

論文

전자파 흡수체를 위한 전도성 소재로서의 탄소나노소재의 특성에 대한 연구

김진봉^{*+}, 이상관^{*}, 김천곤^{**}

A Study on Carbon Nano Materials as Conductive Fillers for Microwave Absorbers

Jin-Bong Kim^{*+}, Sang-Kwan Lee^{*}, Chun-Gon Kim^{**}

ABSTRACT

In this paper, we have studied the complex permittivities and their influence on the design of microwave absorbers of E-glass fabric/epoxy composite laminates containing three different types of carbon-based nano conductive fillers such as carbon black (CB), carbon nano fiber (CNF) and multi-wall nano tube (MWNT). The measurements were performed for permittivities at the frequency band of 0.5 GHz~18.0 GHz using a vector network analyzer with a 7 mm coaxial air line. The experimental results show that the complex permittivities of the composites depend strongly on the natures and concentrations of the conductive fillers. The real and imaginary parts of the complex permittivities of the composites were proportional to the filler concentrations. But, depending on the types of fillers and frequency band, the increasing rates of the real and imaginary parts with respect to the filler concentrations were all different. These different rates can have an effect on the thickness in designing the single layer microwave absorbers. The effect of the different rates at 10 GHz was examined by using Cole-Cole plot; the plot is composed of a single layer absorber solution line and measured permittivities from these three types of composites. Single layer absorbers of 3 different thicknesses using carbon nano materials were fabricated and the -10 dB band of absorbing performances were all about 3 GHz.

초 록

본 논문에서는 카본 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브를 혼합한 유리섬유/에폭시 복합재료 적층판의 복소 유전율과 그 특성이 전자파 흡수체 설계에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다. 실험은 벡터회로망분석기와 7 mm 동축관을 이용하여 0.5 GHz~18 GHz의 주파수 영역에서 수행하였다. 실험결과는 복합재료의 복소 유전율이 첨가된 탄소나노소재의 함유율과 그 특성에 강하게 영향을 받는 것으로 나타났다. 복소 유전율의 실수부와 허수부는 탄소나노소재의 함유량에 따라 증가하지만, 탄소나노소재의 형태에 따라서 그 증가율이 모두 다르게 나타났다. 이러한 상이한 증가율은 단층형 흡수체의 설계에 있어서 두께에 영향을 준다. 이러한 영향은 단층형 흡수체를 설계하기 위한 복소 유전율의 해와 실험으로부터 얻은 세가지 종류의 복합재료의 복소 유전율을 함께 배치한 Cole-Cole 선도를 이용하여 평가되었다. 설계결과를 바탕으로 각각의 탄소나노소재를 이용하여 -10 dB의 흡수대역이 모두 3 GHz이면서 두께가 서로 다른 흡수체를 개발하였다.

Key Words : 카본 블랙(Carbon Black), 탄소나노섬유(Carbon nano fiber), 탄소나노튜브(Carbon nano tube), 복합재료(Composite), 전자파(Microwave), 복소 유전율(Complex permittivity), 흡수체(Absorber)

1. 서 론

최근 들어서 고주파 대역에서 동작하는 각종 전자장비와 더불어 무선 통신장치가 급격하게 발달하고 있다. 이에 따라

*+ 한국기계연구원 신기능재료본부 복합재료팀, 교신저자(E-mail:jbkim@kmail.kimm.re.kr)

* 한국기계연구원 신기능재료본부 복합재료팀

** 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

서 고주파 영역에서 사용되는 전자장비 상호간의 양립성의 증대와, 전자과 환경 공해에 대비한 무선 통신 신뢰성 향상을 도모하기 위한 대책에 대한 필요성이 크게 대두되고 있다. 이러한 대책으로서 전자과 차폐와 전자과 흡수에 대한 연구가 폭넓게 행해지고 있다. 특히 특정 고주파 대역에서의 전자과 흡수기술은 군사기술 측면에서 레이더탐지면적의 감소로 인한 스텔스 기술로 활용될 수 있어서 최근 들어서 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2].

전자과 흡수체는 많은 경우에 구조물의 바깥쪽 표면에 노출된 상태로 사용되기 때문에 전자과 흡수 성능과 아울러 구조적인 강도, 내환경적 특성을 겸비하여야 한다. 유리섬유강화 복합재료 적층판은 그 자체의 기계적 강도와 내환경성이 우수하고 낮은 유전율을 가지고 있으며, 고분자 기지 내에 전자기적 흡수특성을 가지는 분말을 혼합함으로써 전자과 흡수체로 제조될 수 있어 이러한 전자과 흡수체로 활용되기 위한 우수한 특성을 가지고 있다 [3,4].

본 논문에서는 카본 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브를 혼합한 유리섬유/에폭시 복합재료 적층판의 복소 유전율을 측정하고 그 특성이 단층형 전자과 흡수체의 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 복합재료의 제조 및 특성평가

2.1 탄소나노소재의 특성

전자과 흡수체를 제조하기 위한 전자기적 손실재료 중에 카본 블랙(CB, Carbon Black), 탄소나노섬유(CNF, Carbon Nano Fiber), 탄소나노튜브(MWNT, Multi-walled Carbon Nano Tube)와 같은 탄소나노소재는 낮은 비중에 비하여 전도성이 커서 복합재료의 복소 유전율을 증가시키기 위한 소재로 많이 사용되고 있다. 이러한 탄소나노소재들은 모두 탄소로 구성되어 있다는 공통점을 가지고 있지만 그 구조와 형태가 각각 달라서 복합재료의 복소 유전율을 유발하는 특성이 달라질 수 있다.

전기절연성의 고분자 내에 탄소나노소재가 무질서하게 분산되어 있는 복합재료의 전기적 특성은 퍼콜레이션 이론

(Percolation theory)으로 설명될 수 있다. 고분자 내에 3차원적으로 분산된 탄소나노소재는 그 일부가 전기적으로 서로 연결되어 전류가 흐를 수 있는 네트워크를 구성하고, 또 다른 일부는 전하가 고립된 부분을 형성한다. 복합재료 내부의 네트워크는 전기 전도도와 관련된 복소 유전율의 허수부에 관여하고, 전하가 고립된 부분은 외부에서 가해진 전계에 따라서 그 내부의 전하가 전기 쌍극자역할을 함으로 복소 유전율의 실수부에 관여하게 된다 [5]. 이때 탄소나노소재의 자체 전기적 특성뿐만 아니라 그 형태는 복합재료 내부의 네트워크 및 고립된 부분의 형태와 밀도에 영향을 주게 된다. 따라서, 서로 다른 형태를 가진 탄소나노소재는 복소 유전율의 실수부와 허수부의 증가율에 기여하는 정도가 모두 다를 것으로 기대된다.

본 논문에서는 카본 블랙(Linzi Huaguang 화학산업 (中國)에서 생산된 HP-1P), 탄소나노섬유(Showa Denko Carbon (日本)에서 생산된 VGCF-H) 및 탄소나노튜브(일진나노텍 (韓國)에서 생산된 CM-95)을 이용하여 복합재료를 제조하고 그 복소 유전율의 특성을 살펴본다.

Fig. 1은 본 논문에서 사용된 탄소나노소재의 형상을 나타내고 Table 1은 그 치수를 나타낸다. CB는 수 십 나노 크기의 응집물(agglomeration) 형태로 존재하는 것을 볼 수 있다. CNF는 대체로 엉킴이 없는 직선에 가까운 섬유형태를 가진다. MWNT는 CNF와 함께 섬유형태를 가지나 중형비와 섬유 자체의 곡률이 커서 섬유들이 서로 매우 복잡하게 엉켜져 있는 것을 볼 수 있다.

Table 1 The characteristics of carbon nano materials

Material Code	Material Name	Size(Diameter)	Length
CB	Carbon Black	0.3 μm (0.025 μm powder) ^a	-
CNF	Carbon Nano Fiber	0.15 μm^a	10-20 μm^a
MWNT	Multi-Walled Carbon Nano Tube	0.01-0.015 μm^a	10-20 μm^a

a. Values obtained from the manufacturers.

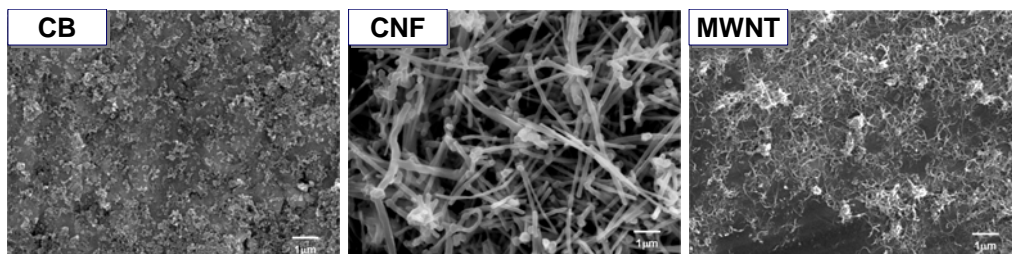


Fig. 1 Scanning electron microscope photos of the carbon black (CB), carbon nano fiber (CNF) and multi-walled carbon nano tube (MWNT).

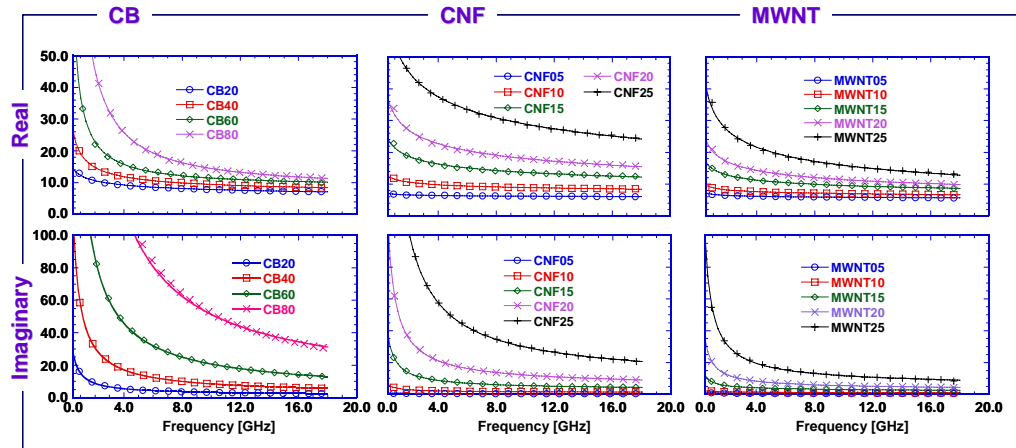


Fig. 2 The permittivity of the E-glass fabric/epoxy composites containing carbon nano materials.

2.2 시편제조

이 탄소나노소재는 각각 고분자 기지인 DGEBA (diglycidyl ester of bisphenol A) 계통의 에폭시 수지에 혼합된 후 한국화이바의 #110 EPC 유리섬유 직물(두께 ≈ 0.08 mm)에 코팅되어 B-stage상태의 복합재료 프리프레그로 제조되었다. Table 2은 사용된 복합재료의 에폭시 수지에 혼합된 탄소나노소재의 함유율을 나타낸다.

복합재료 적층판은 제조된 프리프레그를 적층하여 오토콜레이브를 사용하여 80°C 에서 30분과 120°C 에서 120분을 경화하였다.

Table 2 The material codes of composite laminates

CB		CNF		MWNT	
code	concentration [phr]	code	concentration [phr]	code	concentration [phr]
CB20	2.0	CNT05	0.5	MWNT05	0.5
CB40	4.0	CNT10	1.0	MWNT10	1.0
CB60	6.0	CNT15	1.5	MWNT15	1.5
CB80	8.0	CNT20	2.0	MWNT20	2.0
		CNT25	2.5	MWNT25	2.5

2.3 복소 유전율 측정

복소 유전율은 $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 로 표현된다. ε' 는 유전상수이고 ε'' 는 손실항으로서 재료의 전기 전도도(σ)와 $\sigma = \omega\varepsilon_0\varepsilon''$ 의 관계를 가진다.

복소 유전율은 Agilent N5230A (PNA-L 벡터회로망분석기)의 두 개의 포트(Port) 끝 단의 커넥터를 Agilent N3696A

(Electrical calibration module)을 이용하여 교정하고 시험편이 삽입된 7 mm 동축관을 연결하여 측정하였다. 시험편은 탄소나노 소재가 혼합된 복합재료 적층판을 기계 가공하여 제조하였다. 복소 유전율은 벡터회로망분석기에서 측정된 $0.5\text{ GHz} \sim 18.0\text{ GHz}$ 까지의 분산인자(S-parameter)인 S_{11} , S_{12} , S_{21} 및 S_{22} 로부터 NRW(Nicolson-Ross-Weir) 방법을 사용하여 계산하여 얻었다[6,7].

Fig. 2는 측정된 복합재료들의 복소 유전율의 실수부와 허수부를 나타낸다. 실수부와 허수부가 모두 탄소나노소재의 함유율에 비례하여서 증가하지만, 실수부에 비해서 허수부의 증가율이 더 큰 것을 볼 수 있다. 또한 이 증가율이 탄소나노소재의 종류에 따라서 모두 다른 것을 볼 수 있다. Fig. 3은 탄소나노소재의 함유량에 따른 10 GHz에서의 복소 유전율의 실수부와 허수부의 증가율을 나타낸다.

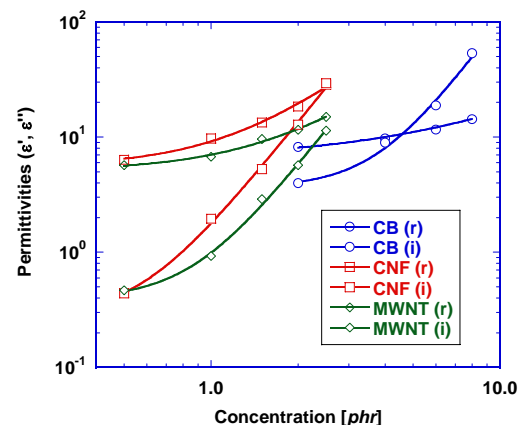


Fig. 3 The permittivity of the E-glass fabric/epoxy composites containing carbon nano materials at 10 GHz.

3. 단층형 전자파 흡수체

3.1 단층형 전자파 흡수체 설계

단층형 전자파 흡수체의 지배방정식은 전송선로방정식을 간략화 한 형태이다. Fig. 4는 단층형 전자파 흡수체의 도식적인 모델이다.

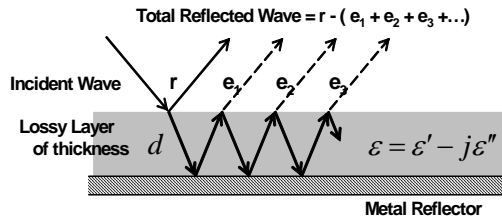


Fig. 4 Schematic drawing of the single-layer absorber.

이 모델에서 전자파 반사계수(R)은 식(1)과 같이 표현할 수 있다 [8,9].

$$R = \frac{\eta \tanh(\gamma d) - 1}{\eta \tanh(\gamma d) + 1} \quad (1)$$

식(1)에서 특성 임피던스(η)와 전파상수(γ)는 전자파가 흘러가는 매질이 되는 복합재료의 복소 유전율(ϵ)과 복소 투자율(μ)의 함수이다. 본 논문에서와 같이 전기 전도성 소재를 이용한 유전 흡수체의 경우 복소 투자율(μ)의 값이 1 이므로 특성 임피던스(η)와 전파상수(γ)는 각각 $\gamma = j2\pi f \sqrt{\epsilon}/c$ 와 $\eta = \sqrt{1/\epsilon}$ 로 표현될 수 있다. 이때 c 는 진공에서의 빛의 속도이다. 식(1)의 해는 R 의 분모가 '0'이 되는 경우이다. 따라서 식(1)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\tanh(j2\pi f d \sqrt{\epsilon}/c) = \sqrt{\epsilon} \quad (2)$$

식(2)에서 만일 주파수(f)와 두께(d)가 미리 정해진 값이라면, 식(2)의 해는 복소 유전율($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$)의 값으로 얻을 수 있다. Fig. 5는 10 GHz에서의 두께의 변화에 따라서 식(2)의 방정식으로부터 계산으로 얻은 복소 유전율의 해와, 서로 다른 세가지 종류의 복합재료에서 탄소나노소재의 함유량을 변화시키면서 측정한 복소 유전율의 값을 내삽(interpolation)하여 얻은 세 개의 곡선을 Cole-Cole 선도(복소값을 갖는 변수에서 그 실수부의 값을 x축에, 허수부의 값을 y축에 나타낸 선도)에 나타낸 결과를 보여준다. Fig. 5에서 탄소나노소재의 종류에 따라서 첨가물의 함유량에 따른 복소 유전율의 실수부와 허수부의 증가율이 모두 다르다는 것을 알 수 있다. CNF 복합재료와 MWNT 복합재료의 증가율이 CB 복합재료의 증가율보다는 크며, CNF 복합재료의 경우 MWNT 복합재료보다 조금 더 큰 것을 알 수 있다.

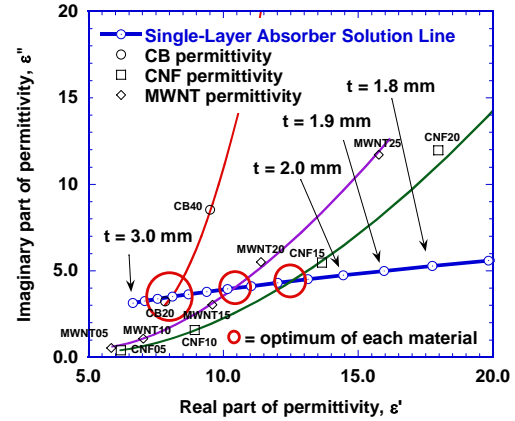


Fig. 5 The Cole-Cole plot of the complex permittivities from the solutions of Eq. 2 and from experimental results at $f = 10$ GHz.

Fig. 5는 각 복합재료 적층판으로 제조할 수 있는 전자파 흡수체의 최적 두께와 최적의 첨가물 함유율을 결정하는데 사용될 수 있다. 최적의 값에서 복합재료 두께의 순서는 $CNF < MWNT < CB$ 이다. 이러한 두께에서의 차이는 탄소나노소재마다 복합재료의 복소 유전율의 실수부와 허수부의 증가율에 기여하는 특성이 모두 다른 점에 기인한다. 보다 자세히 설명하면, Fig. 5에서 살펴볼 수 있는 것과 같이 단층형 전자파 흡수체에 있어서 두께가 얇은 흡수체를 설계하기 위해서는 복소 유전율의 허수부보다 실수부의 값이 클 필요가 있는데, CNF와 MWNT의 경우 복합재료에서 그 함유율에 대한 복소 유전율의 실수부의 증가율이 허수부의 증가율에 비하여 매우 큰 것을 볼 수 있다. 반면, CB의 경우에는 위의 두 소재에 비하여 복소 유전율의 실수부의 증가율이 허수부의 증가율에 비하여 그리 크지 않음을 볼 수 있다. 따라서, CNF와 MWNT의 경우 CB보다 얇은 전자파 흡수체를 설계 하기에 유리한 특성을 나타내게 된다.

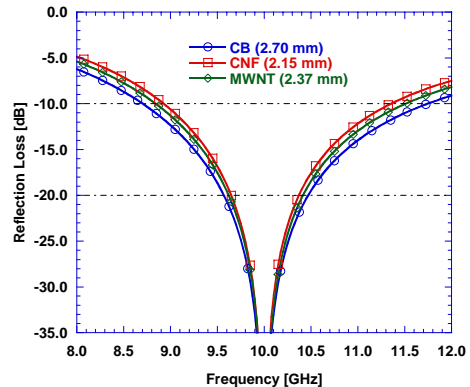


Fig. 6 The absorbing bandwidth of the three optimums under assumption of constant permittivity in interested frequency band.

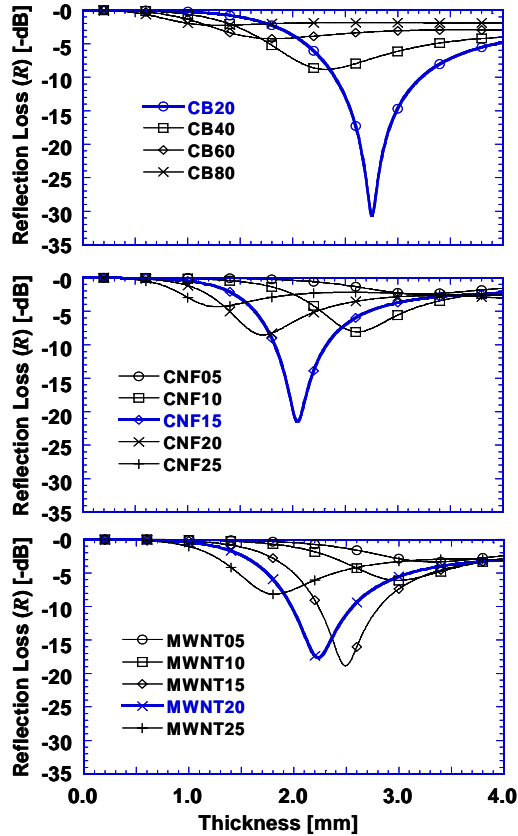


Fig. 7 The calculated reflection loss of each composite material as a function of thickness.

Fig. 6은 복합재료의 복소 유전율이 관심주파수에서 모두 일정하다는 간단한 가정하에서의 각 최적화된 두께와 복소 유전율을 가지는 전자파 흡수체의 흡수대역을 나타낸다. 이러한 가정은 실제의 복소 유전율 특성과는 일치하지는 않지만 전자파 흡수체의 두께가 흡수체의 대역에 주는 영향을 쉽게 알 수 있도록 한다. 즉, Fig. 6에서 전자파 흡수체의 흡수대역의 너비는 전자파 흡수체의 두께에 비례함을 알 수 있다. 이것은 Fig. 5에서의 결과와 같이 CNF와 MWNT가 CB에 비하여 전자파 흡수체의 두께는 얇아질 수는 있어도 그 흡수대역은 도리어 더 좁아질 수 밖에 없음을 나타낸다.

Fig. 5와 Fig. 6의 결과를 종합하면, 단층형 흡수체에서는 두께가 얇으면서도 더 광대역의 흡수성능을 가지는 전자파 흡수체를 설계하는 것이 불가능하다는 결론을 얻을 수 있다. 또한, 일반적으로 2 mm~3 mm 범위의 두께를 갖는 비자성의 유전체로 설계된 단층형의 전자파 흡수체의 -10 dB의 영역이 이론적으로 약 3 GHz의 너비가 한계임을 보여준다.

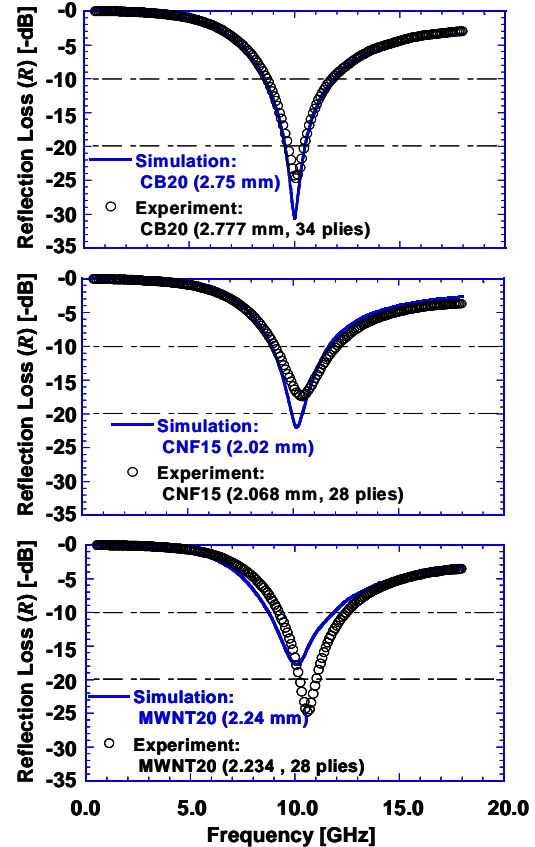


Fig. 8 Experimental result of the reflection loss of each composite material.

3.2 단층형 전자파 흡수체의 제조 및 평가

Fig. 7은 각 복합재료로 제조된 전자파 흡수체의 두께 변화에 따른 흡수 성능을 실험으로 구한 복합재료의 복소 유전율을 이용하여 계산한 결과를 보여준다. 계산결과 CB20, CNF15 및 MWNT20이 가장 좋은 흡수체를 위한 적층판으로 선정될 수 있으며, 그 두께는 각각 2.75, 2.02 그리고 2.24 [mm]임을 알 수 있다. 복합재료의 두께의 순서는 Fig. 4에서 얻은 복합재료의 최적두께의 순서와 동일하다.

Fig. 8에서는 CB20, CNF15, MWNT20의 시편의 뒷면에 AI 평판을 부착한 시편의 S_{11} 값으로부터 반사손실을 측정 한 결과이다. 실험으로부터 얻은 반사손실의 중심주파수와 그 값은 계산한 값과 약간의 차이가 있다. 이것은 시편 제작 중에 발생할 수 있는 여러 가지 오차들과 측정의 오차들에 기인한 것으로 추정된다. 실험에서는 -10 dB의 흡수대역이 모든 시편에 있어서 약 3 GHz 정도로 나타났다.

4. 결 론

- (1) 탄소나노소재(카본 블랙, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브)를 함유한 유리섬유/에폭시 복합재료 적층판을 제조하고 그 복소 유전율을 측정하였다.
- (2) 탄소나노소재의 함유율에 따른 복소 유전율의 실수부와 허수부의 증가율은 탄소나노소재의 종류에 따라서 모두 다르며 이 것은 단층형 전자파 흡수체의 두께에 영향을 준다.
- (3) 복소 유전율의 허수부의 증가율에 비교한 실수부의 증가율의 크기는 $CNF > MWNT > CB$ 의 순으로 크며, 전자파 흡수체의 두께는 이것의 역순인 $CB < MWNT < CNF$ 이다.
- (4) 탄소나노소재를 함유한 복합재료 적층판으로 제조된 10 GHz에서 중심 주파수를 갖는 단층형 전자파 흡수체를 제조하였으며, 그 흡수체들의 -10 dB 흡수대역은 모두 3 GHz이다.

and Permeability, NIST Technical Note 1341, 1355-R.

- 7) Agilent Technologies 85071 Material Measurement Software Manuel.
- 8) E.F. Knott, J.F. Shaeffer, M.T. Tuley, Radar Cross Section, ARTECH HOUSE, INC., USA, 1985.
- 9) K.J. Vinoy, R.M. Jha, Radar Absorbing Materials, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, USA, 1996.

후 기

본 연구는 한국기계연구원의 기본사업 과제인 “전자기 특성 제어 소재 성형 기술”의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Roger A.Stonier, “Stealth aircraft & technology from World War II to the Gulf(Part I : History and Background),” *SAMPE Journal*, Vol. 27, No. 4, 1991, pp. 9-17.
- 2) Roger A.Stonier, “Stealth aircraft & technology from World War II to the Gulf(Part II : Applications and Design),” *SAMPE Journal*, Vol. 27, No. 5, 1991, pp. 9-18R.
- 3) J. H. Oh, K. S. Oh, C. G. Kim, C. S. Hong, “Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges,” *Composites: Part B*, Vol. 35, 2004, pp. 49-56.
- 4) K. Y. Park, S. E. Lee, C. G. Kim, J. H. Han, “Fabrication and electromagnetic characteristics of electromagnetic wave absorbing sandwich structures,” *Composite Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 576-584.
- 5) D. Stauffer, A. Aharony, Introduction to Percolation Theory, TAYLOR & FRANCIS, UK, 1991.
- 6) James Baker-Javis et al, Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity