

전파흡수 제어용 특수지 제조

김형진 · 이지영

국민대학교 임산공학과

1. 서론

종이의 주된 기능은 문자나 정보의 기록·보존, 물건의 포장·보호, 액체의 흡수 등 3가지로 분류할 수 있다. 그러나 최근에는 산업의 발전, 수요의 다양화 등 환경변화와 종이의 고부가가치화·차별화를 위해 여러 가지 기능을 가진 종이가 출현하게 되었다. 지금까지 종이제조의 주원료로 사용하였던 천연 목질계 섬유 뿐만이 아니라 합성섬유, 금속섬유, 무기섬유 등으로 원료가 확대되고 있다. 또한 가공에 의하여 독특한 특성을 부여한 특수기능지가 전기전자 산업, 생명공학 산업 등 첨단기술 산업분야에서도 신소재로 주목받고 있다.

최근 정보사회로의 진입으로 멀티미디어 및 인터넷 사용이 증가하면서 기존의 정보전달 수단이었던 종이가 인터넷으로 그 역할이 점차 이전되고 있으며, 그 결과로서 기록보관용 재료로 널리 사용되어온 종이의 주된 기능도 특수 기능성을 띠는 종이로 변화를 가져오게 되었다. 또한 현대사회는 고도 정보화 사회라 불리어질 만큼 각종 정보기기가 사회에 널리 보급되면서 정보 교환량도 급속도로 늘어나고 있다. 이러한 정보 교환량이 증가함으로 인해 전파사용도 늘어나며 그 밀집도가 높아져 전자파 환경이 더욱 복잡해지고 있다. 전파흡수체의 경우 여러 종류의 재료적 특성이 이용되고 있으나 그 중 ferrite 자성소재를 이용한 전파흡수체의 경우 ferrite만을 소결한 상태 혹은 도전손실 재료와 함께 복합화하여 고성능의 전파흡수체로 개발하는 방식으로 많은 연구가 이루어졌다. 최근 들어 이러한 소재와 도료, 종이와 같은 기존의 외장재를 접목시켜 이용하기 위한 시도가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 전파흡수능이라는 특수 기능성을 지닌 기능성 paper의 개발을 위하여 상업용 전파흡수체로 사용되고 있는 Ni-Zn ferrite powder와 실험실적으로 제조한 Ni-Zn-Cu ferrite powder의 특성 차이를 비교 분석하고, 이들 소재를 이용하여 종이제조에 표면도공 처리를 통해 Microwave Absorbing Paper를 제조하고 전자기적 특성을 평가하고, ferrite 분말에 도전손실재인 carbon powder와 conductive pigment를 각각 첨가하여 ferrite와 함께 시트를 제조하였으며, 이들의 전파흡수능 특성을 평가하고자

하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 상업용 전파흡수체 원료인 Ni-Zn ferrite

상업용 전파흡수체 원료로 사용되는 Ni-Zn ferrite를 (주)S전자로부터 분양받아 사용하였다.

2.2 Ni-Zn-Cu ferrite의 실험실적 제조

Ball-mill법을 이용하여 Ni-Zn-Cu ferrite를 제조하기 위하여 출발원료로서 순도 99%의 nickel oxide (NiO), 99%의 zinc oxide (ZnO), 99%의 copper oxide (CuO) 및 99%의 iron oxide (Fe_2O_3) 등 4종류의 산화물을 사용하였으며, 이들의 비율을 0.65: 0.35: 0.1: 1.9로 혼합하였다. 용매로는 distilled water와 methyl alcohol를 각각 사용하여 혼탁액을 만들어 이를 건조하여 분말 시료를 얻었다. Fig. 5의 제조과정에 따라 혼합한 4종류의 산화물, 증류수, ball을 각각 부피비율로 1:1:1로 ball-milling을 실시하였다. 또한 직경 2 inch로 pelletting하여 공기 중에서 1100°C로 6시간 동안 열처리함으로써 단일상의 Ni-Zn-Cu ferrite를 제조하였다.

2.3 시료 특성 평가 방법

자성소재 ferrite 표면의 특성을 알아보고자 전자현미경 (JEOL JSM-5510)을 이용하여 ferrite 입자의 크기 및 형상을 관찰하였으며, ferrite powder의 결정구조(crystal structure)와 ferrite를 접목한 종이와의 상호작용에 의한 새로운 화합물의 생성 여부를 조사하기 위하여 X-선 회절분석(X-Ray Diffractometer)을 실시하였다. 또한 VSM을 이용하여 자기모멘트를 측정하였다.

2.4 Microwave absorbing paper 제조

전파흡수용지를 제조하기 위하여 사용한 base paper로는 평량 $53g/m^2$ 의 도공용 원지를 사용하였으며, ferrite계 powder를 종이에 접목시키고자 surface coating을 실시하였다. 도공 시 사용된 binder로는 SBLatex를 사용하였으며, ferrite로는 Ni-Zn ferrite와 Ni-Zn-Cu ferrite 2종류를 사용하였다. 또한 자성순실재인 ferrite와 도전순실재인 도전성 carbon, conductive pigment(ATO/TiO_2)를 함께 적용하여 전파흡수용지를 제조하였다. Microwave absorbing paper를 제조한 경우, ferrite와 latex를 각각 무게 비율 2:1로 혼합한 도공액을 실험실용 bar-coater를 이용하여 30mm/sec로 편면도공을 행하였다. 코팅한 후 drying oven에서 80°C, 60sec 조건하에서 열풍 건조하였다. 자성순실재인

ferrite 외에 도전손실재료를 함께 적용시킨 경우, carbon powder와 conductive pigment(ATO/TiO₂)를 도전손실재료로 사용하였으며, ferrite와 함께 각각 무게비율 1:1로 혼합하여 전술한 도공방법과 동일하게 도공을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ferrite powder의 특성평가

자성소재 ferrite powder의 입자 상태를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 powder의 입도 및 형태를 관찰하였다. Fig. 1 및 Fig. 2는 Ni-Zn ferrite와 Ni-Zn-Cu ferrite의 표면특성을 나타낸 결과이다. SEM 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 Ni-Zn ferrite가 Ni-Zn-Cu ferrite보다 전반적으로 powder의 입자 크기가 작았으며, 상대적으로 균일한 형태를 관찰할 수 있었다.

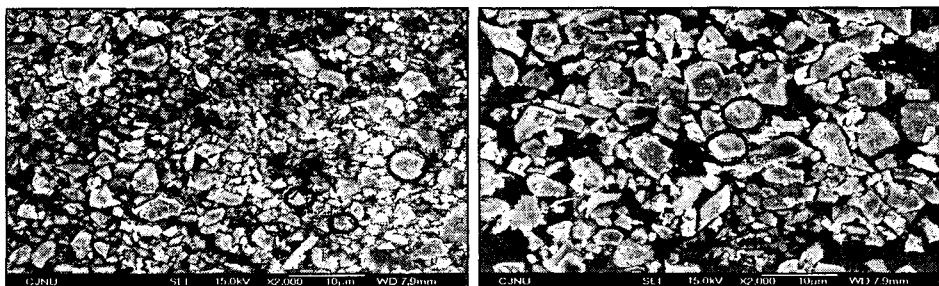


Fig. 1. SEM image of commercial Ni-Zn ferrite.

Fig. 2. SEM image of laboratory prepared Ni-Zn-Cu ferrite.

3.2 XRD에 의한 ferrite powder의 결정구조 분석

실험에 사용한 ferrite powder의 결정구조(crystal structure)를 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. Fig. 3 및 Fig. 4는 Ni-Zn ferrite와 Ni-Zn-Cu ferrite의 X-선회절분석 스펙트럼을 나타낸 것으로서 2종류의 ferrite가 완전하게 스피넬 구조를 형성하여 단일상의 시료임을 확인하였다.

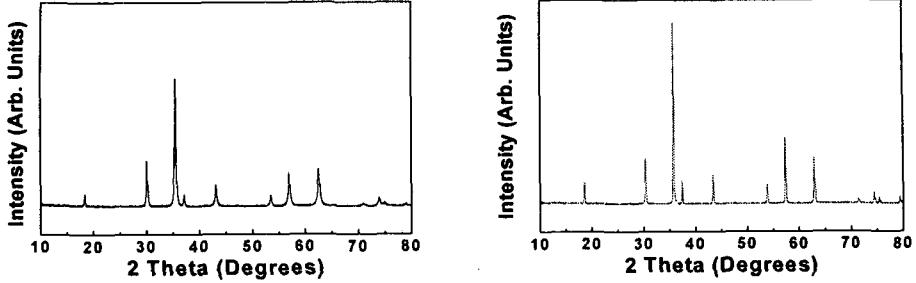


Fig. 3. XRD chart of commercial Ni-Zn ferrite.

Fig. 4. XRD chart of laboratory prepared Ni-Zn-Cu ferrite.

3.3 VSM에 의한 ferrite powder의 자기특성

전파흡수특성을 보이는 2종류의 ferrite powder의 자기적 성질을 평가하기 위하여 VSM거동을 평가하였다. Fig. 5 및 6은 각각의 ferrite powder의 자기이력곡선을 나타낸 것으로서 Fig. 5는 상업용 Ni-Zn ferrite의 자기이력곡선으로서 M_s 값이 45.94 emu/g로 나타났다. 또한 Fig. 6의 실험실적으로 제조한 Ni-Zn-Cu ferrite의 M_s 값은 67.54 emu/g으로 Ni-Zn ferrite보다 높은 포화자화값을 보였다.

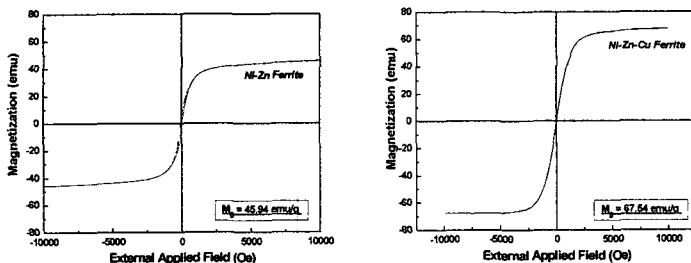


Fig. 5. Hysteresis loops of commercial Ni-Zn ferrite.

Fig. 6. Hysteresis loops of laboratory prepared Ni-Zn-Cu ferrite.

3.4 Ferrite powder의 전파흡수능 측정

Network Analyzer를 통한 ferrite 소재의 전파흡수능을 측정하였으며 그 특성을 Fig. 7에 나타냈다. 실험에 사용한 2가지 ferrite 중 실험실에서 제조한 Ni-Zn-Cu ferrite는 11.9GHz대역에서 28.2dB의 반사감쇠량을 나타내었으며, 상업용 Ni-Zn ferrite는 15.6GHz에서 15dB의 반사감쇠량을 나타냈다.

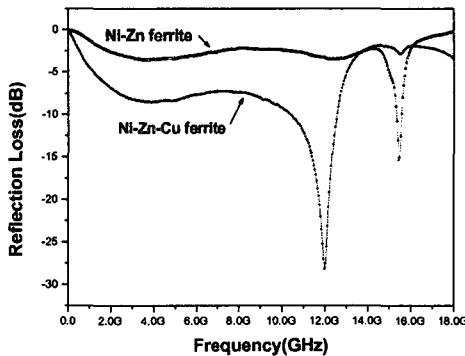


Fig. 7. Absorption characteristics of commercial Ni-Zn ferrite and laboratory prepared Ni-Zn-Cu ferrite.

3.5 Ferrite와 도전손실재 도공에 의한 전파흡수용지의 자기특성

Ferrite powder와 도전손실 재료를 혼합 도공 처리한 전파흡수용지의 거시적 자기 성질을 조사하기 위하여 VSM을 이용하여 자기특성을 측정하였다. Fig. 8 및 9는 혼합 도공처리 조건에 따라 제조된 전파흡수용지의 자장에 대한 자기모멘트 측정 결과이다. Ferrite powder만을 이용하여 코팅한 경우와 carbon powder 또는 conductive pigment를 함께 적용한 경우에 도공지의 포화자화값이 현저히 감소하였다. Ni-Zn ferrite로 도공 처리한 경우, ferrite만으로 도공 처리한 전파흡수용지에서는 $7350\text{emu}/\text{m}^2$ 의 Ms값을 나타내었으며, 도전손실 재료를 첨가함에 따라 1350 , $1300\text{emu}/\text{m}^2$ 으로 saturated magnetic moment 값이 감소하였다. 또한 Ni-Zn-Cu ferrite 경우에서도, ferrite만으로 도공처리 하였을 때 $17000\text{emu}/\text{m}^2$ 의 높은 Ms값을 보인 반면, carbon 및 ATO/TiO₂와 혼합 제조하였을 때에는 2150 및 $1750\text{emu}/\text{m}^2$ 으로 그 값이 크게 감소하였다. 이러한 결과는 측정한 시트에서 ferrite 소재의 코팅된 함량이 높을수록 단위면적당 Ms값이 증가하는 경향으로 나타났으며 이는 제조된 도공지의 자기적 성질에 미치는 인자가 ferrite powder의 단독 성질이기 때문인 것으로 판단된다.

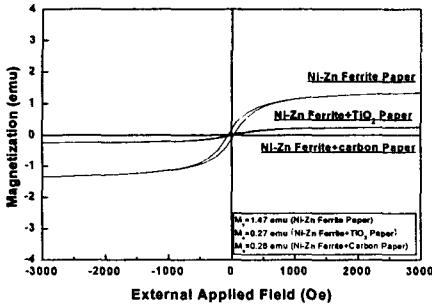


Fig. 8. Hysteresis loops of microwave absorbing paper coated with Ni-Zn ferrite.

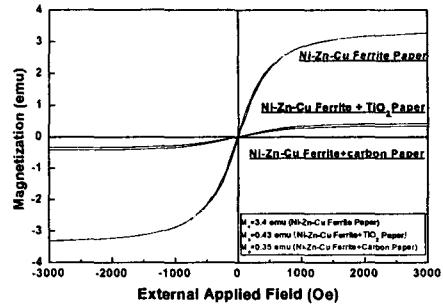


Fig. 9. Hysteresis loops of microwave absorbing paper coated with Ni-Zn-Cu ferrite.

3.6 Ferrite와 도전손실재 도공에 의한 전파흡수용지의 전파흡수능 측정

Ni-Zn ferrite와 Ni-Zn-Cu ferrite powder를 표면 도공방법에 의해 종이에 접목시켜 이들의 전파흡수능을 Network Analyzer로 측정하였다. Fig. 10에서와 같이 Ni-Zn ferrite powder를 적용한 전파흡수용지는 18GHz에서 1.9dB의 전파흡수능을 보였으며, Ni-Zn ferrite와 도전손실재료로 carbon powder를 적용한 전파흡수용지의 경우는 15.1GHz에서 약 4dB정도의 전파흡수능을 보였다. 또한, ferrite에 conductive pigment(ATO/TiO₂)를 혼합 첨가하여 도공한 전파흡수용지는 18GHz에서 7.3dB의 전파흡수능을 나타냈다. 따라서 Ni-Zn ferrite의 경우에서 가장 우수한 전파 흡수 효과를 얻을 수 있었다. Fig. 11의 Ni-Zn-Cu ferrite의 경우는 ferrite powder만을 코팅한 경우와 ferrite와 carbon을 함께 적용한 경우, 측정주파수 범위 내에서 뚜렷한 전파흡수능을 보이지 않았으며, conductive pigment와 ferrite를 함께 적용하여 도공한 전파흡수용지에 있어서는 17.5GHz에서 7.6dB이라는 전파흡수능을 확인할 수 있었다. 이상의 결과로서 각각의 ferrite와 도전손실재가 혼합 첨가된 경우, 더욱 우수한 전파흡수능 결과를 나타냈다. 또한 각각의 ferrite와 함께 첨가된 도전손실재 중 carbon powder보다 conductive pigment가 ferrite와 함께 적용된 경우 더 높은 전파흡수 효과를 발현함을 확인하였다.

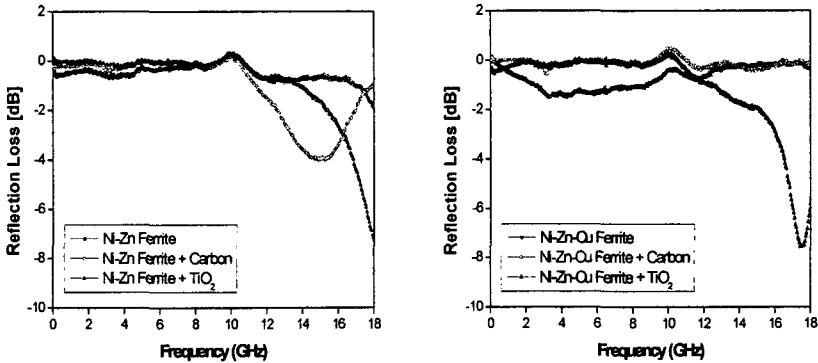


Fig. 10. Absorption characteristics of microwave absorbing paper coated with Ni-Zn ferrite.

Fig. 11. Absorption characteristics of microwave absorbing paper coated with Ni-Zn-Cu ferrite.

4. 결론

자성소재인 ferrite powder를 이용하여 전파흡수용 특수지를 제조하고자 표면도공처리를 행하였으며, 사용한 ferrite 소재의 특성을 비교분석하였다. 상업용 Ni-Zn ferrite의 경우 전파흡수체 원료로 사용되고 있는 것으로 $1.5\sim3.6\mu\text{m}$ 의 입자크기를 보였으며, 포화자화값이 45.94 emu/g을 나타냈다. 반면 실험실적으로 제조한 Ni-Zn-Cu ferrite 경우는 $3.2\sim4.4\mu\text{m}$ 의 입자크기를 보였으며, 포화자화값이 67.54 emu/g으로 나타났다. 각각의 ferrite powder 재료정수값은 Ni-Zn-Cu ferrite의 경우가 Ni-Zn ferrite보다 유전율 및 투자율이 높게 나타났다. 또한 각각의 ferrite powder의 전파흡수특성을 평가한 결과, Ni-Zn-Cu ferrite는 11.9GHz대역에서 28.2dB의 반사감쇠량을 나타내었으며, Ni-Zn ferrite는 15.6GHz에서 15dB의 반사감쇠량을 나타내어, 각각 다른 주파수 영역에서의 전파흡수특성을 보였다. Ferrite powder와 도전손실재료가 혼합 도공된 전파흡수용지의 자기 성질을 조사하기 위하여 VSM으로 측정한 결과, ferrite만을 이용하여 도공한 경우가 carbon powder 혹은 conductive pigment(ATO/TiO₂)를 혼합 적용한 경우보다 Ms값이 높았다. 이러한 결과는 측정 시료에서 단위면적당 ferrite 함량이 높아 saturated magnetic moment값이 증가한 것이라고 사료된다. 제조된 전파흡수용지의 전파흡수 특성을 확인하고자 Network Analyzer를 이용하여 전파흡수 거동을 측정한 결과 ferrite만을 적용하여 제조한 전파흡수용지에서의 전파흡수 특성보다 ferrite와 도전

손실재가 혼합 적용된 전파흡수용지의 경우가 더욱 우수한 전파 흡수 효과를 나타냈다. 또한 본 연구에서 가장 우수한 전파흡수 특성을 나타낸 것은 ferrite와 도전손실재료로 사용한 conductive pigment를 혼합 적용시켜 코팅 처리한 전파흡수지였다. 따라서 전파를 흡수할 수 있는 기능성 sheet로서의 가능성을 기대할 수 있었으며, 기존의 전파흡수체 제조방법과 차별화 된 새로운 접근방식에 의한 전파흡수체 제조방법으로서 의의를 부여할 수 있었다.

인용문헌

1. 坂田功.: 기능지의 현상과 전망. Journal of the TAPPIK. 20(3): p63 (1988).
2. 이준영.: 전자파차폐 섬유소재. 섬유기술과 산업. 7(1): pp28-30 (2003).
3. Electro-wave shielding/absorption ability composition material's capacity valuation technology. Korea Research Institute of Standard and Science. (1994).
4. 시험, 평가 기술 개발 전자파차폐 및 흡수기능 복합재료의 성능 평가.. 한국표준과학연구원 (1993).
5. O. S. Kweon, J. C. Jung, Y. H. You.: Conductive plastic for eMI shielding. Polymer(Korea). 7(6) (1983).
6. K. T. Youn, C. G. Lee.: Effect of carbon addition and influence of heat-treatment temperature on electromagnetic wave absorbing properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ -rubber composite. The Korean Magnetics Society. 11(1) (2001).
7. M. J. Park, S. S. Kim.: Wide band ferrite microwave absorber by shape control. CERAMIST. 2(4) (1999).