

## 論文

## 전자파차폐용 멀티스케일 하이브리드 복합재의 설계 및 제조

공조엘\*, 김명수\*\*, 박형욱\*\*, 박영빈\*\*\*, 정영복\*\*\*, 정호순\*\*\*

## Design and Manufacturing of Multiscale Hybrid Composites for Electromagnetic Interference Shielding

Joel Renaud Gnidakoung Ngouanom\*, Myungsoo Kim\*\*, Hyung Wook Park\*\*,  
Young-Bin Park\*\*\*, Young Bok Jung\*\*\*, Ho Soon Jeong\*\*\*

## ABSTRACT

This paper presents an experimental study on the enhancement of electromagnetic shielding (EMI) properties of glass fiber, carbon fiber, and glass-carbon fiber composites by adding layers of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). In the case of glass-fiber composites, spraying 0.1~0.2 g of MWCNT over a fiber area of 200 mm X 200 mm (1.8~3.6  $\mu\text{m}$  in thickness) resulted in significant improvement in EMI shielding effectiveness (SE). Also, when applying multiple MWCNT layers, it was more effective to place the layers concentrated near the center of the composite rather than spreading them out. On the contrary, inherently conductive carbon fiber and glass-carbon fiber composites did not show appreciable improvement with the addition of MWCNT layers. In order to maximize the effectiveness of carbon nanomaterials as EMI shielding fillers, it is imperative to understand the effect of these materials on various EMI shielding mechanisms and their interactions.

## 초 록

본 연구에서는 유리섬유, 탄소섬유 및 유리섬유-탄소섬유 복합재에 MWCNT층을 삽입하는 경우 복합재의 전자파차폐 물성에 대한 연구를 수행하였다. 유리섬유 복합재의 경우, 200 mm X 200 mm 면적에 0.1~0.2 g의 MWCNT를 도포했을 때 (1.8~3.6  $\mu\text{m}$  두께) 전자파차폐효과가 현저히 증가함을 발견하였다. 아울러, 두 개 이상의 MWCNT층을 삽입하는 경우, 이들을 분산배치 하는 것 보다는 복합재 중앙에 집중배치 하는 것이 더 효과적이었다. 반면, 탄소섬유 및 유리섬유-탄소섬유 복합재의 경우, MWCNT층이 전자파차폐효과에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. MWCNT를 비롯한 탄소나노소재를 전자파차폐용 소재로 효과적으로 활용하기 위해서는, 탄소나노소재의 첨가에 의한 다양한 전자파차폐 메커니즘 간 상관관계를 이해 하는 것이 중요하다.

**Key Words :** 멀티스케일 하이브리드 복합재료(multiscale hybrid composites), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 전자파차폐(electromagnetic interference shielding)

접수: 2011년 7월 17일, 수정: 2011년 10월 31일, 게재승인: 2011년 12월 6일

\* 울산과학기술대학교 기계신소재공학부 신소재공학전공 대학원

\*\*\* 울산과학기술대학교 기계신소재공학부 기계공학전공, 교신저자(E-mail: ypark@unist.ac.kr)

\*\* 울산과학기술대학교 기계신소재공학부 기계공학전공

\*\*\* (주)영광P.M.S.

## 1. 서론

전자파는 “전도 (conduction, 수 kHz ~ 30 MHz)”와 “복사 (radiation, 30 kHz ~ 12 GHz)” 등 두 가지 경로를 통해서 전달된다. 복사 전자파의 경우 각종 차단재를 사용하여 잡음을 제거할 수 있는 반면, 전도 전자파의 경우 필터를 필수적으로 사용해야 한다. 복사 전자파 차폐의 원리는, 전자파가 차단재를 통과할 때 일어나는 반사손실 (reflection loss), 투과 또는 흡수손실(transmission or absorption loss), 내부반사손실 (internal reflection loss) 등의 현상을 이용한다 [1]. 이 중 반사현상이 주 차폐 원리로 작용하는데, 이는 이동전하운반체(mobile charge carrier)를 필요로 한다. 따라서, 차단재는 전기전도성이 필수적이며, 비저항(volume resistivity)이  $10 \Omega\text{-cm}$  정도면 충분한 것으로 보고되고 있다 [1,2]. 아울러, 차단재의 표면적과 계면적도 전자파를 반사하는데 큰 역할을 한다. 전자파 흡수의 경우, 전기 또는 자기적 쌍극자(dipole)와 전자파 간의 상호작용이 요구되는데, 흡수체로는 유전율(dielectric constant)과 도자율(magnetic permeability)이 높은 물질이 적합하다.

그래핀, 탄소나노튜브, 박리흑연나노플레이트와 같은 탄소나노소재는 본질적으로 높은 전기전도도와 편극도(polarizability)를 가지므로, 도자율이 높은 쌍극자 역할을 하기에 적합하다. 탄소나노소재를 나노복합재료에 사용하면, 고분자 모재의 전자파 반사와 흡수성을 증가시킨다. 탄소나노소재와 같은 고전도도 나노스케일 소재가 마이크로 스케일의 탄소섬유보다 전자파차폐도가 우수한 이유는, 나노스케일 소재의 표면적이 월등히 높아서, 고주파 전자기파가 전기전도체의 표면과 상호작용하는 현상인 “skin effect”를 극대화 할 수 있기 때문이다.

본 논문에서는, 탄소나노소재를 섬유강화플라스틱(fiber-reinforced plastic, FRP)에 첨가한 멀티스케일 하이브리드 복합재(multiscale hybrid composite)의 전자파차폐에 관한 연구결과를 보고한다. 탄소나노소재를 첨가하는데 크게 두 가지 방법이 사용되는데, 하나는 진공수지이송법(vacuum-assisted resin transfer molding, VARTM)에서 탄소나노소재가 이미 분산된 수지를 섬유직물에 진공주입 하는 것이고, 또 다른 방법은 섬유직물에 탄소나노소재를 미리 도포한 다음 순수 수지를 진공주입 하는 것이다 (Fig. 1).

Fig. 1에서 첫번째 방법은 탄소나노소재가 고분자 모재에 고르게 분포되어 모재의 전자파차폐도를 높이는 효과가 있는 반면, 두번째 방법은 밀도가 높은 탄소나노소재층을 섬유직물 상에 형성하여 전자파를 효과적으로 반사할 수 있는 전도체층 역할을 하도록 한다. 이 중 첫번째 방법은 Kim 등[3-5]에 의해 연구된 바 있고, 두번째 방법의 경우, Park 등[6]에 의해 탄소나노튜브 buckypaper를 이용하여 연구된 바 있다. (“Buckypaper”란 순수히 탄소나노튜브로만 이루어진 free-standing sheet를 말한다.)

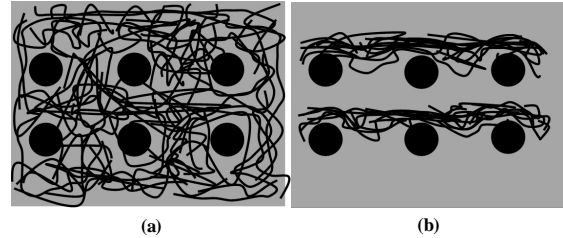


Fig. 1 Multiscale hybrid composite configurations: (a) fiber textile infused with carbon nanomaterial-resin mixture; (b) fiber textile spray coated with carbon nanomaterials prior to neat resin infusion(Black dots represent fiber cross-sections and entangled networks represent carbon nanomaterials).

본 연구에서는, 탄소나노소재를 고분자 수지에 분산시키는 것 보다는 탄소나노소재 “층”을 형성하여 전자파차폐 효과를 극대화하는 것이 중요하므로, Fig. 1(b) 방식을 선택하였다. 아울러, Fig. 1(a) 방식은 탄소나노소재의 첨가에 따라 수지의 점도가 급격히 상승하므로 탄소나노소재 함량에 제약이 따르는 반면 (수지 대비  $< 0.2 \text{ wt.}\%$ ), (b) 방식은 탄소나노소재의 함량에 제한이 없다는 장점이 있다.

본 논문에서는, Fig. 1(b)의 경우에 대해 도포된 탄소나노튜브 양, 탄소나노튜브층 위치, 섬유직물 종류, 섬유직물 배치 등의 변수에 대한 멀티스케일 하이브리드 복합재의 전자파차폐도에 관한 연구를 보고한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료

탄소나노소재는 한화나노텍의 CM-100 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 사용하였다. CM-100은 95% 이상의 순도를 가지며, 직경의 범위가 10-15 nm 이다. 평직 3K 탄소섬유(Toray T-300 grade)와 DBLT 유리섬유 직물은 각각 JMC(경북 경주)와 제트코리아(경남 창원)로부터 공급받았다. 열경화성 고분자 수지, 경화제, 촉진제는 각각 Cray Valley Korea, Arkema, 제트코리아로부터 구입하였다.

### 2.2 복합재 제조

MWCNT를 1 g/L의 농도로 메탄올에 horn sonicator를 이용하여 분산시켰다. 에어스프레이건(air spray gun; 노즐 직경 0.5 mm)을 이용해서 Fig. 2와 같이 섬유직물 표면에  $2\sim3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 MWCNT 분산액을 도포하였다. 200 mm X 200 mm 크기의 섬유직물에 0.1 g 또는 0.2 g의 MWCNT를 도포하였다. 분산된 MWCNT양은 분사면적, 분산액 내의 MWCNT 함량 등을 조정함으로써 비교적 정확하게 조절할 수 있다. Fig. 3은 전계방출 현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 촬영한 도포된 MWCNT 층의 morphology를 보여준다.

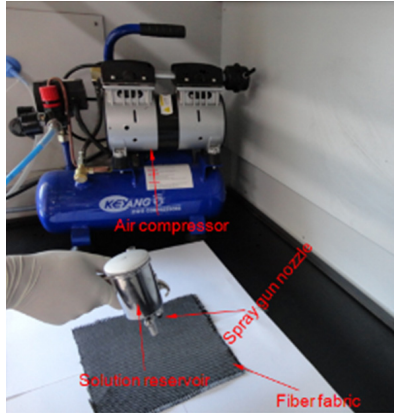


Fig. 2 MWCNT coating using an air spray gun.

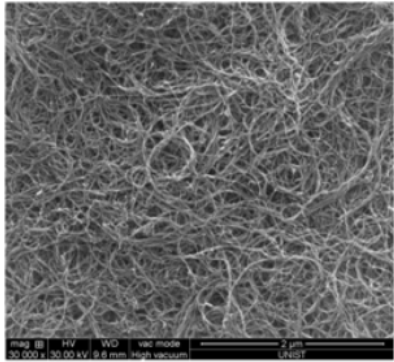
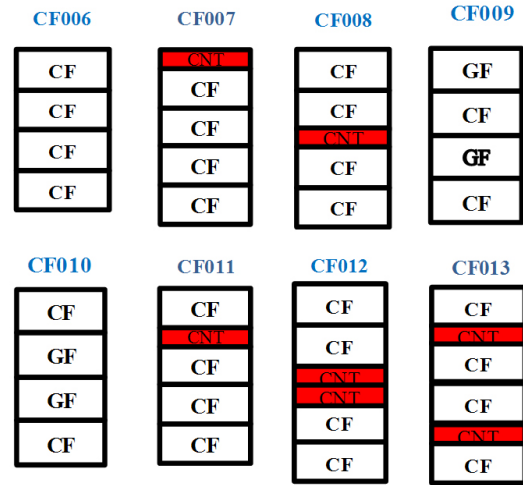


Fig. 3 SEM image of sprayed MWCNT network.

섬유직물 종류, 섬유직물 배치, 도포된 MWCNT 양, MWCNT 층 위치 등의 영향을 보기 위해서, Fig. 4와 같이 다양한 섬유강화 복합재 및 멀티스케일 하이브리드 복합재를 VARTM을 이용해서 성형하였다. 그림에서 빨간색 층은 스프레이 도포된 MWCNT 층을 나타내는데, 각 층에는 약 0.1 g의 MWCNT가 도포되었다. 샘플코드에서 “CF”는 탄소섬유 기반, “GF”는 유리섬유 기반 샘플을 의미하며, 탄소섬유와 유리섬유가 동시에 존재하는 경우에는 “CF” 코드를 부여하였다. 실제 성형된 복합재 판넬 사진은 Fig. 5와 같다.

### 2.3 전자기적 물성 및 미세구조 평가

성형된 섬유강화플라스틱 및 멀티스케일 하이브리드 복합재 중 높은 전기전도도를 가질 것으로 예상되는 탄소섬유 기반 복합재(CF006, 008, 009, 010, 012, 013) 및 유리섬유 기반 복합재(GF005, 007, 008)의 전기전도도를 ASTM D257에 의거 4-point probe system(CMT-SR2000N, AIT)을 이용하여 측정하였다.



(a) Carbon-fiber-based panels



(b) Glass-fiber-based panels

Fig. 4 Various configurations of multiscale hybrid composites.

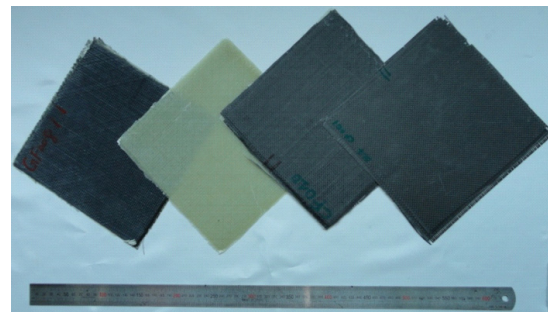


Fig. 5 Photograph of selected composite panels.

10개 판넬(GF003, 005, 007, 008 / CF006, 008, 009, 010, 012, 013)에 대한 전자파차폐도는 shield effective test system (Rhode & Schwartz, 대구 나노융합실용화센터 소재)을 이용하여 ~1.5 GHz 주파수 대역에서 측정하였다.

복합재의 미세구조를 광학현미경과 SEM(FEI Quanta 200)을 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 6은 6개 탄소섬유 기반 및 3개 유리섬유 기반 복합재 샘플에 대한 전기전도도를 그래프로 나타낸 것이다. 앞서 언급한 바와 같이, 탄소섬유가 효율적인 전도체 이므로, 순수한 탄소섬유 (CF006) 및 탄소섬유에 MWCNT가 첨가된 (CF008, 012, 013) 샘플이 90 S/cm 안팎의 유사한 전기전도도를 가지고, MWCNT의 첨가가 탄소섬유 복합재의 전기전도도에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있다 (Fig. 6(a)). 0.1 S/cm 이상의 전기전도도를 가지면 전자파차폐재로 사용 가능하므로, 탄소섬유 기반 복합재가 전자파차폐재로 적합함을 알 수 있다. 반면, 탄소섬유와 유리섬유가 교대로 적층된 경우 (CF009, 010), 전기전도도가 25 S/cm 안팎으로 감소함을 알 수 있다. 유리섬유에 MWCNT가 첨가된 경우 (GF005, 007, 008), 전기전도도가 0.01 S/cm 이하로, 탄소섬유 기반 복합재 대비 약 4 orders of magnitude 차이가 남을 알 수 있다 (Fig. 6(b)).

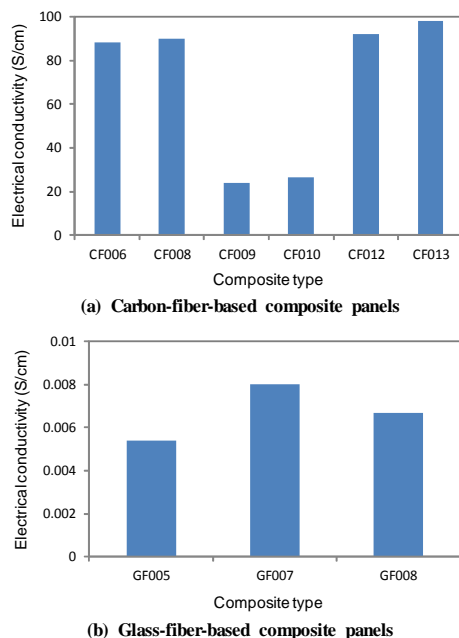


Fig. 6 Electrical conductivities of composite panels.

Table 1 Measured thicknesses of composite panels

Carbon fiber based		Glass fiber based	
Sample	Thickness (mm)	Sample	Thickness (mm)
CF006	1.07	GF003	2.84
CF008	1.13	GF005	2.89
CF013	1.16		

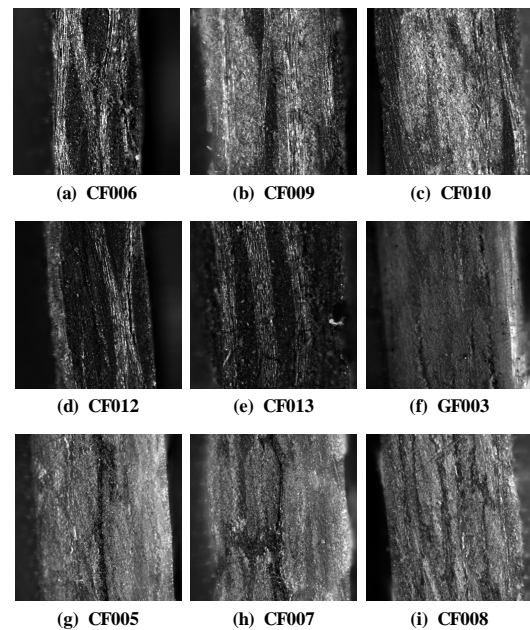


Fig. 7 Optical microscopic images of hybrid composites.

본 연구에서 성형된 탄소섬유 및 유리섬유 기반 하이브리드 복합재의 두께를 표 1에 정리하였고, 광학현미경으로 촬영한 각 복합재의 단면 사진을 Fig. 7에 나타내었다. 탄소섬유 복합재는 네 층의 탄소섬유 직물로 이루어진 형태(CF006, 008, 012, 013)와 두 층의 탄소섬유와 두 층의 유리섬유 직물로 이루어진 하이브리드 형태(CF009, 010)로 구분되는데, 각 유형의 두께의 차이는 탄소섬유와 유리섬유 직물 각각의 두께의 차이에 기인한다. Fig. 7에서 탄소섬유와 유리섬유 직물의 두께는 각각 0.2 mm와 0.6 mm임을 알 수 있다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이, 광학현미경으로는 스프레이 도포된 MWCNT층이 확인되지 않아서, SEM을 이용하여 MWCNT를 관찰하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이, 유리섬유 표면에 MWCNT가 균일하게 도포되어 있음을 확인하였다. 유리섬유 직물 표면에 도포된 MWCNT의 유효두께(effective thickness)는 직물면적에 도포된 총 MWCNT량을 도포된 면적으로 나누어 계산할 수 있으며, 200 mm X 200 mm 면적에 0.1 g의 MWCNT가 도포된 경우, 1.33 g/cm<sup>3</sup>의 밀도 및 손실이 없다는

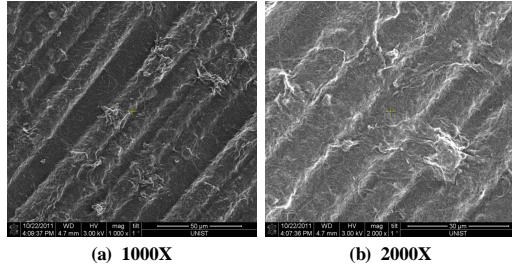
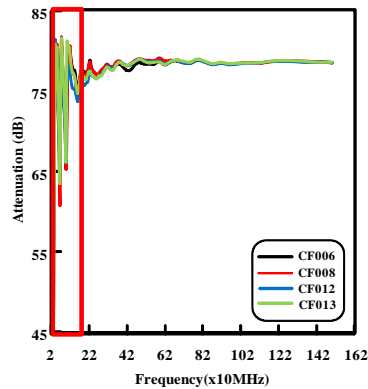
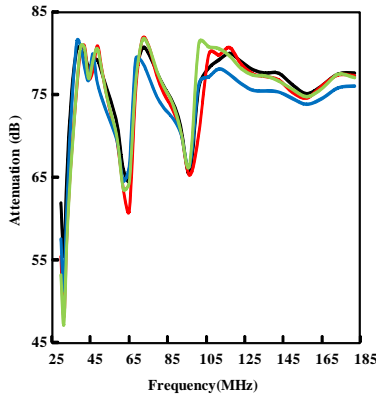


Fig. 8 SEM images of MWCNT coated glass fiber textile.



(a) Over full frequency range (up to 1.5 GHz)



(b) Magnified over 25~185 MHz (red box in (a))

Fig. 9 Attenuation for carbon-fiber-based composites.

가정 하에  $1.8 \mu\text{m}$ 로 계산되었다. 실제로, 흰색 배경에 섬유 직물을 놓고 도포를 하여 직물면적을 벗어나는 손실소재가 없음을 확인하였다.

탄소섬유와 MWCNT는 전도체로 간주할 수 있으므로, 감쇠상수(attenuation constant)가 다음과 같이 표현된다[7].

$$\alpha = (\pi\mu f\sigma)^{1/2} [\text{Nepers(Np)/m}] \quad (1)$$

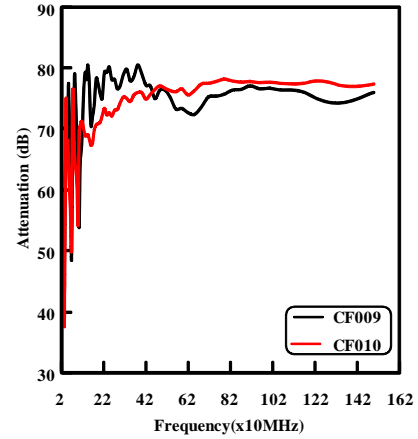


Fig. 10 Attenuation for heterogeneous-fiber-based composites.

여기서,  $\mu$ 는 도자율(magnetic permeability),  $f$ 는 주파수,  $\sigma$ 는 전기전도도이다. 감쇠상수는, 전도체에서 전자파장이 입사값의  $1/e$ 에 이르는 두께인 skin depth  $\delta$ 에 다음과 같이 반비례한다

$$\delta = 1/\alpha \quad (2)$$

그 이유는, 강자성(ferromagnetic) 물질이 아니므로 전기전도도와 도자율이 일정하기 때문인데, 이는 도전체의 경우 주파수가 증가할수록 감쇠상수가 증가하나 전체적인 전자파차폐효과(EMI shielding effectiveness)는 특정 주파수대 이상에서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 탄소섬유 및 MWCNT 기반 복합재의 경우에 관찰되었다 (Figs. 9,10).

Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 탄소섬유 기반 복합재에 MWCNT를 첨가해도 전자파차폐효과에 큰 영향을 미치지 않았다 (특히, 200 MHz 이상 주파수 대역에서). 이는, 탄소섬유가 자체적으로 높은 전기전도도를 갖기 때문에, 얇은 MWCNT층을 첨가하더라도 기지재의 전자파차폐효과에 영향을 미치지 않기 때문이다. 고 전기전도도 소재의 지배적인 전자파차폐 메커니즘은 반사와 다중반사인데, 전자파가 두께  $l$ 을 갖는 소재를 지나갈 때 발생하는 투과손실(penetration loss)은 다음과 같이 표현된다[7].

$$A = \alpha[\text{Nepers(Np)}] = 8.68\alpha[\text{dB}] \quad (3)$$

MWCNT가 이중코팅된 복합재의 경우, 흡수손실(absorption loss)은 약 0.044 dB로 계산되는데, 이는 다중반사가 무시하지 못 할 수준이라는 것을 의미한다. 다중반사는 전자파차폐효과를 증가 또는 감소시킬 수 있으므로, 도포된 MWCNT층이 탄소섬유 기반 복합재의 전자파차폐효과에 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.



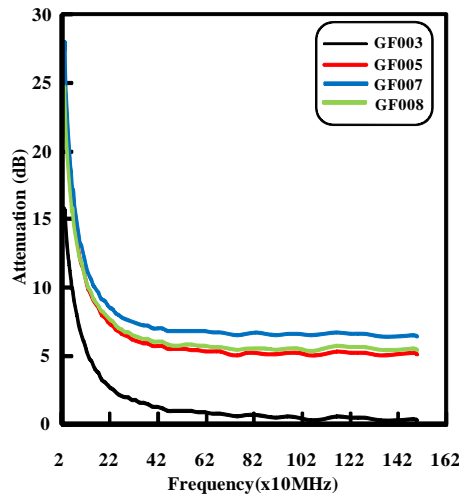


Fig. 11 Attenuation for glass-fiber-based composites.

Fig. 10은 탄소섬유와 유리섬유가 2층씩 하이브리드화 되어 있는 경우의 전자파차폐효과를 나타내는데, 탄소섬유로만 이루어진 복합재와 유사함을 알 수 있다. 이는 복합재 내에 탄소섬유가 한 층만 존재하더라도, 반사손실이 효과적으로 이루어짐을 알 수 있으며, 따라서 하이브리드 형태의 복합재는 탄소섬유 복합재에 비해 큰 경제적 이득을 가져올 수 있다.

반면, Fig. 11에서 보는 바와 같이 절연체(유리섬유 기반 복합재료)의 경우, 소량의 MWCNT층이 전자파차폐효과 향상에 크게 기여함, MWCNT층이 두꺼워질수록 전자파차폐효과가 증가함을 알 수 있다. 또한 그림에서 MWCNT층이 분산배치 되는 것 (GF008) 보다는 복합재 중심부에 집중배치 될수록 (GF007) 전자파차폐효과가 증가함을 알 수 있는데, 이는 절연체인 유리섬유 복합재가 전도층을 둘러싸면서, 부정적인 영향을 미칠 수 있는 다중반사효과를 상쇄시키기 때문이라고 추측된다. 이는 또한 Fig. 6(b)에서 보는 바와 같이, GF007의 전기전도도가 GF008보다 높다는 것으로부터 설명된다. 유리섬유 기반 복합재의 경우, 100 MHz 이상의 주파수대역에서 attenuation이 10 dB 미만으로 실질적인 응용분야가 한정적이므로, MWCNT 도포 관련 추가연구를 수행하여 전자파차폐효과를 극대화하는 노력이 필요하다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유리섬유, 탄소섬유 및 유리섬유-탄소섬유 복합재에 MWCNT층을 삽입하는 경우 복합재의 전자파차폐 물성에 대한 연구를 수행하였다. 유리섬유 복합재의 경우,

200 mm X 200 mm 면적에 0.1~0.2 g의 MWCNT를 도포했을 때 (1.8~3.6  $\mu\text{m}$  두께) 전자파차폐효과가 현저히 증가함을 발견하였다. 반면, 탄소섬유 및 유리섬유-탄소섬유 복합재의 경우, MWCNT층이 전자파차폐효과에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. MWCNT를 비롯한 탄소나노소재를 전자파차폐용 소재로 효과적으로 활용하기 위해서는, 탄소나노소재의 첨가에 의한 다양한 전자파차폐 메커니즘 간 상관관계를 규명해야 하고, 절연성 복합재의 전자파차폐효과를 극대화 할 수 있는 방안을 고안하는 것이 필요하다.

#### 후 기

본 연구는 울산광역시와 교육과학기술부가 지원하는 울산 과학연구단지육성사업 R&D과제지원사업으로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### 참고문헌

- 1) Chung, D.D.L., "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 279-285.
- 2) Chung, D.D.L., "Comparison of Submicron-Diameter Carbon Filaments and Conventional Carbon Fibers as Fillers in Composite Materials," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 1119-1125.
- 3) Kim, J.B., and Kim, C.G., "Study on the Semi-Empirical Model for the Complex Permittivity of Carbon Nanocomposite Laminates in Microwave Frequency Band," *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 70, 2010, pp. 1748-1754.
- 4) 김진봉, 김천근, "탄소나노튜브 복합재 적층판을 활용한 전파흡수체의 설계 및 성능에 대한 연구," 한국복합재료 학회지, 제24권 제2호, 2010, pp. 38-45.
- 5) Al-Saleh, M.H., and Sundararaj, U., "Electromagnetic Interference Shielding Mechanism of CNT/polymer Composites," *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 1738-1746.
- 6) Park, J.G., Louis, J., Cheng, Q., Bao, J., Smithyman, J., Liang, R., Wang, B., Zhang, C., Brooks, J.S., Kramer, L., Funchess, P., and Dorrough, D., "Electromagnetic Interference Shielding Properties of Carbon Nanotube Buckypaper Composites," *Nanotechnology*, Vol. 20, 2009, 415702.
- 7) Schulz, R.B., Plantz, V.C., and Brush, D.R., "Shielding Theory and Practice," *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, Vol. 30, No. 3, 1988, pp. 187-201.