

첨가물질에 따른 폴리아닐린 필름의 전기전도도 및 전자기파 차폐 특성

논문
11-1-1

Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Polyaniline Films with Adding Material

김재욱
(Jae-Wook Kim)

Abstract

Polyaniline free standing films are prepared by various processing. The properties of these films such as electrical conductivity and electromagnetic shielding efficiency are investigated. The conductivities of films doped with a camphorsulfonic acid and a silver are found to be 170S/cm and 190S/cm, respectively, indicating metallic behavior. The films added silver, which are casted from hydrochloric acid and dodecylbenzensulfonic acid, show that the electromagnetic shielding efficiency are obtained 42~52dB and 46~56dB in the frequency range of 10MHz~1GHz, respectively. This suggests that the films added silver, which is casted from dodecylbenzensulfonic acid, can be used as electromagnetic shielding material.

Key Words(주요용어) : Polyaniline film(폴리아닐린 필름), Adding material(첨가물질), Electrical conductivity(전기전도도), Electromagnetic interference shielding efficiency(전자기파 차폐효율)

1. 서 론

최근 과학문명이 발달함에 따라 텔레비전, 전자레인지, 컴퓨터 및 무선전화기 등 전자 및 통신 관련 제품들의 사용이 급격하게 늘어가고 있다. 이러한 문명의 이기들은 인류 생활에 많은 편의를 제공하고 있지만 이에 따른 반대 급부로서 전자기파로 인한 피해가 문제화 되고 있는 실정이다^{1),2)}. 이에 대한 대책으로서 전자 및 통신 관련 제품을 제작할 때 PCB 회로기판내에 EMI 필터 및 관통 콘덴서 등을 사용하여 최대한 노이즈를 줄이는 방법과 금속류의 케이스를 사용하고 최대한 밀폐시킴으로서 전자기파를 줄이는 방법이 사용되고 있다. 그러나 이러한 방법으로는 전자기파를 완전히 차폐시킬 수 없기 때문에 최근에는 전자 및 통신제품 내부에 이와는 별도로 무전해도금을 실시하고 있는 실정이다.

그동안 전자기파의 차폐재료로는 구리, 철, 니켈, 알루미늄, 강 등의 금속과 페라이트 등의 세라믹물

질 및 세라믹과 고분자 재료에 금속가루를 첨가시킨 물질 등이 주로 이용되어 왔다. 이러한 물질들은 높은 전기전도도와 자기자화율을 가지므로 상업적인 용도로서 사용할 수 있는 40dB 이상의 차폐효율을 갖고 있다. 그러나 종래 금속의 경우 무겁고 공기중에서 산화되며, 복잡한 형상의 경우 가공하기가 어렵고 값이 비싼 단점이 있다. 세라믹의 경우 고온에서 열처리해야 하고 여러가지 형태로의 가공이 쉽지 않으며 잘 깨지는 단점을 가지고 있다. 세라믹과 고분자 재료에 금속가루를 첨가한 경우 금속가루의 분산도에 따라 전자기파 차폐효율의 차이가 발생하며, 전도체를 만드는 과정에서 금속가루의 과량 첨가로 인한 기계적인 응력도 발생할 수 있다. 이러한 기존의 전자기파 차폐재료들의 단점을 보완할 수 있는 전도성 고분자는 전기적 전도체이고 기존 고분자의 기계적 특성과 가공성을 동시에 갖고 있다.

본 연구에서는 전도성 고분자중에서도 전도특성이 우수하고 전자기파차폐재료 및 정전기방지용 재료 등으로의 응용 가능성이 높은 폴리아닐린에 무기물과 금속가루를 첨가시킨 필름과 이 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑한 필름 그리고 캄페솔포닉산으

* : 특허청 전자과

연락처:서울시 강남구 역삼동 823-1

접수일자 : 1997년 4월 10일

심사완료 : 1997년 7월 8일

로 도핑된 필름과 서로 다른 도핑제로 만든 필름을 이중코팅한 필름을 제조하였으며, 온도 변화에 따른 전기전도도와 전자기파 차폐효율을 조사하였다. 또한 동일한 두께를 갖는 필름의 전기전도도와 전자기파 차폐효율의 상관관계를 알아보았으며, 상품적으로 가능한 전자기파 차폐재료의 형태를 알아보려고 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시료의 합성 및 제조

폴리아닐린(emeraldine base:EB)은 대표적인 화학적 방법으로 합성하였다^[3]. 폴리아닐린 필름의 제조 방법은 다음과 같다. 그림 1(a)와 같이 폴리아닐린 분말 0.724g(0.002mol)과 캄페솔포닉산(HCSA)0.927g(0.004mol)을 막자사발내에서 10분정도 잘 교반하고 석인분말을 용매(*m*-cresol)에 서서히 첨가하여 녹인 후 약 10여분간 자석젓개로 더 저어서 얻어진 용액을 필터로 유리솥이 채워진 주사기내에 넣고 압축시켜 녹지않은 부분을 제거하여 균일한 용액을 제조하였다. 깨끗하게 닦고 건조시킨 다음 수평이 조절된 유리기판 위에 이 용액을 부은 후 60℃로 유지된 대

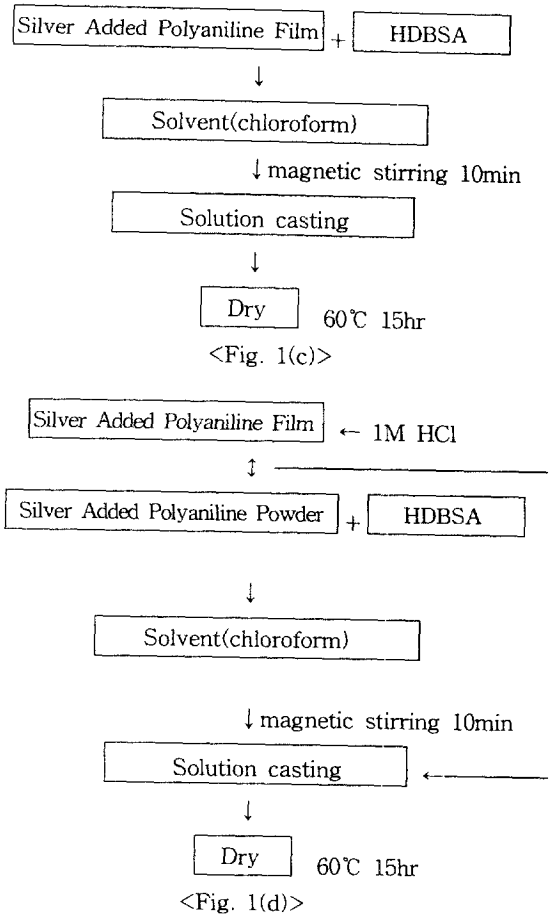
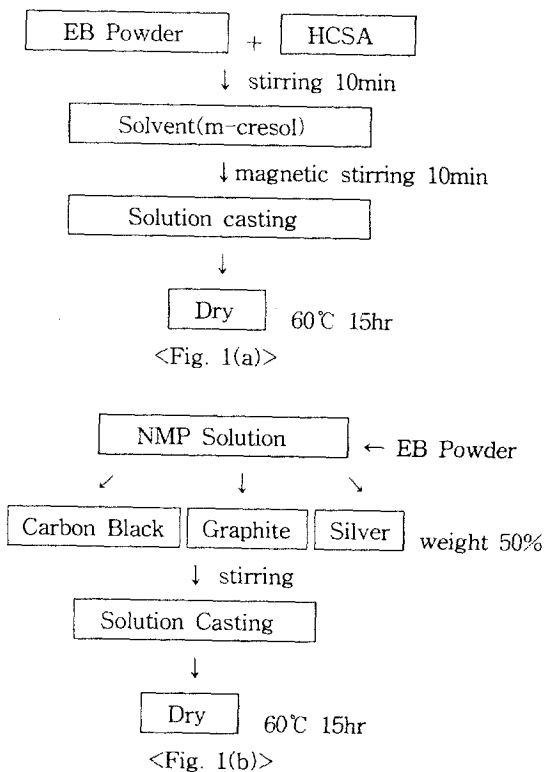


그림 1. 여러가지 폴리아닐린 필름의 제작과정
Fig. 1. Manufacturing process of the various polyaniline films.

류오븐내에서 15시간 정도 건조시켜 0.25mm 두께의 free standing 필름을 제조하였다.

30ml의 N-메틸-2-피롤리디논(NMP)용액을 자석 젓개로 저어주며 약수저로 합성된 폴리아닐린 분말을 서서히 첨가한 다음 각각 다른 용기내에 폴리아닐린 분말에 무게비로 50%의 무기물(카본블랙, 그라파이트)과 금속(은)을 첨가한 후 서로 혼합하여 잘 교반시키고 깨끗하게 닦고 건조시킨 수평이 조절된 유리기판위에 이 용액을 부은 후 60℃로 유지된 대류오븐내에서 15시간 정도 건조시켜 0.25mm 두께의 free standing 필름을 그림 1(b)와 같이 제조하였다. 또한 동일한 방법으로 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠설포닉산(HDBSA)으로 도핑시켜서 유기용매인 클로로포름으로 녹인 0.25mm 두께의 free

standing 필름을 그림 1(c)와 같이 제조하였으며, 은을 첨가시켜서 만든 필름을 1M 염산용액으로 도핑시키고 이 필름을 은이 첨가된 폴리아닐린 분말을 도데실벤젠술포닉산으로 도핑시킨 용액에 담근 후 잘 교반시켜서 0.3mm 두께의 free standing 필름을 그림 1(d)와 같이 제조하였다.

2-2. 측정장치 및 방법

그림 2에는 전기전도도 측정시스템의 블록선도를 나타내었다. 전기전도도의 측정은 전극과 시료와의 접촉저항을 제거하기 위하여 4단자 방법으로 행하였고 액체헬륨을 사용하여 측정온도를 낮추었으며, 16K의 온도에서부터 300K의 온도 범위까지 변화시켜 가면서 측정하였다. 전자기파차폐 성능 실험은 그림 3과 같은 원역장 차폐효과 측정치구로 사용되는 플랜지형 동축 전송선 측정치구를 사용하였으며, 이 치구는 ASTM : D 4935-89의 규격에 의거한 측정치구이다⁴⁾. 이 치구의 구조는 내부 도체의 외경이 3.2cm이고 외부 플랜지의 외경이 13.3cm이며 내경은 7.6cm이었다. 측정시편의 모양은 디스크형이며, 기준시편은 양쪽의 동축 전송선이 시편을 통해 용량성 결합을 할 수 있도록 두 조각으로 되어 있고 내외부 동축선 접촉면 사이는 비어있는 구조로 되어 있다. 그림 4에는 전자기파 차폐효과 측정시스템의 블록선도를 나타내었다. 두 조각의 기준시편을 측정치구의 큰 동축 플랜지 사이에 끼워 신호발생기에서 준 신

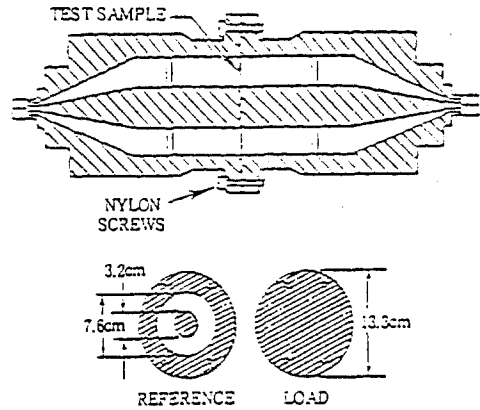


그림 3. 플랜지형 동축전송선 측정치구와 시편의 모양.
Fig. 3. Flanged coaxial transmission line sample holder and specimens.

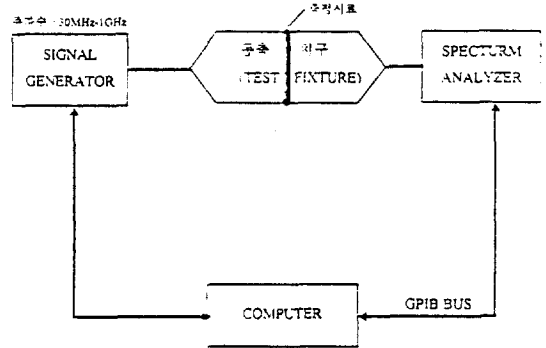


그림 4. 전자기파차폐효과 측정시스템의 블록선도.
Fig. 4. Block diagram of the electromagnetic shielding effectiveness measurement system.

호가 동축치구를 거쳐서 나온 수신전력을 기준레벨로 정하고 다시 디스크형의 측정시편을 측정치구 사이에 끼운 다음 수신되는 전력을 측정한 후 이들 두 값의 차이로부터 시편 재료의 전자기파 차폐효과를 결정하였다. 이때 측정 주파수 대역은 10MHz~1GHz이었다.

3. 결과 및 고찰

그림 5에는 무기물인 카본블랙(a)과 그래파이트(b)가 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름 및 캠퍼술포닉산으로 도핑된 폴리아닐린 필름(c) 그리고 금속인 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름의 전기전도

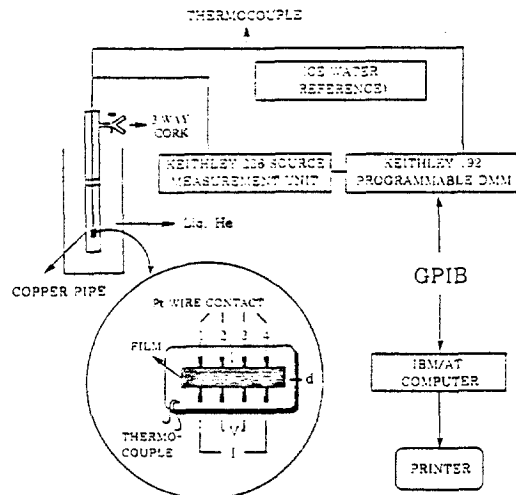


그림 2. 전기전도도 측정시스템의 블록선도.
Fig. 2. Block diagram of the conductivity measurement system.

도의 온도의존성을 나타내었다. 이때 전기전도도의 측정은 16K에서부터 300K의 온도 범위에서 행하였고 모든 시편에 대하여 0.01A의 전류를 시편양단에 흘려주고 나오는 출력전압을 측정하여 전기전도도를 구하였다. 캄페솔포닉산으로 도핑된 폴리아닐린 필름의 전기전도도의 값은 상온에서 170 S/cm를 나타내었다. 에머랄다인 베이스(EB)를 NMP 용액에 녹인 후 무기물인 카본블랙과 그라파이트 및 금속인 은을 첨가하여 만든 각각의 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 후 측정된 필름의 전기전도도의 값은 각각 9 S/cm, 15 S/cm 및 190 S/cm를 나타내었다. 시편(a)의 경우 온도가 감소함에 따라 전기전도도의 값이 급격하게 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 이것은 비금속적 전기전도특성인 유사 1차원적 호핑 전도(quasi 1D variable range hopping conduction)를 나타내고 있는 것이다¹⁵⁾. 시편(b)의 경우 금속성과 비금속의 중간 형태로 볼 수 있지만 금속적인 특성에 근접하고 있다. 시편(c)와 (d)의 경우 온도 변화에 대한 전기전도도의 값은 적게 변화되었다. 이러한 현상은 측정된 시편이 전형적인 금속적인 전기전도특성을 나타내고 있는 것이다.

전자기파 차폐효율은 입사되는 전자기파의 power와 투과되는 전자기파의 power의 차이로서 정의되며, 전기전도도와 유전상수의 값 및 두께에 의존하기 때문에⁶⁾ 동등한 두께를 가진 물질의 경우 높은 전기전도도와 유전상수를 갖는 물질이 높은 전자기파 차폐효율을 나타낸다. 여기서도 동일한 두께를 갖는 필름의 전기전도도와 전자기파 차폐효율의 상관관계를 알아보았다.

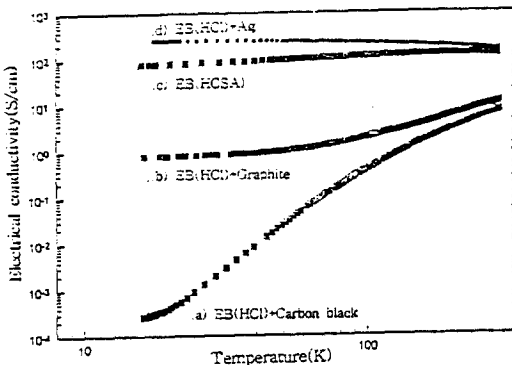


그림 5. 여러가지 폴리아닐린 필름의 전기전도도의 온도의존성

Fig. 5. Temperature dependence of electrical conductivity with various polyaniline films.

그림 6에는 에머랄다인 베이스(EB)가 1M 염산용액으로 도핑된 폴리아닐린 필름(a)과 무기물인 카본블랙(b)이 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름 및 캄페솔포닉산으로 도핑된 폴리아닐린 필름(c) 그리고 그라파이트(d)가 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름의 전자기파 차폐효율을 나타내었다. 시편(a)의 경우 10MHz~1GHz의 주파수 영역에서의 차폐효율은 23~29dB를 나타내었고 시편 (b)와 (d)의 경우 10MHz~1GHz의 주파수 영역에서의 차폐효율은 각각 28~36dB와 36~45dB를 나타내었으며, 동일한 탄소류인 카본블랙과 그라파이트가 첨가된 시편에 있어서 그라파이트가 첨가된 시편의 경우가 좀더 높은 차폐효율을 나타내는 것은 그라파이트가 육방밀집구조를 갖는 물질로서 전기전도도가 카본블랙보다 높기 때문이다. 시편 (a), (b) 및 (d)의 경우 모두 주파수 영역에 따른 차폐효율 특성이 비슷한 경향을 보였고 770MHz 이상의 주파수 영역에서는 차폐효율이 약간 상승하는 경향을 보였다. 시편(c)의 경우 33~43dB의 차폐효율을 나타내었다. 640~770MHz의 주파수 영역에서는 평균적인 전자기파 차폐효율보다 약간 감소됨을 볼 수 있었고 770MHz 이상의 주파수 영역에서는 차폐효율이 약간 상승하는 경향을 보였다. 이 시편들의 전자기파 차폐효율 결과로부터 높은 전기전도도를 갖는 물질이 전자기파 차폐효율이 높다는 것⁵⁾을 알 수 있었다.

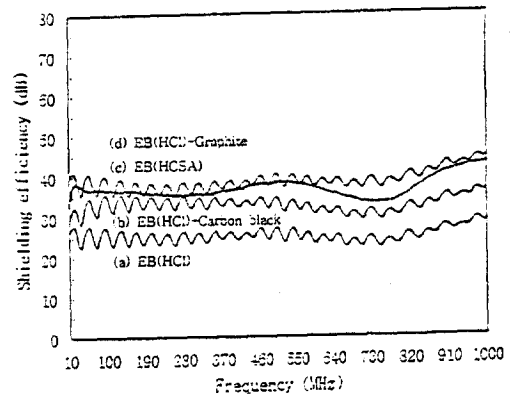


그림 6. 여러가지 폴리아닐린 필름의 주파수 변화에 따른 전자기파차폐 효율.

Fig. 6. Electromagnetic shielding efficiency with various polyaniline films as a function of frequency.

그림 7에는 10MHz~1GHz의 주파수 영역에서의

전자기파 차폐효율을 나타내었다. 이들 시편은 금속 인 은이 첨가된 후 1M 염산용액으로 도핑되지 않은 폴리아닐린 필름(a)과 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름(b) 및 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑된 필름(c) 그리고 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름위에 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑

된 필름을 한층 더 입힌 필름(d)이다. 시편 (a)의 경우 전자기파 차폐효율은 14~20dB를 나타내었다. 이렇게 은이 첨가된 경우에도 차폐효율이 낮은 것은 폴리아닐린 필름은 1M 염산용액으로 도핑시킬 때만 양성자화되어 전도성이 향상되기 때문이다. 시편 (b)와 (c)의 경우 전자기파 차폐효율은 각각 42~52dB와 46~56dB를 나타내었다. 이것은 폴리아닐린이 1M 염산용액으로 도핑(5S/cm)되는 것 보다 도데실벤젠설포닉산으로 도핑(50S/cm)된 경우가 더 높은 전기전도도를 보여 주기 때문이다. 시편 (d)의 경우 전자기파 차폐효율은 53~63dB를 나타내었다. 이것은 차폐효율이 42~52dB인 시편위에 차폐효율이 46~56dB인 필름을 코팅시켜 줌으로서 나타나는 이중차폐 및 두께 증가로 인한 것이다.

그림 8에는 은의 첨가량의 변화에 따른 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 후 측정된 전자기파 차폐효율을 나타내었다. 여기서 은의 첨가량은 0.02g(a), 0.2g(b), 1g(c) 및 2g(d) 이었다. 시편 (a), (b), (c) 및 (d)의 경우 10MHz~1GHz의 주파수 영역에서의 전자기파차폐 효율은 각각 8~11dB, 20~30dB, 28~40dB 및 41~50dB를 나타내었다. 이와 같이 은의 첨가량이 증가함에 따라 전자기파 차폐효율이 증가되었는데 이것은 높은 전기전도도를 갖는 물질이 동일한 면적에 분산되는 양이 많아져서 결국 고분자망을 형성함으로써 나타난 결과로 사료된다.

4. 결 론

전도성 고분자인 폴리아닐린에 무기물과 금속가루를 첨가시킨 필름과 이 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑한 필름 및 캠퍼슬포닉산으로 도핑된 필름 그리고 서로 다른 도핑제로 만든 필름을 이중코팅하여 필름을 제조하였으며, 온도 변화에 따른 전기전도도를 측정하였고 전자기파 차폐성능 실험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 캠퍼슬포닉산으로 도핑된 필름과 은이 첨가된 필름의 전기전도도의 값은 각각 170 S/cm과 190 S/cm이었고 이들 모두 전형적인 금속적인 전기전도 특성을 나타내었다.
2. 에머랄다인 베이스가 1M 염산용액으로 도핑된 필름과 캠퍼슬포닉산으로 도핑된 필름 및 카본블랙과 그라파이트가 첨가된 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 폴리아닐린 필름의 전자기파 차폐효율은 각각 23~29dB, 33~43dB, 28~36dB 및 36~45dB이었다.
3. 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠

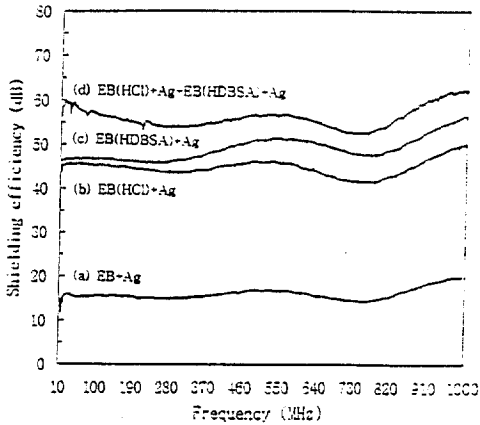


그림 7. 여러가지 폴리아닐린 필름의 주파수 변화에 따른 전자기파차폐 효율.

Fig. 7. Electromagnetic shielding efficiency with various polyaniline films as a function of frequency.

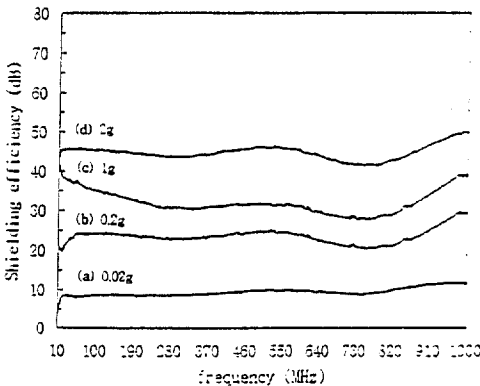


그림 8. 은 첨가량 변화에 따른 여러가지 폴리아닐린 필름의 전자기파차폐 효율.

Fig. 8. Electromagnetic shielding efficiency of polyaniline films with silver adding contents.

포닉산으로 도핑시킨 필름과 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 1M 염산용액으로 도핑시킨 필름 위에 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑시킨 필름을 한층 더 입힌 필름의 전자기파 차폐효율은 각각 46~56dB과 53~63dB이었다.

이 결과 은이 첨가된 폴리아닐린 필름을 도데실벤젠설포닉산으로 도핑시킨 필름의 형태를 전자기파 차폐재료로서 제조하는 것이 가격은 물론 성능면에서 적합할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C.R. Paul, Introduction to Electromagnetic Compatibility(Wiley, New York, 1992).
2. H.W. Ott, Noise Reduction Techniques in Electronic Systems(Wiley, New York, 1989).
3. A.J. Epstein and A.G. Macdiarmid, Synth. Met., 65, 103(1994).
4. ASTM D4935-89, Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials, sep, 440 (1989).
5. J. Joo, A.J. Epstein, E.J. Oh and A.G. Macdiarmid, to be published(1996).
6. Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Druy and A.G. Macdiarmid, J. Chem. Phys., 73, 948(1985).