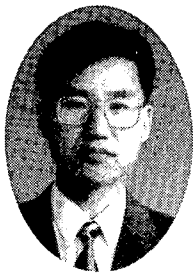
실리콘계 절연재료

한동희
한국전기연구소 전략기술연구단 신소재응용연구그룹

강동필
한국전기연구소 전략기술연구단 신소재응용연구그룹



박효열
한국전기연구소 전략기술연구단 전자연구그룹

1. 실리콘

"Silicon"과 "Silicone" 두 개의 용어는 언뜻 보기에 서로 유사하여, 예를 들면 "typewrite"와 "typewriter"의 경우처럼 같은 내용을 나타내는 것처럼 보인다. 그러나 화학적으로 두 개의 용어는 엄밀히 구별된다. 즉 전자의 silicon은 원소기호 Si로 표시되는 규소를 의미하며, 물질로서는 암회색의 금속상이다. 반도체용 실리콘 웨이퍼, 합금, ferrosilicon 등이 이러한 silicon의 응용제품의 예다.

한편 silicone은 유기기를 함유한 규소(organo-silicone)와 산소등이 화학결합으로 서로 연결된 모양으로 된 폴리머를 의미한다. 19세기 후반 실험실에서 합성한 silicone의 화학식 R_2SiO가 케톤의 R_2CO와 유사하였던 관계로 Silco-Ketone(규소케

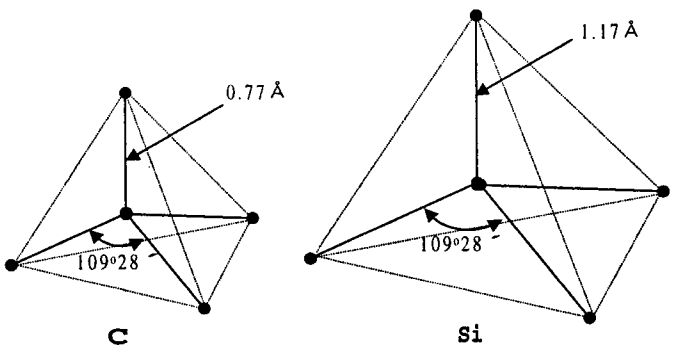


그림 1. 탄소와 규소의 원자각과 공유결합반경

톤)이라 불렀으며, 이것이 다시 줄여서 silicone이 된 것이다. 단 케톤은 저분자량의 유기화합물인 반면, silicone은 고분자로서 양자에 화학구조의 유사성은 없다.

2. 규소원자의 성질

주기율표에서 비교하여 보면 탄소와 규소는 똑같이 4족에 속하고 탄소는 2주기, 규소는 3주기로 서로 인접하여 있으므로 성질이 서로 유사한 것으로 추정된다. 사실 어느 것이나 원자가는 4이며 화학결합의 모양도 똑같다(그림 1). 그러나 3주기의 원소는 2주기의 원소에 비하여 궤도가 한 바퀴 큰 전자궤도를 가지고 있으며 이점에 있어서 서로 차이가 있다. 첫째는 결합길이의 차이로 탄소간의 결합반경은 0.77Å인데 반하여 규소간의 결합반경은 1.17Å으로 약 1.5배이다. 그리고 전기 음성도를 비교하여 보면 규소(1.8)는 탄소(2.5)에 비하여 작아서 정전하를 받기 쉽다. 이외에 규소는 탄소에 비하여 이중, 삼중결합을 만드는 경향이 대단히 적고 탄소에 없는 d-orbital을 가지고 있으므로 4개의 원자가전자가 채워져도 다른 원자의 전자를 d-orbital로 끌어들여 결합하고자 하는 경향(배위결합)을 갖는 것 등이 탄소와 규소의 큰 차이이다.

3. 실리콘의 화학적 성질

실리콘의 가장 알려져 있는 특징은 열 및 산화에 대하여 강하다는 점이다. 우선 화학결합의 강도에 따라 결합에너지를 비교하여 보면 Si-O가 다른 것에 비해 큰 것을 알 수 있다(표 1). 이것은 규소와 산소의 전기 음성도의 차가 크기 때문에 Si-O가 이온결합에 가깝게 되어 있어서 에너지 적으로 안정화되어 있는 것이라고 생각할 수 있다. 이로부터 실록산 결합이 열에 대해 강할 것으로 예상되며 이러한 결합을 주성분으로 하는 암석들을 미루어 보아도 쉽게 유추해 낼 수 있다.

표 1. 결합에너지

구분 / 원소	결합에너지(Kcal/mol)	
	C	Si
C	83.2	58~80
Si	58~80	45.0
H	98.8	72.6
O	83.2	101

Si-C 결합에 관해서 생각해보면 결합에너지 측면에서는 C-C 및 C-H에 비해 작지만 실제로는 역으로 안정화된다. 그 이유로서 $-CH_2-CH_2-$가 고온에서 탈수소 반응으로 인하여 불안정한 알켄(-CH=CH-)을 발생하여 이를 기점으로 분해가 파급된다고 생각하는데 반해 Si-C에는 Si=C가 생성되기 어렵다는 것을 들 수 있다. 그리고 $Si-CH_3$의 C-H가 탄화수소의 C-H보다도 화학적으로 안정한 것은 골격 Si-O의 이온성의 영향으로서 C-H의 이온성이 감소하여 다른 분자의 공격을 받기 어렵기 때문이다. 실리콘의 내열, 내산화성이 좋은 것, 다시 말해 고온에서 사용할 수 있다는 것은 중요한 특징의 하나이다. 한편 실록산 결합에 이온 결합성이 있으나 실리콘의 내가수분해성에 있어서 좋지 않은 영향이 있는 경우는 부정할 수 없다. 특히 가수분해반응의 촉매로 작용하는 산 및 염기 혹은 어떤 종류의 금속화합물의 존재하에서 고온의 수증기 및 뜨거운 물에 닿으면 실리콘 분자는 분해중합하여 저분자량 물질로 변한다. 예를 들면 일단 가류된 실리콘 고무를 밀봉 상태 하에서 가열하거나 고온고압하의 수증기 중에 놓아두면 소위 가류복귀라는 현상을 일으켜 연화된다. 활성이 높은 가류제를 사용한 고무일수록 이러한 경향이 크다.

4. 실리콘의 물리적 성질

실리콘 오일의 표면장력은 다른 액체에 비하여 특이하게 낮은 것으로 알려져 있다(그림 2). 표면장력은 분자끼리 끌어당기는 결과에 의해 생기는 힘으로 표면적이 작게되는 방향으로 이동한다. 이러한 힘이 있기 때문에 액체방울은 구상으로 되려고 하지만 실리콘은 이런 것이 약하기 때문에 물체의 표면에 얇고

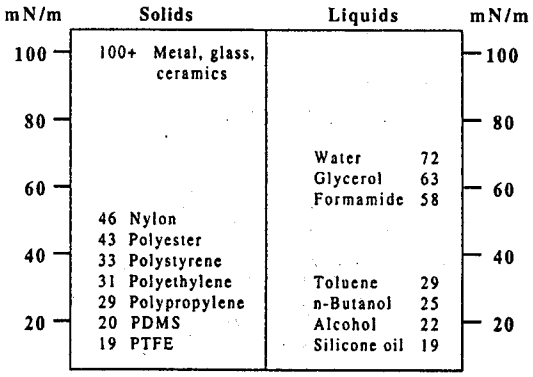


그림 2. 고체의 표면에너지 및 액체의 표면장력

넓게 되려는 경향이 있다. 표면장력이 낮은 것은 분자간의 인력이 작은 것에서 유래하며 그 원인을 살펴보면 polydimethylsiloxane은 원자각에 따라서 지그재그 구조를 취하고 있기 때문이다.

이것은 탄화수소로 이루어진 파라핀의 경우도 마찬가지이다. 그러나 파라핀의 골격인 C-C결합은 거의 극성을 갖지 않은 순수한 공유결합인데 반하여 Si-O 결합은 전기음성도의 차이로 인하여 결합에 참여하는 전자가 한쪽으로 기울기 때문에 공유결합과 이온결합의 중간 상태를 취한다. 순수한 공유결합은 원자각이 엄격히 정해져 있으며 이 각도를 약간 변화하기 위해서는 큰 에너지를 필요로 하는데 반하여 이온결합에서는 정해진 원자각은 없고 임의의 방향으로 결합될 수 있는 것이 특징이다. 이는 양자의 중간상태로서 대표 원자각은 정해져 있으나 작은 에너지로도 이 각도가 변형될 수 있는 것을 의미한다. 바꿔 말하면 C-C-C 결합은 단단히 결합되어 있는 것에 반해 Si-O-Si 결합은 탄력성이 있는 부드러운 결합이라고 말할 수 있다. 이 때문에 polydimethylsiloxane은 탄력성이 있는 결합이다라고 말할 수 있다.

일반적으로 분자간의 평균거리가 멀어질수록 분자간 인력은 거리에 따라 급격히 감소하는 성질이 있기 때문에 결국 polydimethylsiloxane의 분자간 인력은 크게 될 수 없는 셈이다. 더욱이 polydimethylsiloxane의 methyl group이 바깥쪽으로 향해 있고 C-H의 극성이 Si-O의 영향으로 파라핀의 C-H의 극성보다 적게되어 있는 것도 분자간 인력이 작은 원인 중의 하나이다. 실리콘 오일 및 실리콘 고무는 내한성이 우수하다. 즉 고화점이 낮다. 이것은 역시 분자간 인력의 저하가 하나의 원인이 된다. 고화점에는 분자간 인력뿐만 아니라 분자의 대칭성 및 분자의 굴곡성이 관계되는 것으로 복잡한 곡선이 되며 분자량이 커짐에 따라서 직쇄상 polydimethylsiloxane은 50℃ 전후에서 거의 일정하게 되고 직쇄상 파라핀에서는 100℃보다 조금 높은 점에서 끝나는 특성을 보여 주고 있으므로 이런 온도가 각각의 분자쇄에 특유한 응고점이라고 생각된다.

또한 실리콘의 특징적인 성질로서는 여러 가지 물성치의 온도 의존성이 작은 것이 잘 알려져 있다. 예를 들면 dimethylsilicone oil의 온도에 따른 점도의 변화는 광유에 비해 작으며 실리콘 고무의 인장강도 역시 마찬가지이다. 그것은 본래 polydimethylsiloxane의 분자간 거리가 커서 온도상승에 따른 분자간 거리증가의 영향이 유기재료에 비해서 상대적으로 작은것과, 저온에서 뭉쳐져 있는 분자가 온도의 상승에 따라서 늘어나기 때문에 분자간 거리의 감소가 보충되는 것 등이 원인이라고 생각된다.

또한 실리콘이 갖는 중요한 성질로서는 표면의 발수성 및 비접착성(이형성)을 들 수 있다. 이러한 성질 역시 표면에너지가 낮기 때문이다. 이 때문에 실리콘의 표면에서 물은 자신의 큰 표면장력에 의하여 구상의 물방울이 되며 또한 실리콘은 플라스틱 및 접착라벨 등에도 접착되지 않고 용이하게 떼어 낼 수 있다.

위와 같은 이유로 인해 금속 등에 대한 친화력은 그다지 강하지 않다. 따라서 통상 실리콘 오일을 금속간의 윤활유로써 사용할 경우 마찰면이 극압상태로 되면 유막을 보존하지 못하여 윤활력을 잃는다. 이 때문에 특별히 윤활성을 부여하지 않은 실리콘 오일은 금속간의 윤활제로써는 부적당하다. 덧붙이면 실리콘 고무 및 레진의 최대 약점은 기계적 강도가 떨어지는 것에 있지만 이것도 분자간 인력이 작은 것이 결정적 원인이 되고 있는 셈이다.

5. 실리콘의 종류

실리콘(silicone)은 유기기가 결합되어 있는 규소가 실록산 결합(Si-O-Si)에 의해 연결되어 형성된 고분자를 말하는 것으로, 자연에는 존재하지 않고 완전히 인공적으로 제조된다. 실리콘은 그 형태에 따라 오일, 고무 및 레진의 3가지 기본형으로 분류되며 사용목적에 따라 복합화 되어 사용되어 진다. 표 2에 실리콘 제품의 형태별 분류를 나타내었다.

표 2. 실리콘 제품의 형태별 분류

기본형	폴리머	제품 복합 실리콘 제품
오 일	오 일	오일 에멀젼(소포용, 발수용, 이형용)
		오일 컴파운드(소포용, 전기절연용, 이형용)
		그리스(윤활용)
		왁스(광택용)
고 무	고무용	폴리머 미러블형 고무 컴파운드
		액상 고무 컴파운드
레 진	중간체 레진	바니스(전기절연용, 도료용, 하드코트용)
		도료(내열용, 내후용)
		성형용 레진

5-1. 실리콘 오일

디메틸 실리콘 오일은 온도나 주파수에 의한 전기특성의 변화가 작고, 또한 연소성이 작은 우수한 절

연유로서 알려졌다. 절연파괴강도는 광물유계의 가장 우수한 절연유보다 우수하며 안정한 성능을 갖고 있다. 디메틸 실리콘 오일의 전기적 특성을 광물유와 비교하여 표 3에 나타내었다.

표 3. 실리콘 오일과 광물유계 절연유의 전기적 특성

항 목	실리콘오일	광물유
유 전 율 (50 Hz, 50℃)	2.6	2.2
유 전 율 (50 Hz, 80℃)	2.5	2.1
유전정접 (50 Hz, 50℃)	0.0001↓	0.002↓
체적저항율 Ω·cm (50℃)	1×10^{14}↑	5×10^{13}↑
절연파괴전압 kV(2.5 ㎜당, 20℃)	50	40

디메틸 실리콘 오일의 절연유로서의 장점을 들면 다음과 같다.

- 광물유계의 절연유에 비해 온도에 의한 점도의 변화나 고온에 있어서 절연등의 변화가 작다.
- 저온에서도 유동성을 가지고 있어, 열 방사선이 좋다.
- 표면장력이 낮기 때문에 젖기 쉽고, 부품내부에 침투가 용이하다.
- 내코로나성이 우수하다.

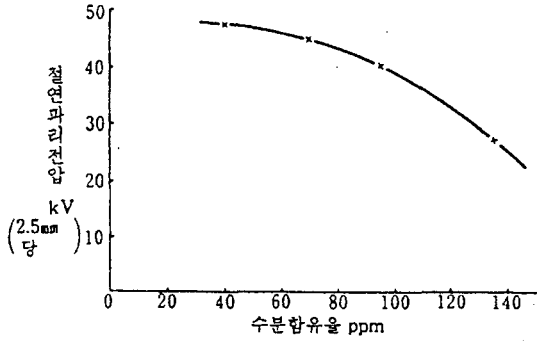


그림 3. 실리콘 오일의 수분함유량과 절연파괴전압

단, 실리콘 오일의 경우 다른 절연유보다 흡습성이 크기 때문에 절연파괴의 강도가 수분에 보다 크게 영향을 받는다. 그러므로 사용하기 전에 충분히 오일 중에 존재하는 수분을 제거하고, 조합시켜 사용하는 절연재료의 수분이나 전기기기의 공기밀도 등 수분관리에 주의가 필요하다.

디메틸 실리콘 오일의 수분에 의한 절연파괴 전압 변화를 그림 3에 나타내었다. 수분 함유량이 100 ppm 넘으면 절연성능이 급속히 저하하는 것을 알 수 있다.

5-2. 실리콘 고무

실리콘 고무의 전기적 특성은 배합하는 충전제나 첨가제의 종류에 따라서 대폭적으로 변한다. 전기절연용의 제품은 특히 이점을 고려한 처방으로 되어있고 대략 표 4의 수준이다. 실리콘 고무의 특징은 이것들의 성질이 온도변화에 따라 그다지 좌우되지 않는 것으로서 200℃이상의 온도에서 실리콘 고무에 필적하는 전기특성을 지닌 고무재료는 아직까지 발견되지 않았다. 그림 4와 그림 5에 각각의 체적저항율 및 유전특성의 온도에 의한 변화를 나타내었다. 또 실리콘 고무는 주파수의 변화에 따라서도 유전율, 유전정접의 변화가 대단히 작다고 하는 특징이 있다(그림 6).

표 4. 전기절연용 실리콘 고무의 전기적 특성

체적저항율 Ω·cm	1×10^{15}~2×10^{16}
절연파괴전압 kV(1㎜당)	20~25
유전율 (50 Hz)	2.9~3.3
투전정접 (50 Hz)	0.001~0.01

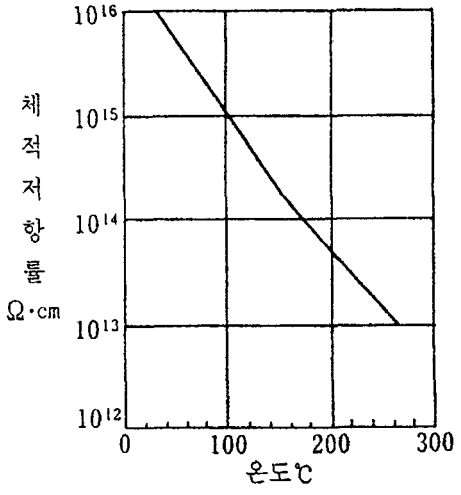


그림 4. 실리콘 고무의 체적저항율의 온도에 따른 변화

다시 말해 실리콘 고무는 고전압 하에서의 코로나,

아크 등의 공기 중 방전에 대하여 대단히 내성이 큰 것으로서 고전압의 절연체에 많이 쓰이고 있다.

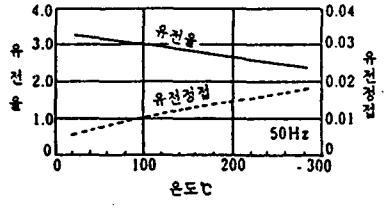


그림 5. 실리콘 고무의 유전특성의 온도에 따른 변화

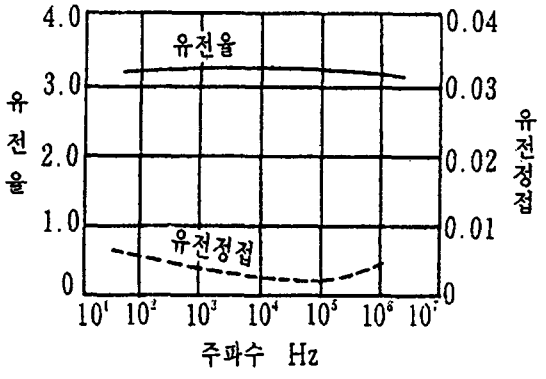


그림 6. 실리콘 고무 유전특성의 주파수에 따른 변화

UL에서는 텔레비젼 수상기용 재료의 규제로서 UL1410을 제정하여 고전압에 의한 발화의 위험성을 시험하기 위해 아-크시험(UL746A), IEC트래킹 시험을 요구하고 있다. 이와 같이 실리콘 고무는 일반적으로 우수한 절연체이지만 특수 배합에 따라 Ω·cm이하의 도전성으로 하는 것도 가능하다. 도전성 실리콘 고무 역시 실리콘의 특징인 내열성, 내후성, 유연성, 저압축 영구 변형성 등을 보유하고 있음으로서 각종 접점재료, 고압 케이블의 코로나 방지피복, 자동차용 점화케이블의 전파 장해 방지용 도체용으로 사용되고 있다.

5-3. 실리콘 레진

실리콘 레진은 전기 절연성도 우수하고 넓은 온도 범위에서 사용 가능하다. 실리콘 레진은 극성기가 거의 없기 때문에 유전율, 유전정접의 주파수 의존성이 적으며 또한 탄화되는 성분이 적어서 내아크성, 내코로나성이 우수하다. 그림 2.2.5에서 2.2.7은 실리콘 바니스 도막의 전기특성, 온도의존성을 기타 바니스와 비교한 예이다. 그림 2.2.8은 각종 절연바니스의 내코로나성을 조사한 결과다. 철판에 약 0.1㎜의 도막을 하고 허용주파수 1 kHz로 시험전압을 바

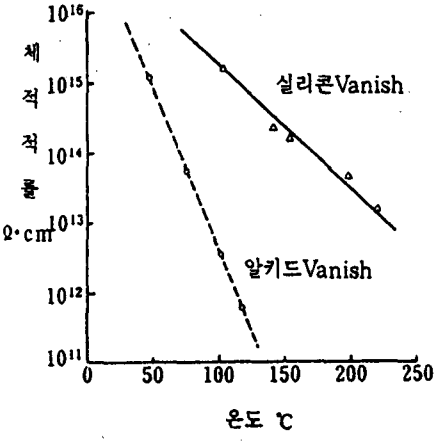


그림 7. 온도에 따른 체적저항율의 변화

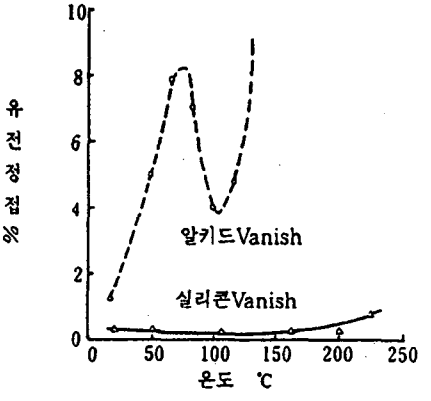


그림 8. 온도에 따른 유전정접의 변화

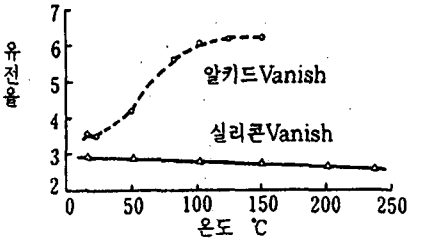


그림 9. 온도에 따른 유전율의 변화

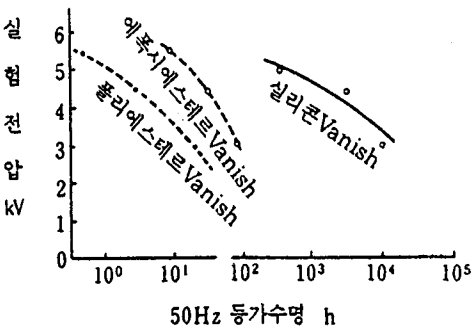


그림 10. 각종 절연 바니스의 내코로나성

꾸고 50℃, 13~15 %RH의 조건하에서 코로나에 의한 도막이 침식되어 파괴될 때까지의 시간을 구하여 50 Hz로 환산한 것이다. 통상 유기수지가 허용전압 20 kV로 50~100시간에 파괴되는데 반해 실리콘 바니스 도막은 9600시간 이상의 수명이 있다.