

논문 20-1-7

## CS졸을 이용한 Poly(epoxy-imide)-나노 Silica 하이브리드 필름의 합성과 유전특성

### Synthesis of Poly(epoxy-imide)-Nano Silica Hybrid Film via CS Sol-gel Process and Their Dielectric Properties

한세원<sup>1,a</sup>, 한동희<sup>1</sup>, 강동필<sup>1</sup>, 강영택<sup>1</sup>

(Se-Won Han<sup>1,a</sup>, Dong-Hee Han<sup>1</sup>, Dong-Pil Kang<sup>1</sup>, and Young-Taec Kang<sup>1</sup>)

#### Abstract

The new PEI(poly(epoxy-imide))-nano Silica film has been synthesized via in situ CS sol process, and the chemical bonding and microstructure of nano silica dispersed in resin were examined by FT-IR, TAG and SEM. The dielectric properties of these hybrid films over a given temperature and frequency ranges have been studied in a point of view of stable chemical bonding of nano Silica filler. The results from IR spectra and SEM photograph indicated that PEI-Silica hybrid film prepared with nano CS sol process has been synthesized in uniform and chemical bonding. The decrease property of dielectric constant with CS content, tangent loss consistent of given frequency and temperature has been explained in terms of the chain movement of polymer through chemical bonding and size effect of nano silica. The new PEI-CS sol hybrid film with such stable chemical and dielectric properties was expected to be used as a high functional coating application in ET, IT and electric power products.

**Key Words** : PEI(poly(epoxy-imide)), CS sol, Hybrid film, Nano silica, Dielectric properties

#### 1. 서론

최근 IT, ET, 전력 등의 다양한 산업분야에서 나노복합소재에 대한 관심이 증폭되고 있다. 초기 단일형(single ingredient), 복합형(composite), 기능선택형(functional) 소재에 이은 제4세대 소재로 불리는 나노 하이브리드(nano hybrid) 소재가 활발하게 연구 개발 되고 있다[1,2].

유무기 하이브리드(organic-inorganic hybrid) 소재는 기존 유기 고분자의 화학적, 기계적, 물리적 한계를 무기물과의 하이브리드 합성법으로 상당히 극복할 수 있어 전자, 통신 및 전력 핵심부품으로 이용이 가능하다. 만일 강화요소가 더욱 작아

지는 경우 구조적 완전성이 보완되는데, 원자 또는 분자수준에 이르면 궁극적인 강화효과를 기대할 수 있다. 그러나 강화요소가 작아질수록 내부표면적이 커지게 되어 일반적인 분산방법으로는 수지 내에서 균일하게 분산되기 보다는 편석(agglo-merating)되는 경향이 있다. 또한 분산 시 강화요소와 수지 간의 접촉표면이 극적으로 증가하여 계면에서 강한 결합(intense interaction)이 발생하는 문제가 있다. 이러한 면에서 졸겔(Sol-Gel) 합성법은 무기물 입자 표면에 고분자수지와 네트워크를 구성하도록 기능성기(functional group)를 도입하여 균일하게 분산 강화시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.

전기, 전자, 통신용 부품의 내열성의 한계가 점차 높아지는 상황으로 고온 사용 환경에서 전기적 유전특성과 접착특성이 우수한 코팅 유전체의 개발이 필요하다. 유무기 하이브리드의 기본수지(matrix resin)로 다양한 고분자가 용도에 따라 사용되고 있지만 내열성과 기계적 강도, 낮은 유전

1. 한국전기연구원 재료응용연구단

(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : swan@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 9. 18

1차 심사 : 2006. 12. 12

심사완료 : 2006. 12. 18

을, 흡습성 등에서 뛰어난 특성을 갖는 폴리이미드(polyimide)는 고성능을 요구하는 중요 유전 코팅 재료 선호되고 있다[3]. 그러나 PI는 구리, 알루미늄과 같은 금속도체와 접착성(adhesion)이 에폭시와 비교하여 낮은 단점이 있다. 이것은 PI 필름표면에 반응성 활성그룹이 적기 때문에 PI의 접착강도를 증가시키기 위해 변성 PI, 예를 들면 폴리에폭시이미드(poly(epoxy-imide 이하 PEI)) 등이 사용된다. 한편 실리카는 다른 무기물과 비교하여 가격적인 면과 유전특성이 우수하기 때문에 하이브리드용 무기 필러로 많이 사용되고 있다[4].

본 연구에서는 기존 고분자 수지의 내열성(열팽창율, 변형온도), 기계적 접착성 및 전기적 특성(코로나 내구성, 유전율)을 개선하기 위해 폴리에폭시이미드(PEI)를 기본 수지로 하여 CS졸(Colloidal Silica Sol)을 하이브리드화한 코팅용 필름을 합성하였다. 고분자 수지와 나노 실리카가 구조적으로 적절히 하이브리드된 여부와 균일한 분산강화 여부가 차후 복합수지의 물리적 특성을 결정하고 물성 제어의 가능성을 확보하는 관건이다. 여기서는 CS를 졸겔법으로 표면처리하여 합성된 하이브리드 필름에 대해 FT-IR, TGA, SEM 등을 사용하여 화학적 하이브리드 상태와 미세조직 등을 분석하였다. 한편 유전특성은 유기 나노 하이브리드 소재에서 분산강화 형태에 민감하게 반응하는 중요한 물성으로 나노 실리카 조성에 따른 유전특성의 온도, 주파수 의존성을 실험하여 하이브리드 합성의 미세조직 분석결과를 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

실험용 Colloidal Silica는 Ludox HSA(고형분 30%, 입자크기 12 nm, ph 3.5-5 (주)유니캡)를 사용하였으며, 표면 처리용 실란은 MTMS(Methyl Trimethoxy Silane)는 Toshiba사의 TSL 8113 시약을 사용하였다. 용매로는 Isopropyl alcohol(IPA, Oriental)과 촉매로는 acetic acid(AA, 동양화학)을 사용하였다. 기본 바니쉬 수지로는 PEI(polyepoxyimide)로 표 1에 기본 물성을 요약하였다. 바니쉬 수지와 반응성 실란으로는 ETMS(3-Glycidoxypropyl Trimethoxy Silane)를 사용하여 실리카 표면을 활성화하였다.

### 2.2 CS졸 및 하이브리드 합성

CS졸은 그림 1과 같은 공정으로 합성하였다. CS와 MTMS의 함량비와 희석용 EtOH를 조절하

표 1. PEI(polyepoxyimide)의 기본 물성.

Table 1. Basic physical properties of PEI (polyepoxyimide).

항목	점도	비중	절연강도	선팽창계수
단위	at 25 °C, cps	at 25 °C	kV/mm	1 /°C
값	10,000 max	1.23±0.05	21	6×10 <sup>-5</sup>

표 2. ETMS-CS졸과 PEI 수지 경화조건.

Table 2. Hardening conditions of ETMS-CS sol with PEI resin.

수지	CS실란졸	Luperox531M80	경화조건
100	0~100	고형분대비 0.5~1 wt%	200 °C, 2 hr

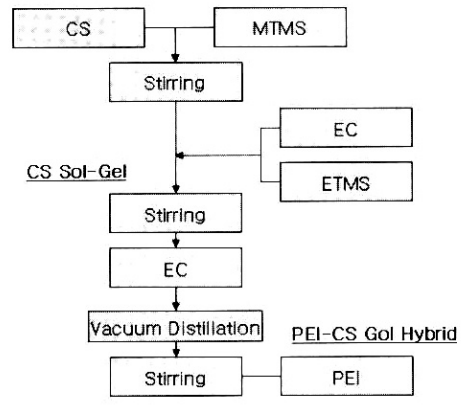


그림 1. CS졸 및 하이브리드 합성공정.

Fig. 1. The synthesis process of CS sol and Hybridization.

여 최적의 표면 실란처리 반응 조건을 확보하였다. MTMS 반응을 확인한 후 희석용매 EC와 반응성 실란 ETMS 혼합물의 탈수처리를 거쳐 최적적인 ETMS-CS 졸을 제조하였다. 제조된 ETMS-CS졸과 PEI 수지는 표 2와 같은 조건으로 유기 하이브리드 합성하여 코팅 처리하였다. 이때 코팅된 필름의 두께는 30-50 μm 정도로 실험하였다. PEI 수지와 ETMS-CS졸과의 하이브리드화는 PEI 수지와 CS 조성비가 0, 3, 10 wt%인 시편을 대상으로 하이브리드된 미세구조와 유전특성 등을 비교 분석하였다.

### 2.3 측정

FT-IR(Fourier Transfer Infrared,)을 사용하여 PEI-CS졸 하이브리드 시편의 화학적 결합구조를

분석하였다. TGA(Thermogravimetric Analyzer, TA SDT Q600)를 사용하여 제조된 필름의 열분해 특성을 실험하였다. PEI 수지에 실란졸의 분산강화를 확인하기 위해 FE-SEM(Field Emission Secondary Electron Microscope, Hitachi S4800)을 사용하여 미세조직을 비교 분석하였다. 유전특성은 Impedance Analyzer(HP 4194A)를 사용하여 1 kHz-100 kHz 주파수 범위에서 유전율( $\epsilon'$ )과 유전손실( $\tan\delta$ )을 측정하였다. 한편 유전특성은 전기로를 사용하여 상온에서 200 °C까지 온도를 달리하면서 온도 의존성을 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 FT-IR 분석

수지에 실리카 필러를 첨가하는 방법은 잘 알려져 있다. 일반적인 방법은 고운 실리카 분말을 수지와 혼합하여 분산시키는 것으로 간단한 공법이지만 이 경우 실리카를 수지에 고르게 분산시키는 데 한계가 있다. 최근 많이 사용하는 PAI Silica 하이브리드 합성은 TEOS(Tetraethoxysilane)를 사용하여 PAI 고분자 말단에 선택적으로 도입하는 것으로 기존 혼합법과 비교하여 수지에 실리카를 분산시키는 데 우수한 효과가 있다. 그러나 이방법의 경우 합성되는 실리카의 입도제어와 온전한 화학적 하이브리드를 얻는데 한계가 있다[10]. 본 실험에서는 이러한 단점들을 극복하기 위하여 CS졸 공법을 도입하여 나노 실리카의 균일한 분산강화와 수지와 화학적 하이브리드를 시도하였다.

그림 2는 PEI 수지와 PEI-CS졸(10 wt%) 하이브리드 시편의 화학적 결합구조를 확인하기 위한 FT-IR 분석 결과이다. 일반적으로 경화되기 전 에폭시기(epoxy group)의 흡수피크는  $910\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 경화가 완전히 일어나면 사라진다. PEI 수지의 경우  $910\text{ cm}^{-1}$ 의 흔적이 없는 것으로 보아 경화반응은 잘 이루어진 것으로 판단된다. PEI 수지에서 폴리아믹산(polyamic acid)이 PI로 완전히 이미드화되지 못한 경우  $1660\text{ cm}^{-1}$  C-O의 흡수피크가 나타난다. 이것은 경화온도가 낮거나 시간이 부족한 경우 발생하는데, 이 경우 PEI의 접착강도가 현저히 낮아진다. 또 PEI 수지에서  $1720\text{ cm}^{-1}$ (C=O, in phase) 흡수피크는 이미드링의 형성을 나타내고,  $1385\text{ cm}^{-1}$  및  $725\text{ cm}^{-1}$ 는 C-N-C기에 의한 흡수피크로 이미드기(imide group)에 의한 반응으로 에폭시가 이미드화된 상태를 확인해주는 전형적인 결과이다. PEI수지와 CS졸이 하이브리드화되

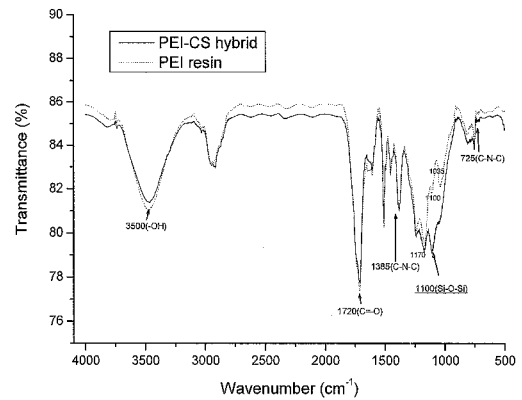


그림 2. PEI 수지와 PEI-CS졸(10 wt%) 하이브리드 시편의 FT-IR 분석.

Fig. 2. The FT-IR spectrum of hybrid sample(PEI resin and PEI-CS sol 10 wt%).

면 (Si-O-Si symmetric)에 의한  $850\text{ cm}^{-1}$ 와 (Si-O-Si network)에 의한  $1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 실리카의 흡수피크가 뚜렷이 반응하게 된다[6]. 실리카 표면의 OH기가 PEI의 C=O기의 결합이 물리적인 상태보다 화학적 결합상태인 경우 (Si-O-Si network)에 의한  $1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 실리카의 흡수피크는 활성화되어 나타난다. 이는 화학적인 결합의 경우 PEI에 가교 결합되어 있는 실리카가 상대적으로 많기 때문에 (Si-O-Si) 신축 진동이 증가되기 때문이다.

#### 3.2 TGA 분석

그림 3은 PEI 수지와 CS 조성이 3 wt%로 합성된 시편의 TGA 분석 결과를 비교한 것이다. PEI 수지의 경우 열분해가  $350\text{ °C}$  부근에서 시작하는데 비해 실리카가 합성된 PEI-CS 하이브리드 시편은  $20\text{ °C}$  정도 지연되어 열분해가 시작된다. 이러한 현상은 수지와 가교 결합된 실리카로 말미암아 PEI 수지의 열분해 반응이 지연되거나 PEI 수지 내에 존재하는 실리카가 열적 안정성을 증가시켰기 때문으로 판단된다.

#### 3.3 SEM 분석

PEI 수지와 나노 실리카를 하이브리드화하는 경우 실리카 입자의 분산상태가 매우 중요하다. 기존 대부분의 분산방식의 경우 수십 나노크기의 실리카를 균일하게 분산시키는 것은 대단히 어려운 기술이다. 그림 4는 실리카의 분산 상태를 확인하기

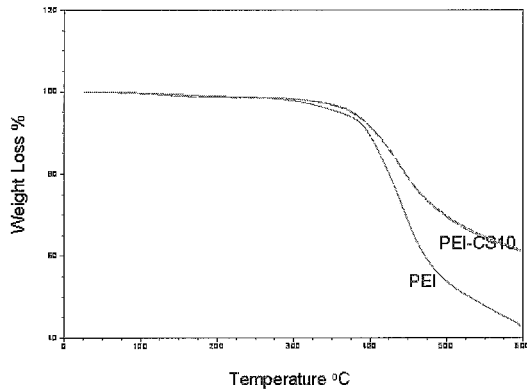


그림 3. PEI 수지와 PEI-CS졸(10 wt%) 하이브리드 시편의 TGA 분석

Fig. 3. The TGA analysis of hybrid samples (PEI resin and PEI-CS sol 10 wt%).

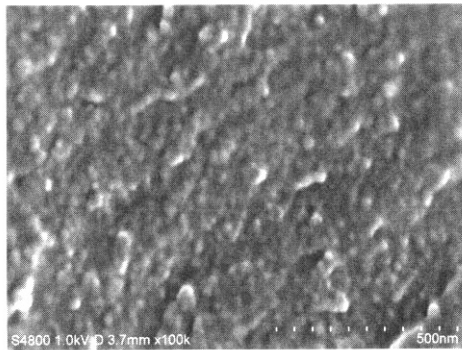


그림 4. PEI-CS졸(10 wt%) 하이브리드 시편의 SEM 사진.

Fig. 4. The SEM photograph of hybrid sample (PEI resin-CS sol 10 wt%).

위해 CS 첨가량이 많은 PEI-S10 시편의 파단면에 대한 전자현미경 사진이다. 사진에서 보듯이 부분적인 편석이 존재하지만 전반적으로 구형의 균일한 분포를 하고 있으며 대부분의 실리카 입자는 약 20 nm 미만으로 측정되었다. 이것은 실리카 표면을 활성화 처리하여 PEI 수지에 분산시키는 CS 졸법에 의한 하이브리드 합성의 우수성을 잘 나타내는 결과로 이로 인한 물리적 성질의 향상을 기대할 수 있다.

### 3.4 유전특성

그림 5는 CS 조성에 따른 유전율의 변화를 측정한 결과이다. CS 조성이 5 wt%까지 증가함에

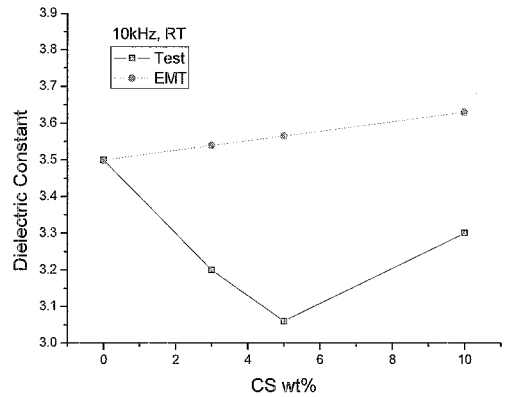


그림 5. CS 조성에 따른 유전율 특성곡선.

Fig. 5. The dielectric constant curve with CS compositions.

따라 유전율은 3.05까지 점차 감소하다가 10 wt%에 이르면 유전율은 다시 증가하였다. 일반적으로 마이크로 필러를 분산 강화시키는 경우 많이 알려진 EMT(Effective Medium Theories)의 Maxwell Garnet 모델( $\epsilon = v_1\epsilon_1 + v_2\epsilon_2$ ) 여기서 PEI 유전율은 3.5, CS 유전율은 3.9)에 따라 유전율은 다소 증가한다 [5]. 나노 필러를 분산 강화시키는 경우 유전율은 감소하는 현상은 CS량의 증가에 따라 유전율이 감소하는 현상은 EMT 모델로 적절한 설명이 힘들다. 실리카 입자가 나노크기로 분산되는 경우 유전율 4.5의 값을 갖는 실리카와 편석으로 만들어진 낮은 유전율 1.0의 자유공간(free pocket)의 체적비만큼의 유전율의 변화를 가져올 것이다. 앞에서 검토한 SEM 미세조직사진에서 보면 CS 첨가량이 늘어나면 일부 편석에 따른 내부공간의 증가로 유전율 저하에 일부 영향을 미칠 것으로 예상된다.

나노 실리카의 첨가량이 증가하면 PEI 체인의 집적도가 약해져 유전완화가 나타난다. 이러한 효과는 체인길이가 짧고 단단한 구조의 폴리이미드계의 경우 더 현저히 나타나는데, 이는 나노 실리카 입자의 증가로 인해 이동도의 감소를 가져온다 [7]. 결국 계면이 활성화 처리된 나노 필러의 경우 계면 고분자 수지의 체인 이동도가 억제되어 수지 체인의 완화(relaxation)가 감소되기 때문이다. 구조적으로는 나노크기의 필러는 수지체인의 얽음작용(entanglement)을 증가시켜 유전율의 감소가 발생한다고 알려져 있다. 즉, 나노크기의 입자가 분산되는 경우 표면적이 증가하고 사슬 얽음영역이 심화되어 수지체인의 움직임이 속박하면서 유전율의 감소가 나타나는 것으로 유전완화가 감소

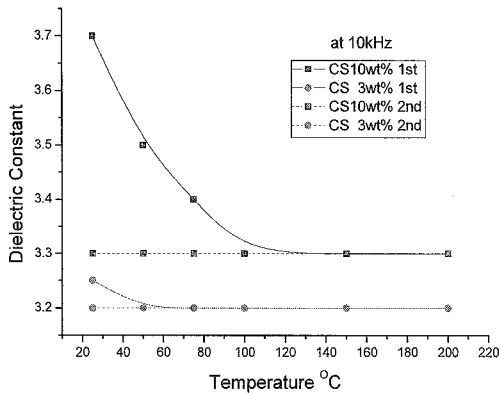


그림 6. PEI-CS 하이브리드 시편의 유전율-온도 특성.

Fig. 6. The dielectric constant-temperature curves with CS compositions.

되는 결과의 보완적 결과로 생각된다. 나노 실리카가 첨가되면서 PEI 체인의 움직임이 경직되는 현상은 그림 3의 TGA 분석에서 열분해 온도가 높아지고 분해속도도 지연되는 열특성과 일치한다. 본 실험에서는 유전완화로 감소하던 유전율이 다시 증가되는 것으로 보아 CS 조성이 5 wt% 이상되면 EMT에 따르는 유전율의 영향이 작용하는 것으로 판단된다.

그림 6은 CS 조성(3, 10 %)에 따라 주파수와 온도를 높이면서 유전율을 측정할 결과이다. 처음 온도(최대 200 °C까지)를 높이는 단계에서 두 조성에서 모두 100 °C 부근까지 유전율의 감소를 보이지만 그 이후 온도에서는 일정한 유전율을 유지하는 것으로 나타났다. 실리카가 3 % 함유된 시편은 유전율 감소율이 3 % 미만이지만 실리카가 10 % 함유된 시편은 감소율이 10 % 정도로 초기 감소율에서 큰 차이를 나타내었다. 이는 CS줄을 만드는 과정에서 동일한 감압 또는 경화를 거치는 경우 CS 실란 함유량이 많은 시편에서 증발성 성분(수분 또는 용매)이 더 많이 잔류하였거나, PEI와 경화시 용매가 충분히 제거되지 않아 유전특성에 영향을 미친 것으로 판단된다. 이러한 현상은 폴리이미드계 필름의 유전특성에서 흔히 발생하는 현상으로 PEI 수지가 내포하는 수분과 같은 증발성 물질이 처음 승온 과정에서 제거되면서 유전율의 저하에 영향을 미친 것이다[8]. 수분과 용매는 주로 기공(empty void)에 스며들게 되는데 실리카가 많이 존재하는 경우 트랩으로 작용하여 잔류하는 수분과 용매가 증가할 것으로 예상된다. PEI-CS

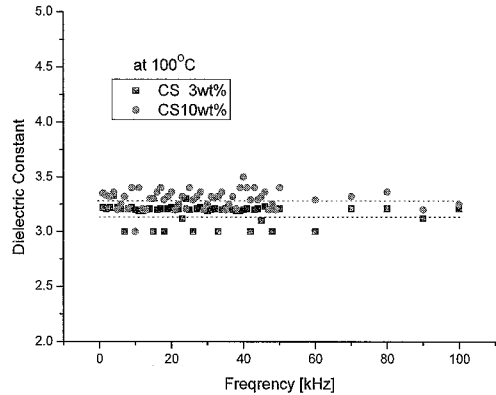


그림 7. PEI-CS 하이브리드 시편의 유전율-주파수 특성.

Fig. 7. The dielectric constant-frequency curves with CS compositions.

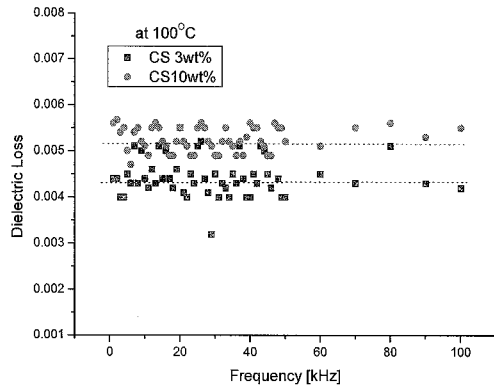


그림 8. PEI-CS 하이브리드 시편의 유전손실-주파수 특성.

Fig. 8. The dielectric loss-frequency curves with CS compositions.

하이브리드 합성된 두 시편 모두 상온에서 200 °C 온도범위에서 유전율의 변화율이 1 % 미만으로 상당히 안정적인 온도특성을 가지고 있었다.

주파수를 1 kHz에서 100 kHz 범위에서 시편의 온도에 의한 영향을 고려하여 100 °C까지 승온 후 유전특성을 실험하였다. 그림 7, 8은 CS 조성에 따른 유전율과 유전손실의 주파수특성으로 이 범위에서 거의 일정한 유전율 값을 유지하였다. 일반적으로 마이크로 필러를 혼합하는 경우 1 kHz 부근에서 Maxwell-Wagner 효과에 의한 분극 피크가 발생하지만, 나노 실리카 필러가 혼합된 경우 0.1

Hz-1 MHz의 주파수 영역에서 주어진 온도에 일정한 유전율이 나타난다[9]. 이러한 주파수 특성은 나노 하이브리드의 특징으로 수지와와의 화학적 결합상태를 민감하게 설명하는 결과이다. 나노 실리카 입자가 수지와 화학적 결합 또는 국재 (confinement)되면서 체인의 움직임을 감소시키기 때문에 TGA의 열분해 온도 지연과 CS량의 증가에 따른 유전율의 감소 현상을 보완해 주는 결과로 분석된다.

#### 4. 결론

폴리에폭시이미드(PEI)를 수지로 하여 CS졸과 하이브리드 필름을 합성하여, PEI 수지와 나노 실리카와 화학적 하이브리드 특성과 유전특성을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- CS졸 방법으로 제작된 시편의 FT-IR분석에서 (Si-O-Si network)에 의한  $1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수피크가 활성화되는 것으로 보아 PEI와 나노 실리카가 화학적으로 결합된 하이브리드 합성 상태를 확인할 수 있었다

- TGA 분석 결과 실리카가 합성된 시편에서 20 °C정도 지연되어 열분해가 시작되고 CS량이 증가할수록 중량 감소율도 줄어들었다. 이는 PEI 수지와 가교 결합된 실리카로 말미암아 PEI 수지의 열분해 반응이 지연되면서 열적 안정성이 증가되었다.

- PIE-CS 하이브리드 시편에서 구형의 나노 실리카가 균일하게 분산 강화된 미세조직을 얻었다. 이것은 CS졸 공정에서 실리카 표면을 활성화 처리하여 PEI에 분산시키는 방법의 분산강화 우수성을 잘 나타내는 결과로 이로 인한 물리적 성질의 향상을 기대할 수 있다.

- 유전율은 5 wt% CS조성까지 점차 감소하다가 10 wt% CS 조성에 이르르면 다시 증가하였다. 실리카 첨가량이 증가에 따라 유전율이 감소하는 것은 나노 실리카 필러의 화학적 결합이 활성화된 경우 나타나는 현상으로 첨가량이 늘어남에 PEI 수지 체인의 이동도가 떨어지면서 체인의 완화가 감소되기 때문으로 판단된다.

- PEI-CS 하이브리드 합성된 시편은 상온에서 200 °C 온도범위와 1 kHz-100 kHz의 주파수범위에서 유전율의 변화율이 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 주파수 특성은 나노 실리카 하이브리드의 특징으로 수지와와의 안정한 화학적 결합상태를 보여 준다.

#### 참고 문헌

- [1] T. Tanaka, "Polymer nanocomposites as dielectrics and electrical insulation perspectives for processing technologies, material characterization and future applications", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 11, No. 5, p. 763, 2004.
- [2] K. Suzuki, K. Murouchi, and Y. Magari, "New heat resistance magnet wire Polyimide-Silica Hybrid enameled wire", Hitachi Cable Review, Vol. 20, p. 91, 2001.
- [3] G. Abraham, S. Packirisamy, K. Adhinarayanan, A. G. Reby, and R. Ramaswamy, "Epoxy-imide resins from N-(4- and 3-carboxyphenyl) trimellitimides", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, p. 1792, 2000.
- [4] S. H. Kim, D. W. Lee, K. H. Chung, J. K. Park, and J. Y. Jaung, "Improvement in the adhesion of Polyimide/Epoxy joints using various curing agents", Applied Polymer Science, Vol. 86, p. 812, 2002.
- [5] D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, J. H. Choi, and H. J. Kim, "Properties of sol-gel materials synthesized from colloidal silica and alkoxysilane containing epoxysilane", J. Korea Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 6, p. 822, 2005.
- [6] D. Fragiadakes, "Polyimide/silica nanocomposites with low values of dielectric permittivity", Journal of Physics, Conference Series, Vol. 10, p. 139, 2005.
- [7] J. Zhang, "Characterization and dielectric property of polyimide-silica composite films prepared via sol-gel and thermal imidization process", Journal of Materials Science, Letter, Vol. 40, p. 2623, 2005.
- [8] G. M. Odegard, "Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites", Polymer, Vol. 46, p. 553, 2005.
- [9] M. Roy, "Polymer nanocomposite dielectrics-The role of the interface", IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation", Vol. 12, No. 4, p. 629, 2005.
- [10] B. W. Kim, "Characteristics of polyimide silica hybrid materials prepared from alkoxide precursor using sol gel process", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 39, No. 11, p. 1063, 2002.