

論文

표면처리에 따른 도전성 은입자/실리콘 복합 페이스트의 응력-변형을 거동 및 전기비저항 특성

이건웅^{*+}, 방대석^{**}, 박민^{*}, 조동환^{***}

Stress-Strain Behavior and Electrical Resistivity of Conductive Silver Particle/Silicone Composite Pastes with Surface Modification

Geon-Woong Lee^{*+}, Dae-Suk Bang^{**}, Min Park^{*}, Donghwan Cho^{***}

ABSTRACT

This paper reports the electrical conductivity and the stress-strain behavior of silver particle-filled silicone composite pastes for electromagnetic interference (EMI) shielding gasket materials. The percolation threshold (critical concentration) of the composite paste obtained by incorporating irregular sphere-shaped silver particles and room temperature vulcanizing (RTV) silicone resin was determined from the electrical conductivity result. At about 28 vol% loading of untreated silver particles, the percolation phenomenon occurred and at this critical concentration, the volumetric resistivity, the tensile strength, and the elongation of the pastes were investigated. This work also suggests that the stress-strain characteristics of a composite paste filled with metal particles above the percolation threshold may be effectively improved by properly selecting a coupling agent.

초 록

본 연구에서는 전자파 차폐용 도전성 개스킷 소재로 활용할 수 있는 은입자 충전 실리콘 복합 페이스트에 대한 전기전도성 및 응력-변형을 특성을 분석하였다. 불규칙한 구형의 은(Ag)입자와 상온습기경화형(RTV) 실리콘수지를 도입하여 복합 페이스트의 퍼콜레이션 농도(임계 농도)를 전기전도도 측정 결과로부터 결정하였다. 약 28%의 은입자 함량에서 퍼콜레이션 현상이 발생하였으며, 이 농도에서 급격한 감소를 보이는 은입자/실리콘 복합 페이스트의 체적 비저항, 인장강도 및 연신률의 특성 변화에 관하여 고찰하였다. 또한, 커플링제의 선택적 방법을 통해 퍼콜레이션 농도 이상으로 충전된 복합 페이스트의 응력-변형을 특성을 효과적으로 개선할 수 있음을 제시하여 주었다.

Key Words: 도전성 페이스트(electrically conductive paste), 체적비저항(volumetric resistivity), 응력-변형(stress-strain), 은 입자(silver powder), 실리콘수지(silicone resin)

1. 서 론

최근들어 전기·전자기기들의 소형화, 고경밀화에 따라 기기 내부에서 발생하는 전자파 및 외부에서 유입되는 전

파 잡음에 대한 방지 대책이 중요한 문제로 인식되고 있다 [1-5]. 이러한 문제점의 해결을 위해 전자파의 투과율을 낮추는 차폐방식과 전자파를 자체에서 흡수하는 방식 등이 주로 사용되고 있다. 일반적으로 통상의 차폐재료로는 금

*+ 한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터, 주저자(E-mail:lgw811@kist.re.kr)

* 한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터

*** 금오공과대학교 고분자공학과, 교신저자(E-mail:dcho@knut.kumoh.ac.kr)

** 금오공과대학교 고분자공학과

속 성질을 갖는 재료를 사용하여 전자파를 반사시키는 방법이 적용되고 있다[2-5]. 현재 주로 적용되고 있는 전자파 차폐재료(EMI shield material)는 금속계 입자 즉, 은(Ag), 구리(Cu), 니켈(Ni) 및 은으로 코팅된 구리, 니켈 입자 등에 실리콘류의 엘라스토머(elastomer), 접착성을 갖는 에폭시수지 등을 혼합한 입자충전 복합재료가 사용되어 왔다. 특히, 실리콘(silicone)계 도전성 페이스트(paste)는 개스킷 재료로 많이 사용되고 있으며, 금속입자 충전에 따른 전기전도성의 구현과 함께 고유의 고무탄성을 유지해야 하는 특성이 요구된다[6]. 그러나, 도전성 개스킷 재료의 설계에 있어 전기전도성의 확보를 위해 많은 양의 금속입자를 충전함에 따라 탄성 특성과 밀접한 관계가 있는 연신율이 극단적으로 감소하여 개스킷 소재로서의 특성을 상실하는 문제점이 발생한다. 특히, 금속입자를 퍼콜레이션 농도(percolation threshold)까지 충전할 경우 이와 같은 현상은 더욱 심각한 문제가 된다.

일반적으로 금속입자가 충전된 도전성 개스킷 재료의 중요한 특징은 입자의 충전비율이 높고, 페이스트 내에서 금속입자가 응집(aggregation) 상태로 존재하며 입자의 직경 분포가 다분산에 가깝다는 것이다. 이와 같은 도전성 입자충전 복합재료(particulate composite)는 퍼콜레이션 농도 수준으로 입자가 충전되어야 하며, 이러한 농도 영역에서 전기전도성, 유변학적 특성 그리고 응력-변형률(stress-strain) 특성이 급격하게 변한다[1].

금속입자 충전 시스템에서 전기전도성 및 응력-변형률 특성은 금속입자의 크기, 형상비, 물리화학적 성질뿐만 아니라 금속입자의 함량과 분산 상태에 의존한다. 특히, 충전 입자의 함량에 따라 전기전도성 및 응력-변형률 특성은 민감하게 변화하며, 이들과 금속입자 함량의 관계는 퍼콜레이션 이론에 의해 설명될 수 있다[6,7]. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 초기에 금속입자를 첨가함에 따라 페이스트의 전기저항, 유변학적 특성 및 응력-변형률 특성은 크게 변하지 않다가 어느 일정 함량에서 급격히 변화한다. 이 때의 입자함량을 임계농도(critical concentration)라 하며, 임계함량 이상에서는 입자를 계속 첨가하여도 페이스트의 특성은 크게 변화하지 않는다.

일반적으로 입자충전 고분자복합재료의 기계적 및 전기적 성질 등을 향상시키기 위해서 고분자 자체에 화학적 특성을 부여하거나 충전입자의 표면처리를 통해 고분자와 입자간의 계면접착성을 높이는 방법이 많이 적용되고 있다[8,9]. 무기입자의 표면처리에는 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 물리적인 방법은 산 또는 염기 등을 이용하여 입자 표면의 불순물 등을 제거함으로써 입자표면의 활성화를 높이고, 이를 통한 고분자와 무기입자간의 계면접착성을 향상시키는 방법이다. 또한, 화학적인 방법으로는 실란(silane)계 커플링제(coupling agent) 등을 사용하여 고분자와 무기입자간 물리적 및 화학적 결합을 통한 계면접착성을 높이는 방법이 이용되고 있다.

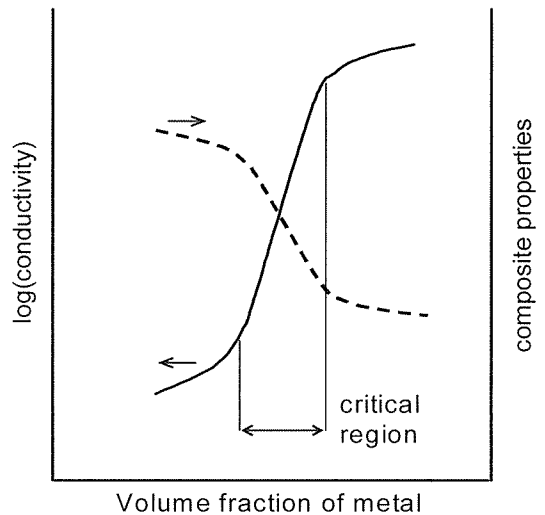


Fig. 1 Typical behavior of electrical conductivity and properties of a composite as a function of metal loading.

상용화된 금속입자들은 크게 세 가지 종류의 형상, 즉 불규칙한 구형(형상비 $L/D \approx 1$), 판상형($L/D \approx 5$) 및 침상형($L/D > 10$)으로 분류된다. 또한, 입자크기 분포는 수 나노미터에서 수백 마이크로미터까지 다양하다. 낮은 농도에서 퍼콜레이션을 달성하기 위해서는 전기전도 네트워크의 형성이 용이한 침상형 입자가 유리하다. 반면, 현재 상업적으로 생산되고 있는 대부분의 침상형 입자의 경우, 다공성 매질과 유사하게 표면적이 매우 큰 입자로 제조되고 있다. 이와 같은 입자를 사용할 경우 고분자 매트릭스가 바인더(binder)의 역할을 수행하지 못할 정도의 과표면적으로 인해 금속입자-고분자간의 계면특성에 심각한 손실이 발생한다. 특히, 유동성과 높은 인성(toughness)이 요구되는 개스킷의 경우 침상 및 판상형 입자의 단독 사용은 적합하지 않으며, 구형 입자와의 적절한 혼용이 필요함을 이전 연구를 통해 제시한 바 있다[1,10,11]. 따라서, 입자충전 고분자복합재료 형태의 도전성 페이스트에서는 형상비 효과보다는 불규칙한 구형 입자의 함량, 평균 크기, 분산도 등에 따른 변화 및 페이스트 혼합 방법 등 외적인 영향에 따른 변화를 예측하고 검증하는 것이 필요하다.

본 연구의 최종목적은 높은 함량으로 충전된 금속입자/실리콘 복합 페이스트로 구성된 도전성 개스킷 재료의 설계기준을 제시하기 위한 것이다. 이를 위하여 본 논문에서는 불규칙한 구형의 은(Ag) 입자와 일액형의 상온 습기경화(room temperature vulcanizing, RTV)형 실리콘 수지를 사용하여 이들의 조성에 따른 도전성 은입자/실리콘 복합재료를 페이스트 상태로 제조하고, 이들의 전기전도성 및 응력-변형률 특성을 분석하고자 한다. 세부

적으로는 사전 연구를 토대로 획득한 최적의 혼합 방법에서 도전성 페이스트의 입자함량 등 원재료의 영향을 고찰하였다. 또한, 여러 가지 실란계 커플링제로 표면처리된 은입자를 충전하여 제조된 실리콘 복합재료의 응력-변형률 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 금속입자 충전시 퍼콜레이션 농도를 기준으로 변화하는 전기전도성 및 금속입자 표면처리에 따른 응력-변형률 특성을 분석하기 위하여 전도성 금속입자로서 순수한 은(Ag, 창성사)을 선정하였다. Fig. 2(위)는 실험에 사용된 순수한 은입자에 대한 주사전자현미경(SEM, Hitachi, S-2500C) 사진을 보여주고 있다. 은입자의 평균직경은 5 μm 정도이며 다분산계 입자로 구성되어 있다. 은입자가 충전된 복합 페이스트의 기지로서 전기절연성, 내화학성, 내열성, 환경친화성 등이 우수한 실리콘수지계를 선정하였으며[12], 일본 신에츠(Shin-Etsu Chemical Co., Japan)사의 일액형 상온 습기경화형 실리콘수지(KE347)를 사용하였다. Table 1에 일반적인 RTV 실리콘수지의 조성을 표시하였다. 실리콘수지의 점도 제어 및

반응 지연을 위한 용매는 톨루엔을 사용하였다. 금속입자의 화학적 표면처리를 위한 커플링제는 (γ -glycidoxypopyl) trimethoxysilane (γ -GPS, Dow Corning Co.)와 (γ -aminopropyl) triethoxysilane (γ -APS, Dow Corning Co.) 두 종류의 실란계 물질을 사용하였다. 사용된 커플링제의 구조는 Fig. 3에 도시하였으며, 그들의 기본적인 특성은 Table 2에 나타내었다.

2.2 복합 페이스트 제조 방법

페이스트 형태의 은입자/실리콘 복합재료는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 은입자 표면에 존재하는 잔류 용제와 입자 내부에 존재하는 수분의 제거를 위해 혼합 전 약 100 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도를 유지하고 있는 대류식 오븐에서 2시간 건조하여 사용하였다. 두 재료의 혼합은 수분이 완전히 차단된 glove 박스 내에서 실시하였으며 상대습도는 5 % 이내로 조절하였다. 금속입자 함량에 따른 체적비저항(volumetric resistivity) 측정을 위해 은입자의 함량을 각각 70, 75, 80, 82.5, 85 wt% 등으로 변화시키면서 혼합하였다. 또한, 응력-변형률 특성의 변화를 조사하기 위하여 77~81 wt% 범위 내에서 1 %씩 변화시키면서 혼합하였다. 혼합은 중량비를 기준으로 하였으며 그림에 표기된 부피비는 은입자의 비중(10.49)을 고려하여 계산한 값이다.

Table 1 General formulation of RTV silicone resin

Ingredient	Concentration (phr)	Impact on Properties
Base Polymer(OH-terminated polydimethylsiloxane)	100	physical and mechanical
Crosslinker:(OMe) ₂ SiMe	8 - 12	physical and mechanical
Catalyst (Titanate)	0.5	cure rate
Inhibitor (Isopropanol)	0.25	longer shelf life and pot life
Filler(s): SiO ₂	10 - 12	physical and mechanical
TiO ₂	2 - 3	opacifier
Carbon black	0.05	pigment
Solvent (Xylene, Toluene)	0 - 50	diluent for rheological control

Table 2. Specification of two different silane coupling agents

Chemical Name	Formula	Molecular Weight	Boiling Point ($^{\circ}\text{C}$)	Refractive Index	Density (g/cm^3)	Flash Point ($^{\circ}\text{C}$)
γ -Glycidoxypopyl trimethoxysilane	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$	236.4	290	1.4270 +/- 0.0005, 25 $^{\circ}\text{C}$	1.065-1.075 (at 25 $^{\circ}\text{C}$)	110
γ -Aminopropyl triethoxysilane	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$	221.3	215	1.420 +/- 0.0005, 25 $^{\circ}\text{C}$	0.945-0.955 (at 25 $^{\circ}\text{C}$)	96

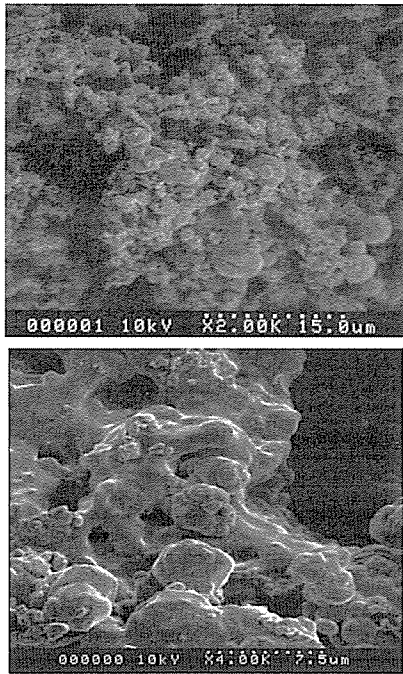


Fig. 2 SEM images of silver particles (top) and the fracture surface of silver particle /silicone composite paste (bottom).

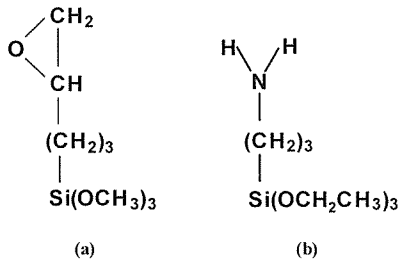


Fig. 3 Chemical structures of silane coupling agents used in this study (a) γ -GPS, (b) γ -APS.

2.3 은입자의 표면처리

은입자/실리콘 복합 페이스트의 응력-변형을 특성을 개선하기 위하여 두 종류의 실란계 커플링제를 사용하였다. 가장 이상적인 표면처리는 금속 입자 표면에 커플링제가 단일 층으로 형성되는 것이며, 이를 위해서는 적절한 함량으로 처리되어야 한다. 일반적으로 커플링제는 표면처리 방법에 따라 다소의 차이가 있지만, 전체 고형분에 대해서 0.2~1.0 wt%의 함량비가 적절한 것으로 알려져 있다[8,9]. 본 실험에서 커플링제의 함량은 은입자 대비 0.25 wt%를 사용하였으며, 표면처리에 따른 체적비저항의 값은 큰 차이를 보이지 않았다. 표면처리 방법은 사용한 실란 커플링

제의 종류에 따라 네 가지로 구분하였다. 첫째는 γ -GPS, 둘째는 γ -APS를 단독으로 사용하였고, 그리고 셋째는 γ -GPS/ γ -APS 두 종류의 조성을 1:1 비율로 혼합하여 은입자의 표면을 처리하였다(case A). 넷째는 은입자의 표면처리를 두 단계로 나누어 시도하였다. 먼저, γ -GPS로 은입자를 처리한 이후 γ -APS로 1차 표면처리된 은입자를 재처리하여 사용하였다(case B). 표면처리에는 톨루엔 용매를 사용하였으며 처리된 입자들은 잔류 용매를 제거하기 위해서 100 °C의 오븐에서 수 시간 동안 건조하여 사용하였다. 이상과 같이 표면처리된 은입자와 실리콘수지의 혼합은 2.2절에 언급된 것과 동일한 방법으로 수행하였다.

2.4 체적비저항 및 기계적 물성 측정

제조된 은입자 충전 실리콘 복합 페이스트의 체적비저항은 접촉저항의 효과를 최소화하기 위하여 ASTM D991-89에 따라 4-탐침법(four-probe method)을 이용하여 측정하였다. 이때 시편의 길이는 160 mm, 폭은 20 mm, 그리고 두께는 0.8~1.0 mm이었다. 전위 전극간의 거리 및 전류 전극간의 거리는 각각 40 mm와 120 mm이었다. Fig. 4는 체적비저항 측정을 위한 장치를 도식적으로 나타내고 있다. 안정전압은 Type 2553 DC Voltage Current Standard(Yokogawa Electric Works Ltd, Japan)를 사용하여 공급하였다. 전류계(current meter)는 3466A Digital Multimeter(Hewlett-Packard, USA) 그리고 전압계(voltage meter)는 6512 Programmable Electrometer(Keithly, USA)를 각각 사용하였다. 체적비저항 값은 시편 당 5 회 실시하였으며, 3~5 시편에 대한 시험결과로부터 평균값을 구하였다. 체적비저항의 값은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$\rho = \frac{Vwdk}{Il}$$

여기서, ρ 는 체적비저항($\Omega\cdot\text{m}$), V 는 전위 전극간의 전위차(volt), I 는 전극을 통하여 흐르는 전류(A), w 는 시편의 폭, d 는 시편의 두께, l 은 전위전극(potential electrodes)의 간격, 그리고 k 는 단위환산인자이다.

은입자/실리콘 복합 페이스트의 응력-변형 특성을 분석하기 위한 인장시험 시편은 2.2절에 언급된 각각의 조성으로 혼합되어진 페이스트의 점도를 톨루엔 용매를 사용하여 저하시킨 후 두께가 약 0.3 mm가 되도록 필름으로 제조하였고, 24시간 이상 충분히 경화시켜 준비하였다. 시험시편의 게이지(gauge) 길이는 15 mm, 두께는 평균 0.3 mm이며, 최대하중 50N인 만능시험기형 peel 시험기를 사용하였다. 시험 시 crosshead의 속도는 10 mm/min으로 고정하였으며, 각 시편에 대한 평균 인장특성 값은 3회 이상 시험한 결과로부터 구하였다.

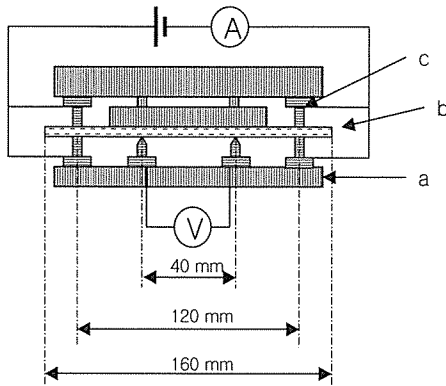


Fig. 4 Schematic of volumetric resistivity measurement of silver particle-filled composite sheets using a four-probe method (a: Teflon, b: testing sheet, c: metal).

3. 결과 및 고찰

3.1 은입자 함량에 따른 체적비저항 및 응력-변형을 특성

순수한 은입자와 실리콘으로 구성된 복합 페이스트 형태의 개스킷 소재에 대한 은입자 함량에 따른 전기전도성, 즉 체적비저항을 측정하였다. 사용된 은입자는 구형에 가까운 불규칙 형상이며 평균 직경은 5 μm 이고 다분산계이다. 다양한 입자를 사용한 금속입자 충전 페이스트계의 입자 분산에 따른 전기전도도의 변화는 선행 연구를 통하여 정량적으로 분석된 바 있다[1]. 본 연구에서는 페이스트 혼합 시 입자 분산에 따른 영향을 배제하기 위하여 이전의 선행연구로부터 획득한 최적의 혼합 조건을 도입하였다. 제시된 혼합 조건에 따라 제조된 복합 페이스트를 필름 형태로 성형하였으며, 이들의 입자함량에 따른 체적비저항 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 본 연구에 사용된 입자의 경우 퍼콜레이션 함량이 약 80 wt% (28 vol%) 범위 내에 해당된다는 것을 알 수 있다. 이 농도 이상에서는 체적비저항이 함량 증가에 따라 완만하게 감소하면서 퍼콜레이션 이론에 따른 경향을 잘 나타내고 있다. Fig. 2(아래)는 80 wt%로 충전된 복합 페이스트 재료의 파단면에 대한 SEM 관찰 결과를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이, 입자의 분산정도가 비교적 우수하며 큰 입자와 작은 입자들이 효과적으로 분포되어 있어 낮은 체적비저항과 함께 양호한 유동성을 갖는 페이스트의 제조를 가능하게 하였다.

비표면처리 은입자로 구성된 복합 페이스트의 입자함량에 따른 인장 응력-변형을 시험의 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 상기 체적비저항 결과로부터 인장시험 시편은 퍼콜레이션 농도에 해당하는 25~30 vol% 범위에서 성형

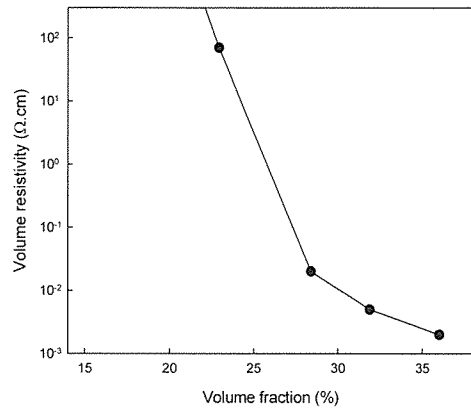


Fig. 5 A Plot of the volumetric resistivity as a function of silver concentration measured for silver particle/silicone composite pastes.

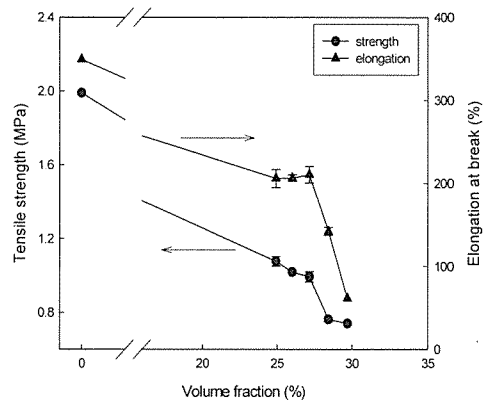


Fig. 6 Variations of the tensile strength and the elongation at break as a function of concentration of untreated silver particles in the silver particle/silicone composite.

하고 시험을 수행하였다. 그림에서 인장강도 및 연신율은 초기 단독의 실리콘수지에 대한 값으로부터 은입자의 함량 이 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 보여주었으며, 약 28 vol%에서 급격한 감소 경향을 나타내었다. 이는 입자 충전에 따른 전기전도 네트워크가 다량 발생함과 동시에 입자의 함량이 임계점에 도달하여 수지 특성을 상실하게 됨을 의미한다. 이상으로부터 궁극적인 퍼콜레이션은 약 28 vol% 정도에서 발생하며, 이 영역에서 은입자/실리콘 복합 페이스트에 대한 여러 가지 특성 변화가 급격하게 나타난다.

전자파 차폐의 대상이 되는 전자기기들의 고정밀화에 따라 요구되는 차폐효율성(shielding effectiveness, SE) 또한 매우 높아지고 있으며, 휴대용 무선장비의 경우 GHz

대 영역을 사용함에 따라 SE 값의 범위도 점차 90 dB 이상이 요구되고 있다. 이상과 같은 차폐효율을 만족하기 위해서는 두께 0.5 mm 내·외의 도전성 개스킷의 경우 0.05 $\Omega\cdot\text{cm}$ 이하의 체적비저항이 요구되며, 본 연구에 적용된 소재의 경우에는 28 vol% 또는 80 wt%의 충전 함량에 해당한다. 반면, 체적비저항 즉 전기전도성의 향상을 위해 금속입자 충전함량을 증가시키면 개스킷으로서의 특성, 즉 고무탄성 또는 연신율의 급격한 저하가 초래되어 개스킷용 엘라스토머의 역할을 상실하게 된다. 그러므로 높은 차폐효율성을 갖는 전자파 차폐용 개스킷을 설계하기 위해서는 첫째, 입자의 형상을 다양하게 변화시켜 최소의 함량으로 차폐효율을 획득하는 방법, 둘째, 입자의 최적 분산을 활용하여 저함량 충진을 구현하는 방법, 마지막으로 입자의 표면개질을 통한 고분자 수지와의 계면특성을 제어하는 방법 등을 제안할 수 있다. 이전의 연구에서 입자의 형상비 활용, 최적분산기법 등을 해석한 바 있다[1,10,11]. 따라서 본 연구에서는 은 입자/실리콘수지의 계면 제어를 통한 인장강도 및 연신율의 개선 방안을 제시하고자 한다.

3.2 표면처리에 따른 응력-변형을 특성

상기 연구결과에서 퍼콜레이션 농도는 약 28 vol% 정도에서 존재하며, 효과적인 차폐효율성을 향상시키기 위해서는 28 vol% 수준의 입자 충전이 필요함을 확인하였다. 반면, 해당 함량에서 개스킷 재료의 탄성거동을 대표하는 인장강도 및 연신율은 급격하게 감소함을 확인하였다. 본 절에서는 요구되는 충전함량에서 충분한 응력-변형 특성을 구현하기 위해 두 종류의 실란계 커플링제를 도입하였다. 입자의 충전함량은 28 vol%로 고정하였고, 앞에 언급된 내용과 동일한 방법으로 시험시편을 제조하여 분석에 사용하였다.

Fig. 7은 은입자의 표면처리에 따른 개스킷 재료의 응력-변형을 곡선을 보여주고 있다. 각 처리조건에 따라 시험은 3회 이상 실시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 두 종류의 실란계 커플링제로 처리하여 얻은 결과는 뚜렷한 차이를 보여주고 있다. 즉, 에폭시 구조를 갖고 있는 γ -GPS의 경우 강도는 약간 감소하였으나 연신율은 약 50 % 정도 증가하였다. 아민그룹을 가지고 있는 γ -APS의 경우는 연신율은 약간 감소한 반면 인장강도는 두 배 정도 증가하였다. 응력-변형을 곡선의 면적으로부터 예측할 수 있는 재료의 인성(toughness) 측면에서도 γ -APS의 경우가 매우 우수한 특성을 제공하여 줄 수 있음을 제시하여 주는 결과이다. 이는 실리콘수지와 아민그룹 사이에 형성된 수소결합에 기인한 것으로 판단된다. 연신율의 제어를 위해서는 실란계 커플링제의 수지 친화성 화학그룹에 보다 긴 분자사슬을 도입하면 더욱 바람직할 것으로 예상된다.

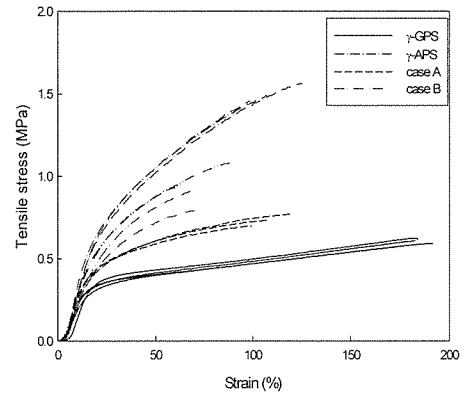


Fig. 7 Stress-strain curves of the composites filled with silver particles differently treated with silane coupling agents.

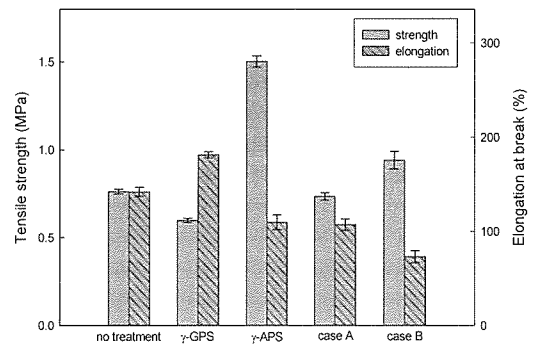


Fig. 8 A comparison of the tensile strength and the elongation at break of the composites filled with silver particles differently treated with silane coupling agents.

반면, 뚜렷한 차이를 보여주는 두 종류의 커플링제를 혼용하여 처리한 경우에는 오히려 강도와 연신율 모두가 감소하는 경향을 나타내었다. 그림에서 case A는 두 종류의 커플링제를 1:1 비율로 혼합한 것으로 입자 처리 단계에서 두 개의 커플링제를 혼용한 것이다. 또한, case B는 먼저 연신율이 우수한 γ -GPS를 입자에 처리한 후 동일한 입자에 강도가 우수한 γ -APS를 이중으로 재처리한 것으로 case A에 비해 인장강도는 증가하였지만 연신율이 감소하는 경향을 보여주었다. Fig. 8은 이상의 결과를 정리한 것으로 혼합방법에 따라 큰 차이가 있지만, γ -APS 커플링제의 경우가 임계농도 이상으로 충전된 복합 페이스트계에서 인장강도 증가에 우수한 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다(γ -APS, case A, case B, 인장강도 결과 참조). 반면, γ -GPS의 경우는 단독으로 사용할 때 연신율 개선 효과가 얻어졌으며, 다른 커플링제와 혼용하여 사용한 경우에는 그 효과가 나타나지 않았다.

개스킷 재료의 인성을 개선하기 위해서는 연신율을 유지시키면서 강도를 증가시키거나, 강도의 손상 없이 연신율을 증가시키는 방법에 의한 접근이 가능하다. 본 결과에서는 임계농도 이상으로 입자가 충전된 계에서 적절한 실란계 커플링제의 도입으로 복합 페이스트 형태의 은입자/실리콘 개스킷 재료의 특성을 효과적으로 개선할 수 있으며, 최적의 커플링제 선정을 통해 그 특성을 보다 더 증대시킬 수 있음을 제시하여 주었다.

4. 결 론

전자파 차폐용 개스킷 소재로 활용할 수 있는 은입자 충전 RTV 실리콘수지 복합 페이스트에 대한 전기전도성 및 응력-변형을 특성을 분석하였다. 본 연구에서는 불규칙한 구형의 은입자를 적용하여 입자 충전함량에 따른 전기전도도 및 기계적 특성의 변화로부터 퍼콜레이션 농도를 결정하였다. 또한, 퍼콜레이션 농도를 기준으로 급격한 감소를 보이는 인장강도 및 연신율의 개선 방법에 관해 고찰하였다. 표면처리 되지 않은 은입자의 경우 퍼콜레이션 현상은 입자함량이 약 28 vol% 정도에서 발생하였으며, 이를 기준으로 페이스트의 전기전도도 및 응력-변형을 특성이 급격하게 변화하였다. 은입자를 두 종류의 실란계 커플링제로 표면 개질한 후 커플링제의 종류 및 혼합방법에 따라 분석한 결과, 커플링제를 혼용하여 처리한 경우에는 기계적 특성에서의 뚜렷한 상승 효과를 얻지 못하였다. 그러나, 커플링제와 실리콘수지 사이의 화학적 친화력이 좋은 γ -APS로 처리한 경우에 은입자/실리콘 복합재료는 가장 우수한 인장강도 특성을 나타내었으며, γ -GPS의 경우에는 상대적으로 높은 연신율의 증가를 보여주었다. 아울러, 커플링제의 선택적 방법을 통해 퍼콜레이션 농도 이상으로 충전된 복합 페이스트계의 응력-변형을 특성을 충분히 개선할 수 있음을 제시하여 주었다.

Chapman and Hall, New York, 1989.

- 5) Bhattacharya, S.K., *Metal-Filled Polymers: Properties and Applications*, Basel, New York, 1986.
- 6) Roldughin, V.I. and Vysotskii, V.V., "Review: Percolation Properties of Metal-Filled Polymer Films, Structure and Mechanism of Conductivity," *Prog. Organic Coatings*, Vol. 39, 2000, pp. 81.
- 7) Lundberg, B. and Sundqvist, B., "Resistivity of a Composite Conducting Polymer as a Function of Temperature, Pressure, and Environment: Applications as a Pressure and Gas Concentration Transducer," *J. Appl. Phys.*, Vol. 60, 1986, pp. 1074.
- 8) Plueddemann, E.P., *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York, 1982.
- 9) Ishida, H. and Koenig, J.L., "The reinforcement Mechanism of Fibre-Glass Reinforced Plastics under Wet Conditions," *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 18, 1978, pp. 128.
- 10) Lee, G.W., Park, M., Kim, J. and Jeong, S.H., Korea Patent 390638, 2003.
- 11) Lee, G.W., Park, M., Kim, J. and Jeong, S.H., Korea Patent 403549, 2003.
- 12) 유희열, "반도체와 고분자 IX. 반도체용 실리콘의 특성", *Semiconductor Monthly*, 67, 1996.

참고문헌

- 1) Lee, G.W., Choi, D., Lee, S.S., Kim, J. and Park, M., "Effect of Shear Stress on the Viscosity and Electrical Conductivity for the Metal-Filled Composite Materials," *Polymer(Korea)*, Vol. 26(5), 2002, pp. 644.
- 2) Hummel, R.E., *Electrical Properties of Materials*, Springer-Verlag, New York, 2001.
- 3) Rothern, R.N., *Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterization*, Advanced in Polymer Science, Vol. 139, Springer-Verlag, New York, 1999.
- 4) Margolis, J.M., *Conductive Polymers and Plastics*,