

은도금 중공미세구를 이용한 경량 전파흡수체의 제조

김옥중 · 김선태 · 김성수[†] · 권순길* · 안준모* · 김근홍* · 천창환*

충북대학교 공과대학 재료공학과, 컴퓨터 정보통신 연구소

*국방과학연구소 기술연구본부 5부

Fabrication of Light Weighted Microwave Absorbers Using Silver-Coated Hollow Microspheres

Wook-Joong Kim, Seon-Tae Kim, Sung-Soo Kim[†]

Soon-Kil Kwon*, Jun-Mo Ahn*, Keun-Hong Kim*, Chang-Hwan Chun*

Department of Material Science and Engineering, Research Institute for Computer and
Information Communication Chungbuk National University, Chungju 361-763

*Agency for Defense Development, Yusung 305-600, A office box 35-5

(2001년 7월 30일 받음, 2001년 10월 23일 최종수정본 받음)

Abstract Conductive microspheres with a density of 0.2 g/cc were fabricated by electroless silver plating for application to the light-weighted microwave absorbers. The silver plating was conducted with the variation of plating conditions (sensitizing condition, AgNO₃ concentration, amount of reducing agent). Specimens have very low electro-resistivity. Under an optimum processing condition, conductive microspheres with uniform silver plating layer can be produced. Rubber-sphere composites were fabricated and their microwave absorbing properties were measured by HP8722D Network Analyzer. It was found that the lower the electrical resistance of microsphere, the better the microwave absorbing properties. Feasibility of microwave absorbers using this microspheres can be demonstrated with the result of microwave reflection loss of -15 dB and thickness of 1.44 mm.

Key words: Microwave absorbers, silver, hollow microsphere, electroless plating

1. 서 론

전파흡수재료는 본질적으로 마이크로파 에너지를 흡수하여 열로 변환하는 기능을 가진 것으로, 기능면에서 분류하면 저항체, 유전손실재료, 자성손실재료로 분류된다. 저항체에는 주로 탄소계 재료가 이용되고 탄소의 불완전 도체 특성을 이용하여 그 저항성분(오손손실)에 의해 에너지를 흡수하는 원리에 근거한다. 흑연분말을 혼합시킨 발포 우레탄 또는 폴리스티렌 폼으로 가공되어 전파암실 등에 사용되고 있으나 도전손실이 너무 작아 흡수체의 높이가 1 m 이상으로 커지는 단점이 있다.¹⁾ 유전성 전파흡수재료로는 BaTiO₃, PbO-MnO-Nb₂O₃ 계 등이 거론되고 있으나 마이크로파 대역에서 유전손실이 그리 크지 않은 약점 때문에 많이 사용되지 않고 있다.²⁾

자성손실재료로는 산화철 계통의 페라이트 자성체가 가장 널리 사용되고 있다. 소결형 페라이트는 VHF, UHF 대역에서 우수한 전파흡수 특성을 보여 주로 저주파 대역의 전파흡수재료로 많이 사용되고 있고³⁾, 1GHz 이상의 마이크로파 영역에서는 페라이트 분말을 고무나 플라스틱과 같

은 절연물에 분산시킨 복합재료가 주로 사용된다.⁴⁾ 이러한 페라이트 전파흡수체는 현재 전파암실용 흡수체로부터 레이다파 반사 방지용 흡수체에 이르기까지 다양한 분야에 응용되고 있다.^{5,6)}

그러나 이들 전통적인 전파흡수체의 경우 기계적 특성이 취약하거나 무게가 증가하는 문제점 때문에 경량화를 요구하는 전자기기 및 장비(PCS 단말기, 이동통신장비의 하우징소재, 기타 군사용 기동장비)에 그 사용이 제한된다. 이러한 문제의 해결 방안 중의 하나로 밀도가 매우 낮은 중공미세구분말(hollow microsphere) 위에 전도성 피막을 형성시켜 흡수손실재료 사용하는 방안을 검토해 볼 수 있다.⁷⁾ 시중에 판매되고 있는 중공미세구 분말의 경우 밀도가 0.2 g/cc 정도로 페라이트(밀도 5 g/cc)에 비해 매우 낮기 때문에 경량 흡수체의 기본소재로 큰 관심을 갖게 한다. 또한 전도성 금속의 skin depth는 주파수에 비례하여 현저히 줄어들기 때문에(예를 들어, 은의 경우 10 GHz에서 2 nm), 충전분말 위에 skin depth 정도의 도금 피막을 형성시켜 주어도 상당한 도전손실을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 전파흡수체의 경량화 방안의 하나로 중공

[†] E-mail: sskim@trut.chungbuk.ac.kr

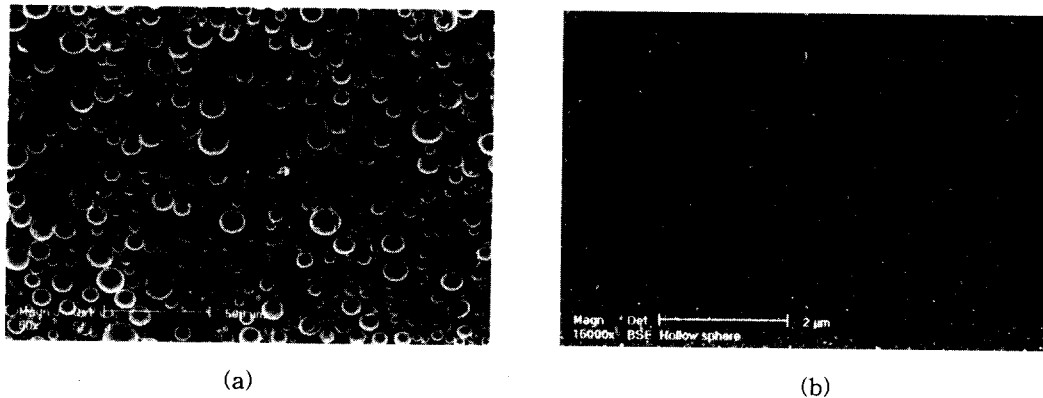


Fig. 1. Shape of hollow microsphere (a) and its surface structure (b).

미세구 분말과 그 위의 전도성 피막으로 구성된 흡수충진재를 제조하고, 이를 고무와 혼합한 복합재료의 전파흡수특성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 증공미세구 분말

본 연구에서 사용된 증공미세구 분말은 미국 PQ Cooperation의 Q-Cel 520 이었다. Table 1에 제조회사에서 제공한 증공미세구 분말의 사양을 나타내었다. 진비중은 0.2 g/cc로 초경량 분말이고 평균입경은 70 μm이다.

Fig. 1은 도금이 되지 않은 증공미세구분말의 전체적인 형상과 표면조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 형상은 거의 구형이고, 표면에 입계가 관찰되지 않는 점으로 보아 비정질 유리상의 구조를 취하고 있는 것으로 보인다.

2.2 무전해은도금

2.2.1 전처리

무전해 은도금에서 전처리는 sensitizing이라 부르며, 이것은 균일한 도금막을 만들기 위해 도금하려는 금속의 석출핵이 되는 촉매활성금속의 미립을 표면 각 부분에 균일하게 분포시키는 과정으로 대부분 염산산성제일주석 용액이 이용되고 있다. 본 연구에서는 10 g의 증공미세구 분말을 SnCl₂ 4 g과 HCl 5 ml를 증류수 200 ml와 혼합한 용액에 넣고 20 °C로 유지한 채 10 분간 교반하여 전처리를 실시하였다. 그리고 분말을 증류수로 4회 세척한 후 약 60 °C로 공기 중에서 완전히 건조하였다.

2.2.2 은도금

도금욕은 금속염용액과 환원제용액으로 구성된다. 금속염용액은 AgNO₃를 증류수 100 ml에 용해하여 제조되었

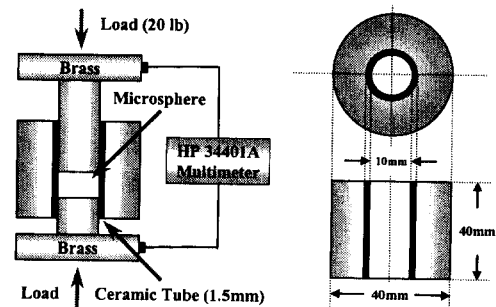


Fig. 2. Schematic description for measurement of apparent electrical resistance of hollow microspheres.

고 착화제인 AMP (2-amino-2-methyl-1-propanol) 용액을 금속염용액 중 침전이 재용해될 때까지 첨가하였다. 이때 AgNO₃ 양을 0.7 g에서 1 g의 범위에서 0.5 g씩 변화시켰다. 환원제용액은 fructose (OCH₂(CHOH)₂C(OH)CH₂OH)를 증류수 100 ml에 용해하여 제조되었으며 환원제용액의 농도는 fructose/AgNO₃ = 0.12로 하여 조정하였다.

용액을 제조한 후 건조된 전처리 분말 2 g을 먼저 환원제 용액에 넣어 완전히 젖도록 한 후 준비된 금속염용액과 혼합하여 25분간 교반하였다. 도금이 끝난 후에는 증공미세구 분말을 여과 분리하여 증류수로 2회 세척하고 60 °C에서 완전히 건조하여 전도성 분체를 제조하였다.

2.3 특성분석

절보기 전기저항은 원통형 (직경 10 mm)의 전기저항 측정치구에 도금된 증공미세구 분말 0.05 g을 넣고 분말간의 접촉이 충분히 일어날 정도의 압력 (대략 18 lb)을 가한 상태에서 HP34401A Multimeter를 연결하여 측정하였다. 전기저항 측정치구의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 도금된 증공미세구 분말에 덮인 은 피막의 표면조직을 SEM으로 관찰하였다.

2.4 복합체 제조 및 전파흡수특성 측정

은이 도금된 증공미세구분말을 실리콘 고무와 혼합하여 내경 3 mm, 외경 7 mm의 복합체를 제조하였다. 이때 고무/분말의 무게비를 2로 조절하였다. HP8722D Network Analyzer를 이용해 재료정수 (복소유전율, 복소투자율)를

Table 1. Physical properties of hollow microsphere.

Chemical Composition	Silicic Acid, Sodium Salt. Boric Acid, Sodium Salt.
Bulk Density	0.11 g/cc
Effective Density	0.20 g/cc
Particle Size	5-180 μm (mean : 70 μm)

측정하였다. 측정 주파수대역은 0.05-18 GHz이었다. 복합체의 반사손실은 시편의 배면을 금속으로 단락시킨 후 Network Analyzer에 연결하여 반사산란계수 S_{11} 값을 측정함으로써 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 은도금 조건에 따른 미세조직 변화

무전해 도금공정시 비표면적이 큰 분체상에 균일한 도금막을 형성시키기 위해서는 도금 속도를 줄이는 것이 중요하다. 그러기 위해서는 넓은 비표면적을 충분히 덮을 수 있는 충분한 양의 금속염이 필요하며, 환원제 역시 기존의 방법에서 사용되고 있는 반응속도가 빠른 것 (hydrazine sulfate, δ -gluconolactone, DMAB)보다 fructose와 같이 환원속도가 느린 것이 요구된다.⁹⁾

Fig. 3은 금속염 (AgNO_3)과 환원제 (fructose)의 비율을 약 1:1로 하여 제조된 은도금 층의 미세조직이다. 이때 도금욕의 조성은 미세구 분말 5 g, AgNO_3 농도 32 g/l, fructose 농도 36 g/l이다. 표면을 거시적으로 관찰했을 경우 도금막이 두껍게 형성된 것으로 보이나, 표면 미세조직을 관찰한 경우 Ag 입자들 사이에 도금되지 않은 부분들이 많이 존재하며 일단 Ag 입자들이 형성되고 그 위에 다른 Ag 입자들이 적층되는 방식으로 도금막이 형성되어 균일한 도금막을 얻을 수 없었다. 이는 금속염에 비해 환원제의 양이 너무 많아 도금속도가 너무 빠르는데 기인한 것으로 보인다.⁹⁾

Fig. 4는 금속염의 농도에 비해 환원제의 농도를 훨씬 줄여 도금한 미세구 분말의 표면조직이다. 이 경우 도금욕의 조성은 미세구 분말 2 g, AgNO_3 의 농도 7.0 g/l, 환원제

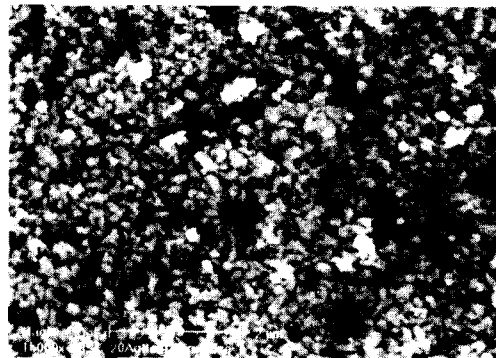
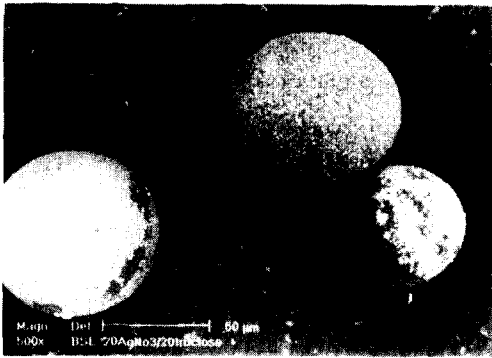


Fig. 3. SEM morphology of Ag-coated microspheres (32 g/l AgNO_3 -36 g/l fructose).

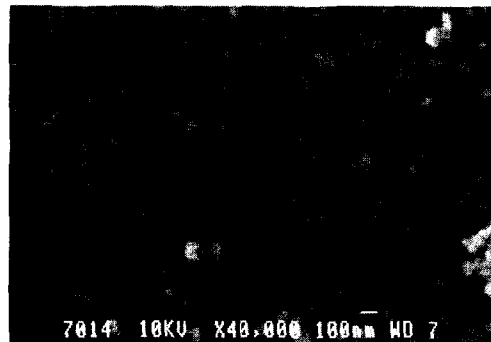
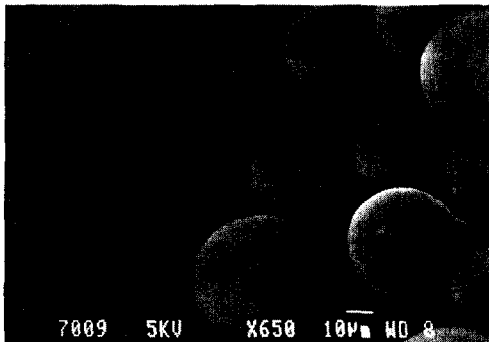


Fig. 4. SEM morphology of Ag-coated microspheres (7.0 g/l AgNO_3 -0.84 g/l fructose).

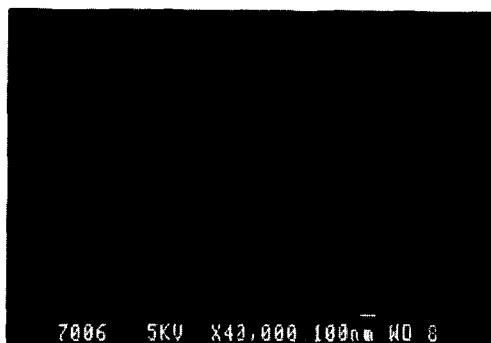
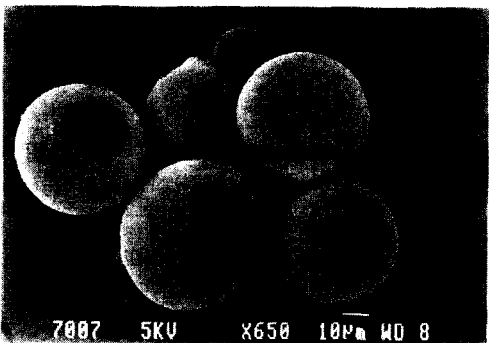


Fig. 5. SEM morphology of Ag-coated microspheres (8.0 g/l AgNO_3 -0.96 g/l fructose).

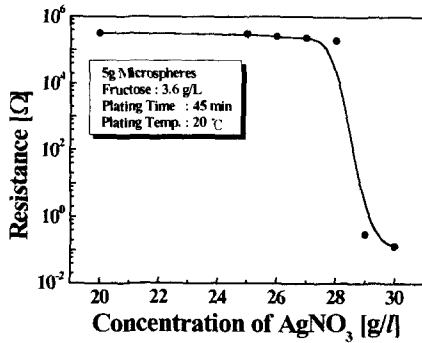


Fig. 6. The variation of resistance with $AgNO_3$ concentration at a fixed amount of fructose (3.6 g/l).

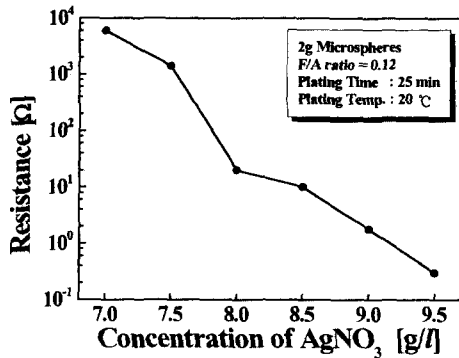


Fig. 7. The variation of resistance with $AgNO_3$ concentration at a fixed fructose/ $AgNO_3$ ratio=0.12.

/금속염의 무게비=0.12이다. 표면 미세조직을 관찰하면 비교적 균일한 두께의 도금막이 형성된 것을 볼 수 있으나, Ag 입자간에 network을 형성하지 못하고 island 구조를 가지는 것을 볼 수 있다. 거시적인 관찰을 하였을 때도 미세구 표면에 도금막이 형성되지 않은 부분이 더 많이 관찰된다.

Fig. 5는 Fig. 4에 비해 금속염의 농도를 높게 하여 도금한 미세구 분말의 표면조직이다. 이 때 도금욕의 조성은 미세구 분말 2 g, $AgNO_3$ 농도 8.0 g/l, 환원제/금속염의 비=0.12이다. Ag 입자들간에 network이 형성되어 있고 미세구 표면에 균일한 도금막이 덮여 있음을 볼 수 있다. $AgNO_3$ 의 농도가 증가할수록 중공미세구에 Ag입자가 더욱 치밀하게 부착됨을 관찰할 수 있었다. 또한 Ag 도금막의 두께는 Ag 입자가 100 nm인 것으로 보아 도금층의 두께도 이와 비슷할 것으로 추정된다.

이상의 결과로 볼 때 비표면적이 큰 미세구 분말에 균일한 도금막을 형성하기 위해서는 표면을 덮을 충분한 양의 금속염이 필요하며, 아울러 반응속도를 줄이기 위해 환원제의 양을 줄이는 것이 중요하다.

3.2 은도금 분말의 전기저항

Fig. 6은 5 g의 미세구 분말에 대해 환원제인 fructose의 농도를 3.6 g/l로 고정한 상태에서 $AgNO_3$ 의 농도를 20-30 g/l 범위에서 변화시키며 도금한 미세구 분말의 겉보기 전기저항을 나타낸 것이다. $AgNO_3$ 의 농도가 29 g/l, 30 g/l를 제외하고는 28 g/l 이하의 농도 범위에서

MΩ 단위의 높은 전기저항을 나타내었다. 이는 환원제의 농도가 너무 높아지면 (Fig. 6의 결과에서 대략 환원제/금속염의 비가 0.13 이상) 도금속도가 너무 빨라 미세구 표면에서 균일한 도금 반응이 일어나지 않는 것으로 사료되며, 따라서 높은 전기저항을 나타내는 것으로 판단된다. Fig. 3에 제시한 불균일한 도금층이 이를 간접적으로 증명하고 있다.

Fig. 7은 환원제/금속염의 비를 0.12로 고정하고 미세구 분말 2 g에 대해 $AgNO_3$ 의 농도를 7.0-9.5 g/l 범위에서 변화시키며 도금한 미세구 분말의 겉보기 전기저항이다. $AgNO_3$ 의 농도가 증가함에 따라 전기저항은 급격히 감소하며 8.0 g/l의 농도에서 20 Ω, 9.5 g/l에서 0.13 Ω의 낮은 전기저항을 나타내었다. 이 결과는 Fig. 5의 미세조직과 잘 일치하며 미세구 표면에 균일한 도금층과 Ag 입자간에 network이 형성되어 있을 때 낮은 전기저항을 보이고 있음을 알 수 있다.

3.3 은도금에 따른 재료정수 변화

Fig. 8은 은도금 미세구를 실리콘 고무와 혼합한 복합재료의 재료정수 (복소유전율, 복소투자율)이다. 순수한 미세구는 주성분이 SiO_2 계열의 유리질이기 때문에 전기저항은 수십 MΩ 단위의 절연체 특성을 가지며 투자율은 실수항이 1, 허수항은 거의 0의 값을 가지는 비자성체임을 Fig. 8 (a)를 통해 알 수 있다. 유전율 실수항은 2.6 정도로서 모든 주파수에서 거의 일정한 값을 갖고 유전손실 또한 매우 낮은 값을 보인다.

Fig. 8 (b)는 7 g/L $AgNO_3$ 의 농도로 도금된 미세구 복합재료의 재료정수를 나타낸 것이다. Ag가 비자성체이므로 투자율의 변화는 없으며 Fig. 4와 같은 도금막을 갖고 있어 도금막에 의한 유전율 상승효과는 아주 작아 유전율 실수항은 6 정도의 낮은 값을 나타내고 있으며 허수항도 약간 증가한 경향을 보이고 있다.

Fig. 8 (c)는 8 g/L $AgNO_3$ 의 농도로 도금된 미세구 복합재료의 재료정수를 나타낸 것이다. 이것은 Fig. 5와 같은 균일한 도금막을 갖는 것으로 Ag 도금막에 의한 영향으로 유전율 실수항은 9, 유전손실도 0.5 정도까지 증가하였다.

Fig. 8 (d), (e)는 전기저항이 약 2 Ω 이하의 값을 가지는 미세구 복합재료의 재료정수를 나타낸 것으로 Fig. 5에서 제시된 것보다 도금막은 더 두껍고 치밀해진 것으로 예상되며 Ag에 의한 유전율의 상승효과가 더욱 크게 나타나고 있다. 유전율 실수항은 약 15 정도까지 상승하였으며, 손실항도 크게 증가하여 1 정도의 값까지 증가하였다.

은도금 피막이 형성됨에 따라 전기저항이 감소하고, 이에 따라 유전상수 및 유전손실의 상승효과가 분명히 나타나고 있다.

3.4 은도금 분말-고무 복합재료의 전파흡수특성

Fig. 9는 은도금층이 형성된 중공미세구 분말을 실리콘 고무와 혼합하여 제조한 복합재료의 전파흡수특성이다. 도금층의 전기저항이 감소함에 따라 전파흡수능은 증가하는 경향을 보이고 있다. 0.13 Ω의 겉보기 전기저항을 갖는 미

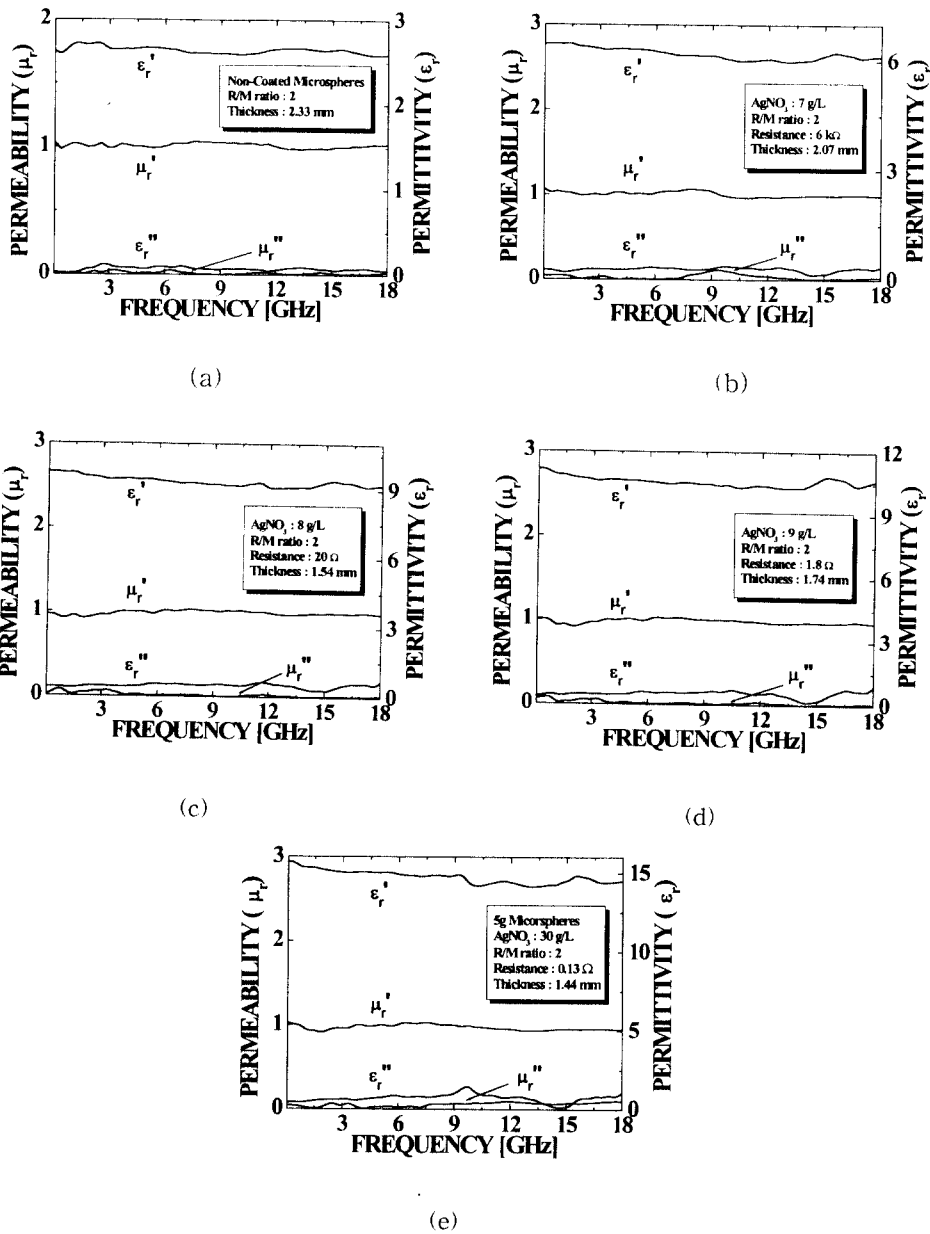


Fig. 8. Material constants of rubber-microspheres composites ; (a) non-coated, (b) 7 g/ l AgNO₃, (c) 8 g/ l AgNO₃, (d) 9 g/ l AgNO₃, (e) 30 g/ l AgNO₃.

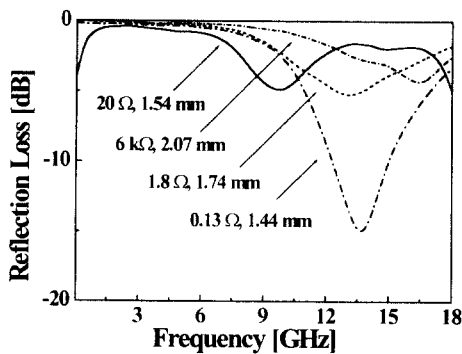


Fig. 9. Reflection loss measured in rubber-sphere composites.

세구 분말로 충전된 복합재 (두께 1.44 mm)의 경우 13 GHz에서 -15 dB의 반사손실(흡수전력비율 95%)을 갖

고, -10 dB (흡수율 90%)를 기준으로 한 주파수 대역도 12-15 GHz에 달해 고주파 대역용 전파흡수체로 가능성을 보이고 있다. 이와 같은 전파흡수특성은 낮은 전기저항을 갖는 은도금층의 높은 유전상수 및 유전손실에 기인한다.

전파흡수특성을 향상시키는 목적으로 자기손실의 영향을 조사하였다. Fig. 10은 0.3 Ω의 겉보기 전기저항을 갖는 은도금 미세구 분말 복합체에 가상적으로 자기손실 (투자율의 실수=1.0, 투자율의 허수=0.2)을 부여했을 때 계산된 반사손실이다. 자기손실이 없을 경우 두께 2 mm에서 -5 dB의 반사손실을 갖는 반면, 자기손실이 있다고 가정한 경우 같은 두께에서 -20 dB 정도로 전파흡수능이 개선되었다. 따라서 자기손실이 있는 소지재료 (예를 들어 페라이트 분말)에 은도금막을 형성하거나 도금층 자체를 자성재료로 대체하면 보다 향상된 전파흡수특성을 얻을 수 있을 것으로

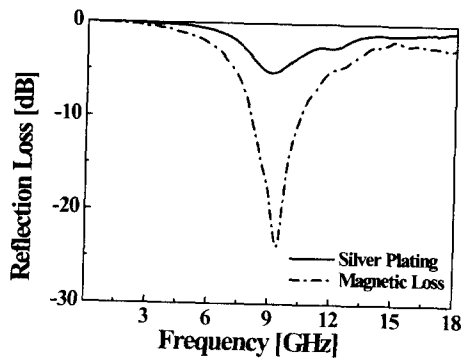


Fig. 10. Reflection loss predicted in rubber-sphere composite with magnetic loss.

사료된다.

4. 결 론

1) 중공미세구 분말 (hollow microsphere) 위에 낮은 전기저항을 갖는 은 피막을 형성함으로써 경량 전파흡수체 구현에 필요한 저밀도 (≈ 0.2 g/cc) 흡수 충전제의 제조가 가능하였다.

2) 무전해 은도금 방법에 의하여 매우 낮은 표면저항을 갖는 전도성 분체를 얻기 위해서는 충분한 양의 $AgNO_3$, 반응속도가 낮은 환원제의 선정 및 그 농도가 중요함을 제시하였다.

3) 은도금 분말의 유전상수 (ϵ_r') 및 유전손실 (ϵ_r'')은 전기저항이 감소할수록 증가하였으며, 겉보기 전기저항이 0.13Ω 일 때 $\epsilon_r' = 15$, $\epsilon_r'' = 0.5$ 의 값을 보였다.

4) 은도금 분말이 충전된 고무 복합체의 전파흡수능은 분말의 전기저항이 낮을수록 증가하는 경향을 보였으며, 겉

보기 전기저항이 0.13Ω 인 분말의 경우 1.44 mm의 얇은 두께에서도 -15 dB (주파수 13 GHz)의 반사손실을 나타내었다.

5) 보다 개선된 전파흡수특성을 얻기 위해서는 자기손실이 필요함을 제안하였다.

참 고 문 헌

1. TDK Radiowave Absorbers and Anechoic Chambers 기술자료.
2. M.T. Lanagan, J.H. Kim, D.C. Dube, S.J. Jang, "Microwave Dielectric Measurement Technique for High Permittivity Material", in received manuscript.
3. M.B. Amin, J.R. James, "Techniques for Utilization of Hexagonal Ferrites in Radar Absorbers-Part 1 Broad Band Planar Coatings", *Radio Electro. Eng.*, **51** (5), 209-218 (1981).
4. Y. Naito, K. Suetake, "Application of Ferrite to Electromagnetic Wave Absorber and Its Applications", *IEEE Trans. MTT*, **19**, 65-72 (1986).
5. 石野 建, "電波吸收體とその應用", *應用物理*, **43**, 11, 1157-1163 (1974).
6. Nishioka Y, Maeshima O, Uno T, Adachi S, "FDTD analysis of resistor-loaded bow-tie antennas covered with ferrite-coated conducting cavity for subsurface radar", *IEEE Transactions on Antennas & Propagation*, **47** (6), 970-977, (1999).
7. Wayne L. Gindrup, US patent No. 5,786,785 (1998).
8. Wayne L. Gindrup. US patent No. 4,624,798 (1986).