

열처리 온도와 시간에 따른 나노탄소섬유/PVDF 복합재의 전자파 차폐 특성

김명수[†] · 이방원 · 우원준 · 안광희*

명지대 세라믹화학공학부, *산업자원부 표준기술원
(2001년 1월 10일 접수)

Effectiveness of Electromagnetic Interference Shielding of Carbon Nanofiber/ Poly(vinylidene fluoride) Composites as a Function of Heat Treatment Temperature and Time

Myung-Soo Kim[†], Bang One Lee, Won Jun Woo, and Kwang-Hee An*

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myoungji University, Yongin 449-728, Korea

*Agency for Technology and Standards, Kwacheon 427-716, Korea

[†]e-mail : myungkim@mju.ac.kr

(Received January 10, 2001)

요약: 여러 가지 탄소함유가스로부터 Ni 및 Ni-Cu의 합금촉매를 사용하는 화학증착반응에 의해 제조한 나노탄소섬유를 충전재로 하고, poly(vinylidene fluoride) (PVDF)를 매트릭스로 이용하여 복합재를 제조하여 전자파 차폐성능을 조사해보았다. 전자파 차폐용 충전재의 중요한 물성치인 나노탄소섬유의 전기전도도는 10000 psi 압력에서 4.2~22.4 S/cm 사이에 분포하였다. 나노탄소섬유/PVDF 복합재의 전기전도도는 0.22~2.46 S/cm 사이에 값을 보였고, 전자파 차폐성능은 2~13 dB 범위를 나타내었다. 나노탄소섬유의 전기전도도는 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 높아지지만, 얻어지는 복합재의 전기전도도는 초기에 급속한 증가 후 일정해지는 경향을 나타내었다. 복합재의 전자파 차폐성능은 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 증가하다가 감소하였고, 복합재의 전기전도도에 비례하였다. 열처리가 진행됨에 따라 나노탄소섬유의 비표면적이 감소하였으며, 전자파 차폐성능에 충전재의 전기전도도 외에 비표면적이 중요한 변수임을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The electromagnetic interference (EMI) shielding effectiveness (SE) of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) composites was investigated using carbon nanofiber fillers prepared by catalytic chemical vapor deposition of various carbon-containing gases over Ni and Ni-Cu catalysts. The electrical conductivity of carbon nanofiber which was regarded as the key property of filler for the application of EMI shielding ranged from 4.2 to 22.4 S/cm at a pressure of 10000 psi. The electrical conductivity of carbon nanofiber/PVDF composites ranged from 0.22 to 2.46 S/cm and the EMI SE of those was in the range of 2~13 dB. The electrical conductivity of carbon nanofibers increased with the increase in heat treatment temperature and time, while the electrical conductivity of the composites increased rapidly at the initial heat treatment and then approached a certain value with the further increase of heat treatment. The SE of the composites showed a maximum at the medium heat treatment and was proportional to the electrical conductivity of the composites. It was concluded that the specific surface area of carbon nanofibers decreased with the continual heat treatment and the specific surface area of filler was an important factor for the SE of the composites.

Keywords: carbon nanofiber, poly(vinylidene fluoride), EMI shielding.

서 론

전자기술의 발달로 각종 전자·전기 제품에서 발생하는 전기장과 자기장은 인체에 해를 줄 수 있는 전자파를 생성하는데, 이러한 전자파를 차단하기 위해 차폐재료가 사용되고 있다. 일반적으로 전자파 차폐 재료는 전도성이 우수한 금속을 사용하거나 투자율이 큰 자성재료를 사용하지만 대부분의 전자제품의 외장 재료는 가볍고 내식성이 우수하다는 장점 때문에 금속을 대체해 플라스틱 재료가 사용된다.¹⁻³ 그러나 플라스틱은 전기 절연체로서 전자파 차폐재로 적합하지 못하기 때문에, 도전성을 부여하기 위해서 금속입자나 탄소섬유 및 카본블랙과 같은 도전성 충전재를 플라스틱에 혼입하는 방식이 사용된다.⁴⁻⁶ 플라스틱 전자파 차폐재의 매트릭스로 이용되고 있는 것으로 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리비닐리덴, 폴리카보네이트 등이 있는데, 이러한 화합물은 중합이 쉽고 우수한 전도성과 열적 안정성을 가지므로 널리 연구되고 있는 물질이다. 전자파 차폐용 충전재는 아주 높을 필요는 없지만 전기적 도체이어야 하고, 높은 표면적을 갖는 것이 유리하므로, 고분자 매트릭스에 미세한 크기의 도전성 충전재를 함유한 복합재가 전자파 차폐 재료로 적합하다. 일반적으로 고분자 매트릭스에 금속 단섬유나 분말을 첨가하여 제조한 전자파 차폐용 복합재는 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있고, 범용 탄소섬유는 비표면적이 작으며, 카본블랙은 상대적으로 전기전도성이 낮다는 단점이 있다.

나노탄소섬유는 일산화탄소나 탄화수소와 같이 탄소를 포함하는 기체상태의 화합물이 높은 온도의 철, 니켈, 코발트 등의 전이금속과 그들의 합금과 같은 미세한 금속 촉매입자 위에서 분해될 때 섬유의 형태로 생성되며,^{7,8} 직경은 촉매입자의 크기에 따라서 좌우되는데 보통 50~200 nm로 폭넓게 분포하며 그 길이는 5~100 μm 정도이다.⁹ 나노탄소섬유는 600 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 상대적으로 낮은 온도에서 성장하지만 흑연화도가 커서 높은 전기전도도를 가지고 섬유의 크기가 아주 미세하여 비표면적은 100~400 m^2/g 의 범위에서 다양하게 얻어진다. 또한 나노탄소섬유는 탄소섬유의 일종이기 때문에 기계적 강도가 크고 열처리과정을 통하여 전기전도도를 쉽게 증가시킬 수 있으며, 이러한 탄소재료는 뛰어난 결정성과 순도를 지니고

있고, 성장조건에 따라 직선 (straight)형, 가지친 (branched)형, 꼬인 (twisted)형 및 코일 (helical)형 등 다양한 구조형태를 이루고 있다.¹⁰

본 연구에서는 나노탄소섬유가 높은 비표면적과 전기전도도를 가지는 것에 착안하여 전자파 차폐용 충전재로서의 효과를 조사해 보았다. Ni과 Ni-Cu의 합금촉매와 아세틸렌/헬륨/수소, 에틸렌/수소 및 프로판/수소 혼합가스로부터 얻어진 나노탄소섬유를 충전재로 사용하고 전기화학적 및 물리적 특성이 우수한 PVDF를 매트릭스로 나노탄소섬유/PVDF 복합재를 제조하여 열처리 온도 및 시간에 따른 전기적 특성을 조사하고, 전자파 차폐효과에 미치는 영향을 규명하였다.

실 험

실험재료. Ni과 Ni-Cu 금속촉매를 제조하기 위하여 1급 시약인 nickel nitrate, copper nitrate 및 ammonium bicarbonate 등을 사용하였고, 나노탄소섬유를 화학증착시키는 반응가스로는 아세틸렌 (95%), 에틸렌 (95%) 및 프로판 (가정용 LPG, 95%)과 수소 (99.999%)의 혼합물을 사용하였다. 또한 화학증착반응중에 헬륨 (99.999%)이나 질소 (99.999%) 등의 불활성 기체가 첨가되었다. 복합재의 매트릭스는 수평균분자량이 136×10^3 이고 다분산도 2.4인 PVDF (KYNAR 731, ELF Atochem)를 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Micropure EG, ISD Technologies)에 녹여 사용하였다. 또한, 나노탄소섬유 충전재의 전자파 차폐특성을 비교하기 위해 카본블랙 (LG화학, hi-black 41Y)을 이용하였다.

나노탄소섬유의 제조. 공침법 (coprecipitation)에 의해 순수한 Ni 촉매 (Pure N)와 Ni:Cu 합금의 조성이 7:3인 합금촉매 (NC73)를 제조하였다. 100 mg의 금속촉매를 알루미늄 boat에 넣고 튜브형 전기로 내에서 500 $^{\circ}\text{C}$, 10 vol% 수소/질소 가스 분위기로 환원시킨 후, 원하는 반응온도에서 각각의 혼합가스를 반응기에 흘려 보내주면서 화학증착반응을 진행하여 나노탄소섬유를 제조하였다.¹¹ 대표적인 제조조건은 Table 1에 나타내었다. 나노탄소섬유의 전기전도도를 증가시키기 위해 질소분위기에서 1100 $^{\circ}\text{C}$ 및 2700 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 각각 1~12시간 동안 열처

Table 1. Representative Reaction Conditions for Preparation of Carbon Nanofibers

catalyst	reactant gases	flow rate (mL/min)	reaction temperature (°C)	reaction time (hr)
pure N powder	C ₂ H ₂ /He/H ₂	40/200/10	500	2
NC73 powder	C ₂ H ₄ /H ₂	400/100	600	2
NC73 powder	C ₃ H ₈ /H ₂	320/80	650	3

리 하였다.

나노탄소섬유/PVDF 복합재의 제조. 복합재의 매트릭스를 제조하기 위하여 조성에 따라 계산된 양의 PVDF와 NMP를 60 °C에서 30분 동안 교반시켜 PVDF 용액을 만들었다. 제조한 PVDF 용액을 상온까지 냉각시킨 후, PVDF 고형분에 대하여 40 wt%에 해당하는 양의 나노탄소섬유를 첨가시켰다. 여기서 나노탄소섬유 충전재의 함량에 따라 복합재의 전기전도도와 전자파 차폐성능은 기하급수적으로 증가하였지만, 50 wt% 이상에서는 점도가 너무 높아져서 코팅에 적합하지 못했기 때문에 40 wt%로 결정하였다.¹² 얻어진 혼합물을 균질화기 (homogenizer)를 사용하여 20000~40000 rpm의 속도로 5분 동안 혼합·분쇄시키고, 교반기를 사용하여 20분 동안 500~700 rpm의 속도로 충분히 혼합하여서 코팅도료를 제조하였다. 코팅기 (applicator)를 이용하여 코팅도료를 두께 360 μm, 15×30 cm의 크기로 이행지에 코팅하였다. 55 °C에서 1시간 동안 가온기에서 건조시켜 두께가 50 μm인 나노탄소섬유/PVDF 복합재를 제조하였다. 복합재 시료를 0.5×1.0 cm의 크기로 잘라내어 전기전도도를 측정하였으며, 나머지 시료는 13.2 cm의 원형으로 채단하여 전자파 차폐율을 측정하였다. 카본블랙/PVDF 복합재 시료도 동일한 방법으로 제조되었다.

물성 분석. 충전재의 비표면적은 자동흡착장치 (Autosorb-1, Quntachrome)를 사용하여 77K에서 N₂ 가스를 흡착시켜 얻었고, X-ray diffractometry (XRD, XD-D1 system Shimadzu)를 사용하여 열처리 전후 시료의 결정화도를 분석하였다. 또한, 미세구조는 scanning electron microscopy (SEM, Leica, Model 440)로 관찰하였다. 충전재의 전기전

도 측정에 사용한 장치는 자체 제작한 것으로 스테인레스강으로 된 hollow cylinder 안에 절연체인 플라스틱 튜브를 내접시키고, 튜브와 내경이 일치하는 두 개의 스테인레스강 피스톤으로 이루어졌으며, HIOKI 사의 HI Tester 3220으로 두 피스톤 사이에 시료를 넣고 일정 압력을 가한 상태에서 저항 값을 측정하여 결정하였다. 복합재의 전기전도도는 conductivity measurement system (Keithley 236 instruments inc.)을 이용하여 전압과 전류의 변화량을 측정하여 계산하였다. 전자파 차폐효율은 ASTM D4935에 의한 분석장치 (HP-8720C)로 측정하였다.

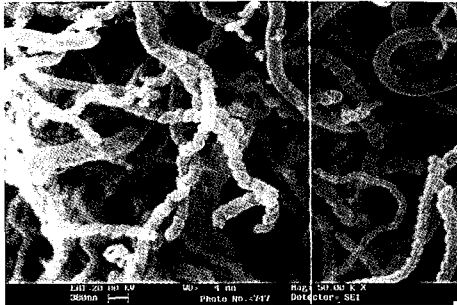
결과 및 고찰

Figure 1에 Table 1에서의 제조 조건에 따라 생성된 탄소 석출물의 구조를 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었는데, 대부분 직경이 50~300 nm 정도 되는 나노탄소섬유들로 구성되어 있었다. 프로판에서는 섬유의 직경이 가늘고 긴 직선형의 탄소섬유들이 발달해 있었으며, 에틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 꼬인 형, 아세틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 직경이 작은 꼬인 형태와 직경이 큰 스프링 형태가 발달되어 있었다. 이렇게 반응가스의 종류에 따라 생성된 나노탄소섬유의 구조가 달라지는 것은 촉매 입자 위에서 반응가스가 분해되어 형성되는 탄소물질의 구조 및 형성속도의 차이가 나노탄소섬유의 성장 메커니즘에 영향을 미쳐서 다양한 구조의 섬유가 얻어지는 것으로 이해되었다.

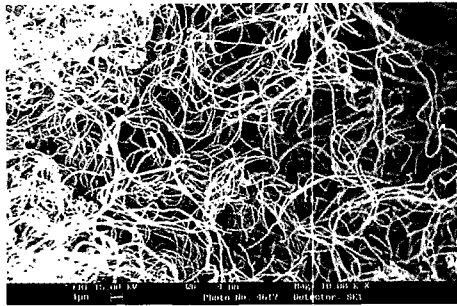
전자파 차폐용 충전재는 상대적으로 높은 전기전도도와 비표면적을 갖는 것이 유리한데, 나노탄소섬유는 낮은 온도에서 제조되었지만 흑연화도가 뛰어난 섬유로서 고분자 매트릭스안에서 높은 비표면적과 전기전도도를 가진다고 알려져 있다.¹³ Table 2는 나노탄소섬유의 비표면적과 10000 psi 압력에서 측정된 전기전도도를 카본블랙과 비교하여 나타내었다. 비표면적은 프로판으로부터 만들어진 나노탄소섬유가 350 m²/g로 가장 높았고, 다음 에틸렌, 아세틸렌 순으로 작아졌는데, 전기전도도는 비표면적과는 반비례의 경향을 나타냈다. 프로판으로부터 생성된 나노탄소섬유는 상대적으로 가늘고 긴 탄소섬유가 많아 높은 비표면적을 나타내었고, 에틸렌 경우도 아세틸렌



(a)



(b)



(c)

Figure 1. SEM micrograph of carbon nanofibers produced from (a) C₂H₂/pure N, (b) C₂H₄/NC73, and (c) C₃H₈/NC73.

에 비하여 직경이 작고 꼬인 형태의 섬유가 많아 상대적으로 비표면적은 크지만, 이러한 직경이 가는 섬유들은 전기전도도를 측정하기 위해 압력을 가했을 때 조밀한 충전층을 이루지 못하는 것으로 해석되었다.

전자파 차폐재의 효율을 예측하는 가장 간단한 방법은 직류표면저항 (DC surface resistivity)과 전기전도도이다. 전자파 차폐재로 응용할 수 있는 전도성

Table 2. Electrical Conductivities and Surface Areas of Various Carbon Nanofibers and Carbon Black

		electrical conductivity of filler (S/cm)	surface area (m ² /g)
carbon nanofibers	C ₂ H ₂ /pure N	9.3	100
	C ₂ H ₄ /NC73	5.6	203
	from C ₃ H ₈ /NC73	4.2	348
	carbon black	30.3	100

Table 3. Improvement of the Electrical Conductivities of Carbon Nanofiber Fillers and their PVDF Composites by Heat Treatment at 1100 °C for 1 hr

		heat treatment	electrical conductivity of filler (S/cm)	electrical conductivity of composite (S/cm)
carbon nanofibers	C ₂ H ₂ /pure N	before	9.3	0.28
		after	14.7	0.83
from	C ₂ H ₄ /NC73	before	5.6	0.65
		after	14.4	2.46
	C ₃ H ₈ /NC73	before	4.2	0.22
		after	13.9	0.31
	carbon black		30.3	1.94

플라스틱의 표면저항은 일반적으로 1~100 Ω/sq의 범위이며, 플라스틱 내부에서 충전재의 전도성 네트워크의 특성에 의해서 결정된다고 알려져 있다.¹⁴ Table 3은 제조된 나노탄소섬유 충전재의 열처리 전후의 전기전도도의 변화와, 각각의 시료를 PVDF : NMP (1 : 9)인 수지에 함침시킨 복합재의 전기전도도를 나타내었다. 나노탄소섬유 충전재의 전기전도도는 1100 °C에서 1시간 동안 열처리를 통하여 1.5~3배, 복합재의 전기전도도는 1.5~4배 증가하였다. 복합재의 전기전도도는 0.22~2.46 S/cm 사이에 분포하여 매트릭스의 상대적으로 낮은 전도성 때문에 충전재의 전기전도도보다 수~수십 배 낮은 값을 보였으며, 충전재의 전기전도도에 비례하지 않고 에틸렌으로부터 제조한 복합재의 전기전도도가 가장 높았다. 이러한 현상은 충전재의 비표면적이 전기전도도보다 복합재의 전기전도도에 영향을 미쳤고, 꼬인 형태의 나노탄소섬유 충전재가 다른 구조보다 고분자 매트릭스 안에서 접촉이 용이하였기 때문이라고 이해

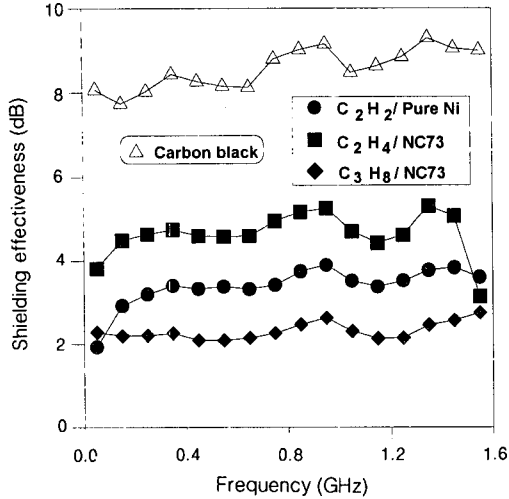


Figure 2. EMI shielding effectiveness of carbon nanofibers and carbon black/PVDF composites without heat treatment.

되었다. 프로판으로부터 제조된 나노탄소섬유가 높은 비표면적에도 불구하고 복합재에서의 전기전도도가 낮은 것은 가늘고 길게 성장한 섬유들이 뒤엉켜서 매트릭스 내에서 분산이 용이하지 않았던 것으로 판단되었다.

섬유형태의 전자파 차폐용 충전제는 카본블랙 등 다른 탄소재료에 비하여 길이-직경 비 (aspect ratio)가 크기 때문에 낮은 농도에서도 매트릭스로 사용하는 수지를 통하여 전도성 통로를 형성해주는 장점이 있다.¹⁵ Figure 2는 열처리를 하지 않은 나노탄소섬유 복합재와 카본블랙 복합재의 전자파 차폐율을 비교한 것이다. 나노탄소섬유 복합재에 비해 전기전도도가 높은 카본블랙 복합재의 경우에는 주파수영역 0.5~1.55 GHz의 범위에서 SE가 7.7~9.3 dB의 값을, 나노탄소섬유 복합재는 전체적으로 2~5 dB의 값을 나타내었다. 열처리를 하지 않은 나노탄소섬유의 전자파 차폐율이 카본블랙에 비해 떨어지고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 제조 온도가 600 °C 근처인 나노탄소섬유가 1100 °C 이상의 고온에서 제조된 카본블랙보다 전기전도성이 낮기 때문으로 설명할 수 있다. 전자파 차폐율은 복합재의 전기전도도와 같은 순서로 얻어졌지만, 전기전도도의 경우보다는 나노탄소섬유 복합재의 전자파 차폐율이 카본블랙의 경우에

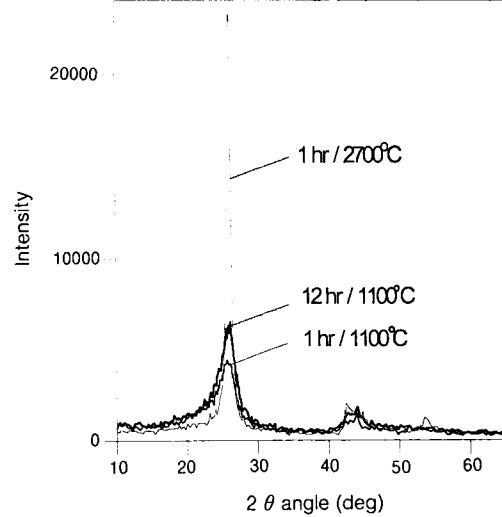


Figure 3. XRD spectra of carbon nanofibers produced from C₂H₄/NC73 as a function of heat treatment temperature and time.

근접하여 길이-직경 비 효과를 확인할 수 있었다.

Figure 3은 에틸렌과 NC73으로부터 제조된 나노탄소섬유의 XRD 회절곡선을 열처리시간과 온도에 따라 비교한 것이다. 모두 주 피크가 2θ=26° 및 46° 부근에서 나타나 흑연의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었으며, 1100 °C의 질소분위기에서 1 시간동안 열처리할 때 보다, 12시간 동안 처리할 때가, 그리고 2700 °C에서 1시간 동안 열처리할 때의 순서로 피크의 폭이 좁고 강도가 큰 것으로 보아 열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 보다 높은 결정화도를 가진다는 것을 확인하였다. Figure 4는 나노탄소섬유의 전기전도도를 증가시키기 위하여 1100 °C에서 1시간 열처리한 나노탄소섬유 복합재와 카본블랙 복합재의 전자파 차폐율을 나타낸 것인데, 나노탄소섬유 복합재의 경우에 7~10.5 dB으로 프로판의 경우를 제외하면 차폐율이 5 dB 정도 향상되었다. 이것은 Table 3에서 나타낸 것처럼 열처리 전후의 에틸렌으로부터 제조된 나노탄소섬유의 전기전도도가 0.65에서 2.46 S/cm로 증가하는 것과 잘 비례함으로써 전기전도도의 증가가 전자파 차폐율을 증가시켰음을 알 수 있었고, 에틸렌으로부터 제조한 나노탄소섬유 복합재의 차폐율이 카본블랙보다도 전반적으로 높았다. 전체적으로 복합재의 전자파 차폐율은 복합

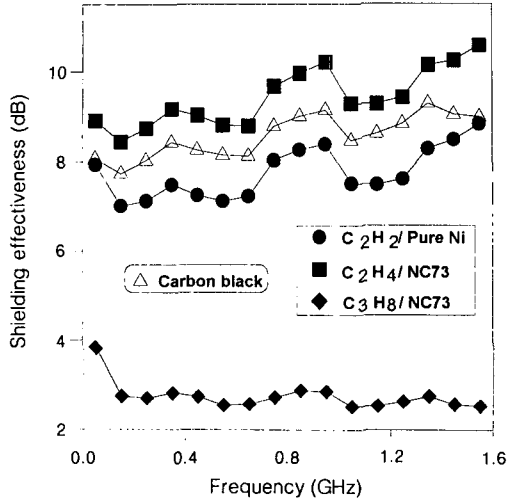


Figure 4. EMI shielding effectiveness of carbon nanofibers and carbon black/PVDF composites with heat treatment at 1100 °C for 1 hr.

Table 4. Effect of the Electrical Conductivities and Surface Area of Carbon Nanofiber Filler and PVDF Composites by Heat Treatment Temperature and Time

carbon nanofibers from	heat treatment (hr/°C)	electrical conductivity of filler (S/cm)	electrical conductivity of composite (S/cm)	surface area (m ² /g)
C ₂ H ₄ /NC73	none	5.6	0.65	203
	1/1100	14.4	2.41	83
	3/1100	16.8	2.91	98
	12/1100	18.4	2.32	61
	1/2700	22.4	1.97	54

재의 전기전도도에 거의 비례하였다.

Table 4는 여러 가지 나노탄소첨유 중에서 상대적으로 차폐효능이 제일 좋았던 에틸렌으로부터 나노탄소첨유 충전재를 열처리 온도와 시간에 따른 전기전도도와 비표면적의 변화와, 각각의 시료를 PVDF : NMP (1 : 14)인 수지에 함침한 복합재의 전기전도도를 나타낸 것이다. 충전재의 전기전도도는 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 높아지지만, 복합재의 전기전도도는 중간 정도의 열처리에서 최고 값을 보였다. 한편, 비표면적은 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이 시료의 열처리 온도와

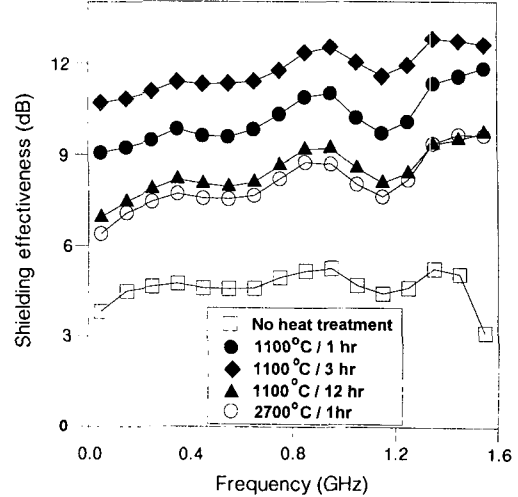


Figure 5. EMI shielding effectiveness of carbon nanofiber/PVDF composites as a function of heat treatment temperature and time.

시간에 따른 복합재의 전자파 차폐성능을 Figure 5에 나타내었는데, 전자파 차폐성능은 복합재의 전기전도도에 비례하였다. 하지만 복합재의 전기전도도는 충전재의 전기전도도에 비례하지 않고, 열처리한 시료의 비표면적에 비례하는 경향을 나타내었다.

이러한 현상은 2000 °C이상의 온도에서 탄소첨유를 처리하면 탄소율이 커지고 1500 °C 정도의 온도에서 처리한 첨유는 강도가 증가되지만, 열처리 온도와 시간이 증가할수록 탄소율은 증가하나 강도가 줄어드는 탄소 첨유의 일반적인 특징으로 설명할 수 있다.¹⁶ 즉, 탄소첨유의 인장강도는 열처리 온도가 1300~1500 °C까지는 증가하나 그 이상의 고온에서 열처리할 경우에는 인장강도가 변하지 않거나 저하되며, 이 온도범위 이상에서 열처리할 경우에 탄소첨유 내에 혼입되어 있던 금속 등 미량의 불순물이 제거됨에 의하여 결합을 만들기 때문에 강도가 저하된다고 알려져 있다.¹⁶ 나노탄소첨유가 성장될 때 촉매로 사용되어 첨유 내에 존재하던 니켈이나 구리와 같은 금속물질이 높은 온도에서 휘발되어 제거되고, 그 때 생기는 결합 때문에 탄소첨유의 강도가 약해져 쉽게 끊어짐에 의해 나노탄소첨유의 길이-직경 비가 상대적으로 감소하여 전자파 차폐성능이 낮아지는 것으로 판단되었다. 또한 열처리 정도에 따라 비표면적이 줄어

드는 것은 열처리 과정에서 나노탄소섬유 표면에 붙어있던 비정질 탄소물질이나 표면에 형성되어 있던 기공들이 제거되고, 상대적으로 미세한 섬유들이 산화되어 없어지기 때문으로 이해되었다. 따라서, 적절한 열처리 온도와 시간을 선택하여 고분자 매트릭스 안에서 나노탄소섬유의 도전성 그물조직 (network) 이 잘 구성되도록 유지하는 것이 중요하며, 전자파 차폐성능은 복합재의 전기전도도 외에도 충전재의 비표면적이 중요한 변수임을 알 수 있었다.

결 론

$C_2H_2-H_2$, $C_2H_4-H_2$ 및 $C_3H_8-H_2$ 의 혼합가스로부터 Ni과 Ni-Cu 합금촉매를 사용하여 화학증착반응을 통해 나노탄소섬유를 제조하여 PVDF에 함침시켜 전자파 차폐용 복합재를 조립하였고, 구조, 전기적 특성 및 전자파 차폐율을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SEM에서 관찰한 나노탄소섬유의 직경은 50~300 nm 범위이었는데, 프로판에서는 섬유의 직경이 가늘고 긴 직선형의 탄소섬유들이 발달해 있었으며, 에틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 꼬인 형, 아세틸렌으로부터 생성된 나노탄소섬유는 직경이 작은 꼬인 형태와 직경이 큰 스프링 형태가 발달되어 있었다.

2. 나노탄소섬유의 전기전도도는 10000 psi에서 4.2~9.3 S/cm 범위에서 분포하였고, 아세틸렌이 에틸렌보다, 에틸렌이 프로판으로부터 만들어진 나노탄소섬유보다 높았다. 1100 °C에서 1시간 동안 열처리를 통하여 나노탄소섬유의 전기전도도는 1.5~3배, 복합재의 전기전도도는 1.5~4배 향상시킬 수 있었다.

3. 나노탄소섬유/PVDF 복합재의 전기전도도는 0.28~2.46 S/cm 사이에 분포하여 충전재의 전기전도도보다 수~수십 배 낮은 값을 보였으며, 충전재의 전기전도도에 비례하지 않고 에틸렌으로부터 제조한 복합재의 전기전도도가 제일 높았다. 이러한 현상은 상대적으로 직선 형태보다도 꼬인 형태로 가늘고 길게 성장한 높은 비표면적의 나노탄소섬유가 고분자 매트릭스 안에서 접촉이 용이하였기 때문이라 판단되었다.

4. 나노탄소섬유 복합재의 전자파 차폐율은 주파수

영역이 0.5~1.55 GHz의 범위에서 전체적으로 2~5 dB의 값을 나타내었으며, 1100 °C에서 1시간 동안 열처리를 통하여 7~10.5 dB로 프로판의 경우를 제외하면 차폐율을 5 dB 정도 향상시킬 수 있었다.

5. 에틸렌으로부터 제조된 나노탄소섬유를 여러 가지 방법으로 열처리시켜서 충전재 함량 40 wt%와 50 μ m의 두께로 제조된 나노탄소섬유/PVDF 복합재에서, 충전재 전기전도도는 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 높아지지만, 복합재의 전기전도도는 초기에 급속한 증가 후 일정해지는 경향을 나타내었고, 비표면적은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 복합재의 전자파 차폐율은 충전재의 전기전도도와 비례하지 않았고, 충전재의 비표면적 및 복합재의 전기전도도에 비례하는 경향을 나타냈다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부, 한국과학기술원 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터와 두뇌한국 21사업 핵심분야의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, *Adv. Mat.*, **11**, 937 (1999).
2. J. Joo, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein, *Proceedings of the Antec. '95*, **2**, 1672 (1995).
3. W. C. Bushko, V. K. Stokes, and J. Wilson, *Proceedings of the Antec. '99*, **2**, 1499 (1999).
4. P. Chandrasekhar and K. Naishadham, *Synth. Met.*, **105**, 115 (1999).
5. T. Makela, S. Pienimas, T. Taka, S. Jussila, and H. Isotalo, *Synth. Met.*, **85**, 1335 (1997).
6. T. Makela, J. Sten, A. Hujanen, and H. Isotalo, *Synth. Met.*, **101**, 707 (1999).
7. N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. T. K. Baker, *Langmuir*, **11**, 3862 (1995).
8. P. E. Anderson and N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.*, **14** (7), 2912 (1999).
9. Y. Y. Fan, F. Li, H. M. Cheng, G. Su, Y. D. Yu, and Z. H. Shen, *J. Mater. Res.*, **13**(8), 2346 (1998).
10. C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman, and B. Fultz, *Appl. Phys. Lett.*, **73**(23), 3378 (1998).
11. M. S. Kim, W. J. Woo, H. K. Song, Y. S. Lim, and J. C.

- Lee, *J. Korean Ceramic Society*, **37**(4), 345 (2000).
12. M. S. Kim, B. O. Lee, W. J. Woo, and K. H. An, *J. Korean Ceramic Society*, **37**(9), 921 (2000).
 13. M. S. Kim, N. M. Rodriguez, and R. T. K. Baker, *J. Catalysis*, **131**, 60 (1991).
 14. J. Samyn and P. Deceuninck, *Proceedings of the Antec.* '86, 282 (1986).
 15. R. Larry, *Proceedings of the Antec. for Portable and Wireless Electronics*, 121 (1998).
 16. O. P. Bahl, Z. Shen, J. G. Lavin, and R. A. Ross, "Carbon Fibers", 3rd Ed., eds. by J. B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and Serge Rebouillat, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.