

폴리아닐린과 그 혼합물의 전자기파 차폐특성

Electromagnetic Shielding Characteristics of Polyaniline and Its Mixtures

박종주 · 임인호 · 최병수*

Jong-Joo Park · In-Ho Im · Byung-Soo Choi

요 약

Polyaniline(EB)/NMP 용액에 carbonblack, grahpite, Ag를 첨가하여 우수한 막질의 free standing film을 제조하였다. 1 mole HCl로 도핑된 polyaniline(ES) free standing film($\sigma = 5 \text{ S/cm}$, $t = 0.14 \text{ mm}$)을 제조하여 10 MHz~1 GHz의 주파수 영역에서 전자기파 차폐효과를 측정된 결과 23~25 dB의 차폐효율을 나타내었으며, carbonblack, grahpite, Ag를 첨가하여 제조한 ES free standing film과 camphorsulfonic acid(CSA)를 도핑한 polyaniline film의 전자기파 차폐효율 측정결과 각각 30~34 dB, 36~42 dB, 44~52 dB, 34~43 dB로 ES free standing film보다 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract

EB-NMP free standing film is manufactured from NMP solution of polyaniline(emeraldine base ; EB). Also ES(emeraldine salt ; EB · HCl) film is manufactured by doping of EB-NMP film with 1 mole HCl aqueous solution. And EB-mixture films containing conductor(carbon black, graphite, Ag etc.) are prepared. In this study, electromagnetic interference shielding efficiency(EMI SE) of ES free standing film($\sigma = 5 \text{ S/cm}$, $t = 0.14\text{mm}$) is 23~25 dB in the frequency range of 10 MHz~1 GHz. ES-mixture(carbon black, graphite, Ag etc.) films, polyaniline film doped camphorsulfonic acid(CSA) show higher EMI SE(30~34 dB, 36~42 dB, 44~52 dB, 34~43 dB) property than that of ES free standing film, respectively.

I. 서 론

현대의 최첨단 과학의 부산물중 심각한 피해는 제4의 공해 또는 무형의 환경오염물질로 일컬어지는 전자기파이다. 전자기파는 호흡하는 공기와 같이 무색 무취의 상태로 생활 주변을 떠돌며 각종 기기 및 인체에 장해를 일으키고 있다. 이처럼 첨단문명 생활에 없어서는 안될 전자기파도 전자기파장해(EMI ; Electro-Magnetic Interference)라 하여 다른 전자기파를 교란시켜 각종 기계의 오작동 원인이 되어 산업재해를 일으키기도 하고 인체에 작용, 치

명적인 영향을 주기도 한다^[1].

전자기파의 차폐재료로는 구리, 철, 베릴륨 등의 금속과 페라이트 등의 세라믹 물질이 주로 이용되어 왔다. 앞의 금속들은 높은 전기 전도도를 가지므로 상업적 용도의 차폐효율인 40 dB뿐만 아니라 군사용 목적에 사용되는 80 dB 이상의 차폐효율을 나타내고 있다. 그러나 종래의 금속과 세라믹의 경우 무겁고, 공기 중에서 산화되며, 실제적인 형태로 가공하기가 용이하지 않고 값비싼 단점이 있다.

전도성 고분자는 전기적으로 도체인 동시에 기존 고분자들의 기계적 특성 및 가공성을 동시에 가지

삼화콘덴서공업(주) R&D Center(SAMWHA Capacitor Co., Ltd. R&D Center)

*경문대학 전기과(Electrical department, KyoungMoon College)

· 논문 번호 : 20001207-142

· 수정완료일자 : 2001년 1월 26일

므로 여러가지 응용성이 예상되어 많은 연구가 수행되어 왔다. 최근 camphorsulfonic acid(CSA), dodecylbenzenesulfonic acid (DBSA) 등의 기능성 산(酸)으로 도핑된 polyaniline의 경우 *m*-cresol, chloroform 등의 비극성 또는 약한 극성용매에 대한 용해도가 증가하여 전도성인 상태에서 필름 또는 fiber로 직접적인 가공이 가능하게 되었고^{[2]~[4]}, 이로부터 제조된 필름의 경우 용매에 따라 다르나 최고 400 S/cm까지의 높은 전기 전도도와 큰 유전상수(90,000)를 나타내어 전자기파 차폐재료로서의 가능성을 보여주고 있다^{[5],[6]}.

본 연구에서는 전자기파 차폐 재료로 응용될 수 있는 전도성 고분자물질인 polyaniline를 합성하고 보다 우수한 전기적, 물리적 특성을 얻기 위하여 polyaniline 혼합체를 제조하여 이들의 전기적 특성을 살펴보았다. 또한 제작한 차폐재료의 전자기파 차폐효율을 측정하여 차폐특성을 평가하고 전도성 고분자 및 그 혼합재료가 전자기파 차폐재료로서의 응용 가능성을 검토하고자 한다.

II. 실험

2-1 Polyaniline과 혼합물의 제조

0 °C의 1 mole HCl 용액 내에서 아닐린 monomer를 합성, 출발물질로 하고, (NH₄)₂S₂O₈을 산화제로 1.5시간 산화중합하여 polyaniline(emeraldine salt : ES)을 합성하였다. ES 분말을 0.1 Normal(N) NH₄-OH 용액에서 15시간 동안 반응시켜 중간산화상태의 polyaniline(emeraldine base : EB)을 합성하였다. 합성된 EB 분말을 N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP)에 녹여 free standing film (EB film)을 제조한 후 1 mole HCl 용액에서 24시간 양성자 산(陽性子 酸)으로 도핑시켜 ES film을 제조하였다. 또한 EB 분말을 NMP에 녹이고 carbon black, graphite, Ag 를 서서히 첨가하여 고르게 분산시킨 후 건조시켜 polyaniline 혼합물의 film[ES·mixture(carbon black, graphite, Ag)]을 제조하였다. 제조된 필름을 다시 1 mole HCl 용액내에서 양성자산으로 도핑하여 polyaniline 복합체의 전도성 film을 제조하였고, 이를 물리, 화학적 특성조사에 사용하였다. CSA로 도핑된

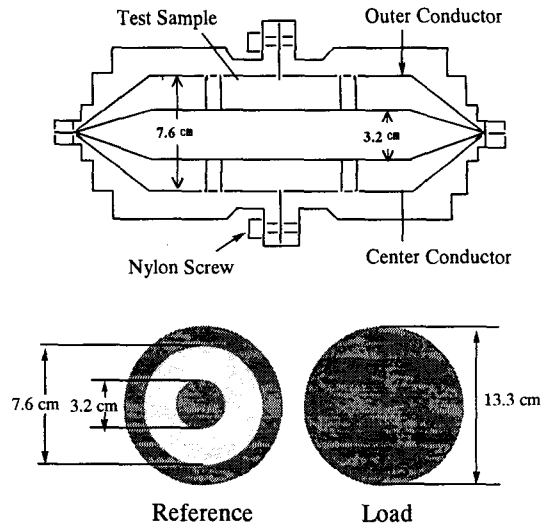


그림 1. 플랜지형 동축 전송선 전자기파 차폐 효율 측정 치구 및 시료의 치수

Fig. 1. EMI shielding efficiency measurement unit and dimension based on flange-type coaxial cable.

polyaniline film(EB·CSA)은 EB 분말에 CSA를 1 : 2의 몰 비(比)로 잘 교반하고 *m*-cresol에 녹인 후 건조시켜 제조하였다.

시료의 전기 전도도는 전극과 시료와의 접촉저항을 최소화하기 위하여 four probe method를 사용하였으며, 전위차와 전류를 독립적으로 측정하였다. 또한 DC 전기전도도 측정에서 전류, 전압 및 전기량은 Keithley Model 236 source measurement unit를 사용하였으며, 전자기파 차폐효율은 플랜지형 동축 전송선 측정치구(ASTM D4935-89 규격)를 사용하여 측정하였다. 이 측정치구는 내부 도체(외경 3.2 cm)와 외부 플랜지(외경 13.3 cm, 내경 7.6 cm)로 구성되어 있으며 전자기파 차폐효율 측정 시스템을 그림 1에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 주파수 영역은 10 MHz~1 GHz 대역이며 reference는 load와 동일한 두께 및 재질로 sampling하였다.

III. 결과 및 고찰

전자기파 차폐로 응용될 수 있는 polyaniline의 전기 전도도는 전형적인 금속에 비해 다소 낮지만, 비

교적 높은 전기전도도 및 유전상수로 인해 우수한 전자기파 차폐효율을 보여준다. 또한 전도성 고분자의 질량 밀도가 금속에 비해 훨씬 낮기 때문에 매우 가벼운 이점을 가지고 있다.(구리의 비중은 8.93 g/cm³, polyaniline의 비중은 1.20 g/cm³). 본 연구에서는 polyaniline를 용매에 녹여 free standing film으로 제작한 후 차폐효율을 측정하고, 또한 높은 차폐효율을 갖는 전도성고분자를 개발하기 위해 전도성 무기물 또는 금속을 첨가하여 polyaniline film의 질적 개선 및 차폐효율을 향상시키는데 목적을 두었다.

표 1은 ES film, CSA로 도핑된 EB·CSA/m-cresol film과 ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) film을 제조한 후 측정된 표면저항 및 상온에서의 전기전도도 값을 나타내었다.

ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) film의 경우 ES film의 경우보다 낮은 표면 저항값을 나타내었으며, 전기 전도도면에서도 우수한 전기 전도도 값을 보여주고 있다. 이러한 현상들은 ES film에 carbon black, graphite, Ag 등이 첨가될 경우 ES film에 있어서 결합으로 작용하리라던 예상과 다른 결과를 보여주고 있다. 또한 carbonblack, graphite, Ag 등이 첨가된 ES film을 형성할 때 ES film 자체가 가지고 있는 전기 전도도에는 미치지 못하나 이들

표 1. ES film, EB·CSA/m-cresol, ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) films의 표면저항 및 전기 전도도

Table 1. Surface resistances and electrical conductivities of ES film, EB·CSA/m-cresol, ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) films.

	Thickness (mm)	Surface Resistance (Ω/\square)	Conductivity (S/cm)
ES film	0.18	120	5
EB·CSA/m-cresol	0.05	10	180
ES·carbon black	0.19	30	20
ES·graphite	0.20	5	50
ES·Ag	0.19	0.5	200

이 첨가됨으로써 이들 전도체가 갖고 있는 물리적 특성들이 polyaniline과 혼합시 상승효과(synergy effect)를 부여하게 되어 자체의 ES film과 동등한 전기 전도도 특성을 나타내고 있음을 관찰할 수 있었다.

그림 2는 온도변화에 따른 ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) film, EB·CSA/m-cresol film의 전기 전도도 변화를 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 금속인 Ag를 첨가한 경우 저온으로 갈수록 전기 전도도가 증가함을 볼 수 있었으며, carbon black, graphite를 첨가한 경우는 저온으로 갈수록 전기 전도도는 떨어지고 있으나 10 K에서 20 K 사이에서 전기 전도도가 더 이상 떨어지지 않는 현상을 관찰할 수 있었다. 상온에서 직류 전기 전도도가 가장 높은 시료는 Ag가 첨가된 ES film의 혼합물로서 150 S/cm의 값을 나타내었으며 carbon black이나 graphite가 혼합된 ES film과 달리 온도가 감소함에 따라 전기전도도가 증가하는 전형적 금속의 온도 의존성을 나타내었으며, 특히 20 K 온도에서의 전기전도도가 250 S/cm로 측정되어 상온에서보다 높은 값을 나타내었다. EB·CSA/m-cresol

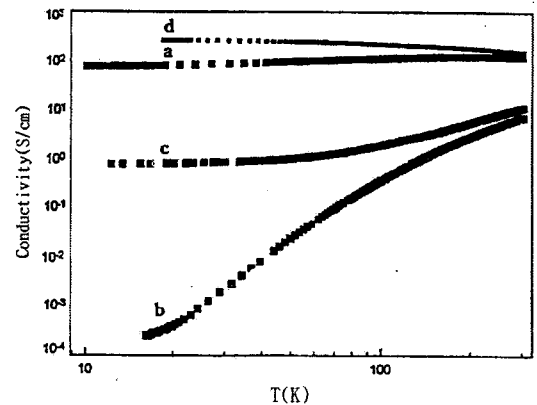


그림 2. 표 1의 (a) EB·CSA/m-cresol film, (b) ES·carbonblack film, (c) ES·graphite film, (d) ES·Ag film의 온도 변화에 따른 전기 전도도 특성

Fig. 2. Temperature dependences of (a) EB·CSA/m-cresol film, (b) ES·carbonblack film, (c) ES·graphite film, (e) ES·Ag film of Table 1.

film은 온도가 감소함에 따라 전기전도도가 상대적으로 작게 변화하는 약한 전하 편재화 현상을 나타내었으며 ES·mixture(graphite, carbonblack) film은 ES·Ag film과 EB·CSA/m-cresol film보다 전기전도도의 온도 의존성이 크고 강한 전하 편재화 현상을 나타내었다. 이러한 결과로부터 ES·Ag film과 EB·CSA/m-cresol film은 금속들과 유사한 금속적 성질을 가짐을 알 수 있었고 carbon black이나 graphite가 혼합된 ES film의 경우 전기전도도의 절대값과 온도 의존성이 반도체적 성질을 가지고 있음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 표준시험방법(ASTM D 4935-89)에 따라 10 MHz~1 GHz의 주파수 영역에서 ES, EB·CSA/m-cresol film과 ES·mixture(carbon black, graphite, Ag) film의 전자기파 차폐효율을 측정 한 결과 ES film보다 전자기파 차폐효율이 증가함을 알 수 있었다. 그림 3은 전자기파 차폐효율과 전기 전도도의 관계를 나타내었다.

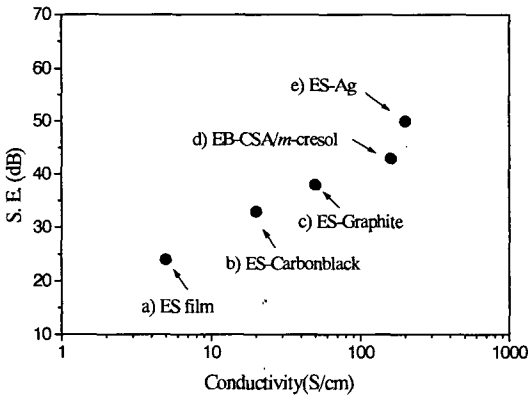


그림 3. 10 MHz~1 GHz의 주파수 영역에서 (a) ES film, (b) ES·Carbonblack film, (c) ES·Graphite film, (d) EB·CSA/m-cresol film, (e) ES·Ag film의 전기 전도도에 따른 전자기파 차폐특성

Fig. 3. Conductivity and EMI shielding efficiencies of (a) ES film, (b) ES·Carbonblack film, (c) ES·Graphite film, (d) EB·CSA/m-cresol film, (e) ES·Ag film in the frequency range of 10 MHz~1 GHz.

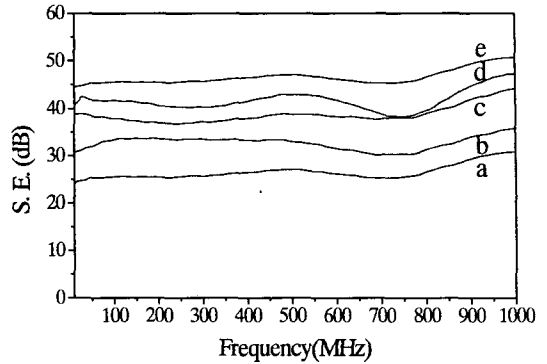


그림 4. (a) ES film(0.18 mm), (b) ES·Carbonblack film(0.05 mm), (c) ES·Graphite film(0.19 mm), (d) EB·CSA/m-cresol film(0.20 mm), (e) ES·Ag film(0.19 mm)의 전자기파 차폐특성

Fig. 4. EMI shielding efficiencies of (a) ES film(0.18 mm), (b) ES·Carbonblack film(0.05 mm), (c) ES·Graphite film(0.19 mm), (d) EB·CSA/m-cresol film(0.20 mm), (e) ES·Ag film(0.19 mm).

그림 4에서 알 수 있는 것처럼 ES·graphite와 ES·carbon black film, ES·Ag film, EB·CSA/m-cresol film들은 높은 전기전도도($\sigma_{dc} \geq 100$ S/cm)로 인해 전자기파의 반사손실을 증대^{[7],[8]}시켜 전자기파 차폐효율의 증가 효과를 나타내었다.

그림 5는 절연체인 EB에 Ag를 첨가하여 제조한 film(EB·Ag film)과 EB에 Ag를 첨가하여 제조한 film에 1 mole HCl을 도핑한 film(ES·Ag film 혼합물)을 이용하여 상온에서 전자기파 차폐효율을 측정 한 결과를 나타내었다.

EB·Ag film의 차폐효율이 약 15 dB이고, ES·Ag film 혼합물의 차폐효율은 약 35 dB 정도로 측정되었다. 일반적으로 EB의 전기 전도도는 $\sim 10^{-10}$ S/cm인 절연성 상태이고, ES의 전기 전도도는 5 S/cm 이상의 값을 나타내나 본 연구에서 제작한 EB·Ag film의 전기 전도도는 0.3 S/cm, ES·Ag film의 전기 전도도는 200 S/cm의 값을 나타내었다. 이는 소량의 Ag 분말의 첨가로 인해 전기 전도도가 증가하고, 차폐효율도 증가하는 것으로 판단된다. 그림 5에 나타나 있는 것처럼 EB·Ag film(0.19

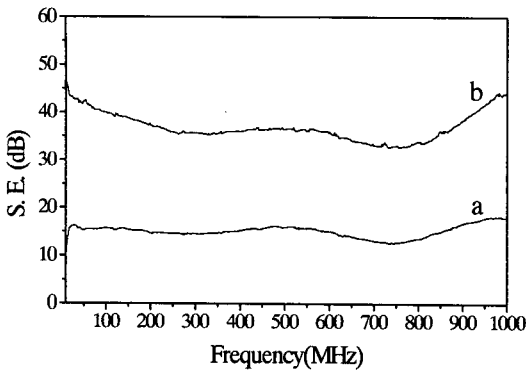


그림 5. (a) EB · Ag film, (b) ES · Ag film의 전자기파 차폐특성

Fig. 5. EMI shielding efficiencies of (a) EB · Ag film, (b) ES · Ag film.

mm)에 비해 ES · Ag film(0.19 mm)의 차폐효율이 2.5배 이상 높은 것을 알 수 있다. 이는 화학적 도핑에 의해 차폐효율 상승이 일어났음을 의미하며, 도핑 과정에서 EB · Ag film에 포함되어 있는 절연체의 EB는 전도성의 ES상태로 변환, ES · Ag film이 되어 전기전도도가 증가함으로써 전자기파 차폐효율이 향상됨을 알 수 있다. EB · Ag film은 절연체인 EB 고분자가 주된 성분이며, Ag 분말이 질량비로 10 % 정도 소량 혼합되어 있는 상태이므로 절연체인 EB 고분자들이 Ag 분말을 감싸고 있는 형태가 된다. 따라서 Ag 분말의 자유 전자는 절연체 고분자인 EB가 둘러싸고 있기 때문에 바로 이웃한 Ag 입자로 쉽게 전달되지 못한다. 이와 같이 전도성 경로가 차단되는 결과를 유발시켜 0.3 S/cm 정도의 낮은 전기 전도도와 전자기파 차폐효율도 15 dB의 낮은 값을 갖게 한다. 반면에 EB · Ag film에 1 mole HCl을 도핑하면 Ag 입자를 둘러싼 절연체 EB 고분자가 전도성인 ES 고분자 형태로 전이되면서 Ag 입자의 자유전자들이 전도성인 ES를 따라 전자파동함수들의 겹치기(overlap)를 유도하여 전하 비편재화 현상이 일어난다. 그 결과 EB · Ag film에 비해 전기 전도도가 200 S/cm 로 증가하고 (670배 정도), 금속에서 볼 수 있는 전기 전도도의 온도의존성을 보여준다. 이러한 효과로 전자기파 차폐효율도 2.5배 이상 증가함을 알 수 있었다.

본 연구에서 제작한 전도성 고분자와 그의 혼합물들은, 매우 얇은 두께에도 불구하고, ~40 dB 이상의 차폐효율을 나타내어 전도성 고분자들이 전자기파의 차폐용 재료로써 적용될 수 있음을 확인하였다. 그러나 보다 높은 전자기파 차폐효율과 실제적인 응용성을 갖기 위해서는 차폐재료의 전기전도도 향상, 다중 층 구조 제작 등의 이론적 설계 및 용도에 맞는 형태의 가공 기술이 개발되어야 할 것이다.

IV. 결 론

전자기파 차폐 재료로 응용 가능한 전도성 고분자물질인 polyaniline의 전자기파 차폐효율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Polyaniline(EB)/NMP 용액에 carbonblack, graphite, Ag 등을 첨가하여 film을 제작한 결과 우수한 막질의 film을 제조할 수 있었다.
2. 온도변화에 따른 전기 전도도 측정결과 ES · Carbonblack film, ES · Graphite film은 반도체적 성질을 나타내었고, EB · CSA/m-cresol film의 경우는 약한 전하 편재화 현상에 따른 금속과 유사한 성질을 나타내었으며, ES · Ag film의 경우 금속적 성질을 나타내었다.
3. ES · mixture(Carbonblack, Graphite, Ag) film, EB · CSA/m-cresol film의 경우 ES film(5 S/cm) 보다 높은 전기 전도도(>20 S/cm)를 나타내었으며, 전기 전도도 증가에 따른 반사 손실의 증가로 인해 전자기파 차폐효율이 향상되었다.

참 고 문 헌

[1] H. W. Ott, *Noise Reduction Techniques in Electronic System*, 1987.
 [2] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 88, pp. 317, 1989.
 [3] Y. Cao, P. Smith, and A. J. Heeger, *Synth. Met.*, 48, pp. 91, 1992.
 [4] A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 65, pp. 103, 1994.

[5] J. Joo, Z. Oblakowski, G. Du, J. P. Pouget, E. J. Oh, J. M. Wiesinger, Y. Min, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *Phys. Rev. B*, 49, pp. 2977, 1994.
 [6] J. Joo and A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, 65,

pp. 2278, 1994.

[7] M. V. Zeller, S. J. Hahn, *Surf. Interface Anal.*, 11, pp. 327, 1988.

[8] R. Harry, *Contemporary Polymer Science*, 2nd, pp. 553, 1990.

박 종 주



1989년 2월: 명지대학교 공과대학 화학공학과(공학사)
 1991년 8월: 명지대학교 대학원 화학공학과(공학석사)
 1999년 8월: 명지대학교 대학원 화학과(이학박사)
 1991년 10월~현재: 삼화콘덴서공

업(주) R&D Center 선임연구원

[주 관심분야] 전자기파 차폐제, 기능성 고분자 응용부품, 기능성 고분자 전해 캐패시터, 기능성 고분자 Chip 캐패시터, 전도성 고분자 신소재

임 인 호



1988년 2월: 인천대학교 공과대학 전기공학과(공학사)
 1990년 2월: 광운대학교 대학원 전자재료공학과(공학석사)
 2000년 2월: 연세대학교 대학원 전기·컴퓨터공학과(공학박사)
 1991년 10월~현재: 삼화콘덴서공

업(주) R&D Center 선임연구원

[주 관심분야] 전자기파 차폐제, 기능성 고분자 응용부품, 전자파 응용 기능성 고분자 Chip 캐패시터

최 병 수

현재: 경문대학 전기과 교수