Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 28, No. 7, pp. 456-461 July 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.7.456
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

온도 변화에 의한 열전도성 실리콘 고무의 절연 열화 특성

이성일[a]
한국교통대학교 안전공학과

A Study on Insulation Degradation Properties of Thermal Conductive Silicone Rubber due to Temperature Transition

Sung Ill Lee[a]
Department of Safety Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received June 20, 2015; Revised June 24, 2015; Accepted June 24, 2015)

Abstract: In this study, the frequency properties of electrostatic capacity and dielectric loss for the samples with different types of filler has been measured in through the applied frequency range of 7 kHz ~3,000 kHz at temperature of 80℃, 110℃, 140℃, 170℃. The results of this study are as follows. When the sample is degradated at the temperature of 80℃, 110℃, 140℃, 170℃ and the frequency range of 7 kHz ~3,000 kHz is applied, It found that the electrostatic capacity of the sample with Polyimide film is larger than the sample with Grass fiber. It found that the dielectric loss for the sample with Polyimide film is larger than the sample with Grass fiber with increasing frequency and temperature in the 80℃, 110℃, 140℃, 170℃ range. Also, the dielectric loss decreased with increasing frequency. In case of the sample with Polyimide film, It found that the electrostatic capacity decreased with increasing temperature, and the dielectric loss gradually decreased with increasing frequency.

Keywords: Electrostatic capacity, Dielectric loss, Frequency and temperature

1. 서 론

최근 급속한 산업의 발전과 더불어 각광을 받고 있는 실리콘 고무는 내한성, 내열성, 전기 특성이 우수하고, 난연성의 부여가 용이하고, 일반의 유기합성 고무보다 열전도성이 매우 양호하다. 또한 전선피복 두께를 반으로 만족시킬 수 있다. 규소와 산소로 된 실록산 결합(-Si-O-Si-)을 골격으로 한 실리콘 고무는 규소원자 상에는 유기기를 갖는 분자 수준의 무기물과 유기물의 하이브리드머와는 다른 특이한 성질을 가지며 다양한 제품 형태와 함께 산업계에 널리 사용되고 있다 [1-3]. 반도체 디바이스의 고속화, 고기능화, 고집적화, 표면실장으로 의해 납땜에 의한 접착 형태에서 전도성 입자를 분산시킨 필름상의 접착제를 사용하고 있는데 이방전도성 필름(anisotropic conductive film, ACF)은 금속 코팅된 플라스틱 또는 금속입자 등의 전도성 입자를 분산시킨 필름상의 접착제로 LCD 실장 분야에서의 LCD 패널과 TCP (tape carrier package) 또는 PCB (printed circuit board)와 TCP 등의 전기적 접속에 널리 이용되고 있다 [4-6]. 이 실험에 사용한 글래스 파이버(glass fiber), 폴리이미드 필름(polyimide,

a. Corresponding author; silee@ut.ac.kr

PI film)은 강직한 방향족 주쇄를 기본으로 하는 열적 안정성을 가진 고분자 물질로 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 기계적 강도, 내화학성, 내후성, 내열성을 가진다. 뿐만 아니라 절연 특성, 낮은 유전율과 같은 뛰어난 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 등에 이르기까지 고기능성 고분자 재료로 각광받고 있다. 특히 디스플레이, 메모리, 태양전지 등과 같은 분야에서는 제품의 경량화 및 소형화가 진행되면서 현재 사용 중인 유리 기판을 대체할 수 있는 가볍고 유연성이 있는 고분자 기판 재료로 PI 필름을 사용하고 있다. 또한, 열전도성 실리콘 고무는 컴퓨터 CUP, 메모리 기판, 핸드폰 모듈, 통신 중계기기, TV 백라이트 등의 핫플레이트의 방열 용도로 사용되고 있다 [7,8].

이 연구에서는 LCD와 FPCB를 접착할 수 있는 ACF를 heat head에서 가열할 때 열은 160~180℃의 일정한 온도로 유지하고, 2~3 MPa의 가압에 충격 완화할 수 있는 실리콘 고무 박막 sheet를 제작하여 전압 1 V, 온도 80~170℃, 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 정전용량을 측정하여 그 열화 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 회로

이 실험에서 사용한 시료는 Dimethylvinyl terminated dimethyl siloxane을 100 phr, SiO_2를 10 phr, Al_2O_3 : 230 phr의 실리콘 배합을 조절하여 열전도성 및 인장강도를 부여하고 PI에는 내열성이 우수한 polyimide의 표면개질 및 실리콘과의 접착이 되도록 프라이머를 처리하여 화학적으로 반응을 일으켜 두께 100 ㎛, 인장강도 500 kg/㎟, 두께 평탄도가 ±20 ㎛, ACF 압착을 30회하여 열전도성 실리콘/PI 복합 sheet를 제조하였다. GF는 위와 같은 첨가물에 보강성 충전제인 glass fiber를 첨가하여 제작하였다.

Table 1. Conditions of measure in silicone rubber.

Material \ Type	PI	GF
Siloxane	100	100
SiO_2	10	10
Al_2O_3	230	230
Polyimide Film	O	X
Glass Fiber	X	O

2.2 측정

이 연구에서는 정전용량을 측정하기 위하여 상부전극으로 주 전극 38 mmΦ과 가드링 전극(내경 40 mmΦ, 외경 54 mmΦ과 하부전극 54 mmΦ으로 구성되어 있으며, 측정 회로는 그림 1과 같다. 두께 100 mm인 실리콘 고무 시료의 직경이 38 mm로 Al foil을 양면에 부착하여, 온도가 80℃, 110℃, 140℃, 170℃ 인가하였을 때 주파수 7 kHz~3,000 kHz 범위에서 정전용량 C와 유전 손실을 값을 측정하였다. 측정 장치로는 LCR METER(日, KC 605), 오븐 등을 사용하였으며, 측정회로는 그림 1과 같다.

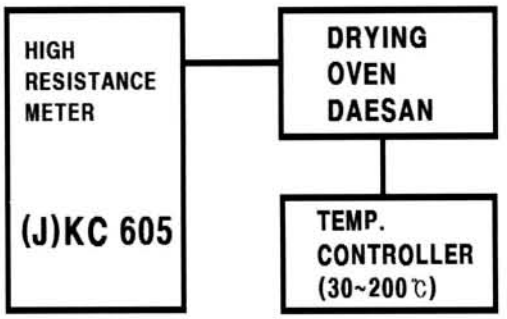

Fig. 1. Measuring circuit.

3. 결과 및 고찰

3.1 정전용량 열화 특성

그림 2~4는 열전도성 실리콘 고무 시료를 온도 80℃, 140℃, 170℃의 오븐 환경 내에 주파수 영역을 7~3,000 kHz를 인가하였을 때의 정전용량을 측정한 결과이다.

그림 2는 80℃의 오븐 내의 환경 내에 열전도성 실리콘 고무 시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 정전용량 C의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 1.6935×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 1.68×10^{-10} C, 100 kHz일 경우 1.6694×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 1.5628×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우 1.5439×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 4.814×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 4.81×10^{-10} C, 100 kHz일 경우 4.761×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 4.71×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우

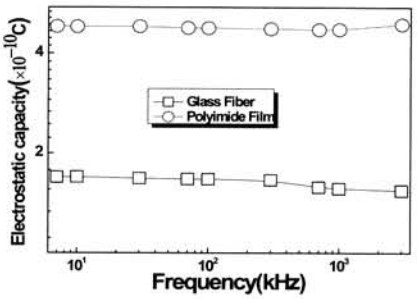

Fig. 2. Temperature dependence of C-F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 80℃.

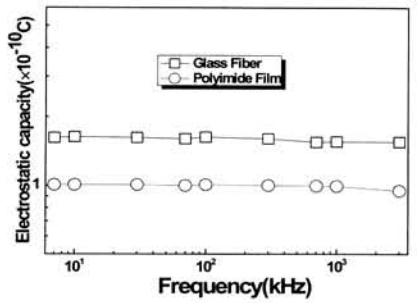

Fig. 3. Temperature dependence of C-F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 140℃.

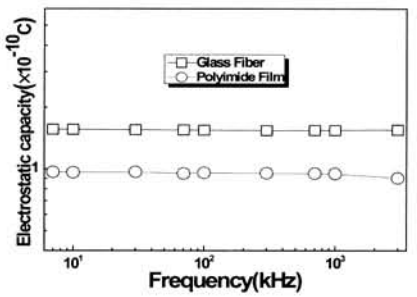

Fig. 4. Temperature dependence of C-F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 170℃.

4.882×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다.

그림 3은 140℃의 오븐 내의 환경 내 열전도성 실리콘 고무시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 정전용량 C의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 1.6197×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 1.62×10^{-10} C, 100 kHz일 경우

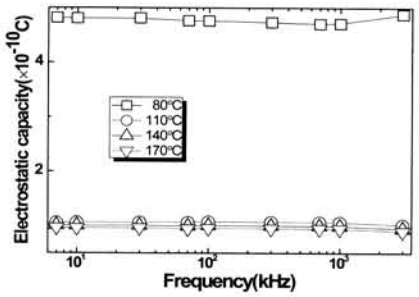

Fig. 5. Temperature degradation properties due to C vs Frequency of thermal conductive silicone rubber added polyimide film.

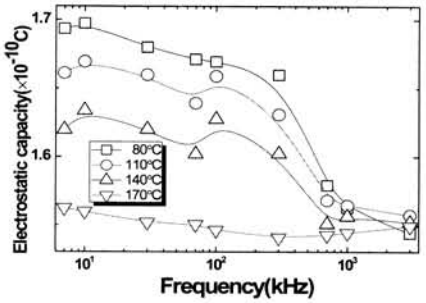

Fig. 6. Temperature degradationproperties due to C vs Frequencyof thermal conductive silicone rubber added glass fiber.

1.6275×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 1.5562×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우 1.5518×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 1.0096×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 1.0087×10^{-10} C, 100 kHz일 경우 1.0093×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 9.944×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우 9.499×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다.

그림 4는 170℃의 오븐 내의 환경 내에 열전도성 실리콘 고무 시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 정전용량 C의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 1.5623×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 1.5518×10^{-10} C, 100 kHz일 경우 1.5461×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 1.5442×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우 1.5492×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 9.663×10^{-10} C, 30 kHz일 경우 9.663×10^{-10} C, 100 kHz일 경우 9.576×10^{-10} C, 1,000 kHz일 경우 9.467×10^{-10} C, 3,000 kHz일 경우 9.037×10^{-10} C 정도로 서서히 감소하였다.

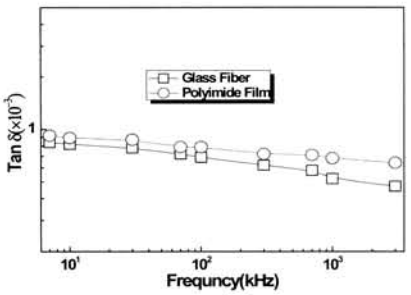

Fig. 7. Temperature dependence of Tan δ - F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 80℃.

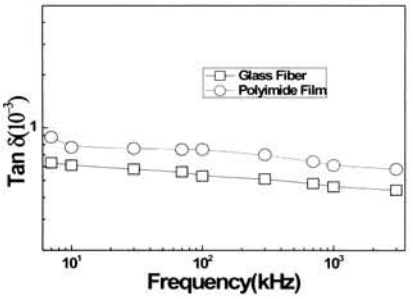

Fig. 8. Temperature dependence of Tan δ - F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 140℃.

그림 2~4의 결과로부터 열전도성 실리콘 고무의 정전용량은 주파수 증가와 더불어 감소하였는데 이는 제조할 때 160~180℃의 범위에서 가열하고, 2~3 MPa의 압력으로 접착제를 용융하고 분산되어 있는 도전입자가 대치하는 전극 사이에 보호되어 도전성이 얻어지며 인접하는 전극 사이에 접착제가 충진되어 도전입자가 서로 독립하여 존재하기 때문에 높은 절연성이 얻어졌다고 생각된다. 또한 도전입자와 전극간의 기계적 접용은 접착제의 높은 접착력에 의하여 유지되는데 접착제의 성능이 열전도성 실리콘 고무 시료의 입자끼리 접촉하지 않고 및 입자구조상 이방성이 없고 수지와 필러 사이의 계면에 열 저항이 발생하지 않기 때문이라 생각된다.

그림 5는 폴리이미드를 사용한 열전도성 실리콘 고무 시료에 주파수를 7~3,000 kHz를 인가하였을 때 온도 80℃, 110℃, 140℃, 170℃의 오븐 내의 열화 환경에 대응한 정전용량을 측정한 결과이다. 온도가 상승할수록 정전용량은 점점 작아졌으므로 주파수가 높아질수록 정전용량은 거의 변화가 없었는데 이는 실리콘과 보강성 충전제인 폴리이미드 필름이 잘 배합되었기 때문이라 생각된다.

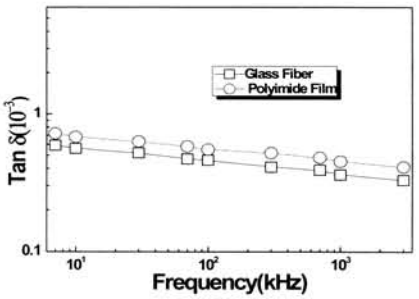

Fig. 9. Temperature dependence of Tan δ - F of thermal conductive silicone added glass fiber and polyimide film at 170℃.

그림 6은 글래스 파이버를 사용한 열전도성 실리콘 고무 시료에 주파수를 7~3,000 kHz를 인가하였을 때 온도 80℃, 110℃, 140℃, 170℃의 오븐 내의 열화 환경에 대응한 정전용량을 측정한 결과이다. 온도가 상승할수록 정전용량은 점점 작아졌으므로 주파수가 높아질수록 정전용량은 완만하게 감소하였다. 이는 실리콘과 보강성 충전제인 글래스 파이버의 배합에 의해 열전도성이 상승되었기 때문이라 생각된다.

그림 7~9는 열전도성 실리콘 고무 시료를 온도 80℃, 140℃, 170℃의 오븐 환경 내에 주파수 영역을 7~3,000 kHz를 인가하였을 때의 유전 손실(tan δ)을 측정한 결과이다.

그림 7은 80℃의 오븐 내의 환경 내에 열전도성 실리콘 고무 시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 유전 손실(tan δ)의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 8.4×10^{-3}, 30 kHz일 경우 7.8×10^{-3}, 100 kHz일 경우 6.9×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 5.2×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우 4.7×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 9.2×10^{-3}, 30 kHz일 경우 8.71×10^{-3}, 100 kHz일 경우 7.9×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 6.8×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우 6.4×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다.

그림 8은 140℃의 오븐 내의 환경 내에 열전도성 실리콘 고무 시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 유전 손실(tan δ)의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 6.3×10^{-3}, 30 kHz일 경우 5.8×10^{-3}, 100 kHz일 경우 5.3×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 4.6×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우4.4×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의

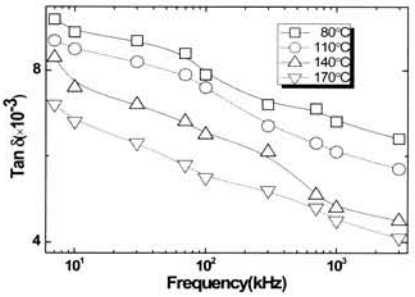

Fig. 10. Temperature degradation properties due to Tan δ vs Frequency of thermal conductive silicone rubber added polyimide film.

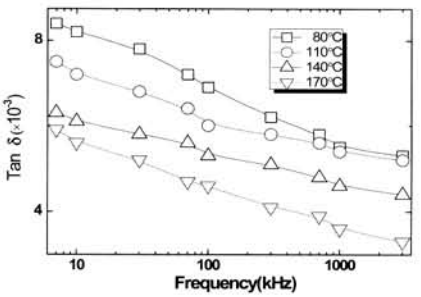

Fig. 11. Temperature degradation properties due to Tan δ vs Frequency of thermal conductive silicone rubber added glass fiber.

경우 7 kHz일 경우 8.8×10^{-3}, 30 kHz일 경우 7.6×10^{-3}, 100 kHz일 경우 7.5×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 6.1×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우 5.8×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다.

그림 9는 170℃의 오븐 내의 환경 내에 열전도성 실리콘 고무 시료를 넣고 주파수 7~3,000 kHz의 범위에서 유전 손실(tan δ)의 열화의 정도를 측정한 결과이다. 폴리이미드 필름이 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 5.9×10^{-3}, 30 kHz일 경우 5.2×10^{-3}, 100 kHz일 경우 4.6×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 3.6×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우 3.3×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다. 글래스 파이버가 배합된 시료 A의 경우 7 kHz일 경우 7.2×10^{-3}, 30 kHz일 경우 6.3×10^{-3}, 100 kHz일 경우 4.6×10^{-3}, 1,000 kHz일 경우 3.6×10^{-3}, 3,000 kHz일 경우 3.3×10^{-3} 정도로 서서히 감소하였다.

그림 7~9의 결과로부터 열전도성 실리콘 고무의 유전 손실(tan δ)은 주파수 증가와 더불어 감소하였는데 이는 350℃에서 가열할 때 Si에 흡착된 결합된 유기기의 산화로 가교수가 증가했기 때문으로 생각된다. 또한 폴리이미드 필름을 사용한 시료가 글래스 파이버를 사용한 시료보다 유전 손실 값이 근소하게 컸는데 Siloxane 결합은 이온성이 51%나 되기 때문에 물, 알코올, 산 및 알칼리 등의 극성 물질에 의한 개열(開裂)이 일어난다. 특히 물에 의한 Siloxane 결합의 개열현상에는 보강제로 사용되는 Silica에 흡착된 물의 영향도 크게 작용하기 때문에 유전 손실이 증가했다고 생각된다.

그림 10은 폴리이미드를 사용한 열전도성 실리콘 고무 시료에 주파수를 7~3,000 kHz를 인가하였을 때 온도 80℃, 110℃, 140℃, 170℃의 오븐 내의 열화 환경에 대응한 유전 손실을 측정한 결과이다. 온도가 상승할수록 유전 손실은 감소하였으며, 주파수가 높아질수록 유전 손실은 서서히 감소하였는데 이는 실리콘과 보강성 충전제인 폴리이미드 필름이 잘 배합되어 열저항이 증가되었기 때문이라 생각된다.

그림 11은 글래스 파이버를 사용한 열전도성 실리콘 고무 시료에 주파수를 7~3,000 kHz를 인가하였을 때 온도 80℃, 110℃, 140℃, 170℃의 오븐 내의 열화 환경에 대응한 유전 손실을 측정한 결과이다. 온도가 상승할수록 유전 손실은 감소하였으며, 주파수가 높아질수록 유전 손실은 서서히 감소하였는데 이는 실리콘과 보강성 충전제인 배합에 의해 열전도성이 상승되었기 때문이라 생각된다.

4. 결 론

이 연구에서는, 충전제가 다른 두 시료를 주파수 7 kHz~3,000 kHz의 범위에서 온도가 80℃, 110℃, 140℃, 170℃ 인가하였을 때 정전용량(electrostatic capacity)과 유전 손실(dielectric loss tangent)의 주파수 특성을 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 7~3,000 kHz의 주파수 범위에서 온도가 80℃, 110℃, 140℃, 170℃로 열화(degradation)시켰을 때 정전용량은 글래스 파이버(glass fiber) 보다 폴리이미드 필름(polyimide film)을 사용한 시료 쪽이 더 커져 있음을 확인했다. 또한 온도가 증가할수록 정전용량의 값의 차는 감소함을 확인했다.

2) 온도가 80℃, 110℃, 140℃, 170℃로 증가될수록 주파수가 증가함에 따라 유전 손실의 크기는 글래스 파이버 보다 폴리이미드 필름을 사용한 시료 쪽이 더 커져 있

음을 확인했다. 또한 주파수가 증가할수록 유전 손실의 크기는 감소함을 확인했다.

3) 폴리이미드 필름을 사용한 시료의 경우 주파수가 증가할수록 온도 증가에 따라 정전용량은 감소하였으며, 유전 손실은 주파수가 높아질수록 온도가 증가하면 서서히 감소함을 확인했다.

4) 글래스 파이버를 사용한 시료의 경우 주파수가 증가할수록 온도 증가에 따라 정전용량 및 유전 손실은 서서히 감소함을 확인했다.

REFERENCES

[1] H. G. Cho and Y. K. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **10**, 770 (1997).

[2] Y. Toureille and J. P. Reboul, *Ann. Soc. Sci.*, **89**, 190 (1978).

[3] *Annual Book of ASTM Standards, Electrical Insulation*, **10.01**, 19 (1993).

[4] C. S. Huh, K. S. Jang, and H. G. Cho, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **9**, 344 (1996).

[5] R. J. Morgan, L. T. Mones, and W. J. Steele, *Polymer*, **23**, 295 (1982).
[DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(82)90320-2]

[6] Y. S. Yoo, J. H. Kim, K. S. Seo, H. G. Cho, and Y. K. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **12**, 1052 (1999).

[7] T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T Shimizu, R. Kido, M. Kozako, and T. Tanaka, *Proc. of International Symposium on Electrical Insulating Materials*, 5-9 (Kitakyushu, Japan, 2005) p. 239.

[8] H. C. Karner, *6th ISH*, **30.02**, 1-4 (1989).