

論文

퍼콜레이션 이론에 기초한 복합재료의 복소 유전율 모델에 대한 연구

김진봉^{*+}, 이상관^{*}, 김천곤^{**}

Study on the numerical model of complex permittivity of composites based on the percolation theory

Jin-Bong Kim^{*+}, Sang-Kwan Lee^{*}, Chun-Gon Kim^{**}

ABSTRACT

In this paper, we proposed a numerical model the complex permittivity for the E-glass fabric/epoxy composite laminate containing electrical conductive carbon black. The model is based on the percolation theory and for the composites over than the percolation threshold and in higher frequency band in that the AC conductivity is fully proportional to the frequency. The measurement for the complex permittivity was performed at the frequency band of 0.5 GHz ~ 18.0 GHz using a vector network analyzer with a 7 mm coaxial air line. The proposed model is composed of the numerical equations of the scaling law used in percolation theory and constants obtained from experiments to quantify the model itself. The model describes the complex permittivity as the function of frequency and filler concentration. The model was verified by being compared with the measurements.

초 록

본 논문에서는 퍼콜레이션 이론적 관점에 기초한 복소 유전율의 수치모델을 제시하고, 전기 전도성이 뛰어난 카본 블랙을 혼합한 유리섬유/에폭시 복합재료 적층판의 복소 유전율을 이용하여 이 것을 검증하였다. 제시된 모델은 카본 블랙의 함유율이 퍼콜레이션 임계함유율 보다 높고, 주파수가 충분히 높아서 복합재료의 교류 전기전도도가 주파수에 비례하는 구간에서의 복소 유전율을 묘사한다. 복합재료의 복소 유전율은 벡터회로망분석기와 7 mm 동축관을 이용하여 0.5 GHz ~ 18 GHz 대역에서 측정되었다. 제시된 모델은 퍼콜레이션 이론에서 유용하게 사용되는 축척(눈금잡이) 법칙의 함수형태와 실험을 통하여 구한 상수들로 구성되어 있으며, 복소 유전율을 주파수와 카본 블랙의 함유율의 함수로 나타내었다. 제시된 모델은 복소 유전율을 측정결과와의 비교를 통하여 검증되었다.

Key Words : 유전율(Dielectric constant), 전기전도도(Conductivity), 카본 블랙(Carbon black), 복합재료(Composite), 수치모델(Numerical model), 마이크로파(Microwave), 복소유전율(Complex permittivity), 퍼콜레이션(Percolation)

1. 서 론

고분자 기지 복합재료는 기지재료에 전도성 분말 소재를 혼합함으로써 복소유전율을 포함한 전기적 특성이 제어된 소재로

활용될 수 있다. 최근 들어서는 구조적 특성이 우수한 유리섬유 강화 복합재료 적층판의 기지재료에 이러한 탄소나노소재를 첨가하여 복합재료의 전기적 특성을 변화시키고, 이를 활용하여 전자파 흡수 성능을 가지는 구조용 복합재료를 개발하려는 연구가

* 한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료연구그룹

*+ 한국기계연구원 부설 재료연구소 복합재료연구그룹, 교신저자(E-mail: jbkim@kims.re.kr)

** 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

활발하게 진행되고 있다 [1].

복합재료의 전기적 특성을 활용한 전자파 흡수체는 자성소재의 특성이 잘 발휘되기 어려운 고주파 영역에서 활용이 될 수 있다. 이러한 고주파에서의 복합재료의 복소 유전율을 모사할 수 있는 정량적인 모델은 전자기적 특성에 관련한 다양한 분야에 응용될 수 있다. 본 논문에서는 퍼콜레이션 이론을 활용하여 마이크로파의 주파수 영역에서 유효한 복소 유전율 모델을 제시하고자 한다.

전기적 절연체인 모재(matrix)에 전기 전도성 분말이 무작위로 혼합된 복합재료의 전기적 특성에 대해서 격자 퍼콜레이션 이론(lattice percolation theory)을 이용한 연구는 비교적 최근인 1970년대부터 시작되었다. 퍼콜레이션 이론은 Monte Carlo 모사와 같은 수학적 기법과 실험을 통하여 복합재료의 통계적 특성(stochastic characteristics)을 나타내는 특정한 상수들을 도출하고, 이를 통하여 복합재료의 물리적인 특성(physical properties)을 해석하고자 하는 연구이다[2].

본 논문에서는 먼저 (1) 복소 유전율 모델의 개발에 사용되는 퍼콜레이션 이론에 대한 배경과 이를 활용한 복소 유전율 모델을 제시하고 (2) 카본 블랙을 혼합한 유리섬유/에폭시 복합재료 적층판의 복소 유전율을 측정하고, 그 측정된 복소 유전율에 대한 정량적 모델을 개발함으로써, 제시된 모델을 검증하고자 한다.

2. 퍼콜레이션 이론(Percolation Theory) 고찰

2.1 격자 퍼콜레이션 이론

카본 블랙과 같은 전도성 나노소재가 함유된 복합재료의 전기전도도는 근접한 전도성 나노소재 사이의 강한 전기장이나 직접적인 접촉을 통해서 발생한다[3]. 복합재료 내부에 분산된 전도성 나노소재는 전기적으로 서로 연결된 복잡한 전기적 회로를 구성하게 되는데, 이러한 전도성 나노소재의 분포를 격자 내부의 전도성 노드(node)의 분포로 단순화시켜서 통계적으로 분석하는 것이 격자 퍼콜레이션 이론이다.

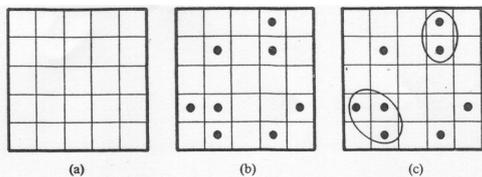


Fig. 1 Definition of percolation and its clusters: (a) shows parts of a square lattice; in (b) some squares are occupied with big dots; in (c) the 'clusters', groups of neighboring occupied squares, are circled except with the 'cluster' consists of a single square. From Stauffer *et al.* [2].

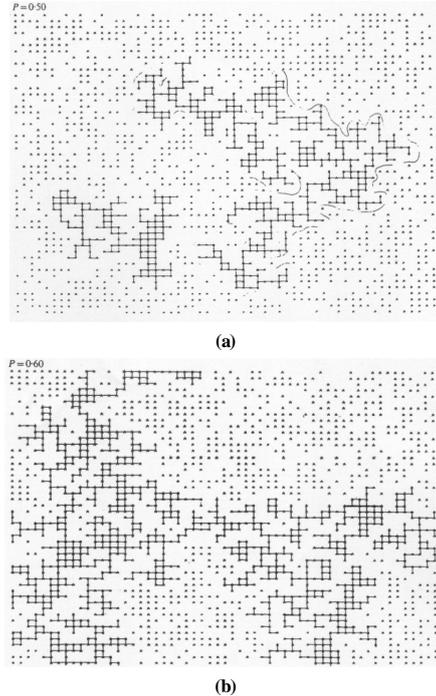


Fig. 2 Example for percolation on a 60x50 square lattice, for various p as indicated. Occupied squares are shown as *, empty squares are ignored: (a) shows the clusters when $p < p_c$ (b) the infinite cluster is marked when $p > p_c$. From Stauffer *et al.* [2].

퍼콜레이션 이론에 대한 이해는 클러스터(cluster)의 특성에 대한 관찰로부터 시작된다. 이를 위해서 Fig. 1에서 보는 것과 같이 2차원 격자에 점유 확률 p 로 무작위의 노드(node)가 채워져 있는 상황을 가정한다. 이러한 가정은 복합재료 내부에 전도성 소재가 부피분율 p 로 분포하고 있는 상황을 간략화한 것으로 볼 수 있다. Fig. 1과 같이 격자는 그 내부의 점유 노드가 서로 연결어 있고 외부의 노드들과는 단절된 유한한 크기의 유한 클러스터(finite clusters)들로 채워진다. 이 때 클러스터들은 내부의 점유 노드들의 분포에 따라서 다양한 크기와 밀도를 가진다.

Fig. 2와 같이 격자의 점유 확률 p 가 점점 증가하여 임계 확률 p_c 에 이르게 되면 격자의 한 변(side)에서 반대쪽 변(side)까지 연결되는 거대한 클러스터가 형성된다. 이때 무한 크기의 격자에서는 이 클러스터의 길이는 격자의 크기와 동일한 정도의 치수를 가질 수 있다. 따라서 이것을 무한 클러스터(infinite cluster i.e. percolation network)라고 한다.

점유 확률 p 가 점점 더 증가하게 되면 점유 노드 중에 무한 클러스터에 속한 노드의 숫자가 점점 증가하게 된다. 점유 노드 중에서 무한 클러스터를 이루는 노드의 수 즉, 무한 클

러스터의 강도(strength of infinite cluster) P_∞ 는 복합재료의 특성을 나타내는 중요한 변수로서 아래 식(1)로 표현된다 [2].

$$P_\infty \propto \begin{cases} (p - p_c)^\beta, & p \geq p_c \\ 0, & p < p_c \end{cases} \quad (1)$$

클러스터의 특성을 정의하기 위한 주요한 변수 중 하나인 correlation length (connectivity length) ξ 는 무한 클러스터를 제외한 나머지 유한 클러스터들에서 임의로 선택한 두 개의 노드들이 동일한 클러스터에 속하는 평균 거리로 정의되며, 이 값은 식(2)와 같이 p 의 함수로 정의된다 [2].

$$\xi = \xi_0 |p - p_c|^{-\nu} \quad (2)$$

ξ 는 클러스터의 평균 크기와 밀접한 관련을 갖는다. 식(2)에서와 같이 ξ 는 $p < p_c$ 인 경우에는 p 에 비례하여 증가하고, $p = p_c$ 에서는 무한대의 크기로 발산하게 되며, $p > p_c$ 인 경우에는 p 에 반비례하여 감소하게 된다.

격자 퍼콜레이션 이론에서 복합재료의 특성을 모사하기 위해서 도입되는 p_c , β , ν 는 양의 실수 값을 가지는 특성 상수들이다. 임계 부피분율 p_c 는 분산된 노드들의 분산된 상태에 관련된 값이며, 복합재료에서의 p_c 는 복합재료의 제조공정에 따라서 달라지게 된다 [4,5]. β , ν 는 수학적 모델인 격자의 차원(dimension) d 의 함수이다. 격자의 차원 d 는 클러스터를 이루기 위한 노드들의 연결조건에 의해 결정되는 값으로서 격자가 나타내고자 하는 물리적인 현상을 반영하며, 그 종류에 따라서 다양한 차원을 가질 수 있다[2].

식(1)과 식(2)에서 제시된 P_∞ , ξ 는 단순히 부피분율 p 와 격자의 차원 d 의 함수이다. 복합재료의 또 다른 물리적 특성들은 격자를 이루는 클러스터들의 구조의 함수로 나타낼 수 있다.

Kapitulnik 등[6]은 컴퓨터 모사를 활용하여 차원이 d 인 무한 크기의 격자 가운데서 임의의 위치에서 단편(fragment)의 크기가 L 인 격자를 추출하고, 이에 포함된 점유 노드의 밀도 $\rho(L)$ 를 그 격자의 크기 L 의 함수로 정의하였다. 이때, 그 격자 내의 점유 노드의 밀도 $\rho(L)$ 는 아래의 식과 같이 격자내의 점유 노드의 무게 $M(L)$ 을 이용하여 구할 수 있다.

$$\rho(L) = M(L) / L^d \quad (3)$$

그 계산결과에 의하면, $p > p_c$ 일 때에 크기 L 인 격자의 단편에서 평균 점유 노드의 밀도 $\rho(L)$ 는 L 이 ξ 보다 클 때와 작을 때에 따라서 크게 달라진다. Fig. 3과 같이 밀도 $\rho(L)$ 는 $L < \xi$ 인 경우에는 L^{d_f-d} 에 비례하고 $L > \xi$ 인 경우에는 L 에 대해서는 독립적이고 오직 p 만의 함수가 되며, P_∞ 에 비례한다. 이것은 어떠한 물리적 특성이 나타나는 축척(scale) L 이 ξ 보다 작은 경우에는 그 물리적 특성이 그 축척의 크기인 L 의 자체 함수가 됨을 나타낸다.

격자 단편에 포함된 점유 노드의 밀도 $\rho(L)$ 는 식(4)와 같이 표현할 수 있다.

$$\rho(L, \xi) \propto \begin{cases} L^{d_f-d}, & L < \xi \\ P_\infty \propto \xi^{-\beta/\nu}, & L > \xi \end{cases} \quad (4)$$

식(4)에서 d_f 는 Fractal dimension이라고 한다. 식(4)에서 $L \approx \xi$ 이면, $\rho(L, \xi)$ 는 아래의 식(5)의 관계를 가진다.

$$\rho(L, \xi) \propto L^{d_f-d} \approx \xi^{d_f-d} \propto \xi^{-\beta/\nu}, \quad L \approx \xi \quad (5)$$

식(5)에서 d_f 는 앞에서 정의된 상수인 d , β 및 ν 와 아래 식(6)의 관계를 가짐을 알 수 있다.

$$d_f = d - \beta/\nu \quad (6)$$

위와 같이 어떠한 격자의 밀도 $\rho(L)$ 가 격자의 치수 L 의 함수일 때에 단편의 내부구조는 Fractal 구조로 간주할 수 있고, 밀도 $\rho(L)$ 가 격자의 치수 L 에 무관할 때에 단편은 그 구조를 Euclidian 구조로 간주할 수 있는 것으로 알려져 있다[2,6]. 만일 $p < p_c$ 일 경우에는 모든 밀도 $\rho(L)$ 은 항상 격자의 치수 L 의 함수이며 Fractal 구조를 가진다.

위의 식(1)부터 식(6)까지의 관계에서 복합재료의 물리적 특성들은 전기 전도성 노드의 부피분율 p 와 임계 부피분율 p_c 및 격자의 차원(dimension) d 와 내부구조인 Fractal 차원 d_f 의 함수임을 알 수 있다.

2.2 복합재료의 직류 전계에서의 전기적 특성

$p > p_c$ 인 복합재료에서 직류 전계에서 복합재료의 내부의 전하 운반자(charge carrier)는 전도성 노드가 형성하는 클러스터 내부에 존재하는 자유 전자(free electrons)가 된다. 직류 전계에서는 전계의 방향이 항상 일정하므로 자유 전자는 그것이

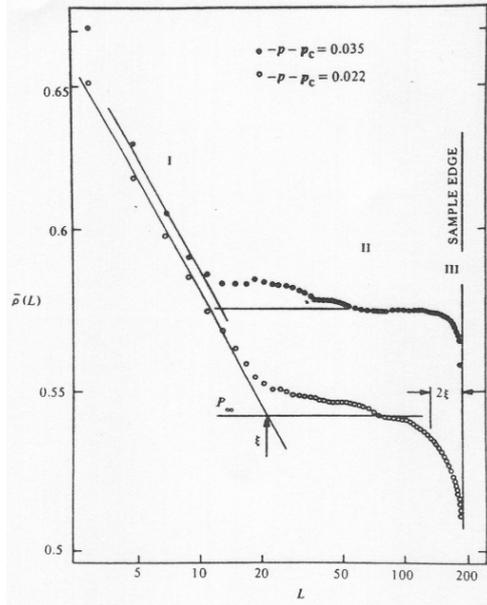


Fig. 3 Density of sites which are connected to a point on the largest percolation cluster on a square lattice, at $p - p_c = 0.035$ (solid circles) and $p - p_c = 0.022$ (open circles), within a box of L around an occupied site. The slope for $L < \xi$ is $d_f - d = -0.1$, and the plateau for $L > \xi$ is P_∞ . From Kapitulnik *et al.* [6].

속해 있는 클러스터의 크기가 허용하는 거리를 움직일 수 있다. 이때 유한 클러스터(finite cluster)는 그 내부에 속해 있는 자유 전자가 클러스터에 가해지는 전계의 반대방향으로 짧은 시간 동안 모두 이동하여 더 이상 전류를 유발하지 못하므로 전기전도도에 기여하지 못한다. 그에 반하여 복합재료의 내부에 형성된 무한 클러스터는 자유 전자가 계속해서 흐를 수 있는 회로역할을 수행하므로 복합재료의 전기전도에 기여하게 된다. 직류 전기전도도(D.C. conductivity)는 전도성 노드의 부피분율 p 의 함수로서, 무한 클러스터의 크기 P_∞ 에 비례하여 증가하지만 그 증가율이 일치하지는 않는다. 그것은 Fig. 5와 같이 무한 클러스터 구조의 많은 부분이 막다른 회로(dead end)이고 실제로는 오직 무한 클러스터의 골조(backbone)만 전기전도에 기여하기 때문이다 [2,7,8,9].

$p > p_c$ 일 때에, 복합재료의 전기전도도 σ_{DC} 는 새로운 양의 실수 값의 상수 t 를 도입하여 식(7)과 같이 표현 가능하다 [2,9].

$$\sigma_{DC} \propto (p - p_c)^t, \quad p_+ \rightarrow p_c \quad (7)$$

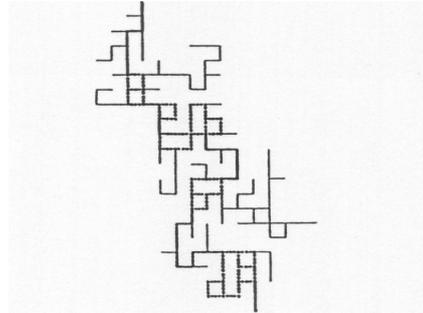


Fig. 4 Section of the infinite cluster at p_c : only few sites contribute to the backbone of the cluster. From Stauffer *et al.* [2].

$p < p_c$ 일 때에는 점유 확률 p 에 따라서 전도도가 증가하는데, 새로운 양의 실수 값의 상수 s 를 도입하여 식(8)과 같다.

$$\sigma_{DC} \propto (p_c - p)^{-s}, \quad p_- \rightarrow p_c \quad (8)$$

따라서 전기전도도 σ_{DC} 는 Fig. 5와 같이 표현된다 [10].

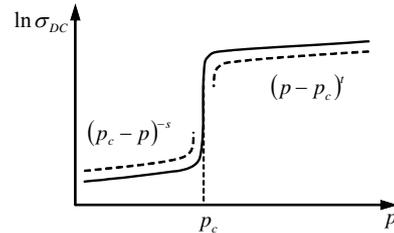


Fig. 5 Theoretical dependence of DC conductivity σ_{DC} on concentration p in the vicinity of p_c .

Fig. 5에서 $p \approx p_c$ 일 때, 전기전도도 σ_{DC} 는 식(7)과 식(8)에서 $p_{\pm} \rightarrow p_c$ 인 극한값으로 한 상수 값을 가진다. 이러한 Fig. 5에서의 전기전도도 σ_{DC} 는 아래와 같이 표현되기도 한다.

$$\sigma_{DC}(p) \propto \sigma_g (p - p_c)^t \Phi_{\pm}(z), \quad (9)$$

$$z = (\sigma_p / \sigma_g) (p - p_c)^{-(s+t)}$$

식(9)에서 σ_p 는 절연성 모재의 전기전도도이며 σ_g 는 전도성 분말의 전기전도도이다. $\sigma_p / \sigma_g \approx 0$ 이고, p 가 p_c 근처인 경우, Φ_{\pm} 는 scaling function으로서, $|z| \ll 1$ 일 때에,

$$\Phi_+ = A_+ + B_+ z + C_+ z^2 + \dots, \quad p > p_c \quad (10)$$

$$\Phi_- = B_- z + C_- z^2 + \dots, \quad p < p_c \quad (11)$$

$|\zeta| \gg 1$ 일 때에 즉, $p \approx p_c$ 이면,

$$\Phi_0 = A_0 \zeta^{-1/(t+s)} \quad (12)$$

의 관계를 가진다. 식(10)과 식(11)을 각각 식(9)에 대입하면 각각 식(7) 및 식(8)과 비슷한 결과를 얻을 수 있다. 또한 식(12)를 식(9)에 대입하면 $p \approx p_c$ 인 경우에 해당하는 상수 값을 얻을 수 있다 [10,11,12].

복합재료의 유전상수 ϵ_s 는 ξ 와 유사한 경향을 보인다. 이것은 복합재료 내부의 유한 클러스터의 평균 크기가 유전상수 ϵ_s 에 주요한 영향을 주기 때문이다. 그러나 유전상수 ϵ_s 는 ξ 와 일치하지는 않는데, 그 것은 유한 및 무한 클러스터의 Fractal 구조 내부의 수많은 막다른 회로에 갇힌 전자가 전기적인 미세 쌍극자(dipole)처럼 작용하여 유전상수에 기여하기 때문이다. 이때, 유전상수 ϵ_s 는 식(8)에서 도입된 상수 s 를 사용하여 식(13)과 같이 표현된다 [10,13].

$$\epsilon_s \propto |p - p_c|^{-s}, \quad p_{\pm} \rightarrow p_c \quad (13)$$

2.3 복합재료의 교류 전계에서의 전기적 특성

교류 전계에서 복합재료의 클러스터 형태로 존재하는 도체(conductor) 내부의 자유 전자는 전계의 위상에 따라서 도체 내부의 일정 거리를 왕복하게 된다. 이때 그 왕복거리는 도체의 저항과 주파수에 의해 결정된다. 만일 도체의 길이가 전자의 왕복길이보다 더 크면 도체 내부의 전자는 계속해서 도체 내부를 흘러 다니게 되므로 이 도체는 복합재료의 전기전도도에 주로 기여하게 된다. 반대로 도체의 길이가 전자의 왕복길이보다 짧으면 도체 내부의 전자는 짧은 시간 내에 도체 내의 한쪽 방향으로 이동하며, 이 도체는 대부분의 시간 동안 전기적 쌍극자(electric dipole)가 되어 복합재료의 유전상수에 기여하게 된다.

교류 전계에서의 자유 전자가 움직일 수 있는 거리는 Kapitlnik 등[6]의 실험에서 사용한 격자 단편의 크기 L 과 같이 복합재료의 전기적 특성을 결정짓는 축척(scale)이 된다. 복합재료 내부의 임의의 한 노드에서 움직일 수 있는 전자의 이동거리척도(electron displacement scale) $L(\omega)$ 의 크기는 교류 전계의 각속도 ω (혹은, 주파수 f)에 반비례하는데, 식(4)와 같이 ξ 를 기준으로 그 거리척도가 Fractal 구조인 경우와 Euclidian 구조인 경우로 나누어서 식(14)와 같이 표현이 가능하다.

$$L(\omega) \propto \begin{cases} \lambda^{1/(2+\theta)} \propto \omega^{-1/(2+\theta)}, & L(\omega) < \xi \\ \lambda^{1/2} \propto \omega^{-1/2}, & L(\omega) > \xi \end{cases} \quad (14)$$

식(14)에서 θ 는 Fractal 구조에서의 전자의 이동거리척도를 나타내기 위해서 새롭게 도입된 양의 실수 값을 가지는 상수로서 아래 식(15)와 같은 관계를 가진다고 알려져 있다 [2,13].

$$\theta = (t - \beta)/\nu \quad (15)$$

$p > p_c$ 인 복합재료인 경우, $L(\omega) > \xi$ 인 저주파수의 교류 전계에서는 전자의 이동거리척도가 너무 커서 직류 전계에서 상황과 유사하게 무한 클러스터의 골조(backbone)가 주로 복합재료의 전기 전도에 영향을 주게 된다. 따라서, $L(\omega) > \xi$ 인 저주파의 전기전도도 σ_{ac} 는 주파수와 상관없는 전도성 노드의 부피분율 p 만의 함수로서 직류 전계에서의 전기전도도 σ_{dc} 와 일치한다. 그러나, $L(\omega) < \xi$ 인 고주파에서는 전자의 이동거리척도가 너무 짧아지게 되므로, 유한 클러스터와 무한 클러스터의 내부에 있는 회로들 중에서 $L(\omega)$ 보다 큰 크기의 막다른 회로들도 전기전도도에 기여하게 된다. 주파수가 더 높아지면 전기전도도에 기여하는 클러스터 내부의 회로의 수가 증가하므로 교류 전계에서의 복합재료의 전기전도도는 주파수에 비례하여 증가하게 된다. 따라서, $L(\omega) < \xi$ 인 고주파수의 교류 전계에서의 전기전도도 σ_{ac} 는 노드의 부피분율 p 뿐만 아니라 전계의 각속도 ω 의 함수가 된다. 교류 전계에서 전기 전도 σ_{ac} 가 전자의 이동거리척도 $L(\omega)$ 의 함수이고, ξ 가 임계점이 되는 것은 Kapitlnik 등[6]의 실험결과와 유사하다.

$p > p_c$ 이고 $L(\omega) < \xi$ 인 고주파의 교류 전계에서의 복합재료의 유전상수의 크기는 전기전도도와는 달리 주파수에 반비례한다. 이것은 복합재료의 유전상수의 근원인 전기적 쌍극자의 역할을 하는 클러스터나 클러스터 내부의 막다른 회로의 수가 전기전도도의 경우와는 반대로 주파수의 크기에 반비례하여 감소하기 때문이다.

결국, $p > p_c$ 이고 $L(\omega) < \xi$ 인 고주파의 교류 전계에서의 전기전도도와 유전상수가 주파수의 함수로 나타나는 것은 클러스터 혹은 클러스터 내부의 막다른 회로 중에서 $L(\omega)$ 의 크기에 따라서 전기전도성 회로나 전기적 쌍극자로 기여하는 수의 비율이 달라지게 되기 때문이다.

식(16)은 교류 전계에서 복합재료의 전기전도도에 기여하는 클러스터의 유효 길이척도(effective length scale) L_{ξ} 를 나타

낸다 [2,14].

$$L_{\xi} \propto \begin{cases} L(\omega) \propto \omega^{-1/(2+\theta)}, & L(\omega) < \xi \\ \xi \propto |p - p_c|^{-\nu}, & \xi < L(\omega) \end{cases} \quad (16)$$

교류 전계에서의 복합재료의 전기전도도와 유전상수를 전계 각속도 ω 의 함수로 표현하기 위해서 절연성 모재의 복소 전기전도도 $\sigma_p = i\omega\varepsilon\varepsilon_p$ (단, ε_p 는 모재의 유전상수)와 전도성 분말의 복소 전기전도도 σ_g 을 도입한다.

이때, 복소 전기전도도의 비(比)인 h 를 도입하면,

$$h = \frac{\sigma_p}{\sigma_g} = \frac{j\omega}{\omega_0}, \quad \omega_0 = 1/RC \quad [1/\text{sec}] \quad (17)$$

교류 전계에서의 복소 유전율과 복소 전기전도도는 아래의 관계를 가진다.

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma' + j\sigma'' = j\omega\varepsilon_0\varepsilon \\ &= j\omega\varepsilon_0(\varepsilon' - j\varepsilon'') = \omega\varepsilon_0\varepsilon'' + j\omega\varepsilon_0\varepsilon' \end{aligned} \quad (18)$$

저주파 교류 전계에서의 복합재료의 복소 전기전도도는 $\omega \ll \omega_0$ 에서 사용된 식(9)와 유사하게 아래 식(19)와 같은 함수로 정의된다[11,12,13,14].

$$\sigma(p, \omega) \propto \sigma_g (p - p_c)^{\nu} F(h(p - p_c)^{-(s+\nu)}) \quad (19)$$

식(19)에 식(16)을 도입하면 아래 식(20)과 같이 고주파 교류전계에까지 확장할 수 있다.

$$\sigma(p, \omega) \propto \sigma_g L_{\xi}^{-\nu} F(z), \quad z = (i\omega/\omega_0) L_{\xi}^{(s+\nu)/\nu} \quad (20)$$

식(17)의 $F(z)$ 는 $|z| \gg 1$ 인 경우 즉, $p \approx p_c$ 이거나 $\omega L_{\xi}^{-(s+\nu)/\nu} \ll \omega \ll \omega_0$ 인 경우에는 식(12)와 유사하게 아래 식(21)과 같이 표현된다 [2,14].

$$F(z) = A_0 z^{t/(t+s)} \quad (21)$$

따라서, 식(20)은 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$\sigma(p, \omega) \propto \sigma_g A_0 \omega_0^{-t/(t+s)} \exp[i\pi t/2(t+s)] \omega^{t/(t+s)} \quad (22)$$

식(22)에 식(18)을 도입하면,

$$\sigma'(p, \omega) \propto \sigma_g A_0 \omega_0^{-t/(t+s)} \cos[\pi t/2(t+s)] \omega^{t/(t+s)} \quad (23)$$

$$\varepsilon'(p, \omega) \propto \sigma_g A_0 \omega_0^{-t/(t+s)} \sin[\pi t/2(t+s)] \omega^{-s/(t+s)} \quad (24)$$

식(23)과 식(24)에서 $p \approx p_c$ 인 경우 교류 전계에서의 유전상수 및 전기전도도는 p 에 상관 없이 주파수 $f(=\omega/2\pi)$ 에 대한 일정한 지수함수 형태를 가짐을 볼 수 있다.

$$\sigma'(p, f) \propto f^x, \quad x = t/(t+s) \quad (25)$$

$$\varepsilon'(p, f) \propto f^{-y}, \quad y = s/(t+s) \quad (26)$$

식(22)와 식(23)에서 보는 것과 같이 $x + y = 1$ 임을 알 수 있는데, 이것을 *universal relationship*이라 한다. 단, x, y 는 0 보다 크고 1 보다 작은 실수이므로, 식(25)와 식(26)에서 $\sigma'(p, f)$ 은 주파수에 비례하여 증가하고, $\varepsilon'(p, f)$ 는 주파수에 반 비례하여 감소함을 볼 수 있다.

3. 복합재료의 복소 유전율 모델의 제안

본 연구에서는 $p > p_c$ 이고 $L(\omega) < \xi$ 인 고주파 영역에서 복소 유전율을 정량적으로 묘사할 수 있는 모델을 제시하고자 한다. 복합재료(혹은 격자)의 특성을 나타내기 위해서 도입된 식(1)에서 식(26)까지의 방정식들에서 정의된 다양한 상수들은 복합재료(혹은 격자)의 정성적인 특성에 관련된 값이다. 실제 정량적인 물리적 특성을 나타내기 위해서는 이러한 퍼콜레이션이론을 바탕으로 복합재료의 통계적 특성을 나타내는 특정한 상수들을 적절한 격자모델의 개발이나 실험을 통하여 구하여야 한다 [2].

Song 등[15]은 Au/Teflon 복합재료를 통하여, Banaboud 등 [16]는 두 종류의 carbon black/epoxy 복합재료의 복소 유전율 측정을 통하여 위의 식(25), (26)에 해당하는 상수 x, y 를 구하고 $x + y \approx 1$ 의 관계를 가짐을 나타내었다.

앞에서 언급한 것과 같이 $L(\omega) > \xi$ 인 낮은 주파수 영역에서는 복합재료의 전기전도도가 주파수에 거의 영향을 받지 않은 주파수 영역이 존재한다. $p > p_c$ 인 복합재료에서 주파수가 증가하여 $L(\omega) \approx \xi$ 인 경우가 되면 이때부터 교류 전계에서의 σ', ε' 가 모두 주파수의 함수로 변하는 지점이 존재

하게 된다. 이때 식(14)와 식(2)로부터 아래의 $f^{j/(1+\theta)} \propto |p - p_c|^y$ 의 관계를 가지는 주파수 $f_\xi \propto |p - p_c|^{y/(2+\theta)}$ 가 존재함을 알 수 있다. 이러한 관계를 바탕으로, Laibowitz 등[17]은 Au Film을 통하여, Connor 등[18]은 carbon black/epoxy 복합재료에 대한 실험적 고찰과 이론을 통하여 $p > p_c$ 인 영역에서 아래와 같은 식(27)을 도출하였다.

$$\sigma' / \sigma_{DC} \propto (a_p f)^x, \quad a_p \propto \xi^{2+\theta} \quad (27)$$

식(27)의 x 는 p 와 상관없는 일정한 상수 값을 가진다. 따라서, 식(27)은 아래와 같은 식(28)로 유도될 수 있다.

$$\sigma' \propto K f^x, \quad K = (p - p_c)^{x+y(2+\theta)x} \quad (28)$$

식(28)과 같이 전기전도도는 $\sigma'(p, f)$ 는 오직 p 의 함수인 K 와 오직 주파수 f 의 함수인 f^x 로 변수가 분리된 형태의 함수 형태를 가진다. 식(28)에서 K 가 p 에 비례하여 증가하는 것은 복합재료에서 $L(\omega)$ 보다 큰 클러스터의 밀도가 p 에 비례하여 증가한다는 것을 의미한다.

Banaboud 등[16]과 Kim 등[19]은 carbon black/epoxy 복합재료에 대한 실험을 통하여 $f \gg f_\xi$ 인 주파수 영역에서는 전도성 소재를 함유한 복합재료의 유전상수 $\epsilon'(p, f)$ 도 p 에 따라서 증가한다는 결과를 얻었다. 그런데, 이것은, 식(2)에서 ξ 가 $p > p_c$ 인 영역에서 p 에 반비례하여 감소하고, 따라서 $L(\omega)$ 보다 크기가 작은 유한 클러스터의 밀도도 감소할 것이라는 추론과 일치하지 않는다. 따라서, 교류 전계에서의 유전상수 $\epsilon'(p, f)$ 와 p 의 비례관계는 유한 클러스터뿐만 아니라 무한 클러스터의 구조를 동시에 고려하여야 설명이 될 수 있다. 즉, 교류 전계에서는 식(1)에서 무한 클러스터의 크기 P_∞ 의 구성 요소 중에서 식(7)의 σ_{DC} 에 영향을 주는 골조(backbone)을 제외한 다수의 막다른 회로(dead end)들이 전기적 쌍극자 역할을 하게 되므로 $\epsilon'(p, f)$ 와 p 의 비례관계가 성립될 수 있다.

Kim 등[19]은 carbon/epoxy 복합재료에 대한 실험과 퍼콜레이션 이론에 대한 이론적 고찰을 통하여 $\sigma'(p, f)$ 와 $\epsilon_r'(p, f)$ 이 아래의 식들로 묘사될 수 있음을 보였다.

$$\sigma' = K_1 f^x + K_2 \quad (29)$$

$$\epsilon_r' = K_3 f^{-y} + K_4, \quad \epsilon_r'' = \epsilon_r' / \epsilon_0 \quad (30)$$

앞에서의 식(28) 등에 대한 고찰을 통하여 식(29)와 식(30)의 K_i 는 모두 $(p - p_c)$ 의 지수함수의 관계를 가지며 식(31)과 같이 표현할 수 있다.

$$K_i = a_i (p - p_c)^{b_i} + c_i, \quad i=1, 2, 3, 4 \quad (31)$$

복합재료의 복소 유전율은 식(29)와 식(30)의 식을 이용하여 아래와 같이 구성된다.

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'', \quad \epsilon_r'' = \sigma' / 2\pi f \epsilon_0 \quad (32)$$

식(32)의 복소 유전율 $\epsilon_r(p, f)$ 를 나타내기 위해서 필요한 상수 x <식(25)>, y <식(26)> 및 a_i, b_i, c_i <식(31)>와 p_c 를 포함한 15개의 특성 상수(characteristic constant)들은 복합재료를 구성하고 있는 소재들의 특성과 제조방법 등에 따라서 결정되는 값들로서 개별적인 실험을 통하여 구할 수 있다.

4. 복합재료 제조 및 복소 유전율 측정

4.1 복합재료의 제조

본 논문에서는 사용된 전도성 나노소재는 카본 블랙(Linzi Huaguang 화학산업 (中國)에서 생산된 HP-1P)이다. 카본 블랙은 고분자기지인 DGEBA (diglycidyl ester of bisphenol A) 계통의 에폭시수지에 혼합된 후 한국화이바의 #110 EPC 유리섬유 직물(두께 ≈ 0.08 mm, FAW = 107 g/mm³, 단위 Cell의 크기가 약 0.4 mm인 교차직물)에 코팅되어 B-stage상태의 복합재료 프리프레그로 제조되었다. Table 1은 복합재료의 에폭시수지에 혼합된 카본 블랙의 무게분율 w 을 나타낸다. 복합재료 적층판은 제조된 프리프레그 10 장을 적층하여 오토클레이브를 사용하여 80℃에서 30분과 120℃에서 120분을 경화하였다.

Table 1 Material code of composite laminates containing carbon nano materials

Code	CB10	CB20	CB30	CB40	CB50
Concentration [wt%]	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

제조된 복합재료 적층판에서 에폭시 수지의 체적을 w 은 약 60%이다. 에폭시 수지 내부에서 기공이 없다고 가정하고, 카본 블랙의 무게분율 w 의 최대값이 5%로서 비교적 작은 값이기

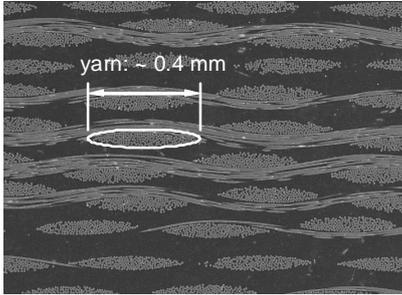


Fig. 6 SEM image for the overall cross sectional view of the E-glass fabric/epoxy containing carbon black.

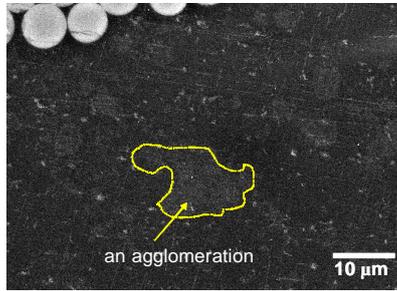


Fig. 7 SEM image of the resin rich region on the cross section of the E-glass fabric/epoxy containing 2wt% of carbon black.

때문에 $\rho_{CB} \gg w\rho_{epoxy}$ 이라고 가정하면, 복합재료 내부에서의 탄소나노소재의 부피분율 p 는 아래의 식(33)의 관계를 가진다.

$$p = \frac{v_r \rho_{epoxy}}{\rho_{CB} + w\rho_{epoxy}} w \approx \frac{v_r \rho_{epoxy}}{\rho_{CB}} w \quad (33)$$

식(33)에서 ρ_{epoxy} 는 에폭시의 밀도로서 약 1.2 g/cm^3 이다. 카본 블랙의 밀도 ρ_{CB} 의 엄밀값은 측정하기가 매우 어려운 값이나 본 연구에서 사용된 이론 밀도는 약 2.0 g/cm^3 이다.

Fig. 6은 제조된 복합재료의 단면을 나타낸다. 적층판의 라미나(lamina) 사이에 수지과잉층(resin rich region)이 광범위하게 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 7은 2wt%의 카본 블랙이 혼합된 복합재료의 수지과잉층을 확대한 사진으로서, 분산된 카본 블랙이 주로 수지과잉층을 중심으로 존재하는 것을 볼 수 있다.

4.2 복합재료의 직류 전기전도도

제조된 복합재료의 직류 전기전도도를 측정하기 위해서 제조된 평판을 가로와 세로가 각각 $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ 로 재단한 시편을 제작하였다. 전기전도도는 시편의 양쪽 면에 전도성은(Silver) 페인트로 전극을 구성하고 HP3458A DMM을 이용

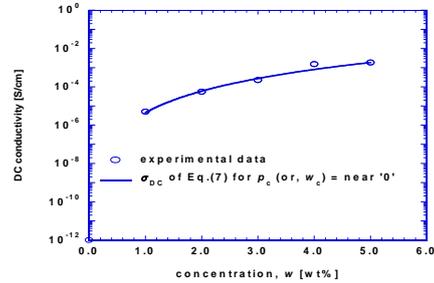


Fig. 8 DC conductivity of the composite laminate containing carbon black. The solid line is the case that the percolation threshold is assumed to be near zero.

하여 저항을 측정하였다. 시편의 형상과 측정장비의 성능을 고려하면 측정의 한계는 약 10^{-12} S/cm 이다. Fig. 8은 측정된 직류 전기전도도를 나타내는데, E-glass fabric/epoxy 복합재료 자체의 전기전도도는 측정한계 이하로 매우 낮으며, 카본 블랙이 혼합된 복합재료의 전기전도도는 실험에 사용된 카본 블랙의 무게분율 모두에서 E-glass fabric/epoxy 소재 자체의 전기전도도 보다는 매우 큰 것을 알 수 있다. Fig. 8에서 실선은 측정된 복합재료의 전기전도도를 이용하여 식(7)을 부피분율 p 대신 무게분율 w 로 표현한 것으로서, 임계 무게분율 w_c (혹은 임계 부피분율 p_c)이 거의 '0'에 가까움을 알 수 있다.

복합재료에서의 임계 부피분율 p_c 은 제조 공정 등의 다양한 변수들로부터 영향을 받는데, Schueler 등 [4,5]의 연구에서도 본 실험 결과와 유사하게 낮은 퍼콜레이션 임계 부피분율 p_c 이 보고된 적이 있다.

4.3 복합재료의 복소 유전율

복소 유전율은 Agilent N5230A (PNA-L 벡터회로망분석기)의 두 개의 포트(Port) 끝 단의 커넥터를 Agilent N3696A(electrical calibration module)을 이용하여 교정하고 시험편이 삽입된 7 mm 동축관(coaxial air line)을 연결하여 측정하였다. 복소 유전율은 산란계수(scatter parameter)인 $S_{11}, S_{12}, S_{21}, S_{22}$ 의 네 개의 산란계수를 모두 사용하는 Transmission/Reflection 방법인 Nicolson-Ross-Weir 방법을 사용하였다 [20]. 측정에 사용된 주파수 대역은 0.5 GHz ~ 18.0 GHz이며, 20 MHz의 등 간격(equal interval)으로 측정하였다.

Fig. 9는 한 종류의 복합재료에 대해서 각각 3개의 시편을 사용하여 측정된 복소 유전율인데, 점들은 특정결과를 나타내며 실선은 그 측정값들의 평균들을 나타낸다. Fig. 9에서 복소 유전율은 식(32)에 나타난 복소 유전율 ϵ_r 을 의미한다. 복소 유전율의 실수부 ϵ' 와 허수부 ϵ'' 가 모두 주파수에 따라서 지수적으로 감소하며, 주파수의 증가에 따른 특이점이 발견되지

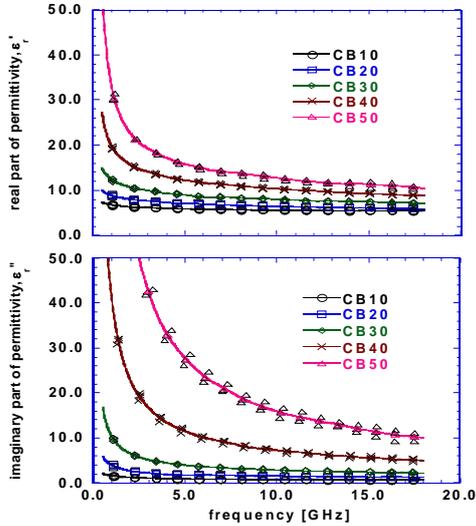


Fig. 9 Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') parts of the complex permittivities of E-glass fabric/epoxy containing carbon black.

않는다. 따라서, 실험에서 얻은 복소 유전율은 모두 $L(\omega) < \xi$ 인 고주파 영역에서 값이다.

5. 복소 유전율 모델의 검증

본 연구에서 사용된 복합재료로서의 카본 블랙의 퍼콜레이션 임계 무게분율 w_c 은 '0'이다. 그리고, 식(31)에 식(33)을 대입하면 상수 K 는 아래와 같이 카본 블랙의 무게분율 w 의 함수로 다시 정의할 수 있다.

$$K_i \approx a_i w^{b_i} + c_i \quad (34)$$

식(34)에서 a_i 는 K_i 가 w 의 함수가 되도록 식(31)의 a_i 를 새롭게 정의되어야 한다. 식(34)를 식(32)에 대입하면 복소 유전율 ϵ_c 은 카본 블랙의 무게분율 w 과 주파수 f 의 함수인 $\epsilon_c(w, f)$ 이 된다.

측정된 복합재료의 복소 유전율의 실험값을 이용하여 제안된 모델의 상수를 구할 수 있다. 복합재료의 복소 유전율은 식(29)와 식(30)과 같이 주파수에 따른 함수형태로 나타낼 수 있는데, 본 연구에서 얻은 지수 x, y 는 0.7, 0.3이다. 지수 x, y 는 무게분율 w 에 따라서 다소 다른 값을 보였지만, 본 연구에서는 그 값들 중 실험값과의 차이가 작도록 적절한 평균값을 취하였다. Table 2는 복합재료의 a_i, b_i, c_i 의 값을 나타낸다.

Table 2 Characteristic constants for the composite laminates

CB composite laminates; $x=0.70, y=0.30$			
	a_i	b_i	c_i
K_1	1.218E-08	1.965	2.535E-08
K_2	1.159E-03	5.241	7.323E-03
K_3	2.299E+02	2.583	9.703E+02
K_4	-3.653E-02	3.288	4.469E+00

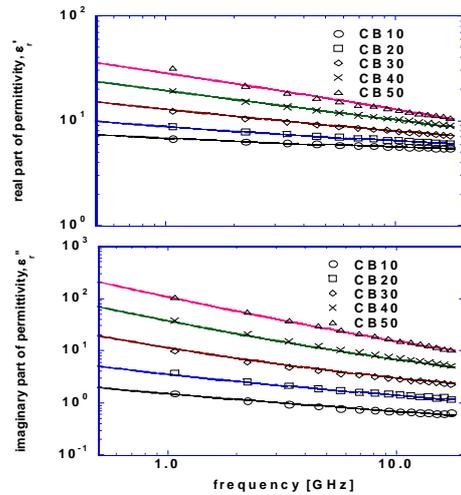


Fig. 10 Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') parts of permittivity of E-glass fabric/epoxy containing carbon black. Solid lines are calculated from the semi-empirical models based on the percolation theory and the dots are the average values of experimental data. Each plot is drawn in log-log scale.

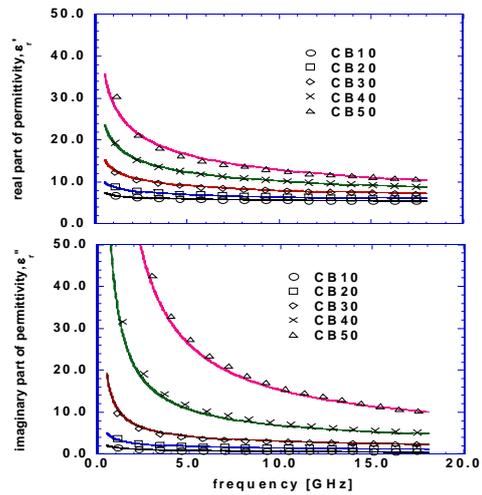


Fig. 11 Real (ϵ') and imaginary (ϵ'') parts of permittivity of E-glass fabric/epoxy containing carbon black. Solid lines are calculated from the semi-empirical models based on the percolation theory and the dots are the average values of experimental data. Each plot is drawn in linear-linear scale.

Fig. 10은 복소 유전율 모델로부터 계산된 값과 실제 측정된 복합재료 유전율의 평균값들을 log-log scale로 비교한 것이고, Fig. 11은 동일한 결과를 linear-linear scale로 비교한 것이다. 두 그림들에서 실험으로 얻은 복합재료의 복소 유전율의 평균값과 제안된 수치 모델을 활용하여 계산된 복소 유전율이 비교적 잘 일치함을 볼 수 있다.

6. 결 론

본 연구에서는 탄소나노소재를 함유한 복합재료의 복소 유전율을 모사할 수 있는 모델을 제안하였다. 제안된 모델은 전도성 소재를 함유한 퍼콜레이션 이론에 기초한 식(29), (30), (32) 및 식(34)의 4개의 식으로 구성된다. 실제 복합재료의 복소 유전율 $\epsilon_c(w, f)$ 을 정량적으로 모사하기 위해서 필요한 상수 값인 $x <식(25)>$, $y <식(26)>$ 및 $a_i, b_i, c_i <식(34)>$ 와 w_c 를 포함한 15개의 특성 상수(characteristic constant)들은 복합재료를 구성하고 있는 소재들의 특성과 제조방법 등에 따라서 결정되는 값들로서 개별적인 실험을 통하여 구할 수 있었다. 제안된 모델을 이용하여 카본 블랙을 함유한 복합재료의 복소 유전율을 모사할 수 있는 모델을 제시하고 실험값과 비교하여 제안된 모델이 실제의 복합재료의 복소 유전율을 비교적 잘 모사할 수 있음을 보였다.

후 기

본 연구는 지식경제부 신·재생에너지기술개발사업 및 소자원친기술개발사업과 재료연구소의 기본사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) J.B. Kim, S.K. Lee, C.G. Kim, "Comparison study on the effect of carbon nano materials, for single-layer microwave absorbers, in X-band," *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 2909-2916.
- 2) D. Strauffer, A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, TAYLOR & FRANCIS, UK, 1991.
- 3) R. Wycisk, R. Poźniak, A. Pasternak, "Conductive polymer materials with lower filler content," *Journal of electrostatics*, Vol. 56, 2002, pp. 55-66.
- 4) R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, "Agglomeration

and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 63, 1997, pp. 1741-1746.

- 5) L. Flandin, T. Prasse, R. Schueler, K. Schulte, W. Bauhofer, J.Y. Cavaille, "Anomalous percolation transition in carbon-black-epoxy composite materials," *Physical Review B*, Vol. 59(22), 1999, pp. 14349-14355.
- 6) A. Kapitulnik, A. Aharony, G. Deutscher, D. Stauffer, "Self similarity and correlations in percolation," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 16, 1983, pp. L269-L274.
- 7) J. Gurland, "An Estimate of contact and continuity of dispersions in opaque samples," *Transaction of the Metallurgical Society of AIME*, Vol. 236, (1966) pp. 642-646.
- 8) B.J. Last, D.J. Thouless, "Percolation theory and electrical conductivity," *Physical Review Letters*, Vol. 27, 1971, pp. 1719-1721.
- 9) S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Review of Modern Physics*, Vol. 45, No. 4, 1973, pp. 574-588.
- 10) A.L. Efros, B.I. Suklovskii, "Critical behavior of conductivity and dielectric constant near the metal-on-metal transition threshold," *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 76, 1976, pp. 475-485.
- 11) J.M. Luck, "A real-space renormalization group approach to electrical and noise properties of percolation clusters," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 18, 1985, pp. 2061-2078.
- 12) A.L.R. Bug, G.S. Grest, M.H. Cohen, I. Webman, "AC response near percolation threshold: transfer matrix calculation in 2D," *Journal of Physics A: Mathematical and General*, Vol. 19, 1986, pp. L323-328.
- 13) Y. Gefen, A. Aharony, S. Alexander, "Anomalous diffusion on percolation clusters," *Physical Review Letters*, Vol. 50(1), 1983, pp. 77-80.
- 14) Y. Yagil, M. Yosefin, D.J. Bergman, G. Deutscher, P. Gadenne, "Scaling theory for the optical properties of semicontinuous metal film," *Physical Review B*, Vol. 43(13), 1991, pp. 11342-11344.
- 15) Y. Song, T.W. Noh, S.I. Lee, J.R. Gaines, "Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold," *Physical Review B*, Vol. 33(2), 1986, pp. 904-908.
- 16) K. Benaboud, M.E. Achour, F. Carmona, L. Salome, "Electrical properties of carbon black-epoxy resin heterogeneous materials near the percolation threshold," *Ann. Chim. Sci.*

- Mat., Vol. 23, 1998, pp. 315-318.
- 17) R.B. Laibowitz, and Y. Gefen, "Dynamic Scaling near the percolation threshold in thin Au films," *Physical Review Letters*, Vol. 53, 1984, pp. 380-383.
 - 18) M.T. Conor, S. Roy, T.A. Ezquerro, F.J. Baltà Calleja, "Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites," *Physical Review B*, Vol. 57, No. 4, 1998, pp. 2286-2294.
 - 19) J.B. Kim, T.W. Kim, C.G. Kim, "Simulation method of complex permittivity of carbon black/epoxy composites at microwave frequency band," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2006, pp. 2189-2195.
 - 20) James Baker-Javis et al, Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Method for Measuring Permittivity and Permeability, *NIST Technical Note 1341*, 1355-R.