

填充碳纳米管/石墨的复合型电磁波屏蔽膜

李宏建*, 彭景翠, 陈小华, 夏辉, 胡艾希^a

(湖南大学电子材料研究所, ^a化学化工学院, 长沙 410082)

摘要: 介绍一种填充碳纳米管/石墨的复合型电磁波屏蔽膜的组成、制备及其耐老化性能。实验发现: 当碳纳米管/石墨的配比为 1/71/2、有机聚合物/导电填料的配比为 29.6/70.432.4/67.6 时, 该屏蔽膜具有最佳的电性能、屏蔽性能和加工性能, 且在一定条件下具有负的温度系数。用多层结构模型讨论了该屏蔽膜的导电性, 并与铜、镍蒸发膜的屏蔽特性进行了比较。

关键词: 碳纳米管; 屏蔽膜; 导电性; 屏蔽效应

中图分类号: O484 文献标识码: A

1 前言

由于科学技术的飞速发展, 我们周围的电子仪器产品几乎都是用大规模和超大规模集成电路制成的。这些电器设备所使用的电流都是微电流, 因此, 就容易发生由于外界电磁波干扰 (EMI) 和自身线路及元件产品电磁波干扰而出现故障。这在欧美等发达国家, 正成为一大社会公害, 对此早已作出了严格的规定。近年来, 电子仪器外壳由于轻型、小型等要求, 大都采用塑料, 但塑料制品通常是绝缘体, 完全不具备屏蔽电磁波的功能。因此, 为使塑料具有屏蔽电磁波功能, 一是对塑料制品作表面处理以形成导电膜, 另一是把导电填料与塑料共混, 即用所谓复合方法来使塑料导电。据介绍^[1], 其复合型电磁波屏蔽膜主要采用金属如银、镍、铜等作导电填料。本文报道用碳纳米管作导电填料制备复合型电磁波屏蔽膜。由于碳纳米管有很奇特的电子特性, 它可以是禁带很窄的半导体或中等禁带宽度的半导体, 也可以变成很好的金属, 成为一种准一维的导体, 对其迁移率的估算表明, 沿管轴方向的迁移率可以与良导体相媲美, 并且碳纳米管具有超强的力学性能, 表现为杨氏模量和弯曲强度高, 韧性极好。根据碳纳米管表现出来的优异的力学性能和独特的电学性能, 我们选用自制的碳纳米管 (CN) 和改性石墨 (G) 配合使用, 并选用合适的配比, 得到了体积电阻率为 $0.110 \Omega \cdot \text{cm}$ 、具有优良的屏蔽性能和加工性能的屏蔽膜, 可根据需要加工成各种产品。

2 实验

2.1 实验方法

根据文献^[2]介绍的类似方法进行选材。我们选择 YD128 环氧树脂作基材, 以碳纳米管和改性石墨作导电填料。调节碳纳米管/石墨的配比 1/71/2。按比例将碳纳米管/石墨添加在适量的 YD128 环氧树脂中混炼, 即可得到电阻率为 $0.110 \Omega \cdot \text{cm}$, 加工性能优良的复合型电磁波屏蔽膜, 可直接涂于电器壳体的内、外表面。具体相电阻率和加工性能测试见文

* 通讯联系人, Email: lhjian@mail.hunu.edu.cn

收稿日期: 2000 - 07 - 26; 修回日期: 2000 - 12 - 05。

献 [2] 和 [3]]

2.2 实验结果

2.2.1 碳纳米管/石墨的配比研究 导电填料对电磁波屏蔽膜的电性能影响很大,因此在满足机械加工性能的条件下,对碳纳米管/石墨配比的研究十分重要。研究结果见表 1。

表 1 碳纳米管/石墨的对比对屏蔽膜电性能的影响

Table 1 Effect of ratio of carbon nanotubes to graphite on electrical properties of shielding films

CN/G	1/7	1/6	1/5	1/4	1/3	1/2	2/1	4/1
$\rho/\Omega\cdot\text{cm}$	0.21	0.29	0.41	0.72	1.25	1.89	10.60	37.00

2.2.2 不同配方时屏蔽膜的电性能 经试验选定屏蔽膜的基本组分, A 组为 YD128 环氧树脂(含助剂), B 组为碳纳米管/石墨(含助剂), A 组与 B 组的配比试验结果见表 2。

表 2 A、B 两组不同配方时屏蔽膜的电性能

Table 2 Electrical properties of shielding films of different ratios for A, B groups

CN/G	17		15	
AB	29.670.4	32.467.6	29.670.4	32.467.6
$\rho/\Omega\cdot\text{cm}$	0.292	0.524	0.729	0.851
	0.287	0.506	0.733	0.821
	0.290	0.513	0.741	0.879

2.2.3 耐老化性能 老化是一种不可逆的化学反应,因为高分子本身的结构状态,在样品制备时,往往不是反应的终点,要随外界(环境)的因素而变化,外界环境因素有物理、化学及生物因素,太阳光、热,特别是氧化,都容易引起老化^[3]。

老化试验分为自然老化和人工老化,所有试验都采用化工部颁布的标准。① 室内自然老化,将试样存放在阴面房间的实验室内,从冬到夏,温度变化 534℃,自然存放一年,观察体电阻率的变化,实测结果为体电阻率变化率小于 1.1%。② 耐湿热老化,按照部颁标准,试验条件为:温度(47±1)℃,相对湿度(96±2)%,在调温调湿试验箱内进行,试验时,保持上述条件 24 h 为一个试验周期,称为恒温恒湿周期,连续测量 672 h,电阻率的最大变化率为 3.4%,平均为 2.6%。③ 耐高温老化,在 120℃和 140℃的条件下,分别恒温 24 h,每 30 min 测一次电阻率,实测结果为:电阻率的变化为 -2.80%~2.84%。④ 耐电流老化,该试验与高温老化本质一致,但试验条件更接近使用状态,试验结果更为直观。试验条件为:直流 50 V,电流密度 9.6 A/cm²,每 30 min 测量一次,连续测量 24 h,体电阻率在 -2.76%~ -2.79%变化。

3 讨 论

3.1 导电性

根据屏蔽膜电镜照片分析,宏观上屏蔽膜的结构等效成二个无序导电层,一个绝缘层的三层结构,导电层简化成二个导电格点,而绝缘层等效成一个势垒。

在绝缘层间加一电压 V 的电场,利用 WKB 近似,经过一系列计算,可得到屏蔽膜在低电压下的导电性关系。

$$J = J_L \bar{\varphi} v e^{-A\bar{\varphi}^{-1/2}}, \quad J_L = \frac{(2m)^{1/2}}{\Delta S} \left(\frac{q}{h}\right)^2, \quad A = \frac{4\pi\beta\Delta S}{h} (2m)^{1/2} \quad (1)$$

式中, $\Delta S = S_2 - S_1$ 为势垒宽度; $\bar{\varphi}$ 为平均势垒高度; m 为电子质量; q 为电子电量; h 为普朗克常数; β 为常数。

实际上, 我们应将屏蔽膜看成导电层与绝缘层交替迭合的多层材料。从 5 层推至 $(2n + 1)$ 层 (n 为势垒数), 可得到低电压下屏蔽膜的导电性关系^[5]:

$$J_n = J_L \bar{\varphi}^{1/2} v e^{-A\bar{\varphi}^{-1/2}} \frac{1 - e^{-nA\bar{\varphi}^{-1/2}}}{1 - e^{-A\bar{\varphi}^{-1/2}}} \quad (2)$$

(1)(2) 式很好地说明了屏蔽膜在低电压时 $I-V$ 特性呈直线关系的实验事实。

从屏蔽膜的导电性式(1)(2)可知, 电流密度是各势垒的平均高度、势垒宽度及外加电压的函数(温度一定), 因此可以确定, 屏蔽膜的导电性由聚合物的性质与结构、导电填料的浓度及电压等因素决定, 对于式(1)(2)利用所有已知数据, 取定 $\bar{\varphi} = 1 \text{ eV}$, $\Delta S = 2, 3, 4, 5 \text{ nm}$, $\beta = 0.96$ 。分别作 ρV 图, 如图 1 所示, 同样可作 JV 图。用式(2)计算的理论值比式(1)的理论值更符合实验测量值。

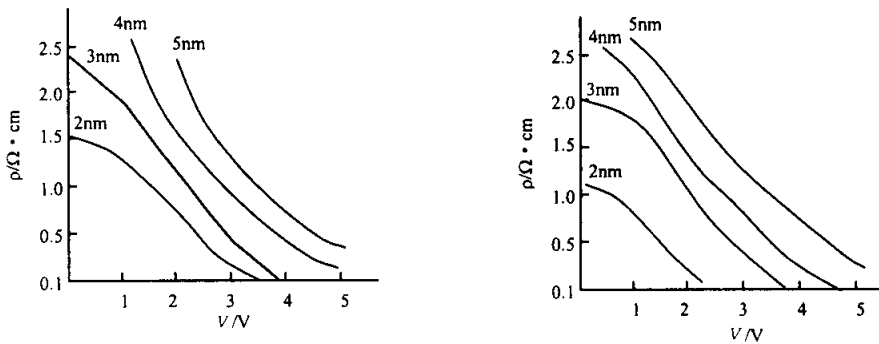


图 1 电阻率随电压的变化

a. 式(1)的理论值, b. 式(2)的理论值

Fig. 1 Bulk resistivities vs voltage

a. Theoretic values of Eq(1), b. Theoretic values of Eq(2)

3.2 温度特性

图 2 给出了填充碳纳米管/石墨的电磁波屏蔽膜电阻率与温度的关系, 从图可以看出, 当温度 T 低于 200°C 时, 其电阻随温度 T 的升高而增加, 当温度 T 高于 200°C 时, 温度系数为负值, 这是典型的半导体行为, 显然在 200°C 附近发生了相变, 即从金属特性转变成了半导体特性, 这是两种不同的导电机制^[6]。

3.3 加工性能

图 3 示出了混炼条件对屏蔽膜电性能的影响, Dennenbery 指出由于混炼条件破坏碳结构而导致高阻的情况在屏蔽膜中也可以见到, 由快黑制成的屏蔽膜

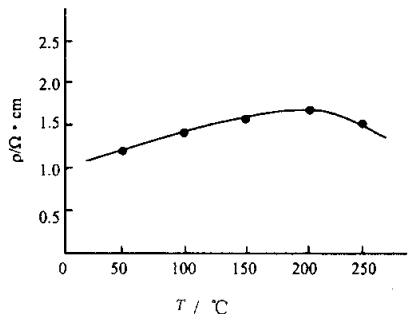


图 2 电阻率随温度的变化

Fig. 2 Bulk resistivities vs temperature

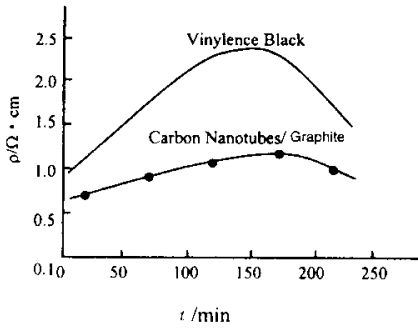


图 3 电阻率随混炼时间的电压变化

Fig.3 Bulk resistivities vs processing times

随混炼造成的影响较大,但由碳纳米管/石墨制成的屏蔽膜呈现出优异的电性能和加工性能,混炼造成的电阻变化也不大。

3.4 屏蔽效应

根据 Schelkunoff 理论^[6],屏蔽效应的总和为:

$$S = 50 + 10\log \frac{\rho}{f} + 1.7t\sqrt{\frac{f}{\rho}} \quad (3)$$

式中, t 为屏蔽材料厚度; ρ 为屏蔽材料电阻率; f 为电磁波频率。

由(3)式可知,屏蔽效应与屏蔽材料的电阻率密切相关,屏蔽材料的体电阻越低,屏蔽效应就越大。利用(3)式,电阻率 ρ_B 分别取 1、0.1、0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$,可求出

屏蔽效应的频率依赖关系,如图 4 所示。

为了进一步讨论碳纳米管/石墨屏蔽膜的电磁波屏蔽特性,对它与铜、镍蒸发膜的电磁波屏蔽特性进行了比较,如图 5 所示。

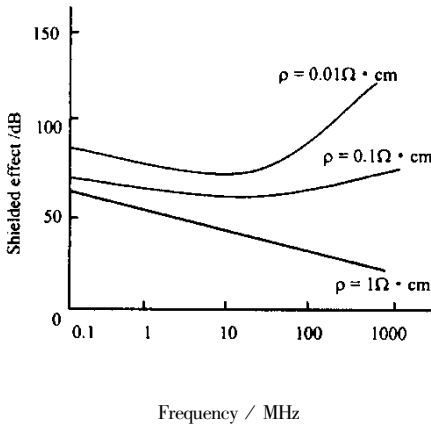


图 4 由屏蔽效应理论来计算衰减屏蔽膜厚度 $t = 0.1 \text{ cm}$

Fig.4 Decays calculated by theory of shielded effect Thickness of shielded films $t = 0.1 \text{ cm}$.

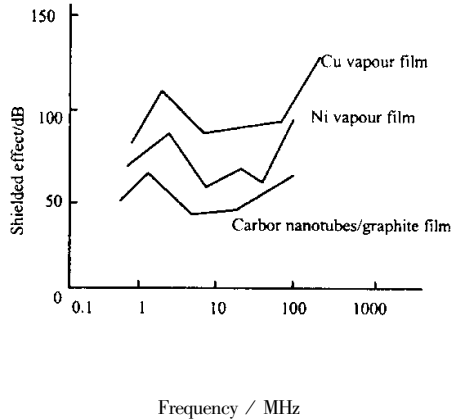


图 5 碳纳米管/石墨膜与铜、镍蒸发膜屏蔽特性比较

Fig.5 Comparison between shielded properties of Cu, Ni vapour films and carbon nanotubes/graphite film

4 结 论

本文研究了屏蔽膜的组成处理条件对导电性能的影响及其老化性能,实验发现,用碳纳米管/石墨作导电填料制备的电磁波屏蔽膜在某个配比范围有最佳的电性能,屏蔽性能及加工性能,在一定条件下存在负的温度系数,并用多层结构模型讨论了屏蔽膜的导电性,并与铜、镍蒸发膜的屏蔽特性进行了比较。该屏蔽膜可根据需要加工成各种产品。

参 考 文 献

- [1] Quebubozhi(雀部博之), *Conductive Polymeric Materials*(导电高分子材料), Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1990
- [2] Peng Jingcui(彭景翠), Li Hongjian(李宏建). *Journal of Functional Materials*(功能材料), 1993 , **24** : 323
- [3] Labac J.F . *Polymeric Science and Experiment methods*(高分子科学实验方法), Science Press(科学出版社), Beijing(北京), 1990
- [4] Ozaki M , Peebles D L , Weinderger B R , *et al.* . *J. Appl. Phys.* , 1980 , **51** : 4252
- [5] Li Hongjian(李宏建), Peng Jingcui(彭景翠). *Chinese Journal of Semiconductors*(半导体学报), 2000 , **21** : 586
- [6] Peng Jingcui(彭景翠). *Science in China A* (中国科学 A), 1990 , **8** : 819
- [7] Schelkunoff S A . *Electromagnetic Wave Theory*(电磁波论), Rockwave Bookshop(岩波书屋), Science Press (科学出版社), Beijing(北京), 1964

Mixed Style Shielding Film Filled with Carbon Nanotubes/Graphite

Li Hongjian^{*} , Peng Jingcui , Chen Xiaohua , Xia Hui , Hu Aixi^a
(*The Institute of Electronic Materials , a. College of Chemistry and Chemical Engineering , Hunan University , Changsha 410082*)

Abstract The fabrication of mixed style shielding film filled with carbon nanotubes/ graphite and the influence of their constitution and treat conditions on the conductivity and their ageing properties are presented. Based on experiments , it is found that the shielding films are of the best electronic , shielding and mechanical properties with the ratios of carbon nanotubes to graphite and organic polymer to conductive substance ranging from 1/7 to 1/2 and from 29.6/70.4 to 32.4/67.6 respectively , and in some conditions , they occur negative temperature coefficient. A formula of current density of shielding films can be derived from multiple layers structure model , whose theoretical value agrees with experimental results very well. It was compared between shielded properties of Cu and Ni vapour films and carbon nanotubes/graphite film.

Key words Carbon nanotube , Shielding film , Conductibility , Shielded effect

* To whom correspondence should be addressed , Email : lhjian@mail.hunu.edu.cn