

論文

중공 자성입자를 포함한 복합재료 제조 및 전자파 특성 측정

이진우^{*+}, 이상복^{*}, 김진봉^{*}, 이상관^{*}, 박기연^{**}

Preparation of polymer composites containing hollow magnetic particles and measurement of their electromagnetic properties

Jin-Woo Yi^{*+}, Sang-Bok Lee^{*}, Jin-Bong Kim^{*}, Sang-Kwan Lee^{*}, Ki-Yeon Park^{**}

ABSTRACT

In order to design light weight and high efficient electromagnetic wave absorbing materials, hollow magnetic particles have been introduced in this study. The electroless plating method has been utilized to coat Ni and Fe on the substrates of synthesized polystyrene particles of submicron size. Removing polystyrene particles by heat treatment resulted in hollow structures. Observation by SEM, TEM and EDS confirmed the surface morphology and coating thickness of Ni and Fe. Polymeric composites containing hollow particles were tested in order to compare the electromagnetic properties between Ni coated and Fe coated particles. The composite of 30 wt% Fe hollow particles showed the higher complex permeability than Ni hollow particles or the conventional barium ferrite particles.

초 록

자성 금속 코팅을 위해 폴리스티렌 submicron 입자를 제조하였다. 니켈과 철 코팅을 위해 무전해 도금을 적용하였고 열처리를 통해 폴리스티렌을 탄화 시켜 중공형 구조를 형성하였다. 이러한 중공형 자성 입자는 가볍고 효율이 우수한 전자파 흡수체 제조에 적용될 수 있다. 코팅 층의 두께, 성분 및 표면 형상은 SEM/EDS/TEM 으로 관찰하였고, 중공 자성 입자의 전자파 특성 비교를 위해 고분자 복합재료를 제조하였다. 복합재료의 투자율 측정 결과, 중공형 철이 니켈에 비해 우수하였으며 바륨 페라이트 (Barium ferrite)와 같은 기존의 자성 재료보다 우수하였다.

Key Words : 폴리스티렌(Polystyrene), 무전해 도금(Electroless plating), 니켈(Nickel), 철(iron), 중공 입자(Hollow particle)

1. 서론

자성 입자는 오랫동안 저주파 대역의 단순 자성 특성이 요구되는 분야에 사용되어 왔으나[1] 최근에는 전자파 차폐나 전자파 흡수 재료의 충전제로서 많은 관심을 받고 있다[2]. 그러나 전자파 차폐/흡수에 적용되는 기존의 자성 입자는 높은 비중 (4~8 g/cm³), 불규칙한 입자 크기와 형태로 인해 많은 제약이 따른다. 예를 들어 높은 비중의 자성 입자가 액상의

기지 재료에 투입되면 그 밀도로 인해 가라앉게 되어 균일 분산이 어렵고 높은 부피 분율로 투입되면 전자파 흡수 재료의 중량이 급격히 증가하게 된다. 따라서 저 중량의 균일한 전자파 흡수 성능을 보유했 복합재료를 만들기 위해서는 가볍고 분산성이 우수한 자성 입자 제조가 필요하다.

기존에 저 비중의 금속 입자에 대한 많은 연구가 수행되어 왔다. 중공 실리케이트 입자에 무전해 도금[3], 탄소나노섬유(CNF)에 무전해 도금[4][5], 운모 입자에 무전해 도금[6], 니켈

* 한국기계연구원 부설 재료연구소 융합공정연구부 복합재료연구그룹

*+ 한국기계연구원 부설 재료연구소 융합공정연구부 복합재료연구그룹, 교신저자 (E-mail:yjw0628@kims.re.kr)

** 한국과학기술원 기계항공시스템학부 항공우주공학전공 대학원

중공형 입자[7] 등의 결과들이 있으며 금속 자체보다는 비중이 낮다. 그러나 세라믹, 운모 및 CNF 등의 기질 (substrate)은 그대로 남아 있기 때문에 밀도 감소가 효과적이지 않다. 더하여 상기 기질들을 제거하기 위해서는 고온의 조건이 필요하기 때문에 금속 자성층이 형상을 유지할 수 없는 단점이 있다.

본 연구에서는 가벼운 자성 재료 제조를 위해 탄화 가능한 기질을 사용한 중공 형태의 입자를 제안하였다. 중공형 자성 입자는 고분자 입자 표면에 무전해 도금을 수행하여 자성 층을 형성하고 이 입자를 열처리하는 방법으로 제조하였다.

고분자 입자는 유화 중합, 현탁 중합, 및 분산 중합 등 그 중합 공정에 따라 다양한 크기로 제조될 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 중합 방법들은 선택 가능한 단량체가 다양하고 공정이 간단하다. 또한 제조된 입자는 비교적 균일한 크기와 형태를 가지고 있으며 낮은 온도 조건에서 탄화가 용이하기 때문에 적합한 기질 재료이다. 입자의 크기가 수 μm 이상이면 수득할 수 있는 자성 입자의 수율이 낮으며, 수십 nm 정도이면 무전해 도금 공정 중에 고분자 입자의 응집이 발생하는 문제가 있다. 따라서 submicron 입자 제조를 위해 분산 중합[8]을 선택하였다.

상기 방법으로 제조된 중공 자성 입자를 이용하여 고분자 복합재료를 만들고 입자 분산성과 전자기 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

스티렌과 DVB(Divinyl benzene)은 중합 금지제 제거를 위해 진공 증류를 이용하여 정제하였다. 중합 개시제는 AIBN (2,2-azobisisobutyronitrile), 분산 안정제로 PVP(polyvinyl pyrrolidone)를 사용하였다.

무전해 니켈 (Ni) 도금은 상업용 도금욕을 사용하였으며 무전해 철 도금욕 제조에는 시약용 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 사용되었다.

전자기 특성 측정용 고분자 복합재 제조를 위해 사용한 기지재는 (주)국도화학 제품으로, YD-128, KBR-1729 액상 에폭시 혼합 수지를 사용하였고 경화제로 KBH-1089를 적용하였다.

2.2 중합

Submicron 고분자 입자 제조를 위해 스티렌과 DVB를 분산 중합하였다. 메탄올을 용매로 하여 개시제는 AIBN, 분산 안정제는 PVP를 투입하여 시행되었다. 500ml 반응기에 메탄올 40g, 스티렌 4g, DVB 0.4g, PVP 0.4g 및 AIBN 0.1g를 투입하고 60 $^{\circ}\text{C}$, 6 시간 동안 중합을 진행하였다. 중합이 완료된 후 여과하여 과량의 메탄올과 증류수로 세척하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 진공 오븐에서 16 시간 동안 건조하였다.

2.3 무전해 도금 및 열처리

무전해 니켈 도금은 상업용 도금욕을 사용하였고 입자 형태의 기질 도금을 위해[9] 입자 분산, 환성화, 가속화 및 무전해 도금 4단계로 진행하였다. 먼저 고분자 입자를 증류수에 분산시키고 Pd로 환성화하여 황산 수용액으로 가속화 처리하였다. 가속화 처리된 고분자 입자는 90 $^{\circ}\text{C}$, 10분간 니켈 무전해 도금을 시행했다.

철 무전해 도금에서는 분산, 환성화 및 가속화는 니켈 도금과 동일하게 진행하고 도금욕은 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 투입하여 제조하고 45 $^{\circ}\text{C}$, 60분 진행하였다.

도금된 자성 입자들은 아르곤 분위기의 heat chamber에서 400 $^{\circ}\text{C}$, 4 시간 동안 열처리를 통해 탄화시킴으로써 중공형으로 제조하였다.

2.4 복합재 제조, 분석 및 전자기 특성 평가

니켈 및 철 중공형 자성 입자를 20wt% (Ni), 13wt%, 22wt%, 30wt% (Fe) 중량 비율로 에폭시/경화제에 투입하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 각각 기계적 교반기로 15분간 교반 시켰다. 교반된 혼합물을 80 $^{\circ}\text{C}$, 진공에서 20분간 탈포 시킨 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 경화 반응을 진행하였다.

중공 자성 입자의 형태 및 성분 관찰을 위해 SEM, TEM, EDS를 수행하였다. 입자의 분산도 평가를 위해 각 복합재료를 절단하고 에폭시에 embedding한 후, 연마기를 이용하여 SEM 이미지 관찰을 위한 시편을 제작하였다.

복소 투자율은 Agilent N5230A의 두 개의 포트 끝단의 커넥터를 이용하여 교정하고 시험편이 삽입된 7mm 동축관을 연결하여 측정하였다. 시험편은 중공 자성 입자가 혼합된 고분자 복합재를 일정한 두께와 크기로 기계 가공하여 제조하였다. 복소 투자율은 벡터회로망분석기에서 측정된 0.5~18.0 GHz까지 분산인자 (S-parameter) 인 S_{11} , S_{12} , S_{21} 및 S_{22} 로부터 계산하여 얻었다[10].

3. 결과 및 고찰

3.1 PS (Polystyrene) 입자 제조 및 무전해 도금

PS submicron 입자는 AIBN 개시제와 PVP 안정제를 사용하여 분산 중합으로 제조하였다. Thomson et al. [11]은 PS 중합 시 DVB 투입량이 증가할수록 PS 입자가 구형을 유지하지 못함을 보고하였다. 본 연구에서 DVB는 가교제로 작용하여 고분자 입자에 용매 저항성을 부여하기 위해 투입되었으며 입자 형태는 DVB로 인해 완전 구형에서 소폭 벗어나 있는 결과를 보였다. 입자의 크기는 0.8~1.0 μm 정도의 분포를 가졌다.

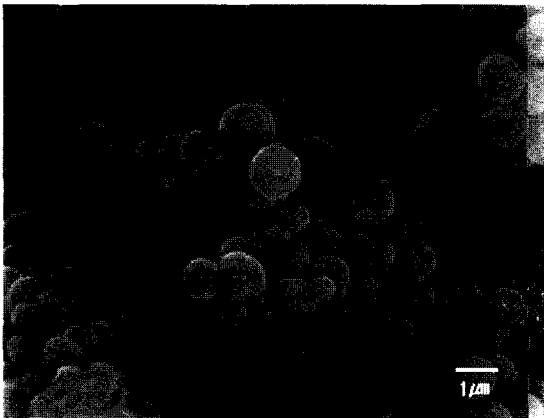


Fig. 1 SEM micrographs of PS submicron spheres.

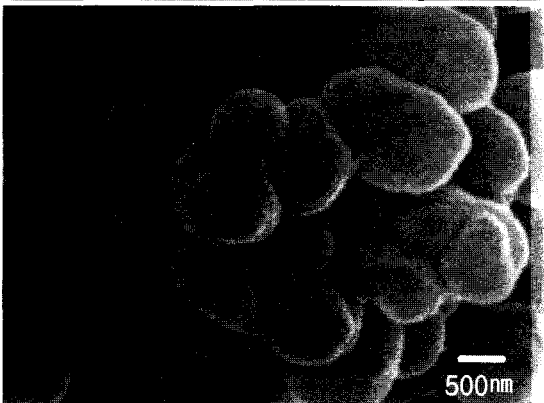
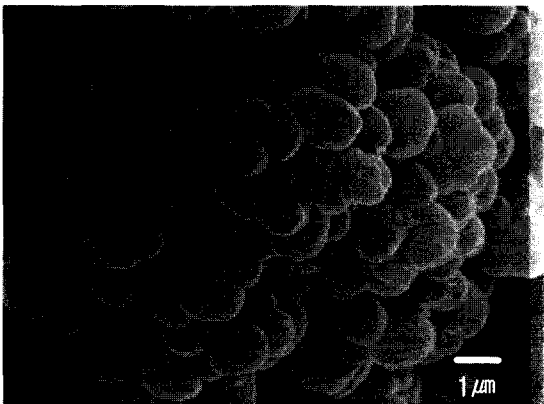


Fig. 2 SEM micrographs of Ni-coated particles.

Fig. 2는 니켈이 무전해 도금으로 코팅된 PS 입자를 나타내고 있다. 코팅 층의 두께는 약 100nm 정도로 확인되었으며 니켈 층으로 인해 코팅된 입자 크기는 1.1 μ m 정도로 소폭 상승하였다. Park et. al.은 인계 환원제를 통해 CNF에 니켈 무전해

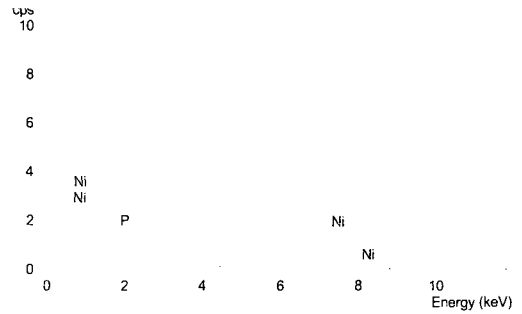


Fig. 3 EDS peaks of surface of Ni coated particles.



Fig. 4 TEM micrograph of a Fe-coated particle.

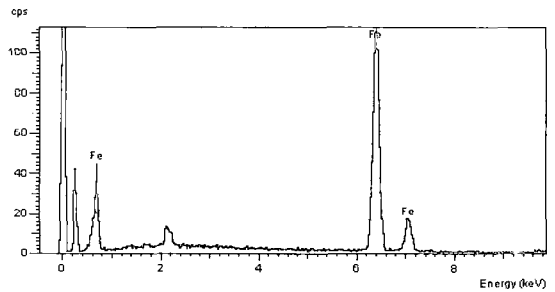


Fig. 5 EDS peaks of Fe-coated particles.

도금을 시행하였고 코팅 층의 성분은 니켈 93.95 wt%, 인 6.05wt%로 보고하였다[5]. 본 연구의 니켈 코팅된 입자의 성분은 EDS를 통해 확인하였고 니켈 94 wt%, 인 6wt%의 중량 비로 층이 구성되어 유사한 결과를 나타내었다. (Fig. 3)

Fig. 4는 철이 PS 입자에 코팅된 입자의 TEM 이미지를 나타내고 있다. 니켈의 경우와 같이 입자 크기는 소폭 상승되고 철 층의 두께는 약 80~90nm 정도 측정되었다. 이 두께는 기존의 무전해 도금으로 코팅된 금속 층과 유사한 결과를 보이고 있다[9]. EDS (Fig. 5)를 통해 코팅된 자성 층의 성분을 분석하여 철임을 확인하였다.

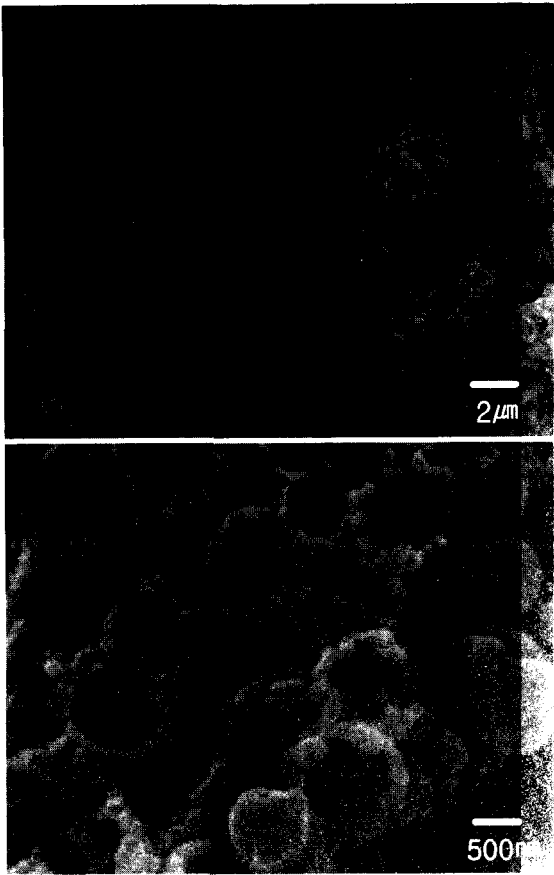


Fig. 6 SEM images of Fe-coated particles after heat treatment.

열처리를 통해 PS를 부분을 탄화시킴으로써 니켈과 철로 구성된 중공형 입자를 제조하였다. Fig. 6은 철이 코팅된 입자를 열처리하여 PS 부분을 제거한 입자의 이미지이다. 그림에 따르면 철이 PS 입자 표면을 완전히 둘러싸고 있지 못한 것을 알 수 있다. 이 이유는 무전해 도금 시 PS 입자의 분산이 완전히 이루어 지지 않아서 일부 입자들이 응집된 부분은 철이 성장하지 않은 것으로 판단된다. 또한 입자들이 열처리 과정 중에 서로 봉치는 현상을 나타남에 따라 향후 연구를 통해 해결해야 할 것이다.

3.2 중공 자성 입자가 투입된 복합재료

일반적인 금속 자성 입자는 높은 밀도로 인해 고분자 복합재 제조 시 액상 수지에 투입되기 때문에 탈포와 경화 공정에서 높은 온도로 인해 액상 수지의 점도가 급격히 감소하여 침전 현상이 발생한다. 이러한 침전 현상으로 인해 균일 분산 구현이 어렵고 이로 인해 신뢰성 있는 전자파 흡수 재료를 제조할 수 없다.

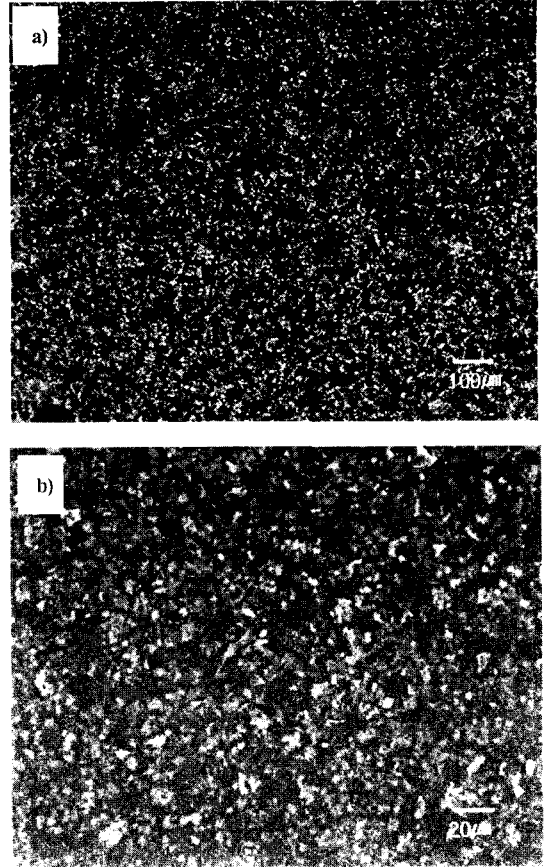


Fig. 7 SEM images of composites which contained a) 30 wt% hollow Fe particles and b) 20 wt% hollow Ni particles.

Fig. 7의 a), b)는 중공 철 입자와 중공 니켈 입자가 각각 30 wt%와 20 wt%로 투입된 고분자 복합재료의 분산 정도를 나타내는 SEM 이미지이다. 그림에서 알 수 있듯이 중공 철과 니켈 입자가 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있으며 자체 밀도에 의한 침전 현상이 나타나지 않았다. 이는 중공 구조의 입자로 인해 내부에 에폭시 수지가 침투하였거나 공간으로 남아 있어 겉보기 비중이 감소된 것으로 설명할 수 있다.

3.3 복합재료의 투자율 측정

Fig. 8은 중공형 니켈 입자와 중공형 철 입자가 투입된 복합재료 시편의 복소 투자율을 나타내었다. 복소 투자율 데이터에 의하면 절 함량이 증가 할수록 실수부/허수부 투자율이 증가하는 것을 알 수 있다. 니켈의 경우, 금속 자체의 자성 특성이 낮기 때문에 복합재료의 투자율도 낮은 결과를 보였다. 비교를 위해 일반적인 자성 재료인 바륨 페라이트 (BF) 복합재료를 같이 측정하였다. 중공 철의 경우, 더 높은 함량의 BF에 비해 우수한 투자율 특성을 보이고 있다.

참고문헌

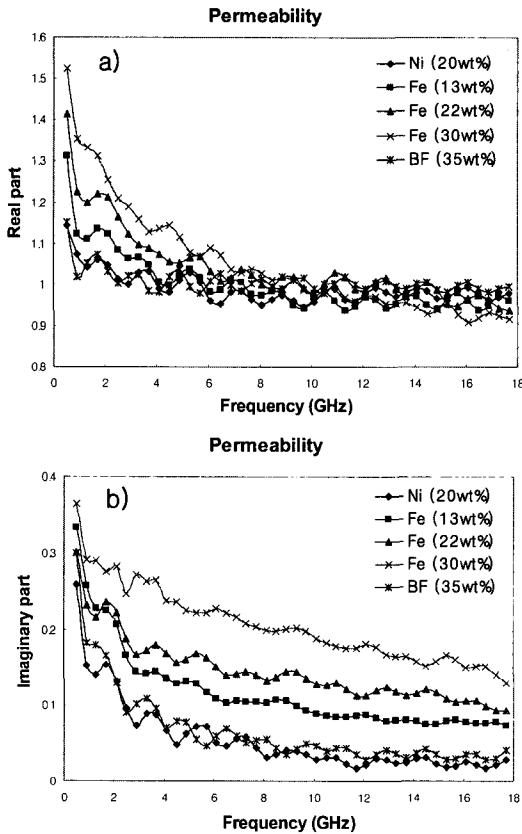


Fig. 8 Complex permeability of composites a) real part b) imaginary part.

4. 결론

저 중량, 균일 분산도의 전자파 흡수 재료를 위해 중공형 니켈, 철 입자를 제조하였다. 분산 중합을 통해 PS 입자를 만들고 무전해 도금을 적용하여 자성 층을 형성한 후, 열처리하여 중공 구조를 구현하였다. 상기 중공 입자가 투입된 복합재료는 침전 현상을 나타내지 않았으며 균일하게 분산되었음을 확인하였다. 복합재료의 투자율을 측정된 결과 기존의 자성 재료에 비해 중공 철 입자가 우수한 값을 보임에 따라 전자파 흡수 재료로서의 높은 가능성을 보였다.

후 기

본 연구는 지식 경제부 소재원천 기술개발사업인 “전자파 흡수 고각형비 극미세 금속입자 복합화 기술”의 지원으로 수행 되었습니다.

- 1) Martha P. “Microwave applications of soft ferrites,” *Journal of magnetism and magnetic*, 215-216, 2000, pp 171-183.
- 2) Praveen S., Babbar V. K., Archana R., Puri R. K. and Goel T. C. “Complex permittivity, permeability, and X-band microwave absorption of CaCoTi ferrite composites,” *Journal of applied physics*, Vol. 87, No. 9, 2000, pp 4362-4366.
- 3) Sungsoo K., Seontae K., Joonmo A. and Keunghong K., “Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density,” *Journal of magnetism and magnetic materials*, 271, 2004, pp 39-45.
- 4) Guangwen X., Zhaobo W., Zuolin C. and Yulong S., “Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers,” *Carbon*, 43, 2005, pp 3181-3194.
- 5) 박기연, 이상복, 김진봉, 이진우, 이상관, 한재홍, “무전해 도금을 이용한 금속 코팅된 탄소나노섬유의 제조 및 미세조직,” 한국복합재료학회지, 제20권 제5호, 2007, pp 43-48.
- 6) Hongbin D., Hongxi L. and Fuhui W. “An alternative process for the preparation of Cu-coated mica composite powder,” *Surface & coatings technology*, 201, 2006, pp 2859-2866.
- 7) Jinlong J., Haiqiang L., Lixiong Z. and Nanping X., “Preparation of monodisperse Ni/PS spheres and hollow nickel spheres by ultrasonic electroless plating,” *Surface & coatings technology*, 201, 2007, pp 7174-7179.
- 8) Jeongwoo L., Jinuk H., Soonja C., Changsoo L. And Sangeun S. “Synthesis of highly monodisperse polystyrene microspheres via dispersion polymerization using an amphoteric initiator,” *Journal of colloid and interface science*, 298, 2006, pp 663-671.
- 9) Jiang G., Hitt D., Wilcox G. and Balasubramanian K. “Preparation of nickel coated mica as a conductive filler,” *Composites part A: applied science and manufacturing*, 33, 2002, pp 745-751.
- 10) Jinbong K., Sangkwan L. and Chungon K. “Comparison of carbon-based nano materials as conductive fillers for single layer microwave absorber,” *Key engineering materials Vols.*, 334-335, 2007, pp 837-840.
- 11) Thomson B., Rudin A. and Lajoie G. “Dispersion copolymerization of styrene and divinylbenzene. II. Effect of crosslinker on particle morphology,” *Journal of applied polymer science*, Vol. 59, 1996, pp. 2009-2028.