

## 전자파 차폐용 나노탄소섬유/PVA 복합재의 제조

김명수\* · 이방원\* · 우원준\* · 안광희\*\*  
명지대 세라미화학공학부\*, 산업자원부 표준기술원\*\*  
(2000년 6월 29일 접수)

### Fabrication of Carbon Nanofiber/Polyvinyl Alcohol Composites for Electromagnetic Interference Shielding

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

(Received June 29, 2000)

#### 초 록

에틸렌과 프로판가스로부터 Ni 및 Ni-Cu의 합금촉매를 사용하는 화학증착반응에 의해 제조한 나노탄소섬유를 충전제로 하고, 환경 친화적인 폴리비닐알코올을 매트릭스로 이용하여 복합재를 제조하여 전자파 차폐효능을 조사해 보았다. 전자파 차폐용 충전제의 중요한 물성치인 전기전도도는 나노탄소섬유의 반응조건에 따라 매우 민감하게 변했는데, 전체적으로 10000 psi 압력에서 4.2~29 S/cm 사이에 분포하였고 합금촉매보다도 순수한 Ni로 제조된 나노탄소섬유의 전기전도도 값이 높았다. 한편, 나노탄소섬유/폴리비닐알코올 복합재의 전기전도도는 Ni:Cu(7:3) 합금촉매에서 제조된 나노탄소섬유를 충전시켰을 때, 가장 높게 얻어져서 충전제의 전기전도도 외에도 비표면적이 중요한 변수임을 알 수 있었다. PVA 양에 대한 나노탄소섬유의 함량이 증가할수록 나노탄소섬유 복합재의 전기전도도는 기하급수적으로 증가했고, 1100°C에서 1시간 동안 나노탄소섬유의 열처리를 통하여 복합재의 전기전도도는 5~7 배 증가하였으며, 전자파 차폐율은 2~3 dB 정도 향상시킬 수 있었다.

#### ABSTRACT

The effectiveness of EMI (electromagnetic interference) shielding of polyvinyl alcohol composites was investigated using carbon nanofibers prepared by catalytic chemical vapor deposition of ethylene and propane gases over Ni and Ni-Cu catalysts as the filler. The electrical conductivity of carbon nanofibers which was regarded as the key property of filler for the application of electromagnetic interference shielding was varied strongly depending on the type of reactant gas and the catalyst composition in the range of 4.2~29 S/cm at a pressure of 10000 psi. The electrical conductivity of carbon nanofibers produced over pure nickel catalyst was much higher than that over the alloy catalysts, while the electrical conductivity of carbon nanofibers/poly-vinyl alcohol composites showed the highest value with carbon nanofibers produced over Ni:Cu(7:3) catalyst. As a result, we concluded that the specific surface area of filler was also an important factor for electrical conductivity. The electrical conductivity of poly-vinyl alcohol composites increased exponentially with the increase of filler content and increased to 5~7 times by the heat treatment of carbon nanofiber at 1,100°C for 1 hr, resulting in the improvement of EMI shielding effectiveness by 2~3 dB.

**Key words :** Carbon nanofiber, Electrical conductivity, EMI shielding, Polyvinyl alcohol

#### 1. 서 론

정보 및 통신수단의 발달에 따른 전자파장해(electromagnetic interference)는 현대사회에서 중요한 환경문제로 대두되고 있으며, 이러한 장해현상을 차단시키기 위해 전자파 차폐재료가 사용되고 있다. 전자파 차폐재료는 일반적으로 전기적 특성이 우수한 금속재료를 많이 사용해 왔지만 최근에는 대부분의 전자제품의 하우징 재료로는 소형화·경량화 추세와 대량생산에 의한 저렴한 가격 및 디자인 용이성으로 인해 표면에 얇은 금속 박막을 적층시키거나, 금속분말, 탄

소섬유 등을 도전 충전제로 하여 합성수지와 혼합한 전도성 도료로 도장한 플라스틱을 사용하고 있다.

도전성 도료의 매트릭스 수지로는 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리비닐알코올, 폴리스티렌, 폴리아미드, 아크릴 등이 있으며, 충전제로는 섬유상이나 플레이크 또는 분말상의 탄소, 금속 등이 있다.<sup>1,2)</sup> 일반적으로 고분자 매트릭스에 금속 단섬유나 분말을 첨가하여 제조한 전자파 차폐용 복합재는 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있기 때문에, 기계적 내구성이 요구되는 차폐재료 탄소섬유가 함유된 복합재의 사용을 검토해 볼 필요가 있다. 충전재로 사용되

는 탄소섬유는 길이 - 직경 비(aspect ratio)가 크고 낮은 충전율에도 도전성 그물조직(network)이 잘 구성되어 높은 전자와 차폐효과를 보이며, 정전기 제거효과 및 전기전도성이 우수하여 도료나 도금 등의 값비싼 2차 코팅이 불필요한 것이 장점 중의 하나이다. 또한 탄소섬유는 복합재료의 강화재로 매우 중요하며, 원료에 따라 PAN (polyacrylonitrile)계, Pitch계, Rayon계 및 기상성장탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fiber)계로 분류된다. 이러한 전자와 차폐용 탄소섬유 충전재는 전기적 도체이어야 하고, 높은 표면적을 갖는 것이 유리하다. 높은 비표면적을 갖는 전도체가 바람직한 것은 높은 주파수의 전파가 도체의 표면에서만 작용하는 현상에 기인한다. 따라서 고분자 매트릭스에 미세한 크기의 도전성 충전재를 함유한 복합재가 전자와 차폐재료로 적합하다.

VGCF는 탄소를 함유한 기체상태의 화합물이 Fe, Ni 및 Co와 같은 전이금속 촉매입자 위에서 열분해 되어 생성된 탄소물질의 촉매의 작용으로 섬유의 형태로 성장시킨 것으로, 대부분의 탄화수소들과 일산화탄소가 원료가스로 사용되고 섬유의 직경은 촉매입자의 크기에 따라 결정된다. 전형적인 VGCF의 직경은 보통 100 nm 정도로, 그 직경이 10  $\mu\text{m}$  수준인 범용 탄소섬유보다 100 배정도 가늘고 나노탄소섬유(carbon nanofiber)라고 부른다.<sup>3,4)</sup> 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.<sup>5,6)</sup> 나노탄소섬유의 비표면적과 구조형태는 제조조건에 따라 조절이 가능한 것으로 알려져 있으며<sup>7)</sup> 비표면적은 100~400  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위에서 다양하게 얻어지고, 오존이나 이산화탄소와 같은 산화제로 활성화시켜 세공들을 조성하면 비표면적은 1300  $\text{m}^2/\text{g}$ 까지 증가시킬 수 있다고 보고되었다.<sup>8)</sup> 나노탄소섬유는 600°C 정도의 상대적으로 낮은 온도에서 성장하지만, 흑연화도가 높아 전기전도성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 Ni과 Ni-Cu의 합금촉매를 사용하여 에틸렌/수소 및 프로판/수소 혼합가스로부터 비교적 큰 비표면적과 높은 전기전도성을 갖는 나노탄소섬유를 제조하여 전자와 차폐용 충전재로서의 효과를 조사해 보았다. 수용성 고분자인 폴리비닐알코올(PVA, poly-vinyl alcohol) 매트릭스(matrix)에 다양한 제조조건에서 얻어진 나노탄소섬유 충전재를 혼합시킨 코팅재를 제조하여 구조 및 전기적 특성을 조사하고, 이러한 물리적 성질이 전자와 차폐효과에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험재료

나노탄소섬유를 생산하기 위해 사용된 금속촉매는 1급 시약인 nickel nitrate, copper nitrate 및 ammonium bicar-

bonate 등을 사용하여 제조하였고, 반응가스로 에틸렌(95%), 프로판(가정용 LPG, 95%) 및 수소(99.999%)의 혼합물을 사용하였다. 복합재의 매트릭스로 PVA(Kuraray, 217type, 95% 검화율)를 사용하였고, 나노탄소섬유와 충전특성을 비교하기 위해 카본블랙(LG화학, hi-black 41Y)을 사용하였다.

### 2.2. 나노탄소섬유의 제조

순수한 Ni과 몇 가지 조성의 Ni-Cu 합금촉매를 공침법(coprecipitation)에 의해 제조하였다. 100 mg의 금속촉매를 알루미늄 boat에 넣고 튜브형 전기로 내에서 500°C, 10 vol% 수소/질소 가스 분위기로 환원시킨 후, 원하는 반응온도에서 에틸렌:수소(4:1)이나 프로판:수소(4:1) 혼합가스를 통과시키면서 2~3시간 동안 화학증착반응을 진행하여 나노탄소섬유를 제조하였다.<sup>9)</sup> 제조된 나노탄소섬유의 전기전도도를 증가시키기 위해 질소분위기에서 1100°C의 온도로 1 시간 동안 열처리하였다.

### 2.3. 나노탄소섬유 복합재의 제조

코팅도료의 매트릭스를 제조하기 위하여 조성에 따라 계산된 양의 PVA와 증류수를 사구플라스크에 넣고 90°C에서 4시간 동안 교반시켜 PVA 용액을 만들었다. 제조한 PVA 용액을 상온까지 냉각시킨 후, PVA 고형분에 대하여 10~50 wt%에 해당하는 양의 나노탄소섬유를 첨가시켰다. 얻어진 혼합물을 균질화기(homogenizer)를 사용하여 20,000~40,000 rpm의 속도로 5분 동안 혼합·분쇄시키고, 교반기(mechanical stirrer)를 사용하여 20분 동안 500~700 rpm의 속도로 충분히 혼합하여서 코팅도료를 제조하였다.

코팅기(applicator)를 이용하여 코팅도료를 15×30 cm의 크기로 두께가 20~40  $\mu\text{m}$  정도로 이형지에 코팅하는 방법으로 나노탄소섬유/PVA 복합재를 제조하였다. 상온에서 24 시간동안 건조 후, 복합재 시료를 0.5×1.0 cm의 크기로 잘라내어 전기전도도를 측정하였으며, 나머지 시료는 전자와 차폐율을 측정하기 위해 13.2 cm의 원형으로 재단하였다. 카본블랙/PVA 복합재 시료도 동일한 방법으로 제조되었다.

### 2.4. 분석

나노탄소섬유의 비표면적은 자동흡착장치(Autosorb-1, Quantachrome)를 사용하여 측정하였고, XRD(X-ray diffractometry)를 사용하여 열처리 전후 시료의 결정화도를 분석하였다. 충전재의 전기전도도는 스테인레스강으로 된 공동의(hollow) 실린더 안에 절연 튜브를 내접시키고, 튜브와 내경이 일치하는 두 개의 스테인레스 피스톤 사이에 샘플을 넣고 일정압력을 가한 상태에서 저항 값을 멀티미터(HI Tester 3220, HIOKI 사)로 측정함에 의해 결정하였다. 나노탄소섬유/PVA 복합재의 표면구조를 SEM(scanning electron microscopy, Leica, Model 440)을 통하여 관찰하였고, 두께 20~40  $\mu\text{m}$ 와 0.5×1.0 cm 크기로 재단된 복합재의 전기전

도도는 디지털 멀티미터(Digital Multimeter, Keithley 236)를 이용하여 전압과 전류의 변화량을 측정하여 계산하였다. 다음의 식으로 표시되는 전자파 차폐효율(shielding effectiveness)은 ASTM D4935에 의한 분석장치(HP-8720C)로 측정하였으며, 식에서 Pi는 어떤 재질로 입사되는 전자파의 힘이며, Pt는 재질에서 반사되거나 흡수되는 전자파를 제외하고 투과된 전자파의 힘을 나타낸다. 따라서, 차폐효율 10 dB은 입사된 전자파의 10%만이, 차폐효율 20 dB은 입사된 전자파의 1%만이 투과되는 것을 의미한다.

$$\text{shielding effectiveness(dB)} = 10 \log(P_i/P_t)$$

### 3. 결과 및 고찰

Table 1에 에틸렌 가스를 원료로 여러 가지 조성의 Ni-Cu계 합금촉매로부터 제조된 나노탄소섬유의 비표면적과 10,000 psi 압력에서 측정된 전기전도도를 비교하여 나타내었다. 기존의 연구결과에서<sup>10-12)</sup>처럼 비표면적은 순수한 Ni에서보다 합금촉매로 만들어진 나노탄소섬유가 일반적으로 높았지만, 전기전도도는 비표면적과는 달리 순수한 Ni촉매에서 가장 높은 값을 보였다. 합금촉매에서 생성된 나노탄소섬유의 직경이 작고 꼬인 형태의 섬유가 많아, 비표면적은 크지만, 전기전도도를 측정하기 위해 압력을 가했을 때, 조밀한 충전층을 이루지 못하는 것으로 해석되었다.

전자파 차폐용 탄소섬유 충전재는 높은 전기전도도와 비

**Table 1.** Influence of Catalyst Composition on Electrical Conductivity and Surface Area of Carbon Nanofibers Produced from the Decomposition of Ethylene-hydrogen Mixture at 600

Catalyst composition	Electrical conductivity(S/cm)	Surface area(m <sup>2</sup> /g)
Ni:Cu(3:7)	9.1	43
Ni:Cu(5:5)	5.9	133
Ni:Cu(7:3)	5.6	203
Ni:Cu(9:1)	11.8	153
Pure Ni	28.7	53

**Table 2.** Electrical Conductivities of Various Carbon Nanofibers, Carbon Black, and their PVA Composites

Carbon nanofibers from		Electrical conductivity of filler(S/cm)	Electrical conductivity of composite(S/cm)
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Pure Ni	28.7	0.002
	Ni:Cu(9:1)	11.8	0.012
	Ni:Cu(7:3)	5.6	0.033
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Pure Ni	10.5	0.006
	Ni:Cu(9:1)	8.3	0.011
	Ni:Cu(7:3)	4.2	0.015
Carbon black		30.3	0.138

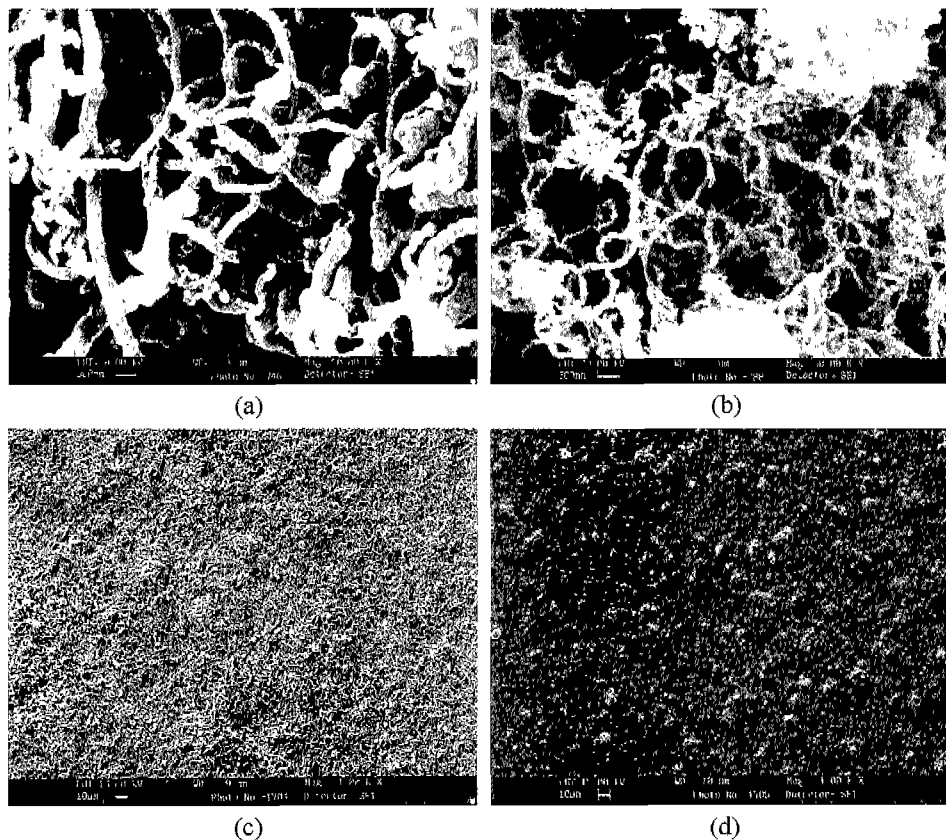
표면적을 갖는 것이 바람직하기 때문에 Table 1에서 Ni:Cu(7:3), Ni:Cu(9:1) 및 순수한 Ni 촉매에서 에틸렌 및 프로판으로부터 생성된 나노탄소섬유들을 충전재로 하여 각각 40 wt% 함량으로 나노탄소섬유/PVA 복합재를 제조하였다. 복합재의 전기전도도는 0.002~0.033 S/cm 사이에 분포하여 매트릭스의 상대적으로 낮은 전도성 때문에 충전재의 전기전도도보다 수십~천 배 낮은 값을 보였고, 충전재의 전기전도도에 비례하지 않고 오히려 반비례의 경향을 나타냈다(Table 2). 이러한 현상은 충전재의 비표면적이 전기전도도보다 복합재의 전기전도도에 영향을 미쳤고, 상대적으로 가늘고 길게 성장한 높은 비표면적의 나노탄소섬유 충전재가 고분자 매트릭스 안에서 접촉이 용이하였기 때문이라고 판단되었다.

충전재의 함량이 복합재의 전기전도도에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Ni:Cu(7:3), Ni:Cu(9:1) 및 순수한 Ni 촉매 중 비표면적과 전기전도도 면에서 중간 값을 보였던 에틸렌과 Ni:Cu(9:1) 합금촉매로 제조된 나노탄소섬유를 PVA에 20~50 wt%에 해당하는 양을 첨가하여 복합재를 제조하고 전기전도도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. PVA 고형분에 대한 나노탄소섬유의 함량이 증가할수록 전기전도도는 기하급수적으로 증가하였고, 10~20 wt%이하에서는 전기전도도가 너무 낮아 측정하기 어려웠으며, 50 wt% 이상에서는 전기전도도는 우수하나 점도가 너무 높아 코팅용 복합재로 적합하지 못했다. 따라서, 나노탄소섬유/PVA 복합재에서 PVA 고형분에 대한 나노탄소섬유의 함량은 40 wt%가 가장 적합하였다.

Fig. 1의 (a)와 (b)는 복합재의 전기전도도에서 가장 높은 값을 보였던 에틸렌 및 프로판과 Ni:Cu(7:3) 합금촉매로 제조된 나노탄소섬유의 구조를, (c)와 (d)는 각각의 나노탄소섬유를 PVA에 함침시켜 이형지에 코팅한 복합재의 표면구조를 SEM으로 관찰한 그림이다. Ni:Cu(7:3) 합금촉매로는 두 가지 가스에서 모두 꼬인 형태의 나노탄소섬유가 주로 형성되었고, 프로판의 경우가 보다 가는 직경의 섬유로 이루어져 있었다. 복합재에서는 에틸렌으로 제조된 나노탄소섬유가 보다 균질하게 분포되어 있었고, 결과적으로 Table 4에 보인 것처럼 에틸렌과 프로판과 Ni:Cu(7:3)으로부터 제

**Table 3.** Electrical Conductivities of the PVA Composites with Different Content of Carbon Nanofibers and Carbon Black

Filler	Electrical conductivity of filler(S/cm)	Content (wt.%)	Electrical conductivity of composite(S/cm)
Nanofibers from C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Ni:Cu(9:1)	11.8	30	0.006
		40	0.012
		50	0.128
Carbon black	30.3	30	0.072
		40	0.138
		50	0.878

**Fig. 1.** SEM micrographs of (a) carbon nanofibers produced from C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ni:Cu(7:3), (a) carbon nanofibers produced from C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ni:Cu(7:3), (c) PVA composite with 40 wt% carbon nanofiber from C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/Ni:Cu(7:3), and (d) PVA composite with 40 wt% carbon nanofiber from C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ni:Cu(7:3)

조된 나노탄소섬유 충전재의 전기전도도는 유사하였지만, 그들의 복합재 전기전도도에서는 에틸렌의 경우가 훨씬 높은 값을 나타냈다.

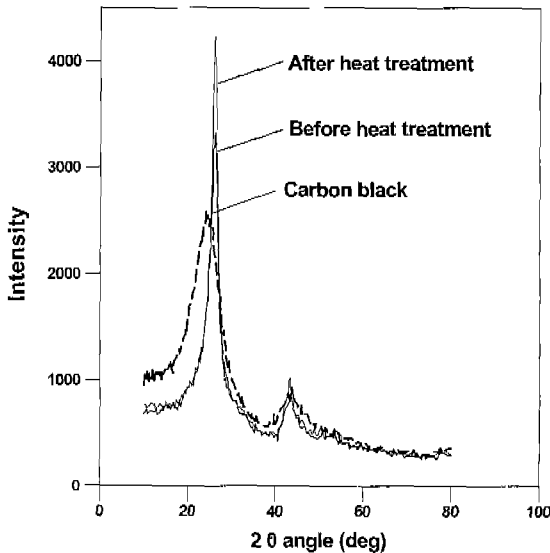
Fig. 2는 프로판과 Ni:Cu(7:3)으로부터 제조된 나노탄소섬유의 XRD 회절곡선을 카본블랙의 경우와 비교한 것으로, 나노탄소섬유와 카본블랙 모두 주 피크가 2θ = 26° 및 46° 부근에서 나타나 흑연의 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있었다. 나노탄소섬유가 카본블랙보다 피크의 폭이 좁고 강도가 큰 것으로 보아 보다 높은 결정화도를 가지며, 이러한 경향은 1100°C의 질소분위기에서 1 시간 동안 열처리함에

의해 보다 두드러졌다. Table 4에 에틸렌 및 프로판과 Ni:Cu(7:3)으로부터 제조된 나노탄소섬유 충전재의 열처리 전후의 전기전도도의 변화와, 각각의 시료를 PVA에 함침시킨 복합재의 전기전도도의 차이를 나타내었다. 나노탄소섬유 충전재의 전기전도도는 열처리에 의해 3 배정도, 복합재의 전기전도도는 5~7 배정도 증가하였다.

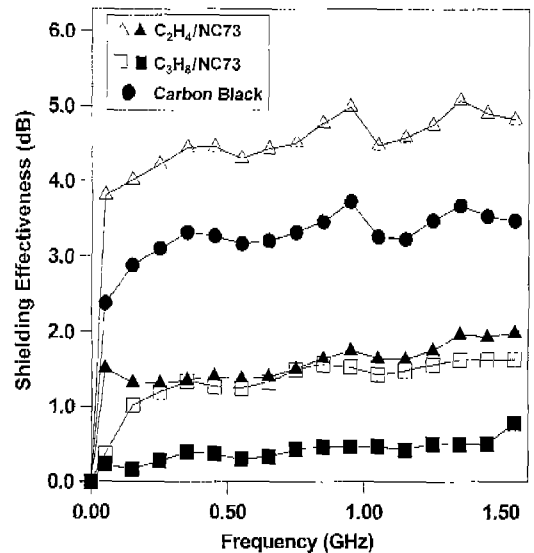
일반적으로 금속, 유리섬유, 탄소섬유, 카본블랙 등 전도성 충전재를 포함한 코팅재가 전자파차폐 특성을 제공하는 것으로 알려져 있다. 전자파 차폐용 충전재는 주로 섬유 형태인데, 이는 다른 물질과 비교하여 섬유의 길이 - 직경 비

**Table 4.** Improvement of the Electrical Conductivities of Carbon Nanofiber Filler and PVA Composites by Heat Treatment at 1100°C for 1 hr

		Heat treatment	Electrical conductivity of filler(S/)	Electrical conductivity of composite(S/)
Carbon nanofibers from	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Ni:Cu (7:3)	before	5.6	0.033
		after	14.4	0.169
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Ni:Cu (7:3)	before	4.2	0.015
		after	13.9	0.101
Carbon black			30.3	0.138



**Fig. 2.** XRD spectra of carbon nanofibers produced from C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/Ni:Cu(7:3) with and without heat treatment.



**Fig. 3.** Shielding effectiveness of carbon nanofibers and carbon black/PVA composites (closed symbol: without heat treatment, open symbol: with heat treatment).

가 높기 때문에 낮은 농도에서도 매트릭스로 사용하는 수지를 통하여 전도성 통로를 형성해주기 때문이다.<sup>13)</sup> Fig. 3은 나노탄소섬유 복합체와 카본블랙 복합체의 전자파 차폐율을 비교한 것이다. 열처리를 하지 않았을 때, 나노탄소섬유 복합체에 비해 전기전도도가 높았던 카본블랙 복합체의 경우에는 주파수영역이 500 MHz~1.55 GHz의 범위에서 전자파 차폐율이 3.2~3.7 dB, 나노탄소섬유 복합체는 0.3~2.0 dB의 값을 나타내었다. 에틸렌으로부터 제조한 나노탄소섬유 복합체가 프로판의 경우 보다 차폐효과가 뛰어났는데, 이것은 앞에서 설명한 PVA 수지 내에서 보다 균질한 분포를 이루고 있는 것 외에도, 전도성 충전제로 사용하는데 있어 섬유 형태의 나노탄소섬유가 이상적인 전자파 차폐재로 보고되었는데, 에틸렌으로부터 제조된 나노탄소섬유에서 코일형태와 유사한 꼬인 형태의 구조가 보다 두드러져 있기 때문이라고 판단되었다.<sup>14,15)</sup>

나노탄소섬유의 전기전도도를 증가시키기 위하여 1100°C에서 1 시간 동안 열처리하여 제조한 복합체의 전자파 차폐율을 측정하였는데, 1 시간의 열처리에 의해 전자파 차폐율이 2~3 dB 정도 향상되었다. 이러한 전자파 차폐율의

**Table 5.** Improvement of Shielding Effectiveness of PVA Composites by Heat Treatment of Carbon Nanofiber Filler at 1100°C for 1 hr

		Heat treatment	Shielding effectiveness at 850 (dB)
Carbon nanofibers from	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /Ni:Cu (7:3)	before	1.6
		after	4.8
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> /Ni:Cu (7:3)	before	0.5
		after	1.6
Carbon black			3.5

향상은 Table 4에 나타내었던 전기전도도 증가 경향과 잘 일치함으로써 전기전도도의 증가가 차폐율을 증가시켰음을 알 수 있었다. 에틸렌으로부터 제조한 나노탄소섬유 복합체의 차폐율만 카본블랙 복합체보다도 1.5 배정도 높았고, 열처리를 하지 않은 나노탄소섬유의 전자파 차폐율이 카본블랙의 경우에 비해 떨어지고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 600°C 온도에서 생성된 나노탄소섬유가 1000°C의 고온에서

제조된 카본블랙 보다 전기전도성이 낮는데 기인한다고 판단되었다.

셀룰라 휴대폰의 주파수인 850 MHz에서 본 연구에서 제조된 여러 가지 복합체의 전자파 차폐율을 비교하여 Table 5에 나타내었다. 열처리하지 않은 나노탄소섬유 복합재에서는 프로판의 경우가 에틸렌보다 1.1 dB, 카본블랙보다 3 dB 낮은 차폐율을 보였으며, 열처리 후에는 에틸렌으로부터 제조된 나노탄소섬유 복합재가 카본블랙 복합재보다 1.3 dB 정도 높았는데, 이러한 결과는 앞에서 언급한 것처럼 전자파 차폐효능은 전도성이 일차적으로 중요한 인자로서 작용하고, 또한 충전제의 구조적 형태가 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

Ni과 Ni-Cu 합금촉매 입자 위에서 에틸렌과 프로판가스의 화학증착반응을 통해 나노탄소섬유를 제조하여 폴리비닐알코올에 함침시켜 전자파 차폐용 복합재를 조립하였고, 전기적 특성 및 전자파 차폐율을 측정하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 나노탄소섬유의 전기전도도는 4.2~29 S/cm 범위에서 분포하였으며, 합금촉매보다 순수한 Ni촉매로부터 만들어진 나노탄소섬유의 경우가 더 높았다. 이것은 합금촉매로 제조된 섬유의 직경이 작고 상대적으로 길어서 압력을 가했을 때 조밀한 충전층을 이루지 못했기 때문으로 해석된다.
2. 나노탄소섬유 복합재의 전기전도도는 0.002~0.033 S/cm 범위에서 분포했고 촉매에 따른 효과는 충전재와 반대의 경향이 보였는데, 합금촉매로 제조된 높은 비표면적의 나노탄소섬유가 상대적으로 가늘고 길어 고분자 매트릭스 안에서 접촉이 용이하였기 때문이라고 판단되었다.
3. XRD 분석을 통하여 나노탄소섬유의 주 피크가  $2\theta = 26^\circ$  및  $46^\circ$  부근에서 나타나 흑연의 결정구조를 확인하였고,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리에 의해 결정화도를 증가시킬 수 있었다.
4. PVA 복합재에서, PVA 양에 대한 나노탄소섬유의 함량이 증가할수록 전기전도도는 기하급수적으로 증가했고,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 열처리를 통하여 나노탄소섬유 복합재의 전기전도도는 5~7 배 증가하였으며, 전자파 차폐율은 2~3 dB 정도 향상시킬 수 있었다.
5. 에틸렌가스와 Ni:Cu(7:3) 촉매에서 생성된 나노탄소섬유를 열처리시켜서 충전재 함량 40 wt%와 20~40  $\mu\text{m}$ 의 두께로 제조된 폴리비닐알코올 복합재의 전자파 차폐율은 850 MHz에서 5 dB 정도로, 같은 조건에서 카본블랙이 충전된 복합재보다 높게 얻어졌다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천

연 신기능성 소재 연구센터와 두뇌한국 21사업 핵심분야의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. J. Joo, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, "Control of Dielectric Response of Polyanilines: Applications to EMI Shielding," *Proceedings of the Antec. '95*, **2**, 1672-1677 (1995).
2. W. C. Bushko, V. K. Stokes and J. Wilson, "EMI Shielding Effectiveness of Fiber-filled Plastics Material Testing Issues," *Proceedings of the Antec. '99*, **2**, 1499-1502 (1999).
3. N. M. Rodriguez, A. Chambers and R. T. K. Baker, "Catalytic Engineering of Carbon Nanostructures," *Langmuir*, **11**, 3862-3866 (1995).
4. P. E. Anderson and N. M. Rodriguez, "Growth of Graphite Nanofibers from the Decomposition CO/H<sub>2</sub> over Silica-supported Iron-nickel Particles," *J. Mater. Res.*, **14**(7), 2912-2921 (1999).
5. Y. Y. Fan, F. Li, H. M. Cheng, G. Su, Y. D. Yu and Z. H. Shen, "Preparation, Morphology and Microstructure of Diameter-controllable Vapor-grown Carbon Nanofibers," *J. Mater. Res.*, **13**(8), 2346-2352 (1998).
6. M. S. Kim, "Preparation and Application of Vapor Grown Carbon Fiber," *Materials*, Korean Institute of Chemical Engineers, **10**(1), 38-61 (1999).
7. C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman and B. Fultz, "Hydrogen Desorption and Adsorption Measurements on Graphite Nanofibers," *Appl. Phys. Lett.*, **73**(23), 3378-3380 (1998).
8. W. Lu and D. D. L. Chung, "Mesoporous Activated Carbon Filaments," *Carbon*, **35**, 427 (1997).
9. M. S. Kim, W. J. Woo, H. K. Song, Y. S. Lim and J. C. Lee, "Characterization of Nanostructure and Electronic Properties of Catalytically Grown Carbon Nanofiber," *J. Kor. Cer. Soc.*, **37**(4), 345-353 (2000).
10. M. S. Kim and D. Y. Kim, "Application of Catalytically Grown Carbon Nanofiber in Double Layer Capacitor," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(1), 34-41 (1998).
11. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "The Interaction of Hydrocarbons with Copper-nickel and Nickel in the Formation of Carbon Filaments," *J. Catalysis*, **131**, 60-73 (1991).
12. M. S. Kim, N. M. Rodriguez and R. T. K. Baker, "The Role of Interfacial Phenomena in the Structure of Carbon depositss," *J. Catalysis*, **134**, 253-268 (1992).
13. R. Larry, "Conductive Thermoplastic Compounds for EMI/RFL Applications," *Proceedings of the Antec. for Portable and Wireless Electronics*, 121-128 (1998).
14. S. Motojima and H. Iwanaga, "Vapor growth of Micro-coiled Carbon Fibers and the Properties," *Tanso*, **174**, 215-224 (1996).
15. X. Q. Chen, T. Saito, M. Kusunpki and S. Motojima, "Three-dimensional Vapor Growth Mechanism of Carbon Microcoils," *J. Mater. Res.*, **14**(11), 4329-4336 (1999).