

다른 유기화 점토를 사용한 에폭시 나노 복합체의 특성 비교

하태영 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2015년 1월 19일 접수, 2015년 3월 4일 수정, 2015년 3월 16일 채택)

Comparisons of the Properties of Epoxy Nanocomposites with Different Organoclays

Tae Young Ha and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received January 19, 2015; Revised March 4, 2015; Accepted March 16, 2015)

초록: 두 종류의 유기화 점토를 사용하여 에폭시 나노 복합체 필름을 제조하였고 각 필름들의 열적 성질, 모폴로지, 산소 투과도 및 광학 투명도의 물성을 서로 비교하였다. 에폭시 복합체에 사용된 유기화 점토로는 헥토라이트(hectorite)로부터 합성된 STN과 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)를 이용한 Cloisite 30B이었다. 용액 삽입(solution intercalation)법을 이용하여 3~10 wt% 함량의 농도로 유기화 점토를 에폭시에 분산시켜 복합체 필름을 제조하였고, 분산된 유기화 점토의 함량에 따른 물성도 비교하였다. 투과 전자 현미경을 통하여 점토가 비록 일부분이 뭉치기는 했지만, 두 종류의 점토 모두 고분자 매트릭스에 양호하게 분산되었음을 확인하였다. 에폭시 복합체 필름의 유리 전이 온도와 산소 차단성은 유기화 점토의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 이와는 반대로 초기 열분해 온도와 광학 투명도는 두 가지 유기화 점토 양의 증가에 따라 모두 감소하였다. 한편으로, 10 wt% 유기화 점토의 복합체 필름을 적층(lamination)하여 얻은 필름의 경우에는 동일한 두께일 때 적층 수가 증가할수록 산소 투과도는 점점 감소하였다.

Abstract: Epoxy nanocomposites containing two different organoclays were synthesized, and their thermal properties, morphology, oxygen permeability, and optical transparency were compared. STN synthesized from hectorite, and Cloisite 30B obtained from montmorillonite, were used for producing epoxy hybrids. Using a solution intercalation method, hybrid films were obtained from blended solutions of epoxy and organoclays, with the filler content varying from 3 to 10 wt%. The differences in the properties of the epoxy hybrid films were then analyzed with respect to filler content. Transmission electron microscopy analysis confirmed that both organoclays were homogeneously dispersed in the polymer matrix, although some organoclay aggregates formed as well. The glass transition temperature and the oxygen barrier property of the hybrid films increased with increasing organoclay content. In contrast, the initial decomposition temperature and optical transparency of the films decreased continuously with increasing organoclay content. In addition, for a constant film thickness, the oxygen permeations of the films decreased continuously with increasing number of layers in the laminated hybrid film containing 10 wt% organoclays.

Keywords: epoxy, organoclay, nanocomposite, film.

서 론

최근 반도체의 응용분야가 확대되고 다양해짐에 따라 반도체 포장 기술 역시 급속도로 발전하고 있다.¹ 반도체 포장 재료는 내열성, 내약품성, 내수성, 및 접착성이 뛰어나고 우수한 전기적, 기계적 성질을 가져야 하며, 당연히 가격적인 면

에서도 경쟁력이 높아야 한다. 지금까지 이런 조건을 만족시키고 반도체 소자를 보호하기 위한 반도체 봉지재(encapsulant)로 에폭시 수지(epoxy resin)가 많이 쓰이고 있다.^{2,4}

에폭시 수지는 낮은 분자량을 가지는 올리고머(oligomer) 형태로서 경화제(hardener)인 아민(amine)과 반응하여 3차원 망상구조를 형성하게 된다. 이렇게 3차원 망상구조를 형성하기 위해서는 최소한 2개 이상의 에폭시 그룹을 가져야 하며, 다양한 경화제의 종류와 배합량에 따라 물성도 달라지게 된다.^{5,6}

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: changjinhae@hanmail.net

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

에폭시 수지는 구조에 따라 Bisphenol-A형(BPA),⁷ BPA형에 비해 점도가 매우 낮고 경화물성은 거의 유사한 Bisphenol-F형,⁸ BPA에 브롬(Br)이 치환된 brominated 타입의 난연형,⁹ 그리고 노볼락(novolac)형¹⁰ 등이 있다. 이러한 에폭시 수지는 위에서 열거한 내열성, 내약품성, 내수성, 접착성이 뛰어나고 우수한 전기적, 기계적 성질을 가지고 있으나, 단독으로 사용되지 못하고 경화제, 충전제, 그리고 보강제 등을 섞어서 사용한다.^{11,12} 이 중 노볼락형은 전기전자 분야, 특히 PCB(printed circuit board),¹³ IC(integrated circuit)¹⁴ 및 EMC(epoxy molding compound)¹⁵ 등의 반도체 봉지용 수지로서 각광을 받고 있으며, Bisphenol-A형의 에폭시보다 작용기를 더 많이 가지고 있기 때문에 높은 가교밀도를 구성하여 높은 내열성과 우수한 내약품성을 나타낸다.¹⁶

반도체 내부 칩은 미세한 외부 환경 변화에도 그 기능이 급격히 떨어지기 때문에 주변의 온도, 습도, 충격을 보호하고 산소에 대한 산화를 방지하기 위한 봉지제의 역할이 매우 중요하다.¹ 노볼락형은 출발원료에 따라 크게 o-cresol novolac,¹⁷ phenol novolac,¹⁸ BPA novolac,¹⁹ DCPD(dicyclopentadiene)형²⁰ 에폭시 등으로 분류할 수 있는데, 이 중 DCPD형 에폭시가 특히 낮은 수분 투과성을 가지며, 우수한 전기적 특성과 강한 접착력을 가지고 있다.^{21,22} 하지만, 몇 가지 보고된 바에 의하면, DCPD 기반의 페놀 노볼락 에폭시 수지는 수분 흡습성이 낮고 경화과정에서 발생하는 수축현상은 줄여주지만, 비교적 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)로 인해 사용하는데 다소 제한이 되는 문제점을 가지고 있다.²³⁻²⁵

일반적으로 사용되는 봉지제는 에폭시 단량체와 경화제를 혼합하고 가열하여 3차원 망상구조로 경화시킨 후에 기계적 및 전기적 특성을 향상시키기 위해 무기재료인 과량의 실리카(silica)를 필러(filler)로 사용한다.² 또한 반응 중 경화를 빠르게 하기 위해 촉매를 첨가하고 난연성을 부여하기 위해 난연제를 첨가하거나 유기 재료인 에폭시와 무기 재료인 실리카의 계면 접착성을 높이기 위해 커플링제(coupling agent)를 첨가하기도 한다.²⁶

본 연구에서는 에폭시 복합체를 제조할 때 주로 사용하였던 약 70~90 wt% 함량의 과량의 실리카를 대체하기 위해 유기화 점토를 소량 사용하여 에폭시 나노 복합체 필름을 제조하였다. 가급적 3~10 wt%의 유기화 점토를 소량 사용하여 고분자 매트릭스인 에폭시 내에 점토를 나노 크기로 분산을 극대화시켜 DCPD 기반의 페놀 노볼락 에폭시 수지의 단점으로 지적되어온 T_g 값을 높이고 나아가 산소 차단 특성도 개선시키는 것이 본 연구의 목표이다.

사용된 유기화 점토로는 헥토라이트(hectorite) 계열인 STN과 몬토릴로나이트(montmorillonite, MMT) 계열인 Cloisite 30B를 사용하였고, 제조된 에폭시 나노 복합체 필름은 사용된 두 가지 유기화 점토의 종류 및 함량에 따른 열적 특성, 모폴로지, 광학 투명도, 및 산소 투과율(oxygen transmission

rate, O_2TR)을 서로 비교하였다. 또한 적층(lamination) 과정을 통해 동일한 두께에서 적층된 필름 층의 개수에 따른 산소 투과도 변화도 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 에폭시(KDCP-130)는 노볼락 에폭시 수지의 일종인 DCPD(dicyclopentadiene)형 에폭시 수지로서 국도화학에서 제공받았으며, 에폭시 당량비(epoxy equivalent weight, EEW)는 250 g/eq이고 짙은 갈색을 띠는 고형분 100% 수지이다. 경화제(G-A0432) 또한 국도화학에서 제공받았으며, 점도가 낮은 폴리아미도아민(polyamidoamine)계의 수지로서 활성수소 당량비(active hydrogen equivalent weight, AHEW)는 80 g/eq이다. 용매 테스트를 통해 해당 용매에 가장 잘 분산이 되는 유기화 점토를 찾았으며, 사용된 2가지 유기화 점토 중에서 STN은 Co-op Chem. (Tokyo, Japan) 사로부터 구매하였고, Cloisite 30B는 Southern Clay(Gonzales, USA) 사로부터 구매하여 사용하였다. 각각의 양이온 교환능은 78 meq/100 g²⁷ 및 90 meq/100 g²⁸ 이었다. 용매인 *N,N*-dimethylacetamide(DMAc)는 Juncei(Tokyo, Japan)사에서 구매하였고, molecular sieve(4 Å)를 넣어 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다.

에폭시 나노 복합체 필름의 제조. 유기화 점토를 사용하여 얻은 에폭시 나노 복합체 필름의 합성 방법은 모두 동일하므로 STN 10 wt%를 사용하여 얻은 방법만을 기술하겠다: 유기화 점토 용액을 만들기 위해 1000 mL 삼구 플라스크에 STN 1.467 g을 DMAc 100 mL로 1시간 동안 교반하여 분산시킨 후, 균일하게 분산된 점토 용액을 얻기 위해 3시간 동안 초음파 처리를 한다. 에폭시 당량비(EEW, 250 g/eq)와 경화제의 활성수소 당량비(AHEW, 80 g/eq)가 1:1이 되도록 하기 위해 에폭시 10 g과 경화제 3.2 g을 균일하게 분산된 점토 용액에 천천히 넣고 상온에서 3시간 동안 교반한다. 혼합된 용액을 10×10 cm² 유리판 위에 캐스팅 후 진공 상태에서 70 °C에서 1시간, 80 °C에서 1시간 동안 유지한다. 완전한 용매 제거와 함께 경화를 시키기 위해 110~200 °C까지 30분 간격으로 30 °C씩 온도를 올려 완전히 경화시킨 후 유리판에서 떼어내어 에폭시 나노 복합체 필름을 얻는다. 본 실험에서는 유기화 점토가 10 wt%까지 첨가된 복합체 필름은 얻을 수 있었으나, 두 종류의 유기화 점토를 10 wt%에서 더 과량으로 첨가하게 되면 점토끼리 뭉쳐 균일한 필름을 얻을 수 없었다.

에폭시 나노 복합체 필름의 적층. 에폭시 수지의 특성상 한번 경화가 일어나면 필름을 만들었을 때 사용했던 용매에 다시 안 녹기 때문에 에폭시/점토 용액을 유리판 위에 캐스팅 후 앞서 사용한 온도조건으로 우선 한 층의 경화된 필름을 만든 후에 다시 에폭시/점토 용액을 그대로 캐스팅하여 동일한 온도조건으로 완전히 경화시켜 여러 층이 겹쳐진 에폭

시 나노 복합체 적층 필름을 얻을 수 있었다.

특성 조사. 에폭시 매트릭스 내에 분산되어 있는 유기화 점토의 층간 거리를 확인하기 위해 측정된 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffraction, XRD)는 PANalytical (Netherland), X' Pert PRO-MRD를 사용하여 측정하였다. Cu-K α 타겟을 사용하였고 측정 범위는 $2\theta=2\sim12^\circ$, 측정 속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. 복합체 필름의 분산형태를 알아보기 위해 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM) (JEOL, JEM 2100)을 사용하였고, TEM 샘플을 제작하기 위해 시편을 에폭시로 경화시킨 후 70°C 오븐에서 24시간 동안 진공을 걸어준 뒤 유리 칼이 장착된 마이크로톰(microtome)을 이용하여 두께가 90 nm의 시료를 제조하였다. 사용된 가속전압은 120 kV이었다.

에폭시 복합체 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 사용한 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (NETZSCH, 200F3)는 질소 분위기에서 승온 속도를 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였고, 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) (TA instrument, Q500)는 질소 분위기에서 승온 속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하였다.

산소 투과도를 측정하기 위해 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester) (MOCON, OX-TRAN 2/61)를 사용하였다. 측정 방법은 ASTM D3985를 따랐으며, 조건은 O_2 농도 100%, 상대습도(relative humidity, RH) 0%로 설정하였고 측정 온도는 23°C 이었다.

광학적 특성을 조사하기 위해 색차계(spectrophotometer) (KONICA MINOLTA, CM-3600d)로 황색 지수(yellow index, Y.I.)를 측정하였고, 자외선-가시광선 분광기(UV-vis. spectrometer) (MECASYS, optizen 3200UV)를 사용하여 가시광선 영역인 500 nm에서의 투과율과 cut-off된 파장(λ_0)을 확인하였다.

결과 및 토론

X-선 회절도. 순수한 유기화 점토와 에폭시 필름, 그리고 각각의 점토가 함량별로 들어간 에폭시 복합체 필름에 대해 2θ 값이 $2\sim12^\circ$ 범위에서의 XRD 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서 STN의 고유 피크는 $2\theta=4.60^\circ$ ($d=19.19\text{ \AA}$)에서 나타났다. 에폭시 복합체 필름의 경우에는 STN이 3 wt%까지는 아무런 피크도 관찰되지 않았다. 이 결과로 3 wt% 함량에서는 점토가 에폭시 매트릭스 내에 완전히 박리(exfoliation)되어 나노 크기의 복합체 형성을 확인할 수 있었다.²⁹ 하지만, 5 wt% 함량 이상에서는 에폭시가 점토 층에 삽입되어 점토의 층 간격이 증가하여 $2\theta=3.40^\circ$ ($d=25.97\text{ \AA}$)에서 피크가 나타났다으며, 이 피크의 세기(intensity)는 점토 함량이 5에서 10 wt%까지 증가하면서 더 증가하였다. 이 같은 현상은 점토의 함량이 증가할수록 서로 뭉침(agglomeration)현상이 발생

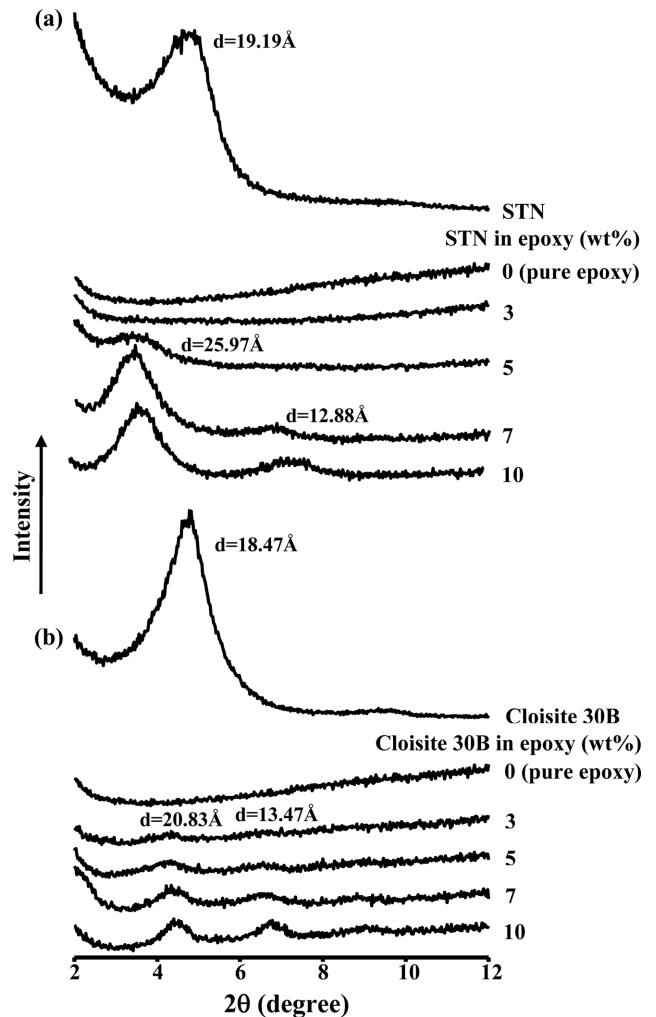


Figure 1. XRD patterns of epoxy hybrids with various organoclay contents: (a) STN; (b) Cloisite 30B.

하여 점토가 완전하게 박리되지 못하고 삽입(intercalation)된 구조를 형성하여 피크의 세기가 점점 커지게 된다.^{30,31} 그리고 7 wt% 함량 이상에서는 $2\theta=3.40^\circ$ 외에 $2\theta=6.85^\circ$ ($d=12.88\text{ \AA}$)의 피크도 관찰되는 것을 볼 수 있는데, 이는 유기화 점토가 어느 농도 이상이 되면 점토의 뭉침 현상으로 점토가 이차 질서(second order)를 가지는 새로운 피크를 보여주게 된다.³²

Figure 1(b)에서 Cloisite 30B의 고유 특성 피크는 $2\theta=4.78^\circ$ ($d=18.47\text{ \AA}$)에서 나타났다. 나노 복합체 필름의 경우에는 Cloisite 30B의 함량이 3 wt%에서 $2\theta=4.24^\circ$ ($d=20.83\text{ \AA}$) 및 $2\theta=6.55^\circ$ ($d=13.47\text{ \AA}$)에서 피크가 관찰되었으며, 이 피크들은 투입되는 유기화 점토가 10 wt%로 증가할수록 피크의 세기가 점점 증가하였다. 이는 이미 STN의 경우에서 설명한 바와 같이 유기화 점토의 양이 증가함에 따라 점토가 잘 분산되지 못하고 뭉쳐서 생긴 피크로 설명이 가능하다. 점토의 뭉침 현상을 확인하는 데는 XRD가 많이 사용되나 이는 일차원적인 결과일 뿐이고, 분산된 점토의 자세한 모폴로지를 관

찰하기 위해서는 TEM을 통해 다시 확인할 필요가 있다.³³

모폴로지. 에폭시 매트릭스 내에 존재하는 유기화 점토의 분산 형태를 보기 위해 STN과 Cloisite 30B가 각각 5와 10 wt% 포함된 복합체 필름의 TEM 사진을 Figure 2와 Figure 3에 보였다. TEM 결과는 층간 구조를 직접 관찰할 수 있기 때문에 유기화 점토의 분산을 보다 정량적으로 알 수

있다. 그림에서 검은 선은 1 nm 두께의 점토 층을 나타내며, 그 사이의 공간은 점토 층 사이의 거리를 나타낸다. 또한 배율에 따라 화살표 부분을 확대하여 모폴로지를 서로 비교하였다.

STN의 경우 유기화 점토의 함량이 5 wt%(Figure 2(a))에서는 매우 잘 분산된 점토를 확인하였으나, 10 wt%(Figure 2(b))

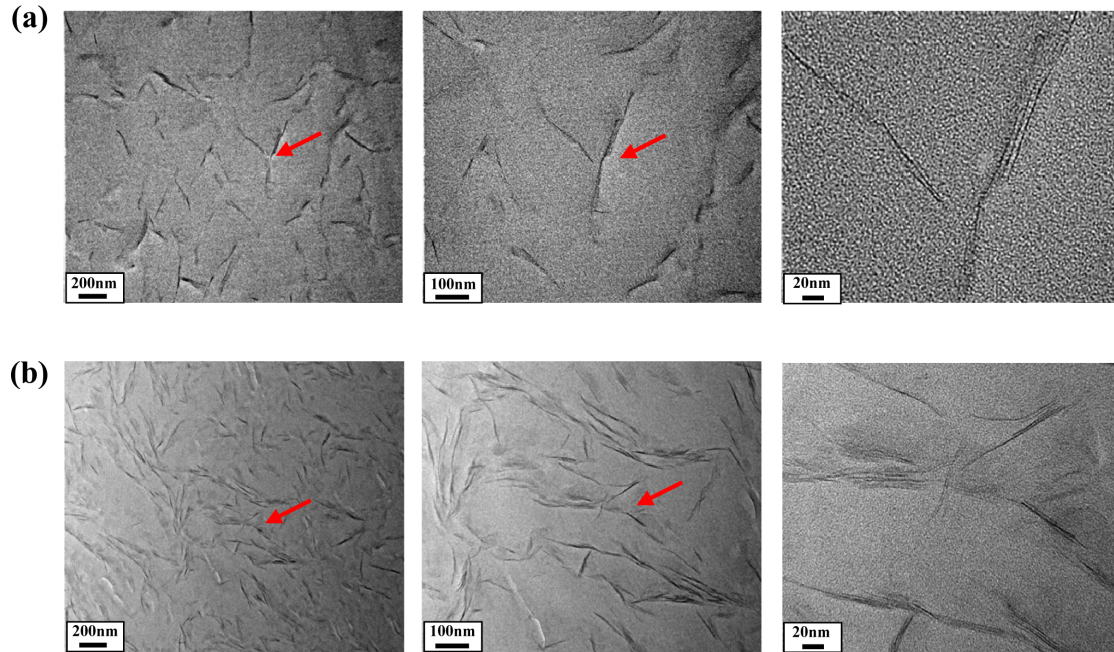


Figure 2. TEM micrographs of epoxy hybrid films with different STN contents at various magnifications: (a) 5; (b) 10 wt% STN.

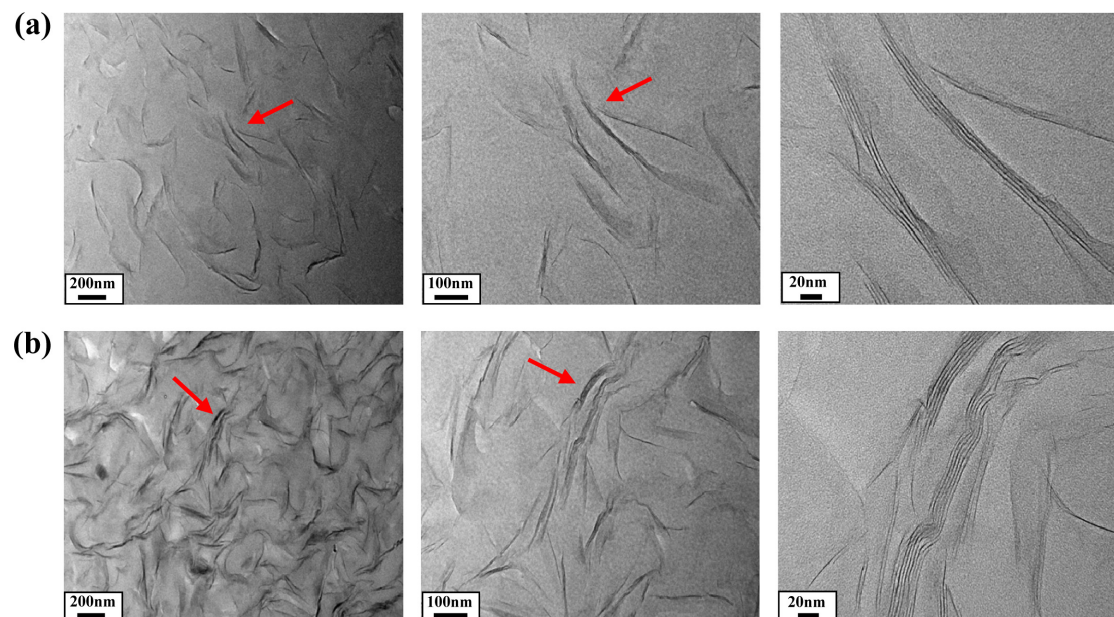


Figure 3. TEM micrographs of epoxy hybrid films with different Cloisite 30B contents at various magnifications: (a) 5; (b) 10 wt% Cloisite 30B.

로 증가되면 점토는 전체적으로 보다 더 뭉쳐진 형태를 보여 준다. 이 결과는 앞서 보인 Figure 1(a)의 XRD 결과로도 확인할 수 있었다. 하지만, 비록 유기화 점토가 5에서 10 wt%로 증가했다 할지라도, 전체적으로는 에폭시 매트릭스 내에서 점토가 평균 약 20 nm 이하의 두께로 잘 분산된 나노 크기의 복합체가 형성되었음을 알 수 있다.

Figure 3에는 Cloisite 30B의 함량에 따른 점토의 분산된 morphology를 보였다. 평균적으로 뭉친 점토입자의 크기는 TEM 사진을 통해 볼 때 평균 약 30 nm 이하의 고루 분산된 상태를 보였으며, STN의 결과와 동일하게 역시 나노 크기의 복합체가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 STN의 경우와 마찬가지로 낮은 점토 함량인 5 wt%에서 보다 10 wt%에서 더 뭉침 현상이 관찰되었으며, 이 결과는 Figure 1(b)의 XRD 결과와도 일치하였다. 전체적으로 두 가지 유기화 점토의 TEM 결과로 보아 STN이 Cloisite 30B보다 더 양호한 분산을 보여주었지만 두 가지 복합체 모두 점토가 나노 크기로 잘 분산된 결과를 얻었다.

열적 특성. Table 1에 두 가지 유기화 점토를 사용한 에폭시 나노 복합체 필름의 DSC와 TGA 결과 값을 나타내었고, 그에 따른 거동은 Figure 4와 Figure 5에 각각 보였다. 순수한 에폭시 필름의 T_g 값은 94 °C이며, STN과 Cloisite 30B의 함량이 점점 증가할수록 복합체 필름의 T_g 값은 점점 증가하였다. 예를 들어, 유기화 점토의 함량이 10 wt%가 되었을 때 STN의 경우 T_g 값은 94에서 106 °C까지 증가하였고, Cloisite 30B의 경우에는 100 °C까지 T_g 값이 증가하였다. 이는 고분자 사슬이 단단한 판상형태의 점토 층 사이에 끼어 있어 움직이기 어렵고 결국 사슬의 세그멘탈 움직임(chain-segmental motion)이 방해를 받아 T_g 가 증가된 것으로 보인다.³⁴

Table 1에서 STN을 첨가한 에폭시 나노 복합체 필름이 Cloisite 30B를 첨가한 복합체 필름보다 상대적으로 높은 T_g 값을 보여주고 있다. 이는 헥토라이트 계열인 STN의 종횡 비(aspect ratio=46)가³⁵ 몬토릴로나이트 계열인 Cloisite 30B의 종횡 비(218)보다³⁵ 더 작아 분산이 용이하고 이런 결과로 T_g 값은 Cloisite 30B를 첨가한 에폭시 나노복합체 필름보다 증

가 폭이 더 큰 것으로 보인다. 이 설명은 이미 Figure 2와 3의 TEM 결과로 얻은 분산상태로부터 확인할 수 있었다.

TGA를 사용하여 초기 열분해 온도(initial decomposition

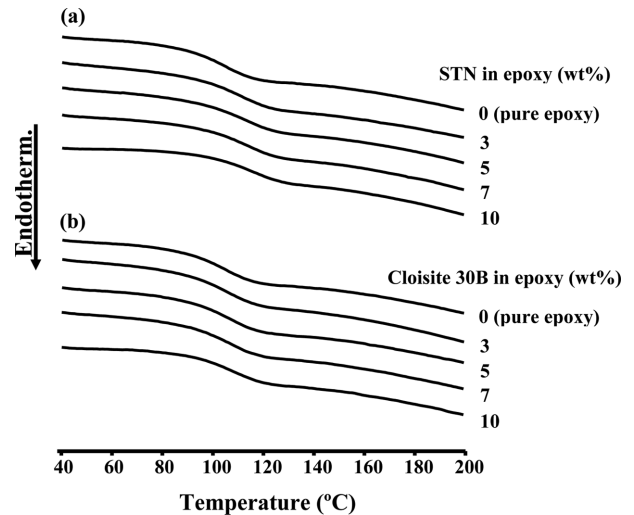


Figure 4. DSC thermograms of epoxy hybrids with various organoclay contents: (a) STN; (b) Cloisite 30B.

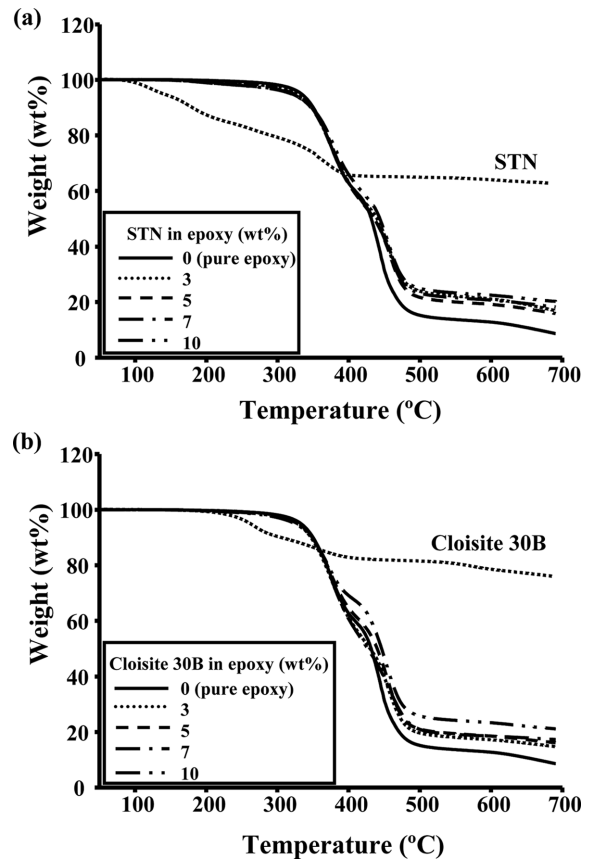


Figure 5. TGA thermograms of epoxy hybrids with various organoclay contents: (a) STN; (b) Cloisite 30B.

Table 1. Thermal Properties of Epoxy Hybrid Films

Fillers in epoxy (wt%)	STN			Cloisite 30B		
	T_g (°C)	T_D^{1a} (°C)	w/R^{600b} (%)	T_g (°C)	T_D^{1a} (°C)	w/R^{600} (%)
0 (pure epoxy)	94	303	13	94	303	13
3	99	282	21	94	297	17
5	103	272	21	97	298	19
7	103	246	21	97	290	19
10	106	246	22	100	284	23

^aAt a 2% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C.

temperature, T_D)를 측정해본 결과 두 종류의 유기화 점토 모두 함량이 10 wt%까지 증가할수록 2% 초기 분해 시의 온도 (T_D)는 점점 감소하였다. 이 결과는 유기화 점토 중에서 점토 층에 붙어있는 알킬기로 이루어진 유기화 부분이 높은 온도에서 견디지 못하고 먼저 분해가 되기 때문에 그 함량이 증가할수록 T_D 값이 점점 감소된 것으로 보인다.³⁶ 특히 STN을 첨가한 경우에는 Cloisite 30B를 첨가한 경우보다 그 함량이 증가할수록 상대적으로 T_D 값이 더 큰 폭으로 감소하였다. 이 결과는 Figure 5에서 보듯이 Cloisite 30B의 T_D 는 220 °C 이상에서 분해가 되는 반면 STN의 경우 150 °C 이하에서 벌써 유기화 부분이 분해가 되는 것으로 보아 STN이 Cloisite 30B보다 열 안정성이 더 떨어진다는 것을 관찰할 수 있었고 이 때문에 상대적으로 Cloisite 30B를 첨가한 것보다 T_D 가 더 큰 폭으로 감소하게 된다(Table 1 참고). 600 °C에서의 잔류량(weight residue at 600 °C, w_{R600})은 두 복합체에서 유기화 점토의 함량이 10 wt%까지 증가할수록 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이 결과는 유기화 부분이 분해되고 남은 무기물인 점토의 판상 층이 가지는 우수한 내열성에 기인하는 것으로 보인다.³⁷

기체 투과도. 고분자 나노 복합체의 기체 투과도에 대한 효과는 고분자 매트릭스 내에 존재하는 유기화 점토의 분산상태로 설명할 수 있다. 즉, 큰 종횡 비를 가지는 단단한 판상 모양의 점토가 뭉쳐있지 않고 박리되어 있을 때에는 더 많은 구부러진 경로를 지나야 하기 때문에 기체 분자가 쉽게 통과하지 못하고 기체 투과성 또한 자연히 감소하게 된다.^{38,39}

산소 투과도 기기를 이용한 O_2TR 측정 결과 값을 Table 2에 보였다. 투과도 값을 보다 정확하게 비교하기 위해 필름의 두께는 약 97~105 μm 정도로 가급적 균일하게 얻었다. 점토가 분산되지 않은 순수한 에폭시 필름은 100 $cc/m^2/day$ 의 산소 투과도 값을 나타내었다. 이 후 STN과 Cloisite 30B의 함량이 점점 증가할수록 산소 투과도 값이 감소되는 경향을 보였으며, 유기화 점토 함량이 10 wt%가 되었을 때 STN의 경우 약 76 $cc/m^2/day$, Cloisite 30B의 경우에는 약 63 $cc/m^2/day$ 로 순수한 에폭시 필름의 투과도 값보다 각각 24% 및 37% 감소되었다. 이미 설명한대로 에폭시 매트릭스 중에 존

재하는 종횡 비가 큰 단단한 판 모양의 점토로 인해 기체 분자가 쉽게 통과하지 못하고 구부러진 경로를 지나야 하기 때문에 투과도 값이 감소된 것으로 보이며,⁴⁰ 또한 STN보다는 Cloisite 30B의 점토 함량이 같은 10 wt%가 되었을 때 상대적으로 산소 투과도 값이 더 많이 감소되었는데, 이는 두 점토 모두 고르게 분산되었다 할지라도 판상구조 자체에서 종횡 비가 46인 헥트라이트 계열인 STN의 판상보다 종횡 비가 218인 몬모릴로나이트 계열인 Cloisite 30B의 판상의 종횡 비가 더 크므로 기체분자가 통과할 때 더 많은 구부러진 경로를 지나야 하기 때문이다. 또한 유기화 점토 함량이 10 wt%로 증가하여도 전체적으로 차단성에는 큰 변화가 없었는데 이 결과는 기체를 보다 효과적으로 차단하여 이동경로를 늘리기에는 그 점토의 양에 한계가 있음을 나타내었다. 따라서 좀 더 나은 가스 차단성을 위해 적층된 필름을 시도해 보았다.

Table 2의 결과로부터 산소 투과도 값이 가장 낮게 나온 10 wt% 점토의 함량이 포함된 에폭시 나노 복합체 필름을 여러 장 겹친 적층 필름을 제조하여 산소 투과도를 측정하였고, 이 결과를 Table 3에 나타내었다. 동일한 조건에서 상대적으로 비교하기 위해 모든 필름의 두께는 99~103 μm 로 제조하였고 50 $\mu m \times 2$ 층, 25 $\mu m \times 4$ 층, 20 $\mu m \times 5$ 층으로 적층의 수를 변화시켜 조사하였다. 이미 설명한대로, 순수 에폭시 단일층 필름의 O_2TR 은 100 $cc/m^2/day$ 이었고, 유기화 점토를 10 wt% 넣은 단일층 필름의 산소 투과도 값은 STN의 경우 76 $cc/m^2/day$ 및 Cloisite 30B의 경우 63 $cc/m^2/day$ 의 투과도 값을 나타내었다. 그러나 적층된 필름의 수가 증가할수록 투과도 값은 점점 감소하였다. 예를 들어, 동일한 두께의 조건에서 20 μm 짜리로 5층이 적층되었을 때 STN의 경우에는 53 $cc/m^2/day$ 로 약 47%의 투과도 값이 감소하였으며, Cloisite 30B의 경우에는 37 $cc/m^2/day$ 로 약 63%의 투과도 값이 감소하였다. 이 같은 현상이 나타나는 이유는 적층 시에 에폭시 필름 내부에서 점토가 일정한 배향을 가지지 않고 랜덤하게 분산되는데, 비록 한 층의 두께는 얇아도(20 μm) 적층을 할수록 서로 다른 필름 층에서 서로 다른 점토의 분산 형태가 나타나기 때문에 단층일 때 기체 분자가 통과하는 것보다 여러 층이 쌓여진 적층 상태일 때 기체 분자가 통과하는 것이

Table 2. Permeations of Epoxy Hybrid Films

Fillers in epoxy (wt%)	STN			Cloisite 30B		
	Thickness (μm)	O_2TR^a ($cc/m^2/day$)	P_c/P_p^b	Thickness (μm)	O_2TR ($cc/m^2/day$)	P_c/P_p
0 (pure epoxy)	103	100	1.00	103	100	1.00
3	102	86	0.86	103	84	0.84
5	105	80	0.80	97	86	0.86
7	100	87	0.87	100	81	0.81
10	102	76	0.76	103	63	0.63

^aOxygen transmission rate. ^bComposite permeability/polymer permeability (i.e., relative permeability rate).

Table 3. Barrier Properties of Epoxy Laminated Hybrid Films Containing 10 wt% Fillers

Sample (Thickness×Layer)	STN			Cloisite 30B		
	Thickness (μm)	O_2TR^a ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	P_c/P_p^b	Thickness (μm)	O_2TR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	P_c/P_p
100 μm (pure epoxy)	103	100	1.00	103	100	1.00
100 $\mu\text{m}\times 1$	102	76	0.76	103	63	0.63
50 $\mu\text{m}\times 2$	100	78	0.78	99	53	0.53
25 $\mu\text{m}\times 4$	100	65	0.65	100	43	0.43
20 $\mu\text{m}\times 5$	103	53	0.53	103	37	0.37

^aOxygen transmission rate. ^bComposite permeability/pure epoxy permeability (i.e., relative permeability rate).

더 어렵고 구부러진 경로가 많아져서 이동 경로가 늘어나기 때문에 적층을 할수록 기체를 보다 효과적으로 차단하는 것으로 보인다. 또한 적층 시에 같은 층수임에도 불구하고 Cloisite 30B가 STN보다 상대적으로 산소 투과도 값이 더 많이 감소되었는데, 이 결과는 이미 설명한대로 역시 점토의 층형 비 때문으로 설명이 가능하다.

광학 투명도. 에폭시 나노 복합체 필름의 광학 특성을 위해 UV-vis. 분광기의 cut-off 파장 값과 가시광선 영역인 500 nm 파장에서의 투과율 및 황색 지수(yellow index, Y.I.)를 조사하였다. UV-vis. 측정 그래프를 Figure 6에 나타내었고, 그에 따른 결과값을 Table 4에 정리하였다. 광학 특성을 같은 조건에서 서로 비교하기 위해 사용된 필름의 두께는 97~102 μm 로 조절하였다. 초기 투과를 나타내는 cut-off 파장인 λ_0 의 값이 STN의 경우 그 함량이 7 wt%까지 증가해도 거의 일정한 값(311~313 nm)을 보였고, 10 wt%의 함량이 되었을 때는 316 nm로 약간 증가하였다. Cloisite 30B의 경우에도 STN과 마찬가지로 점토 함량이 3에서 10 wt%로 증가해도 313~317 nm의 일정한 값을 보였다.

가시광선 영역인 500 nm 파장에서의 투과율 또한 STN의 경우 점토 함량이 증가할수록 78~80%의 거의 일정한 투과율을 보였지만, Cloisite 30B의 경우에는 점토 함량이 10 wt%까지 증가하면 STN의 경우와는 달리 80에서 74%까지 투과율이 점점 감소하였다. 필름의 색상 강도(color intensity) 역시 STN의 경우에는 점토 함량이 증가해도 12.1~14.7의 거의 일정한 Y.I. 값을 보였지만, Cloisite 30B의 경우에는 점토 함량이 10 wt%까지 증가하면 STN의 경우와는 달리 12.6에서 19.5로 Y.I. 값이 크게 증가하였다.

상대적으로 STN보다 Cloisite 30B의 점토 함량이 증가할수록 500 nm 파장에서의 투과율은 더 감소하고 Y.I.값은 더 증가하였는데, 이 결과는 이미 Figure 2와 3의 TEM 결과에서 보았듯이 같은 함량에서 STN은 Cloisite 30B보다 판상 형태가 작아 분산 상태도 Cloisite 30B와 비교하여 나노 크기 수준으로 점토가 잘 분산되었기 때문에 투과율이 좋아 점토 함량에 무관하게 일정한 값을 나타내었지만, Cloisite 30B의

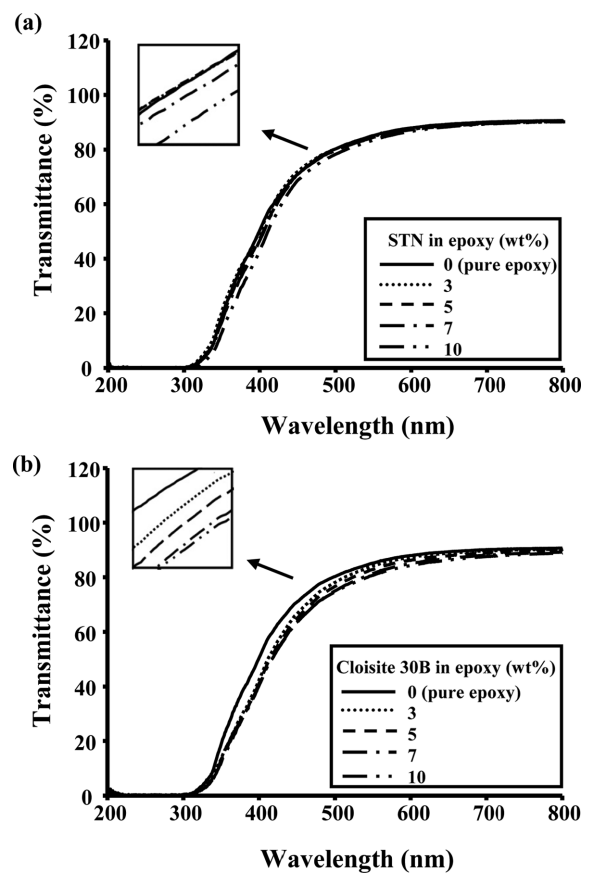


Figure 6. UV-vis. transmittances of epoxy hybrid films with various organoclay contents: (a) STN; (b) Cloisite 30B.

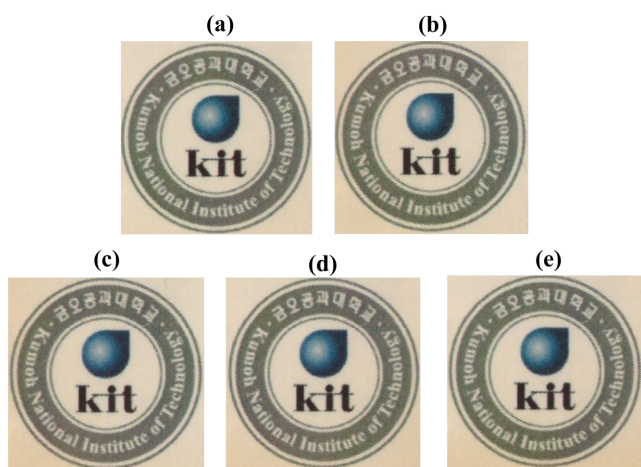
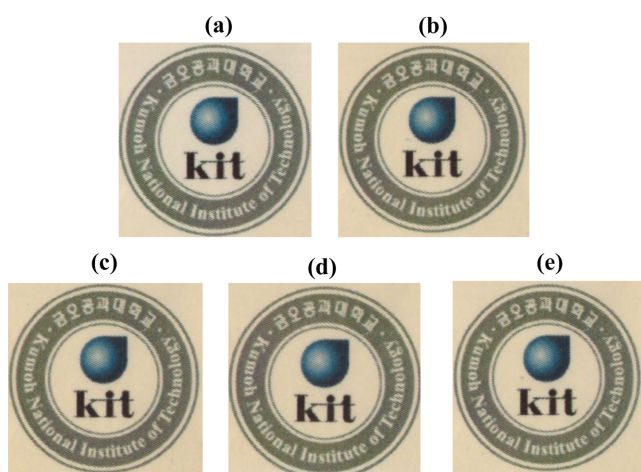
경우 몬토릴로나이트 계열로서 판상 형태가 STN보다 크며, 상대적으로 STN보다 분산 상태가 좋지 않기 때문에 그 함량이 증가할수록 투과율은 감소하고 반대로 Y.I.값이 증가하여 색상은 더 진해졌다.

본 실험에서 제작한 에폭시 나노 복합체 필름의 투명도를 시각적으로 확인하기 위해 학교 로고를 바탕으로 얻은 필름 사진을 Figure 7과 Figure 8에 각각 나타내었다. 대체적으로 색깔이 있기는 하지만 로고가 선명하게 보였으며, STN의 함

Table 4. Optical Transparencies of Epoxy Hybrid Films

Fillers in epoxy (wt%)	STN				Cloisite 30B			
	Thickness (μm)	λ_0^a (nm)	500 nm ^{trans} (%)	Y.I. ^b	Thickness (μm)	λ_0 (nm)	500 nm ^{trans} (%)	Y.I.
0(pure epoxy)	100	313	80	12.6	100	313	80	12.6
3	97	311	80	14.1	97	314	78	17.5
5	99	311	80	12.1	98	315	76	18.1
7	98	313	79	14.7	102	317	75	18.4
10	100	316	78	14.0	101	317	74	19.5

^aCut off wavelength. ^bYellow index.

**Figure 7.** Photographs of epoxy hybrid films with various STN contents: (a) 0 (pure epoxy); (b) 3; (c) 5; (d) 7; (e) 10 wt% STN contents.**Figure 8.** Photographs of epoxy hybrid films with various Cloisite 30B contents: (a) 0 (pure epoxy); (b) 3; (c) 5; (d) 7; (e) 10 wt% Cloisite 30B contents.

량에 무관하게 필름을 통해 로고의 글씨를 읽는 데에는 전혀 문제가 되지 않았다. 육안상으로 Cloisite 30B의 경우는 그 함

량이 증가하더라도 큰 차이점을 느끼지 못할 정도로 색깔 변화를 구별할 수 없었다. 순수한 에폭시 필름 자체가 무색 투명하지 않고 색을 띠기 때문에 점토의 함량이 증가할수록 약간씩 증가하는 색의 차이를 잘 구별할 수 없었다. 하지만, 육안이 아닌 색차계를 사용하여 측정하면 그 수치가 점토의 함량이 증가할수록 점점 높아지는 경향을 보였다. 이 역시 로고의 글씨를 읽는 데에는 별 문제가 없었으며, 유기화 점토를 첨가하더라도 뿌옇게 흐려지지 않고 투명하였다.

결론

에폭시 매트릭스에 유기화 점토인 STN과 Cloisite 30B를 3~10 wt%로 분산시켜 에폭시 나노 복합체 필름을 제조하였다. XRD의 결과로부터 두 종류의 점토 모두 그 함량이 증가할수록 점토의 뭉침 현상이 발생하여 특성 피크의 세기가 증가하였고, 비록 Cloisite 30B의 경우에는 STN보다 상대적으로 더 많이 뭉쳤지만 30 nm 이하의 두께로 잘 분산된 나노 크기의 복합체를 TEM으로 확인하였다.

열적 특성에서는 두 종류의 유기화 점토 모두 그 함량이 증가할수록 T_g 가 증가하였지만, 순수 에폭시보다 6 °C 가량 증가한 Cloisite 30B에 비해 STN은 12 °C 가량 증가하여 T_g 의 증가폭이 2배 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 점토에 결합된 열 안정성이 낮은 알킬기로 이루어진 유기화 부분이 먼저 분해가 일어나기 때문에 유기화 점토의 함량이 증가할수록 T_b^i 값은 점점 감소하였다. 그리고 Cloisite 30B보다 STN이 상대적으로 열 안정성이 떨어지는 유기화 부분으로 인해 303에서 246 °C로 57 °C 가량 더 큰 폭으로 T_b^i 값이 감소하였다.

기체 투과도는 큰 중형 비를 가지는 Cloisite 30B가 같은 농도(10 wt%) 조건에서 24%의 투과도 감소를 보인 STN에 비해 37%로 더 우수한 차단성을 보였고, 적층을 할수록 두 점토 모두 산소 투과도 값이 감소하였지만 이 역시 47%의 투과도 감소를 보인 STN에 비해 Cloisite 30B가 63%로 더 많은 투과도 감소를 보였다.

광학적 특성에서는 유기화 점토의 함량이 증가할수록 점토

의 뭉침으로 인해 500 nm에서의 투과율은 감소하였으며, 이 역시 점토의 함량이 증가하더라도 78~80%의 일정한 값을 보인 STN에 비해 Cloisite 30B는 80에서 74%까지 더 많은 투과율 감소를 보였다. Y.I.는 STN의 경우 12.6~14.0으로 거의 일정한 값을 보였지만, Cloisite 30B는 함량이 증가할수록 Y.I.는 12.6에서 19.5로 점점 증가하였다.

본 연구를 통해 현재 반도체 봉지제로 많이 사용되는 에폭시 수지의 단점인 낮은 T_g 와 높은 값의 O_2TR 을 기존 실리카를 이용할 때와 비교해 상대적으로 적은 양의 유기화 점토를 사용해서 해결할 수 있는 방법을 제시하였다.

참 고 문 헌

- H. A. Chun, S. Y. Tak, Y. J. Kim, S. J. Park, S. Y. Park, K. N. Kang, and S. H. Park, *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 10 (2013).
- C. Naito and M. Todd, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 119 (2002).
- Y. He, B. E. Moreira, A. Overson, S. H. Nakamura, C. Bider, and J. F. Briscoe, *Thermochim. Acta*, **1**, 357 (2000).
- L.-L. Lin, T.-H. Ho, and C.-S. Wang, *Polymer*, **38**, 1997 (1997).
- Y. G. Jeong and J.-E. An, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **56**, 1 (2014).
- J. L. Vilchez, A. Zafra, A. Gonzalez-Casado, E. Hontoria, and M. del Olmo, *Anal. Chim. Acta*, **431**, 31 (2001).
- F.-L. Jin, C.-J. Ma, and S.-J. Park, *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 8517 (2011).
- Y. Chekanov, D. Arrington, G. Brust, and J. A. Pojman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1209 (1997).
- C.-S. Wang and J.-Y. Shieh, *Eur. Polym. J.*, **36**, 443 (2000).
- M. Rutnakornpituk, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1043 (2005).
- P. I. Xidas and K. S. Triantafyllidis, *Eur. Polym. J.*, **46**, 404 (2010).
- R. Voo, M. Mariatti, and L. C. Sim, *Compos. Part B: Eng.*, **43**, 3037 (2012).
- H. Y. Na, H. Y. Yeom, B. C. Yoon, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 171 (2014).
- T.-H. Ho and C.-S. Wang, *Eur. Polym. J.*, **37**, 267 (2001).
- S. Noijen, R. Engelen, J. Martens, A. Opran, O. Sluis, and R. Silfhout, *Microelectron. Reliab.*, **50**, 917 (2010).
- T. Li, H. Qin, Y. Liu, X. Zhong, Y. Yu, and A. Serra, *Polymer*, **53**, 5864 (2012).
- Y. J. Kim, B.-G. Ahn, W. N. Kim, K. S. Suh, W. G. Kim, and H. G. Yoon, *Polym. Korea*, **26**, 88 (2002).
- Y. Sato, Y. Kodera, J. Goto, and Y. Matsui, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 315 (2002).
- G. Pan, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang, and H. Li, *Polymer*, **48**, 3686 (2007).
- H. Ren, J. Sun, B. Wu, and O. Zhou, *Polymer*, **47**, 8309 (2006).
- J. H. Wang, G. Z. Liang, H. X. Yan, and S. B. He, *Express Polym. Lett.*, **2**, 118 (2008).
- H.-J. Hwang, C.-H. Li, and C.-S. Wang, *Polymer*, **47**, 1291 (2006).
- G.-H. Hsiue, H.-F. Wei, S.-J. Shiao, W.-J. Kuo, and Y.-A. Sha, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 309 (2001).
- C. H. Lin, J. C. Chiang, and C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 2607 (2003).
- F.-P. Tseng, F.-C. Chang, S.-F. Lin, and J.-J. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2196 (1999).
- H. Ardebili and M. G. Pecht, *Encapsulation Technologies for Electronic Applications*, William Andrew, New York, p.47 (2009).
- C. H. Choi, B. H. Sohn, and J.-H. Chang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1593 (2013).
- H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9513 (2001).
- C. H. Davis, L. J. Mathias, J. W. Gilman, D. A. Schiraldi, J. R. Shields, P. Trulove, T. E. Sutto, and H. C. Delong, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2661 (2002).
- J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
- J.-H. Chang, M. K. Mun, and I. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009 (2005).
- M. H. Jung, J. C. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **31**, 428 (2007).
- G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
- J.-H. Chang, B. S. Seo, and D. H. Hwang, *Polymer*, **43**, 2969 (2002).
- P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
- K. Kwon and J.-H. Chang, *Polym. Korea*, **38**, 232 (2014).
- J. Shin, J.-C. Kim, and J.-H. Chang, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 679 (2011).
- D. J. Chaiko and A. A. Leyva, *Chem. Mater.*, **17**, 13 (2005).
- C.-F. Cristian and A.-V. Manuel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2625 (2005).
- R. A. Zoppi, S. D. Neves, and S. P. Nunes, *Polymer*, **41**, 5461 (2000).