

카본블랙 충전 Polyethylene Matrix Composites의 유전 특성

신순기[†]

강원대학교 공학대학 신소재공학과

Dielectric Properties of Carbon Black-Filled Polyethylene Matrix Composites

Soon-Gi Shin[†]

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

(2010년 6월 10일 접수 : 2011년 1월 15일 최종수정 : 2011년 1월 15일 채택)

Abstract It is known that the relative dielectric constant of insulating polyethylene matrix composites with conducting materials (such as carbon black and metal powder) increases as the conducting material content increases below the percolation threshold. Below the percolation threshold, dielectric properties show an ohmic behavior and their value is almost the same as that of the matrix. The change is very small, but its origin is not clear. In this paper, the dielectric properties of carbon black-filled polyethylene matrix composites are studied based on the effect medium approximation theory. Although there is a significant amount of literature on the calculation based on the theory of changing the parameters, an overall discussion taking into account the theory is required in order to explain the dielectric properties of the composites. Changes of dielectric properties and the temperature dependence of dielectric properties of the composites made of carbon particle and polyethylene below the percolation threshold for the volume fraction of carbon black have been discussed based on the theory. Above the percolation threshold, the composites are satisfied with the universal law of conductivity, whereas below the percolation threshold, they give the critical exponent of $s=1$ for dielectric constant. The rate at which the percentages of both the dielectric constant and the dielectric loss factor for temperature increases with more volume fraction below the percolation threshold.

Key words percolation threshold, composites, symmetrical effective medium approximation theory, polyethylene, carbon black.

1. 서 론

카본블랙을 충전 입자로 절연성 고분자를 기지로 한 복합재료는 전자 분야에 주로 응용되고 있다. 이 재료는 두 종류의 소재로 구성되어 있는 것에 불과 하지만, 그 유전 특성은 복잡계로 취급된다.^{1,2)} 즉 문턱스며들기(percolation threshold, 이하 P_t 라 칭함)와의 차이를 변수로 임계지수(s)를 이용하여 $\epsilon_r \propto (V_c - P_t)^{-s}$ 로 나타내어진다.^{3,4)} 식 중의 σ 는 복합재료의 도전율, V_c 는 충전된 카본블랙의 체적분율, ϵ_r 는 유전율이다.

카본블랙 충전 폴리에틸렌 기지 복합재료의 저항율(ρ)은 카본블랙의 충전량이 작을 때는 기지의 ρ 와 거의 같다. 그러나 일정 충전량 이상이 되면 급격한 감소를 나타낸 후 그 이상에서는 완만하게 감소한다. 저자는 앞의 연구⁵⁾에서 카본블랙 충전량의 증가에 따라서 최초의 급

격한 감소가 시작되는 첫 번째 전이점과 급격한 감소에서 완만한 감소로 변화하는 두 번째 전이점이 존재함을 확인하고 두 번째 전이점이 P_t 가 됨을 보고한 바 있다. 그 연구에서 P_t 이하 충전량의 경우 교류손실전류와 주파수에 의존하지 않는 터널전도기구에 기인한 전류가 중첩하여 나타나며, 또 P_t 이상 충전량의 경우 겉보기 주파수에 의존하지 않는 전류가 관찰되었다. 그러나 P_t 이상의 충전량에서 교류전류는 주파수에 의존하지 않으며 ohmic한 특성의 전극사이를 연결하는 통로(percolation path) 전류와 교류손실전류가 중첩하고 있는 것으로 결론지었다. 한편, 저자는 이어진 연구⁶⁾에서 충전량에 따른 비유전율의 변화 거동과 관련하여 충전량이 P_t 이하일 경우, 유효매질(effective medium approximation) 이론⁷⁾에 의한 검토 필요성을 언급한 바 있다. 본 연구에서는 P_t 이하의 조성으로 카본블랙이 충전된 폴리에틸렌 기지 복합재료의 유전특성을 조사할 목적으로 이 이론에 기초하여 검토하고자 하였다.

[†]Corresponding author

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

2. 실험 방법

절연성의 고분자 지지에는 고밀도 폴리에틸렌 (Mitsubishi Chemical Co. HPDE, 밀도 0.954 g/cm³), 도전상에는 카본블랙(Asahi Carbon Co. Asahi-thermal, 표면적 19 m²/g, 입자크기 90 nm)을 이용하였다. 카본블랙은 폴리에틸렌과 혼합하기 전에 흡착된 수분을 제거할 목적으로 373K에서 3.6ks 동안 대기 중에서 가열하였다. 혼합은 라보밀(Toyoseiki Co. MU-25 type)을 이용하여 413K에서, 0.25ks 실시하였다. 혼합물을 353K까지 서냉 후 5-8 mm 크기로 절단하였다. 여기서 복합재료 내 카본블랙의 분산성을 향상시킬 목적으로, 절단한 혼합물을 413K에서, 0.25ks동안 다시 혼합하는 공정을 4회 반복하여 실시하였다. 카본블랙의 체적분율은 폴리에틸렌의 비중을 0.954 g/cm³, 카본블랙의 비중을 1.8 g/cm³으로 하여 계산하였다.¹⁾

저항율과 유전율 측정용 시험편은 혼합물을 절단 후, 423K에서, 0.16ks동안 가열 프레스를 이용하여 Vc가 작고 ρ가 높을 경우에는 얇게, 그 반대의 경우에는 두껍게 하는 방법으로 0.05~2 mm 두께의 sheet type의 시험편을 제작하였다. 그 후 구리를 증착한 직경 3 cm의 전극을 연결하였다.

유전특성은 LCR meter (HP-4284A)를 이용하여 측정 온도를 298~373K의 조건하에서, 20 Hz~1 MHz까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 Vc를 0.167~0.233으로 변화시켜 제조한 카본

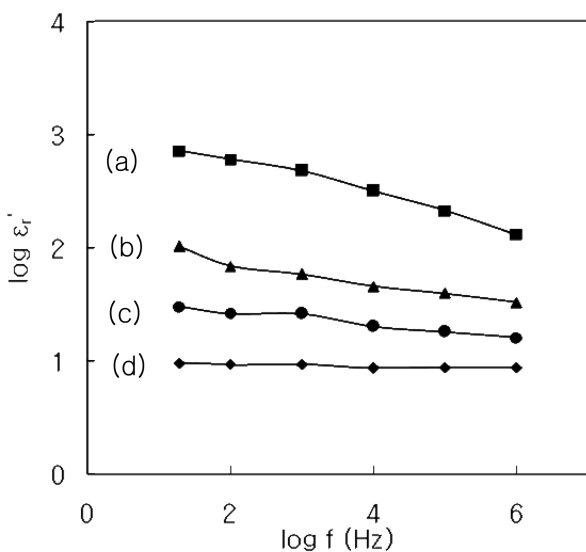


Fig. 1. Changes of relative dielectric constant in the carbon filled-polyethylene matrix composites with various volume fraction of carbon black (Vc). Vc : (a) 0.233, (b) 0.218, (c) 0.203 and (d) 0.167.

블랙-폴리에틸렌 복합재료의 주파수에 따른 유전율(ϵ_r'), Fig. 2에는 유전손실(ϵ_r'')의 변화를 나타내었다. 먼저 Vc가 증가할수록 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 값이 증가함을 알 수 있다. 또 Vc가 작을 경우 ϵ_r' , ϵ_r'' 는 주파수가 증가하여도 거의 변화를 나타내지 않는다. Fig. 2에서 Vc가 0.233, 0.218일 경우, ϵ_r'' 는 주파수가 증가할수록 감소하는 경향을 나타낸다. 그러한 경향은 Vc값이 증가할수록 심하게 나타난다. Fig. 1에 나타난 ϵ_r' 에도 Vc 증가에 의한 인가전압과 복합재료 중에서 차지하는 카본블랙의 절대량이 늘어남으로 인하여 주파수의 증가에 따라서 다소 감소하는 경향이 관찰된다. 특히 Vc = 0.203의 경우 Fig. 2에서 나타난 Vc = 0.233, 0.218보다 Vc가 작아도 ϵ_r'' 는 주파수의 증가에 따라서 감소한다.

본 연구에서 사용한 카본블랙과 고밀도 폴리에틸렌으로 구성된 복합재료에서 전류의 전계에 대한 거동은 nonohmic에서 ohmic으로 바뀌는 전이점을 가짐과 동시에 도전율의 일반법칙을 만족시키는 Vc로부터 Pt는 0.245임을 보고한 바 있다.⁶⁾ 이것은 Pt 부근의 조성(Vc < Pt)에서는 카본블랙 응집체 사이에 존재하는 얇은 기지 (폴리에틸렌) 층에 의하여 율속되는 터널전도에 의한 주파수에 의존하지 않는 전류성분의 기여가 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서 이들 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 온도 의존성에 대한 검토는 가능한 이러한 기여가 나타나지 않는 100 kHz에서의 데이터를 채용하였다.

Fig. 4에는 100 kHz에서의 ϵ_r' 값을 Pt와 Vc의 차이, 즉 (Pt-Vc)를 함수로 하여 나타내었다. 그림 중에는 후술하는 EMA이론⁷⁾을 이용하여 계산한 결과도 함께 나타내었다. 계산 시 카본블랙의 도전율(σ_{CB})을 1, 10⁵ S/m의 두 종류로 하였으나 그 결과는 동일하였다. 이 그림으로부터 본

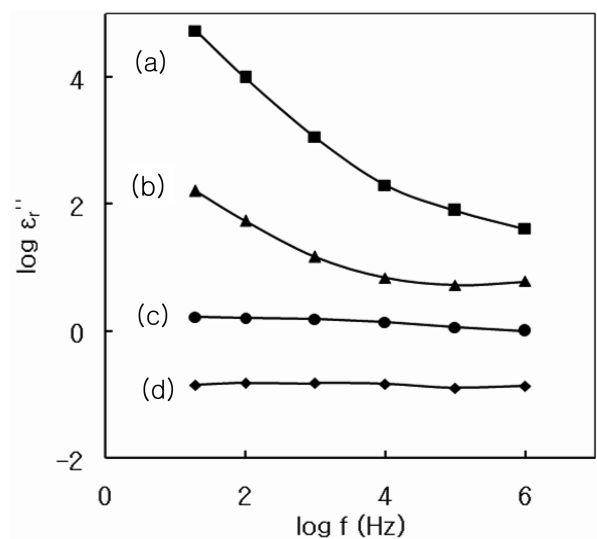


Fig. 2. Changes of dielectric loss in the carbon filled-polyethylene matrix composites with various volume fraction of carbon black (Vc). Vc : (a) 0.233, (b) 0.218, (c) 0.203 and (d) 0.167.

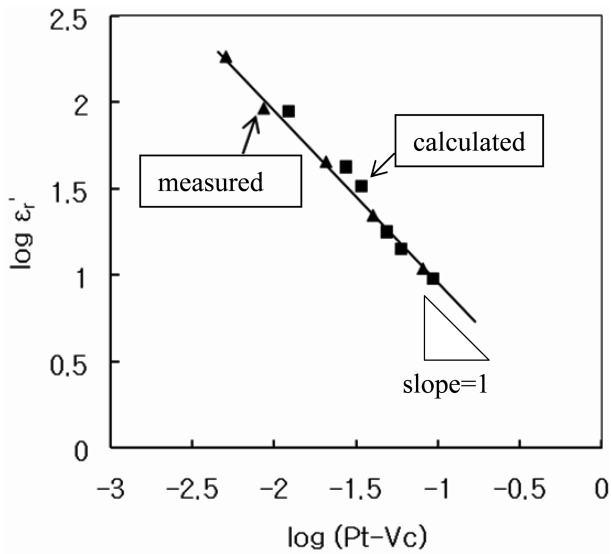


Fig. 3. Changes of relative dielectric constant and the calculated one with the effective medium approximation theory at 100 kHz as a function of (Pt-Vc).

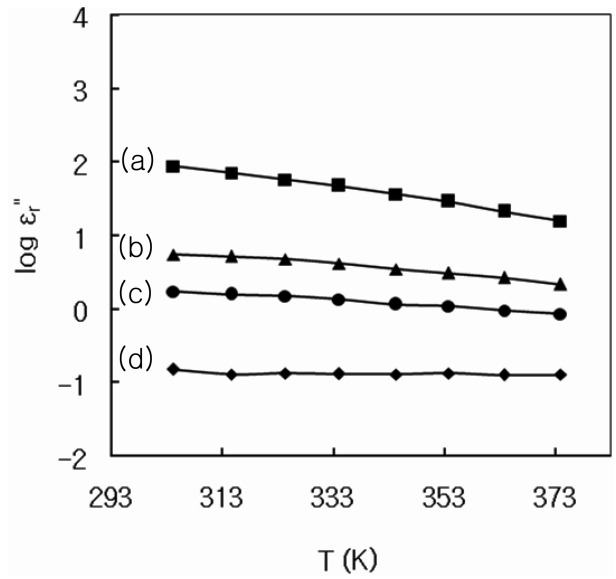


Fig. 5. Effect of temperature on dielectric loss at 100 kHz in the composites with various volume fraction of carbon black (Vc). Vc : (a) 0.233, (b) 0.218, (c) 0.203 and (d) 0.167.

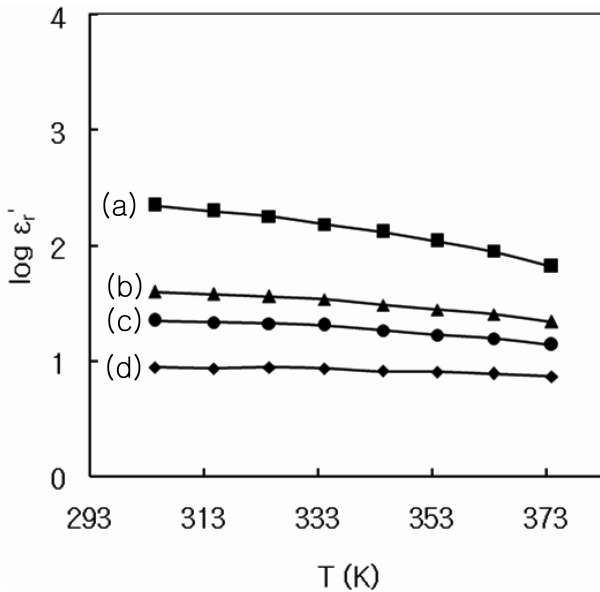


Fig. 4. Effect of temperature on relative dielectric constant at 100 kHz in the composites with various volume fraction of carbon black (Vc). Vc : (a) 0.233, (b) 0.218, (c) 0.203 and (d) 0.167.

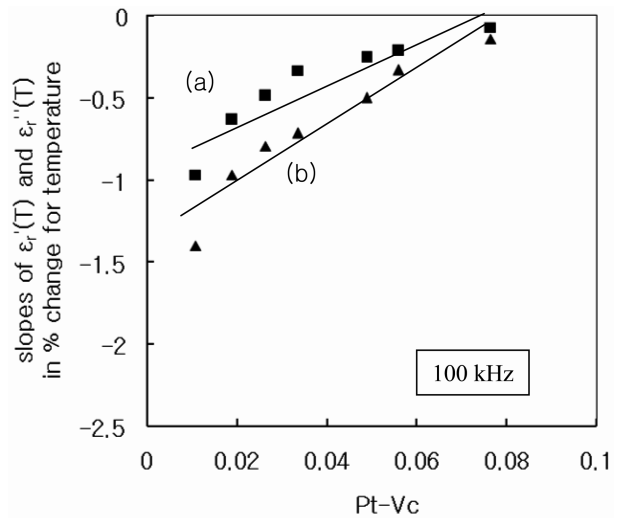


Fig. 6. Slopes of % changes of relative dielectric constant (a) and dielectric loss (b) for temperature as a function Pt-Vc.

실험에서 제조한 복합재료도 Pt-Vc에 대한 ϵ_r' 의 기울기는 1임을 알 수 있다.⁵⁾

Fig. 4와 Fig. 5에는 Fig. 1과 동일한 Vc 조성을 가지는 복합재료의 100 kHz에 있어서의 ϵ_r' , ϵ_r'' 에 미치는 온도의 영향을 나타내었다. ϵ_r' , ϵ_r'' 는 온도가 높아짐에 따라서 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 또 Vc가 증가할수록 그 감소의 정도는 커진다. 온도에 따른 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 감소 정도가 Vc값이 Pt(=0.245)에 가까워질수록 커지는 것을 알

수 있다. 여기서 Vc에 대한 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 온도변화에 따른 선형적 특징이 관찰되는 333K 이하의 온도영역을 직선 근사 후, 최소자승법으로 기울기를 구하여 Pt와의 차이(Pt-Vc)를 함수로 정리하였다. Fig. 6에는 Pt-Vc에 따른 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 상대적 변화율을 나타내었다. 온도에 대한 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 변화정도를 나타내는 기울기 절대값은 ϵ_r' 쪽이 큰 것을 알 수 있다. 이상의 결과에 대하여 EMA이론에 기초하여 고찰하기로 한다.

EMS이론은 대개 Vc값이 높은 복합재료의 유전특성을 대상으로 하고 있다.⁷⁾ 이것에 따르면 예를 들면 A, B 두

개 상으로 구성된 복합재료에서 서로 조성이 같다고 하면 A상에 B상을 첨가한 경우이건, B상에 A상을 첨가한 경우이건 동일한 유전특성을 나타낸다.^{4,7,8)} 절연성 고분자와 구상의 도전성 입자로 구성된 복합재료의 경우 EMA 이론에 따르면 $V_c = 1/3$ 에서 ϵ_r' 이 발산하므로 $P_t = 1/3$ 이 된다.⁹⁾ 여기서 A상으로 폴리에틸렌, B상으로 카본블랙을 적용시켜 보기로 하자. 각각의 유전율을 ϵ'_{PE} , ϵ'_{CB} , 이것으로 이루어진 복합재료의 유전율을 ϵ'_{CP} 라고 하면, $(\epsilon'_{CP} - \epsilon'_{PE}) / 3\epsilon'_{CP} = V_c \cdot \{(\epsilon'_{CB} - \epsilon'_{PE}) / (\epsilon'_{CB} + 2\epsilon'_{CP})\}$ 의 관계가 성립한다.⁷⁾ 여기서 카본블랙이 첨가되지 않은 폴리에틸렌 단상의 유전율(ϵ'_{PE})을 실온, 100 kHz에서 $2.6 - 10^{-4} \cdot j$, 카본블랙의 도전율(σ_{CB})을 100 S/m으로 가정하면 $\epsilon'_{CB} = -100j / \omega \cdot \epsilon'_0$ 가 된다. 여기서 j 는 $\sqrt{-1}$, ω 는 각주파수, ϵ'_0 는 진공 유전율을 나타낸다. 이 EMA이론으로 계산한 기울기(s)는 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 1이 된다. P_t 이하에서는 카본블랙 충전 폴리에틸렌 복합재료의 교류도전율은 주파수에 비례하는 교류손실전류가 된다.⁶⁾ P_t 부근에서는 이 주파수에 비례하는 손실전류 외에도 주파수의 영향을 받지 않으며, 또 전계에 따라서 달라지는 전류성분이 중첩된다.⁶⁾ 이러한 사실은 충전에 의하여 카본블랙의 거대 응집체가 형성되기는 하지만, 전극 사이를 이어주는 응집체는 형성되지 않는다는 것을 의미한다.

앞의 인자를 이용하여 EMA이론으로부터 얻어진 주파수에 따른 ϵ_r' 의 변화를 Fig. 7에, ϵ_r'' 의 변화를 Fig. 8에, Fig. 9에는 σ_{AC} 의 변화를 나타내었다. 이와 같은 EMA이론을 기초로 ϵ_r' , ϵ_r'' , σ_{AC} 에 미치는 주파수의 영향에 대하여 이전의 데이터를 자료로 시뮬레이션 한 결과는 Banhegyi

에 의해서 보고된 바 있다.⁹⁾ 그러나 여기서는 저자가 앞의 연구^{5,6)}에서 보고한 전도기구, 유전특성 및 본 연구결과에 근거하여 P_t 이하 조성에서의 유전특성에 미치는 온도의 영향이 이 이론에 온도의존성을 도입하여 설명하고자 한다. 먼저 이 이론을 이용하여 유전특성에 미치는 주파수의 영향에 대하여 검토하기로 한다. P_t 이하 조성을 갖는 복합재료에서 10^7 Hz 이하에서는 ϵ_r' 는 주파수에 대한 의존성을 거의 나타내지 않지만, ϵ_r'' 는 고주파수 영역

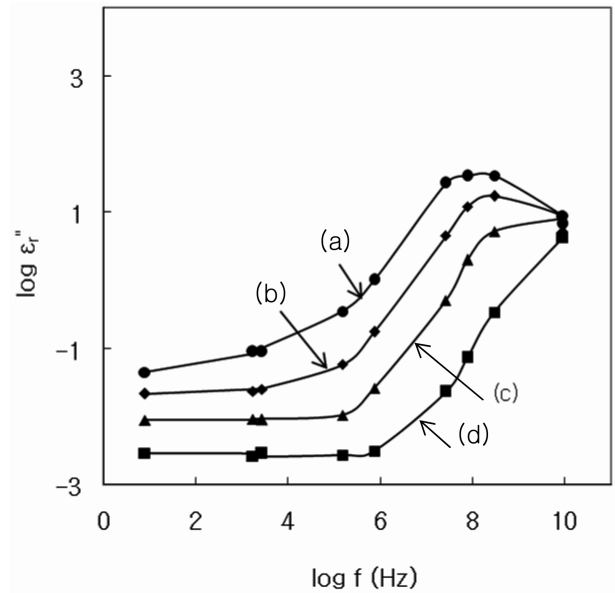


Fig. 8. Effect of frequency on dielectric loss obtained by the effective medium approximation theory in the composites with various volume fraction of carbon black (V_c). V_c : (a) 0.334, (b) 0.328, (c) 0.313 and (d) 0.273.

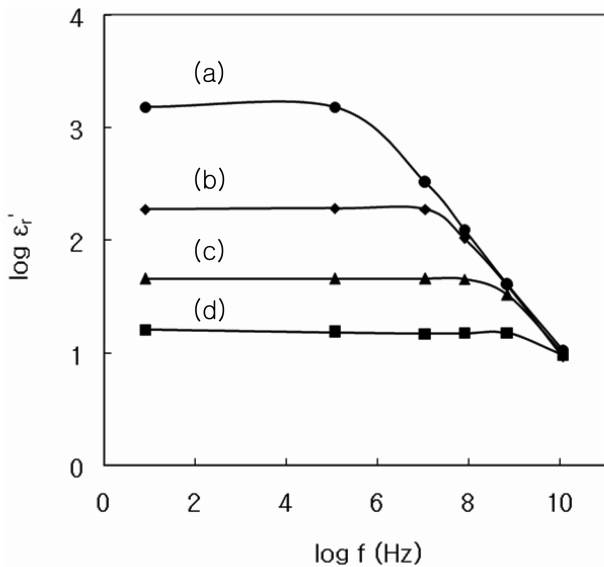


Fig. 7. Effect of frequency on relative dielectric constant obtained by the effective medium approximation theory in the composites with various volume fraction of carbon black (V_c). V_c : (a) 0.334, (b) 0.328, (c) 0.313 and (d) 0.273.

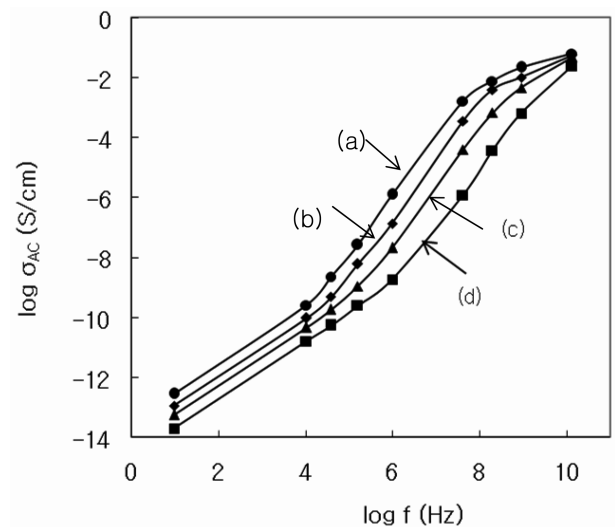


Fig. 9. Effect of frequency on ac conductivity obtained by the effective medium approximation theory in the composites with various volume fraction of carbon black (V_c). V_c : (a) 0.334, (b) 0.328, (c) 0.313 and (d) 0.273.

에서 약간의 증가를 나타낸다. 이 그림들에서 직접 관찰할 수는 없지만, 10^{10} Hz 이상의 주파수에는 유전이완이 존재한다. 이 유전이완 주파수는 V_c 나 σ_{CB} 에 따라 달라진다. 따라서 앞의 ϵ_r' 증가는 이완의 영향으로 생각된다. 또 이완 주파수보다 낮은 주파수에서는 ϵ_r'' 는 주파수에 대하여 거의 일정하다. 이러한 이완 주파수는 σ_{CB} 가 클수록 고주파수 쪽으로 이동한다. Fig. 7로부터 이완 주파수 이하에서 ϵ_r' 는 주파수에 의존성을 나타내지 않고 일정한 것을 알 수 있다. Fig. 1에 나타난 ϵ_r' 는 1 MHz 이하의 주파수에서도 V_c 가 증가하면 완만한 주파수 의존성을 나타내었다. 이와 같이 Fig. 7에 나타난 EMA 이론으로 계산한 결과는 Fig. 1의 측정 결과를 설명할 수 없다. 그러나 Fig. 3에 나타난 바와 같이 ϵ_r' 의 임계지수(s)가 1이 되어, 측정된 $Pt-V_c$ 에 대한 ϵ_r' 의 변화를 이해할 수 있다. Fig. 3와 같이 EMA 이론에서는 $Pt=1/3$ 과 거의 같은 V_c 를 갖는 조성을 제외하고, ϵ_r' 는 σ_{CB} 값에 거의 관계없이 큰 차이를 나타내지 않는다. Fig. 8에 나타난 ϵ_r'' 는 유전이완의 영향으로 주파수에 따라 증가한다. 따라서 Fig. 1의 측정 주파수는 이완 주파수보다 상당히 낮은 주파수 영역에 존재할 가능성이 있다. Fig. 9는 $\sigma_{AC} = \omega \epsilon' \epsilon_r''$ 의 식을 이용하여 구한 것이다.⁷⁾ Pt 이하의 조성에서는 ϵ_r'' 의 유전이완 피크의 영향을 받아서 이완 주파수 부근에서는 $\sigma_{AC} \propto \omega$ 의 관계로부터 벗어난 곡선이 관찰되지만, 낮은 주파수 영역에서는 $\sigma_{AC} \propto \omega$ 의 관계가 성립한다. 한편, Pt 이상의 조성에서는 저주파 쪽에서 percolation path 전도에 의한 주파수에 영향을 받지 않는 σ_{AC} 가 나타나 있다. 단 앞의 연구^{5,6)}에서 보고한 바와 같이 Pt 이하의 Pt 부근에서는 터널전류에 기인한 주파수에 영향을 받지 않는 전류가 중첩하고 있다. 한편, EMA 이론에서 ϵ_r'' 는 σ_{CB} 값에 큰 영향을 받는다. 따라서 여기서는 Fig. 9에 나타난 σ_{AC} 와 앞의 연구^{5,6)}에서 Pt 이상의 조성에서 σ_{AC} 를 같게 할 목적으로 σ_{CB} 값을 100 S/m으로 하여 계산하였다. 일반적으로 σ_{CB} 값은 본 연구에서 채용한 값보다 상당히 크며, 카본블랙 응집체 사이의 매우 얇은 절연성 층에 의해서도 달라질 수 있다.¹⁰⁾

복합재료의 도전율과 유전율은 Pt 와의 차이($Pt-V_c$)를 변수로 각각의 임계지수를 이용하여 나타내어짐을 앞에서 설명한 바 있다.³⁾ 본 연구에서 대상으로 하고 있는 카본블랙 충전 폴리에틸렌 기지 복합재료에서도 충전 카본블랙의 종류에 따라 Pt 는 다르다.¹¹⁾ 그러나 도전율과 유전율의 V_c 에 따른 변화 거동은 이 지수법칙으로 통일되어 설명되고 있다.^{3,4)} EMA 이론을 이용하여 Fig. 6의 실험결과를 설명함에 있어서도, EMA 이론의 $Pt(=1/3)$ 와의 차이에 따라서 어떻게 변화하는가에 관점을 두고 설명하기로 한다.

EMA 이론에 기초하여 Fig. 4과 Fig. 5에 나타난 ϵ_r' , ϵ_r'' 와 온도의 관계에 대하여 생각하여 보기로 하자. ϵ_r' 가 온

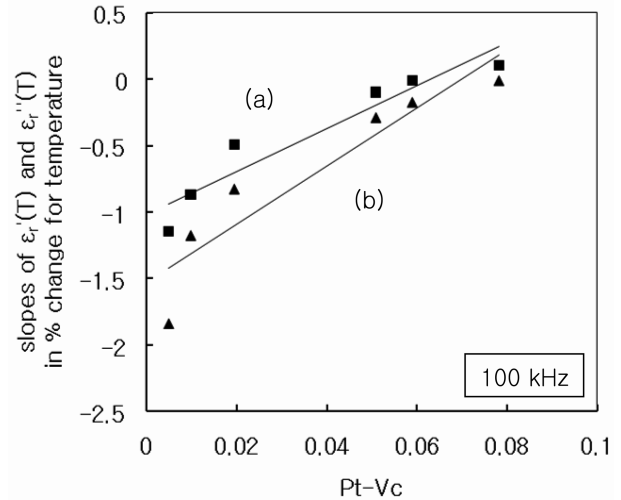


Fig. 10. Slopes of % relative dielectric constant (a) and dielectric loss (b) for temperature as a function of $Pt-V_c$ calculated by the effective medium approximation theory.

도의 증가에 따라 감소하는 것은 이 복합재료의 열팽창에 의한 것으로 보인다. V_c 에 따른 열팽창계수(β)의 변화는 V_c 가 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다.¹¹⁾ 여기서 $V_c=0.2$ 일 경우를 상정하여 β 를 이론적으로 계산하여 보면 $1.84 \times 10^{10} \times (1-0.2) = 1.470 \times 10^7$ 1/K이 되어, 실험 결과¹¹⁾와 거의 일치한다. β 는 카본블랙의 충전량에 따라 선형적으로 감소하지만, ϵ_r' , ϵ_r'' 의 변화량은 매우 크다. 이것은 이것들이 EMA 이론의 기초가 되는 라프라스 방정식에 의하여 제어되고 있기 때문이다.¹²⁾

열팽창에 따른 V_c 의 변화는 $V_c = V_m / (1 + 3\beta \Delta T)$ 로 나타내어진다. 이때 V_m 은 배합 시 카본블랙의 V_c 로, 본 연구에서는 이것을 373K에서의 값으로 가정하였다. 따라서 ΔT 는 측정온도와 373K와의 차이가 된다. 이식을 앞에서 언급한 $(\epsilon'_{CP} - \epsilon'_{PE}) / 3\epsilon'_{CP} = V_c \cdot \{(\epsilon'_{CB} - \epsilon'_{PE}) / (\epsilon'_{CB} + 2\epsilon'_{CP})\}$ 에 대입하면 EMA 이론에 열팽창 효과를 도입한 것이 된다. Fig. 10에는 각 온도에 있어서 ϵ_r' , ϵ_r'' 를 구한 후, Fig. 6에 대응하여 계산한 결과를 나타내었다. 여기서 계산에 이용한 각각의 V_c 에 대한 β 의 값은 실험결과¹¹⁾를 이용하여 최소자승법으로 직선 근사하여 구하였다. Fig. 10로부터 상대적으로 ϵ_r' 의 변화율에 비하여 ϵ_r'' 의 변화율이 크며, 온도에 대한 변화율 기울기의 절대값 크기도 Fig. 6과 거의 일치한다. 이러한 사실은 EMA 이론에 열팽창 효과를 도입함으로써 Pt 이하 유전특성에 미치는 온도의 영향이 설명가능 함을 의미한다.

4. 결 론

카본블랙 충전량이 Pt 이하 조성을 갖는 카본블랙 충전 폴리에틸렌 기지 복합재료의 유전특성을 조사하여 그

결과를 EMA이론에 근거하여 고찰하였다. V_c 의 증가에 따라서 $\epsilon_r' \propto (Pt - V_c)^{-1}$ 의 관계를 나타내어 EMA이론으로 예측된 값과 일치하였다. ϵ_r' , ϵ_r'' 는 V_c 가 Pt에 근접하면, 손실전류의 영향은 있지만, 적어도 1 MHz이하 주파수 영역에서는 주파수에 의존하지 않고 거의 일정하며, EMA이론으로부터 예상되는 이완 주파수 이하의 거동과 일치하였다. V_c 가 증가하면 ϵ_r' , ϵ_r'' 의 온도 상승에 따른 감소율은 증가하였다. 이러한 결과는 EMA이론에 열팽창에 따른 V_c 의 감소를 도입함으로써 설명이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. P. J. Withers, Concise encyclopedia of composite materials, 2nd ed., p.223, Elsevier Ltd., Amsterdam (2007).
2. N. Ichinose, Handbook of electronic materials, p.309, ed. T. Kimura, T. Yayo, T. Okumura and T. Toyoda, Asakurashoten, Tokyo (2006) (in Japanese).
3. D. Stauffer and A. Aharony, Introduction to Percolation Theory, 2nd ed., Taylor & Francis, London and Philadelphia (1992).
4. A. L. Efros and B. I. Shklovskii, Phys. Status Solidi B, **76**, 475 (1976).
5. S. G. Shin, Kor. J. Mater. Res., **19**, 644 (2009) (in Korean).
6. S. G. Shin, Kor. J. Mater. Res., **20**, 271 (2010) (in Korean).
7. D. A. G. Bruggeman, Ann. Phys., **416**, 636 (1935).
8. S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys., **45**, 574 (1973).
9. G. Banhegyi, Colloid Polymer Sci., **266**, 11 (1998).
10. F. Ehrburger-Dolle, J. Lahaye and S. Misono, Carbon, **32**, 1363 (1994).
11. S. G. Shin, Electron. Mater. Lett., **6**(2), 65 (2010).
12. T. Nakai, T. Shiomoji, M. Tanka, K. Nakajima and S. Kohinata, in Proceedings of the 8th International Microelectronics Conference (Omiya, Japan, April 1994), p. 167.