

## 문턱스며들기 이하 카본블랙 충전 폴리에틸렌기지 복합재료의 전기전도 특성

신순기<sup>†</sup>

강원대학교 공학대학 신소재공학과

## Electrical Conduction Property of the Carbon Black-Filled Polyethylene Matrix Composites Below the Percolation Threshold

Soon-Gi Shin<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, College of Samcheok, Kangwon National University,  
Samcheok, Gangwon-do, 245-711 Korea

(2010년 4월 12일 접수 : 2010년 5월 17일 최종수정 : 2010년 5월 17일 채택)

**Abstract** In this paper two aspects of the percolation and conductivity of carbon black-filled polyethylene matrix composites will be discussed. Firstly, the percolation behavior, the critical exponent of conductivity of these composites, are discussed based on studying the whole change of resistivity, the relationship between frequency and relative permittivity or ac conductivity. There are two transitions of resistivity for carbon black filling. Below the first transition, resistivity shows an ohmic behavior and its value is almost the same as that of the matrix. Between the first and second transition, the change in resistivity is very sharp, and a non-ohmic electric field dependence of current has been observed. Secondly, the electrical conduction property of the carbon black-filled polyethylene matrix composites below the percolation threshold is discussed with the hopping conduction model. This study investigates the electrical conduction property of the composites below the percolation threshold based on the frequency dependence of conductivity in the range of 20 Hz to 1 MHz. There are two components for the observed ac loss current. One is independent of frequency that becomes prevalent in low frequencies just below the percolation threshold and under a high electrical field. The other is proportional to the frequency of the applied ac voltage in high frequencies and its origin is not clear. These results support the conclusion that the electrical conduction mechanism below the percolation threshold is tunneling.

**Key words** percolation threshold, carbon black, polyethylene, conductivity, tunneling conduction.

### 1. 서 론

폴리머 기지에 카본블랙을 도전상으로 분산시킨 무질서계 복합재료의 전기전도는 대개 hopping기구조로 설명되고 있다.<sup>1-3)</sup> 그러나 최근 문턱스며들기(percolation threshold,  $P_t$ ) 이하 영역의 경우이긴 하지만, 급격한 도전율( $\sigma$ ) 변화 및 전류의 전계의존성에 대하여 이러한 재료 내부에 형성된 유한 크기 카본블랙 cluster사이의 터널전도기구로도 설명되고 있다.<sup>4)</sup> 이와 같이 특정 충전량 이하의 조성을 갖는 복합재료의 전기전도기구에 대하여 동일한 특성을 갖는 도전상과 기지로 구성되어도 다르게 보고되고 있다.

한편 도전성 입자를 절연성 폴리머 기지에 혼합하여 제조되는 복합재료에서 도전성 입자의 충전량(체적분율,  $V$ )에 따른 저항율( $\rho$ ) 변화는 2개의 전이점을 나타낸다.<sup>5,7)</sup>  $V$

의 증가에 따른  $\rho$ 의 변화거동에서 첫 번째로 나타나는 전이점은 기지의 절연성이 소실되는 충전량( $V_1$ )에서이다. 두 번째는  $V_1$  이상의 조성에서  $V$  증가에 따른 급격한  $\rho$  감소와 점차적인 감소를 나타내는 경계에 존재하는 충전량( $V_2$ )에서이다. 그러나 이러한 복합재료의 Pt 그 자체도 제조상 중요한 인자임에도 불구하고 정의가 명확하지 않다. 즉  $V$ 의 증가에 따라서 급격하게  $\rho$ 가 떨어지는  $V_1$ 을  $P_1$ 라고 한다든지,<sup>6-8)</sup> 두 번째 전이점( $V_2$ )을  $P_2$ 라고 결론내리는 연구자도 있다.<sup>1,9)</sup> 저자는 큰 폭의  $V$  변화에 따른  $\rho$ 와 비유전율 변화, 전류의 전계의존성, 도전율 임계지수의 검토 등을 통하여  $V_2$ 가  $P_1$ 임을 보고한 바 있다.<sup>4,5)</sup>

Percolation이론에 따르면  $P_1$ 는 처음으로 무한 cluster가 나타나는  $V$ 로 정의되며, 전기전도의  $P$ 와 완전히 일치한다.<sup>10)</sup> 따라서  $V_1$  이상의 도전상 조성을 가지는 폴리에틸렌 기지 복합재료에서  $\rho$ 의 급격한 저하는 전극사이를 이어주는 카본블랙 입자로 이루어진 cluster를 흐르는 도전

<sup>†</sup>Corresponding author

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

경로의 형성에 의한 것이 아닌, 유한 cluster사이의 터널 전도기구 출현과 tunneling gap, tunneling면적 변화에 의한 것이다.<sup>4,5)</sup>

본 연구에서는 도전상 역할을 하는 카본블랙을 고밀도 폴리에틸렌 기지에 분산시킨 복합재료에서 카본블랙 충전량이 Pt 이하 일 경우에 대하여 그 전기전도 특성을 검토할 목적으로, 이 재료의 도전율에 미치는 주파수와 전계의 영향을 조사하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

절연성 폴리머 기지에는 폴리에틸렌(Mitsubishi Chemical Co. HPDE, 밀도 0.954 g/cm<sup>3</sup>), 도전성을 띠게 하는 첨가제에는 카본블랙(Asahi Carbon Co. Asahi-thermal, 표면적 19 m<sup>2</sup>/g, 입자크기 90 nm)을 이용하였다. 카본블랙은 폴리에틸렌과 혼합하기 전에 흡착된 수분을 제거할 목적으로 100°C에서 1시간 동안 대기 중에서 가열하였다. 혼합은 라보브라스트밀(Toyoseiki Co. MU25 type)을 이용하여 140°C에서, 15분간 실시하였다. 혼합된 것을 80°C까지 서냉 후 8mm 크기로 절단하였다. 이러한 공정을 카본블랙의 분산성을 향상시킬 목적으로 4회 반복 실시하였다. 카본블랙의 체적분율은 비중을 1.8 g/cm<sup>3</sup>으로 하여 산출하였다.<sup>11)</sup>

저항율과 유전율 측정용 시험편은 혼합물을 절단 후, 150°C에서, 10분간 가열 프레스를 이용하여 0.05-2 mm 두께의 sheet type으로 제조하였다. 그 후 구리를 진공 증착하여 직경 3 cm의 전극을 설치하였다. 저항율의 측정은 실온, 대기 중에서 실시하였다. 전류는 저항이 20 MΩ을 초과하는 경우에는 진동용량형 전위계(Takedariken Co. TR-84M)를 이용하여 직류전압 인가 후 30분값을 채용하였다. 저항이 20 MΩ 이하의 경우에는 디지털멀티미터(Kesure Co. 196A)를 이용하였다. 전류의 전계 의존성 측정에 있어서 전류가 30 μA 이상의 경우에는 가열에 의한 시험편 내부의 부분적 가열을 피하기 위해 폭 1 msec의 펄스전압을 이용하여 측정하였다. 한편, 30 μA 이하의 경우에는 직류전압 인가 후 30분값을 채용하였다. 유전율, 비유전손실 및 교류전도율의 측정에는 LCR미터(HP-4284A)를 이용하였다. 이 장치의 위상 해독 한도는 0.01°이어서 측정 시 tanδ가 10이하만을 데이터로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 제조된 카본블랙-폴리에틸렌 복합재료의 카본블랙 충전량(체적분율)에 따른 저항율( $\rho$ ) 측정 결과를 나타내었다. 측정 시에 인가전계는 0.5 kV/cm로 하였다. 저항율은 충전량이 작을 경우 큰 변화없이 기지에 가까

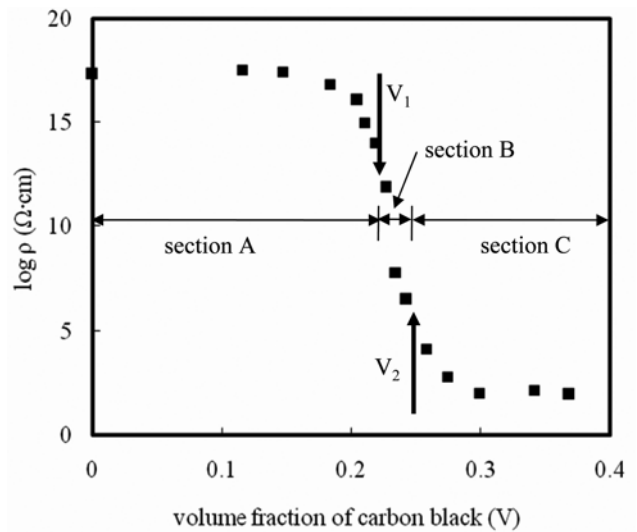


Fig. 1. Change in resistivity of carbon black filled-polyethylene matrix composites.

운 값을 나타내다가, 그 후 충전량의 소량 증가에도 불구하고 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 여기서 충전량의 소량 증가에 의하여 저항율이 급격하게 감소하는 충전량(여기서는 0.221)을  $V_1$ 이라 부르기로 한다. 그 이상으로 충전량이 증가하면 저항율은 완만한 감소를 나타낸다. 이 완만한 변화의 시작, 즉 그림에서 저항율의 급격한 감소를 나타내는 부분의 종점을 나타내는 충전량을  $V_2$ (여기서는 0.245)라고 부르기로 한다. 여기서  $V_2$ 값을 Fig. 1의 결과만으로는 결정하기에는 부족한 부분이 있다. 따라서 후술하는 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6과 같이 전류가 nonohmic에서 ohmic으로 변화하는 충전량에 대응시켜 구하였다. Fig. 1과 같은 도전상의 충전량 증가에 따른 저항율 변화는 카본블랙-폴리에틸렌 기지 복합재료 외에 은입자-에폭시 복합재료에서도 보고되고 있다.<sup>4,8,12)</sup>

Pt 이상의 충전량을 갖는 도전성 입자와 절연성 폴리머 기지로 구성된 복합재료의 도전율( $\sigma$ )은  $\sigma \propto (V-Pt)^2$ 식에 따라 변화한다.<sup>5,10)</sup> 여기서 임계지수 2는 scaling 함수를 이용하여 유한크기 네트워크 저항체의 저항변화 형태를 무한계로 확대함으로서 얻어진다. Fig. 2에는 앞에서 구한  $V_2$ 를 Pt로 설정한 경우의 저항율 변화를 나타내었다. 그림 중에 나타낸 직선 기울기, 즉  $t$ 는 2에 가까운 값을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 이 재료의 전기전도 현상은 소위 도전율의 일반법칙을 만족시킨다는 것을 의미한다.<sup>4,10)</sup>

Fig. 3에는 카본블랙의 충전율에 따른 복합재료의 비유전율 변화를 나타내었다. 비유전율은  $V_1$  이하에서 완만한 증가를 나타내지만, 그 이상이 되면 급격히 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에는 0.15~0.36의 V를 갖는 복합재료에 대하여 전계에 따른 전류(I)의 변화를 log-log함

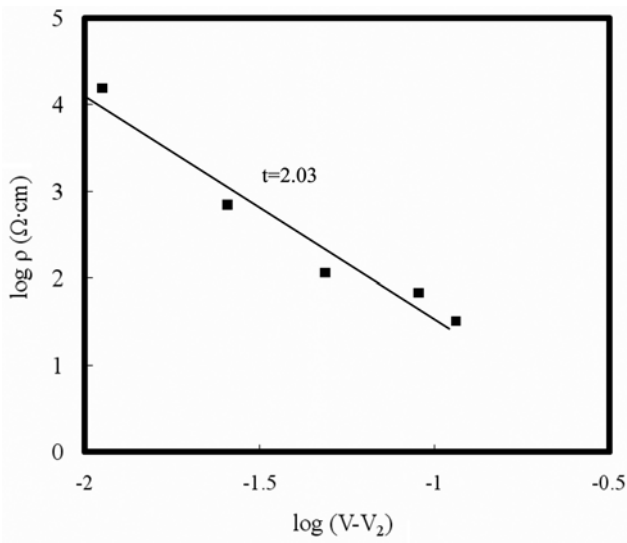


Fig. 2. Change in resistivity of the composites beyond  $V_2$  and the critical exponent of conductivity ( $t$ ).

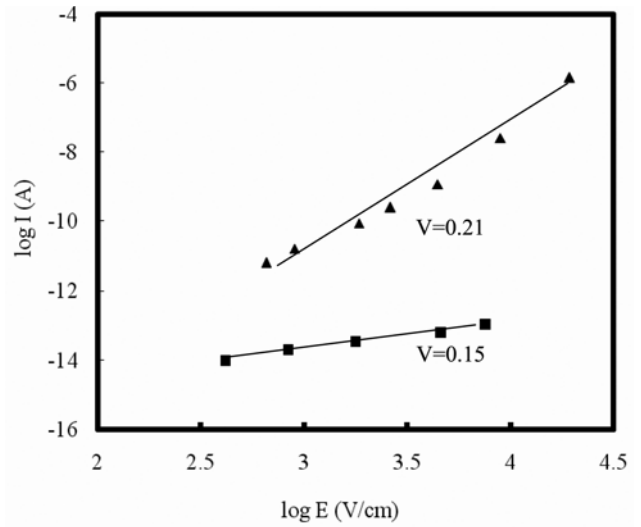


Fig. 4. Relationship between electric field and current in the composites.  $V$  is volume fraction of carbon black.

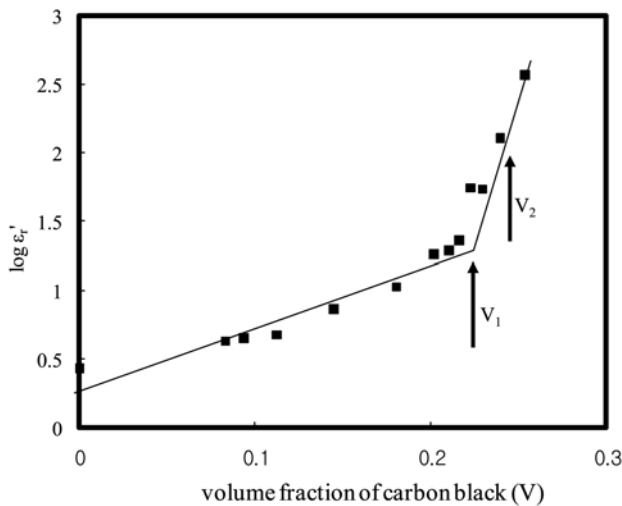


Fig. 3. Change of relative permittivity of the composites.

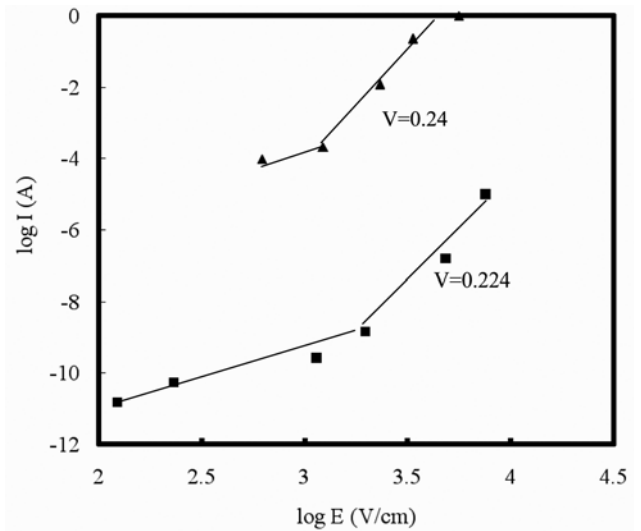


Fig. 5. Relationship between electric field and current in the composites.  $V$  is volume fraction of carbon black.

수로 나타내었다.  $V_1$  이하의 충전량 영역(Fig. 1의 section A)에서는  $E$ 가 증가하면  $I$ 는  $E$ 에 대하여 선형관계를 가지는 ohmic특성을 나타낸다(Fig. 4). 그러나  $V$ 의 증가에 따라서 저항율의 급격한 감소를 나타낸 충전량에서  $V_2$  사이 영역(Fig. 1의 section B)에서는  $I$ 는  $E$ 에 대하여 비선형적인 의존성을 나타낸다(Fig. 5). 또  $V$ 가 더욱 증가하여  $V_2$ 이상영역(Fig. 1의 section C)이 되면 다시 ohmic한 의존성을 나타냄을 알 수 있다(Fig. 6).

이와 같이  $V_2$ 에서  $t$ 가 소위 도전율의 보통법칙을 충족시키며 비유전율이  $V_1$ 을 초과한 충전량에서도 측정된 사실, 카본블랙의 충전량 증가에 따라서 저항율이 급격하게 감소하는 영역에서 전류가 전계에 대하여 nonohmic 거동을 나타내는 결과는 카본블랙의 종류가 다르더라도

이전의 연구결과와 동일하게  $V_2$ 를  $P_t$ 라고 볼 수 있는 근거가 된다.<sup>5)</sup>

$P_t$  이하 조성의 도전상을 갖는 복합재료에서의 전기전도기구는 터널전도가 지배적이라는 것은 앞의 연구에서 이미 밝힌바 있다.<sup>4)</sup> 한편, 지금까지 percolation이론에 있어서는  $P_t$  이하의 전기전도기구에 대하여 도핑 등에 의하여 도입된 첨가물이나 도전성입자 사이의 hopping전도과정이 보고되고 있다.<sup>1-3)</sup> Fig. 1과 Fig. 2에 나타낸 것과 같이, 카본블랙 응집체로 이루어진 cluster가 서로 접근한 ohmic접촉을 하기 전의 충전량 범위인  $V_1$ 과  $V_2$ 사이에서  $V$ 의 미량변화로 저항율이 크게 달라진 것, 전계에 대한 전류의 비선형적 의존성 등은 유한 크기 카본블랙

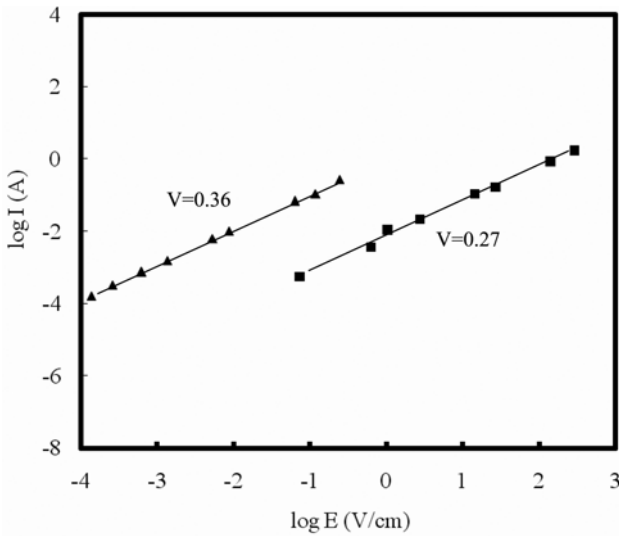


Fig. 6. Relationship between electric field and current in the composites. V is volume fraction of carbon black.

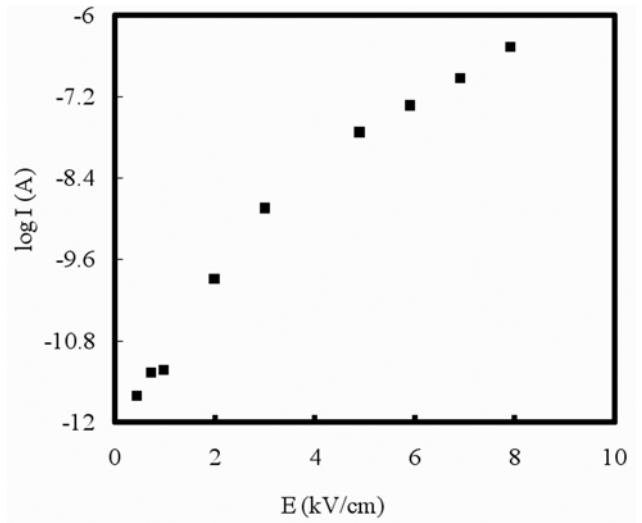


Fig. 7. Relationship between electric field and current in the composites with carbon black of 0.224 volume fraction.

cluster사이에서 일어나는 열여기 hopping전도의 가능성을 시사한다.<sup>1)</sup> 여기서 hopping전도가 일어날 가능성을 구체적으로 알아볼 목적으로 본 연구에서 얻어진 데이터(E와 log I의 관계)를 이용하여 검토하여 보자. Fig. 7에는 V = 0.224를 갖는 복합재료의 E에 따른 log I 변화의 전형적인 한 예를 나타내었다. 여기서 가능한 한 높은 전계영역에 있어서 전류의 전계의존성을 직선 근사함과 동시에, Kenta<sup>13)</sup> 등이 제안하고 있는  $I \propto \exp(eaE/2kT)$ 의 관계를 이용하여 걸보기 hopping거리(식 중의 a)를 구하여 보기로 한다(식 중의 e는 전자의 전하량, k는 볼츠만 상수, T는 온도이다). 이 값을 구하여 입자간 평균거리와 비교함으로써 실제로 hopping전도기구의 작용여부를 알 수 있기 때문이다. 카본블랙의 체적분율(0.2~0.23)을 이용하여 계산한 얻어진 카본블랙 입자간 평균거리는 약 33 nm인 것에 비하여 a는 약 550 nm를 나타내어 이들 사이의 관련성을 관찰 할 수 없었다. 여기서 입자간 평균거리는 카본블랙 입자를 앞에서 나타낸 입경을 가지는 단순구형으로 가정하였을 때의 입자 표면간의 평균거리를 의미한다.

Pt 이하 조성의 도전상을 갖는 복합재료에서 유한 cluster 사이에 존재하는 절연층에 의한 전압( $A_s(\epsilon)$ )은 시험편에 인가된 전압(A)과의 사이에  $A_s(\epsilon) = (\epsilon/d) \cdot A$ 의 관계가 성립한다. 또 E는 시험편 두께(d)와 인가전압으로부터  $A/d$ 이므로 결국  $A_s(\epsilon) = \epsilon \cdot E$ 가 된다.<sup>14)</sup>  $\epsilon$ 은 유한 cluster내에서 site와 site거리의 상관거리로서 Pt 부근에서 발산한다.<sup>12)</sup> 실제 관측 계는 유한하므로  $\epsilon$ 의 최대값은 d가 된다. 이러한 사실은 d를 이용하여 구한 걸보기 전계에 비하여 카본 cluster사이의 전계가 높아지는 것을 의미하고 있다.  $I \propto \exp(eaE/2kT)$ 의 관계로부터, 예를 들면 cluster

사이의 전계가 걸보기 전계보다 100 배 이상 크면 앞에서 계산한 a값은 100 배 작아진다. 따라서 실제 hopping 거리는 10 nm이하 일 가능성도 부정할 수 없다.

무한 cluster가 형성되기 전의 전기전도기구는 site사이의 hopping전도로 설명되며, 분극은 cluster사이에서 일어난다. 그 때 Pt 조성을 갖는 복합재료의 도전율과 유전율의 주파수(f)에 따른 변화는  $\sigma(2\pi f, Pt) \propto (2\pi f)^x$ ,  $\epsilon_r'(2\pi f, Pt) \propto (2\pi f)^y$ 로 나타내어지며, 이 때 x와 y사이에는  $x + y = 1$ 의 관계가 성립한다.<sup>3,15)</sup>

Fig. 8과 Fig. 9에는 Fig. 1의 section B에 속하는 충전량(0.221 < V < 0.245)을 갖는 복합재료의 교류도전율( $\sigma_{AC}$ ) 및  $\epsilon_r'$ 의 주파수에 따른 변화를 나타내었다. 그림 중에는 참고로 section A에 해당하는 복합재료의 결과(V = 0.218)도 함께 나타내었다. Fig. 8로부터  $\sigma_{AC}$ 는 Pt 부근을 제외한 그 이하에서 f에 비례하는 것을 알 수 있다. 또 0.218의 경우 기울기는 거의 1에 가까움을 알 수 있다. 그러나 V가 Pt에 접근하면 저주파 쪽에서 주파수 증가에 따라 변화 형태가 완만하게 되어 그 의존성이 달라진다. Fig. 9에서  $\epsilon_r'$ 는 충전량이 작으면 주파수에 따른 변화의 정도도 작으나 Pt 부근이 되면 주파수 의존성은 충전량이 많아질수록 증가한다. 이러한  $\sigma_{AC}$ 와  $\epsilon_r'$ 의 주파수 의존성으로부터 Pt에 가까운 V = 0.24의 조성을 갖는 복합재료의 지수를 Pt에 가까운 충전량인 ■표시의 데이터를 이용한 최소자승법으로 구하였다.  $x = 0.82$ ,  $y = 0.14$ 가 되어  $x + y = 0.96$ 이 얻어졌다. 따라서 이 값은 hopping전도기구에서 기대되는 1에 거의 근접하는 값이라고 볼 수 있다.

Fig. 8, Fig. 9에 나타낸  $\sigma_{AC}$ 와  $\epsilon_r'$ 의 주파수에 따른 변화와 거의 같은 경향을 나타내는 연구결과가 Song에 의

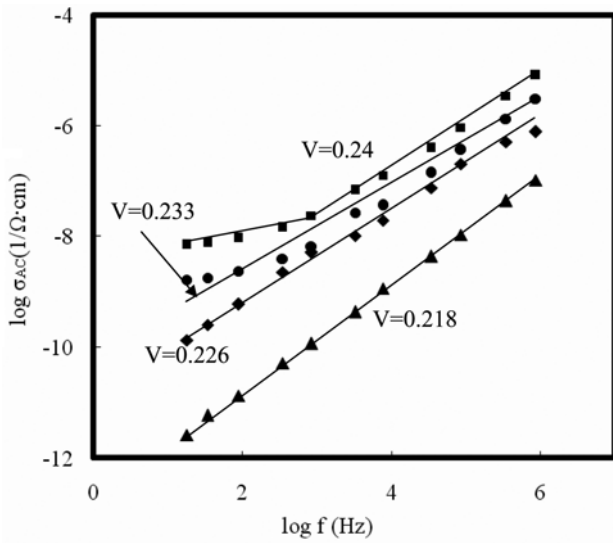


Fig. 8. Relationship between frequency and  $\sigma_{AC}$  in the composites with carbon black of 0.218-0.24 volume fraction.

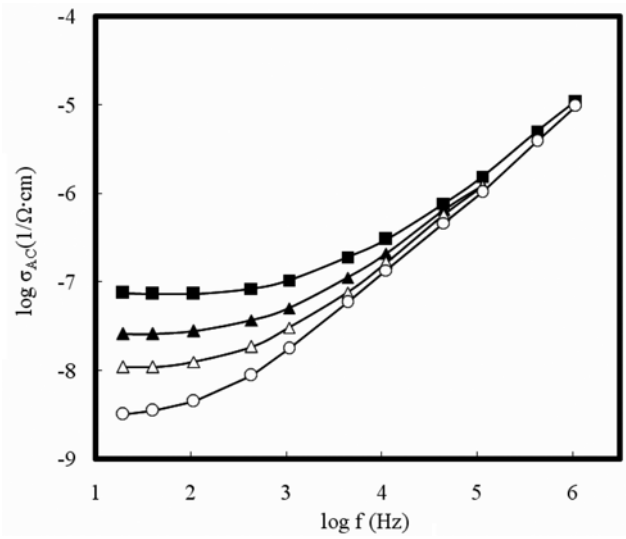


Fig. 10. Applied voltage dependence of ac conductivity for the composites with carbon black of 0.24 volume fraction. Applied voltage ;  $\circ$ :1 V,  $\triangle$ :5 V,  $\blacktriangle$ :10 V,  $\blacksquare$ :20 V.

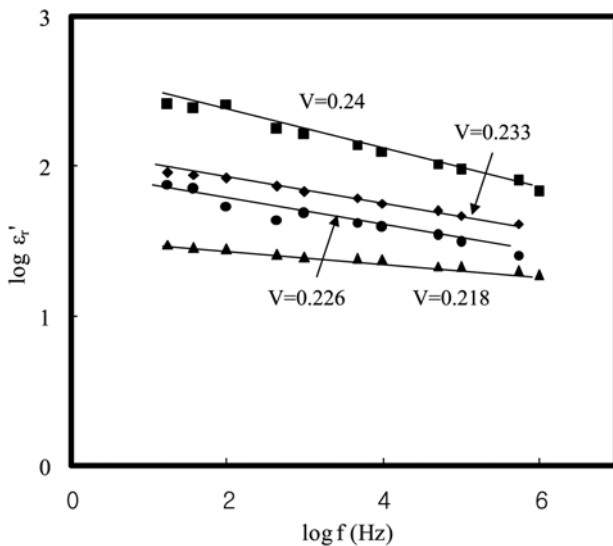


Fig. 9. Relationship between frequency and  $\epsilon_r'$  in the composites with carbon black of 0.218-0.24 volume fraction.

하여 보고되고 있다.<sup>1)</sup> 그는 Pt 부근 조성의 도전상을 갖는 복합재료에서 주파수에 의존하지 않는  $\sigma_{AC}$ 를 나타내는 결과를 얻고서도, 도전입자 cluster 사이의 hopping전도기구와 유전분극기구가 동시에 일어날 가능성을 언급하고 있다. 그의 결과와 함께 이하에서는 Fig. 8의 결과를 근거로 특히 Pt 부근에 나타나는 주파수에 의존하지 않는 성분에 주목하여 검토하여 보기로 한다.

저자는 카본블랙의 충전량이  $V_2$  이하인 폴리에틸렌 기지 복합재료의 전기전도기구를 터널전도라고 보고한바 있다.<sup>4)</sup> 이 기구는 하나의 tunneling gap에 의하여 전류가 제어되는 모델이지만, 여기서는 이러한 터널전도에 관여

하는 도전통로가 전극사이에 병렬로 여러 개 존재할 가능성에 대하여 설명하고자 한다. 이 tunneling gap사이의 정전용량 차이가 복소교류도전율( $\sigma(\omega)$ )을 좌우한다고 하면, 복소교류전류( $I(\omega)$ )는  $\{(\sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon_r) + j\epsilon_0\epsilon_r\} \cdot (V/d) \cdot s$ 로 나타내어진다.<sup>6,15)</sup> 여기서  $\sigma_0$ 는 주파수에 의존하지 않는 성분,  $\epsilon$ 는 진공유전율,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $s$ 는 터널전도에 관여하는 tunneling gap의 총면적,  $d$ 는 각각의 평균 gap간격이다. 여기서 식 중의 실수부는 관찰된  $\sigma_{AC}(\omega)$ 에 대응하여  $\sigma_{AC} = \sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon_r$ 가 된다. 이 관계를 이용하여 Fig. 8과 Fig. 9에서 나타난  $\sigma_{AC}$ 와  $\epsilon_r'$ 의 주파수에 따른 변화에 대하여 생각하여 보기로 하자.  $V$ 가 Pt에 비하여 아주 작을 경우,  $\sigma_{AC}$ 는 주파수에 비례하여 증가한다. 이것은  $\sigma_{AC} = \sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon_r$ 식에 있어서  $\sigma_0$ 의 기여가 작고,  $\epsilon_r'$ 가 주파수에 의존하지 않는다고 가정하면 이 식의 오른쪽 제 2항 유전손실에 따른 전류( $\omega\epsilon_0\epsilon_r$ )가 크게 기여하고 있기 때문으로 여겨진다.  $V$ 가 Pt에 가까운  $V = 0.24$ 의 경우에는  $\sigma_0$ 의 기여를 무시할 수 없어 낮은 주파수에서 주파수의 영향을 적게 받는 전류가 나타났다고 생각된다. 그러나 주파수가 높아지면  $\omega\epsilon_0\epsilon_r$ 의 기여가 크게 되어 Fig. 8과 같은 결과로 되었다고 생각된다. 따라서  $\sigma_{AC} = \sigma_0 + \omega\epsilon_0\epsilon_r$ 는  $V$ 에 따른  $\sigma_{AC}$ 의 변화를 설명하는 것으로 추론할 수 있다.

Fig. 10에는  $V = 0.24$ 의 조성을 갖는 복합재료에 대하여 교류전압을 1~20V로 변화시켜 측정한  $\sigma_{AC}$ 를 나타내었다.  $\sigma_{AC}$ 는  $10^5$  Hz이상의 주파수영역에서는 인가전압에 따라서 거의 변화를 나타내지 않는다. 그러나 저주파수 쪽에서 인가전압의 증가에 따라서 높아지는 것을 알 수 있다. 이것은  $\sigma_0$ 가 인가전압에 따라 크게 달라지기 때문으

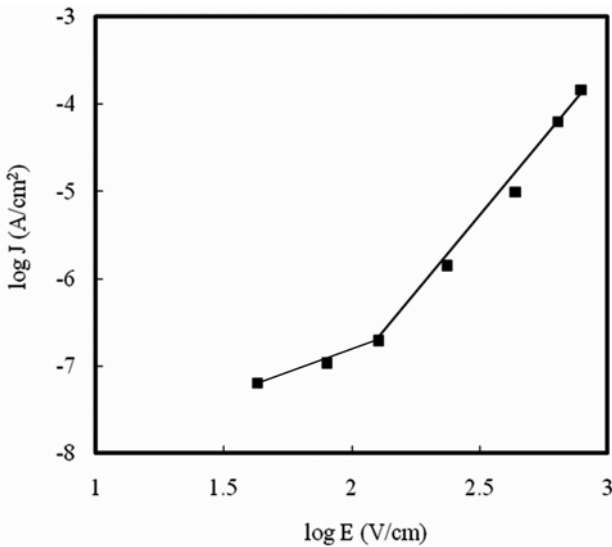


Fig. 11. Electric field dependence of current density obtained from ac voltage in the composites with carbon black of 0.24 volume fraction.

로 보인다.

Fig. 11에는 인가전계에 대한  $\sigma_0$ 의 변화 형태를 고주파영역에서 매우 큰 유전손실에 따른 전류( $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ ) 성분의 영향을 피할 목적으로 20 Hz의  $\sigma_{AC}$ 를 이용하여 계산한 전류밀도를 나타내었다. 계산방법은 앞의 연구에서 상세히 설명하였으므로 여기서는 생략한다. 전류밀도는 nonohmic한 특성을 나타내어 앞의 연구에서 밝힌 터널전도기구를 지지하고 있다.<sup>4)</sup>

Song은 Fig. 8, Fig. 9와 동일한 경향을 나타내는 연구결과를 테프론 기지 중에 카본블랙을 분산시킨 복합재료에 대하여 보고하고 있다.<sup>1)</sup> 이것은 Pt 부근에서 주파수의 영향을 받지 않는  $\sigma_0$ 가 존재함에도 불구하고 이 성분의 영향으로  $\omega\epsilon_0\epsilon_r''$ 의 주파수에 대한 기울기가 완만하게 나타나 Pt 부근에서 hopping전도기구가 지배적이라는 결론에 이르게 되었다고 생각된다. 또 Fig. 9와 같이 V가 Pt와 비슷하게 되면  $\epsilon_r''$ 가 주파수 의존성을 나타내게 된다. 하지만 이 기구에 대해서는 유전손실기구 등도 생각되기는 하나 현 단계에서는 확신 할 수 없다.

여기서 앞에서 주파수 의존성이 없다고 가정 한  $\epsilon_r''$ 의 기원에 대하여 언급 할 필요가 있다. 대개 실온에서 기지의 유전손실은 1 MHz 이하에서는 고분자 네트워크에 붙은 쌍극자의 회전운동, 특히 저주파수 쪽에서는 이온전도나 계면분극이 관계한다.<sup>16)</sup> 본 실험에서는 유한 크기 카본블랙 cluster 사이의 10 nm이상, 100 nm이하의 영역에 존재하는 고분자를 대상으로 하여야 한다. 지금까지 매우 좁은 공간에 존재하는 기지 성분(여기서는 폴리에틸렌)의  $\epsilon_r''$  기원에 대한 명확한 결론은 도출되어 있지 않다. 본 실험의 경우, 쌍극자 분자운동에 관련된 유

전손실로는 보이지 않는다. 한편, tunneling gap내에서의 carrier이동에 관련된 유전손실에서는  $\sigma_{AC}$ 의 주파수의존성이 나타날 것이다. 따라서 Fig. 8과 같은 결과는 얻어질 수가 없다. 앞에서 설명한 바와 같이 Pt 이하의 충전량에서는 카본블랙 cluster가 유한 크기에 머물고 있어, 도전성 입자가 분산된 절연성 기지 복합재료의 유전성질 해석에 종종 이용되고 있는 유효매질이론을 이용한 검토가 필요하다.<sup>17)</sup> 따라서 현 단계에서는 Pt 부근 조성을 갖는 복합재료의 전도기구는 터널전도에 의하여 제어되고 있지만, 충전량에 따른  $\epsilon_r''$ 나  $\epsilon_r''$ 의 변화 형태, 주파수의존성 등에 tunneling gap이 관계될 가능성은 적어 보인다. 보다 상세한 검토가 요구되는 부분이다.

#### 4. 결 론

도전상이 문턱스며들기 이하의 조성으로 첨가된 폴리 에틸렌 기지 복합재료의 전기전도 특성에 대하여 도전율의 주파수의존성을 이용하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 문턱스며들기 이하, 20 Hz에서 1 MHz의 주파수범위에 있어서 교류전도 기구에는 두 개의 교류성분이 기여한다. 그 중의 하나는 주파수에 비례하여 증가하는 성분이며 다른 하나는 주파수에 의존하지 않는 성분이다. 후자의 성분은 문턱스며들기 부근의 충전량에서 현저하게 나타나며 인가전계에 크게 의존하였다. 또 전류의 전계의존성은 nonohmic한 특성을 나타내며 터널전도 전류임을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Song, T. W. Noh, S. I. Lee and J. R. Gaines, Phys. Rev. B, **33**, 904 (1986).
2. H. Bottger and V. V. Bryksin, Hopping Conduction in Solids, p.236, VCH, Verlagsgesellschaft (1985).
3. A. L. Efros and B. I. Shklovski, Phys. Stat. Sol. (B), **76**, 475 (1976).
4. S. S. Shin, Kor. J. Mater. Res., **19**, 644 (2009).
5. S. G. Shin, Kor. J. Inst. Met. Mater., (in press).
6. J. P. Reboul, Carbon Black-Polymer Composites, p.80, ed. E. K. Sichel, Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
7. N. Prost, Carbon Black, pp.280, ed. J. B. Donnet, R. C. Bansel and M. J. Wang, Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
8. K. Miyasaki, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aoda, M. Sumita and K. Ishikawa, J. Mater. Sci., **17**, 1610 (1982).
9. K. Yoshida, Jpn. J. Appl. Phys., **30**, 3482 (1982).
10. D. Stauffer and A. Aharony, Introduction to Percolation Theory, 2nd ed., p.884, Tayloer & Francis, London and Philadelphia (1992).
11. F. Ehrburger-Dolle, J. J. Lahsye and S. Misono, Carbon,

- 33, 1363 (1994).
12. T. Nakai, T. Shiomaji, M. Tanka, K. Nakajima and S. Kohinata, IMC 1994 Proceedings, Japan Omiya, p.167.
13. H. Kenta, T. Nakajima, H. Kawabe and M. Ieda, Theory of Dielectric Phenomena, 23 ed., p.241, Jpn. Inst. Elect. (1995).
14. T. Ohtsuki and T. Keyes, J. Phys. A: Math. Gen., 17 L559 (1984).
15. D. J. Berman and Y. Imry, Phys. Rev. Lett., 39, 1222 (1977).
16. M. Nakagawa, Polymer, 27, 97 (1978).
17. D. A. Bruggeman, Ann. Phys., 24, 636 (1935).