

전기방사법을 이용한 BaTiO₃/폴리이미드 나노섬유 복합체 제조 및 유전 특성평가

윤현우*[#] · 박재연*^{***} · 강이영* · 박노균* · 원종찬*^{***} · 김윤호*^{***}

*한국화학연구원 고기능고분자연구센터, **과학기술연합대학원대학교 KRICT스쿨
(2017년 4월 20일 접수, 2017년 6월 9일 수정, 2017년 6월 10일 채택)

Preparation and Characterization of BaTiO₃/Polyimide Composite Nanofibers and Nanocomposites via Electrospinning with Enhanced Dielectric Properties

Hyun Woo Yoon*[#], Jae Yun Park*^{***}, Yi Young Kang*, No Kyun Park*,
Jong Chan Won*^{***}, and Yun Ho Kim*^{***}

*Center for Advanced Functional Polymers, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Gajeongro 141, Yuseong, Daejeon 34114, Korea

**KRICT School, University of Science and Technology (UST), Gajeongro 217, Yuseong, Daejeon 34113, Korea

(Received April 20, 2017; Revised June 9, 2017; Accepted June 10, 2017)

초록: 고유전성 무기필러가 잘 분산된 고분자-무기복합필름을 제조하기 위하여, 전기방사법을 이용하여 고유전성 고분자-복합체 나노섬유를 제조하였고, 연속적인 hot-press 공정을 통해 고유전성-무기복합필름을 제조하였다. 고분자 매트릭스로는 폴리이미드를 사용했으며, 고유전성을 발현하기 위하여 BaTiO₃를 무기필러로 사용하였다. 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산 용액에 고유전 나노입자를 분산시켜 전기방사용 용액을 제조하였고, 폴리아믹산 용액의 농도와 BaTiO₃ 나노입자의 함량이 나노섬유 제조에 미치는 영향을 주사전자현미경을 이용하여 조사하였다. 전기방사를 통해 나노섬유화함으로써, 매우 높은 분산성을 가지는 고유전 복합필름을 제조할 수 있었다. 그 결과, 높은 유전특성을 유지하면서 현저하게 낮은 유전손실 값을 가지는 복합필름을 제조할 수 있었다. BaTiO₃ 80 wt%의 복합필름의 유전율과 유전손실은 1 kHz에서 각각 25.01과 0.08 이하로 측정되었다.

Abstract: In order to produce a polymer-inorganic composite film in which a high-dielectric inorganic filler is well dispersed, a high dielectric polymer-composite nanofiber was prepared by electrospinning, followed by hot-pressing method. Polyimide and BaTiO₃ were used as a polymer matrix and an inorganic filler, respectively. The effects of polyamic acid (as a polyimide precursor) solution concentration and the content of dispersed BaTiO₃ nanoparticle on the nanofiber production were investigated by scanning electron microscope. By forming nanofibers through electrospinning, dielectric composite films with very high dispersibility could be produced. As a result, it was possible to produce a composite film having a remarkably low dielectric loss value while maintaining a high dielectric property. The dielectric permittivity of the as-fabricated nanocomposites significantly improved with the increase of BaTiO₃ fraction. Dielectric constant and dielectric loss of BaTiO₃ 80 wt% composite film were measured at 1 kHz and below 25.01 and 0.08, respectively.

Keywords: polyimide, BaTiO₃, electrospinning, nanocomposite, dielectric property.

서론

고유전율을 갖는 고분자-무기복합재료는 저온 공정 및 유연성으로 인해, 최근 내장형 캐패시터(embedded capacitor) 또는 박막 안테나와 같은 차세대 전자소자 분야에서 많은 관심을 받고 있다.^{1,2} 일반적으로 고분자 소재의 유전율은 매우

낮기 때문에($\epsilon < 5$), 높은 유전율을 가지는 무기입자와 혼합하여 유전특성을 향상시킬 수 있다.^{3,4} 따라서 고분자-무기복합체의 유전 특성은 고분자 매트릭스에 혼입되는 무기물 유전체 필러(filler)의 유전율 및 함량에 크게 영향을 받는다.^{5,6} 일반적으로, 높은 유전특성 구현을 위해, 고유전성 세라믹 나노입자(BaTiO₃, PZT, LaNiO₃, TiO₂)^{7,8} 또는 전도성 나노입자/나노와이어들이 무기필러로 널리 사용되고 있다.^{9,10} 고유전-무기복합체의 유전특성은 무기필러의 함량뿐만 아니라 고분자 매트릭스 내부의 무기필러 분산성에도 매우 크게 영향을 받는다. 특히, 분산이 제대로 되지 않을 경우 유전특성이 고르

[#]These authors contributed equally to this work.
^{*}To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jcwon@kRICT.re.kr; yunho@kRICT.re.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

게 발현되지 않는 문제와 함께, 나노입자의 응집현상이 발생하여 유전손실이 급격하게 증가하는 문제점이 발생하기 때문이다. 따라서 고유전 고분자-무기 복합체를 실제 사용하기 위해서는 높은 함량의 무기필러를 고분자 매트릭스에 완벽하게 분산할 수 있는 방법이 개발되어야만 한다. 일반적으로 무기필러와 고분자 매트릭스 사이의 계면 상호작용이 매우 약하기 때문에, 단순한 혼합 방법으로는 무기입자들을 고르게 분산시키기가 어렵다.¹¹ 이러한 문제를 해결하기 위해 일부 연구자들은 무기필러의 표면을 유기물 분산제 또는 커플링제를 이용하여 개질함으로써, 고분자 매트릭스와의 상용성을 높이는 연구를 진행하고 있다.¹² 하지만, 이런 표면 처리 공정은 복잡할 뿐만 아니라 응집의 문제를 완전히 해결할 수 없는 한계를 가지고 있다.

최근 이러한 용액공정 기반의 화학적인 분산방법의 한계를 극복하고자 물리적인 분산방법이 함께 시도되고 있다. 특히, 고분자-무기복합체 나노입자 또는 나노섬유를 손쉽게 제조할 수 있는 전기방사 기술이 주목을 받고 있다.¹³ 용액상에 잘 분산된 고분자-무기복합소재를 전기방사 공정을 통해 제조함으로써 매우 균일한 형태의 나노섬유 또는 나노매트 등을 손쉽게 제조할 수 있기 때문이다. 전기방사기술은 전기적으로 하전된 고분자 용액 및 용융물의 제트(jet)를 통해 나노섬유를 제조할 수 있는 방법이다. 이는 용매에 용융 및 혼합이 가능한 다양한 고분자 재료에 적용가능하며 나노섬유를 쉽게 제조할 수 있고, 나노섬유의 형상 및 크기의 조절이 용이하다는 장점이 있다. 또한 전기방사를 통해 얻어진 나노섬유는 부피에 대한 표면적이 매우 크고, 서로 다른 소재의 복합화가 가능하다는 점 등 많은 장점을 지닌다. 이러한 특성으로 전기방사를 통해 제작 가능한 기능성 고분자 복합체 나노섬유는 분리용 및 필터, 생체조직공학, 전자 소자, 전도성 나노섬유, 센서, 촉매, 복합재료용 보강재 등 다양한 분야에 응용이 검토되고 있다.¹⁴⁻¹⁶

본 연구에서는 고유전성 무기필러가 잘 분산된 고분자-무기복합필름을 제조하기 위하여, 전기방사법을 이용하여 고유전성 고분자-복합체 나노섬유를 제조하였고, 연속적인 hot-press 공정을 통해 고유전성-무기복합필름을 제조하였다. 내열성이 요구되는 전자소자 공정에 적용하기 위하여, 고분자 매트릭스로는 폴리이미드(polyimide, PI)를 사용했으며, 고유전성을 발현하기 위하여 BaTiO₃(BT)를 무기필러로 사용하였다. PI의 전구체인 폴리아믹산(polyamic acid, PAA) 용액에 BT 나노입자를 분산시켜 전기방사용 용액을 제조하였으며, PAA 용액의 농도, 점도뿐만 아니라 BT 나노입자의 함량이 나노섬유 제조에 미치는 영향을 조사하였다. 제조된 나노섬유는 주사전자현미경(SEM)을 통해 모폴로지를 관찰하였고, hot-press 공정을 통해 얻어진 PI/BT 나노복합 필름의 유전 특성(유전율, 유전손실)을 분석하였다. 고분자-무기입자의 분산용액을 전기방사를 통해 물리적으로 분산된 나노섬유화 함

으로써, 높은 함량의 BT 나노입자를 고분자 매트릭스 내에 성공적으로 분산시킨 결과, 기존 용액 분산법으로 얻어진 복합필름보다 향상된 유전특성을 가지는 고분자 복합필름을 제조할 수 있었다. 특히, 분산성이 개선됨에 따라, 기존 용액기반 복합필름 제조방법에 비해 현저하게 낮은 유전손실 특성을 확인할 수 있었다. 이러한 전기방사를 이용한 고분자-무기입자 복합필름 제조 방법은 향후 다양한 기능성 무기입자 분산에도 적용 가능한 플랫폼 기술로서 여러 고분자 복합체 제조에 이용될 수 있을 것으로 예상된다

실 험

PAA 합성을 위하여 pyromellitic dianhydride(PMDA, Daicel Ind. Co.)와 4,4'-oxydianiline(ODA, Wakayama Seika, Co. Ltd.)를 사용하였다. PMDA는 승화법을 통해 정제하여 사용하였으며, ODA는 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 용매로는 감압증류를 통해 정제된 *N,N'*-dimethylacetamide(DMAc, 99% J. T. Baker)를 사용하였다. BaTiO₃(BT)는 평균직경 120 nm(Aldrich)를 가지는 나노입자를 사용하였다.

전기방사 용액 제조 및 전기방사. 일반적으로 이미드화까지 진행된 PI는 유기용매에 잘 녹지 않기 때문에 전기방사용 용액 제조가 불가능하다. 따라서 PI 나노섬유를 제조하기 위하여, PMDA-ODA PAA를 방사용액으로 사용하였다. 고형분 20 wt%의 PAA 용액을 합성하기 위해, ice bath 상태에서 500 mL 3구 플라스크에 PMDA와 ODA를 1:1 mol 비율을 맞춰 반응하였다. ODA를 DMAc에 함량에 맞춰 먼저 녹인 후, 이 용액에 PMDA를 서서히 첨가하며 mechanical stirrer를 이용하여 24시간 동안 질소분위기에서 교반하였다. 합성된 20 wt%의 PAA 용액은 10-20 wt% 범위에서 희석하여 전기방사에 최적화된 조건으로 실험하였다. 준비된 PAA 용액에 20, 40, 60 wt%의 함량을 갖도록 BT입자를 도입하여 고유전성 전기방사용 분산 용액으로 사용하였다. 전기방사에 필요한 고전압 발생장비는 나노NC사의 HV power supply(최대전압 30 kV, 2 mA)를 사용하였고, 고분자 용액을 공급하는 syringe 펌프는 KD Scientific사의 장비를 사용하였다. 전기방사에 영향을 주는 요소는 여러 가지가 있으나 본 실험에서는 PAA/BT 분산 용액의 농도와 인가전압 그리고 방사거리를 주요 변화 인자로 하여 나노섬유를 제조하였다. 전기방사를 위한 인가전압은 10-20 kV로 변화하며 실험하였고, 콜렉터까지의 방사거리는 최적화된 12 cm로 고정하였다. 콜렉터로는 알루미늄 호일 또는 동박이 코팅된 FCCL(flexible copper clad laminate) 기판을 사용하였다. 콜렉터에 방사된 PAA/BT 나노섬유를 고온 진공오븐을 이용하여 120, 180, 250, 300, 350 °C로 각각 30분씩 열처리함으로써 이미드화를 진행하였다. 이미드화가 완료된 PI/BT 나노섬유를 hot-press(300 °C, 8 MPa) 공정을 통해 기공 구조를 줄인 PI/BT 고유전 복합필름을 제

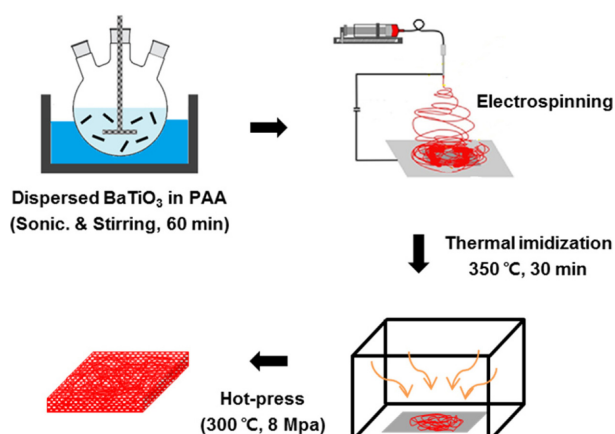


Figure 1. Schematic illustration of the process to fabricate PI/BT nanocomposites based on electrospinning and following hot-press technique.

조하였다. 본 연구에서 수행한 전체적인 실험 절차를 Figure 1에 나타내었다.

구조 및 유전특성 분석. 합성된 PAA 용액의 농도별 점도는 점도계(HAAKE, K10)를 이용하여 동점도를 측정하였다. 제조된 PI/BT 나노섬유와 복합필름의 표면과 단면 모폴로지는 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6700F)을 이용하여 분석하였다. PI/BT 복합필름의 유전특성은 LCR meter(Agilent E4980A)를 이용하여 40 Hz~1 MHz 영역에서 측정하였다.

결과 및 토론

전기방사에서 주 공정 변수는 용액특성(농도, 점도, 표면장력), 모세관 끝에서 콜렉터까지의 거리, 전기장의 세기, 방사 시간, 방사환경 등이다. 이러한 공정변수의 변화에 따라 형성된 섬유의 형태가 달라진다. 본 연구에서 사용한 다양한 공정변수들을 Table 1에 나타내었다.

Figure 2는 다양한 농도의 PAA 용액의 동점도와 각 농도에서 제조된 PAA 나노섬유의 모폴로지에 대한 SEM 결과를 보여주고 있다. PAA 용액의 농도가 10, 12, 13, 15, 20 wt%로 증가함에 따라 용액의 점도도 함께 증가하였다. 특히, Figure 2(a)에서 보는 바와 같이, 15 wt% 이후 용액의 점도가 급격히 증가하는 경향을 볼 수 있었으며, 20 wt% 용액에서는 점도가 590000 cps까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 다양한 농도(10, 12, 15 wt%)의 PAA 용액을 이용하여 전기방사를 통해 나노섬유를 제조하였고, Figure 2(b)-2(d)에 용액의 점도별로 방사된 PAA 나노섬유의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 분석에 사용된 PAA 나노섬유는 공급유속 2 mL/h, 인가전압 12.5 kV, 모세관 직경 0.33 mm, 방사거리 12 cm의 조건으로 제조되었다. PAA 용액의 농도가 10 wt%일 때는 부분적인 섬유상이 관찰되나 형성의 정도가 충분하지 못

Table 1. Experimental Parameters of Electrospinning Process

Applied voltage (kV)	15
Flow rate (mL/h)	0.5
PAA concentration (wt%)	10-15
PAA viscosity (cps)	14000-90000
Needle-collector distance (cm)	12
Needle diameter (mm)	0.33
Temperature (°C)	18-20
Humidity (%)	30-50

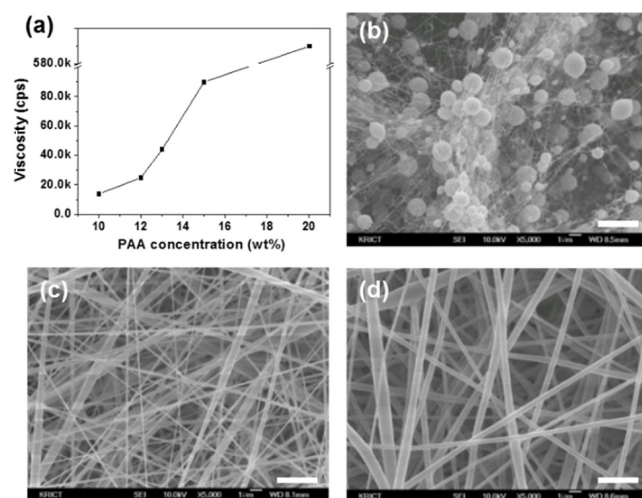


Figure 2. (a) Dynamic viscosity with the concentration of PAA in DMAc solution. (b)-(d) SEM images of PI fibers electrospun from PAA solution with different concentration: (b) 10 wt%; (c) 12 wt%; (d) 15 wt%. All scales are 3 μ m.

하며 비드(bead)가 매우 많이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 낮은 점도의 고분자 용액 내에서 고분자의 얽힘이 적어 충분한 표면장력을 갖지 못해, 테일러콘이 불안정하여 제트(jet)가 붕괴되기 때문이다^{17,18}. 그러나 점차 농도가 높아짐에 따라 방추형 방울들이 서로 얇은 실에 의해 연결된 형태를 거쳐 안정된 섬유상을 형성한다. 용액의 점도가 높아질수록 용매 내에서 고분자 사슬의 얽힘 정도가 증가되어 제트는 섬유상으로 늘어나게 되며, 15 wt%의 용액을 사용할 경우(Figure 2(d)) 150-300 nm의 직경을 가지는 나노섬유를 안정적으로 제조할 수 있었다. 하지만, 20 wt%와 같이 너무 높은 농도의 PAA 용액을 사용하게 되면 점도가 너무 높아져 전기방사 시 토출이 제대로 되지 않거나 모세관이 막히는 등의 공정상의 문제가 발생하여 섬유를 제조할 수 없었다. 이러한 결과를 바탕으로 15 wt%의 PAA 용액을 최적 조건으로 선정하여 PI/BT 복합나노섬유 제조에 사용하였다. 또한 본 연구에서는 인가전압을 15 kV로 고정하여 사용하였다. 인가전압이 10 kV 이하로 너무 낮으면 전기방사과정 중에, 섬유

가 끊기거나 방사용액이 그대로 떨어지는 현상이 발생한다. 반대로 15 kV 이상의 높은 전압이 인가되면, 방사과정 중 테일러콘의 반경이 너무 커져서 링(ring) 형태의 PI/BT 나노섬유 매트를 얻게 되기 때문에, 고유전 복합필름 제조에 어려움이 발생한다. 12-15 kV 범위에서 안정적인 PI/BT 나노섬유를 얻을 수 있었으며, 특히, 15 kV 인가전압 조건에서 가장 균일한 직경의 나노섬유를 얻을 수 있었다.

Figure 3(a)-3(d)는 BT 나노입자를 20, 40, 60, 80 wt%의 비율로 혼합한 PAA 용액을 이용하여 제조된 PI/BT 복합나노섬유의 주사전자현미경 결과이다. Figure 2의 결과들과 다르게, BT 나노입자가 분산된 상태로 전기방사가 이루어졌기 때문에, PI 나노섬유 표면에 분산된 BT 입자들을 관찰할 수 있다. 모든 섬유에 전체적으로 BT 입자들이 존재하는 것을 볼 수 있으며, 잘 분산된 용액상태에서 전기방사를 통해 나노섬유화가 진행되었기 때문에, BT 입자들이 고르게 나노섬유에 분산될 수 있다. PAA 용액에 BT 나노입자가 혼입되면, 분산 용액의 유변학적 특성이 바뀌게 되어 전기방사의 공정변수도 무기입자 함량에 따라 제어되어야만 한다. 본 연구에서는 Table 1의 범위 내에서 공정변수를 제어함으로써, PAA 고분자 매트릭스에 BT 입자가 포함되더라도 안정적으로 나노섬유를 제조할 수 있었다. 하지만, 80 wt% 이상의 BT가 포함된 고함량의 분산용액의 경우, 전기방사 과정 시 농도와 점도가 급격하게 증가하게 되어, 기존 PAA 용액을 이용한 공정조건을 그대로 이용하게 되면 노즐이 막히거나 방사가 균일하게 되지 않게 되기 때문에, 인가전압을 20 kV로 높여서 전기방사 공정을 수행하였다. Figure 3(d)에서 보이는 바와 같이, 80 wt%의 PI/BT 복합 나노섬유의 굵기는 다른 조건들에 비해 좀 더 다양하게 형성되었다. 하지만, 나노섬유의 굵기 변화에 상관없이 각각의 나노섬유에 BT 입자가 고르게 분포되어있는 것을 볼 수 있으며, 이는 BT 나노입자가 PI 고분자 나노섬유에 매우 고르게 분산되어 있음을 의미한다.

전기방사를 통해 얻어진 PI/BT 나노복합섬유는 웹 상태이기 때문에 섬유간에 많은 기공구조를 가지고 있다. 보다 높은 유전특성을 얻기 위하여, PI/BT 나노섬유를 300 °C, 8 MPa의 높은 온도와 압력으로 hot-press 함으로써, 기공구조들이 제거된 PI/BT 복합필름을 제조하였다. Figure 3(e)와 3(f)는 60 wt%의 BT를 포함하는 PI/BT 복합필름의 표면과 단면 SEM 결과이다. Figure 3(c)의 나노섬유 상태와 달리 hot-press 이후 PI/BT 섬유간의 기공구조들이 사라진 것을 확인할 수 있고, 분산된 형태의 PI/BT 나노섬유들이 그대로 필름화 되어있음을 알 수 있다. 예상한 바와 같이, hot-press 이후 BT 입자들은 응집현상 없이 PI 고분자 매트릭스 내부에 고르게 분산되어 있는 것을 단면 SEM 결과를 통해 확인하였다.

이렇게 제조된 PI/BT 복합필름의 유전특성을 분석해 보았으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. BT 함량에 따른 PI/BT 복합필름의 유전율(Figure 4(a))과 유전손실(Figure 4(b))

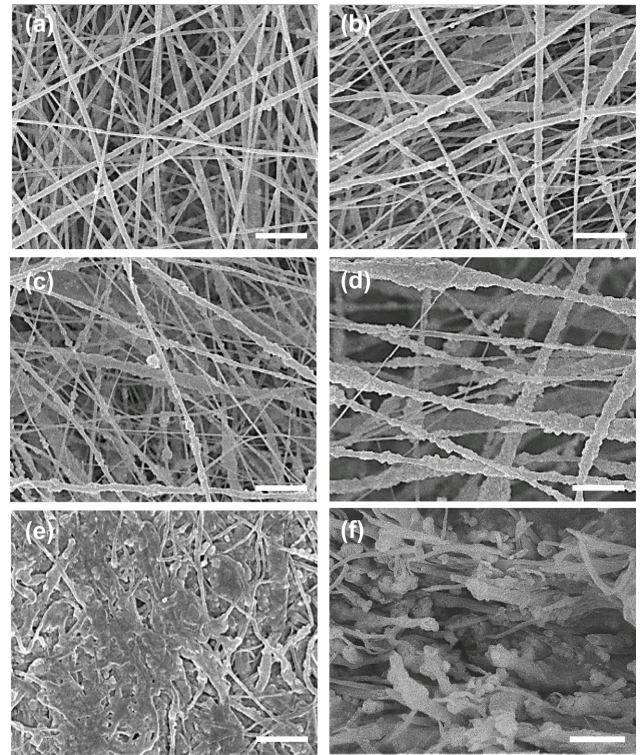


Figure 3. (a-d) The SEM images of PI/BT composite nanofiber with different BT content of (a) 20 wt%; (b) 40 wt%; (c) 60 wt%; (d) 80 wt%. (e, f) The SEM images of hot-pressed PI/BT composite with 60 wt% BT content: (e) top-surface; (f) fractured cross-section morphology. Scale bars are (a)-(e) 2 μ m; (f) 1 μ m.

결과를 보여주고 있다. 10-1000 kHz 범위의 주파수 영역에서 매우 안정적인 유전특성을 가지는 복합필름을 제조할 수 있었다. 이러한 주파수 안정성은 고유전성 복합필름에 중요한 요소이다.

BT 함량이 0 wt%에서 80 wt%까지 증가함에 따라 유전율은 2.74에서 25.01로 증가하였다. 하지만, 유전손실은 BT 함량에 상관없이 0.01 이하로 매우 낮은 값을 가지는 것을 볼 수 있다. 이것은 BT 입자들이 응집현상 없이 매우 고르게 PI 고분자 매트릭스 내에 분산되었기 때문이다. 일반적으로 고유전성 나노입자들이 분산되지 못하고 응집되어 클러스터(cluster)를 형성하게 되면, 고유전 입자 표면에 형성되는 전자기중층간의 상호작용에 의해, 유전손실이 급격하게 증가하는 현상들이 나타나게 된다.¹⁹ 즉, PI/BT 복합필름 내부에서 BT 나노입자들이 매우 잘 분산되어 있음을 의미한다. 이는 충분히 분산된 용액을 이용하여 전기방사함으로써, 물리적으로 분산상태가 유지된 나노섬유를 제작했기 때문이다.

기존의 분산용액 코팅법을 이용해 제조된 PI/BT 복합필름과 나노섬유를 이용하여 제조된 복합필름의 유전특성을 비교해 보았다. 일반적인 PI/BT 필름 제조를 위해, BT 입자가 분

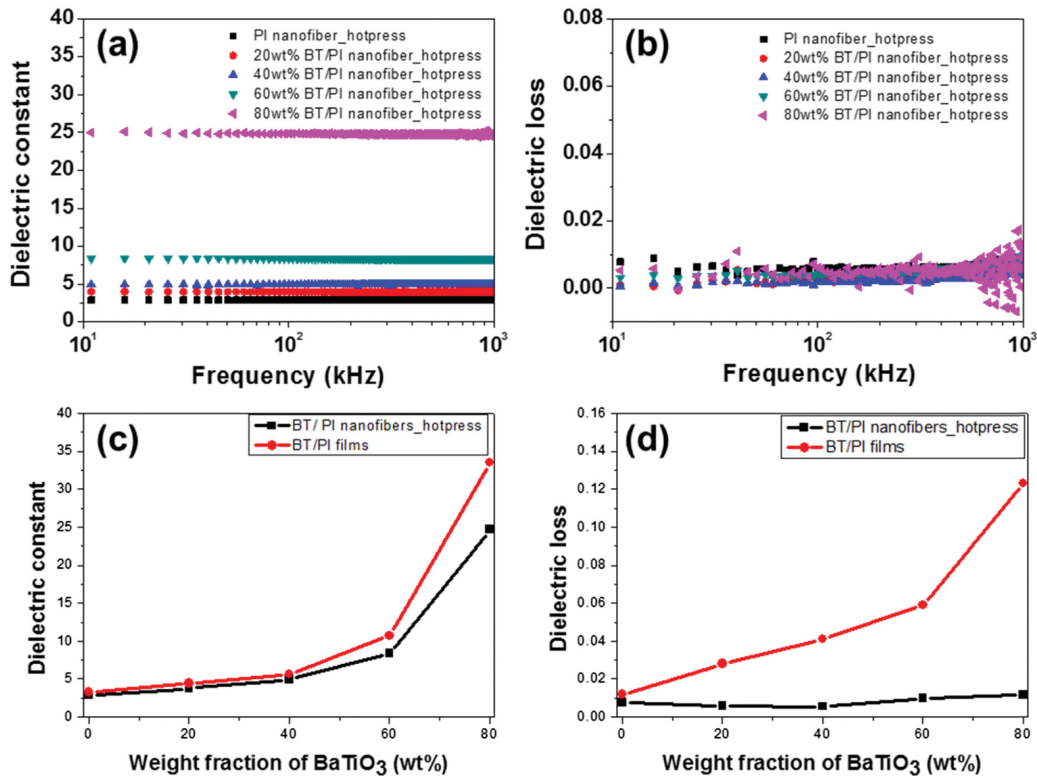


Figure 4. (a) and (b) Frequency dependence of the dielectric constant and dielectric loss of PI/BT nanocomposite films with various BT contents. Variation in the (c) dielectric constant; (d) dielectric loss of PI/BT composite films at 1 kHz as different preparation methods of composite films with varying BT contents.

산된 DMAc 용액에, PAA가 녹아있는 DMAc 용액을 첨가한 뒤, 공자전 믹서를 이용하여 90분간 교반하여 분산용액을 제조하였다. 지르코니아 마이크로입자를 함께 교반과정에 사용하여 분산성을 높일 수 있었다. 이렇게 제조된 분산용액은 닥터블레이드 방법으로 유리 기판에 코팅한 뒤, PAA/BT 나노섬유와 동일한 조건의 열처리 과정을 통해 PI/BT 복합필름(두께: 40-50 μm)을 제조하여 비교실험에 사용하였다. 1 kHz에서 측정된 유전특성들을 비교해본 결과, Figure 4(c)와 4(d)에서 보는 바와 같이, 동일한 무게비의 BT 입자를 포함하는 PI/BT 복합필름이라 하더라도, 나노섬유를 이용하여 복합필름을 제조하게 되면, 기존 필름화 공정에 비해 개선된 유전특성을 얻을 수 있었다. 유전율의 경우, 기존 필름 제조방법에 비해 나노섬유 복합필름의 유전율이 다소 낮게 측정되었다. 이는 나노섬유와 섬유사이에 존재하는 기공구조가 완벽하게 제거되지 않았기 때문으로 생각된다. 높은 온도와 압력으로 hot-press를 하더라도 미세 기공구조는 필름 안에 일부 남아있게 되며, 공기로($\epsilon \sim 1$) 채워진 기공구조 때문에 다소 낮은 유전율이 측정된다. 이러한 유전율의 차이는 BT의 함량이 높을수록 커지게 되는데, BT 함량이 높아질수록 PI/BT 나노섬유의 기계적 강도가 올라가고 유연성이 낮아져서, hot-

press 공정 후에도 더 많은 기공구조가 남아있을 수 있기 때문이다. 하지만, BT 함량에 따른 유전손실 결과를 살펴보면, Figure 4(d), 나노섬유를 통해 복합필름을 제조했을 때, 훨씬 더 낮은 유전손실 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. BT의 표면처리 없이 용액공정을 이용해 복합필름을 제조하게 되면, 필름화 과정 중에 용매가 제거되면서 분산도가 현저히 낮아지게 되고, BT 입자들이 서로 응집되는 현상이 나타난다. 이러한 현상은 BT의 함량이 높아질수록 더 심하게 나타나게 되며, 이는 유전손실의 급격한 증가로 이어진다. 예를 들어 80 wt%의 조성의 경우, 기존 용액공정을 통해 제조된 PI/BT 복합필름의 경우, 나노섬유화 방법을 통해 제조된 필름보다 10배 이상 큰 유전손실 값을 가지게 되며, 이러한 높은 유전손실 값을 가지는 고유전 복합필름은 내장형 커패시터나 안테나 용으로 사용이 불가능한 수준이다. 그러나 물리적으로 완벽하게 분산된 상태를 가지는 나노섬유를 이용하여 복합화를 하게 되면, BT 입자의 응집 현상을 원천적으로 방지할 수 있기 때문에 BT 함량에 상관없이 0.01 이하의 매우 낮은 유전손실 값을 가지는 PI/BT 복합필름 제조가 가능하였다.

결 론

본 연구에서는 전기방사법을 이용하여 PI/BT 나노복합섬유를 제조하고 이를 hot-press 공정을 통해 높은 유전특성과 낮은 유전손실값을 가지는 PI/BT 고유전 복합필름을 제조하였다. 폴리이미드(PI)의 전구체로 사용되는 폴리아믹산(PAA) 용액에 고유전 무기입자인 BaTiO₃(BT) 나노입자를 분산하여 전기방사에 적용하였다. 전기방사를 통해 나노섬유를 제조하기 위하여, 다양한 공정변수를 제어하였으며, 특히, PAA의 농도 및 인가전압을 제어함으로써 안정적으로 PI/BT 나노복합섬유를 제조할 수 있었다. 전기방사를 통해 나노섬유화 함으로써, 물리적으로 분산상태를 그대로 유지할 수 있었다. 이렇게 제조된 PI/BT 나노섬유를 hot-press 공정을 통해 복합필름화 함으로써, 최종적으로 매우 높은 분산성을 가지는 고유전 복합필름을 제조할 수 있었다. 그 결과, 기존 용액 코팅을 이용해 제조한 복합필름에 비해, 현저하게 낮은 유전손실 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전기방사를 통해 BT 입자가 응집되지 않고, PI 매트릭스 내에 매우 고르게 분산되었기 때문이다. 이러한 전기방사를 이용한 물리적 분산방법은 향후, 높은 분산성이 요구되는 다양한 무기입자 또는 탄소소재(그래핀, 탄소나노튜브 등)를 포함하는 고분자 복합체 제조에 사용될 수 있을 것으로 예상되며, 특히, 화학적으로 분산이 어려운 유/무기 복합체 시스템에 적용할 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 핵심소재원천기술개발사업(10048011), 미래창조과학부 글로벌프린티어사업 나노기반소프트일렉트로닉스연구단(CASE-2015M3A6A506315) 및 한국화학연구원 주요사업(KK1702-D00)의 지원으로 수행되었으므로 이에 사의를 표합니다.

참 고 문 헌

1. P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H. J. Ploehn, and H.-C. Zur Loye, *Materials*, **2**, 1697 (2009).
2. W. Xu, Y. Ding, S. Jiang, W. Ye, X. Liao, and H. Hou, *Polym. Comp.*, **37**, 794 (2016).
3. J. Liu, G. Tian, S. Qi, Z. Wu, and D. Wu, *Mater. Lett.*, **124**, 117 (2014).
4. C. Li, S. Yu, S. Luo, W. Yang, Z. Ge, H. Huang, R. Sun, and C.-P. Wong, *RSC Adv.*, **6**, 36450 (2016).
5. J. Wang, S. Qi, Y. Sun, G. Tian, and D. Wu, *Func. Mater. Lett.*, **9**, 1650006 (2016).
6. X. Huang and P. Jiang, *Adv. Mater.*, **27**, 546 (2015).
7. Q. Lei, C. E. J. Dancer, C. R. M. Grovenor, and P. S. Grant, *Compos. Sci. Technol.*, **129**, 198 (2016).
8. C. Wu, X. Huang, X. Wu, J. Yu, L. Xie, and P. Jiang, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 521 (2012).
9. K. Yang, X. Huang, J. He, and P. Jiang, *Adv. Mater. Inter.*, **2**, 1500361 (2015).
10. H. W. Yoon, C. Bok, N. K. Park, H. M. Jung, Y. S. Kim, B. G. Kim, D. H. Suh, J. C. Won, and Y. H. Kim, *Macromol. Res.*, **25**, 290 (2017).
11. A. B. da Silva, M. Arjmand, U. Sundararaj, and R. E. S. Bretas, *Polymer*, **55**, 226 (2014).
12. H. Deng, L. Lin, M. Ji, S. Zhang, M. Yang, and Q. Fu, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 627 (2014).
13. D. H. Reneker and A. L. Yarin, *Polymer*, **49**, 2387 (2008).
14. D. C. Chen, R. Wang, W. W. Tjiu, and T. Liu, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1556 (2011).
15. Y.-H. Jung, J.-W. Lee, and Y.-T. Yoo, *Polym. Korea*, **36**, 434 (2012).
16. Y. Ding, Q. Wu, D. Zhao, W. Ye, M. Hanif, and H. Hou, *Eur. Polym. J.*, **49**, 2657 (2013).
17. T.-W. Son, G.-M. Lee, D.-W. Lee, J.-H. Lee, and H.-S. Lim, *Polym. Korea*, **36**, 196 (2012).
18. I. K. Kim and J. H. Yeom, *Polym. Korea*, **35**, 553 (2011).
19. B. G. Kim, Y. S. Kim, Y. H. Kim, H. Kim, Y. J. Hong, H. M. Jung, and J. C. Won, *Compos. Sci. Technol.*, **129**, 153 (2016).