

導電性 高分子材料

許 東 燮

1. 序 言

一般的으로 導電體라고하면 金屬과 半導體라 불리우는 非金屬類를 먼저 생각하게 된다. 그런데 요즘 High Tech. (尖端技術)라는 말이 유행되고 있다. 이렇게 尖端技術로 부가가치가 높은 新素材는 여러 분야가 있으며 그 중 高分子材料의 비중도 크다.

한편 우리 일상생활에도 高分子材料의 이용 다시말하면 합성섬유, 플라스틱, 고무, 페인트 등 그 이용도는 더 말할 필요가 없다. 工業的으로 는 특히 가벼우면서도 耐疲勞性이나 耐衝擊性등 기계적 성질이 우수한 Engineering plastics, FRP등의 複合材料, 강철만큼 강하면서도 가벼운 Aramid섬유 등은 기계적성질로서는 金屬材料를 대신하여 이용되고 있으며 鋼鉄spring으로는 도저히 防振效果를 따를 수 없는 고무재료의 이용 등 그 數도 많다.

더욱이 세계무역경쟁 시대에서의 우리는 技術移轉도 기피하는 先進國의 尖端技術을 어떻게 해결하여 國力을 증가시킬 工業立國으로 만들것 이냐? 비록 기술자들만의 일이 아닌 全國家的인 次元에서 하루 속히 그 대책이 강구되어야 할 것이다.

이웃 일본은 1960年代까지만 해도 企業경영 방법이 商品賣買에서 이윤을 얻는 方法으로서 독

창적인 기술이 없었다고 주장되어온 국가가 現在는 높은 기술수준을 바탕으로 오는 2000年前에 世界第一의 國家가 된다고 예상하고 있다.

한편 美國은 根本的으로 기초 과학에서 출발된 독창적인 기술개발을 주도하는 民間主導型인데 비하여 日本은 기존 상품의 價值向上과 원가절감에 노력하면서 축적된 기초과학을 바탕으로 하는 官民合同主導型이라고 하겠다. 이러한 점으로 보면 우리나라는 官民合同主導型이 더욱 효과적일 것으로 본다.

高分子素材의 가장 큰 개발가능성은 금속이나 오염재료와는 달리 미리 分子構造를 設計하여 원하는 성능과 機能을 가진 素材를 만들 수 있다는 利點이 있기에 오늘날 세계적으로 高付加價值의 新素材개발에 박차를 가하고 있다. engineering plastics, 의약품, 高性能 및 高機能性(分離膜등), 減壓性, 高強度, 電氣傳導性, 以外에도 2000年代를 향한 DNA記憶素子, 太陽電池, 分離膜등의 工業化로 一代 革新이 기대되고 있다.

이러한 各種 高分子新素材 中 導電性 材料에 대하여 살펴보기로 한다.

導電性材料는 合成 重合體, polymer blend, 카이본블랙이나 金屬粉을 配合하는등 加工에 의한 導電性고무로 大別된다.

本橋에서는 導電性고무 特히 導電性 silicone 고무와 導電性 polyacetylene重合體에 關하여

설명하고자 한다.

2. 導電性 Silicone고무

2.1. 概況

각종 産業分野의 기술혁신과 電子機器의 보급에 관련하여 導電性 高分子材料의 必要性이 높아지고 사용재료의 高信賴性이 요구되고 있다.

導電性高分子材料은 구성요소에 따라 크게 두 형으로 분류된다.

하나는 polymer의 分子構造가 導電性을 지닌 高分子材料이고 다른 하나는 일반적인 高分子化合物에 導電性 充填劑를 配合 또는 積層化시킨 複合材料이다.

前者는 最近 機能性高分子材料로서 각광을 받는 polyacetylene등 많은 종류가 소개되고 있지만 아직까지 量産化 및 應用面에서 많은 문제가 있어 널리 보급되지는 않고있으나 그 展望은 기대된다.

後者의 導電性充填劑를 배합한 複合材料 即 導電性고무는 現時点에서 低 cost 및 量産化가 용이하여 널리 이용되고 있다. 導電性고무는 원료고무의 分子構造나 加工方法의 큰改質없이도 가능하다는 점에서 導電性充填劑의 配合分散에 의한것이 主가 되지만 전반적인 開發형태는

表 1 과 같다.

表 1 에서 導電性充填劑中 carbon black이 加工成形의 용이성, 補強效果, 配合量에 따른 導電程度의 조정이 용이하다는 點도 있어 가장 많이 이용되며 각종 원료고무도 이용될 수 있지만 silicone고무가 원료고무 自体의 利點으로가

表 1. 導電性고무의 開發類型

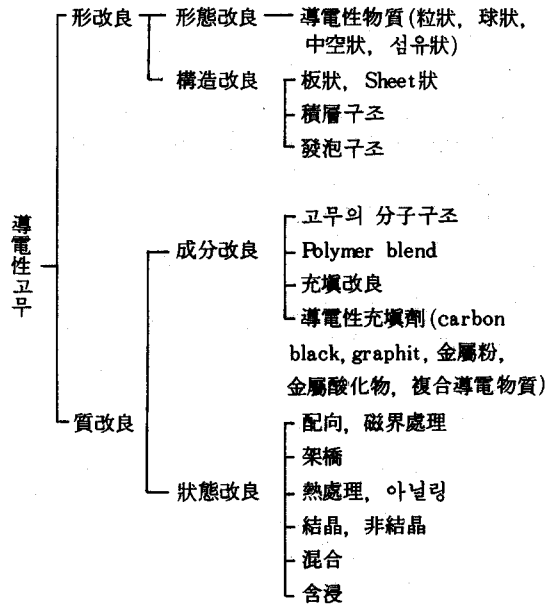


表 2 導電性充填劑의 종류와 특징

系	分類	종 류	특 징
Carbon 系	Carbon black	Acetylene black	高純度, 分散性良好 高導電性 低導電性, 低cost 低導電性, 粒子經小, 着色用
		Oil furnace black	
		Thermal black	
Chanel black			
Carbon fibre	PAN系	PAN系	導電性良好, 高cost, 加工性に 문제 PAN보다 低導電, 低cost
		Pitch系	
Graphite	天然 graphite	天然 graphite	產地에 따라 變動, 微粉化難
		合成 graphite	
金屬 系	金屬微粉末 金屬酸化物 金屬 clay 金屬섬유	Ag, Cu, Ni, 合金등	酸化變質의 문제, Ag는 高價 明彩色化可能, 導電性劣
		ZnO, SnO ₂ , In ₂ O ₃ , (CuI)	
		Al	
		Al, Ni, stain less	
기 타	Glass bead	金屬表面 coat	加工時의 變質이 문제
		金屬도금	
	Carbon		

장 많이 이용되고 있다.

表 2에 각종 導電性充填劑의 종류와 특징을 나타내었다.

2.2 導電性 Silicone고무의 開發 歷史

1882年 英國特許 5757에 고무에 graphite 및 金屬粉을 배합한 것이 導電性고무의 最初라고 할 수 있다.

1930年 前後에 電線의 corona放電에 의한 절연과피 방지제로서 실용화될 무렵에는 粗惡한 carbon black이나 graphite의 大量充填으로 기계적성질이 약하고 成形性이 나빴지만 그후 acetylene black, ketzen black등 導電性이 良好한 小粒子의 carbon black이 出現하여 面狀發熱體, 高周波同軸 cable의 잡음방지용, 靜電방지용 mat등에 널리 사용되었다.

Silicone고무는 처음에 polydimethyl siloxane을 acyl系 peroxide로 加黃시켰으므로 carbon black의 加黃放毒가 발생되어 문제가 되었으나 polyvinyl siloxane의 alkyl系 peroxide 加黃技術의 開發로 導電性 silicone고무가 개발가능하였다.

그후 I.C.I.社가 面狀發熱體 "Flexcel"의 發表(1968年頃)와 1970년에 電卓의 出現으로 급속히 보급되었고 rubber contact switch, connector, 각종 switch의 接點材料로, 그리고 最近에는 computer의 電磁波seal材 및 水晶振動子 등으로 高機能 및 高性能材料로 응용이 넓어지고 있다.

2.3 Carbon black의 導電메커니즘

고무에 carbon black을 充填시켰을 때의 導電mechanism은 복잡하고 여러 學說間에 아직도 討論이 계속되고 있으나 3가지로 크게 요약할 수 있다.

① Carbon black 粒子의 連鎖(structure)를 따라 탄소입자 표면의 π 電子가 연쇄를 이동하므로써 導電된다는 導電通路說.

② 粒子間의 相互接觸없이도 polymer matrix에 分散된 carbon black 粒子의 間격사이를 전자 이동하므로써 導電된다는 Tunnel效果說¹⁻³⁾

③ Carbon black 粒子間에 생기는 높은 電界強度에 의한 emission 電流에 의한다는 電界放射說이 있다.⁴⁾

勿論 고무 또는 plastic에 carbon black 또는 導電性 金屬粉을 分散시킨 여러가지 sample에서 위의 mechanism을 主張하고 있지만 이해하기 쉽게 그림 1과 같이 carbon black을 polymer에 分散시켰을 때의 model과 그림2와 같은 等価回路model로 表示하면 이해하기가 쉽다.

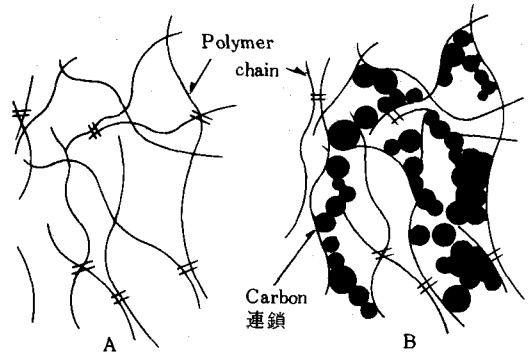


그림 1. 고무中の carbon black의 連鎖構造

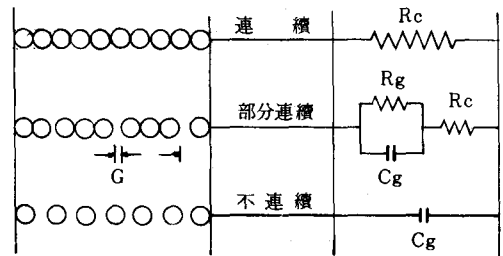


그림 2. 導電性고무의 導電原理

위의 討論에서 Bahder⁵⁾등은 PE에 carbon black을 분산시킨 系의 導電mechanism 검토에서 ①의 連鎖通路說과 ②의 Tunnel效果說의 併합에 의한다고 주장하고 있지만 고무에 carbon black을 分散配合한 系에서는 일반적으로 carbon black 粒子의 連鎖에 의한 mechanism이 이해하기 쉽다.

2.4 導電性 Carbon black의 特性

Carbon black은 原料와 製法에 따라 分類되고 있으나 導電性 carbon black의 구조는 좀 다른 점이 많다.

carbon black의 微細構造연구에 과거에는 X線回折法이 이용되었으나 近年에는 高分解能位相差 contrast 전자현미경을 이용하므로써 carbon black의 黑鉛網平面이 직접 映像化되므로 구조해석에 유리하여졌다. Carbon black은 粒子가 아닌 粒子의 凝集体로된 structure 그 自体라는 Hess⁹⁾의 說이 지지되고 있으며 acetylene black은 일반 carbon black보다 graphite化가 더욱 발달된 구조이다(그림 3)

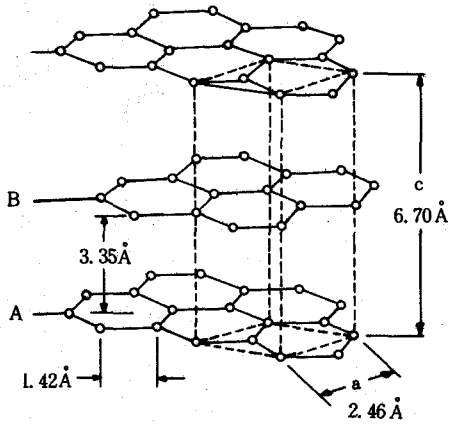


그림 3. graphite의 結晶構造

보통 silicone고무는 非結晶性 polysiloxane에 補強性 filler로서 濕式 또는 乾式 silica를 배합하여 市販되고 있는바 그 이유는 polysiloxane의 分子間引力이 弱하므로 보강성 filler를 배합하므로써 silica 表面의 silanol基가 수소결합이나 Van der Waals力등 物理的結合으로 polymer中에 結晶效果가 생겨 분자간 인력이 증대되는 것으로 생각된다.

그러나 carbon black을 polysiloxane에 배합하면 위와는 달리 보강효과는 기대되지 않는다. 또 silicone고무는 사용한 carbon black中에 존재하는 미량의 불순물로 인하여 高温에서 silo-

xane結合이 분해되므로 crack현상을 일으켜 物性低下가 커지므로 carbon black의 선정에는 특히 주의하여야 한다.

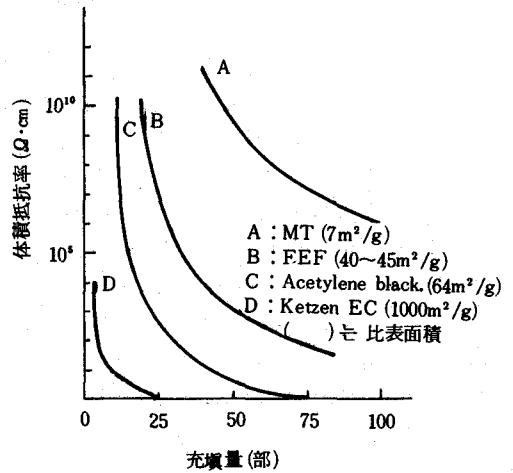


그림 4. 실리콘고무에 대한 카이본블랙의 充填量과 体積抵抗率⁷⁾

그림 4에서 A와 같은 비표면적이 적은 carbon black일 수록 高充填은 용이하지만 체적저항율이 높다. 또 C의 acetylene black은 silicone고무의 架橋阻害가 적고 양호한 導電性을 나타내므로 보통 널리 사용되고 있다. 高純度の acetylene gas를 高温熱分解시켜 방향족多環 縮合시켜 제조되는 acetylene black에는 π電子의 이동을 고정시키므로써 도전성을 나쁘게 하는 일반 carbon black表面의 quinone基, hydroxy基, carboxyl基등의 O 또는 H가 적고(S도 같은 역할임) 또 結晶化가 보다 발달되어 있다. D와 같은 비표면적이 큰 carbon black은 低充填率로 低체적저항율이 나타나지만 다른 carbon black에 比하면 silicone고무에 충전되기가 아주 어렵고 종래의 과산화물 가황으로는 加橋阻害가 커서 거의 사용되지 않는다. 그러나 付加反應에 의한 가교방법, 도전성 silicone고무에 hydro diene polysiloxane을 첨가시켜 과산화물로 가교시키는 방법(Japan patent 56-12076)이 개발되자 D와 같은 비표면적이 큰 carbon black의 사용도 가능하여 체적저항율이 1 Ω·cm의 도

表 3. 代表的인 carbon black의 一般特性

商 品 名 類 料 造 方 法	Denka black Acetylene black Acetylene 熱分解法	Vulcan X -72 C Furnace black Natural gas 不完全燃焼	Ketzen black EC Furnace black Oil 不完全燃焼
粒 子 直 徑 (m μ)	42	30	30
BET 表 面 積 (m ² /g)	70	254	950
DBP 吸 油 量 (ml / 100g)	115	178	350
揮 發 分 (%)	0.20	1.5	1.0~1.5
灰 分 (%)	0.20	0.8	0.5~1.0
PH	6.5	6.0	9.5

전성 silicone고무로 개발될 수 있게 되었다.

表 3에 導電性 silicone 고무에 사용되는 代表的인 carbon black의 일반특성을 나타냈다.

2.5 導電性에 미치는 加工條件의 영향

2.5.1 混練條件의 영향

고무와 carbon black의 混練에는 주로 Mill, B/Mixer, Kneader 등이 사용되고 있다. 이 때 고무와 carbon black의 종류가 一定할 때 導電特性은 carbon black의 첨가량, 分散상태 및 structure의 파괴정도에 지배된다.

代表的인 例로 Boonstra[®]는 SBR (#1712)에 ISAF black을 배합한 그림5에서나 EVA, HD-PE에 acetylene black, ketzen black EC를 배합한 경우[®](그림 6) 모두 最小体積抵抗이 나

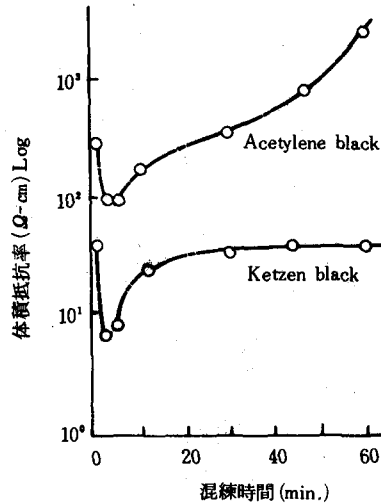


그림 6. 体積固有抵抗値와 混練時間과의 關係 (HDPE)

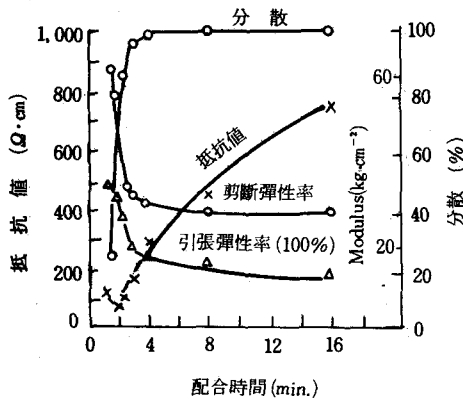


그림 5. 物性에 미치는 混練時間의 영향 (SBR)

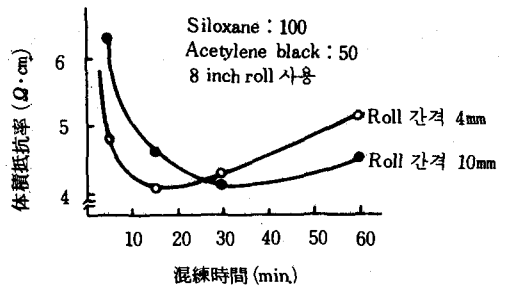


그림 7. Silicone 고무 - carbon black 의 混練時間과 体積抵抗率

타나는 混練時間은 2~5분이었고 그 이상의 혼련시간에서는 저항치가 상승된다. 이것은 混練에 의한 分散과 structure의 파괴 정도에 따라 左右되는 것으로 보며 structure가 비교적 적은 carbon black은 혼련 시간의 영향이 적다.

Acetylene black을 silicone고무에 mill로 混練할 때의 혼련 시간과 체적저항율은 그림 7 과 같다.

2.5.2 可塑度の 영향

加工時에 carbon black의 파괴영향은 polymer의 可塑度(粘度)와 관련이 깊다. 表4에서 고무의 可塑性을 미리 높여서 加工하면 고무의 剪斷力이 弱하므로 carbon black의 structure 파괴가 억제되어 저항치의 증대를 막을 수 있다.

또 可塑劑를 配合하여 可塑性을 높이는 방법에서는 일반적인 가스제는 절연체의 성질이 있으므로 고무에 첨가배합하면 導電性은 나빠진다.

表 4. Acetylene black의 구조파괴에 미치는 고무의 可塑度 (NR)

Willam可塑度 (black 첨가前)	357	279	179	124
電氣抵抗 ($\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)	80	8.4	7.0	2.4

NR에 acetylene black 30 phr 添加.

2.5.3 저장 및 숙성의 영향

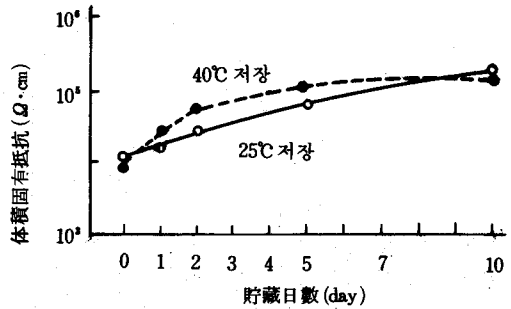
고무에 carbon black을 혼합한 미가황고무를 장기간 저장하거나 고온열처리할 때는 일반적으로 스크치 현상이 일어나는데 그것이 도전성에 영향을 준다.

일반고무의 예로서 CR에 acetylene black을 배합한 것을 저장 온도별로 보면 저장온도가 높고 장시간 저장할 수록 체적고유저항은 상승된다(그림 8)

또 表 5에 배합온도와 숙성 有無에 대한 영향을 보면 저장 및 숙성(熱履歷)에 따라 스크치 현상과 저항치가 상승된다¹⁰⁾

2.5.4 加黃劑 및 加黃의 영향

카아본블랙은 粒子表面에 탄소의 不對電子가 形成하는 π 電子가 풍부하므로 遊離基의 捕足이 용



DCR M-40100, St.a 0.5, MgO 4, acetylene black30, hard clay40, process oil 12. ZnO 5, NA-22 0.5

그림 8. CR 미가황 배합물의 저장시간과 저항치의 변화

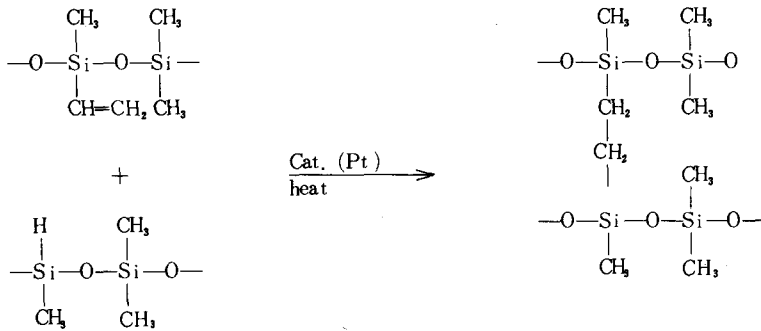
表 5. 抵抗値와 熟成時間과의 關係

配合溫度 Compound 의 熟成 有 無	120° C		190° C	
	24hr. 熟成	熟成없음	24hr. 熟成	熟成없음
抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.0×10^8	5×10^8	1.8×10^8	2.8×10^8

이하이다.¹¹⁾ 한편 silicone compound의 가교제로는 일반적으로 有機過酸化물이 사용되며 過酸化물의 加熱에 의한 發生 遊離基의 作用으로 silicone polymer間的 架橋가 이루어진다.

Carbon black을 多量 配合한 silicone 고무는 acyl系 有機過酸化물(例 benzoyl peroxide)로는 充分한 架橋가 이루어지지 않는다. 그 이유는 有機過酸化물에서 發生된 遊離基가 carbon black에 먼저 捕足되어 버리기 때문에 polymer間的 架橋가 不充分하게 된다. 다시 말하면 carbon black에 捕足되지 않는 遊離基를 發生하는 有機過酸化물을 선택하여야 한다. 이러한 종류로서는 2,5-dimethyl-2,5-t-butyl peroxy hexane, dicumyl peroxide 등의 alkyl系 有機過酸化물을 들 수 있다. 그러나 이러한 有機過酸化물은 press成形, 射出成形, transfer成形 등에는 有用하지만 熱風成形(HAV 架橋)에는 이용할 수 없다.

HAV架橋에는 다음과 같은 付加反應型 架橋系가 사용된다.



위와같은 架橋系는 polyvinyl methyl siloxane 과 polymethyl hydro diene siloxane을 白金系 촉매 존재하에 가교시킨 反應으로서 carbon black에 의한 架橋阻害를 받지 않고 架橋劑의 分解殘渣도 남지 않으므로 導電性 silicone고무의 架橋方法으로는 有用한 方法이다. 그러나 반대로 燐, 黃, amine 등의 不純物이 미량이라도 존재하면 架橋阻害가 일어나고 또 그 반응은 상온에서도 進行되므로 長時間 저장할 수 없는 단점도 있다.

이처럼 架橋系는 導電性 silicone고무의 物性에도 영향을 끼치므로 成形法이나 物性보다 그 종류 및 량의 선택에 주의하여야 한다.

2.6 導電性 silicone고무의 特性

表 6에 carbon black/silicone 導電性고무의 一般特性을 요약하였다.

이것은 일반적인 절연성 silicone고무와의 blend로서도 임의의 導電性을 얻을 수 있지만 體積抵抗率이 $10^4 \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상은 carbon black의 少量添加로도 體積抵抗率이 크게 변화하는 영역이므로 安定한 體積抵抗率을 얻기에 곤란하다.

또 表 7 및 表 8에 導電性 silicone고무와 絶緣性 silicone고무를 blend했을 때의 特性을 나타내었다.¹¹⁾

表 6. 카아본블랙 分散系 導電性 silicone 고무의 一般特性

제 품 명	TCM5037U	YE3452UB	TCM5406U	TCM5417U	TCM5418U	TCM5438U
가 교 시 스템	과 산 화 물	과 산 화 물	附加反應型	附加反應型	附加反應型	附加反應型
色 狀	黑	黑	黑	黑	黑	黑
William 可 塑 度(10 分 값)	470	450	400	550	780	870
비 중(25°C)	1.25	1.18	1.17	1.21	1.25	1.17
硬 度(Hs)	76	65	60	66	75	77
引 張 強 度(MPa)	7.1	6.0	4.9	5.2	5.1	5.7
伸 張 率(%)	190	210	300	220	170	250
引 裂 強 度(B형, N/mm)	14	14	16	14	12	6
線 收 縮 率(%)	4.0	4.6	3.5	3.6	3.2	2.8
反 發 彈 性(%)	40	40	49	44	38	47
壓 縮 永 久 寸 縮 率(%)※1	40	47	30	38	43	28
體 積 抵 抗 率($\Omega \cdot \text{cm}$)	20	4.0	5.5	4.0	2.0	1.1
難 燃 性	-	-	UL94V-0	UL94V-1	UL94V-1相當	UL94V-1相當

※ 1 : 180°C, 22hr.

表 7. 導電性和絶緣性인 silicone고무間的 blend特性

	Blend比 (Wt. %)				
	100	75	50	25	-
導電性 (YE3452UB)	100	75	50	25	-
絶緣性 (TSE2425U)	-	25	50	75	100
體積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	4.0	38	1.2×10^3	5.6×10^{13}	1.0×10^{14}
伸張屈曲切斷回數 ※ 1	2×10^4	11×10^4	35×10^4	90×10^4	150×10^4

※ 1 : 아령형시험편 (3號), DeMattia시험기, 100%伸張반복굴곡

表 8. DeMattia 굴곡시험기에 의한 體積抵抗率의 變化

伸張屈曲回數	體積抵抗率 $\Omega \cdot \text{cm}$	
	25%伸張	50%伸張
5	51.2	52.2
100	42.6	41.3
500	36.5	37.7
5,000	29.7	28.6
10,000	29.0	26.0
40,000	25.5	24.2
100,000	22.9	21.5
600,000	21.5	21.5

시험편 : 表 7의 YE3452UB와 TSE2425U의 75 : 25 Blend物

導電性 silicone고무의 體積抵抗率은 사용하는 온도에 따라 變化한다. 導電性 silicone고무의 體積抵抗率과 溫度와의 관계는 그림 9와 같다.¹¹⁾

위의 그림에서 導電性 silicone고무의 溫度係數는 +이고 溫度가 높을 수록 體積抵抗率은 증가한다. 이것은 주로 系의 熱膨脹으로 인하여

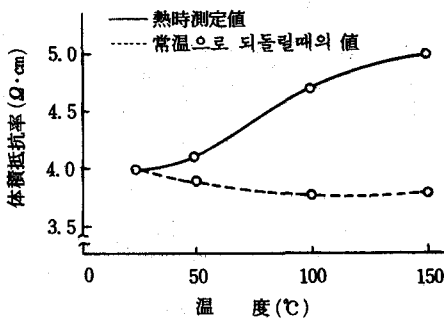


그림 9. 導電性 silicone 고무의 體積抵抗率과 測定溫度

carbon 連鎖間的 거리와 粒子間的 거리가 멀어 지기 때문에 일어나는 것으로서 다시 室溫으로 되면 원래의 體積抵抗率으로 낮아진다.

또 長時間의 熱處理에 따른 體積抵抗率의 低變化現象(그림 10)은 導電性 silicone고무의 熱劣化에 의한 carbon連鎖成長이나 粒子間거리의 接近이 일어나기 때문으로 본다. 그러나 이와같은 체적저항을 변화는 다른 導電性고무(또는高分子材料)에 비해 보다 고온영역에서 나타나는 점은 siloxane의 우수한 내열성에 기인되는 것이다.

導電性 silicone고무를 伸張시켰을 때의 體積抵抗率 變化(그림 11)¹¹⁾를 보면 伸張시키면 c-carbon連鎖가 먼저 절단되므로 體적저항율이 증가되지만 더 伸張시키면 carbon粒子的 配向이 일어나서 體적저항율은 다시 저하된다. 또 伸張應力을 除去시키면 配向의 순간파괴가 일어나

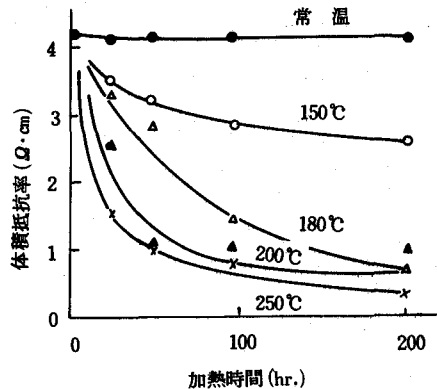


그림 10. 導電性 silicone 고무의 熱處理 時間과 體積抵抗率

로 체적저항율이 증대된다. 이러한 점은 高伸張領域에서는 carbon連鎖의 切斷이나 거리의 확대보다도 配向의 process가 우선되기 때문이다.

伸張을 반복시킬 때(表 8)도 마찬가지로 伸張回數가 많을 수록 carbon black의 配向이 강하므로 체적저항율이 저하된다. 한편 表 7의 동적피로특성에서는 절연성 silicone 고무에 비하여 導電性 silicone고무가 나쁘다. 이것은 carbon black充填量에 의존되며 高充填시켜 導電性으로 될 수록 動的疲勞特性이 低下된다.

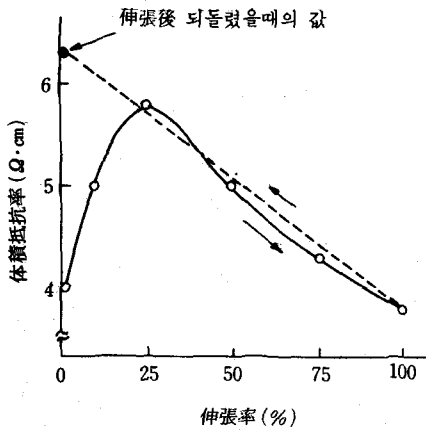


그림 11. 導電性 Silicone 고무의 伸張에 따른 體積抵抗率 變化

또 導電性 silicone고무의 耐濕性(그림12), 耐오존성(그림13) 등은 일반 silicone 고무에서와 같이 體積抵抗率變化는 거의 볼 수 없어 耐環境性이 우수하다.

2.7 導電性 silicone고무의 應用

導電性 silicone고무의 用途로 各種 switch接點, connector, 電磁波 sealed材, 面狀發熱體, 靜電氣防止材 등은 現在 開發되어 있다.

특히 最近 電子産業의 發展으로 導電性 silicone고무의 우수한 특성이 주목되어 새로운分野가 계속 개척되고 있다.

2.7.1 Rubber Contact Switch(RC s/w)

종래의 金屬接點보다 우수한 특징은

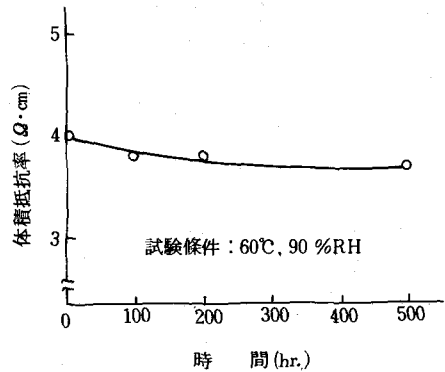


그림 12. 導電性 silicone 고무의 耐濕性

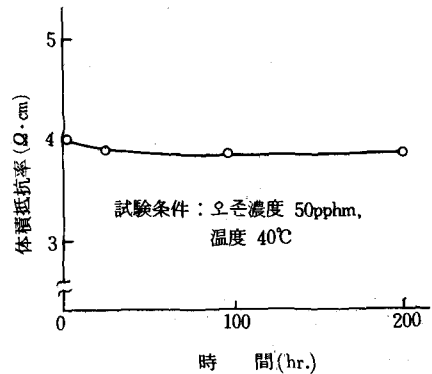


그림 13. 導電性 silicone 고무의 耐 오존성

- ① ON荷重이 가볍고 click感이 있고,
 - ② 각종 모양으로 成形이 가능하며
 - ③ 低cost 이며
 - ④ 酸化, 黃化 및 먼지 등 耐環境性이 강하다.
- 反面에 단점으로는

- ① 作動壽命이 짧고
- ② 接觸抵抗이 커서 過電流가 흐르기 쉽다.

RC s/w의 形狀은 여러가지가 있으나 大別하여 그림 14와 같이 導電性 silicone 고무 만으로 形成된것(單一種形)과 導電性과 절연성 silicone 고무의 2種으로 形成된것(異種形)이 있다.

RC s/w는 처음에는 거의가 電卓에 應用되었고 耐久性도 100萬回 정도였다. 그후 computer의 瑞末이나 cash register(자동금전출납계산기) 등의 key board에 應用되면서 耐久性도 1000萬

회 이상이 요구되고 있다. 따라서 耐久性이 數 10萬회 정도인 單一種形은 거의 사용되지 않는 실정이다. 또 異種形도 s/w의 소형화, 薄型化, 低cost化로 stroke가 짧아지거나 kev top이 없

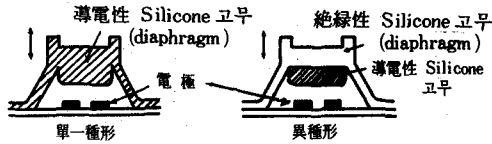


그림 14. Rubber Contact Switch의 形狀

는 plate key board化하거나 종래의 plastic key top에서 skirt部와 key top部를 一體化하고 있다. 또 最近에는 回路部를 polyester film의 membrane으로 구성하여 click感을 나타낼 뿐아 니라 절연성 silicone 고무 diaphragm을 위에 붙여 spring기능까지 겸하고 있다. 전자사진용 camera의 s/w, VTR의 再生 speed조절용s/w, 플장의 touch板, print基板의 檢査治具¹²⁾, 時計, Audeo, TV등 그用途는 많다. 물론 silicone고 무를 사용하지 않는 곳도 있다.

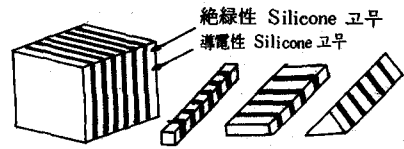
2.7.2 Connector

導電性 silicone고무와 절연성 silicone고무를 交互중첩시킨 Zebra connector가 LCD (liquid crystal display)용 壓接形接續子로 가장 많이이 용되며(그림15) 主要用途는 表9와 같다.

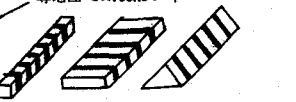
이러한 고무材 connector를 金屬spring式 connector와 비교하면 電極에 對하여接觸面이 커서 密着性이 좋고 附着된 면지나 表面 凹凸에 도 영향이 적고, 유연하고 신축성이 좋아 다른 部品の 끝마무리公差를 cover하며 脫着이 용이한 장점이 있다.

2.7.3 面狀發熱體

Acetylene black 配合 導電性 silicone 고무에 電流를 통하면 일반 carbon black보다도 잘 發熱된다는 것은 周知의 사실이며, 이러한 성질을 이용하여 面狀發熱體를 제조하려는 試圖가 있었지만 機械的強度가 약하고 抵抗分布의 均一性이 나 諸環境에서의 抵抗安定性 등의 문제가 있어 용이하게 實用化되지 못하고 있다가 最近에 均



(a) Zebra block



(b) Block에서 잘라낸 Connector

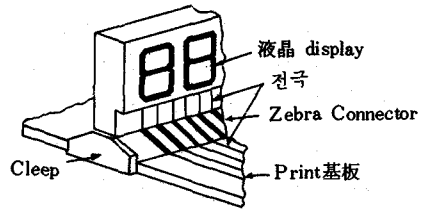


그림 15. Zebra connector(上)와 LCD에의 應用(下)

表 9. 導電性 silicone connector의 主要 用途

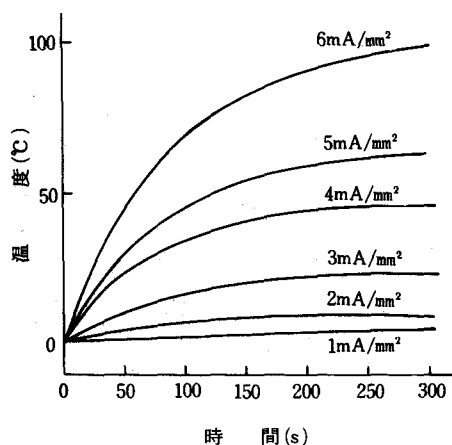
區 分	適 用 例	開發現況
部品과 PCB 接續	LCD와 PCB LSI Plate Back과 PCB	實用 實用
PCB間 接續	hard와 hard hard와 soft	實用 實用
部 品 檢 査	LCD檢査 PCB의 部分檢査 PCB의 全面檢査 LSI의 檢査	實用 實用 開發~實用 開發~實用

한 抵抗分布를 얻을 수 있는 成形方法과 구조, 充分한 安全對策등이 개발됨으로서 製品化되었다. 그림 16에 導電性 silicone 고무에 電流를 통한 時間과 發熱온도와의 關係를 나타내었다¹³⁾

2.7.4 電磁波 sealed材

電子機器 및 기타 機器의 電子化, digital 化, 高集積化에 따라 他機器에서 發生된 雜音으로 誤作動되거나 雜音을 내므로서 다른 機器를 妨害하는 電磁波障害가 문제된다.

美國에서는 1983年 10월에 FCC (美連邦通信委員會)가 電磁波障害에 대한 法規制를 실시하였고 日本에서도 심의되고 있어 各 maker에서 는 筐體의 導電化에 의한 電磁波 sealed對策이



Sample : C-40P
 形 狀 : 160×50×2
 條 件 : 空氣中에 暴露, 縱方向으로 電流를 通한다.

그림 16. 導電性 silicone 고무의 電流와 溫度

검토되고 있다. 그러나 筐體의 織目이나, 接 합부, 구멍같은 전기적 불연속부위가 필히 남게 되어 電磁波가 새어나가게 되므로 電磁波sealed 효과가 감소되는 문제가 생긴다.

이와같은 문제해결에 導電性 silicone 고무製 gasket가 각광을 받고 있다.

sealed材의 체적저항율과 電磁波 sealed效果 (SE)間에는 다음 式이 成立된다.¹⁴⁾

$$SE = R + A$$

$$R = 50 + 10 \log(\rho_B f)^{-1} \quad A = 1.7t(f/\rho_B)^{1/2}$$

ρ_B : 체적저항율 ($\Omega \cdot \text{cm}$) f : 周波數 (MHz)

t : 두께 (cm)

위의 式으로 계산된 체적저항율과 전자파 sealed효과를 表10에, 또 전자파 sealed 효과의 일반적 수준을 表 11에 나타냈다. 表10에서 체적저항율과 전자파 sealed효과와는 비례관계가 있고 일반적인 전자파 sealed材로 사용되기에는 체적저항율이 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것이 필요하다는 것이다. 그러나 實際로는 이 계산식이 전부 實際機器에서의 전자파sealed효과와 對應되는 것이 아니고 gasket의 形狀, 두께, 裝着方法 등에 따라 變하므로 결국은 實際機器에서 直接 sealed효과를 측정할 필요가 있다. 그림 17에 導電

性 silicone 고무의 체적저항율과 전자파 sealed 효과와의 관계를, 그림 19에는 그림 18의 測定 block system으로 測定한 導電性 silicone 고무製 gasket 實裝時의 sealed效果를 나타내었다.

表10. 計算式에 의한 體積抵抗率과 電磁波 Sealed效果

體積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	電磁波 sealed效果 (dB)			
	1 MHz	10MHz	100MHz	500MHz
1	42	35	34	36
10	31	22	17	15
100	21	10	4	2

表11. 電磁波 sealed效果의 一般의 水準

減衰率 (dB)	水 準
0~10	sealed 效果가 거의 없다.
10~30	sealed 效果가 最小限 認定된다
30~60	平均 ※ 1
60~90	平均 以上
90以上	sealed 效果 最高

※ 1 : 일반적으로 電磁波 sealed 材로서는 이 以上의 效果가 필요하다.

Carbon black配合 導電性 silicone 고무製 gasket는 金屬 spring製 gasket나 金屬粉配合 導電性 silicone gasket에 比하여 체적저항율이 높지만 유연하고 筐體에 對한 密着性이 좋으므로 그림 19에서 나타난 것 처럼 實裝時의 電磁波 sealed效果는 30dB 以上의 良好한 特性을 나타낸다. 또 氣密性, 水密性등의 環境 seal性에도 우수하며 印의 形狀으로 成形도 可能하며 低 cost로서 電磁波 sealed用 gasket로 主流를 이루고 있다.

2.7.5 其他 應用

導電性 silicone 고무의 其他 응용例로는 乾式 複寫機의 靜電氣除去 roll, 放電 printer用 roll, 油漏檢査用 sensor, 의료용 마취 장치 및 수술 용구, 自動車用 ignition cable 등이 있다.

또 最近에는 感壓 導電性 silicone 고무도 開發되어 digitize 등의 入力素子, 전자 오르간의 打鍵

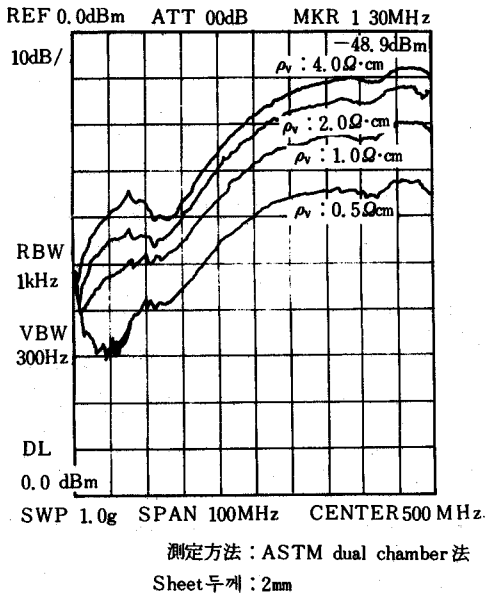
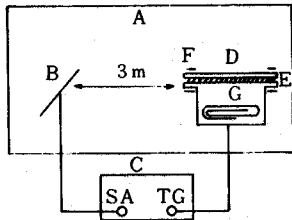


그림 17. 체적저항율과 전자파 sealed 효과



- A : Sealed room
- B : by conical antenna
- C : Spectrum analyzer
- D : 金屬筒體 (440×320×300)
- E : 導電性 Silicone 고무 gasket
- F : 나사 (14個)
- G : Rod antenna (1.5m)

그림 18. 電磁波 sealed 效果測定 block system.

力 sensor, 歪變形sensor, Robert의 hand sensor 등에 응용되고 있으나 상세한 것은 생략한다.

3. 폴리아세틸렌導電體의 合成과 應用

最近 수년간에 전기전도도가 아주 높은 高分

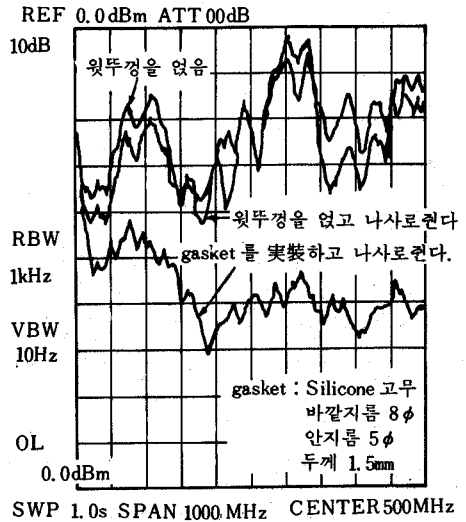


그림 19. 導電性 silicone 고무 gasket 實裝時의 電磁波 sealed 效果

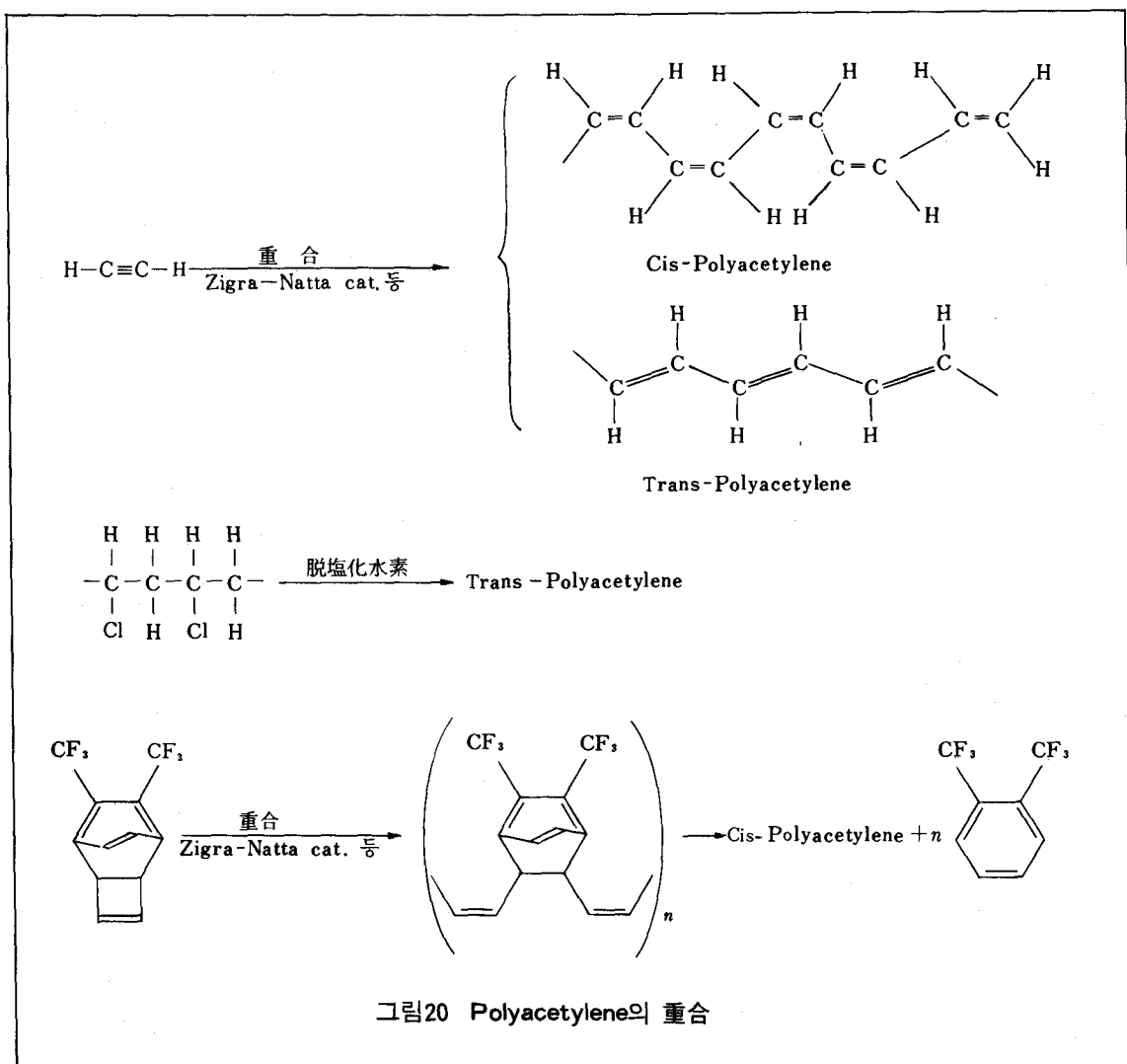
子材料的의 개발연구가 속속 보고되고 있다.

導電體 polyacetylene에 전자수용성시약(acceptor)이나 전자공여성시약(donor)를 doping 하면 acceptor의 경우는 p型, donor의 경우에는 n型 半導體가 되고 처리시약의 농도 증가에 따라 전도도의 증가가 일어나 金屬의 으로 변하는 특징이 있다. 即 p型, n型 半導體性이나 전기전도도를 어느 정도 자유롭게 제어할 수 있다는 뜻으로서 金屬cable을 代替할 수는 없지만 電子用部品에의 應用에는 가능하다는 점을 시사하고 있으므로 polyacetylene을 中心으로 高分子導電體의 合成, 電氣의 特性, 應用 및 장단점을 살려봄으로서 High Tech.에의 도전을 생각해 본다.

3.1 重合方法

重合方法은 그림20과 같이 몇가지 方法이 있다.

PVC의 脫염화수소로도 가능하지만 脫離된 分子의 除去 및 生成 polymer의 低結晶度등의 문제점이 있고¹⁵⁾ acetylene을 Zigra-Natta촉매에 중합시키면 二重結合이 共役된 linear polymer가 生成되는데 cis-와 trans-異性체가 존



재한다.¹⁶⁾

Polyacetylene의 일반적인 교반중합으로는 不溶不融의 흑색 분말형 polymer가 生成되어 成形이 곤란하고 산화되기 쉬운 단점이 있어 polymer 그대로는 시험편 제조 및 응용에 制約이 많다. 그러나 현재 중합은 물론이고 film狀이 가능하다고 한다.¹⁷⁾

均一한 film을 만들기 위한 촉매의 선택조건은

- ① 重 合 溶 媒 가 均 一 하 게 용해할 것
- ② acetylene의 重 合 活 性 이 높을 것.
- ③ 生 成 polymer의 結 晶 性 이 높을 것.

④ 高 濃 度 일 것 등을 만족시키는 촉매로 $\text{Ti}(\text{OR})_4 - \text{AlR}'_3$ 系 (R, R' 는 $\text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$ 등), $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Ti}$ 系¹⁸⁾ 등이 알려져있으며 $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4 - \text{AlEt}_3$ 系가 잘 이용되고 있다.

Film의 두께는 $10^{-5} \sim 0.5\text{cm}$ 가 가능하므로 그대로 spectrum 및 物性 시험에 이용된다. 또 film의 表面이나 斷面을 走査電子顯微鏡으로 관찰하여 200\AA 의 fibril(섬유상 결정)이 서로 뒤엉켜 있고 그 결보기 밀도는 cis- 및 trans- 모두 25°C 에서 $1.154\text{g}/\text{cm}^3$ 였다.¹⁹⁾ X-ray 小角散亂으로 관찰하면 長周期散亂이 관측되지 않아 lam-

ella구조라고는 볼 수 없다.

Polyacetylene의 分子사슬이 겹쳐진 層狀구조가 아니고 分子사슬이 延伸된채로 결정되어 fibril을 형성하고 있는 것으로 보고 있다. Fibril 구조로 된 film은 延伸되고 延伸方向으로 fibril이 配向되므로 分子사슬軸이 延伸方向으로 配向된 film이 되며 그 film은 光學的으로나 電氣的으로 異方性이 나타난다.²⁰⁾

3.2 Doping과 電氣特性

Polyacetylene의 전기적성질은 異性체에 따라 달라진다. 20°C에서의 전기전도도는 cis-form의 $10^{-9}/\Omega\cdot\text{cm}$ 에서 trans-form의 $10^{-5}/\Omega\cdot\text{cm}$ 범위이다. (그림 21)²¹⁾

Cis-form은 trans-form보다 立体障害가 크고 π 電子의 delocalization이 적기 때문에 전기전도도가 적은 것은 당연하다.

절연체에 가까운 cis-form과 전형적인 半導體인 trans-form도 할로젠이나 오불화비소(AsF_5)와 같은 acceptor로 dope하면 그림22와 같이 전기전도도가 현저하게 증가되고 동시에 伝導活性化에너지도 그림23에서 처럼 아주 저하된 그리고 p型 半導體에서 金屬的導電체로 된다.

알칼리금속과 같은 donor를 dope하면 n型 導體가 金屬的導電체로 된다. cis-polyacetylene film에 오불화비소를 dope한 것이 가장 전

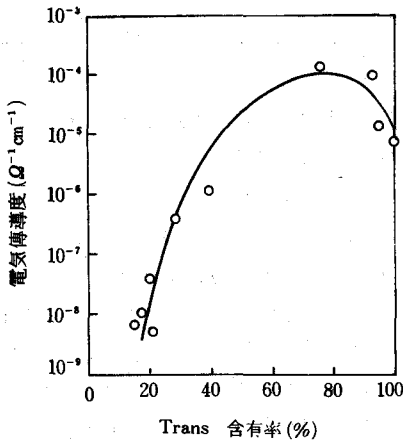


그림 21. Polyacetylene의 전기전도도

도율이 높은 것으로서 약 $1.0 \times 10^3/\Omega\cdot\text{cm}$ 이며 특히 延伸 처리된 延伸方向의 값은 $3.0 \times 10^3/\Omega\cdot\text{cm}$ 에 이른다.

3.3 應用

앞에서의 導電率로 보아 아직까지 金屬의 導電率보다는 1~2자리 낮으므로 導電체로서 金屬을 代替할 수는 없겠지만 가볍다는 利點을 이용한다면 電子用 部品이나 蓄電池등에의 이용은 가능하다.

오불화비소를 dope한 p型 polyacetylene film에, 나트륨을 dope한 n型 film을 기계적으로 압착한 p-n接合品の I-V 특성(그림24)²²⁾과 금속나트륨을 接觸시킨 short key障壁의 I-V 특성(그림25)²³⁾을 비교하면 모두 양호한 整流特

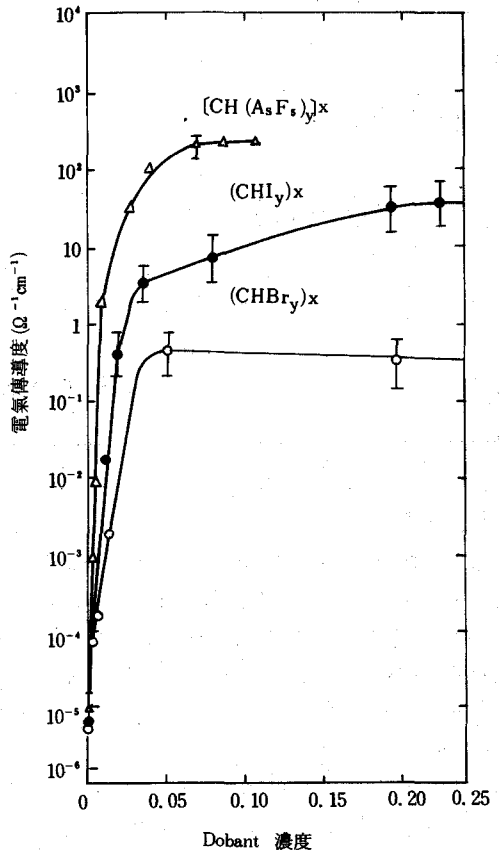


그림 22. Doping에 의한 전기전도도 증가

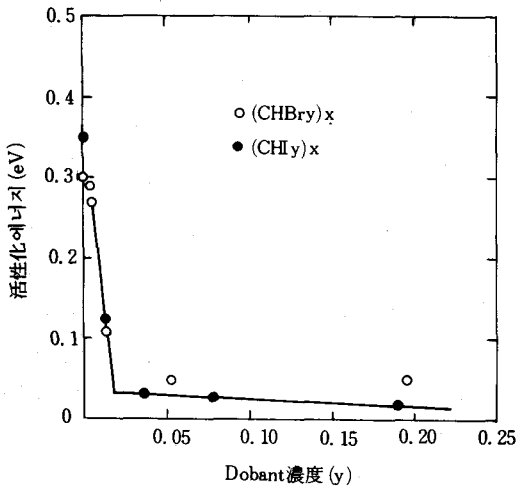


그림 23. Doping에 의한 활성화 에너지 減少.

성을 잘 나타내고 있다.

n형 silicone weber에 앞에서 설명한 촉매용액을 도포시키고 acetylene을 중합시키면 weber 위에 직접 polyacetylene 薄膜을 형성시킬 수 있으며 film의 두께도 조절할 수 있다. 이와같은 구조를 태양電池에 응용한 예로는 日光下에서 開放端電壓 $V_{oc}=0.53V$, 短絡光 전류밀도 $I_{sc}=18.18mA$, 曲線因子 $FF=0.32$ 로 變換效率 4.3%였다(그림26)²⁴⁾

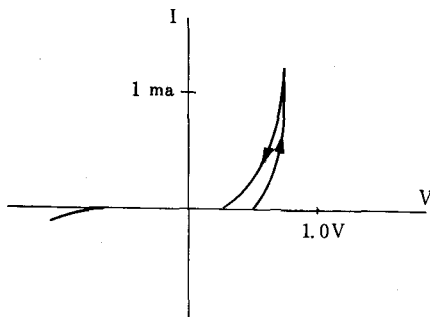


그림 24. Dope 한 p형과 n형 Polyacetylene 으로 만든 p-n형 接合品の I - V 特性.

또 polyacetylene전극을 사용하여 光化學을

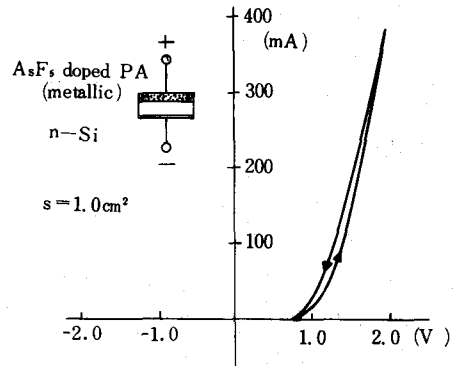


그림 25. n형 실리콘에 오불화비소로 dope 한 金屬性 polyacetylene film을 壓着시킨 것의 I - V 특성. 逆方向電流은 -2.0V에서 1 μ A 이하.

이용한 濕式太陽電池도 시도되고 있다.²⁵⁾

鉛蓄電池의 代用研究도 行해지고 있는바 그 예로는 0.1mm 두께의 polyacetylene film 2장을 전극으로하여 요오드화리튬을 함유한 THF 용액 중에 담그고 9V 直流전원을 연결시키면 요오드화리튬이 전해되어 +極의 polyacetylene은 요오드로 dope되고 -極은 리튬으로 dope되는데 이러한 電解doping이 充電에 상당한다.

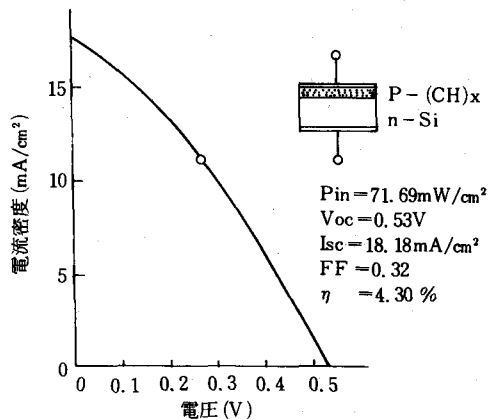


그림 26. n-Si/p型 Polyacetylene 接合에 의한 太陽電池의 特性.

이렇게 dope된 2개의 전극에 負荷를 걸면 Li⁺ ion과 I⁻ion이 반응하여 電力이 발생되는데 이

때 開放端電壓은 2.8V, 短絡電流密度는 5mA/cm²이다. 鉛蓄電池에 비하면 가벼워서 단위 무게당 出力이 큰 利點이 있어 앞으로 주목된다.

3.4 門題點

以上에서와 같이 polyacetylene은 우수한 전기적성질을 가진 특이한 高分子化合物로서 基本物性の 改良研究와 함께 應用研究도 활발하다. “synthetic metal”이라고도 일부 불리워지고 있지만 해결해야할 문제점도 많다. 요약하면,

첫째, 耐劣化性이 약하다.

Polyacetylene은 二重結合의 共役連鎖로 산소에 의한 劣化는 어쩔 수 없다. 따라서 化學的改質보다도 物理的改質 例를 들면 耐劣化性고무를 topping하여 산소를 차단하거나 老化防止劑를 첨가하는 등의 方法이 유효할 것이다.

둘째, 耐熱性이 약한 점이다.

Doping하지 않은 trans-polyacetylene은 내열온도가 250℃까지에 이르지만 doping하면 100℃ 정도에서 전기적성질의 劣化가 시작된다. 그러나 알칼리금속으로 dope한 n型 polyacetylene은 例外的으로 200℃에서도 안정하다.

셋째, Fibril의 미세구조의 영향이다.

太陽電池에 응용할 경우 두께가 數μ 이하의 film 이어야 하는데 그렇게되면 多孔質의 fibril구조로 인하여 空孔이 생긴다. 특수방법으로 두꺼운 film이나 多孔性polyacetylene은 加壓成型하면 겉보기 밀도 1.0g/cm³이상으로 만들 수 있다. 그렇게되면 孔率도 줄이고 (10%以下), 산소劣化도

보다 좋아지고 doping品은 導電率도 높아질 것이다.

넷째, doping하면 기계적 성질이 劣化된다. 그 劣化程度는 do-bant의 함량에 의존되지만 반도체 영역에서는 그런대로 문제되지 않는다.

以上 polyacetylene의 여러가지 문제점을 해결하기 위한 새로운 導電性 高分子化合物에 대한 연구도 盛行되고 있어 소개한다.

Poly(p-phenylene)은 내열성 高分子物質이지만 오불화비소나 알칼리금속을 doping하면 polyacetylene처럼 半導體에서 金屬的導體로 變한다.²⁶⁾⁻²⁷⁾

Poly(p-phenylene sulfide)는 市販되는 engineering plastic으로서역시 doping이 가능하다²⁸⁾

기타 polypyrrole, poly(1,6-heptadine), Poly(p-phenylene vinylene), poly(p-phenylene oxide)등도 보고되고 있다. 이들도 부분적으로는 polyacetylene의 단점을 보완하지만 아직도 문제점은 많다.

이상과 같이 導電性 高分子材料의 High Tech.의 動向을 파악하므로써 장래의 설계와 研究推進이 요망되기에 이에 소개하면서 美國에서의 導電性 plastic의 市場性을 表12에 종합한다.²⁹⁾

4. 結 論

以上으로 導電性 silicone고무 특히 carbon black을 充填한 導電性 silicone 고무의 導電 mechanism,特性 및 應用例와 導體 polyacetylene의 合成, 應用 및 해결해야할 문제점 등을

表 12 導電性 plastic의 市場性(美國)²⁹⁾

(단위 : ton)

用 途	'82	'83	'84	'85	'86	'87
Personal computer	4,500	6,750	10,350	15,300	22,500	29,250
計 測 機 類	5,600	5,850	6,075	6,300	6,300	6,300
CRT terminal	4,200	4,950	5,715	6,840	8,230	9,450
Video game	4,000	4,860	5,940	7,020	8,100	9,040
Disc device	950	1,320	2,920	4,050	5,130	6,110
Word processor	1,260	1,640	2,110	2,790	3,600	4,320
自動車 電裝關係	45	110	450	1,485	3,120	3,780
合 計	20,555	25,480	33,560	43,785	57,280	68,250

살펴보았다.

導電性 Silicone고무는 導電性 以外 silicone 고무 自体의 耐熱, 耐寒, 耐環境性 등으로 신뢰도가 높아 현재 가장 많이 이용되는 것은 사실이다. 그러나 앞으로 新素材로 부각될 導電重合体の 合成이나 余他 導電性物質 등의 登場으로 應用範圍의 제한가능성도 莫과할 수는 없겠다.

여러 環境下에서의 精確한 導電mechanism의 究明, 実裝后 經時變化가 實用上 重要하다는 점을 감안한 定量的인 評價方法의 確立, 導電性의 均一分布化 設計 등 아직도 미해결점이 많지만 앞으로 電氣·電子技術의 進歩로 導電性 silicone고무 뿐만아니라 導電重合体の 開發應用分野는 擴散 伸張될 것이 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) Frenkel, J., *Physical Review*, **36**, 1604 (1930)
- 2) Polley, M.H., Boonstra, B.B.S.T.; *Rubber Chem Tech.*, **30**, 170 (1957)
- 3) Voet, A., *Rubber Age*, **95**, (No. 5), 746 (1964)
- 4) van Beek, L.K.H., *J. Appl Polymer Sci*, **6** (24), 651 (1962),
- 5) Bahder, G. Garcia, E.G., IEEE Summer Power Meeting & EHV Meeting, July 12 (1970).
- 6) Hess, W.M. et al., *Rubber Chem Tech.*, **44**, 230 (1971)
- 7) 松本 允, 坂本龍治, 東芝Review, **34**(6), 547 (1979)
- 8) Boonstra, B.B.S.T. and Medalia, A. I., *Rubber Age*, **92**(6), 892 (1963)
- 9) 富祈 進, 梅原謙二, *Plastics*, **31**(8), 95 (1980)
- 10) Martin, B.J. et al., *Rubber Chem Tech.*, **28**(1), 261 (1955)
- 11) 大北態一, 日本ゴム協會誌, **55**(4), 224 (1982)
- 12) 中江浩一, 藤村峰夫, 電子材料, No. 10 158 (1984)
- 13) 中山紘一, 工業材料, **29**(12), 18 (1982)
- 14) 砂塚英夫, 丹波利夫, 工業材料, **27**(3), 56 (1979)
- 15) J.H. Edwards, W.J. Feast, *Polymer*, **21**, 595 (1980)
- 16) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym J.*, **2**, 231 (1971)
- 17) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974)
- 18) S.L. Hsu, A. J. Signorelli, G.P. Pez, R.H. Baughman, *J. Chem Phys.*, **69**, 106 (1978)
- 19) 伊藤, 白川, 池田, 高分子論文集, **33**, 339 (1976)
- 20) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Synthetic Metals*, **1**, 177 (1979/80).
- 21) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Makromol Chem.*, **179**, 1565 (1978)
- 22) C.K. Chiang, S.C. Gaw, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, *Appl Phys Lett*, **33**, 18 (1978)
- 23) A.G. MacDiarmid, A. J. Heeger, "Molecular Metals," ed. by W.E. Hatfield, Plenum Press, New York (1979) P.161.
- 24) 白川, 小林, 永井, 池田, 志志目, 小長井, 高橋, *Polym Preprints, Jpn.*, **28**(3), 467 (1979)
- 25) S.N. Chen, A. J. Heeger, Z. Kiss, A. G. MacDiarmid, S. C. Gau, P. L. Peebles, *Appl Phys Lett*, **36**, 96 (1980)
- 26) D.M. Ivory, G.C. Miller, J. M. Sowa, L. W. Schacklette, R.R. Chance, R.H. Baughman, *J. Chem Phys.*, **71**, 1506 (1979)
- 27) L.W. Shackle, R. R. Chance, D.M. Ivory, G. C. Miller, R.H. Baughman, *Synthetic Metals*, **1**, 307 (1980)
- 28) R.R. Chance, L.W. Schacklette, G. C. Miller, D.M. Ivory, R.H. Baughman, *JCS Chem. Commun.*, 348 (1980)
- 29) 長谷川正, *Plastic*, **34**(12), 20 (1983)
- 30) 淺田泰可, 日本ゴム協會誌, **59**(1), 48 (1986).