동을 보였다. 130 MHz에서 유전율은 45이며, 첫번째 공진주파수 2.73 GHz이며 2차공진은 약

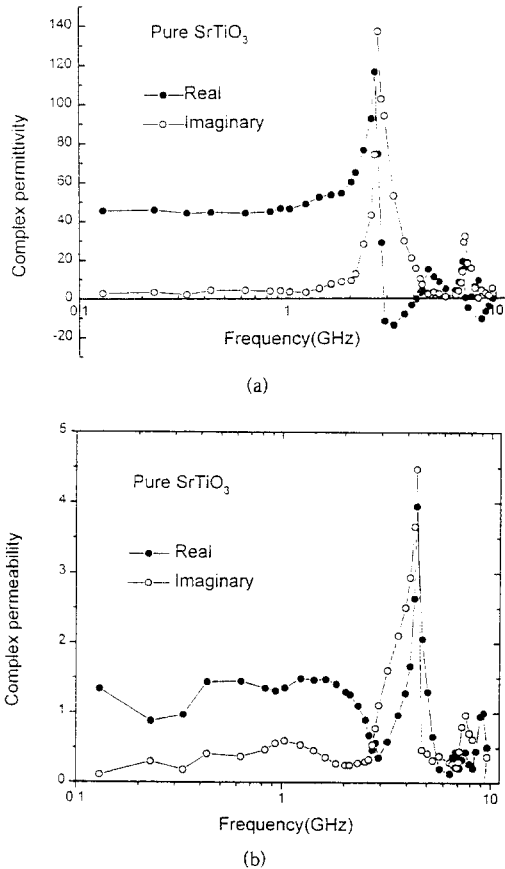


Figure 1. (a) The complex permittivity of the sintered SrTiO₃ and (b) the complex permeability of the sintered SrTiO₃.

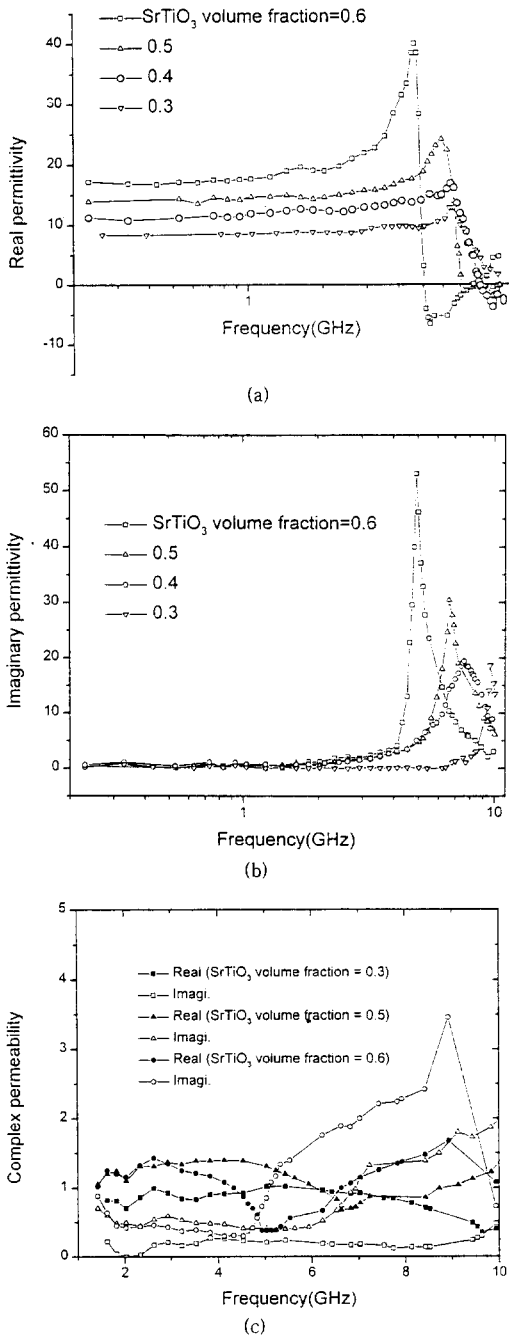


Figure 2. (a) The real permittivity of SrTiO₃-epoxy composite for various SrTiO₃ content, (b) the imaginary permittivity of SrTiO₃-epoxy composite for various SrTiO₃ content, and (c) the complex permeability of SrTiO₃-epoxy composite for various SrTiO₃ content.

7 GHz에서 일어나는 것을 알 수 있다. 한편, 복소투자율의 실수값은 약 2 GHz까지 1.5 정도의 값을 갖으며 허수값은 0.5이하의 작은 값을 나타낸다. 3-6 GHz에서 $\tan \delta (= \mu'' / \mu')$ 값이 1 이상을 갖는다.

Fig. 2(a)는 SrTiO₃ 함량에 따른 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소유전율 실수값의 주파수 분산거동을 나타낸 것이다. SrTiO₃ 함량이 증가함에 따라 복합재료의 복소유전율 실수값이 증가하였다. Fig. 2(b)는 SrTiO₃ 함량에 따른 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소유전율 허수값의 주파수 분산거동을 나타낸 것이다. SrTiO₃ 함량이 증가함에 따라 허수부의 최대값은 낮은 주파수대로 이동한다. 즉 복합재료의 공진주파수는 SrTiO₃ 함량이 증가함에 따라 9.73, 7.63, 6.63, 4.93 GHz로 낮아지는 것을 알 수 있다. 또한 허수부의 피크값이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a)와 (b)의 결과로 미루어 공진주파수와 유전율 실수값은 서로 반비례 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 유전율이 증가하면 공진주파수는 낮은 주파수 대역으로 이동한다. Fig. 2(c)는 SrTiO₃ 함량에 따른 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소투자율을 나타낸 것이다. 복소투자율 실수값은 0.5에서 1.5사이의 값을 가지나 복소투자율 허수값은 SrTiO₃ 함량에 따라 변화폭이 실수값에 비해 큰 폭으로 변하는 것을 알 수 있다. $\tan \delta (= \mu'' / \mu')$ 값이 1보다 커지는 주파수는 SrTiO₃ 함량이 0.3, 0.5 그리고 0.6으로 증가함에 따라 각각 9.73, 6.63, 4.93으로 감소한다. 이들 주파수는 복합재료의 복소유전율의 공진주파수로 이를 전후로 하여 복합재료의 복소유전율 및 복소투자율의 주파수 분산거동이 크게 변화되는 것을 알 수 있다.

두상이 혼합된 재료에 대한 실효유전율 (ϵ_{eff})로 널리 알려진 수식이 Wagner 모델로 Maxwell은 그의 논문에서 구형입자에 전기전도도가 다른 연속체가 둘러싸인 구조에 대한 실효 전기전도도에 대하여 논의하였고, Wagner는⁸ 이를 유전체에 적용하여 다음과 같은 수식으로 표현하였다.

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_m \frac{\left[1 - 2V_f \frac{(\epsilon_m - \epsilon_f)}{(2\epsilon_m + \epsilon_f)} \right]}{\left[1 + V_f \frac{(\epsilon_m - \epsilon_f)}{(2\epsilon_m + \epsilon_f)} \right]} \quad (1)$$

두개의 상이 혼합되어 있는 재료의 유전율을 Nelson과 You는⁹

$$\epsilon_{\text{eff}} = ((1 - V_f) \cdot \epsilon_m^{1/2} + V_f \cdot \epsilon_f^{1/2})^2 \quad (2)$$

로 표현하였으며, Lichtenecker의¹⁰ 대수혼합식을 유전율에 적용하면 다음과 같이 표현된다.

$$\log \epsilon_{\text{eff}} = (1 - V_f) \log \epsilon_m + V_f \log \epsilon_f \quad (3)$$

여기서 ϵ_m 과 ϵ_f 는 각각 기지재료와 충전재의 유전율이며, V_f 는 충전재의 부피비를 나타낸다.

Fig. 3은 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 부피분율에 따른 실효유전율 값을 실험값과 위에서 언급한 이론값을 비교하여 나타내었다. 이 결과로 미루어 대수혼합식에 의해 계산된 값이 실험값에 가장 근접하게 접근하는 것을 알 수 있다. Birks에¹¹ 의하면 고분자에 페라이트를 첨가하여 복합재료를 만들 때, 복합재료의 투자율은 페라이트 부피비가 0.7 정도까지는 Lichtenecker의 대수혼합식을 만족한다고 하였다. 고분자-유전체 복합재료의 유전율의 경우도 공진주파수 이전까지의 주파수 영역에서는 Lichtenecker의 대수혼합식을 만족하는 것을 알 수 있다. 이론값과 계산값이 차이를 보이는 것은 성형중에 발생하는 부피비의 변화 및 기공의 형성이 그 원인으로 판단된다. 이는 밀도와 기공을 측정 결과, 복합재료의 계산밀도는 0.3, 0.4, 0.5 그리고 0.6인 경우 각각 2.28, 2.64, 2.99, 3.36이고 측정값은 2.29, 2.73, 3.07, 3.37로 이들 값의 차이가 나타나므로 실험오차가 발생함을 알 수 있다.

유전체의 유전율 평방근과 공진주파수의 곱은 유전체의 부피와 반비례하는 관계가 있다고 알려져 있다.¹² 즉 $\sqrt{\epsilon_f} \cdot f_{cr} \propto 1/V_f$ 으로 표현되는 관계로써, 여기서 V_f 는 유전체의 부피이며 f_{cr} 은 소결체의 공진주파수이다. 따라서 일정한 부피에 있어서 공진주파수의 변화에 따른 유전율 변화를 예측할 수 있다. 그러나 Fig. 4의 (a)에서와 같이 유전체를 충전한 복합재료의 경우 동일한 부피에서 더이상 $\sqrt{\epsilon_f} \cdot f_{cr}$ 의 값이 일정하지 않고 유전체의 부피비가 감소할수록 증가하게 된다. 이와 같은 결과는 Han에¹³ 의한 고분자-페라이트 복합재료의 공진주파수에 대한 결과와 유사하다.

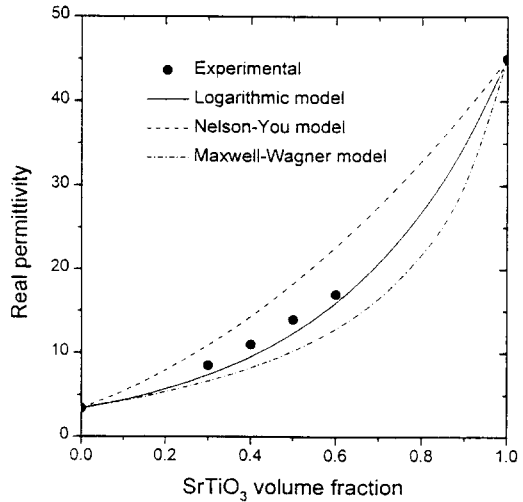


Figure 3. Comparison of effective permittivity of experimental values with several models in SrTiO₃-epoxy composite.

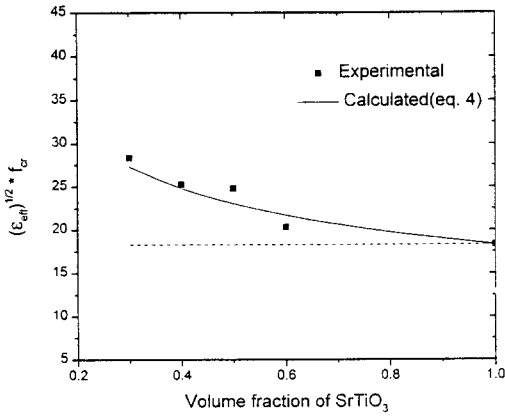
자성체의 투자율 특성에서 소결체 페라이트는, 초투자율과 공진주파수의 곱은 일정하다는 Snoek의¹⁴ 관계를 만족하나, 고분자-페라이트 복합재료의 경우 Han은 복합재료의 실효투자율과 공진주파수의 곱은 페라이트 함량의 함수로 표현된다고 하였다. 이와 유사하게 고분자-유전체 복합재료의 실효유전율과 공진주파수의 곱도 유전체의 부피비와 관계된 함수일 것으로 예측된다. 이는 Maxwell 식에서의 이중성원리, 즉 투자율과 유전율이 이중성원리를 만족한다는 것을 통하여 간접적으로 판단할 수 있을 것이다.¹⁵ 그러므로 고분자-유전체 복합재료의 공진주파수를 예측하는데 있어서 다음과 같은 관계를 통하여 복합재료의 공진주파수를 계산하였다.

$$f_{cr} = \frac{\sqrt{\epsilon_f} \cdot f_r}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff}}}} \left(\frac{1}{V_f} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

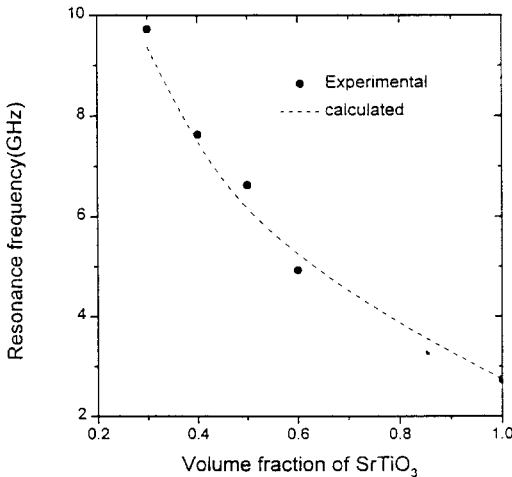
이때, f_{cr} 은 고분자 복합재료의 공진주파수이다.

Fig. 4(b)는 복합재료의 공진주파수와 SrTiO₃의 부피비와의 관계를 나타낸 것이다. 점선은 식 (4)에 의해 계산된 값으로 실험값과 비교적 잘 일치되는 것을 알 수 있다.

Choi 등은¹⁶ 고분자 복합재료의 복소유전율의 주파수 분산거동을 다음과 같은 식으로 표현하였다.



(a)



(b)

Figure 4. (a) $(\epsilon_{eff})^{1/2} \cdot f_{cr}$ as a function of SrTiO₃ volume fraction and (b) comparison of experimental with calculated values for resonance frequency.

$$\epsilon^* = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon_{eff} - \epsilon_{\infty})}{\left(1 - \left(\frac{f}{f_{cr}}\right)^2 + j \frac{f}{(f_{cr})^2}\right)^{\kappa}} \quad (5)$$

여기서 ϵ_{∞} 는 고분자의 유전율이며, γ 는 damping factor로 spectra line의 half-width를 나타낸다. 또한 κ 는 asymmetrical factor이며, Cole-Cole plot으로 표현할 경우 원이 찌그러지는 정도를 나타내고, $0 < \kappa < 1$ 범위를 갖는다. 식 (5)를 이용하여 고분자-유전체 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산거

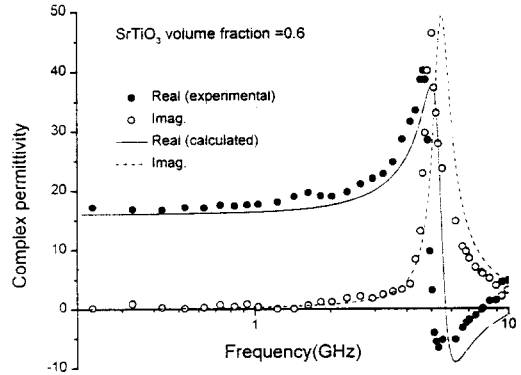


Figure 5. Comparison of experimental values with calculated values for the frequency spectra of the complex permittivity at SrTiO₃ volume fraction of 0.6.

동을 예측할 수 있을 것이다.

Fig. 5는 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료에 대한 복소유전율의 주파수 분산거동 중, 대표적으로 SrTiO₃의 부피비가 0.6인 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산거동을 나타낸 것으로 식 (3)과 (4)를 식 (5)에 대입하여 계산한 값과 실험값을 비교한 것이다. 이 경우 damping factor, γ 는 0.8이고, asymmetrical factor, κ 는 0.785이다. 계산값이 실험값에서 약간 벗어나는 것은 Fig. 4(b)에서 알 수 있듯이 복합재료의 공진주파수가 계산값과 실험값에서 다소 차이가 나기 때문이다. 그러나 실험값과 계산값이 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소유전율은 충전재인 SrTiO₃의 실효유전율과 공진주파수, 그리고 부피비를 알 수 있다면, 식 (3), (4) 그리고 (5)에 의하여 전 주파수 영역에서 예측할 수 있다는 것을 알았다.

결론

스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소유전율은 충전재인 SrTiO₃의 함량이 증가함에 따라 증가하고 공진주파수는 낮은 주파수 대역으로 이동한다. 복합재료의 실효유전율은 Lichtenecker의 대수혼합식을 만족하며, 공진주파수는 본 논문에서 제시한 식 (4)에 만족된다는 것을 알았고, 또한 복합재료의 실효유전율의 평방근과 공진주파수의 곱이 충전재의 부

피비와 관련된 함수임을 알았다. 스트론튬 티타네이트-에폭시 복합재료의 복소유전율에 대한 주파수 분산거동은 식 (5)와 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 복합재료의 복소유전율은 충전재인 SrTiO₃의 실효유전율과 공진주파수, 그리고 부피비를 알 수 있다면 식 (3), (4) 그리고 (5)에 의하여 전 주파수 영역에서 예측할 수 있다는 것을 알았다.

참 고 문 헌

1. V. Hombach, K. Meier, M. Burkhardt, E. Kühn, and N. Kuster, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **44**(10), 1865 (1996).
2. T. H. Kim, J. R. Park, S. J. Lee, H. K. Sung, S. S. Lee, and T. G. Choy, *ETRI Journal*, **18**(1), 15 (1996).
3. H. D. Choi, W. S. Kim, I. S. Joon, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **21**(1), 112 (1997).
4. Y. Naito, J. Yin, and T. Mizumoto, *Inst. Elec. Commun. Eng. Jpn.*, **J70-C**(8), 1141 (1987).
5. T. Kobayashi, T. Nojima, K. Yamada, and S. Uebayashi, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **41**(1) 136 (1993).
6. A. K. Lee, *ETRI Journal*, **17**, 45 (1995).
7. A. M. Nicolson and G. F. Ross, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **IM-19**, 377 (1970).
8. K. W. Wagner, *Arch. Electrochem.*, **2**, 371 (1914).
9. S. Nelson, A. Kraszewski, and T. You, *J. Micro. Power Electro. Energy*, **26**(1), 45 (1991).
10. K. Lichtenecker, *Phys. Z.*, **10**, 1005 (1908).
11. J. B. Birks, *Proc. Phys. Soc.*, **25**(1), 81 (1951).
12. Y. Kobayashi and M. Katoh, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.*, **MTT-33**(7), 586 (1985).
13. K. C. Han, Korea Univ., Ph. D. Thesis (1994).
14. J. L. Snoek, *Physica*, **14**, 207 (1948).
15. K. Siwiak, "Radiowave Propagation and Antennas for Personal Communication", p. 11, London, 1995.
16. H. D. Choi, K. Y. Cho, S. Han, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press (1997).