

# Silver-Polymer 複合導電材料에서 銀粒子的 分散狀態가 電氣傳導에 미치는 影響

## Effect of Dispersion of Silver Particles on the Electrical Conduction in Silver-Polymer Composites.

金 漢 星\* · 金 在 浩\*\*  
(Han-Sung Kim · Jae-Ho Kim)

### ABSTRACT

The variation of electrical resistivity of silver particle-filled polymers with the volume percent of silver particles was investigated.

Also, the relationships between the surface tension of polymer and dispersion effect of silver particles were studied to find the steep drop of electrical resistivity, in view of agglomerate morphology. The critical volume percent of silver particles varied depending on the polymer species and increased with the increasing surface tension of polymer.

The steep variation of resistivity with the increasing temperature was explained with the expansion of polymer at the melting temperature of polymer. The conductive break down current increased with the increasing volume percent of silver particles in the Ag/LDPE system and that was attributed to heat of Joule taken through the contact area between the silver particle.

### 1. 序 論

절연성 고분자 재료에 금속입자(Ni, Cu, Ag) 나 Carbon black, Carbon fiber 등의 導電性 분말을 혼합한 導體/絶緣體 複合系 導電材料은 절연체-반도체-도체영역에 이르기까지 광범위한 응용성으로 인하여 帶電防止材料, 케이블遮蔽, 電波吸收體, 面狀發熱體 등에 응용되어 새로운 導電性 材料로써 관심이 집중되어 왔다.<sup>1),2)</sup> 이의 전도특성은 주로 충전재(filler)분말의 모양, 크기등의 형태적 구조 및 집합상(Aggregate shape) 구조에 의한 물성적 영향과 각종 첨가제의 첨가 및 산화 현상등의 화학구조

적 영향에 따라 크게 변화되며<sup>3)</sup> 이와같은 導電性 고분자 재료에 대한 전기전도기구를 설명하기 위한 많은 모델들이 제시 되었다.

이 전도모델들의 대부분은 고분자재료내에 분산된 導電性 충전재의 체인(chain) 형성 개념으로 설명되었거나 導電性입자 사이의 간극생성에 따른 전자의 hopping 현상이나 tunneling 과정에 의해 전기전도가 일어나는 것으로 해석되고 있다.<sup>4)</sup>

이와같은 複合系 導電材料은 고분자재료에 혼합 분산된 導電性 충전재의 혼합비율에 따라 절연성에서 導電性으로의 급격한 전기전도의 轉移現象을 일으키는 전도임계점(Conductive critical point)을 갖게 된다. 이 임계점에서 導電性의 급변한 변화는 導電性 입자체인이 인접한 체인들과의 결합에 의해 全 複合系시스템에 걸쳐 傳導路(Conducting path)를 형성시키는 순간에 이루어지게 되며,<sup>4)</sup> 이는 고분자재료내에서의 입자분산상태, 고분자재료의 결정

\*正 會 員 : 建國大 工大 電氣工學科 教授 · 工博

\*\*接受日字 : 暎園工業專門大學 電氣科 副教授

接受日字 : 1987年 9月 8日

1次修正 : 1988年 1月 27日

구조 그리고 제조공정등에 의해 영향을 받게 된다.

이러한 관점에서 여러종류의 충전재와 고분자재료에 있어서 도전성 충전재의 臨界體積比에 대한 연구가 실험적으로 보고되었다. 예로써 Bakelite/silver 혼합재료에서 銀體積比가 35% 이상일 때 절연체보다 매우 낮은 전기저항을 갖게 된다는 사실이 처음으로 Gurland<sup>5)</sup>에 의해 보고 되었다. 이어서 A. Malliaris<sup>6)</sup> 등과 R. P. Kusy<sup>7)</sup> 등은 PVC/Ni, PE/Ni, 그리고 Pu/Ni系에 대해 粒徑이 큰 고분자입자와 미세한 금속분말의 압축성형(Compacting) 방식에 의한 금속입자의 분산효과에 의해 임계점이 현저히 감소됨을 증명하였으며 R. Mukhopadhyay<sup>8)</sup>는 PMMA 용해온도 부근에서 압축(Press)방법에 의해 Cu를 분산시킨 複合導電體에 대해 연구 보고한 바 있다. 그러나 금속/고분자 複合導電體는 Kusy등이 중점적으로 보고한 충전재의 구조적(Geometric) 효과보다는 충전재와 고분자재료의 複合體에서 생성되는 系의 에너지변화에 따른 분산상태 및 집합상구조에 의해 傳導특성이 지배적으로 작용될것으로 예상된다. 또한 銀입자는 다른 금속 충전재보다 酸化現象에 매우 안정되고 Carbon계 충전재보다는 導電率이 매우 높아서 도체에 가까운 傳導특성을 나타낼 수 있기 때문에 銀을 사용한 複合導電材料는 導電性 페인트나 Connetor등에 이용되고 있다.

이와같은 견지에서 본 연구에서는 銀입자를 導電性 충전재로 사용하여 여러가지 종류의 고분자재료에 따른 複合體의 界面에너지 변화를 고찰하여 고분자재료내에 분산되는 銀입자의 집합상구조의 형태학적(Morphology) 관점에서 複合系 導電材料의 임계현상 및 전기적 특성을 연구하였다.

## 2. 實驗方法

### 2. 1. 試片

본 실험에서 사용한 導電性 충전재는 평균粒徑이 20 $\mu$ m 이하, 비표면적이 1.8m<sup>2</sup>/g인 Flake狀의 銀분말\*과 고분자재료로서는 結晶性高分子\*\*인 LDPE (Low density polyethylene), PP (Polypropylene), Nylon6을 사용하였다.

그림 1은 본 시편의 제조공정도를 나타내고 있다. 銀분말과 고분자재료를 각각 體積比 (silver loading Vol. %)에 따라 전식혼합한 후 고분자재료의 溶解溫度 (Melting point) 이상에서 Roll-Mill법으로 10

\*Demetron, Inc prod-Nr 63307001

\*\*三菱化成(日)製品, pellet狀

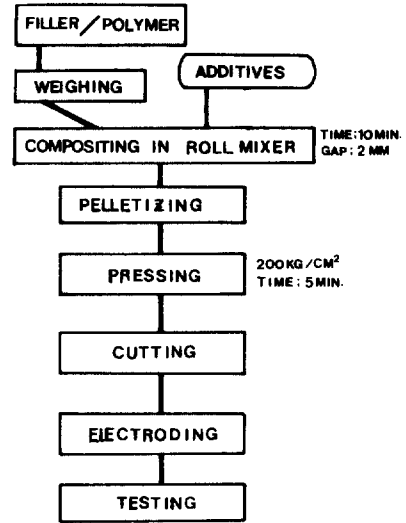


그림 1. 시편의 제조정도

Fig. 1. Flow sheet of the preparation of Ag / polymer Composites

분간 혼합하여 복합화하였다. 이때 Roll-Mill의 간격은 2mm로 고정하였다. 혼합된 시편을 pellet 狀으로 조립하여 고분자 용해온도 부근에서 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 Steel mold내에서 5분간 가압성형한 후 실온까지 천천히 냉각하여 15×15×2.0(mm)로 균일하게 절단하였다. 시편의 표면용 sic paper (#1000)로 균일하게 가공한 후 전기전도 특성을 측정하기 위하여 상온용 銀전극으로 전극처리하였다. 전기저항률을 측정하기전에 습기에 의한 영향을 최소화하기 위해 시편을 진공조내에서 48시간 정도 유지시켰다.

導電性 충전재의 분산상태를 조사하기 위한 박막 시편은 slip casting 방법으로 10 $\mu$ m 두께로 제작하였다.

### 2. 2. 測定方法

모든 시편의 전기저항률은 두께방향으로 측정하였으며 시편의 저항률은 충전재의 체적비에 따라 큰폭으로 변하므로 低抵抗 측정에서는 4端子법을 이용하여 Advantest, Electrometer (TR8652)의 전압인가 전류(저항) 측정장치를 사용하였으며, 高抵抗 측정에서는 Guard 전극을 사용한 2端子법을 이용하여 Ultra megohmmeter (SM-10E)로 500~1000V 범위에서 측정하였다.

전압-전류특성은 Keithley high voltage power Supply (240-A)와 Keithley solid state Electrome-

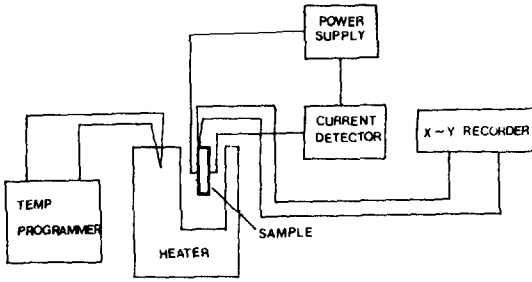


그림 2. 실험기기의 결선도

Fig. 2. Connection diagram of experimental instruments

ter (Model 601) 로 측정하였고 온도특성은 고분자재료 용해온도까지 2°C/min의 승온속도로 양전극면을 일정하게 가열하면서 저항률의 변화를 측정하였다. (그림 2).

분산입자의 미세관찰은 광투과방식으로 photomicrometer (Nikon, Microphot-FX) 를 사용하여 일정 배율로 조사하였다.

### 3. 實驗結果 및 考察

#### 3. 1. 銀分散粒子 집합상의 형태학적 고찰

고분자재료내에 금속분말을 혼합시킨 導電性 複合體에 있어서 금속충진재의 體積比 (Volume fraction)  $V_f$ 는 다음식으로 정의된다.

$$V_f = NV_0 / (1 + NV_0) \quad (1)$$

여기서,  $N$ : 고분자 단위체적당의 금속충진재 입자수

$V_0$ : 금속충진재 입자의 체적

고분자재료에 銀입자가 분산됨으로서 銀입자와 고분자사이에 새로운 界面의 생성으로 系의 자유에너지변화가 일어나게된다. 이때 銀입자가 분산된 고분자 재료의 단위체적당 생성된 총 자유에너지는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$G = (1 - V_f)G_1 + V_fG_2 + r_{12}A_{12} \quad (2)$$

여기서,  $G_1$ : 고분자의 자유에너지

$G_2$ : 銀입자의 자유에너지

$r_{12}$ : 고분자-銀 界面의 단위면적당 자유에너지

$A_{12}$ : 界面의 총 면적

(2)식에서 우변의 제 1 항 및 2 항은 系의 설정에

의해 고정되는 요소로써 체적비에 따른 자유에너지 변화를 나타낸다. 그러나 계면의 자유에너지 관계를 나타내는 제 3 항인  $r_{12}A_{12}$ 는 고분자재료내의 銀입자의 분산상태를 결정하는데 주요 요소로 작용하게 된다. 액체상 고분자재료내에 분산된 고체상 銀입자의 분포는 고분자-銀의 界面에너지와 銀-銀의 접촉에너지의 균형에 의해 결정되는데 이때의 에너지변화는 다음의 두 개념으로 가정할 수가 있다.

먼저 일정한  $V_f$ 에서 고분자재료내에 銀입자가 완전히 분산되었을 경우에 있어서의 단위체적당 자유에너지  $G_a$ 는

$$G_a = (1 - V_f)G_1 + V_fG_2 + r_{12}A_0N \quad (3)$$

여기서,  $A_0$ 는 분산된 銀입자의 평균표면적으로 나타낼 수 있다.

다음으로 銀입자들이 고분자재료내에 완전히 분산되지 못하고 銀 접촉에 의해 銀입자들이 집합상을 형성하고 있는 경우 단위체적당의 자유에너지  $G_b$ 는

$$G_b = (1 - V_f)G_1 + V_fG_2 + r_{12}(A_0N - \lambda) + r_{22}\lambda \quad (4)$$

여기서  $\lambda$ : 銀과 銀 사이의 접촉면적

$r_{22}$ : 銀과 銀의 접촉에 의해 생성된 界面에서의 자유에너지

따라서 銀-고분자 複合體의 단위체적당 자유에너지 차이는 銀입자의 분산상태에 의존하게 될 것이다.

여기서 자유에너지 차이를  $\Delta G$ 라 하면

$$\Delta G = G_b - G_a = (r_{22} - r_{12})\lambda \quad (5)$$

로 된다.

이 식으로부터 복합체의 에너지변화를 고찰하게 되면  $\Delta G > 0$ 인 경우 즉  $r_{22} > r_{12}$ 인 때에는 銀입자간의 접촉에 의한 界面에너지가 커지므로 系가 이 에너지를 낮추려는 성질로 인하여 銀입자가 고분자재료에 의해 완전하게 둘러싸여 銀-고분자 계면을 형성하려 하기 때문에 銀입자들이 분산효과는 크게 증가하게 될 것이다.

$\Delta G < 0$ 인 경우 즉  $r_{22} < r_{12}$ 인 때에는 銀-고분자간의 계면형성은 系의 자유 에너지를 증가시키는 결과를 초래하게 될 것이므로 銀입자들은 系의 자유 에너지를 낮추기 위해 서로 집합상을 이루면서 銀

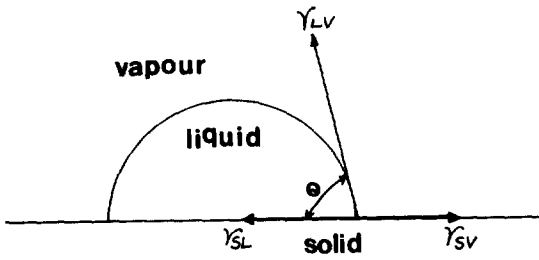


그림 3. 고체면에서의 액상의 접촉현상

Fig. 3. Profile of a contact angle of liquid on a solid surface

- 고분자간의 계면생성을 억제하려 할것이다 이로 인해 銀입자가 고분자재료내에 분산되는 정도는 크게 감소하게 될것으로 보인다.

吸着에 의한 자유에너지의 변화관계는 고체, 액체의 表面張력과 접촉각의 관계를 나타내는 young's equation으로 부터 유도할 수 있다.(그림 3)

단위면적당 자유에너지변화는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$-\Delta G_w = r_{sv} - r_{sl} = r_{lv} \cos \theta \quad (6)$$

$\Delta G_w$ : 단위면적당 자유에너지 차이

$r_{sv}$ : 銀과 공기와의 界面張力

$r_{sl}$ : 銀과 고분자와의 界面張力

$r_{lv}$ : 고분자와 공기와의 界面張力

여기서  $r_{sv} - r_{sl}$  값은 吸着을 촉진시키는 추진력

(Driving force)이 되며 그 값은  $\theta$ 에 의해 결정된다.

$\theta > 0^\circ$ 의 조건에서, Young equation의 관계식

$$r_{sl} - r_{sl} = r_{lv} \cos \theta \quad (7)$$

가 성립된다.

만일  $\theta > 90^\circ$ 일 경우  $r_{sv} - r_{sl} < 0$ 로 되어 吸着時는 자유에너지를 증가시키게 되므로 고분자 재료와는 분산입자의 吸着이 원활히 이루어지지 않는다. 그러나  $\theta < 90^\circ$ 일 경우에는  $r_{sv} - r_{sl} > 0$ 로 되어 吸着에 필요한 추진력  $r_{sv} - r_{sl}$ 은 효과적으로 작용하게 되어 고분자재료와는 분산입자의 吸着이 원활히 이루어지므로서 界面을 생성하여 系의 자유 에너지를 낮추게 됨은 식(5)에서  $\Delta G > 0$ 인 경우와 동일한 관계를 이루게 된다.

따라서 銀입자가 고분자재료내에 분산되는  $\theta$ 값이 작아질수록 銀입자의 분산은 더욱 효과적으로 이루어질 것임을 알 수 있다.

본 연구에서 사용된 고분자재료와 銀이 갖는 混合時 온도에서의 접촉각 $\theta$ 는 각각의 고분자재료를 5x5(cm)의 銀板위에서 혼합시 온도와 동일한 온도로 용해시켜 접촉각을 目測으로 관찰한 결과  $\theta_{LDPE} \approx \theta_{PP} \ll \theta_{Nylon6} < 90^\circ$ 의 관계가 있음이 측정되었다.

이 접촉각 $\theta$ 는 앞에서 설명한 銀-고분자 界面의 자유에너지와 고분자재료의 表面張力(Surface tension)에 깊게 관련되어질것으로 본다.

그림 4에서 LDPE, PP, Nylon6의 고분자재료내에 분산된 銀입자들의 집합상 형태를 동일한 체적비에서 보여주고 있다. (검은 부분이 은입자)

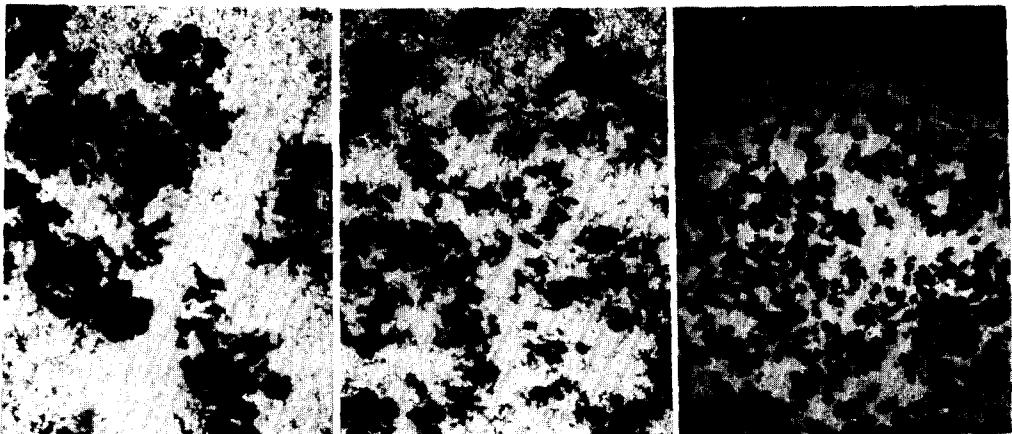


그림 4. 은 입자의 집합상 구조 (40x) [a] LDPE- 5% b) PP-5% c) Nylon 6-5 %]

Fig. 3. Agglomerate morphology of Ag particles (40x) [a] LDPE-5% b) pp-5%% c) Nylon6-5%]

이 그림에서 表面張力이 가장 크고 큰 접촉각을 갖는 Nylon6의 경우 銀입자의 분산분포는 집합상이 강하게 일어나고 있음을 보여주고 있다. 반면에 접촉각이 낮은 LDPE내에 분산된 銀입자들의 분포상태는 Nylon과는 매우 다른 양상을 띠고 있다. 즉 銀입자들이 LDPE내에서는 큰 銀의 집합상을 이루기 보다는 비교적 잘 분산된 균일한 분포를 보인다.

또한 表面張力이 LDPE와 비슷한 PP에 대해서도 銀입자의 분산상태가 LDPE와 거의 유사하게 일어나고 있음을 보여준다.

이와같은 결과에서 보면 동일체적비에서 表面張力이 낮은 고분자재료일수록 집합상구조는 작아지고 재료내에서 銀입자들의 분산은 전체적으로 균일하게 이루어진다.

따라서 분산銀입자들에 대한 형태학적인 집합구조는 분산효과와 관련하여 複合材料의 전기적물성과 깊게 관련될것으로 생각된다.

### 3. 2. 銀體積比 변화와 전기저항률 관계

複合導電材料의 전기저항률은 導電性충진재의 직접 접촉에 의한 網형성에 의해 좌우되며 이러한 網형성은 고분자 재료내에서 분산입자의 집합형태적 구조에 의존하게 된다. 이 관계는 분산입자를 체적비에 따라 혼합한 복합재료의 저항률이 어느 혼합량에서 급격하게 낮아지고 있는 그림 5의 특성으로부터 고찰할 수가 있다.

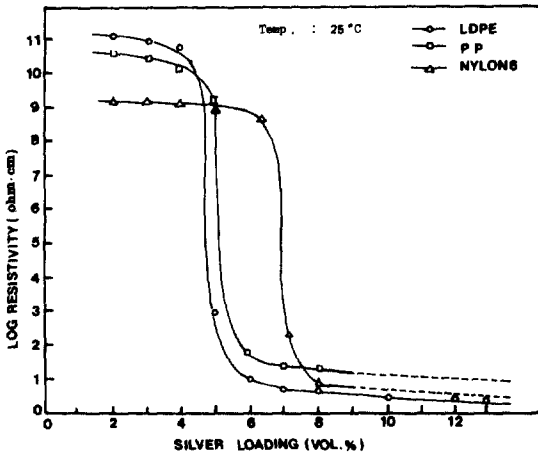


그림 5. 은 입자 체적비 변화에 따른 전기저항률의 변화

Fig. 5. The variation of electrical resistivity as a function of volume percent of Ag particles.

이 複合體의 전기전도특성은 銀의 체적비에 따라서 절연체, 반도체, 전도영역으로 구별되어 나타나며 이때 절연영역에서 전도영역으로 轉移가 일어나는 銀의 임계체적비는 고분자재료종류에 크게 의존된다. 그림 5에서 Nylon6의 경우 초기저항률은 가장 낮으나 傳導轉移가 일어나기 위해서는 많은 銀량을 요구하게 된다. 또한 LDPE의 초기저항률은 높으나 적은 銀체적비로서도 傳導轉移가 일어난다. 이러한 결과는 1차적으로 3. 1에서 설명한 분산 銀입자의 집합상구조와 고분자재료내에서의 傳導網형성관계를 고찰하는데 중요하며 고분자재료의 표면장력효과에 기인된 분산상태는 절연영역에서 전도영역으로 轉移하는데 필요한 銀입자의 임계체적비를 결정하게 된다.

즉 그림 6에서 고분자종류에 따른 표면장력<sup>9)</sup>, 임계체적비의 관계는 고분자재료의 표면장력이 증가함에 따라 임계체적비도 증가하였다. 이와 같은 현상은 Nylon6이 높은  $r_{12}$ 를 갖기 때문에 銀-고분자의 界面형성을 억제하여 銀입자들이 Nylon 내에 분산되지 않고 자체 입자끼리 크고 조밀한 집합상을 이루려는 성질이 있기 때문에 고분자재료내에서 銀입자의 연속적인 傳導網형성을 억제하므로써 傳導轉移를 일으키는데 보다 많은 銀충진량을 필요로 하게된다.

그러나 LDPE나 PP의 경우에 있어서는 비교적 낮은  $r_{12}$ 값을 갖게 됨으로 銀-고분자계면형성이 활발하게 진행되어 Nylon6과 같이 높은 밀도를 갖는 큰 집합상群을 형성치 않고 분산이 활발히 진행된다.

따라서 분산銀입자들은 보다 효과적으로 傳導路를 위한 網을 이룰 수 있으므로 Nylon6과 비교할

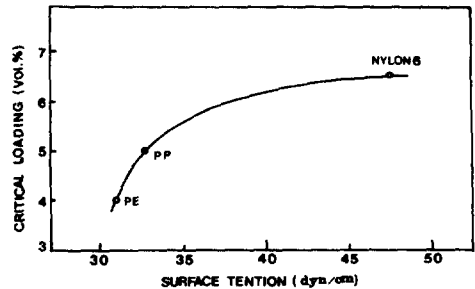


그림 6. 고분자 재료의 표면장력과 임계 체적비의 관계(9)

Fig. 6. Critical volume percent against the surface tension of polymer

때 절연영역에서 전도 영역으로의 轉移 임계점이 보다 낮은 체적비율에서 이루어지는 것으로 사료되며 이 실험결과는 導電性 충진재를 Carbon으로 사용한 K. Miyasaka 등의<sup>10)</sup> 연구보고와 잘 일치하고 있다.

3. 3. 온도-전기 저항률 특성

그림 7에 銀입자가 완전히 傳導網을 이룬 전도 영역에서 전기저항률의 온도변화를 나타내었다.

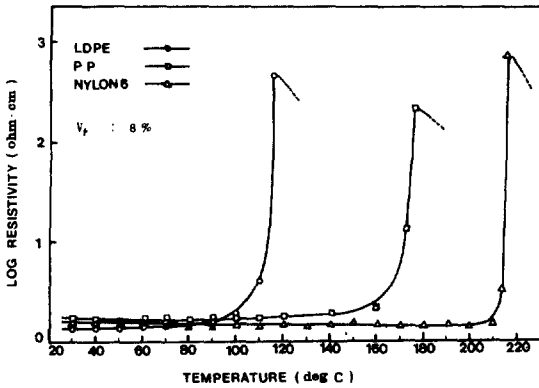


그림 7. 전도영역에서의 온도변화에 의한 전기저항률의 변화

Fig. 7. The variation of electrical resistivity as a function of temperature at the conduction region

일반적으로 熱可塑性 고분자재료는 분자간의 결합력이 비교적 약하고 열에 의한 결정구조의 변화가 쉽게 일어나므로 높은 열팽창계수를 갖게 되고 또한 結晶性 고분자의 비체적은 용해온도 부근에서 급격히 상승되는 특성을 나타낸다. 온도변화에 따른 複合體의 열팽창계수  $\alpha_c$ 는 Thomas의 실험식을 써서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log \alpha_c = V_p \log \alpha_p + V_f \log \alpha_f \quad (8)$$

여기서,  $\alpha_p, \alpha_f$ : 고분자재료 및 충진재의 열팽창계수

$V_p, V_f$ : 고분자재료 및 충진재의 체적비

그러나 저온영역에서 銀과 고분자재료의 열팽창계수는  $\alpha_p \gg \alpha_f$ 의 관계에 있으므로 실제적으로 複合體에서의 체적팽창은 고분자재료에 의한 영향만으로 근사시킬 수 있다.

이에따라 그림 7에서의 고분자재료 종류에 따른

용해온도( $T_m$ )부근에서의 저항률의 급격한 증가현상은 고분자재료의 結晶性영역이 온도증가에 따라  $T_m$ 부근에서 무정형상태로 변하면서 급격한 체적팽창으로<sup>11)</sup> 銀입자들에 의해 형성된 傳導網이 절단되기 때문에 저항률이 순간적으로 증가하는 특성으로 볼 수 있다.  $T_m$ 부근에서의 체적팽창은 이온도부근에서의 전기저항률 변화를 특징짓게 될 것으로 보며 이  $T_m$ 온도에서의 고분자재료 체적팽창은 다음 식으로 나타낸다.<sup>9)</sup>

$$\Delta V_m = V_i(T_m) - V_c(T_m) \text{ [cm}^3/\text{mol]} \quad (9)$$

여기서,  $\Delta V_m$ : 溶解時 체적팽창

$V_i$ : 유기액체의 분자체적

$V_c$ : 結晶性 고분자의 분자체적

$\Delta V_m$ 은 LDPE/PP/Nylon6에 대해 각각 6/8/ 44 ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )로써  $\Delta V_m$ 이 매우 큰 Nylon6에서는 매우 급격한 저항률의 온도변화를 갖는 반면 비교적  $\Delta V_m$ 이 적은 LDPE, PP에 대해서는 완만한 저항률의 변화를 나타내었다. 또한 이와같은 현상을 절연 영역에서의 온도특성인 그림 8과 비교함으로써 網형성에 관련된 저항률의 온도특성을 설명할 수가 있다.

그림 8의 상온영역에서 고분자 종류에 따른 저항률의 차이는 고분자재료가 갖는 고유저항값에 관련된 것으로 보이며  $T_m$ 부근에서도 고분자재료 종류

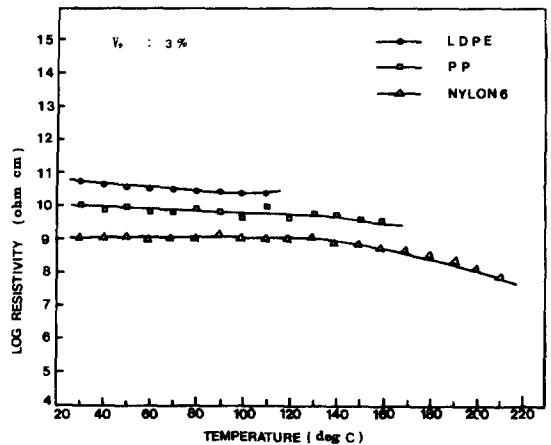


그림 8. 절연영역에서의 온도변화에 의한 전기저항률의 변화

Fig. 8. The variation of electrical resistivity as a function of temperature at the insulation region

에 따라 저항률의 큰 변화를 나타내지 않음으로써 銀 충전량이 비교적 적은 절연영역에서의 傳導특성은 銀입자의 간헐적인 체인(Chain) 형성이 전반적으로 저항률을 약간 낮추는데 기여했을 뿐이며 고분자재료의 고유절연성이 지배적인 傳導기구로 작용할 것으로 생각된다.

### 3. 4. 전압-전류 특성

주로 고분자재료의 고유특성이 傳導기구로 작용할 것으로 생각되는 절연영역에서의 전압-전류 특성을 그림 9에 나타내었다.

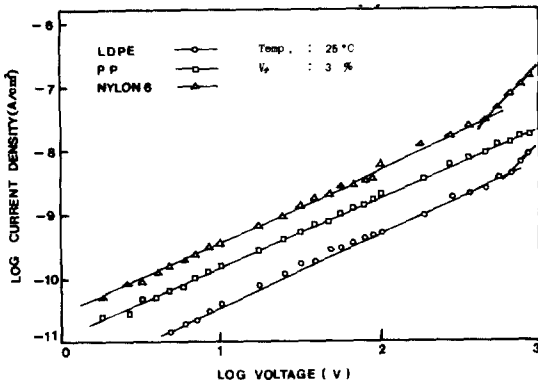


그림 9. 절연영역에서의 전압-전류 특성  
Fig. 9. Log current density against the log voltage at the insulation region

$\log J - \log V$ 의 관계로부터 저전압영역에서는 옴(Ohm)의 법칙에 따라 증가하는 경향을 보였으나 고전압으로 이동할수록 옴의 법칙을 벗어나는 특성을 나타내었다. 複合系 導電材料의 傳導기구는 아직 명확한 해석이 되어 있지 않지만 일반적으로 Tunneling 효과, Hopping 현상, 그리고 접촉영역에서의 공간전하 형성에 의한 분극전류등의<sup>12), 13)</sup> 이론들이 제시되어 있다. 그러나 傳導과정들이 복합적으로 일어날 가능성이 있고 또한 주어진 조건에 의해서도 크게 변화되므로써 이러한 복합재료의 傳導기구를 해석하는 데는 어려움이 많다.

본 시편에서 고분자재료내의 銀입자의 분산상태는 銀체적비가 매우 적으므로 傳導를 위한 網 형성을 이루지 못한 상태이므로 銀입자 체인에 의한 캐리어 발생 및 이동효과를 무시하게 되면 이 복합체에서의 傳導특성은 고분자재료의 고유특성이 지배적일 것으로 생각된다.

$\log J - \log V$  그래프를 해석하기 위한 간단한 실험식

을 식(10)에 나타내었다.

$$J = cV^\beta \tag{10}$$

여기서,  $c, \beta$ 는 실험상수

이 식에 의해서 계산된  $\beta$ 값은 저전압영역에서는  $\beta=1.0$ 으로써  $J \propto V$ 의 관계에 있으며 고전압영역에서  $\beta=2.5$ 로써  $J \propto V^{2.5}$ 에 비례하여 변화하는 특성을 나타내므로 저전압영역에서는 주로 고분자재료에 의한 傳導로 볼 수 있으나 고전압에 이르면 이 영향외에 銀입자의 체인형성이 일부 傳導에 작용되는 것으로 생각된다.

### 3. 5. 傳導破壞現象

導電영역에서의 傳導특성은 銀입자체인의 연결에 의한 완전한 網 형성에 기인되나 網을 형성하여 전기전도에 기여하는 銀입자의 수나 접촉점의 수는 고분자재료내에 분산된 銀입자의 체적비에 따라 달라지게 될 것이다. 이는 그림 4의 집합상 연결구조와 그림 5의 銀체적비 증가에 따른 전기저항률의 감소 현상으로도 설명될 수가 있다.

이와같이 網의 형성에 기여하는 銀입자간의 접촉면적은 외부 전원공급에 의한 전류흐름의 통로로 되며 이 접촉면에서 전류에 의한 주열의 발생으로 複合體의 온도를 상승시키는 효과를 나타내게 될 것이며 이 발열현상은 傳導路를 이루는 銀입자 체적, 접촉면적, 접촉수에 의존될 것으로<sup>14)</sup> 생각된다.

그림 10에 銀/LDPE系에 있어서 공급전류 증가에 의해 傳導破壞現象이 발생하는 최대전류치와 銀체적비의 관계를 나타내었다.

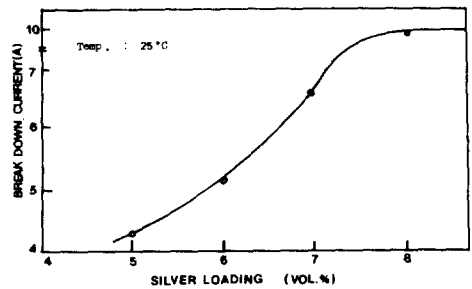


그림 10. 전도파괴 전류와 입자 체적비의 관계 (Ag/LDPE 계)

Fig. 10. The conductive break down currents as a function of volume percent of Ag particles (Ag/LDPE system)

銀의 체적비가 증가될수록 破壞가 안되고 전류의 양이 현저히 증가되었으며 체적비 8 (%) 이상에서는 10(A)의 전류에서도 破壞現象을 나타내지 않고 複合體은도만이 상승되었다.

이는 傳導網을 이루는 접촉점의 수가 비교적 적은 낮은 銀체적비인 경우 전류의 흐름이 극히 제한된 통로를 통해 흐르게 됨으로써 이 접촉부분에 전류밀도가 급격히 집중된다. 이 전류에 의한 발열현상으로 접촉부가 용해됨으로써 網의 형성이 절단되어 傳導破壞現象이 발생하는 것으로 생각된다. 여기서 銀입자 접촉면의 발열영향으로 주위 고분자재료의 국부적인 온도증가에 의한 체적팽창효과를 예측할 수 있겠으나 냉각후에도 傳導性으로의 복귀가 일어나지 않으므로 발열온도가 매우 높지 않은 한 고분자재료 영향은 고려치 않아도 된다. 결국 銀입자를 통해 발생하는 주울열에 의한 傳導破壞現象은 銀입자 접촉면에서의 발열현상에 의한 것으로 생각된다.

#### 4. 結 論

銀입자와 結晶性 고분자재료를 사용한 複合系導電材料의 전기전도현상을 銀입자의 분산구조면에서 검토하였으며 이의 결과로 부터 얻은 결론은 다음과 같다

(1) 表面張力이 낮은 고분자재료일수록 銀-고분자界面에너지를 낮추게 되는 특성으로 인하여 銀입자의 분산효과는 증대되었다.

(2) 銀입자의 집합삼크기가 증가될수록 전기전도에 기여하는 網의 감소로 傳導轉移 임계 체적비가 증가되었다.

(3) 고분자재료 용해점 부근에서의 저항률의 급격한 상승은 고분자 結晶영역의 체적팽창에 의한 것으로서 열팽창율에 따라 LDPE < PP < Nylon6 순으로 급격한 변화를 나타냈다.

(4) 절연영역에서의 傳導현상은 주로 고분자재료에 의존되었으며 저전압에서는  $J \propto V$ , 고전압에서는  $J \propto V^{2.5}$ 에 비례한 특성을 나타내었다.

(5) 傳導破壞발생 전류값은 銀입자의 체적비 증가에 따라서 증가하였으며 파괴현상은 銀입자 접촉면에서의 주울열에 의한 것으로 생각된다.

#### REFERENCE

1) G. Bahder and F. G. Garcia, "Electrical characteris-

tics and requirements of extruded semi-conducting in power cables", IEEE Trans. Power Appar. Syst. PAS-3, pp. 917 - 925, 1971.

2) 太田文未外 "導電性 樹脂の 實際的 應用技術", CMC, pp. 04 - 120, 1984.

3) M. Narkis, A. Ram and Z. Stein, "Electrical properties of carbon black filled crosslinked polyethylene", Poly. Eng. Sci., 21, pp. 1049 - 1054, 1981.

4) E.K. Sichel, J.I. Gittleman, and P. Shaeng, "Transport proerties of the composite material Carbon-PVC", Phy. Rev. B., 18, pp. 5712 - 5716, 1978.

5) J. Gurland, Trans. Met. Soc. AIME 236, pp. 642, 1966

6) A. Malliaris and D.T. Turner, "Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixture of polymeric and metallic powders", J. Appl. Phys., 42, pp. 614 - 618., 1971.

7) R.P. Kusy, and D.T. Turner, "Electrical conductivity of a polyurethane elastomer containing segregated particles of nickel", J. Appl. Polym. Sci., 20, pp. 2575 - 2580, 1976.

8) R. Mukhopadhyay, "Effect of metal concentration on the electrical conductivity and some mechanical properties of PMMA-Copper composites", J. Appl. Poly. Sic., pp. 2575 - 2585, 1976.

9) D.W. Vankrevelen, "Properties of polymers, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 66 - 78, 1976.

10) K. Miyasake et al., "Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a funcion of carbon content", J. Mat. Sci., 17, pp. 1610 - 1616, 1982.

11) J. Meyer, "Stability of polymer composites as positive-temperature-coefficient resistors", Poly. Eng. Sci., 14, pp. 706 - 716, 1974.

12) J.-P. Reboul, "Ionic polarization and electronic conduction in carbon black-filled PVC", J. Appl. Phys., 46, pp. 2961 - 2965, 1975.

13) K. Kao and W. Hwang, "Electrical transport in solids", Pergamon Press Inc. pp. 303 - 337, 1881.

14) C. Rajagopal and M. Satyam, "Studies on electrical conductivity of insulator-conductor composites", J. Appl. Phys., 49, pp. 5536 - 5542, 1978.

15) L.H. Sperling, "Introduction to physical polymer science", John wiley & Sons, Inc pp. 144 - 148, 1986.