

에폭시/몬모릴로나이트 나노복합재료의 유전특성 평가

장용균 · 김우년* · 김준경** · 박민** · 윤호규†

고려대학교 신소재공학과, * 고려대학교 화공생명공학과, ** 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터
(2006년 7월 6일 접수, 2006년 10월 16일 채택)

Evaluation on Dielectric Properties of Epoxy/Montmorillonite Nanocomposites

Yong Kyun Jang, Woo Nyon Kim*, Jun Kyung Kim**, Min Park**, and Ho Gyu Yoon†

Department of Materials Science & Engineering, Korea University,
Anam-dong, Seongbuk-ku, Seoul 136-713, Korea

*Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University,
Anam-dong, Seongbuk-ku, Seoul 136-713, Korea

**Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received July 6, 2006; accepted October 16, 2006)

초록 : 에폭시/몬모릴로나이트(MMT) master batch의 혼합온도를 달리하여 복합재료를 제조하였으며, MMT의 박리에 의한 복합재료의 유전특성을 비교하였다. MMT 함량이 낮은 복합재료에서 MMT의 박리가 지배적으로 발생하였으며, 고함량의 MMT 복합재료에서는 master batch 제조온도가 증가할수록 MMT의 층간거리가 증가하였다. 박리가 지배적인 저함량의 MMT 복합재료에서는 적절한 후경화 조건에 의해 유리전이온도가 증가되는 것을 알 수 있었다. MMT의 박리가 효과적으로 발생한 복합재료에서는 에폭시 분자구조의 배향분극이 억제됨으로써 유전율과 유전손실이 감소하였으며, 에폭시/MMT master batch의 혼합온도 및 시간, 그리고 복합재료의 후경화 조건에 따라서 복합재료의 유전특성을 향상시킬 수 있었다.

Abstract : The epoxy composites are prepared with mixing temperature of epoxy/montmorillonite (MMT) melt master batch and the dielectric properties of the composites are also compared with intercalation of MMT. The exfoliation mainly occurs in the low content of MMT composites, while in the composites with high content of MMT the interspacing distance increases as the mixing temperature of epoxy/MMT master batch is increased. Glass transition temperature of the composite which the MMT are effectively exfoliated is increased with the appropriate postcuring condition. Since the orientation polarization of dipoles in the epoxy molecules is restricted by the clay nanolayers exfoliated, the dielectric constant and dielectric loss of the composites are reduced. Furthermore, the dielectric properties could be improved by controlling the mixing temperature and time of epoxy/MMT master batch as well as postcuring condition.

Keywords : nanocomposite, epoxy, montmorillonite, exfoliation, dielectric properties.

서 론

에폭시는 기계적 강도, 전기절연 특성, 내열성 및 수축률 등의 우수한 특성을 나타내기 때문에 전기전자재료용 고분자로서 가장 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 복합재료용 기저수지, 접착제, 페인트 및 잉크용 수지로서도 널리 적용되고 있다.^{1,2} FR-4로 대표되는 인쇄회로기판 역시 DGEBA (diglycidyl ether bisphenol A) 에폭시와 아민계 경화제, 유리강화섬유로 이루어진 에폭시 복합재료로서 전기전자기기에서는 없어서는 안 될 필수 소재이다.

고도정보화 사회를 견인하고 있는 정보통신기에 반드시 사용되어야 하는 인쇄회로기판은 통신기기의 사용 주파수대가 GHz 대의 디지털화 고주파이기 때문에 GHz대에서 유전손실이 적고 고주파 전송특성이 우수한 재료 특성을 가지고 있지 않으면 안 된다. 즉, 낮은 유전율과 손실계수($\tan \delta$)를 갖는 저유전재료로서 고주파용 전자기판을 제작하여야 하는데, 에폭시 수지는 그 구조에 포함되어 있을 뿐만 아니라 경화제와의 반응에 의해 생성되는 수산기에 의해서 고주파 신호의 전파속도, 전송손실 및 특성임피던스 제어의 용이성 등의 측면에서 좋지 않은 유전특성을 나타낸다.³

극성이 크고 분극하기 쉬운 수산기는 그 농도가 높아질수록 유전손실이 증가하기 때문에 극성기 저감 방법,^{4,5} 분자의 저분극화

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hgyoon@korea.ac.kr

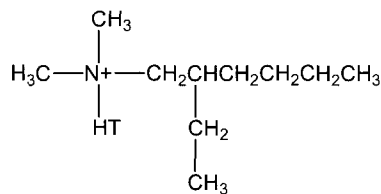
방법,^{6,7} 유전특성이 우수한 유기물에 의한 변성 방법 등을⁸⁻¹⁰ 이용하여 유전특성의 향상을 꾀하고 있으나, 이러한 방법은 수산기 농도 저하에 의한 접착특성의 감소, 가교밀도 감소에 따른 내열성 저하 및 자유체적 증가에 의한 내습성 저하 등의 문제가 발생할 수 있는 단점이 있다.

몬토릴로나이트(montmorillonite, MMT)에 의한 에폭시 수지의 나노복합화는 통상적인 복합재료에서는 발견할 수 없는 기계적 강도의 증가, 레올로지 특성의 변화, 난연성의 증대 및 차단 특성의 개선 등, 독특하고 우수한 물리적, 화학적 특성을 나타내며,¹¹⁻¹³ 에폭시 분자운동 억제에 의해 내열성 향상과 더불어 분극이 제한되는 유전특성의 향상 역시 기대되고 있다.

본 연구에서는 에폭시 수지의 유전을 감소에 유리할 것으로 판단되는 무극성의 MMT를 선정하여, 박리와 삽입현상이 구별되는 5~10 wt% 함량의 MMT와 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A) 에폭시를 15분의 일정한 혼합시간에서 온도를 변화시켜 master batch를 만든 후, 아민 경화제 및 imidazole 촉매를 혼합하여 에폭시/MMT 복합재료를 제조하였다. Master batch 혼합온도 및 MMT의 함량이 나노복합체의 삽입과 박리에 미치는 영향을 검토하였으며, X-선 회절 분석, TEM 및 DSC를 이용하여 삽입과 박리를 관찰하였다. 또한 이 결과와 복소유전을 측정해 통해 얻어지는 복합재료의 유전 특성을 비교함으로써 MMT의 박리가 복합재료의 유전특성에 미치는 영향을 평가하였다.

실 험

원재료 및 시편제작. 기저 수지로서 Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) 계열의 에폭시 수지인 YD128(Equivalent=187 g, Kukdo Chemical Co.)을, 경화제로는 변성 방향족 아민계인 TH432(Kukdo Chemical Co.)를 사용하였으며, 에폭시와 경화제의 당량비는 1.1 : 1로 하였다. 촉매는 1-methylimidazole(1MI)을 1.5 phr, 계면결합제로는 에폭시 계열인 γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane을 MMT 함량 대비 0.8 wt%를, 그리고 MMT는 Southern Clay사의 N⁺-montmorillonite Cloisite® 25A를 적용하였다. MMT는 그 분자구조에 관능기를 가지고 있지 않은 다음의 개질제로 개질된 것을 사용하였다.



여기서 HT는 hydrogenated tallow(C₁₈/C₁₆/C₁₄= 65/30/5)를 나타내며 개질 농도는 95 meg/100 g clay, 점토의 층간 높이는 18.6 Å이다. Table 1에 본 연구에 사용된 원재료의 구조식을 나타내었다.

점도 5~10 wt%를 에폭시에 혼합한 뒤 50, 70 및 80 °C의 온도에서 15분의 일정한 시간 동안 교반하여 master batch를 제

Table 1. Structure of Raw Materials

Component	Structure
Epoxy (DGEBA)	
Hardener	
Catalyst	
Coupling agent	

작하였으며, 이 혼합물을 상온으로 냉각한 뒤 경화제, 촉매 및 계면결합제 등을 첨가하고 호모게나이저(homogenizer)를 이용하여 충분히 혼합하였다. 그리고 다시 two roll mill을 이용하여 20분 동안 혼련함으로써 균질한 에폭시/MMT 복합재료를 제조하였다. 얻어진 복합재료는 원하는 크기로 압축성형한 뒤 160 °C에서 3시간 동안 후경화하였다.

XRD 시편은 20×20×0.5 mm³의 크기로 제작하였으며, TEM 시편은 후경화 후 microtoming하여 제작하였다. 또한 DEA(dielectric analyzer)용 시편은 압축성형을 통해 지름 40 mm, 두께 약 0.5 mm의 디스크 형태로 제작하였다.

측정. X-선 회절분석기(M18XHF, Macscience Co.)를 이용하여 40 kV와 100 mA로 나노복합체의 회절 패턴을 관찰하였으며, 이때 파장은 1.5406 Å로 Cu K_α 파였다. 또한 박리 복합체의 파단면을 TEM(CM200, Philips Co.)을 통해 200 kV의 가속전압을 인가하여 촬영하였다. 복합체의 유리전이온도(T_g)는 -50~350 °C까지 보정된 TA Instruments사의 시차주사열량계(DSC, TA-2910)를 사용하여 10 °C/min으로 질소분위기에서 측정되었으며, 이 때 sample pan으로 Al hermetic pan이 사용되었다. 그리고 Novocontrol GmbH사의 DEA를 사용하여 상온, 10⁻¹~10⁶ Hz의 주파수 범위에서 조성에 따른 유전상수(ε', ε'') 및 손실계수(tan δ)를 구하였다. 시편에 실버 페이스트를 도포하여 전극과의 접촉 저항을 최소화하였다.

결과 및 토론

MMT 함량이 6 wt% 및 7 wt%인 조성물의 X-선 회절 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서 보듯이 MMT를 6 wt% 첨가하였을 때 어떠한 간섭 피크도 관찰되지 않으며, 이로부터 실리케이트 층이 박리된 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. MMT 함량이 6 wt% 이하인 조성물은 모두 Figure 1(a)와 같은 결과를 나타내었으며, 따라서 이 조성물들에서의 MMT는 주로 에폭시 분자의 삽입에 의해 이루어진 나노 박리 복합체라

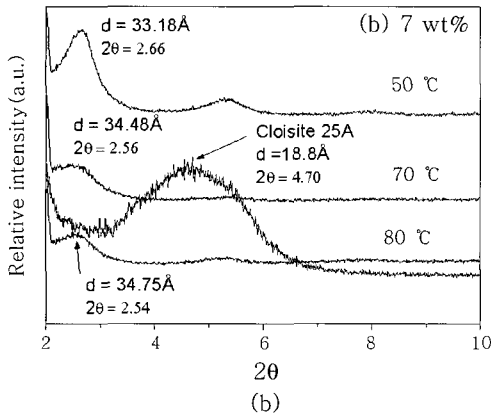
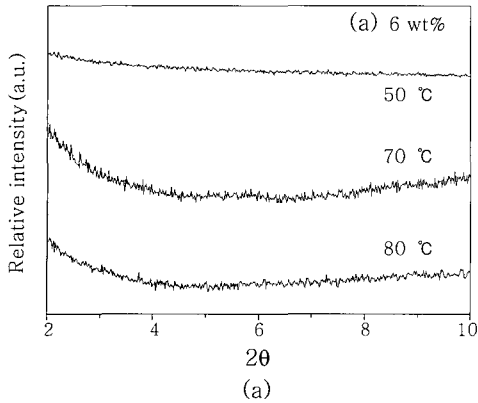


Figure 1. X-ray diffraction patterns of (a) 6 wt% and (b) 7 wt% montmorillonite filled epoxy composite with mixing temperature of epoxy/MMT master batch. XRD peak of Cloisite 25A is also shown in (b).

고 할 수 있다. 한편, Figure 1(b)와 같이 MMT 함량이 7 wt% 이상으로 증가하게 되면 두 개의 회절 피크가 발생하는 disordered intercalation을 나타내며, 함량이 6 wt%와 7 wt%를 경계로 서로 다른 회절 현상을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 또한 온도에 의한 영향도 현저하게 나타나고 있어서, X-선 회절 피크를 나타낸 7 wt% 조성물은 에폭시/MMT master batch 제조 온도가 상승할수록 그 피크 강도가 감소하고 있다.

에폭시와의 상용성을 고려할 때 MMT의 개질체에 수산기와 같은 관능기가 있는 구조가 삽입과 박리에 효과적이지만, 관능기가 없는 개질제로 개질된 경우에 있어서도 적은 점토의 함량에서 삽입과 박리가 관찰될 수 있는 결과를 보이고 있다.

X-선 회절 결과를 이용하여 점토의 층간 높이를 master batch 혼합온도의 함수로서 Figure 2에 나타내었다. 실험에 사용된 유기 점토의 층간 높이가 18.8 Å 임을 고려할 때, 에폭시와 점토를 단순히 혼합하는 과정도 거치고도 모든 조성에서 점토에서의 삽입이 발생하였다는 것을 알 수 있다. 점토 함량이 적을수록 층간 높이가 크게 나타났으며 10 wt%를 제외한 경우의 온도에 따른 층간 높이 증가는 거의 유사하게 나타났다. 그러나 10 wt%와 같이 다량의 점토가 적용된 복합재료에서는 층간 높이의 증가가 미미하였으며, 27.5 Å 전후로 거의 일정한 값을 나타냈다. 점토의 개

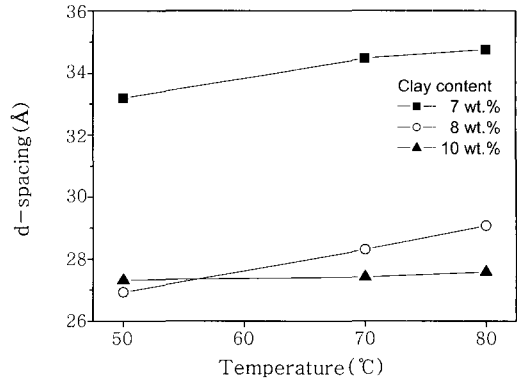


Figure 2. Change in interspacing distance of MMT with mixing temperature of epoxy/MMT master batch.

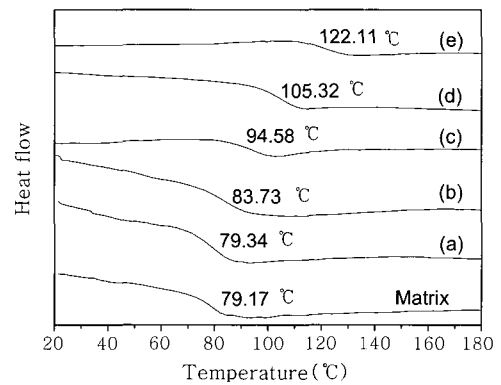


Figure 3. Comparison of T_g of matrix and 6 wt% clay composites (a) postcured at 160 °C for 3 h, (b) postcured at 200 °C for 4 h, and (c), (d) and (e) scanned to 250 °C at a rate of 10 °C/min after postcuring at 160 °C for 3 h. The mixing temperature of epoxy/MMT master batch is (a), (b) and (c) 50 °C, (d) 70 °C, and (e) 80 °C.

질제로 사용된 알킬암모늄 이온은 에폭시 수지의 self polymerization의 촉매로서 작용할 수 있는데,¹⁴ 혼합온도가 높아질수록 에폭시 수지의 이동성이 증가되어, 결과적으로 에폭사이드의 ring opening이 용이하게 되고, 따라서 에폭시의 반응성이 향상되기 때문에 층간 높이가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 또한, 점토 함량이 적절한 양보다 많아지게 되면 에폭시 수지의 이동성을 저하시켜 층간 유기물과 에폭사이드가 반응할 수 있는 확률이 낮아지기 때문에 온도가 증가하여도 층간 높이의 변화가 나타나지 않았던 것으로 판단된다. 점토의 함량이 많아지면 혼합온도 및 혼련시간을 증가시켜 알킬암모늄 이온의 반응성을 이용함으로써 MMT의 박리를 유도할 수 있을 것으로 판단되는데, 이와 같이 알킬암모늄에 의한 반응성이 MMT의 박리에 미치는 영향은 다음의 열적특성에 의해서 설명되어질 수 있다.

Figure 3은 삽입이 발생한 6 wt% MMT 충전 에폭시 조성물의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다. 여기서 (a), (b) 및 (c)는 50 °C에서, (d)는 70 °C, 그리고 (e)는 80 °C에서 에폭시/MMT master batch를 혼합한 결과이다. 160 °C에서 3시간 동안 후경화한 복합재료는 X-선 회절 분석 결과 부분 박리된 조성물로 나타났다으나

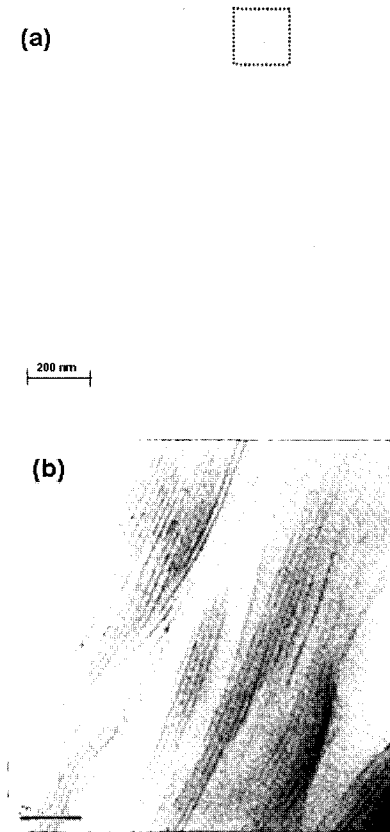


Figure 4. TEM image of 6 wt% clay/epoxy composite. The mixing temperature of epoxy/clay was 50 °C. (b) is the magnification of square in (a).

에폭시 수지의 T_g 와 비교했을 때 거의 변화가 없었다. 이것은 Figure 4의 TEM 사진을 통해서 알 수 있듯이 부분적으로 박리가 많이 일어났음에도 층간 거리의 변화가 거의 없는 부분도 동시에 확인할 수 있었는데, 이러한 부분은 상대적으로 짧은 시슬 길이를 갖는 층간의 유기물이 미반응 상태로 남아있을 뿐만 아니라 충분한 점토의 박리가 일어나지 않았기 때문에 T_g 가 거의 유사하게 나타난 요인으로 작용하였을 것으로 판단된다. 그러나 200 °C에서 4시간 동안 후경화를 실시한 시편의 경우는 약 4.6 °C 증가한 T_g 를, 또한 160 °C에서 3시간 후경화한 뒤 제차 10 °C/min의 속도로 상온에서 250 °C까지 2 단계 경화하였을 경우에는 15 °C 정도 증가한 T_g 를 나타낸 것으로 판단할 때, 미처 반응하지 못한 층간 유기물인 알킬 암모늄 이온이 에폭시의 경화 반응에 참여하여 고분자 사슬의 일부가 되기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 에폭시/MMT master batch 혼합온도를 70 °C 및 80 °C로 증가하였을 때에는 2 단계 경화에 의해 각각 105.32 °C 및 122.11 °C로 매우 크게 상승한 것을 관찰할 수 있었다. 한편 박리가 발생한 5 wt% MMT 복합재료의 T_g 는 Figure 3에 표시한 순서에 따라 (a) 79.79 °C, (b) 84.41 °C, (c) 97.45 °C, (d) 106.82 °C, 및 (e) 123.08 °C의 값을 나타냈으며, 6 wt%의 경우와 유사하거나 다소 높은 T_g 를 보였다.

Figure 4는 6 wt% 점토 충전 복합재의 TEM 사진을 보여준

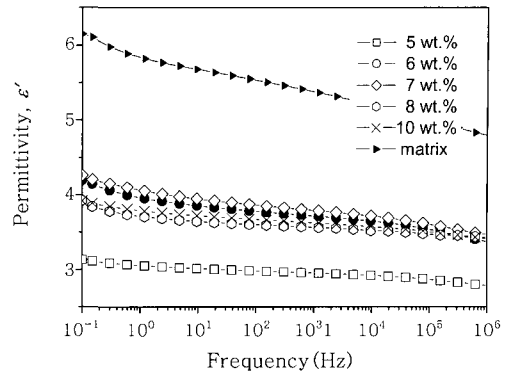


Figure 5. Dielectric constant of epoxy and epoxy/clay composites with frequency. The epoxy/clay precursor was prepared at 80 °C.

다. Figure 4 (b)는 (a)의 사각 부분을 확대한 것이다. XRD 분석에서 명료하게 박리가 일어났다고 언급한 조성이지만, 삽입과 박리가 함께 존재함을 관찰할 수 있었다. 또한 삽입이 일어났더라도 층간 거리가 다양하며, 그 중에서도 약 50 Å 이상으로 박리가 가깝게 층간 거리가 증가한 것도 볼 수 있었다. 나노 박리 에폭시 복합재료는 100% 박리는 거의 불가능하다. 다만 부분적으로 박리가 일어나는 것을 X-선 회절분석과 TEM 사진으로 관찰할 수 있었다.

TEM 및 X-선 회절 분석 결과 이 두 가지 분석법으로 복합재의 박리 및 삽입 정도를 평가하기에는 유사한 한계점을 가지고 있음을 알 수 있다. TEM이나 XRD는 전체 조성물 중에서 아주 미세한 영역만을 선택적으로 분석하는 것이기 때문에 시편의 어느 부분을 선택해서 측정하느냐에 따라 통계학적 오차 범위가 크다고 할 수 있으며, 소재 전반에 걸친 박리 및 삽입의 정도를 판단하기에는 다소 미흡한 부분이 있다고 하겠다.

Figure 5에 에폭시 수지와 에폭시/MMT 복합재료의 주파수에 따른 유전율을 비교하였다. 에폭시/MMT master batch 혼합온도는 80 °C였다. 에폭시에 MMT를 분산시킴으로써 전 주파수 영역에서 에폭시 수지의 유전율이 감소하는 것을 알 수 있으며 Nam 등에 의해 보고된 것과 동일한, 즉 MMT의 박리가 일어난 경우에는 매트릭스 수지보다 낮은 유전율을 갖는 결과를 얻을 수 있었다.¹⁵ 측정된 에폭시 수지의 유전 상수는 문헌에 나타난 4~6의 값과¹⁶ 잘 일치하고 있으며, 주파수가 증가함에 따라 6.2에서 5.4로 감소하는 주파수 의존 특성을 나타내고 있다. 에폭시/MMT 복합재료에서는 이러한 주파수 의존 특성이 MMT 충전에 의해 완화되고 있으나, MMT 충전량과 유전율과는 어떠한 상관관계도 찾을 수가 없었으며, 5 wt% 충전하였을 경우를 제외하고 나머지 함량에서는 거의 유사한 유전율을 보이고 있다.

에폭시는 경화가 완료된 분자구조에 수산기가 다량 포함되어 있기 때문에, 이러한 영구 쌍극자가 전기장 방향에 따라 배향하여 분극이 발생하는 배향분극(orientation polarization)의 영향에 의해 높은 유전율을 나타낸다. 그러나 에폭시에 MMT를 충전하게 되면 에폭시 구조에서의 영구 쌍극자 배향이 실리케이트 층에 의해 방해받을 것이고 또한 박리가 상대적으로 잘 발생한 복합재

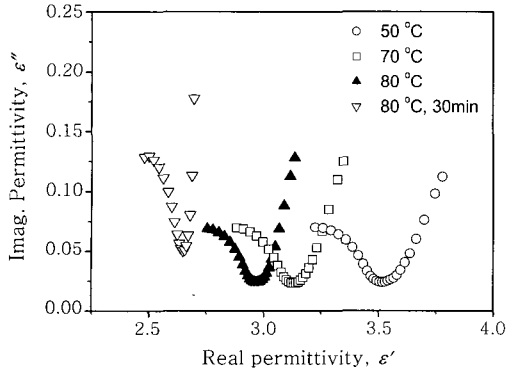


Figure 6. Cole-Cole plot of 5 wt% of clay filled epoxy composites with mixing temperature of epoxy/clay precursor.

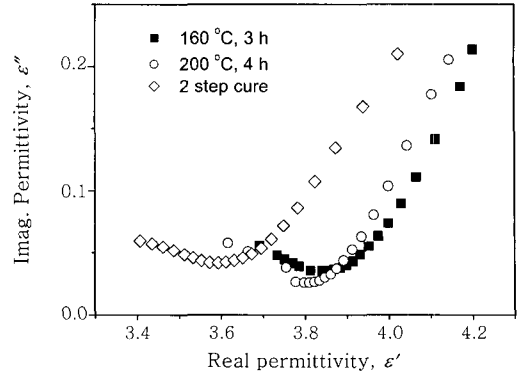


Figure 7. Cole-Cole plot of 6 wt% of clay filled epoxy composites with postcuring condition. The mixing temperature of epoxy/MMT master batch was 80 °C.

료에서는 쌍극자의 배향이 더욱 억제될 것이기 때문에 유전율이 낮아진 것으로 사료된다. 따라서 가장 낮은 유전율을 보이고 있는 5 wt% 함량의 복합재료에서 가장 효율적인 MMT의 박리 또는 삽입이 발생하고 있다고 할 수 있다.

한편 이와 같은 MMT에 의한 유전율의 변화는 에폭시/MMT master batch 혼합온도의 영향에 의해서도 더욱 명확해 질 수 있다.¹⁷ Figure 6은 5 wt% MMT를 충전한 에폭시 유전율을 master batch 혼합온도에 따라 Cole-Cole plot 형태로 나타낸 것이다. 여기서 높은 주파수에서는 높은 유전율을 낮은 주파수에서는 낮은 유전율을 나타낸다. 에폭시와 MMT의 혼합온도가 증가할수록 유전율이 감소하고 있으며, 이것은 MMT의 삽입과 박리가 상대적으로 잘 일어나기 때문인 것으로 풀이될 수 있다. 또한 50 °C에서의 유전율 실수값은 3.23에서 3.78까지 변화하고 있는 것에 비해 80 °C에서는 2.76에서 3.14로 변화하고 있어 주어진 주파수 영역에서의 유전율 변화폭도 감소하고 있다. 이것은 Figure 5에서의 MMT 충전 영향에서도 언급한 바와 같이 주파수 의존 특성이 MMT 충전에 의해 감소하고 있다는 것을 나타낸다. 에폭시/MMT의 혼합온도뿐만 아니라 혼합시간을 증가시켰을 경우에도 MMT의 삽입과 박리가 잘 일어날 수 있다는 것을 예상할 수 있는데, Figure 6에는 에폭시/MMT 혼합온도가 80 °C일 때 혼합시간을 30분으로 2배 길게 한 결과를 비교하여 나타내었다. 유전율 실수값이 감소하고 있을 뿐만 아니라 주파수에 따른 변화폭도 매우 감소하였다. 그러나 유전율 허수값은 상대적으로 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있었다. Figure 6의 결과는 5 wt%의 MMT를 충전한 것이지만, 이보다 높은 함량에서도 에폭시/MMT 혼합온도를 높게, 그리고 혼합시간을 길게 할수록 유전율 실수값이 감소한다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7에는 후경화 조건에 따른 6 wt% MMT 충전 에폭시 복합재료의 Cole-Cole plot 결과를 나타내었다. 여기서 에폭시/MMT master batch는 80 °C에서 15분간 혼련한 것이다. 후경화 조건이 200 °C, 4 h이었을 경우의 유전 특성은 160 °C, 3h의 조건과 거의 유사하거나 다소 낮은 유전율 실수값을 보이고 있으나, 2 단계 경화에 의해서 유전율 실수값이 매우 크게 감소한 결과를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Figure 3의 DSC 결과와 일치하는 것으로서, 80 °C의 높은 온도에서 에폭시/MMT를 혼합하

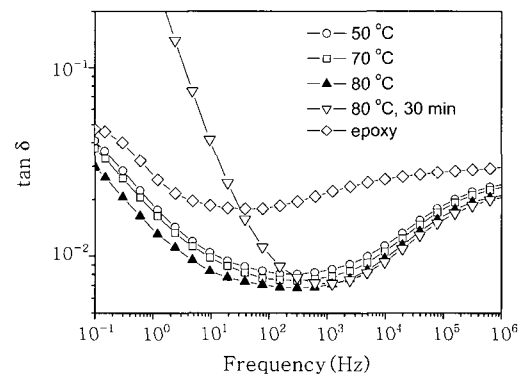


Figure 8. Loss tangent of 5 wt% of clay filled epoxy composites with mixing temperature and time of epoxy/MMT master batch.

고, 2 단계 경화에 의해 미처 반응하지 못한 층간 유기물을 에폭시와 반응하도록 유도함으로써 MMT의 박리가 상대적으로 충분히 일어난 결과를 보이는 것이라 할 수 있다. 또한 이러한 MMT의 박리에 의해 전기장에 대한 에폭시 수지의 배향 분극이 억제되기 때문에 낮은 유전율 실수값을 나타냈다. 단, 유전손실을 나타내는 유전율 허수값은 경화 조건에 따른 변화가 거의 나타나고 있지 않기 때문에 MMT의 박리에 의한 유전손실 억제 효과는 낮다고 할 수 있다. 160 °C, 3 h 경화조건의 결과는 Figure 5에서의 6 wt% 결과와 일치한다.

인쇄회로 기판재료로서 에폭시 수지가 적용될 경우에는 고주파 손실이 유전율 허수값에 비례하기 때문에 유전상수보다 유전손실이 더 중요한 인자로 여겨지고 있으며, 특히 이러한 손실은 사용 주파수대가 증가할수록 주파수에 비례해서 증가되어 분자 마찰에 의한 열로 손실되기 때문에 유전손실이 낮은 재료의 적용을 요구한다.^{2,3}

Figure 8은 Figure 6의 결과를 바탕으로 하여 에폭시/MMT 혼합온도에 따른 5 wt% 충전 에폭시 복합재료의 tan δ를 나타낸 것이다. 5 wt%의 MMT 충전에 의해 에폭시 수지보다 낮은 손실계수 값을 얻을 수 있었다. 또한, 전 주파수 영역에서 에폭시/MMT의 혼합온도가 증가할수록 tan δ가 낮아지고 있으나 그 감소폭은

적은 것으로 나타났다. 유기 점토 분산 고분자 복합재료에서는 유전율이 감소함에 따라 유전손실도 감소하는 것이 일반적이는데,¹⁵ 에폭시/MMT 혼합온도 증가에 따라서도 유전율의 감소와 함께 유전손실이 낮아진 것은 Figure 6의 결과에서와 같이 MMT의 박리 또는 삽입이 효과적으로 일어남으로써 에폭시 구조 내에서의 쌍극자가 배향하지 못하도록 억제한 결과로 판단된다. 에폭시/MMT master batch 혼합온도를 80 °C로 하고 혼합시간을 30분으로 2배 길게 한 복합재료는 특정 주파수 이상에서는 낮은 $\tan \delta$ 를 나타내고 있는 반면 낮은 주파수에서는 상대적으로 매우 높은 $\tan \delta$ 를 보이고 있다. Figure 6에서도 상대적으로 높은 유전손실, 즉 높은 유전율 허수값을 나타내었는데, 이것은 MMT의 박리와 삽입이 잘 일어났기 때문에 암모늄염이 에폭시 수지 중에 노출되어 그 함량이 증가하고, 이러한 염이 전기전도도를 상승시키는 결과를 초래함으로써 leakage current로 손실되었기 때문으로 풀이될 수 있다. 그러나 주파수가 증가할수록 낮은 $\tan \delta$ 를 나타내는 것으로 판단할 때, MMT의 박리와 삽입이 잘 발생하여야 유전특성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

결 론

에폭시 수지와 몬모틸로나이트(MMT) master batch 혼합시간을 15분으로 일정하게 했을 때, 혼합온도와 MMT의 함량에 따라 복합재료의 삽입 및 박리를 XRD, TEM, DSC 등을 이용한 분석 결과와 유전특성 분석 결과를 비교하였다. Master batch 혼합온도와 관계없이 6 wt%까지의 낮은 함량에서 박리가 일어난 것을 확인하였으며, 7 wt% 이상 MMT를 분산한 조성은 혼합온도에 따라 층간 거리가 증가하는 것을 알았다. 적절한 후경화 조건을 선택하여 층간 유기물의 반응 참여를 유도함으로써 복합재료의 유리전이온도를 향상시킬 수 있었으며, 이때 Master batch 혼합온도를 증가하면 내열성의 향상이 더욱 두드러지게 나타나는 결과를 얻을 수 있었다. MMT의 박리가 가장 효과적으로 발생한 5 wt% MMT 복합재료에서 주파수에 따른 유전상수값이 가장 낮게 나타났으며, master batch 혼합온도를 증가시킴으로써 유전특성도 향상시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. MMT의 충전에 의해 에폭시 구조에서의 영구 쌍극자 배향이 방해를 받고 박리가 상대적으로 잘 발생한 복합재료에서는 쌍극자의 배향이 더욱 억제될 것이기 때문에 유전특성이 향상된다고 판단할 수 있었다.

감사의 글 : 본 논문은 고려대학교 교내 특별연구비의 지원에 의해 수행된 연구 결과로써, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. G. Pecht, L. T. Nguyen, and E. B. Hakim, *Plastic-encapsulated Microelectronics: Materials, Processes, Quality, Reliability, and Application*, John Wiley & Sons, Inc., New York, Chap. 2, 1995.
2. "Present State and Future Prospect of 2005 Electronics Polymer Materials (Japanese)", Fuji Chimera Research Institute, Inc., Tokyo, 2005.
3. C. Shibata, "Polymeric Materials and Microwave Properties", in *Development of Plastic Materials for Microwave Applications*(Japanese), F. Baba, Editor, CMC, Tokyo, Chap. 2 (2005).
4. K. Igarashi, Japanese Patent 354754 (2001).
5. Y. Usami, S. Demura, K. Fujimura, and K. Takahashi, Japanese Patent 82063 (2003).
6. I. Komuku, M. Hirai, and T. Imada, Japanese Patent 240654 (2001).
7. T. Hirai and T. Imura, Japanese Patent 252951 (2003).
8. K. Ishii, Y. Norisue, S. Hiramatsu, and M. Miyamoto, Japanese Patent 206333 (2003).
9. T. Yoshida, Japanese Patent 256137 (2002).
10. T. Suwa, Japanese Patent 69156 (2002).
11. J. W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 31 (1999).
12. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
13. S.-U. Lee, I.-H. Oh, J. H. Lee, K.-Y. Choi, and S.-G. Lee, *Polymer(Korea)*, **29**, 271 (2005).
14. T. Lan, P. D. Kaviratna, and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solid*, **57**, 1005 (1996).
15. J.-D. Nam, S. D. Hwang, H. R. Choi, J. H. Lee, K. J. Kim, and S. Heo, *Smart Mater. Struct.*, **14**, 87 (2005).
16. C. C. Ku and R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers: Chemical Principles*, Hanser Publishers, New York, p. 335 (1987).
17. E. P. M. Williams, J. C. Seferis, C. L. Wittman, G. A. Parker, J. H. Lee, and J.-D. Nam, *J. Polym. Sci. B*, **42**, 1 (2004).