

마이크로파에서의 카본 블랙/에폭시 복합재료의 유전율 모사

김진봉* · 김태욱(KIMM) · 김천곤(KAIST)

Simulation of Complex Permittivity of Carbon Black/Epoxy Composites at Microwave Frequency Band

J.B. Kim*, T.W. Kim and C.G. Kim

Key Words: Dielectric, Conductivity, Carbon Black, Epoxy, Composite, Simulation, Microwave

ABSTRACT

This paper presents a study on the permittivities of the carbon black/epoxy composite at microwave frequency. The measurements were performed at the frequency band of 1 GHz ~ 18 GHz. The results show that the complex permittivities of composites depend strongly on the natures and concentrations of the carbon black dispersion. The frequency spectrums of dielectric constants and ac conductivities of composites show the good conformities with descriptions of the percolation theory. The carbon black concentration dependencies do not have conformities with the descriptions of percolation theory and there is no peculiar concentration like percolation threshold, on that concentration, the conductivity of composite jumps up. A new scheme, that is a branch of Lichtenecker-Rother formula, is proposed to obtain a mixing law to describe the complex permittivities of the composites as function frequency and concentration of carbon black.

1. 서 론

고분자 재료의 복소유전율을 증가시키는 방법으로 고분자 재료를 카본 블랙, 탄소 섬유, 금속 분말과 같은 전도성 첨가물이 혼합된 복합재료를 사용하는 방법이 많이 이용된다[1]. 카본 블랙은 대표적으로 많이 쓰이는 전도성 물질인데, 카본 블랙이 혼합된 고분자 재료의 전도도는 전도성 입자 사이에 형성된 강한 전기장 효과와 입자들끼리의 물리적 직접 접촉 경로를 통한 전하의 이동에 의하여 발생하게 된다. 전자(前者)의 경우 전자의 터널링, 전기장 방출, 공간상의 전하의 제한된 이동 현상이 고려되어야 하며, 후자(後者)의 경우 카

본 블랙 입자 사이의 직접적인 접촉에 의하여 형성된 연속된 전도성 네트워크에 의하여 전류와 전압 사이에 저항성(ohm) 관계가 형성되는 경우이다. 따라서, 위와 같은 다양한 현상으로 인하여 발생하는 복합재료의 전기 전도성을 고려하기 위한 수학적 모델은 매우 복잡할 수 밖에 없다[2]. 복합재료의 유전상수는 복합재료 내부의 전도성 분말이 이루는 Cluster 사이에 발생하는 분극 현상과 Cluster 의 사이에 있는 분말의 불규칙한 확산 형태에 관련된다. 이러한 현상은 또한 복합재료의 유전상수와 전기 전도도가 모두 주파수의 함수가 되는 원인이기도 하다[3,4].

복합재료의 유전율을 결정하는 요인은 아래와 같이 크게 세가지 인자로 나누어 볼 수 있다.

* 한국기계연구원 복합재료그룹

(1) 복합재료를 이루는 구성 물질의 재료특성
(2) 복합재료 내부에서의 구성 물질의 공간적인

분포 형태

(3) 전도성 분말들 사이의 표면 저항 특성

미시적 관점에서 위의 세가지 인자가 동일한 복합재료들 사이에서는 동일한 유전상수와 전도도를 얻을 수 있다[2,3].

거시적 관점에서의 대표적인 접근법은 Percolation 이론인데 일반적으로 낮은 주파수에서의 복합재료의 유전상수 및 전기 전도도의 값을 모사하는 경우에 사용된다[5,6]. 본 연구에서는 1 GHz ~ 18 GHz 까지 마이크로파 대역에서 에폭시 수지에 카본 블랙이 혼합된 복합재료의 복소유전율을 실험적으로 구하고, 실험값을 Percolation 이론에 적용하여 마이크로파에서의 복합재료가 가지는 복소유전율의 특성을 분석하였다. 또한, Lichteneker 와 Rother 의 이론[7]에 기초한 새로운 모사 기법을 도입하여 복합재료의 유전상수 및 전기 전도도에 있어서 카본 블랙의 부피분율 의존성, 주파수에 따른 특성을 분석하고 Percolation 이론의 결과와 비교하였다.

2. 실험

2.1 시편제작

본 연구에서 사용된 복합재료는 DEGUSSA 에서 생산되는 XE2 grade 의 카본 블랙 4wt%와 (주)국도화학에서 생산되는 YD115 에폭시 수지 96wt%를 3-Roll Mill 을 이용하여 배합한 혼합물에 YD115 와 (주)국도화학에서 생산되는 KBH1089 를 첨가하여 다양한 카본 블랙의 함유율을 가지도록 회석시켜서 제작하였다. 복합재료를 제작하기 위해서 필요한 에폭시는 YD115 와 KBH1089 로 구성된 2 액형으로서 그 혼합비는 무게 비율로 10:9 이다. Fig. 1 은 사용된 카본 블랙의 SEM 사진이며, 그 사양은 아래 Table 1 에 나타내었다.

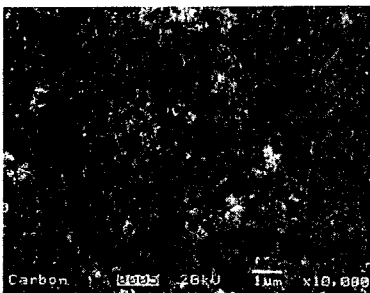


Fig. 1 Scanning electron microscope photo of the carbon black.

Table 1 Carbon Black Specification.

Density	1.87 g/cm ³
DBP Absorption	420 ml/100g
Size of particle	25 nm
Shape of particle	Porous aggregate
Dielectric constant	2.5 ~ 3.0

회석은 균질기를 사용하여 상온에서 30 분 동안 1500 RPM 으로 수행하였다. 시편은 재료를 진공 상태에서 기포를 제거한 후, 2mm 두께를 가지도록 대기압 상태에서 금형 내부에 채우고, 120℃ 온도 분위기에서 2 시간 동안 경화시켜 제작하였다. Table 2 는 제작된 복합재료의 카본 블랙 부피분율 (p)을 나타낸다. 부피분율은 복합재료 내부의 카본 블랙의 무게 비율로부터 에폭시 수지의 밀도 (1.2 g/cm³)와 카본 블랙의 밀도(1.87 g/cm³)를 이용하여 계산한 값이다.

Table 2 Volume fraction of components in composites

Material Name	Weight fraction of carbon black	Volume fraction of carbon black (p)	Volume fraction of epoxy resin
CB00	0.0 wt%	0.000%	100.000%
CB01	0.1 wt%	0.064%	99.936%
CB02	0.2 wt%	0.128%	99.872%
CB05	0.5 wt%	0.321%	99.679%
CB07	0.7 wt%	0.450%	99.550%
CB10	1.0 wt%	0.644%	99.356%

2.2 유전율 측정

복소유전율은 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 표현된다. ϵ' 는 유전상수이고 ϵ'' 는 손실항으로서 재료의 전기 전도도(σ)와 $\sigma = \omega\epsilon_0\epsilon''$ 의 관계를 가진다.

Fig. 2 는 복합재료들을 실험하여 얻은 복소유전율의 실수항 및 허수항이다. 실수항과 허수항 모두 카본 블랙의 함유율에 따라서 값이 커지는 것을 볼 수 있지만, 허수항의 경우 실수항에 비하여 그 증가율이 카본 블랙의 함유량에 따라서 더욱 더 급격하게 커지는 것을 볼 수 있다.

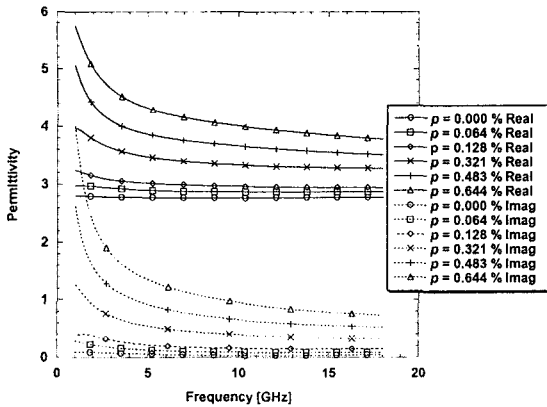


Fig. 2 The complex permittivity of carbon black/epoxy composites.

극초단파(SHF) 대역에서의 복소유전율 측정을 위하여 벡터 망분석기(VNA; Vector Network Analyzer)인 HP8722D 와 7 mm 동축선을 사용하였다. 복소유전율 측정에 사용된 시편은 평판 형태의 복합재료 적층판을 동축선에 맞게 기계 가공하여 제작하였다. 실험 결과는 Transmission /Reflection 방법으로 1 GHz 에서 18 GHz 까지 연속적으로 측정된 산란계수(Scattering parameter)들로부터 Nicolson-Ross-Weir 방법을 사용하여 복소유전율을 계산하여 얻었다[8].

3. 이론적 고찰

3.1 Percolation 이론

복합재료의 DC 또는, 낮은 주파수에서의 전기 전도성에 대해서, Percolation 이론은 Kirkpatrick 의 저항 네트워크 모델에 의하여 처음 제시되었다. Percolation 이론은 복합재료가 절연체에서 전도체로 바뀌는 일정한 전도성 분말의 부피분율, 즉, Percolation threshold (p_c)가 존재하며, 이보다 큰 부피분율($p > p_c$)에서는 전기 전도도와 부피분율 사이에 일정한 관계를 가진다는 것이다[5]. Bergman 와 Imry 는 $p < p_c$ 이면, 복합재료의 전기 전도도(σ_{DC})는 $\sigma_{DC} \sim (p_c - p)^{-s}$ 의 관계를 가지고, $p > p_c$ 이면, $\sigma_{DC} \sim (p - p_c)^t$ 의 관계를 가짐을 보였다. 이 때, 지수 s, t 는 복합재료의 특성을 나타내는 Universal exponent 이다[6]. 복합재료의 정적 유전상수 $\epsilon_s = \epsilon'(\omega \rightarrow 0)$ 는 $p < p_c$ 인

경우와 $p > p_c$ 인 경우 모두 $\epsilon_s \sim |p - p_c|^{-s}$ 로 표현될 수 있다[6]. 저주파에서의 복합재료의 유전율에 Percolation 이론을 적용하기 위해서, 많은 연구가 Universal exponent 를 결정하기 위해 수행되었다[3,4].

Percolation threshold 주위에서 복합재료의 유전상수와 전기 전도도의 주파수 특성은 $\sigma(\omega) \sim \omega^x$ 와 $\epsilon'(\omega) \sim \omega^{-y}$ 로 표현될 수 있다. 이 때, $x = 1/s+t$ 이고 $y = s/t$ 이다[6]. 위의 관계에서 $x + y = 1$ 의 식을 얻을 수 있는데, 이것은 General Scaling Relation 이라고 한다. 복합재료의 유전율의 주파수 특성에 대한 많은 연구들이 x, y 값을 구하기 위해 수행되었다[9,10].

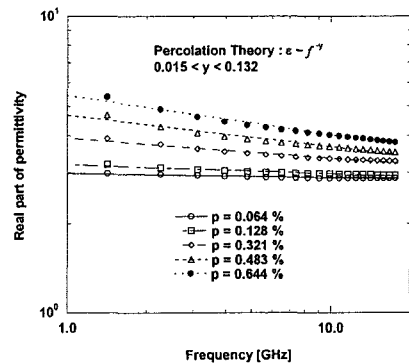


Fig. 3 The frequency spectrums of the dielectric constants of carbon black/epoxy composites.

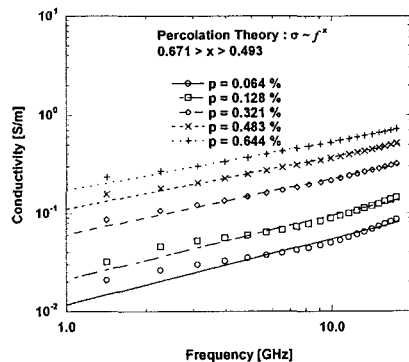


Fig. 4 The frequency spectrums of the ac electrical conductivities of carbon black/epoxy composites.

Fig. 3 와 Fig. 4 에서 유전상수와 전기 전도도는 Percolation 이론에 제시된 경향을 잘 따르고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나, $x + y \neq 1$ 로 General Scaling relation 를 만족하지는 않음을 알 수 있다.

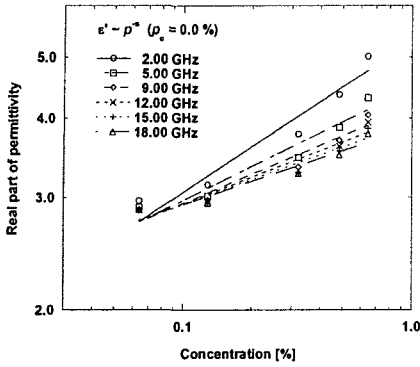


Fig. 5 The carbon black concentration dependencies of the dielectric constants of carbon black/epoxy composites.

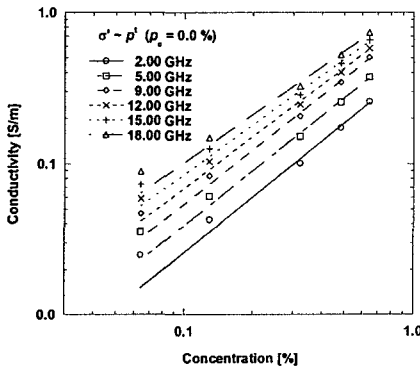


Fig. 6 The carbon black concentration dependencies of the ac electrical conductivities of carbon black/epoxy composites.

Fig. 5 와 Fig. 6 은 복합재료의 유전상수와 전기 전도도의 카본 블랙의 부피분율에 대한 특성을 보여준다. 실험에 사용된 카본 블랙의 부피분율 내에서는 Percolation threshold 와 같은 특이점이 존재하지 않으며, 실험 결과와 가장 잘 일치되는 경향을 찾기 위해 $p_c = 0$ 이라고 가정하였을 경우이라고 Percolation 이론으로부터 얻은 결과는 실험 결과와 많은 차이를 보임을 알 수 있다.

Percolation threshold 는 고분자 수지 재료와 분말이 동일하더라도 복합재료의 제작 방법에 따라 달라질 수 있는데, 1996 년에 수행된 Schueler 등의 연구 결과에 의하면, 본 연구에서 사용된 카본 블랙과 에폭시 수지의 경우, 카본 블랙의 부피분율이 0.06% ~ 0.9% 사이에서 Percolation threshold 를 가진다[11].

3.2 Lichtenecker-Rother 이론

손실(損失)이 없는 고(高) 유전상수의 분말이 혼합된 복합재료의 유전율을 묘사하기 위한 대표적인 식은 Lichtenecker 와 Rother 에 의해 아래와 같이 제시되었다[7].

$$(\epsilon'_c)^k = p(\epsilon'_f)^k + (1-p)(\epsilon'_m)^k \quad (1)$$

식(1)에서 ϵ'_c , ϵ'_f 및 ϵ'_m 는 각각 복합재료, 분말과 고분자 기지 재료의 유전상수이다. k 는 상수 값인데 절연성 매질 내부에서의 분말을 통한 전자파의 전달 기구(Mechanism)에 의해 결정되는 값이다. 이 값이 1 일 경우는 분말이 전자파의 흐름 방향의 종방향으로 연속적으로 연결되어있는 상태를 나타내고, -1 일 경우는 분말이 전자파의 흐름 방향에 횡방향으로 연결되어 있다는 뜻이다 [12]. 낮은 부피분율의 분말이 일정한 질서가 없이 무작위적으로 분포하여 있을 때에는 $k = 1/3$ 의 값을 갖는다고 알려져 있다[13]. 분말이 함유된 복합재료의 경우 분말의 부피분율이 낮은 때와 높을 때에 매질 내부에서의 전자기파 전달 기구가 달라지게 된다. 1992 년 Stölzle 등은 Lichtenecker-Rother 식에서의 k 값을 부피분율(p)의 1 차 함수로 표현함으로써 분말의 부피분율 증가에 의한 전자파 전달 기구의 변화를 반영할 수 있도록 하였다[14]. 이러한 $k(p)$ 를 구성하는 상수들은 분말의 종류와 매질의 종류에 따라서 정해지는 일종의 물질 상수이다.

Lichtenecker-Rother 이론을 전기 전도성 분말을 함유한 복합재료에 적용하면, k 는 비손실성(非損失性)의 분말을 함유한 복합재료의 경우와 그 물리적 의미가 달라지는데, 에폭시 수지의 유전상수와 분말의 전기 전도도가 각각 복합재료의 복소 유전율의 실수부와 허수부 사이에 미치는 영향을 결정하게 된다. 카본 블랙과 같이 완전한 구형(球形)이 아니고 다공성(多孔性)의 불규칙한 외형의 응집물(凝集物) 형태일 경우 그 형태 자체가 부피분율과 더불어 복합재료의 특성에 영향을 주게 된다[13]. 본 연구에서는 그 영향을 고려하기 해서 Form factor (z)를 도입하여 식(1)을 아래와 같이 표현하였다.

$$(\epsilon_c^*)^k = zp(\epsilon_f^*)^k + (1-zp)(\epsilon_m^*)^k \quad (2)$$

식(2)에서 ϵ_c^* , ϵ_f^* 및 ϵ_m^* 는 각각 복합재료, 분

말과 고분자 기지 재료의 복소유전율이다. k 는 $k = Ap + B$ 로 표현되며 A , B , z 의 값은 실험으로 얻은 값으로부터 수치해석적으로 찾을 수 있으며, 주파수의 함수로 정의된다.

Pantea 등은 본 연구에 사용된 것과 동일한 카본블랙을 압축하여 용기내의 카본블랙의 부피분율에 따라서 전기 전도도를 측정하였는데, 3%의 부피분율에 이르기까지 부피분율과 전기 전도도의 선형적 관계를 관찰하였다. 본 연구에 사용된 카본블랙의 전기 전도도는 그 결과를 선형적으로 외삽하여 4100 S/m 의 값을 얻어 사용하였다[15].

Fig. 7 은 9 GHz 의 주파수에서 복합재료들의 복소유전율의 실험값과 모사된 값을 나타낸다.

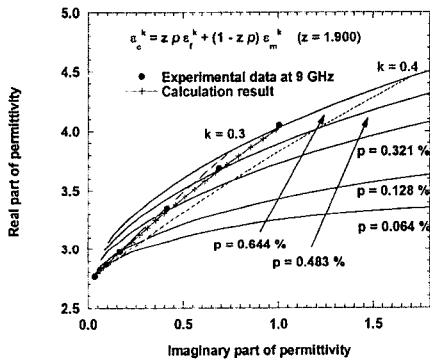


Fig. 7 The comparison of simulated complex permittivities and experimental data of carbon black/epoxy composites.

Fig. 8 은 주파수에 따라 얻어진 복합재료의 유전율을 이용하여 수치해석적으로 얻어진 A , B , z 의 이력을 나타내는데, 모두 주파수의 선형 함수의 형태를 보임을 알 수 있다. 얻어진 함수는 아래와 같다.

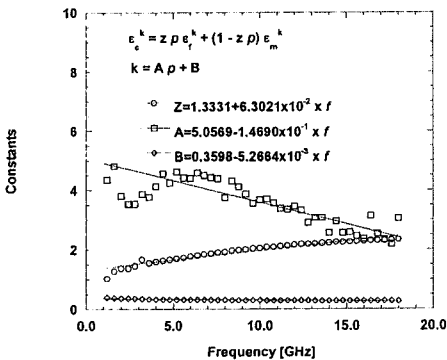


Fig. 8 The frequency spectrums of constants: A , B and z .

$$z = 1.3331 + 6.3021 \times 10^{-2} \times f \quad (3)$$

$$A = 5.0569 - 1.4690 \times 10^{-1} \times f \quad (4)$$

$$B = 0.3598 - 5.2664 \times 10^{-3} \times f \quad (5)$$

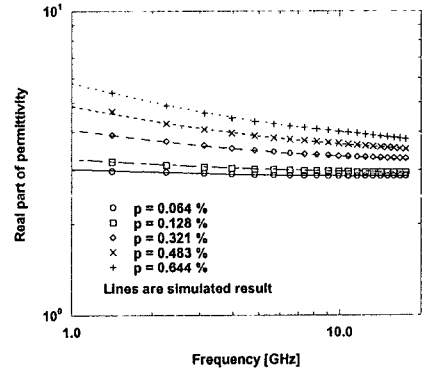


Fig. 9 The frequency spectrums of the dielectric constants of carbon black/epoxy composites.

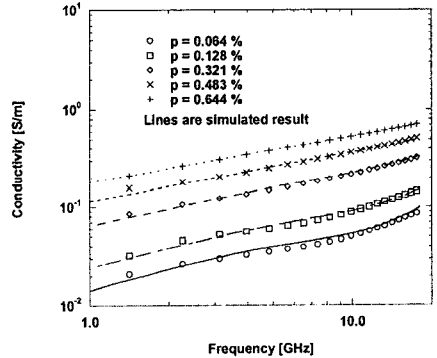


Fig. 10 The frequency spectrums of the ac electrical conductivities of carbon black/epoxy composites.

Fig. 9 와 Fig. 10 은 본 연구에서 제시된 모델과 실험으로 얻은 유전상수와 전기 전도도의 주파수 특성을 보여주고 있는데, 제시된 모델이 실험값을 잘 모사함을 보여준다.

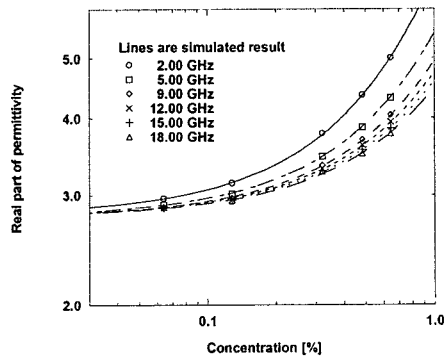


Fig. 11 The carbon black concentration dependencies of the dielectric constants of carbon black/epoxy composites.

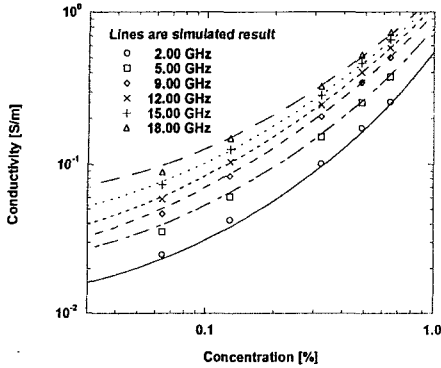


Fig. 12 The carbon black concentration dependencies of the ac electrical conductivities of carbon black/epoxy composites.

Fig. 11 과 Fig. 12 은 카본 블랙의 부피분율에 따라서 본 연구에서 제시된 모델과 실험으로 얻은 유전상수와 전기 전도도의 특성을 보여주고 있는데, 마찬가지로 제시된 모델이 실험값을 잘 모사함을 보여준다.

4. 결론

(1) 카본 블랙이 함유된 복합재료를 제작하고, 1 GHz ~ 18 GHz 의 마이크로파 대역에서의 복소유전율을 측정하였다.

(2) 실험으로 구해진 복합재료의 유전상수와 전기 전도도가 Percolation 이론의 주파수 특성에 대한 경향을 잘 따르고 있음을 알 수 있었으나, 얻어진 x 와 y 의 값들이 $x + y = 1$ 의 관계는 성립하지 않음을 볼 수 있었다.

(3) 마이크로파의 대역에서는 실험에 사용된 카본 블랙의 부피분율 내에서 Percolation threshold 와 같은 특이점을 가지지 않음을 알 수 있다.

(4) Percolation 이론에서 기술된 카본 블랙의 부피분율에 따른 복합재료의 유전상수 및 전기 전도도의 경향은 실험으로 얻은 값을 만족하지 못함을 알 수 있다.

(5) 마이크로파 대역에서 복합재료의 유전상수 및 전기 전도도의 주파수에 대한 특성과 카본 블랙의 부피분율에 대한 특성을 동시에 만족하는 새로운 모사법을 제시하고 실험 결과와 비교하여 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행되는 21 세기 프론티어 연구사업(고분자 기지 고강도

나노복합소재)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) J. Kubát, R. Kužel, I. Křivka, P. Bengtsson, J. Prokeš, Synthetic metal, Vol.54, pp.187-194, 1993
- (2) Ryszard Wycist, Ryszard Poñiak, Aleksy Pasternak, Journal of Electrostatics, Vol.56, pp.55-66, 2002
- (3) R.B. Laibowitz, Y. Gefen, Physical Review Letters, Vol. 53, No. 4, pp.380-383
- (4) Y. Song, T.W. Noh, S.I. Lee, J.R. Gaines, Physical Review B, Vol. 33, No. 2, pp.904-908
- (5) S. Kirkpatrick, Reviews of Modern Physics, Vol. 45, No. 4, pp.574-588, 1973
- (6) D.J. Bergman and Y. Imry, Physical Review Letters, Vol. 39, No. 19, pp.1222-1225, 1977
- (7) K. Lichtenecker, K. Rother, Physikalische Zeitschrift, vol. 32, 255-260, 1931
- (8) James Baker-Javis et al, "Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability," NIST Technical Note 1341, 1355-R
- (9) K. Benaboud, M.E. Achour, F. Carmona, L. Salome, Ann. Chem. Sci. Mat, Vol. 23, pp.315-318, 1998
- (10) T.A. Ezquerra, M.T. Connor, S. Roy, M. Kuleszcza, Composite Science and Technology, Vol. 61, pp.903-909, 2001
- (11) R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, H.P. Wentzel, Journal of applied polymer science, Vol. 63, No.13, pp.1741-1746, 1997
- (12) H. Ragossnig, A. Feltz, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 18, pp.429-444, 1998
- (13) Looyenga H., Physica, Vol. 31, pp401-406, 1965
- (14) M.E. Achour, M. El Malhi, J.L. Miane, F. Carmona, F. Lahjomri, J. of Polymer Science, Vol. 73, pp969-973, 1999
- (15) D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Applied Surface Science, Vol. 217, pp. 181-193, 2003