

저밀도 실리카 중공미세구 표면에 Co 박막의 코팅에 의한 경량 전파흡수체 제조

김선태 · 김성수*

충북대학교 재료공학과, 컴퓨터정보통신연구소, 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 12번지

안준모 · 김근홍

국방과학연구소, 대전 유성우체국 사서함 35호

(2005년 1월 31일 받음, 2005년 3월 14일 최종수정본 받음)

경량 전파흡수체 구현 방안의 하나로 저밀도(약 0.2 g/cc)의 중공미세구 표면에 수 μm 두께의 Co 피막을 무전해 도금에 의해 코팅하고, 고주파 전자기 특성 및 전파흡수특성을 조사하였다. Co 도금은 활성화 처리와 도금공정 2단계 과정을 거쳐 시행되었다. 도금공정의 반복에 의해 두께 2~3 μm 의 균일한 Co 피막을 얻을 수 있었다. 이 분말을 실리콘 고무와 혼합하여 복합체를 제조하고, 고주파 전자기 물성 및 전파흡수특성을 회로망 분석기로 측정하였다. Co 피막의 자성성 특성 및 전도 특성에 의해 높은 자기손실 및 유전상수를 얻을 수 있었다. 이와 같은 전자기적 특성에 의해 GHz 대역에서 우수한 전파흡수특성(두께 2.0~2.5 mm, 전파흡수능 20 dB 이상)이 확인되었다. 특히 Co 도금 중공미세구의 밀도(0.84 g/cc)는 페라이트(5.0 g/cc)에 비해 약 1/6에 불과하기 때문에 경량 전파흡수체로서 응용가치가 매우 높음을 제시할 수 있었다.

주제어 : 경량 전파흡수체, 코발트 피막, 실리카 중공미세구, 무전해 도금, 자기손실

I. 서 론

전파흡수재료는 본질적으로 마이크로파 에너지를 흡수하여 열로 변환하는 기능을 가진 것으로, 기능면에서 분류하면 저항체, 유전손실재료, 자성손실재료로 분류된다[1]. 저항체에는 주로 탄소계 재료가 사용되고, 탄소의 불완전 도체특성을 이용하여 그 저항성분(ohm 손실)에 의해 에너지를 흡수하는 원리에 근거한다[2]. 유전성 전파흡수재료로는 BaTiO₃, relaxor 강유전체 등 고유전율 재료가 거론되고 있으나, 마이크로파 대역에서 유전손실이 크지 않은 약점 때문에 많이 사용되고 있지 않다[3]. 자성손실재료로는 산화철 계통의 페라이트 자성체가 가장 널리 사용되고 있다. 소결형 페라이트는 VHF, UHF 대역에서 우수한 전파흡수특성을 보여 주로 저주파 대역의 전파흡수체로 사용되고 있고, 1 GHz 이상의 마이크로파 영역에서는 페라이트 분말을 고무나 플라스틱과 같은 절연체에 분산시킨 복합재료가 주로 사용된다[4, 5].

그러나 이들 전통적인 전파흡수체의 경우 두께가 크거나(탄소계 ohmic 흡수체의 경우 30 cm 이상), 무게가 증가하는 문제점(페라이트 흡수체의 경우 밀도가 5.0 g/cc) 때문에, 박형·경량화를 요구하는 전자기기 및 장비(PCS 단말기, 이동통신장비의 하우징 소재, 기타 군사용 스텔스 장비)에 그 사용이 제한된다. 이러한 문제에 대한 해결방안의 하나로 밀도가 매우 낮은 중공미세구 분말(hollow microspheres) 표면에

전도성 박막을 형성시켜 흡수 손실제로 사용하는 방안이 최근에 제시되었다. Gindrup[6, 7]은 비중이 0.5 g/cc 이하인 중공미세구 분말 위에 Ag를 코팅하고, 이 분말을 고분자 결합제에 분산시킨 복합재료를 제조하여 X-밴드 주파수 영역에서 -10 dB 이하의 반사손실을 얻었다고 보고하였다. Kim 등[8] 역시 무전해 도금법에 의해 Ag가 코팅된 중공미세구 분말을 제조하고, 이 분말의 전파흡수특성을 조사한 결과 12 GHz 주파수 대역에서 -15 dB의 반사손실을 얻었다. 이러한 결과들은 기존의 페라이트 흡수체에 비해 무게를 현저히 줄일 수 있는 새로운 방안을 제시하였다는 데 큰 의미가 있으나, 박막 층의 재질이 전도성 재료인 Ag에 국한되어(따라서 도전손실 효과 밖에 이용하지 못함) 전파흡수기능 면에서는 우수한 결과를 얻지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 Co 자성박막을 중공미세구 표면에 코팅하고, 이 분말을 흡수 충전제로 사용한 복합재료의 고주파 전자기 물성 및 전파흡수특성에 관해 연구하였다. 자성박막 층의 재질 및 두께 변화에 의해 투자율 및 유전율을 체계적으로 제어하고, 이에 근거하여 흡수능이 우수하고 경량의 전파흡수체를 구현한다는 것이 본 연구의 기본발상이다.

II. 실험방법

2.1. 중공미세구 분말

본 연구에서 사용된 중공미세구 분말로는 미국 PQ Corporation사의 Q-Cel 520 hollow microspheres가 사용되

*Tel: (043) 261-2418, E-mail: sskim@chungbuk.ac.kr

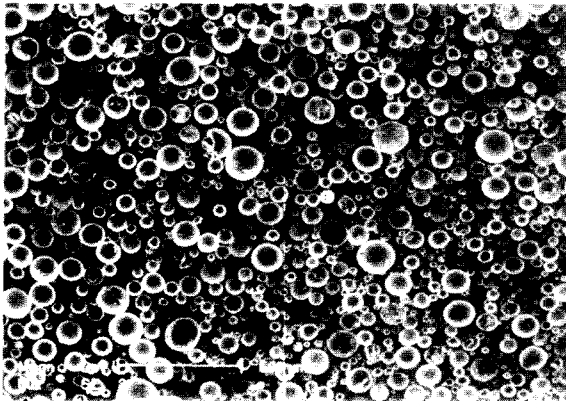


Fig. 1. SEM photograph of hollow microspheres.

Table I. Composition and condition of cobalt electroless plating.

	Composition	Concentration and condition
Substrate	Microspheres	1.0 g
Metal source	CoSO ₄ · 7H ₂ O	0.05 mol/l
Complexing agent	Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ · H ₂ O	0.5 mol/l
Reducing agent	NaPH ₂ O ₂ · H ₂ O	0.15 mol/l
pH modifier	NH ₄ OH	10 ml
Plating condition	pH	8.5
	Temperature	75~85°C
	Time	60 min

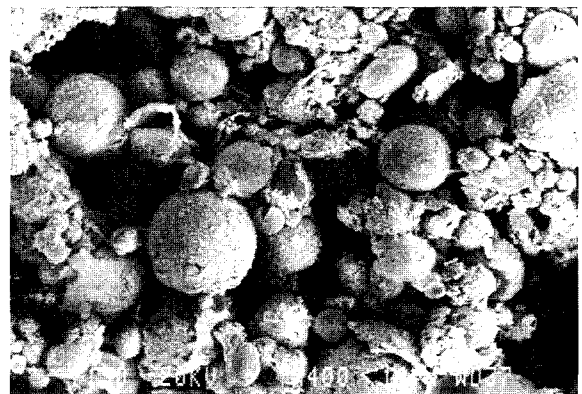
었다. 재질은 실리카 계열이고, 0.2 g/cc의 낮은 밀도를 갖는다. Fig. 1은 중공미세구 분말의 전체적인 형상을 SEM (Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 것으로 형상은 거의 구형이고 평균입도는 약 70 μm이다.

2.2. Co 무전해 도금

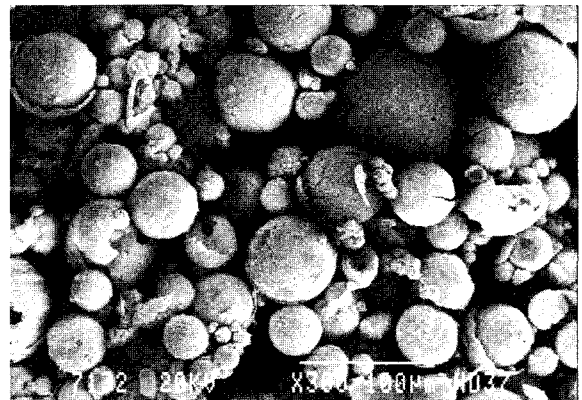
중공미세구 표면에 Co 피막의 형성은 무전해 도금에 의해 시행하였다. 무전해 도금은 활성화 처리와 도금 공정 2단계로 구분된다. 활성화 처리는 도금을 시행할 소지 상에 금속이 석출될 수 있도록 핵을 부착하는 작업이다. 일반적으로 활성화 처리에 쓰이는 금속은 Ag 또는 Pd, Pt 등의 백금족의 금속들이 쓰이는데, 본 실험에서는 PdCl₂을 활성화 용액의 금속염으로 사용하였다. 본 실험에서는 활성화 방법으로 카탈리스트(catalyst) 법을 사용하였다. 이 방법은 카탈리스트 액인 PdCl₂ 0.1 mol/l, SnCl₂ · 2H₂O 0.01 mol/l, HCl 100 mol/l의 혼합용액에 침지하여 처리한다. 전처리 용액의 온도를 50 °C로 유지하기 위하여 hot plate 상에서 시행하였다. 중공미세구의 비중이 0.2 g/cc로 증류수 위에 뜨기 때문에 자석을 이용한 격렬한 교반과 함께 30분간 처리하였으며, 여과지로 분리시킨 후 수세를 2회 실시하였다.

본 실험에서 사용된 Co 도금의 도금욕의 조성 및 조건을

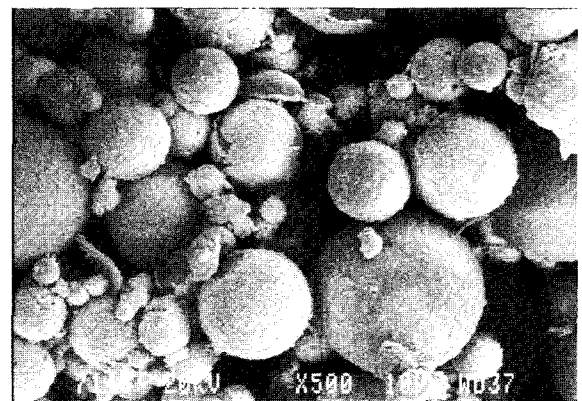
Table I에 나타내었다. 코발트 도금을 위한 금속염으로는 황산코발트, 착화제(complexing agent)로 구연산나트륨, 환원제(reducing agent)로 차아인산나트륨을 사용하였으며, pH 조절을 위하여 암모니아수를 첨가하였다. 도금욕의 온도는 75~85 °C로 유지하였다. 1회 도금 시간은 1시간이었고 2회, 3회 코발트 도금 시에도 Table I과 같은 조성 및 조건의 도금욕을 사용하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM morphology of cobalt plated microspheres; (a) single plating, (b) double plating, (c) triple plating.

2.3. 미세조직 및 전파흡수특성 분석

Co가 각각 1회, 2회, 3회 도금된 중공미세구를 SEM으로 관찰하였다. 코발트가 도금된 중공미세구를 실리콘 고무와 혼합하여 복합체를 제조하였다. 분말:고무의 무게비를 1:1로 하여 내경 3 mm, 외경 7 mm의 몰드에서 가압 성형하였다. 성형된 시편을 HP8722D Network Analyzer를 이용하여 반사/투과법에 의해 복소유전율($\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$)과 복소투자율($\mu_r = \mu_r' - j\mu_r''$)을 측정하였다. 측정 주파수 대역은 50 MHz~18GHz 이었다.

III. 결과 및 고찰

3.1. Co 피막의 미세조직

Fig. 2는 Co 도금 회수에 따른 중공미세구 분말의 표면조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 도금회수가 1회에서 3회로 증가할수록 코발트 도금 피막이 균일해지는 것을 관찰할 수 있다. 코발트를 1회 도금하였을 경우 도금이 전체적으로 균일하지 않고, 중공미세구의 표면에 도금이 되지 않은 부분을 관찰할 수 있다(Fig. 2(a)). 코발트를 2회 도금한 분말에서는 1

회 도금했을 때보다 코발트 피막이 중공미세구 상에 더 넓게 덮여 있고 균일한 것을 관찰할 수 있다. 3회 도금한 시편을 관찰하면 코발트가 중공미세구 상에 완전히 도금된 것을 확인할 수 있고, 그 표면 역시 매우 균일해진 것을 볼 수 있다(Fig. 2(c)).

도금된 분말의 무게를 측정한 결과 초기의 중공미세구 1.0 g에서 1회, 2회, 3회 도금이 끝난 후에 무게는 각각 2.35 g, 3.49 g, 4.54 g으로 1회씩 회수가 증가될수록 약 1g의 무게가 증가하였다. 이에 따라 밀도는 초기 소지밀도 0.2 g/cc에서 0.46 g/cc, 0.66 g/cc, 0.84 g/cc로 약 0.2 g/cc씩 증가하였다. 전자현미경 사진으로 피막의 두께를 분석하였을 때 1회 도금당 약 1 μm의 피막 두께가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. 복소투자율, 복소유전율

Fig. 3은 중공미세구 분말과 실리콘 고무를 무게 비 1:1로 혼합하여 제조한 복합체의 재료정수를 나타낸 것이다. 도금이 되지 않은 중공미세구의 경우 재료정수는 Fig. 3(a)에서와 같이 ϵ_r 는 2.5의 값을 나타내고 μ_r 은 중공미세구가 비자성체이므로 1의 값을 갖는다. ϵ_r'' , μ_r'' 는 무시할 정도로 매우 작은

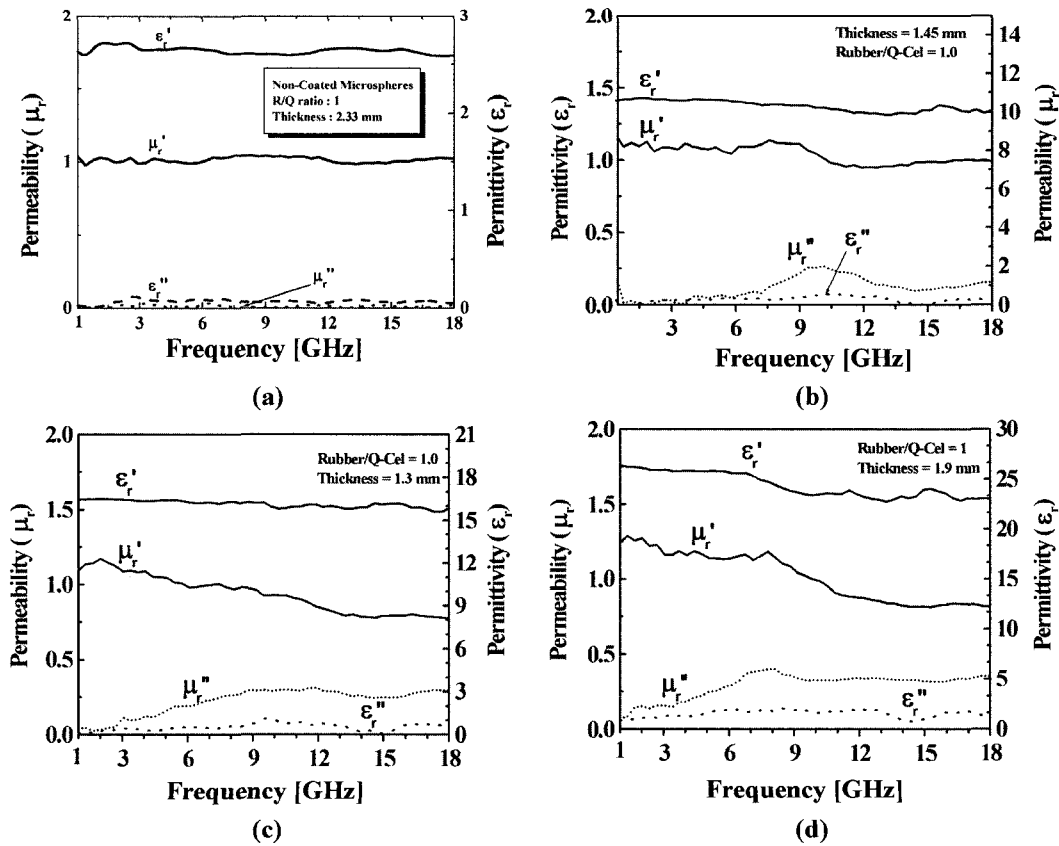


Fig. 3. Material constants of silicone rubber-microspheres composites: (a) non-plated microspheres, (b) single Co-plated microspheres, (c) double Co-plated microspheres, (d) triple Co-plated microspheres.

값을 가진다. 도금 회수의 증가에 따라 복소유전율의 실수(ϵ_r) 및 복소투자율의 허수(μ_r)의 증가가 뚜렷하다. 도금회수가 1회, 2회, 3회로 증가할수록 ϵ_r 는 각각 10, 16, 25의 값으로

증가하였고, μ_r 는 X-band(8~12 GHz) 대역에서 0.3, 0.4, 0.45로 증가하였다. Co는 금속 자성체이기 때문에 도금 피막이 두꺼워짐에 따라 자기손실이 증가하고, 복합체 속에서 인접한 코발트 피막 사이에 공간전하분극(space charge polarization)에 의해 유전상수는 커진다.

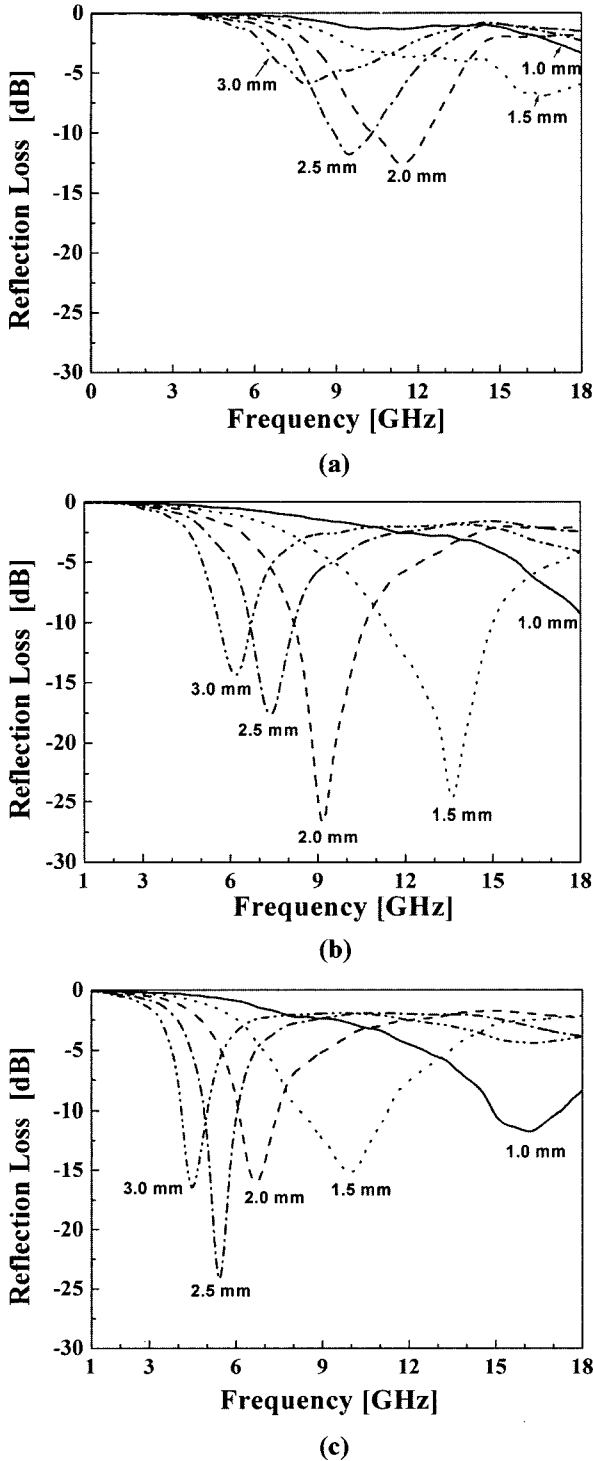


Fig. 4. Reflection losses of silicone rubber-microspheres composites; (a) single Co-plated microspheres, (b) double Co-plated microspheres, (c) triple Co-plated microspheres.

3.3. 전파흡수특성

Fig. 4는 Co가 도금된 중공미세구 복합체의 배면을 금속판으로 단락시켰을 때 측정된 반사손실을 나타낸 것이다. Co를 1회 도금한 중공미세구 복합체의 경우 -20 dB 이하의 반사손실을 넘지 못하고 있다(Fig. 4(a)). 이는 Co 피막 두께가 얇고 불균일하여 자기손실 값이 작고, 따라서 임피던스 정합이 일어나지 않은 데 기인한다. Fig. 4(b)는 중공미세구 상에 Co를 2회 도금한 복합체의 반사손실을 나타내고 있다. Co를 1회 도금한 복합체 시편보다 반사손실의 크기 및 흡수대역폭 면에서 특성이 매우 좋아진 것을 알 수 있다. 2.0 mm의 두께에서 반사손실은 9 GHz에서 -25 dB에 달함을 볼 수 있다. 코발트를 3회 도금한 시편의 경우를 보면 최대흡수는 보다 저주파 대역에서 일어남을 볼 수 있다(Fig. 4(c)). 2.5 mm의 두께에서 반사손실은 5.5 GHz에서 -25 dB에 달한다. 이는 코발트 도금피막이 두꺼워 짐에 따라 자기손실 및 유전상수가 증가한 것에 기인한다. 두께가 증가할수록 흡수 주파수대역이 저주파로 이동하는 것은 입사파의 파장이 저주파로 갈수록 증가하기 때문이다.

상용화된 페라이트 전파흡수체의 경우 X 밴드(8-12 GHz)에서 정합두께가 2~3 mm 수준임을 감안하면 Fig. 4에 제시한 전파흡수특성 결과는 최대 흡수능 및 정합두께(박형화) 면에서 매우 우수함을 알 수 있다. 더구나 Co 도금 중공미세구의 밀도(0.84 g/cc)는 페라이트(5 g/cc)에 비해 약 1/6에 불과하기 때문에 경량 전파흡수체로서 응용가치는 매우 충분하다.

IV. 결 론

경량 전파흡수체 구현 방안의 하나로 저밀도의 중공미세구 표면에 수 μm 두께의 Co 피막을 무전해 도금법에 의해 코팅하고, 고주파 전자기 특성 및 전파흡수특성을 조사하였다. 균일한 도금 피막을 얻기 위해 동일한 도금 조건에서 3회까지 반복하여 도금을 시행하였다.

Co 피막이 코팅된 중공미세구 분말을 실리콘 고무와 혼합하여 복합체를 제조하고 재료정수를 측정된 결과 주로 자기손실 및 유전상수의 증가가 관찰되었다. 도금회수가 1회, 2회, 3회로 증가할수록 ϵ_r 는 각각 10, 16, 25의 값으로 증가하였고, μ_r 는 X-band(8~12 GHz) 대역에서 0.3, 0.4, 0.45로 증가하였다. 이는 Co 피막의 강자성 공명 및 피막 간의 공간전

하분극에 기인한다. Co 피막의 두께 증가에 따라 전파흡수특성 또한 현저히 향상됨을 확인할 수 있었다. Co를 1회 무전해 도금한 분말의 경우 GHz 대역에서 20 dB 이상의 전파흡수능을 얻을 수 없었으나, 2회 도금 시편에서는 2.5 mm의 두께로 9 GHz에서 25 dB, 그리고 3회 도금 시편에서는 6 GHz 대역에서 25 dB의 전파흡수능을 얻을 수 있었다. 이는 Co 도금피막이 두꺼워 짐에 따라 자기손실 및 유전상수가 증가한 것에 기인한다. 3회 도금한 중공미세구의 밀도(0.84 g/cc)는 페라이트(5 g/cc)에 비해 약 1/6에 불과하기 때문에 경량 전파흡수체로서 응용가치가 매우 높음을 제시할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 수행되었음.

참고문헌

[1] 橋本 修, 新電波吸收体の最新技術と應用, シ-エムシ- (1999).

- [2] 内藤喜之, 殷紀芳, 水本哲弥 “フェライトを微量添加したカボシユームの電波吸収特性”, 電子通信學會論文誌, **J70-C(8)**, 1141(1987).
- [3] M. Chino, T. Yamamoto, and A. Oshimoto, *Ferroelectrics*, **93**, 67(1989).
- [4] K. Akita, “Countermeasures against TV Ghost Interference Using Ferrites”, in *FERRITES : Proceed. Inter. Conf. on Ferrites* (1980) pp. 885-888.
- [5] M. B. Amin and J. R. James, *Radio Electro. Eng.*, **51(5)**, 209(1981).
- [6] W. L. Gindrup, “Electromagnetic Radiation Absorptive Coating Composition Containing Metal Coated Microspheres”, US Patent No. 5,786,785 (1998).
- [7] W. L. Gindrup, “Electrically Conductive Magnetic Microballoons and Compositions Incorporating Same”, US Patent No. 4,624,798 (1986).
- [8] 김옥중, 김선태, 김성수, 권순길, 안준모, 김근홍, 천창환, 한국재료학회지, **11(11)**, 106(2001).

Fabrication of Lightweight Microwave Absorbers with Co-coated Hollow Silica Microspheres

Sun-Tae Kim and Sung-Soo Kim*

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Jun-Mo Ahn and Keun-Hong Kim

Agency for Defense Development, Yoosung PO Box 35, Taejon, Korea

(Received 31 January 2005, in final form 14 March 2005)

For the aim of lightweight microwave absorbers, conductive and magnetic microspheres are fabricated by plating of Co films on hollow ceramic microspheres of low density. Metal plating was carried out in a two-step electroless plating process (pre-treatment of activation and plating). Uniform coating of the film with about 2~3 μm thickness was identified by SEM. High-frequency magnetic and microwave absorbing properties were determined in the rubber composites containing the Co-coated microspheres. Due to conductive and ferromagnetic behavior of the Co thin films, high dielectric constant and magnetic loss can be obtained in the microwave frequencies. Due to those electromagnetic properties, high absorption rate (25 dB) and thin matching thickness (2.0~2.5 mm) are predicted in the composite layers containing the metal-coated microspheres of low density (about 0.84 g/cc) for the electromagnetic radiation in microwave frequencies.

Key words : microwave absorbers, cobalt coating, hollow silica microspheres, electroless plating, complex permeability