

탄소나노튜브를 이용한 전자파 차폐재

윤호규

Electromagnetic interference shielding materials using carbon nanotubes

Ho Gyu Yoon

Key Words: MWNT, Oxidation, Polyurethane, Conductivity, Percolation threshold, Shielding effectiveness

Abstract

AC and DC conductivity of the MWNT(Multi walled nanotubes)/polyurethane composites were investigated with respect to the various oxidative conditions, where these means acid concentration, treatment temperature, and treatment time. We suppose that the conditions of oxidation of the MWNTs have a certain influence on the degree of functionalization, damages, and dispersion of the MWNT themselves. Furthermore, the electrical properties of the resulting composites strongly depend on the oxidative conditions of MWNTs. The conductivity of the composites produced by using the optimal condition was measured as a function of frequency with volume content of MWNTs. These experimental results were analyzed using percolation theory. Electromagnetic interference shielding effectiveness (SE) of the mixtures of polyurethane (PU), optimized MWNTs, and silver (Ag) is measured in the frequency range from 10 MHz to 6 GHz by using ASTM D4935-89. The measured SEs of the mixtures could be controlled from about 55 dB to 85 dB with the compositions of Ag/MWNT and compounding methods(C1, C2).

1. 서론

전기·전자·통신 장비의 사용이 급증함에 따라 전자파(Electromagnetic interference, 이하 EMI) 차폐에 대한 관심 또한 증가하고 있다. 불요 전자파에 대한 대책으로써 사용되어지고 있는 EMI 차폐 재료는 구리, 알루미늄 등의 금속이나 고분자를 기저수지로 하고 도전성 금속 분말을 첨가한 고분자 복합재 등이 있다. 금속판에 의한 차폐재는 우수한 기계적 성질을 가지고 있으나, 무게가 무겁고, 부식에 약하며, 가공이 어렵다는 단점이 있고, 고분자 복합재의 경우는 도전성 충전제와 기저수지 간의 약한 계면 결합력으로 인해 시간에 따라 비저항치가 증가하는 경시현상이 발생하는 단점을 갖고 있다. 따라서 본 연구에서는 구리와 유사한 높은 전기전도도[1]와 100 ~ 1000에 달하는 높은 종횡비를 갖는 다중벽 탄소나노튜브(Multi walled nanotubes, 이하 MWNT)를 제 2의 도전성 충전제로서 적용하고 은 분말과 복합화한 3 상 폴리우레탄(이하 PU) 복합재를 개발하여 이러한 기존 EMI 차폐재의 단점을 보완하고자 하였다.

카본 나노튜브(Carbon nanotubes, 이하 CNT)는 탁월한 물리적, 전기적 우수성으로 인해서 마이크로 전기·전자 디바이스에

서 우주항공 산업에 이르기까지 폭넓은 분야에서의 응용이 기대되고 있으며, 최근에 CNT의 대량 생산과 동시에 단위 무게당 가격이 떨어짐으로써 고분자, 세라믹, 금속 등과 복합화하려는 연구가 진행되고 있다. 그러나 CNT를 합성시 필연적으로 많은 불순물을 함유하고 있으며, 가장 수율이 높다고 알려진 레이저 증착법으로 합성할 때조차도 30 ~ 40 %의 불순물을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다[2]. 이러한 불순물들은 나노 금속 입자, 비정질의 카본, 오각형의 풀러렌, 그라파이트, 나노 카본 입자 등 CNT와 다른 구조의 탄소질 물질들로 구성된다[3]. 이러한 불순물의 존재는 CNT 자체의 물성 및 고분자 수지 내에서의 분산성을 저하시키며, 또한 이로부터 파생된 복합재의 특성 혹은 성능을 저하시킨다. 그러므로 CNT의 정제는 유용하고 실제적인 디바이스의 개발을 위해서는 불가피한 공정이 되었다[2]. 지금까지 CNT의 정제에 관한 몇 가지 보고가 있었는데, 가장 널리 사용되는 방법 중 하나가 산화처리이며 이것은 다시 크게 (1) 건식 방법(가스상 산화)과 (2)습식방법(액체상 산화)의 두 가지로 분류된다[2]. 문헌에 따르면, 산화로 인해서 파생되는 효과는 (1) 불순물의 제거, (2) 관능기의 도입, (3) CNT의 파괴, 그리고 (4) cap의 opening 등이다[2,4]. 이러한 효과들은 산화 방법에 따라 변화할 수 있으며, 또한 복합재의 물리적, 전기적 성질에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 절연체에서 도전체로 바뀌는 전기전도 네트워크를 형성할 때, 복합재의 전도도는 인접 도전성 입자사이의 거리, CNT 표면에 형성된 관능기의 종

류 및 양, 그리고 정제의 정도에 영향을 받는다. 무엇보다도 중요한 것은 CNT의 결정 구조의 파괴가 없어야 할 것이다.

본 연구의 목적은 첫째, 산화처리 방법에 따른 MWNT의 결정질의 파괴, 관능기의 도입, 불순물의 제거 정도 등의 파생 효과를 관찰하고, 이러한 효과들이 복합재의 전기적 성질에 미치는 영향을 조사하는 것이다. 다양한 산화처리 방법에 따른 파생 효과를 비교하기 위해 TEM, zeta potential 등이 측정되었다. 최적의 산화방법을 선정할 수 있었으며, 이 산화방법으로 준비된 MWNT를 첨가한 복합재의 전기적 성질을 0.005 ~ 4 vol.%의 범위에서 DEA(Dielectric analyzer)를 이용하여 조사하였으며, 그 실험적인 결과는 percolation 이론을 이용하여 분석되었다. 최적화된 MWNT와 은 분말을 두 가지 공정 방법에 따라 복합화하여 EMI 차폐효율(Shielding effectiveness, 이하 SE)을 측정하였다.

2. 실험

2.1 원재료

기저수지로서 유리전이온도가 상온이 아닌 폴리우레탄(PU)을, 도전성 충전재로서 열화학증착법에 의해 합성된 MWNT(Iijin Nanotech Co., Korea)와 Ag를 사용하였다. 사용된 MWNT는 95%의 탄소질 물질들로 구성되며, 10 ~ 50 μm의 길이, 10 ~ 20 nm의 반경, 1.83 g/cm³의 밀도를 갖는다. MWNT의 응집을 막고 MWNT간의 계면특성 향상을 위해 계면활성제를 첨가하였다. 황산과 질산의 혼합물 농도를 조절하며, 0.25 l의 산에 MWNT 5 g을 첨가하고 교반한 후 pH 7까지 세척함으로써 산처리하였다. 또한, 산처리 온도와 시간을 달리하여 여러 가지 조건에서 표면 개질된 MWNT를 준비하였다. Table 1에 표면 개질된 다양한 MWNT의 산처리 조건과 MWNT의 이름을 나타내었다.

Table 1. Oxidative Conditions and Classification of MWNTs

name	acid concentration	treatment temperature	treatment time
A-MWNT	low	low	short
B-MWNT	low	low	medium
C-MWNT	high	high	long

2.2 시편제작

준비된 MWNT를 계면활성제/MEK(Methyl ethyl keton) 용액에 첨가한 후 2시간 동안 상온에서 ultra-sonication을 하였다. PU를 60°C MEK에서 magnetic stirring을 통해 용해시킨 혼합물을 먼저 준비된 MWNT 혼합물과 10 분간 homogenizing한 후 용매가 완전히 제거될 때까지 60°C에서 건조하였다. Ag는 혼합하기 전 지방산으로 표면처리를 하였으며, homogenizing 이후 ultra-sonication의 공정 유무에 따라 각각 C1, C2로 분산 방법을 분류하였다. 마지막으로 이 혼합물을 70°C에서 20 분 동안 roll-mill을 이용하여 균일하게 혼합하였으며, 측정 시편의 모양과 크기에 맞게 압축 성형하였다.

2.3 측정

산처리 전후의 MWNT의 미세 구조를 TEM(JEM-3000F FasTEM, JEOL, USA)을 이용하여 관찰하였다. MWNT/PU 복합재의 전기전도도는 10⁻¹ ~ 10⁶ Hz의 주파수 범위에서 DEA(Dielectric analyzer, GmbH CONCEPT40,

Novocontrol, Germany)을 이용하여 측정되었는데, 측정 전 시편과 전극의 접촉 저항을 최소화하기 위해서 측정 시편에 실버 페이스트를 도포하였다. SE 값은 ASTM:D4935-89에 따라 일정한 송신전력에 대해 차폐재료가 놓여 있을 때와 없을 때에 수신되는 전력의 차를 측정함으로써 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화의 영향

Table 2는 pH 7에서 Table 1에 나타난 MWNT들의 zeta potential을 나타낸 것이다. 산처리를 하지 않은 p-MWNT가 9.46 mV의 양의 값을 나타낸 반면, A, B, 그리고 C-MWNT의 경우 -39 ~ -54 mV의 음으로 대전되었으며, 산의 농도, 산처리 온도 및 시간이 증가할수록 그 값은 더욱 컸다. 이러한 결과는 카르복실기에 의해 관능화되었음을 시사하고 있다. 또한 이렇게 관능기가 MWNT의 표면 및 cap 등의 화학적 공격 사이트에 도입됨으로써 MWNT간의 분자간 인력을 감소시켜 각 MWNT간의 분산성을 높이고 MWNT와 기저수지간의 계면결합력을 향상시킬 수 있을 것이다. 한편, 산처리의 조건이 가해질수록 음으로 더욱 큰 zeta potential 값을 나타내는 것은 그만큼 더 MWNT 자체의 결정 구조가 파괴되었음을 나타내는 것으로 판단된다.

Table 2. Zeta Potential of Various MWNTs with Oxidative Condition Represented at Table 1

name	zeta potential(mV) at pH 7
pristine MWNT	9.46
A-MWNT	-39.51
B-MWNT	-45.21
C-MWNT	-54.48

Figure 1(a)에서 보여지는 것처럼, A-MWNT는 MWNT 자체의 구조와 형태가 다른 수많은 탄소질 물질과 금속 촉매가 여전히 남아있다. Figure 1(b)는 약간의 불순물이 잔존하나 거의 MWNT의 파괴가 없다. 그러나 Figure 1(c)의 경우, 불순물은 거의 제거되었으나, MWNT 자체의 파괴가 너무 큼을 알 수 있으며, 이것은 MWNT의 결정 구조가 파괴되었음을 의미한다. 이러한 MWNT 결정질의 파괴는 복합재의 전기적 성능을 상당히 저하시킬 것임을 예상할 수 있었다.



(a) A-MWNTs

(b) B-MWNTs

Figure 1. TEM micrographs of (a) A-MWNTs, (b) B-MWNTs, and (c) C-MWNTs. Oxidative conditions are represented at Table 1.



Figure 1. Continued.

(c) C-MWNT's

3.2 전기전도도

산처리 조건에 따른 복합체의 DC(Direct current) 전도도(이하 σ_{dc})를 Figure 2에 나타내었다. 산처리 조건은 산의 농도, 산처리 온도 및 시간을 말하며, 이 때 전체 복합체의 MWNT의 함량은 2 vol.%로 동일하였다. Figure 1에서의 예상과 잘 일치하며, A-MWNT의 낮은 전기전도도는 불순물로 인한 분산성 저하로 나타난 결과로 판단된다. 동일한 함량의 MWNT를 첨가하였지만, 어떻게 산처리 조건을 제어하느냐에 따라 복합체의 전기전도도는 상당한 영향을 받을 수 있었다.

DEA측정을 통해 구해진 σ_{dc} 를 B-MWNT의 부피 함량의 함수로서 Figure 3에 나타내었다. 0.005 vol.%에서 0.1 vol.%의 범위에서 급격한 σ_{dc} 의 증가가 관찰되며, 여기서 σ_{dc} 는 약 $10^{-13} \sim 10^{-1}$ S/cm 이상까지 변화하였다. B-MWNT의 함량이 0.1vol.% 이상부터 복합체의 σ_{dc} 는 서서히 증가하였다. 이것은 재료가 절연체에서 도전체로 변화하는 percolation 전이를 나타내는 것이며, 따라서 복합체의 percolation threshold는 0.005 ~ 0.1 vol.%의 범위에 존재함이 확실하다. Percolation 이론에 따르면, percolation concentration(P_c)이상에서 도전성 충전제의 함량에 따른 복합체의 σ_{dc} 는 식 (1)의 scale law로 표현될 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0(P - P_c)^t \text{ for } P > P_c \quad (1)$$

여기서 σ 는 복합체의 전도도, σ_0 는 fitting 상수, 그리고 t 는 임계 지수이다. t 의 이론적인 값은 Monte Carlo 모델로부터 계산된 1.6 ~ 2.0의 범위를 갖는 반면, 실험적인 값은 1.3 ~ 3.1인 것으로 보고된 바 있다. Figure 3의 결과로부터 식 (1)과 nonlinear regression fitting법을 이용하여 이론적인 percolation 파라미터를 구하였다. σ_0 는 3.6×10^{-3} S/cm 이었으며, 임계 지수는 Figure 3의 inset에서 보여지는 것과 같이 log-log plot의 선형관계에서 기울기로부터 결정되었다. $t = 1.44$ 의 값은 P_c 가 0.037 ± 0.007 로 정해졌을 때 얻어진 것이다. σ_0 는 이론적으로 B-MWNT 자체의 전도도에 수렴해야 하나 약 10^8 배 낮다. 이것은 percolation 이론에서 전기전도 네트워크는 인접 도전성 입자간의 물리적인 접촉, 달리 말하면 직접적인 접촉을 가정했을 때 가능하나[7], B-MWNT/PU 복합 시스템에서는 B-MWNT 사이에 접촉 저항이 존재한다는 것을 의미한다. 따라서 B-MWNT/PU 복합체의 전기전도 기구는 인접한 전도 영역사이에 존재하는 potential barrier를 전자가 뛰어 넘거나 통과함으로써 일어나는 hopping 혹은 터널링에 의한 것임을 알 수 있다.

Figure 4에 $\log \sigma_{dc}$ 와 (B-MWNT의 부피 함량) $^{-1/3}$, 즉 $P^{1/3}$ 의 선형 관계를 나타내었다. 도전성 입자 기저수지의 단위 부피당 동일한 함량이 분포되었을 때, 도전성 입자 사이의 평균 거리는 $P^{1/3}$ 에 비례하며, $\log \sigma_{dc}$ 는 다시 $P^{-1/3}$ 에 비례한다. $\log \sigma_{dc}$ 와 $P^{1/3}$ 의 선형적인 관계는 터널링에 의한 전기전도를 의미한다.

엄밀히 말하면, B-MWNT/PU 복합체의 DC 전도도는 Sheng에 의해 제안된 온도 변화에 따라 높이가 변화하는 potential barrier를 전자가 통과함으로써 전기전도가 발생하는 FIT 모델(Thermal fluctuation induced model)[6,8]을 따라 거동함을 알 수 있다.

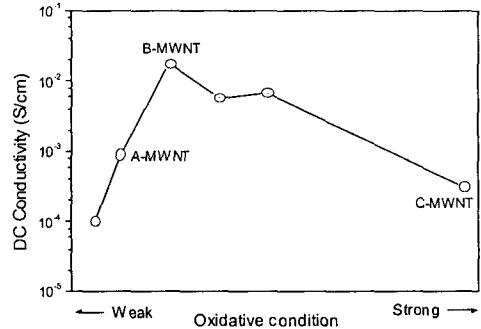


Figure 2. DC conductivities of the composites depending on oxidative condition showed at Table 1. MWNT volume content of all compositions is 2 vol.%.

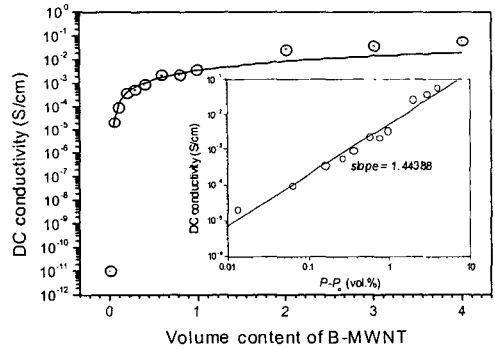


Figure 3. Plot of DC conductivity as a function of B-MWNT volume content of composites; the critical concentration P_c has been determined using Eq. (1) ($P_c = 0.037 \pm 0.007$); inset: log-log plot of DC conductivity as a function of $P - P_c$; ($t = 1.44$).

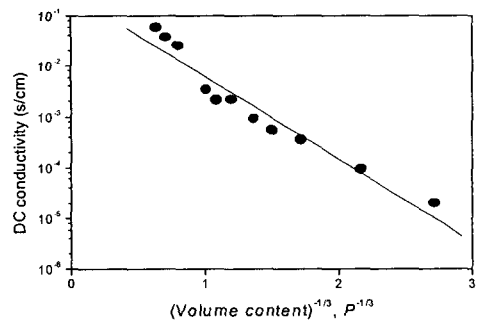


Figure 4. Linear variation of $\log \sigma_{dc}$ vs $P^{1/3}$.

Figure 5에 C1 방법에 의해 제조된 B-MWNT/Ag/PU 3 상 복합체의 ρ_v 와 SE 값을 Ag의 부피 함량에 따라 나타내었다. 이때, 모든 조성물의 B-MWNT의 함량은 2 vol.%이었다. 복합체의 ρ_v 는 약 $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 범위의 값을 나타내며, SE 값은 약 81 ~ 84 dB로 역시 Ag 함량 변화에 비해 거의 변화하지 않음을 알 수 있었다. 일반 상업용도로 필요한 차폐재가 30 dB 이상, 군수 산업용 차폐재가 80 dB 이상의 차폐효과가 필요하므로 이러한 조성물들은 군수산업용 EMI 차폐재로 응용 가능함을 알 수 있었다.

Figure 6에 방법 C2로부터 제조된 3 상 복합체의 ρ_v 와 SE 값을 B-MWNT의 부피 함량에 따라 나타내었다. 이때, 모든 조성물의 Ag 함량은 10 vol.%이었다. B-MWNT의 함량에 따라 ρ_v 는 약 $8 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$, SE 값은 약 54 ~ 72 dB까지 측정되었다. 이것은 이러한 조성물들이 FCC (Federal communications commission)의 기준에 따라 일반 상업용 및 군수 산업용으로 적용가능 함을 나타내고 있다. 3 상 복합체의 전도기구는 정확하진 않지만, Ag cluster 사이를 B-MWNT가 채움으로써 전도영역간의 거리를 줄이거나 직접적인 접촉이 부분적으로 존재하여 전자의 이동이 좀 더 용이하게 되는 것으로 판단된다.

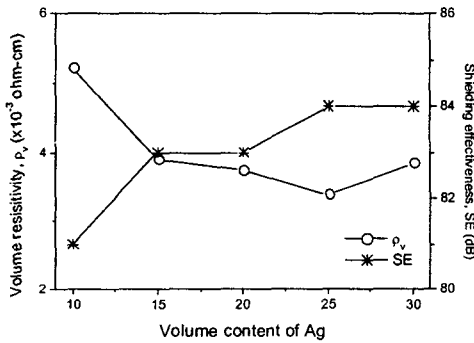


Figure 5. Relation of ρ_v and SEs for B-MWNT/Ag/PU composites produced by C1 with volume content of Ag. The content of B-MWNT in all compositions is 2 vol.%.

4. 결론

TEM과 zeta potential의 측정 결과로부터 MWNT의 산화 정도가 클수록 MWNT 결정구조의 파괴가 많이 일어나고, 결과적으로 복합체의 전기적 성능을 저하시킬을 알 수 있었다. 이로부터 MWNT의 산화처리는 불순물의 제거뿐만 아니라 MWNT 자체의 결정 구조를 잘 보존하는 것이 고분자 복합체의 전기적 성능을 향상시키는 데 중요한 요소임을 확인하였다. B-MWNT의 경우, 불순물의 제거, 도입된 관능기의 양, 결정구조의 보존이 본 연구에서 실시한 산화처리 중 가장 최적화되었다고 할 수 있겠다. B-MWNT/PU 복합체의 DC 전도도는 $P_c = 0.037$, 임계지수(t)가 1.44인 scaling law를 따르며, 또한 복합체의 전도기구는 FIT 모델과 잘 일치함을 확인할 수 있었다. MWNT 자체의 전도도는 우수하지만, 지금까지의 대다수 연구 보고에 의하면, percolation 이후의 복합체의 전도도는 MWNT의 함량이 12 wt%까지 첨가하여도 10^{-1} S/cm 이상을 넘기지 못하였다. 결국 상당한 양의 MWNT의 첨가를 통해 2nd threshold에 의해서

만 EMI 차폐재로서의 응용이 가능하다는 의미이다. 이것은 가격 효율측면에서 상당히 불합리하며, 재연성에 문제가 있을 확률이 크다. 본 연구에서 3 상 복합화와 공정 최적화를 통해 이러한 문제와 기존 차폐재의 단점을 상당 부분 해결하였다고 판단된다.

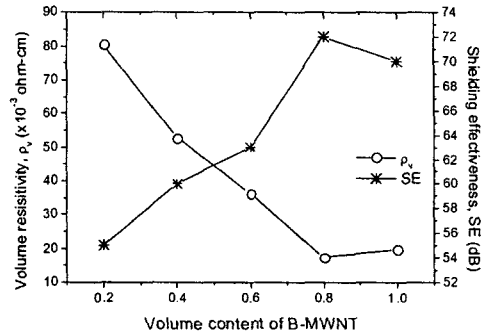


Figure 6. Relation of ρ_v and SEs for B-MWNT/Ag/PU composites produced by C2 with volume content of B-MWNT. The content of Ag in all compositions is 10 vol.%.

참고문헌

- 1) P. Pötschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, "Dielectric spectroscopy on melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites", *Polym*, Vol. 44, No. 17, 2003, pp. 5023-5030.
- 2) J. Sloan, and M. L. H. Green, "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", by edited H. S. Nalwa, Vol. 5, chap. 7, Academic Press, 2000.
- 3) K. L. Strong, D. P. Anderson, K. Lafdi, J. N. Kuhn, "Purification process for single-wall nanotubes", *carbon*, Vol. 41, 2003, pp. 1477-1488.
- 4) Y. Feng, G. Zhou, G. Wang, M. Qu, and Z. Yu, "Removal of some impurities from carbon nanotubes", *Chem. Phys. Let.*, Vol. 375, 2003, pp. 645-648.
- 5) N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", chap. 9, Academic Press, 1964.
- 6) S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne, "DC and AC Conductivity of Carbon Nanotube-Polyepoxy Composites", *Macromolecules*, Vol. 36, 2003, pp. 5187-5194.
- 7) D. Stauffer, and A. Aharony, "Introduction to the percolation theory", Francis and Taylor, London, 1991.
- 8) B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Frayssé, P. Fournet, M. Cadek, A. Drury, S. Hutzler, S. Roth, and W. J. Blau, "Experimental observation of scaling laws for alternating current and direct conductivity in polymer-carbon nanotube composite thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 92, 2002, pp. 4024-2030.