

Carbon Black-Polyethylene 복합재료의 Percolation Threshold 전후 저항율에 미치는 온도의 영향

신순기[†]

강원대학교 신소재화학공학부

Effect of the Temperature on Resistivity of Carbon Black-Polyethylene Composites Below and Above Percolation Threshold

Soon-Gi Shin[†]

Division of Advanced Materials and Chemical Engineering, Kangwon National University 1 Joongang-ro
Samcheok-si, Gangwon-do, Korea 245-711

(2009년 7월 20일 접수 : 2009년 10월 20일 최종수정 : 2009년 10월 27일 채택)

Abstract Temperature dependency of resistivity of the carbon black-polyethylene composites below and above percolation threshold is studied based on the electrical conduction mechanism. Temperature coefficient of resistance of the composites below percolation threshold changed from minus to plus, increasing volume fraction of carbon black; this trend decreased with increasing volume fraction of carbon black. The temperature dependence of resistivity of the composites below percolation threshold can be explained with a tunneling conduction model by incorporating the effect of thermal expansion of the composites into a tunneling gap. Temperature coefficient of resistance of the composites above percolation threshold was positive and its absolute value increased with increasing volume fraction of carbon black. By assuming that the electrical conduction through percolating paths is a thermally activated process and by incorporating the effect of thermal expansion into the volume fraction of carbon black, the temperature dependency of the resistivity above percolation threshold has been well explained without violating the universal law of conductivity. The apparent activation energy is estimated to be 0.14 eV.

Key words composites, percolation, polyethylene, carbon black, tunneling conduction.

1. 서 론

절연성 플라스틱(polyethylene)과 탄소분말(carbon black)로 구성되는 복합재료는 저항 값의 폭이 넓어 스위치소자, 도전도료 등에 널리 응용되고 있다.¹⁻³⁾ 여기서 탄소분말의 충전량에 따른 이 재료의 도전율(σ)과 유전율(ϵ_r')의 변화는 탄소분말의 체적분율(V_c)에서 percolation threshold (P_c) 값을 뺀 것의 절대값($|V_c - P_c|$)을 변수로 각각의 임계지수 t 와 s 를 이용하여 $\sigma \propto (V_c - P_c)^t$, $\epsilon_r' \propto (V_c - P_c)^{-s}$ 로 나타내어진다.^{4,6)} 여기서 P_c 란 탄소분말의 충전량 증가에 따라서 복합재료의 저항율(ρ)이 급격한 감소에서 완만한 감소로 전이하는 V_c 를 의미하며, 이때 전류의 전계 의존성은 non-ohmic에서 ohmic으로 변화 한다.^{6,7)} P_c 이하에서는 탄소분말의 거대 응집체가 생기는 하지만, 전극 사이를 이어주는 도전경로(percolation path)는 형성되지 않는다. 이러한 P_c 이하 복합재료에서 전류의 전계 의존

성은 터널전도 기구로 설명되고 있다.⁶⁻⁸⁾ P_c 이하 복합재료의 저항율 임계지수는 1보다 크고, 유전율 임계지수는 1이므로, 이 재료의 유전특성에 유효매질 근사이론을 적용하여 유전율의 온도의존성이 설명되고 있다.⁹⁾ 한편 P_c 이상 복합재료의 전기전도는 도전경로를 통한 전도가 지배적이 된다. P_c 이상의 탄소분말 충전에 따른 복합재료의 도전율 변화는 $\sigma \propto (V_c - P_c)^2$ 로 나타낼 수 있다.^{6,7)} 여기서 임계지수 2는 scaling함수를 이용하여 유한크기 망상저항체의 저항변화 형태를 무한계로 확대함으로서 얻어지는 것으로 이것을 도전율의 일반법칙이라 한다.^{4,5)} 따라서 실험결과에서 임계지수 2가 얻어지면 그러한 재료는 도전율의 일반법칙을 만족시키게 된다.

본 연구에서는 P_c 전후의 조성을 갖는 carbon black-polyethylene 복합재료의 저항율에 미치는 온도의 영향을 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

결합재 역할을 하는 플라스틱으로는 고밀도 폴리에틸렌

[†]Corresponding author

E-Mail : ssg@kangwon.ac.kr (S. -G. Shin)

(Mitsubishi Chemical Co., HDPE), 탄소분말은 373 K에서 3.6 ks, 대기 중에서 가열하는 방법으로 흡착수분을 제거한 Asahi-Thermal (Asahi Carbon Co.,)을 이용하였다.

시험편 제작과 측정방법은 이전의 연구^{10,11)}에서 상세히 언급하였으므로 여기서는 간단히 설명한다. 결합재와 탄소분말의 혼합은 일정비율로 칭량하여 413 K에서 0.9ks동안 실시하였다. 혼합물을 353 K까지 서냉 후 10 mm 크기로 절단하였다. 저항을 측정 시험편은 위와 같은 순서로 얻어진 절단체를 423 K에서 0.6 ks동안 가열프레스를 이용하여 성형하였다. 탄소분말의 체적분율이 적어 저항율이 큰 경우에는 얇게, 그 반대인 경우에는 두껍게 하는 방법으로 0.05-2 mm두께의 sheet type 시험편을 제작하였다. 전극은 3 mm ϕ 의 구리선을 이용하였다. 탄소분말의 체적분율은 HDPE (0.954 g/cm³)와 carbon black (1.8 g/cm³)의 비중을 이용하여 구하였다.⁸⁾ 저항율은 대기 중에서, 20 M Ω 이상의 경우에는 진동용량형전위계(TR-84type, Taketa Irken Co.,)로 직류전압 인가 후 30 분값을 이용하였다. 한편, 20 M Ω 이하의 경우에는 디지털멀티미터(195A type, Kesure Co.,)를 이용하였다. 열팽창계수는 직경 5 mm, 길이 10 mm의 별도 시험편을 제작하여 열응력변위 측정 장치(SS-TMA, Rigaku Co.,)로 측정하였으며, 표준은 같은 크기의 석영을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 인가전계(E)를 10 kV/cm로 하여 측정한 복합재료의 저항율과 탄소분말 체적분율의 관계를 나타내었다. 이 그림으로부터 이때의 P_t 는 0.244가 됨을 알 수 있다. 즉 이 값은 전류거동이 ohmic에서 non-ohmic으로 전이하는 탄소분말의 체적분율이 된다.^{6,7)} 이 값을 이용하여 임계지수를 계산하면 2가 얻어지므로 도전율의 일

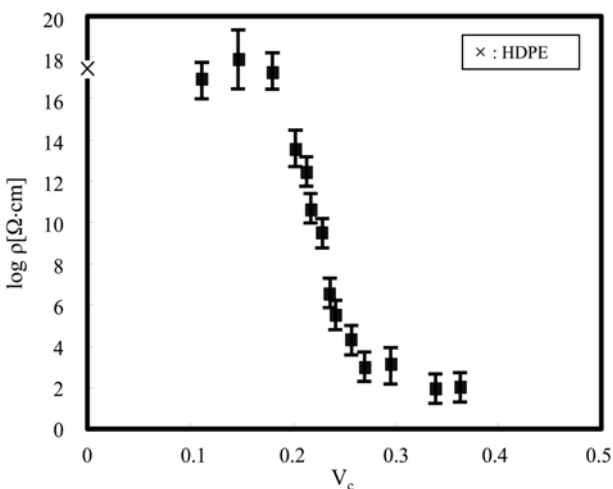


Fig. 1. Change of resistivity for volume fraction of carbon black.

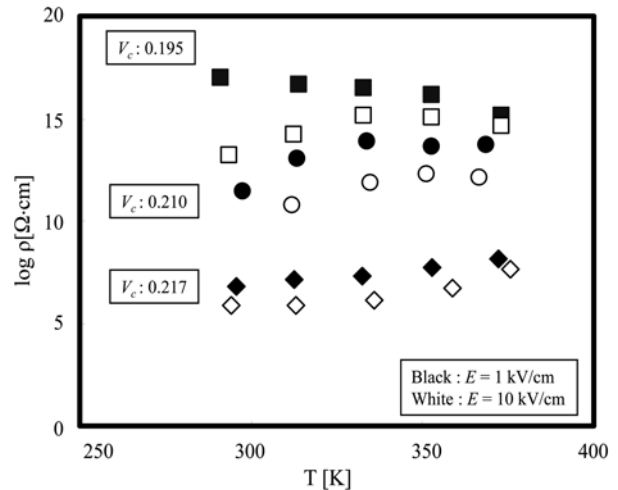


Fig. 2. Temperature dependence of resistivity of the composites with $V_c < P_t$.

반법칙을 만족시킴을 알 수 있다. 한편 non-ohmic 거동을 나타내는 P_t 이하 복합재료에서는 탄소분말에 의한 도전경로가 존재하지 않기 때문에 터널 전도기구에 의한 것으로 생각 된다.^{6,7)}

여기서 먼저 P_t 이하 복합재료의 저항율 온도 의존성에 대하여 설명하기로 한다. Fig. 2에는 Fig. 1에서 얻어진 P_t 값인 0.244보다 적은 0.195, 0.210, 0.217인 시험편의 저항율에 미치는 온도의 영향을 나타내었다. 여기서는 인기전계를 1 kV/cm, 10 kV/cm의 2 가지로 변화시켰다. 1 kV/cm의 경우 탄소분말의 체적분율이 증가함에 따라서 저항 온도계수가 -에서 +로 변함을 알 수 있다. 또 인가전계 값 차이에 따른 저항율의 온도 의존성 차이는 탄소분말의 체적분율이 증가함에 따라서 작아진다. 여기서 주목해야 할 사항은 0.195의 경우에 저항율 온도 의존성이 인가전압 1 kV/cm에서는 -이었으나, 10 kV/cm에서는 +를 나타낸다는 것이다. 또 인가전계의 차이에 따라서 저온 저항율은 10³정도의 변화를 나타내며, 고온에서는 거의 동일한 값을 나타내고 있다. 한편 10 kV/cm에서 +를 나타낸 저항 온도 계수는 탄소분말의 체적분율이 증가함에 따라서 작아진다. 0.217의 경우에는 1 kV/cm에서도 저항 온도 계수가 +를 나타낸다.

Sheng은 본 연구에서 취급하고 있는 것과 동일한 복합재료를 대상으로 하여 열유동 전압을 고려한 터널 전도기구를 제안하고 있다(Fig. 3).¹²⁾ 이 기구는 Fig. 3(a)에 나타낸 것과 같이 탄소분말 cluster (CB cluster) 사이에 존재하는 플라스틱 층을 매개로 한다. 이 플라스틱 층이 거리 L 의 tunneling gap을 형성하여, CB cluster의 끝부분 (면적 S)에서 터널전도가 일어난다. 이 tunneling gap은 Fig. 3(b)에 나타내는 것과 같은 rectangular potential barrier로 근사된다. 이 모델을 이용하면 본 연구에서 대상으로 하고 있는 복합재료의 저항 온도 의존성이 설명가능하다.

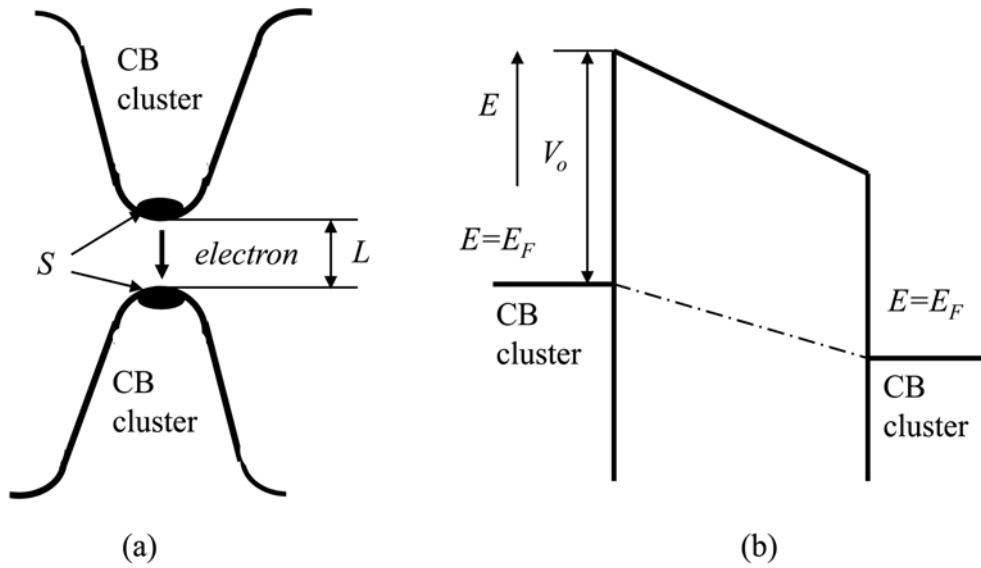


Fig. 3. A tunneling gap between carbon black clusters in composite below P_t , and rectangular potential barrier approximation (a) A tunneling gap between carbon black clusters below P_t , (b) Rectangular potential barrier approximation for tunneling gap.¹²⁾

여기서 이 모델을 이용하여 P_t 값 이하의 경우에 대하여 저항을 온도의존성을 검토하여 보기로 한다. 전류밀도 j 는 다음과 같은 식을 이용하여 얻어진다.¹²⁾

$$j = \left(\frac{T_1}{\pi T}\right)^2 \int_0^{-E_A} d\varepsilon_T j_0(\varepsilon) \exp[-2XL\xi(\varepsilon)] \exp\left[-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2\right] + \int_{-E_A}^0 d\varepsilon_T j_1(\varepsilon) \exp\left[-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2\right] + \int_0^{E_A} d\varepsilon_T j(\varepsilon_A - \varepsilon_T) \exp\left[-\frac{T_1}{T}\varepsilon_T^2\right] \quad (1)$$

여기서 T 는 온도[K], $\varepsilon = \varepsilon_A + \varepsilon_T$ 이다. ε_A 는 potential barrier의 최대값을 페르미수준으로 하는데 필요한 전계로 규격화한 tunneling gap사이의 인가전계[E], ε_T 는 CB cluster 사이에서 형성된 capacitance가 열평형상태에서 등가적으로 나타나는 열유동 전계이다. $\xi(\varepsilon)$ 은 potential barrier와 페르미 수준에 둘러싸여진 면적에 관계하는 터널장벽 결정 인자, T_1 은 터널면적 인자이다. j_0, j_1 은 터널전류로, 각각 $\varepsilon < 1, \varepsilon > 1$ 의 조건에서 이용된다. X 는 $8\pi^2 m V_0 / h^2$ (여기서 m 은 전자질량[g], V_0 는 rectangular potential barrier의 높이, h 는 프랑크 상수[erg/sec])로 나타내는 터널상수이다. 이 모델을 이용한 계산에 있어서 복합재료의 열팽창 효과는 다음과 같이 정리된다. 탄소분말의 체적분율이 0에서 P_t 까지인 재료의 열팽창계수는 $1850 \sim 1400 \times 10^{-7}/K$ 이며, 탄소분말의 충전량이 증가함에 따라서 선형적으로 감소한다.¹³⁾ P_t 이하 복합재료에 대한 열팽창계수 값으로는 $1500 \times 10^{-7}/K$ 를 이용하였다.

Fig. 4에는 V_0 를 2 eV,^{6,7)} 터널면적 S 를 500 nm^2 로 하여 계산한 저항율의 온도 의존성을 나타내었다. 그림 중의 저항율은 $L = 9 \text{ nm}, T = 293 \text{ K}$ 의 값으로 규격화한 것이다.

저항율의 온도 의존성을 나타내는 저항온도계수는 +가 되며, 그 기울기는 tunneling gap이 넓어짐에 따라서 증가하고 있다. 그림 중에 표시한 기울기(slope)는 293 K에서의 저항율(ρ_{293})을 기준으로 하여 $1/\rho_{293} \times (\rho(T) - \rho_{293})/\Delta T$ 식을 이용하여 구한 것으로 0.011~0.013/K이다. 이 값은 Fig. 2에 나타낸 10 kV/cm 전계를 인가한 경우에 얻어진 탄소분말의 충전에 대한 저항율의 온도의존성을 정성적으로 설명하고 있다고 생각된다. 즉 Fig. 2에서 탄소분말의 체적분율이 0.195인 시험편에서 관찰된 저항온도 계수의 변화(+에서 -로)는 다음과 같은 이유에 의한 것으로 생각된다. 탄소분말의 체적분율이 0.195인 시험편의 전류가 결합상 플라스틱에 흐르는 열활성형 전류와 탄소분말 응집체간의 터널전도 전류로 구성된다고 가정하면, 전자의 전도과정은 저전계 1 kV/cm에서 지배적이 된다. 한편

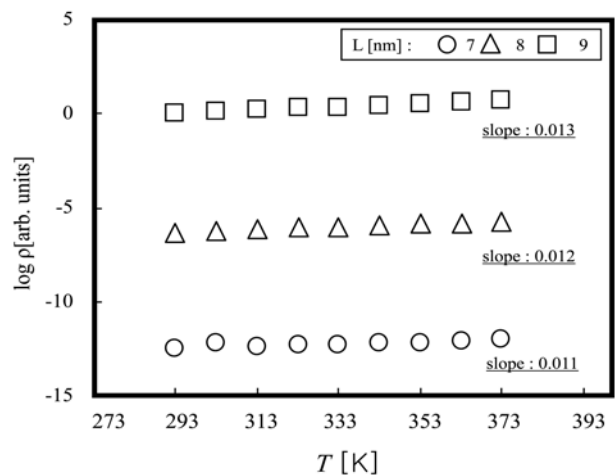


Fig. 4. Temperature dependence of resistivity obtained by calculation with Sheng's model.

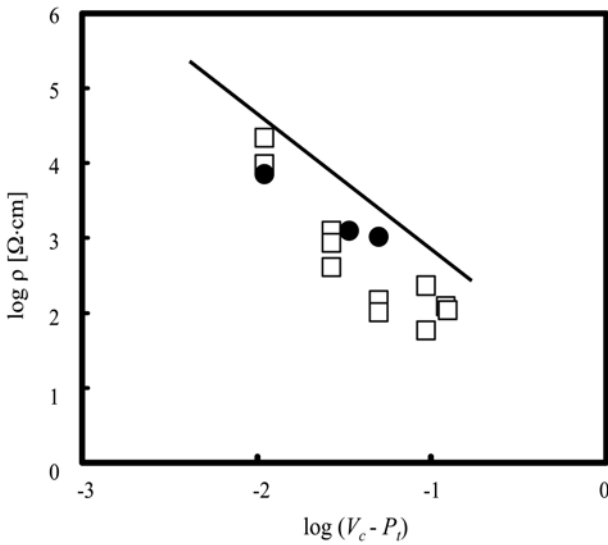


Fig. 5. Change of resistivity for the samples with $V_c > P_i$ for $\log(V_c - P_i)$.

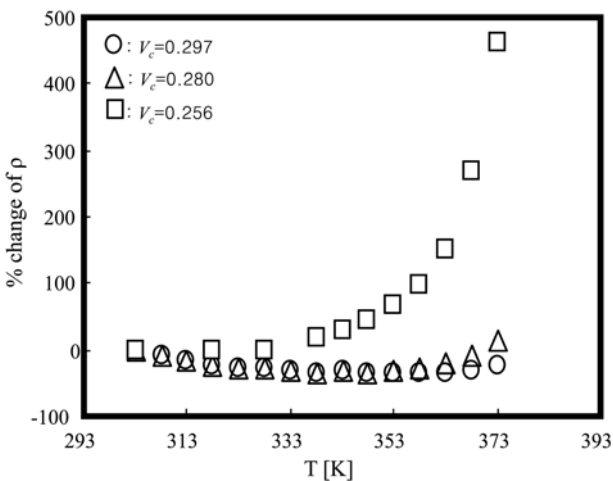


Fig. 6. % change of resistivity of the samples with $V_c > P_i$ for temperature which is normalized by the value at 303 K.

후자의 터널전도 전류는 보다 높은 전계인 10 kV/cm에서 지배적이 될 것으로 생각된다. 높은 전계에서 지배적으로 되는 터널전도 전류는 tunneling gap의 열팽창에 의하여 저항온도계수가 +로 변화한다. 이러한 사실로부터 Fig. 2에 □으로 나타낸 저항율의 온도의존성은 10 kV/cm의 전계에서 터널전도 전류가 지배적이 됨으로 인하여 저항온도계수가 +를 나타내지만, 353 K 이상 고온에서는 저항온도계수가 -를 나타내는 열활성형 전류가 지배적으로 되는 과정에 의하여 설명이 가능하게 된다. 따라서 P_i 이하의 저항율 온도 의존성은 tunneling gap의 열팽창 효과를 도입함으로써 터널전도기구 모델로 정성적 설명이 가능하게 됨을 알 수 있다.

다음에는 P_i 이상의 경우에 대하여 설명한다. Fig. 5에는 P_i 이상 탄소분말의 체적분율을 갖는 복합재료의 저항율

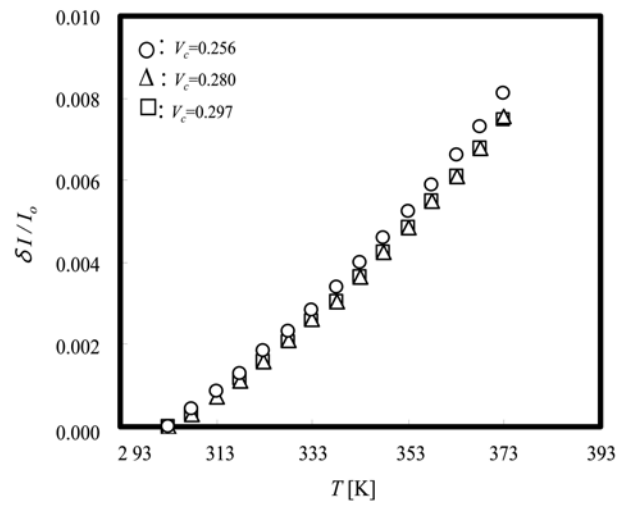


Fig. 7. Change of the ratio of the differential length of $\delta l(T)$ between the length at T and the original length l_0 at 300 K to l_0 for temperature.

변화를 나타내었다. 그림 중 직선의 기울기는 2가 된다. 이것은 P_i 이상 복합재료는 도전율의 일반법칙을 만족시키고 있다는 것을 의미한다.^{4,5)} Fig. 6에는 Fig. 5에서 ●로 나타낸 3개 시험편의 온도 의존성을 나타내었다. 여기서, 저항율의 변화는 각각 시험편의 303 K 저항율 값으로 규격화한 것이다. 저항율 변화는 303 K에서 323 K의 온도영역에서 시험편의 종류에 관계없이 -값을 나타내며, 그 기울기의 절대값은 탄소분말의 체적분율이 높아짐에 따라서 길보기에는 증가하여, 탄소분말의 체적분율에 따라서 저항율에 미치는 온도의 영향이 다른 것처럼 보인다. 한편, 저항율의 변화정도는 온도가 높아질수록 커지며, 그러한 경향은 탄소분말의 체적분율이 증가할수록 작아진다. 고온 쪽에서 저항온도계수의 급격한 증가는 큰 +값을 갖게 하는 HDPE 결정용해의 영향인 것으로 생각된다.

탄소분말의 체적분율에 따른 도전율의 변화 형태를 좌우하는 percolation path는 P_i 이상을 갖는 복합재료에서 형성된다. 이때 도전율의 변화는 앞에서 언급한 바와 같이 $\sigma \propto (V_c - P_i)^2$ 에 따른다.^{4,5)}

여기서 도전율에 미치는 온도의 영향을 도입하기 위하여 percolation path를 형성하는 탄소분말 cluster사이에 매우 얇은 플라스틱 층이 존재하며, 이 얇은 층이 전도를 제어하고 있다고 생각하여 보자. 즉 열활성형 전도과정이라고 가정하면 $\sigma \propto (V_c - P_i)^2$ 의 비례상수는 $\sigma_0 \exp(-H/kT)$ 가 된다. 여기서 σ_0 는 상수, H 는 활성화에너지, k 는 볼츠만 상수이다. 또 복합재료의 열팽창에 따른 탄소분말 체적분율에의 영향은 $V_c(T) = V_0 / \{1 + (3\delta l(T)/l_0)\}$ 식을 이용하면 된다.

여기서 V_0 는 303 K에서 탄소분말의 체적분율, $\delta l(T)$ 는 온도 T 에서의 길이와 303 K에서의 길이(l_0)의 차이이다.

Fig. 7에는 $T - \delta l/l_0$ 의 관계를 나타내었다. 위와 같이 가

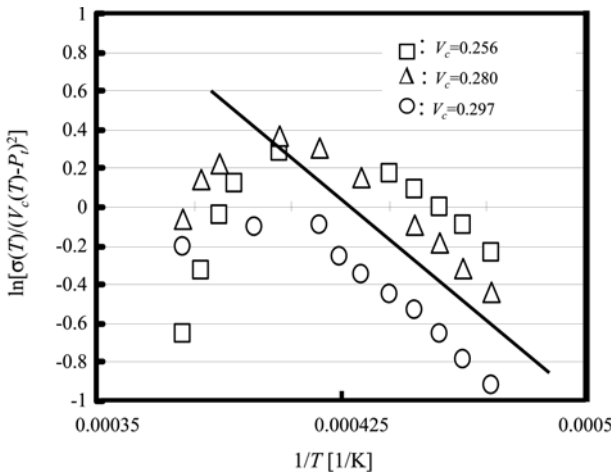


Fig. 8. Change of $\ln[\sigma(T, V_c)/(V_c(T)-P_i)^2]$ for temperature.

정하면, 온도와 탄소분말의 체적분율에 따른 도전율의 변화는 아래와 같이 나타내어진다.

$$\sigma(T, V_c) = \sigma_0 \exp(-H/kT)(V_c(T) - P_i)^t \quad (2)$$

온도에 따른 탄소분말의 체적변화($V_c(T)$)는 플라스틱(polyethylene)의 열팽창에 의하여 $V_0 / \{1 + (3\delta l(T)/l_0)\}$ 에 따라서 달라지지만, 실온에서 정의된 P_i 는 온도의 영향을 받지 않는다. H 는 활성화 에너지, σ_0 는 상수이다. (2)식은 실온 P_i 이상에서는 탄소분말의 체적분율 변화에 대한 도전율의 일반법칙을 만족시킨다. $\sigma \propto (V_c - P_i)^2$ 과 (2)식을 비교로부터, (2)식 중의 σ_0 와 H 가 탄소분말의 체적분율에 관계없이 일정값을 가지지 않으면 도전율의 일반법칙을 만족시킬 수 없음을 알 수 있다. 따라서 P_i 이상 복합재료에서는 $1/T - \ln[\sigma(T, V_c)/V_c(T) - P_i]^2$ 의 관계가 직선으로 나타나야 한다.

Fig. 8에는 $1/T - \ln[\sigma(T, V_c)/V_c(T) - P_i]^2$ 의 관계를 나타내었다. 고온에서는 결정용해의 영향으로 온도가 상승할수록, $\ln[\sigma(T, V_c)/V_c(T) - P_i]^2$ 의 값이 감소한다. 또 탄소분말의 체적분율이 0.297인 경우(○로 표시)의 값은 다른 2개 경우보다 작다. 이것은 Fig. 5에 나타낸 것처럼 탄소분말의 체적분율이 0.297인 시험편의 실온 저항율이 기울기 2인 직선보다 위에 위치함으로 인하여, $\ln[\sigma(T, V_c)/V_c(T) - P_i]^2$ 의 값이 약간 감소하여, 다른 두 경우에 비하여 적어졌다고 생각된다. Fig. 8중의 직선 기울기로부터 활성화 에너지를 구하면 0.14 eV가 된다. 따라서 Fig. 6에 나타낸 것처럼 결정용해의 영향을 받는 온도이하에서 저항율의 온도 의존성은 탄소분말의 체적분율에 따라서 변하는 것처럼 보이지만, 탄소분말의 체적

분율에 관계없이 활성화 에너지는 일정한 것을 알 수 있다. 이와 같이 P_i 이상 복합재료에서 저항율의 온도 의존성은 열팽창을 고려한 도전율의 일반법칙에 의하여 설명 가능하다고 생각된다.

4. 결 론

탄소분말(carbon black)-플라스틱(polyethylene)복합재료의 percolation threshold 전후 저항율의 온도 의존성에 대하여 연구한 결과, P_i 이하 복합재료의 저항온도계수는 탄소분말의 체적분율이 증가함에 따라서 -에서 +로 변화하며, 그러한 경향은 탄소분말 체적분율이 증가함에 따라서 작아짐을 알 수 있었다. 이것은 tunneling gap의 열팽창효과를 도입함으로써 열유동 전압을 고려한 터널전도 기구로 설명가능 하였다. 또 P_i 이상 복합재료의 경우 결정용해의 영향을 받는 온도이하에서는 온도저항계수가 -가 된다. 그 절대값은 탄소분말의 체적분율이 증가할수록 커진다. 한편, P_i 이상의 저항율의 온도 의존성은 열팽창효과를 도입함으로써 도전율의 일반법칙에 따라 설명가능 하며, 탄소분말 체적분율에 따른 변화를 나타내지 않음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. Ishida, Handbook of Electronic Materials, p.769, ed. K. Z. Asakura, Asakura shoden, Tokyo (2006).
2. H. S. Hong, Kor. J. Mater. Res., **18**(7), 384(2008).
3. Y. J. Song, J. H. Seo, Y. S. Lee and S. K. Rha, Kor. J. Mater. Res., **19**(6), 344(2009).
4. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Phys. Stat. Sol. (B), **76**, 475(1976).
5. D. Stauffer and A. Aharony, Taylor & Francis, London, (1972).
6. S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa, K. Kitagawa and A. Snarskii, Electronics A, **117**, 371(1995).
7. S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa, K. Kitagawa and A. Snarskii, Jpn. J. Appl. Phys., **136**, 5163(1997).
8. S. Nakamura, K. Saito, G. Sawa and K. Kitagawa, Electronic A, **118**, 280(1996).
9. S. Nakamura, K. Saito and G. Sawa, Electronics A, **119**, 1335(1997).
10. S. G. Shin, Met. and Mat. Int., **7**(6), 605(2002).
11. S. G. Shin and S. R. Lee, Met. and Mat. Int., **12**(2), 137(2006).
12. P. Sheng, Phys. Rev. B, **21**, 2180(1980).
13. S. Nakamura, T. Tomimura and G. Sawa, 1999 Ann Report Conf. on Elect. Inst. and Drelec. Plenom., II, 293(1999).