The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 7, No. 3, pp.187-199, 1994.

에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 산무수물 경화제와 후경화 열처리의 영향

논 문
7-3-1

Effects of Acid-Anhydride Hardener and Postcuring Heat-treatments on Dielectric Properties of Epoxy Composites

왕 종 배*, 이 성 일*, 이 준 웅*
(Jong-Bae Wang, Sung-Ill Lee, Joon-Ung Lee)

Abstract

In order to find an effect of structural changes due to variation of addition ratio of anhydride hardener and postcuring herat-treatments upon electrical properties of epoxy composites, the dielectric properties over a frequency range from 30[Hz] to 1[MHz] were investigated in the temperature range of 20~180[℃].

From the dielectric properties, the α peaks related with glass-transition phenomena of epoxy network appeared near 130[℃], the conduction loss in high temperature region above 150[℃] due to thermal dissociation of hardener started off with the low-frequency side and the β peak concerned with contribution of movable unreacted terminal epoxy groups and curing agents in the glass states concurred with the high-frequency side below 20[℃]. And an effect of anhydride hardener upon structural changes and of postcuring heat-treatments upon structural stability in epoxy composites would be explained through the estimation of the distribution of relaxation times and the activation energy for a α peak according to the WLF equations.

Key Words(중요용어) : Dielectric properties(유전특성), Acid-anhydride hardener(산무수물 경화제), Formation of network(망목형성), Free volume(자유체적), Relaxation time (완화시간)

1. 서 론

에폭시수지는 적당한 경화제 및 경화조건에 의해 다양한 물리적, 화학적 성질을 지닐 수 있어 전기 회로부품과 전자장치를 코팅하거나 함침하는데 사용되고 있으며, 자동차, 항공기등의 구조재료와 초고속 전철의 내열성 절연재료등 복합재료의 모체로서도 널리 쓰이고 있다[1-3]. 더우기 최근의 응용으로 마이크로-전자 소자의 패킹에서 기판과 밀집된 전기요소들 사이의 좋은 접착과 요구되는 절연을 제공하고, 대기중의 가스, 습기, 전류누설, 용제, 미생물, 기계적 충격과 진동등의 환경적인 영향으로 부터 장치를 보호하기 위해 사용되고 있다.[4]

*: 광운대학교 전기공학과
접수일자 : 1994년 1월 14일
심사완료 : 1994년 2월 28일

에폭시의 경화나 후경화중의 물성의 변화와 이들 특성에 대한 에이징의 효과를 연구하기 위하여 화학적 반응역학과 열적, 기계적특성 사이의 상관성 연구가 그동안 주로 이루어져 왔으며[4,5], 최근 경화시간, 경화온도 또는 측정에 사용되는 주파수에 따라 변화되는 전기적 특성의 연구를 통해 에폭시의 졸-겔-유리상 변화과정 동안의 이온전도과정 및 유전특성의 시간-온도 전개과정등을 밝히고, 부분경화와 완전경화된 에폭시 수지에서 T_g 완화과정을 전도특성이나 유전측정으로 조사하여 전기적 특성에 미치는 물리적 에이징 효과를 규명하려는 연구가 이루어져 왔다.[6-7]

본 연구에서는 산무수물 경화제가 에폭시 복합체의 망목구성에 미치는 영향과 후경화 열처리에 따른 내부 구조의 변화를 밝히기 위하여, 경화제 첨가량을 변화시켜 구조변화를 유발한 1차 경화시편과 140[℃]에서 10시간 후경화 열처리시킨 시편을 제작하였으며, 주파수범위 30[Hz]~1[MHz]와

온도범위 20~180[℃]사이에서 분자간 결합상태 및 열운동 양상을 잘 반영하고 있는 유전특성을 조사하였다. 이들 결과로 부터 산무수물 경화제에 의한 에폭시의 망목형성 과정과 2차 열처리에 의한 구조 안정화 효과를 유전특성에서 주파수와 온도변화에 따른 완화시간의 분포와 활성화 에너지의 분석을 통해 확인할 수 있었다.

2. 실 험

2-1 배합비 설계 및 시편 제작

당량비 계산에 의한 경화제 첨가비율인 에폭시 100에 대해 중량비 80[wt%]를 기본으로 하여 에폭시 망목의 구조변화에 경화제가 미치는 영향을 검토하고자 경화제 첨가량을 90과 100 [wt%]로 증가시켜 첨가했으며, 경화시에 발생하는 수축응력을 완화하여 반복되는 응력에 의한 균열을 방지하면서 열특성 저하를 일으키지 않도록 가소성 부여제인 DY-040을 5[wt%] 첨가한 표 1과 같은 배합비를 조성하였다.[8,9]

표 1 배합비 조성 및 경화조건표

Table 1 Table of formulating ratios and curing conditions.

(wt%)

시료구분	Epoxy	Hardener	DY-040
H8FN-1	100	80	5
H9FN-1	100	90	5
H10FN-1	100	100	5
H8FN-2	100	80	5
H9FN-2	100	90	5
H10FN-2	100	100	5

* Curing Conditions
1st Curing=100[℃]×4시간
Post-Curing=140[℃]×10시간

표 1의 조성비로된 배합물은 80[℃]로 유지된 진공가열 교반장치에서 0.5-0.8[mbar]의 압력으로 20분간 탈포와 동시에 혼합되고, 탈포가 끝난 배합수지는 90[℃]에서 1시간 정도 미리 예열시킨 진공오븐내의 금형에 주입된다. 초기 gel화 동안은 감압상태로 하고 gel화 후반부는 가압하는 방식으로 100 [℃]에서 4시간 1차 경화시킨 시편을 제작하였고, 후 경화 열처리에 의한 구조 안정화 효과를 살펴보고자 140[℃]에서 10시간 2차 경화한 후경화 열처리 시편이 제작되었다.

2-2 유전특성 측정

유전율 및 유전손실율 측정은 광대역 유전체손 측정장치(ANDO제 TR-10C형)를 이용하여, 주파수범위 30[Hz]~1[MHz], 온도범위 20[℃]~180[℃] 사이에서 측정하였다. 측정장치의 구성도는 그림 1과 같으며, 주전극 직경 38[mm], guard 전극과의 간격 1[mm]인 Aℓ전극을 사용하여 원판상의 샌드위치형 시편을 오븐내의 표준전극 사이에 삽입하였다.

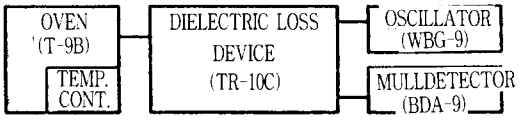


그림 1 유전체손 측정장치의 블록선도

Fig. 1 Block diagram of dielectric loss measuring apparatus.

3. 결과 및 검토

경화제 첨가량을 변화시켜 구조변화를 유발한 H8FN-1, H9FN-1, H10FN-1시편과 구조안정화를 위해 2차 후경화 열처리한 H8FN-2, H9FN-2, H10FN-2 시편에 대해 주파수 범위 30[Hz]~1[MHz]와 온도범위 20~180[℃]사이에서 분자간 결합상태 및 열운동 양상을 잘 반영하고 있는 유전특성을 조사하였고, 주파수와 온도변화에 따른 완화시간 분포와 활성화 에너지평가를 통해 산무수물 경화제에 의한 구조변화가 에폭시 복합체의 유전특성에 미치는 영향을 다음과 같이 검토하였다.

3-1 기본조성 시편(H8FN-1)의 유전특성[10)-13)]

1) 유전분산과 흡수의 주파수 의존성

경화제 첨가량을 80[wt%]로 하여 100[℃]에서 4시간 1차 경화시킨 H8FN-1 기본시편에 대해 20[℃]에서 180[℃]까지의 온도변화에 따른 유전분산과 흡수의 주파수 의존성을 주파수 범위 30[Hz]~1[MHz]에서 측정하여 그림 2에 나타냈다.

그림 2(a)를 살펴보면, 우선 T_g(100℃)이하의 저온-저주파 영역에서는 유전율 ε_r'가 3.8정도의 일정치를 유지하고 있으며, 10^4[Hz]이상의 저온-고주파 영역에서는 주파수 증가에 따라 유전분산이 서서히 나타나고 이에 대응한 유전손실 ε_r''의 증가를 볼수 있는데, 이는 에폭시 망목의 구조적 운동이 동결된 T_g(100℃)이하의 유리상태에서도 운동할 수 있는 측쇄나 말단기 또는 독립적인 phenyl기 등에 의한 β완화의 기여로 여겨진다.

다음으로 온도가 상승하여 T_g(110℃)에 접근할수록 유전율 ε_r'는 30[Hz]의 고온-저주파 영역에서 온도상승에 따라 4부터 5.8까지 분포하면서 주파수 증가에 따라 현격한 유전분산이 나타나고 그 최대기울기 부분은 온도상승에 따라 고주파측으로 이동하고있는데 이는 동결에서 해방된 에폭시 망목전체의 micro-brown운동에서 기인되는 T_g와 연관된 α완화 피크에 대한 비유전율 및 비유전손율의 주파수 의존성을 나타내는 Debye식

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{(\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty})\omega\tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad \cdots\cdots (2)$$

에서 주파수가 증가하면 유전율 ε_r'는 감소하고, 유전손실 ε_r''도 이에 대응하여 주파수 $\omega_m = 1/\tau_0$에서 최대유전분산

$$\varepsilon_m' = \frac{1}{2}(\varepsilon_{r0} + \varepsilon_{r\infty}) \quad \cdots\cdots (3)$$

에 해당하는 최대유전손실

$$\varepsilon_m'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_{r0} - \varepsilon_{r\infty}) \quad \cdots\cdots (4)$$

이 130[℃]의 50[Hz]에 나타나 주파수 증가에 따라 그 크기가 감소하면서 고온측으로 점차 이동하여 160[℃]인 경우 3×10^4[Hz] 부근에 최대손실을 나타내고 있어 Debye이론과 잘 일치하고 있다.

그리고 140[℃]이상 고온의 330[Hz]이하 저주파수 영역에서 다시 새로운 유전손실이 나타나 온도상승과 함께 급증하고 있는 것을 볼 수 있는데, 이는 망목 내부의 구조적 결함이나 자유체적증가에 따른 고온의 열해리에 의한 이온성 전도손실이 이 영역에 서서히 나타나고 있는 것으로 여겨진다.[14)-16)]

2)유전분산과 흡수의 온도 의존성

그림 2(b)는 H8FN-1 기본시편에 대한 30[Hz]~1[MHz]의 주파수 변화에 따른 유전분산과 흡수의 온도 의존성을 나타낸 것이다. 우선, 100[℃]이하의 저온에서는 망목구조의 동결로 유전율 ε_r'가 30[Hz]의 경우 3.8정도의 일정치를 유지하다가 유리전이온도(T_g)로 여겨지는 110[℃]부터 유전율이 상승하여 140[℃]에서 최대유전율을 나타내고 있는데, 이는 동결에서 해방된 망목의 구조적 운동이 일어나면 쌍극자의 회전에 필요한 시간지연인 완화시간은 온도의 상승에 따라 다음식에서 알 수 있듯이

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_{r0} + 2}{\varepsilon_{r\infty} + 2} \cdot \tau = \frac{\pi}{\omega_0} \frac{\varepsilon_{r0} + 2}{\varepsilon_{r\infty} + 2} e^{H/kT} \quad \cdots\cdots (5)$$

으로 지수함수적으로 감소하고 이는 식(1)에서 유전율의 증가로 나타나는 것을 이해 할 수 있으며, 또한, 주파수를 증가시키면 Debye이론에 따라 유전율의 최대점이 점점 고온측으로 이동하고 그 크기는 감소되고 있음을 볼 수 있다.

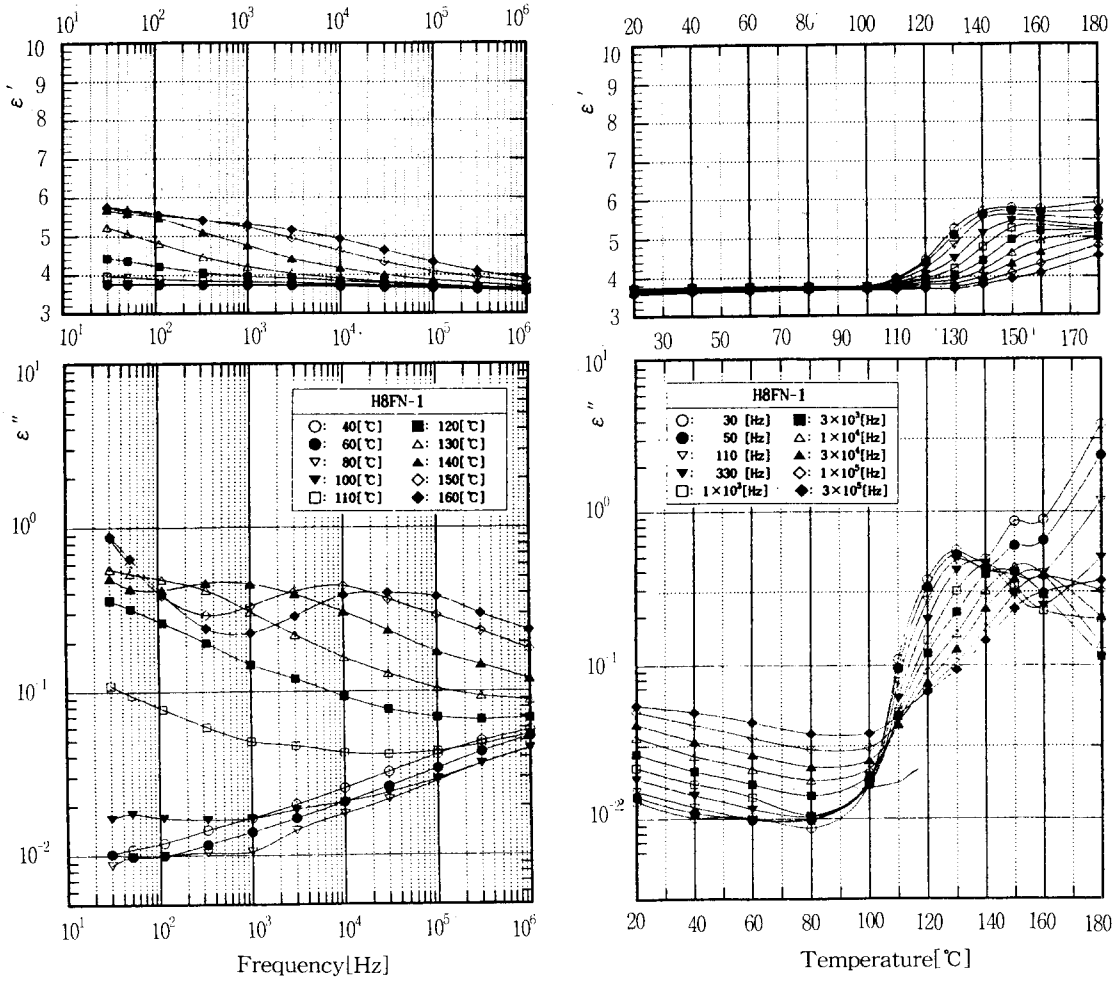
한편 유전손율 ε_r''의 온도 의존성을 살펴보면, 20[℃]이하의 저온-고주파측에 측쇄나 말단기 또는 독립적인 Phenyl기 등의 기여로 여겨지는 β피크가 나타나고 있으며, 온도상승으로 유전손실은 감소하다가 100[℃]부터 동결에서 해방된 망목전체의 운동이 시작되면서, 30[Hz]의 경우 130[℃]에 최대손실(ε_{rm}'')을 나타내는 망목전체의 운동인 α피크가 나타나고 있다. 온도가 더욱 상승하여 160[℃]이상이되면 시편 자체의 구조적 결함이나 자유체적증대 및 열분해에 의한 이온성 전도손실이 330[Hz]이하의 저주파측에서 온도상승에 따라 지수함수적으로 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한, 유전율과 마찬가지로 유전손실도 주파수가 증가하게 되면 고온측으로 이동하면서 다소 감소하는 경향을 나타내고 있다.

3-2 경화제 첨가량 변화에 따른 유전특성[17)-19)]

1) 유전분산과 흡수의 주파수 의존성

경화제 첨가량을 80, 90, 100[wt%]로 변화시켜 100[℃]에서 4시간 1차 경화시켜 구조변화를 유발한 H8FN-1, H9FN-1, H10FN-1 시편에 대해 주파수 범위 30[Hz]~1[MHz]에서 유전분산(ε_r')과 흡수(ε_r'')의 주파수 의존성을 저온영역인 20[℃], T_g부근인 110[℃] 그리고 고온영역인 150[℃]에서 측정하여 그림 3에 나타냈다.

그림 3(a)에서 경화제 첨가량 증가에 따른 유전율의 변화를 살펴보면, 우선 저온영역인 20[℃]에서 경화제 첨가량이 가장 적은 H8FN-1의 유전율이 저주파인 30[Hz]의 경우 3.8로 가장 크고 H9FN-1은 3.6정도로 가장 적은 값을 가지면서 주파수 증가에 따라 일정치를 나타내다가 10^4[Hz]이후 서서히 유전율 ε_r'가 분산을 나타내고 있다. 그리고 유전손실 ε_r''는 저주파 영역에서는 H8FN-1의 손실이 가장 크고 330[Hz]를 경계로 하여 그



(a) frequency dependence (b) temperature dependence

그림 2 H8FN-1 시편의 유전특성

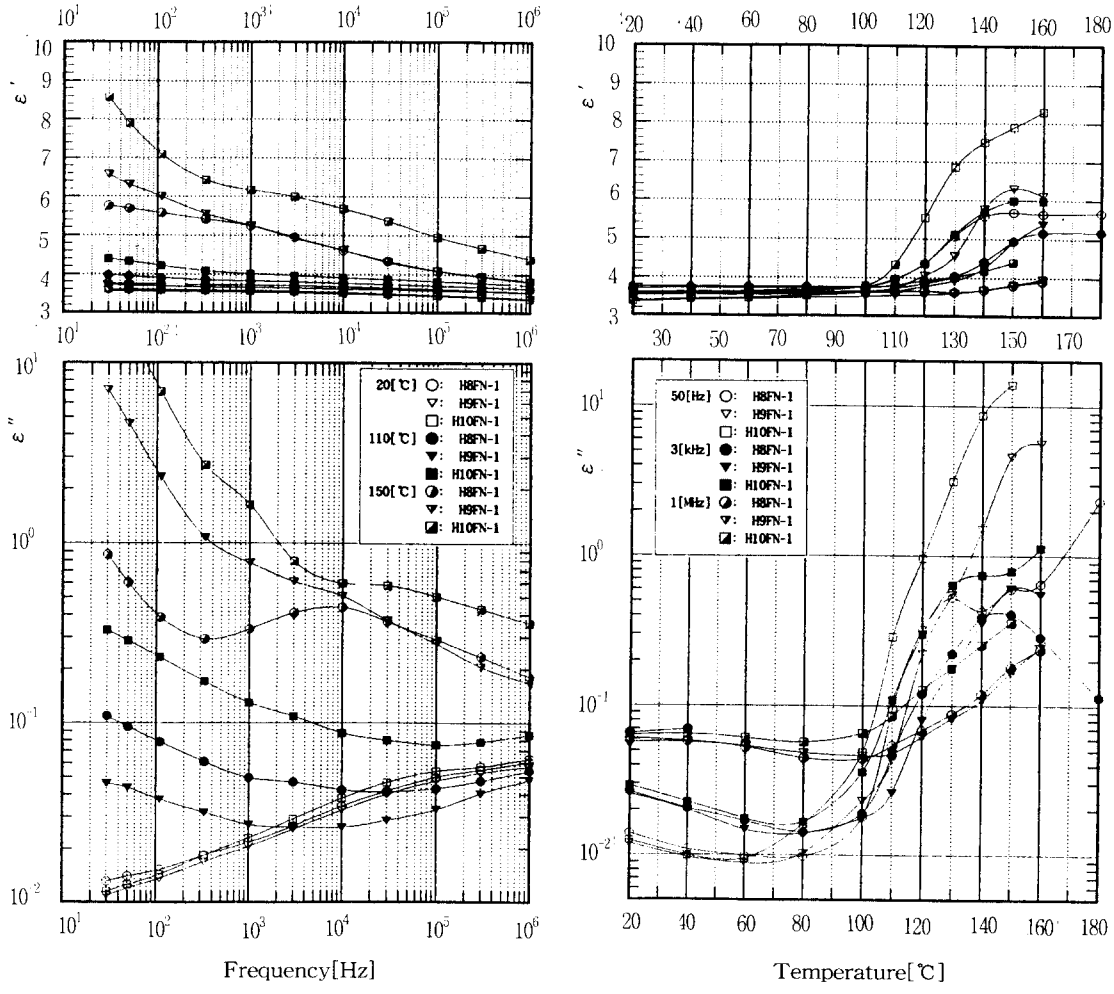
Fig. 2 Dielectric properties for H8FN-1 sample

이후는 H10FN-1의 손실값이 가장 크게 나타나면서 주파수 증가에 따라 유전손실이 증가하여 가다가 10^6[Hz]이상의 고주파 영역에 최대흡수인 β피크를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 즉 망목의 운동이 동결된 T_g이하의 유리상태에서 측쇄나 미반응 말단기 또는 고립된 phenyl에 의한 운동의 기여로 나타나는 저온-고주파측의 β피크 형성에 경화제가 미치는 영향은 그다지 크지 않지만, H9FN-1시편의 유전율과 유전손실이 가장 적은 것으로 볼때 최대 경화반응이 일어나 구조내에 측쇄나 미반응기가 가장 적은 것을 알 수 있으며, H10FN-1은 과잉된 경화제의 phenyl기가 망목사이에 고립되어 운동성을 나타내지 못하고 단지 구조내부의 결함으로 작용함으로써 유전율은 적지만 고주파측 β피크의 유전손실을 가장 크게 일으키는 것으로 여겨진다. H8FN-1에서는 미반응 에폭시기가 말단기로 존재하여 상온에서도 충분한 운동성을 나타내므로 저주파측에서 유전율과 유전손실이 크게 나타나는 것이라 여겨진다.

다음으로 T_g 부근인 110[℃]의 경우, H9FN-1은 30[Hz]에서 3.8정도의 유전율을 나타내면서 주파수 증가에 따른 변화가 저온 20[℃]의 것과 마찬가지로 안정되어 매우 서서히 나타나지만, 경화제 첨가량이 가장 많은 H10FN-1은 30[Hz]에서 4.4정도의 가장 큰 유전율을 가지면서 주파수 증가에 따라 330[Hz]까지 저주파측의 유전분산을 일으킨 후 안정한 상태로 되고 다시 10^4[Hz]이후 서서히 고주파측의 유전분산을 나타내고 있다.

그리고 유전손실 ε_r''도 유전율과 마찬가지로 H9FN-1이 가장 적고 H10FN-1이 가장 큰 손실을 나타내며, 주파수 증가에 따라 감소하여 가다가 10^4[Hz]~10^5[Hz]부근에서 최소를 나타낸 후 다시 상승하여 10^6[Hz]이상의 고주파 영역에 β피크를 형성하는 것을 볼 수 있다. 여기서, 온도가 상승하여 T_g에 접근함에 따라 동결에서 해방된 망목의 운동으로 고온-저주파측에 나타나는 주분산인 α 손실피크를 살펴보면, 최대 경화반응으로 가장 안정한 구조를 지닌 H9FN-1에서 유전율과 유전손실이 최소치를 나타냈고, 망목사이에 고립되어 있던 과잉 경화제의 phenyl기 부분의 독립적인 운동은 T_g에 접근함에 따라 망목전체의 운동에 앞서 먼저 나타날 것이며, T_g이상에서도 과잉 경화제에 의해 도입된 망목구조내의 결함은 온도상승시 자유체적을 늘리고 망목전체의 운동에 더해지게 되어 H10FN-1의 저주파측의 α분산과 흡수가 가장 크게 나타나고 있는 것이라 사료된다. 또한, 고주파측의 β분산과 흡수도 과잉 경화제에 의한 구조결함과 자유체적증가의 영향을 현저히 받게되어 H10FN-1에서 가장 크게 나타나고 있는 것이라 여겨진다.

그리고 고온인 150[℃]로 되면 H8FN-1의 유전율이 가장 적게 나타나면서 주파수 증가에 따라



(a) frequency dependence(T=20,110,15℃) (b) temperature dependence(f=50Hz,3kHz 1MHZ)

그림 3 H8FN-1, H9FN-1, H10FN-1시편의 유전

Fig. 3 Dielectric properties of H8FN-1, H9FN-1 and H10FN-1 sample.

30[Hz]의 5.8에서 1[MHz]의 3.8까지 감소하다가 10^4[Hz]부근에서 최대분산을 나타내고 있으며, 경화제 첨가량이 증가하게 되면 H9FN-1은 330[Hz] 이하의 저주파수 영역에서 6.7부터 5.6까지 커다란 유전분산을 나타내며 안정상태로 된후 다시 10^3[Hz]부터 유전분산이 시작되어 이후 H8FN-1와 똑같은 유전율의 변화를 나타내고, H10FN-1은 330[Hz]이하의 저주파수 영역에서 8.6~6.4사이의 커다란 유전분산을 나타낸후 3×10^3[Hz]부터 유전분산이 다시 나타나 3×10^4[Hz]부근에 최대분산을 나타낸후 1[MHz]의 4.4까지 유전율이 감소하였다.

또한, 유전손실 ε_r''을 살펴보면 경화제 첨가량에 따라 손실의 크기는 유전분산의 경우와 같이 증가하고 있으며, H8FN-1은 30[Hz]에서 1정도의 커다란 유전손실이 나타나 주파수 증가에 따라 감소하다가 330[Hz]부근에서 0.3정도의 최소손실을 나타내고 다시 상승하여 10^4[Hz]부근에 최대손실 ε_m''의 피크를 형성한 후 주파수가 더욱 증가하면 다시 유전손실이 감소하였다. 그리고 H9FN-1의 30[Hz]에서는 7정도로 유전손실이 증가하여 주파수증가와 함께 10^3[Hz]까지 급격한 감소를 나타낸 후 서서히 감소하다가 최대손실 피크를 형성하지 못하고 10^4[Hz]부터 주파수 증가에 따라 다시 유전손실이 현저히 감소하여 10^6[Hz]부근의 고주파측에 H8FN-1보다 적은 최소손실을 나타내고 있으며, H10FN-1에서 저주파 영역의 가장 큰 유전손실이 나타났고 주파수 증가에 따라 감소하여 3×10^4[Hz] 부근에 최대흡수를 형성한 후 다시 서서히 감소해 가고 있다.

150[℃]의 고온에서 경화제 첨가량 증가에 따른 330[Hz]이하 저주파측의 현격한 유전분산과 흡수는 액상에서 경화제의 인화점이 138[℃]인 점을 감안하면 경화된 에폭시의 망목을 구성치 못하고 고립되어 있는 과잉 경화제 부분의 열해리나 적어도 열산화에 따른 이온성 전도손실에 의한 것으로 여겨진다. 그리고 과잉경화제는 열해리 이전에 망목사이에 고립적으로 존재하여 구조상의 결함으로 작용하므로 이로 인한 고온에서의 자유체적증가는 더욱 심화될 것임을 예상할 수 있어서 이 영향으로 H10FN-1에서 전반적인 유전율 및 유전손실의 증가가 나타났고, 고온에서의 열분해는 α피크에 기여하는 주쇄의 운동단위의 크기를 축소시켜 이에 대응하는 최대손실 주파수를 고주파측으로 이동시키고 α-흡수를 전도손실과 중첩시켜 명확한 피크가 형성되지 못하고 있음을 알 수 있다.

2) 유전분산과 흡수의 온도 의존성

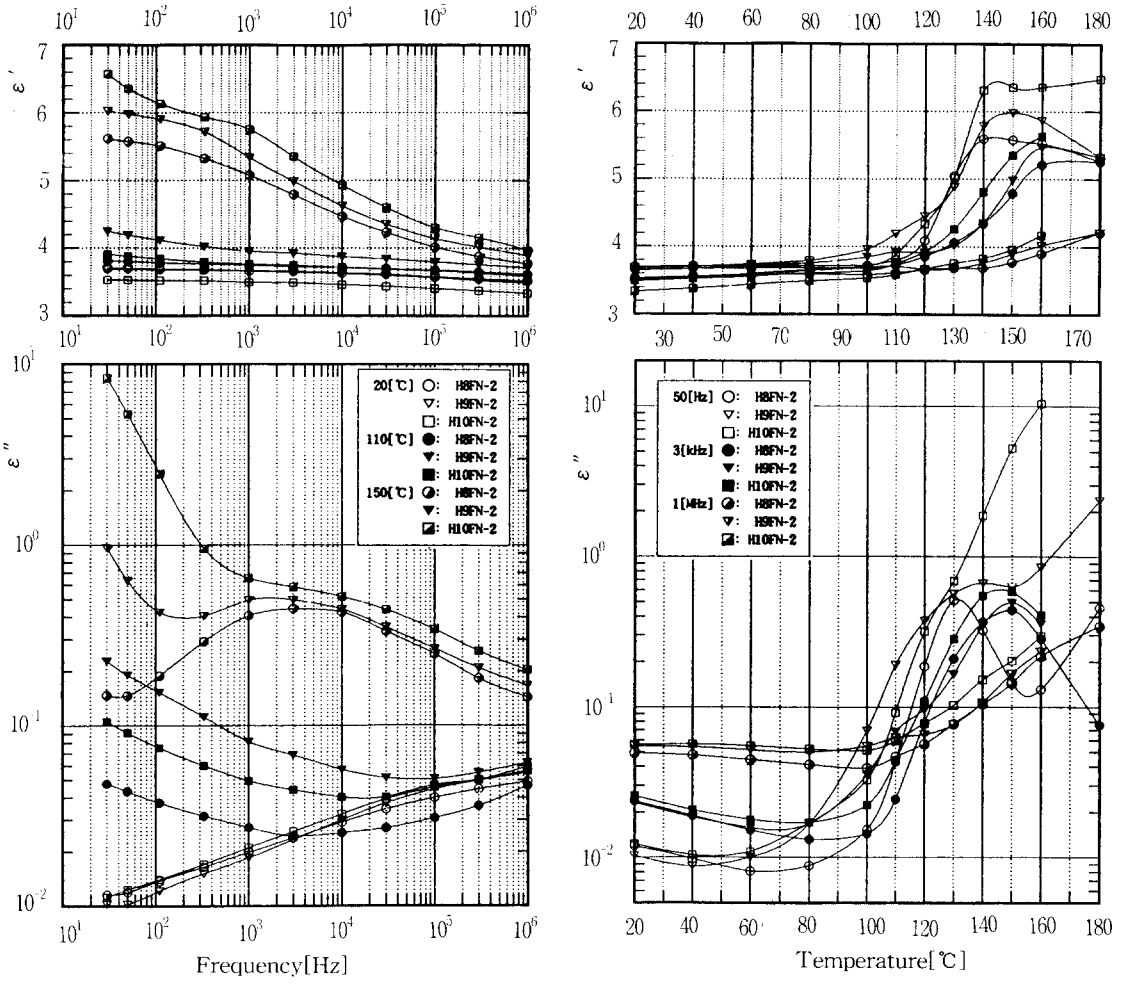
경화제 첨가량 증가에 따른 20~180[℃]사이 유전특성의 온도 의존성을 50, 3×10^3, 10^6[Hz]에서 측정하여 그림 3(b)에 나타냈다. 우선 30[Hz]의 저주파영역을 살펴보면, 20[℃]~60[℃]사이 저온의 β피크 영역에서는 경화제 첨가량이 가장 적어 미반응 에폭시가 말단기로 작용하는 H8FN-1의 유전율과 유전손실이 가장 크게 나타나고, 최대반응이 일어나 가장 안정된 구조를 가진것으로 여겨지는 H9FN-1의 손실이 가장 적게 나타나고 있다. 그러나, 10^3[Hz]이상의 고주파 영역으로 되면 H10FN-1은 과잉된 경화제의 phenyl기가 망목사이에 고립되어 구조내부에서 결함으로 작용하여 유전율은 적지만 40[℃]부근에 가장 큰 β피크의 유전손실을 일으키는 것으로 여겨진다. 그리고 온도가 T_g에 접근함에 따라 망목사이에 고립되어 있던 과잉경화제 부분의 독립적인 운동이 80[℃]부근에서 먼저 시작되고, T_g이상에서는 과잉경화제에 의해 도입된 결함이 자유체적을 증가시켜 망목전체의 운동을 크게 일으키게 되어 80[℃]이후에 H10FN-1의 유전율과 유전손실을 가장 크게 나타내는 것으로 여겨진다. 온도가 더욱 상승하여 140[℃]이상의 고온으로 되면 T_g이하에서 가장 안정했던 H9FN-1의 유전율과 손실이 H8FN-1보다 더 크게 나타나고 있는데 이는 고온에서 취약한 경화제 부분의 열해리나 열산화로 인한 이온성 전도 손실이 경화제 첨가량에 비례하여 지수함수적으로 증가하기 때문이며, 더욱 온도가 상승하면 이온들의 운동이 열산란되어 전도손실은 포화하는 경향을 나타내고 있다.[9)-12)]

3-3 후경화 열처리에 따른 유전특성[20) 22)]

1) 유전분산과 흡수의 주파수 의존성

140[℃]에서 10시간 후경화 열처리시킨 H8FN-2, H9FN-2, H10FN-2 시편에 대해 주파수범위 30[Hz]~1[MHz]에서 유전분산(ε_r')과 흡수(ε_r'')의 주파수 의존성을 저온영역인 20[℃], T_g부근인 110[℃] 그리고 고온영역인 150[℃]에서 측정하여 그림 4에 나타냈다.

그림 4(a)에서 후경화 열처리에 따른 유전율의 변화를 그림 3의 1차 경화시편과 비교해 보면, 우선 고온의 후경화 열처리로 인해 구조내의 미반응 부분이 감소하고 망목을 형성하는 분자쇄 자체의 자발 치밀화과정으로 구조적 packing밀도가 상승하므로 T_g이하의 유리상태에서 측쇄나 미반응 말단기 또는 고립된 phenyl에 의한 운동의 기여는 적어질 것으로 예상되며, 이로 인해 저온영역인 20[℃]에서 전반적으로 분산과 손실의 크기가 감소하면서 저온-고주파측의 β피크에 대응하는 최대손실주파수는 고주파측으로 이동하고 있음을 볼



(a) frequency dependence(T=50Hz, 3kHz, 1MHz) (b) temperature dependence(T=20, 110, 150℃)

그림 4 H8FN-2, H9FN-2, H10FN-2 시편의 유전특성
Fig. 4 Dielectric properties for H8FN-2, H9FN-2 and H10FN-2 sample

수 있다. 그리고 1차 경화시 최대 반응이 일어나 가장 적은 유전율을 나타냈던 H9FN-1이 고온의 2차 열처리로 인해 망목자체의 구조적 치밀화 과정보다는 이미 망목을 구성하고 있는 경화제 부분의 열산화과정이 더 우세하여 망목의 최적구성상태가 깨어진 것으로 볼 수 있으며 이로 인해 H9FN-2의 저온-고주파측 β분산과 손실을 가장 크게 증가시킨 것으로 사료된다.

다음으로 T_g부근인 110[℃]의 경우, 앞서 설명한 후경화 열처리에 의한 H8FN-2의 미반응 에폭시기 감소와 H10FN-2의 과잉 경화제 감소에 의한 구조안정화 효과가 고온-저주파측의 α 및 β분산과 흡수에 현저히 나타나 유전율 ε_r'와 유전손실 ε_r''을 크게 감소시키고 있으며, 특히 T_g이하에서 구조내부의 결함으로 작용하던 과잉 경화제부분이 후경화 열처리로 감소하고 자발치밀화 과정으로 구조의 안정성이 증가함에 따라 H10FN-2의 고주파측 β손실의 저하가 두드러지게 나타났다. 그러나 H9FN-2는 후경화 열처리에 의해 최적의 안정상태가 깨어진 관계로 오히려 유전율과 손실이 1차 경화시편인 H9FN-1보다 크게 나타내고 있음을 볼 수 있다.

그리고 150[℃]에서는 1차 경화 시편과 같이 경화제 첨가량 증가에 따라 H8FN-2, H9FN-2, H10FN-2의 순서로 유전분산과 흡수가 커지고 있지만, 후경화 열처리에 의한 미반응기의 감소와 구

조안정화 효과로 인해 고온-저주파측에서 현격히 나타났던 경화제 열분해에 의한 전도손실이 크게 감소하여 H8FN-2의 경우 전도손실이 거의 소멸된 가장 안정한 최적구조임을 보여주고 있으며, 주분산에 해당하는 α 피크가 완벽히 형성되어 있으며 그 손실최대주파수는 3×10^4[Hz] 이하의 저주파측으로 이동하여 열처리에 의한 망목구조의 치밀화 과정의 영향을 잘 반영하고 있음을 알 수 있다.

2) 유전분산과 흡수의 온도 의존성

140[℃]에서 10시간 2차 후경화 열처리시킨 경화제 첨가량 증가에 따른 H8FN-2, H9FN-2, H10FN-2시편에 대한 20~180[℃]사이의 유전특성의 온도 의존성을 50, 3×10^3, 10^6[Hz]에서 측정하여 그림 4(b)에 나타냈다. 우선 30[Hz]의 저주파에서 1차 경화시 최대반응이 일어나 가장 안정된 구조를 가졌던 H9FN-1을 후경화 열처리시킨 H9FN-2는 후경화로 인해 구조는 치밀해졌지만 망목구성의 최적상태가 깨어지므로 인해, 고온 2차 열처리로 열산화되거나 분해된 분자쇄편의 운동이 80[℃]부터 시작되어 주골격의 경화제가 열산화되는 온도인 130[℃]사이에서 현저히 나타나 커다란 유전율과 유전손실의 증가를 일으킨 것으로 생각되며, 20-50[℃]사이의 저온 β영역과 경화제 열분해에 따른 전도손실이 나타나는 150[℃]이상 고온에서의 유전율과 유전손실의 감소로 부터 후경화에 의한 구조적 치밀화 효과를 확인할 수 있다. 한편, 경화제 첨가량이 가장 적어 미반응 에폭시가 말단기로 작용하던 H8FN-1은 후 경화 열처리로 구조적 안정성이 증가하여 H8FN-2에서는 저온의 β손실이 감소하였고 고온측 전도손실의 커다란 감소로 인해 130[℃]에서 나타난 α손실이 명확한 피크를 나타내고 있다.

다음으로 3[kHz]의 중간주파수에서 H9FN-2의 유전율과 유전손실은 110[℃]부근에 새로운 유전분산과 흡수를 나타내고 있는데, 이는 고온 2차 열처리로 망목구성에서 열산화되거나 분해된 중간 크기 정도의 분자쇄편들의 운동성이 80[℃]부터 현격히 나타나기 시작하여 T_g와 연관된 골격전체의 운동에 앞서 110[℃]부근에서 독립적인 최대손실을 일으킨 것으로 여겨진다. 100[℃]이하의 저온영역에서는 2차 열처리에 의해 미반응 에폭시기가 거의 소멸되어 최적의 구조적 치밀화가 일어나고 경화제에 의한 기여가 가장 최소인 H8FN-2에서 유전손실이 최소로 나타났지만, 1차 경화시 과잉 경화제에 의한 유리상태에서의 구조적 결함은 2차 열처리되더라도 경화제 첨가량증가 순서로 남아있어 H10FN-2의 저온-고주파측 경화제에 의한 β 손실이 크게 나타났고 α 피크의 온도를 저온으로 낮추며 고온측의 손실을 증가시키는 것이라 사료된다.

끝으로 주파수가 10^6[Hz]의 고주파로 되면 운동단위가 적은 과잉 경화제에 의한 영향이 저온측의 β 피크와 고온측의 전도손실에 반영되어 경화제 첨가량이 가장 많은 H10FN-2에서 유전손실이 가장 크게 나타나고 있으며, H9FN-2는90-120[℃]사이에서 역시 망목구성에서 열산화되거나 분해된 중간 크기 정도의 분자쇄편의 운동에 의한 유전율과 손실이 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 그러나 주파수가 너무 높아 3[kHz]에서 처럼 유전손실의 현격한 증가는 나타나지 않고 있음을 볼때 이들 운동 단위의 크기는 저온 고주파측의 β손실을 일으키는 경화제보다는 커다란 것임을 알 수 있다.

3-4 완화시간의 분포와 활성화 에너지 평가

1) 완화시간의 분포(Cole-Cole 원선도)[10)-13)]

일반적으로 고분자내의 쌍극자는 주위분자로부터 영향을 받기 때문에 한 물질내에서도 부분마다 완화시간이 달라질 수 있으며, 이로 인해 완화시간이 분포하게 되면 관측되는 현상은 상이한 완화시간을 가진 쌍극자들의 중첩된 기여를 나타내는 것이 된다.

앞의 Debye식에서 주파수 ω를 소거하면 ε_r'와 ε_r''에 관한 다음의 원의 방정식이 얻어지며, 그 결과 중심이 $[(\varepsilon_{r0}+\varepsilon_{r\infty})/2, 0]$이며, 반경 $1/2(\varepsilon_{r0}+\varepsilon_{r\infty})$인 반원이 ε_r'축상에 놓여지며 이를 Debye원이라 한다.

$$\left(\varepsilon_r' - \frac{\varepsilon_{r0}+\varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 + \varepsilon_r''^2 = \left(\frac{\varepsilon_{r0}-\varepsilon_{r\infty}}{2}\right)^2 \quad \cdots\cdots(6)$$

그러나 실제 유전체에서 각종 주파수에서 측정한 ε_r'와 ε_r''를 그려보면 반원이 아니라 다음식으로 주어지는 원호를 나타내며 이를 Cole-Cole원호라 한다.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_{r\infty} + \frac{\varepsilon_{r0}-\varepsilon_{r\infty}}{1+(j\omega\tau_0)^{\beta}}, \quad (0<\beta\leq 1). \quad \cdots\cdots(7)$$

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_{r\infty} + \frac{1}{2}(\varepsilon_{r0}-\varepsilon_{r\infty})\left[1 - \frac{\sinh\beta x}{\cosh\beta x + \cos(\beta\pi/2)}\right]$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{1}{2}(\varepsilon_{r0}-\varepsilon_{r\infty})$$

$$\frac{\sin(\beta x)}{\cosh \beta x + \cos(\beta \pi/2)}$$

여기서, x = $\ln \omega \tau_0$ 이다.

분포인자 β는 0에서 1사이의 값으로 완화시간의 분포정도를 나타내며 고분자내의 쌍극자가 주위분자로 부터 영향을 받아 한 물질내에서도 상이한 완화시간을 가진 쌍극자들이 분포하는 경우 그 기여가 중첩되어 완화시간의 분포를 넓게 하는데 이 경우 β는 1보다 적은 값을 나타낸다. 단일완화인 경우에는 β=1이 되어 Debye 식과 일치한다.

경화제 첨가량 변화와 2차 후경화 열처리에 따른 에폭시 복합체의 α완화에 대한 완화시간분포를 조사하기 위하여, 150[℃]에서 30[Hz]~1[MHz] 사이의 ε_r'과 ε_r''에 대한 Cole-Cole 원선도를 작성하여 그림 5에 나타냈다.

우선 그림 5(a)를 살펴보면, 원호를 연장하여 ε_r'축과 만나는 교점이 각 시편의 ε_{r0}' 와 $\varepsilon_{r\infty}'$로 부터 구한 완화시간의 분포인자 β는 H9FN-1에서 0.4568로 가장 크게 얻어졌는데, 이는 최대경화반응이 발생한 H9FN-1의 망목구성에서 미반응기나 과잉 경화제부분이 가장 적어 주골격의 운동단위분포가 가장 적은 안정한 상태임을 알려주고 있다. H10FN-1의 경우 β가 0.389로서 가장 크게 나타나며 완전한 원호를 형성치 못하고 있는데, 이는 첨가된 경화제가 망목사이에 고립되어 구조적 결함으로 작용하고 고온에서 열분해되면 커다란 전도손실을 저주파측에서 일으키기 때문이다.

한편, 그림 5(b)를 보면 H8FN-2에서 β=0.5308로 가장 크게 나타나고 있는데, 이는 2차 열처리에 의해 미반응 에폭시기가 거의 소멸되어 최적의 구조적 치밀화가 일어났고 경화제에 의한 기여가 가장 최소인 관계로 고온-저주파측의 전도손실이 가장 적게 나타났기 때문에 완화시간의 분포가 최소인 최적의 망목구조를 이루고 있음을 알려주는 것이다. H9FN-1는 2차 후경화 열처리에 의해 구조의 안정상태가 깨어지고 망목구성에서 열산화되거나 분해된 중간크기 정도의 분자쇄편들의 운동성이 T_g와 연관된 골격전체의 운동에 앞서 독립적인 운동을 나타냄으로 인해 H9FN-2의 β는 0.4529로서 완화시간의 분포가 더 넓게 나타나고 있다. 과잉 경화제에 의한 유리상태에서의 구조적 결함은 2차 열처리되더라도 경화제 첨가량증가 순서로 남아있어 H10FN-2의 저온-고주파측 경화제에 의한 β손실이 크게 나타났고 α피크의 온도를 저온으로 낮추며 고온측의 전도손실을 증가시키는 관계로 H10FN-2의 완화시간 분포가 가장 넓게 나타나 β=0.445를 얻었다.

2) 활성화에너지의 평가와 완화시간의 온도의 존성[10)-13),23)-24)]

Eyring의 반응속도론적인 입장에서 고찰한 쌍극자의 배향과정에서, 전계가 작용하여 주위분자와의 상호작용을 이겨내고 자유에너지가 높은 활성화 상태를 경과하여 새로운 배향상태에 도달하는데 소요되는 쌍극자 분극의 완화시간은

$$\tau = \frac{h}{kT} e^{\Delta S^*/R} e^{\Delta H^*/RT} \quad \cdots\cdots(8)$$

이며, 활성화 상태에 도달하는데 필요한 에너지인 ΔH는

$$\Delta H = 2.303R \frac{d(\log_{10} \tau)}{d(1/T)} - RT. \quad \cdots\cdots(9)$$

로서 완화시간의 온도변화에서 그 기울기를 계산하여 활성화 에너지를 구할 수 있다. 본 연구에서도 경화제 첨가량별 활성화 에너지와 2차 후경화 열처리시의 활성화 에너지를 구하기 위하여 완화시간 $\tau = 1/2\pi f_m$인 관계로 부터 쌍극자 분극의 최대손실이 나타나는 주파수 $\log f_m$을 1/T에 대해 도시하여 그림 6에 나타냈다.

이 그림을 살펴보면 온도상승에 따른 최대손실 주파수의 관계 즉 $\log f_m$-(1/T)의 관계가 직선이 아니라 경화제 첨가량이 증가할 수록 고온측에서 점차로 휘어짐을 볼 수 있는데, 이는 T_g이상의 온도에서 고분자의 점탄성적 거동과 관계된 주쇄의 micro-brown운동에 기초하여 완화시간의 온도변화를 설명한 William-Landel-Ferry의 WLF식

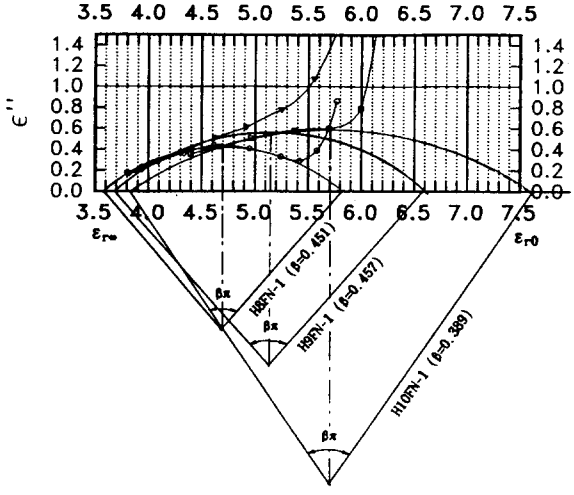
$$Log_{10} \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = - \frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \quad \cdots\cdots(10)$$

에서 완화시간의 온도의존성이 나타나기 때문이다. 그리고 완화시간의 온도변화를 자유체적(분자운동의 확산)의 변화에 기초하여 설명한 Doolittle 는, 0[K]에서 물질 1g당 체적을 ν_0, T[K]에서의 물질 1g당 자유체적을 ν_f라 하면 점성율 η는

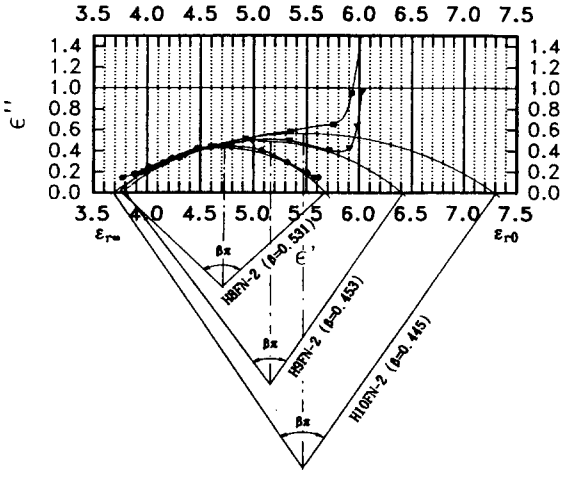
$$\eta = A e^{\nu_0/\nu_f} = A e^{Bf} \quad \cdots\cdots(11)$$
($f = \nu_f/\nu_f$: 자유체적분율)

고분자의 경우 T_g이하에서의 주쇄의 micro-brown 운동은 정지되고 T_g이상에서는 자유체적분율이 큰 변화를 나타내지 않고 일정치 f_g를 가지는 것으로 가정하면, T_g이상의 자유체적분율은

$$f = f_g + \alpha_f (T-T_g) \quad \cdots\cdots(12)$$



(a) 1st-curing specimen



(b) post-curing specimen

그림 5 Cole-Cole 원선도

Fig. 5 Arc diagram of Cole-Cole(T=150℃, f= 30Hz～1MHz)

(α_f : 자유체적의 열팽창계수)

또한, 완화시간이 점성율 η에 비례한다고 가정하면

$$Log_{10}\frac{\tau(T)}{\tau(T_g)} = \frac{1}{2.303}\ell og\frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} = -\frac{(B/2.303f_g)(T-T_g)}{(f_g/\alpha f)+(T-T_g)} \quad \cdots\cdots(13)$$

이 되며, WLF식과 비교하면 $C_1 = B/(2.303\ f_g)$으로 물질구조에서 자유체적부분인 f_f에 의존하게 되고, $C_2 = f_g/\alpha_f$에서 T_g이상에서의 자유체적분율 f_g는 큰 변화없이 일정치를 가지는 것으로 가정하므로 열팽창계수 α_f의 변화는 C_2의 변화로 나타난다.

그림 7은 α완화과정에 대한 $(T-T_g)$에 따른 완화시간 분포로 부터 WLF상수 C_1, C_2를 구하여 위의 Doolittle식과의 관계에서 f_g와 α_f를 계산할 수 있는데 이 결과를 활성화 에너지와 함께 표 2에 정리하였다. 표 2의 결과를 보면, 활성화 에너지는 경화제 첨가량이 증가할·수록 감소되고 있는데, 이는 과잉 경화제에 의한 유리상태에서의 구조적 결함과 고온에서의 용이한 경화제 열분해로 망목구조내의 분자쇄의 운동성이 증가하므로 활성화에너지는 낮아지고 자유체적은 증가하며 이와 함께 열팽창 계수도 증가하게 됨을 예상할 수 있다.

WLF상수 C_1은 경화제 첨가량이 증가할 수록 적어지고 있는데, 이는 B=1로 했을때 T_g이상에서의 자유체적 분을 $f_g(T_g)$와 반비례 관계에 있어 경화제의 첨가로 구조결함이 생기고 이로인한 자유체적의 증가는 C_1의 감소로 나타나고 있음을 확인할 수 있으며, 열팽창계수 α_f와 반비례 관계에 있는 C_2는 H8FN-1에서 최대이고 H9FN-1에서 최소로 나타나고 있는데, 이는 T_g이상의 고온이 되면 2차 열처리효과가 작용하여 H8FN-1의 미반응기는 소멸되고 자발 치밀화가 이루어져 열팽창계수가 최소를 나타낼 것이고 H9FN-1은 안정상태가 깨어져 열산화되거나 작은 분자쇄들로 분해되는 과정을 고려하면 열팽창계수가 증가하게 되므로 C_2가 가장 적게 나타나는 것이라 생각된다.

한편, 2차 열처리에 의한 미반응 에폭시기의 소멸과 구조적 치밀화과정으로 고온의-저주파측 전도손실이 가장 적게 나타난 최적의 망목구조를 이루고 있는 H8FN-2시편에서 자유체적과 열팽창계수가 최소로 되어 활성화에너지와 완화인자 β가 최대로 나타났으며, H9FN-2는 2차 후경화 열처리에 의해 구조의 안정상태가 깨어지고 망목구성에서 열산화되거나 분해된 중간 크기 정도의 분자쇄편들의 운동성이 T_g와 연관된 골격전체의 운동에 앞서 독립적인 운동을 나타냄으로 인해 활성화에너지가 감소하고 완화시간의 분포가 더 넓게 나타났는데, 이들 영향이 WLF상수 C_1, C_2의 변화에 잘 반영되어 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

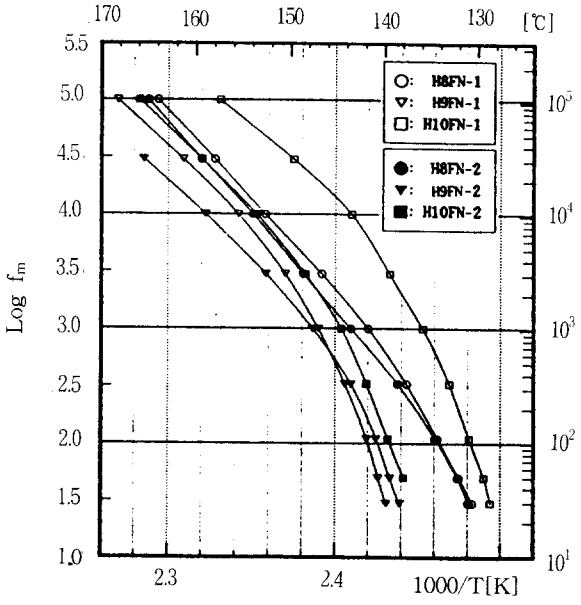


그림 6 활성에너지 평가를 위한 완화시간-온도곡선 (Log f_m-1/T)

Fig. 6 Log f_m-1/T plot for estimation of activation energy.

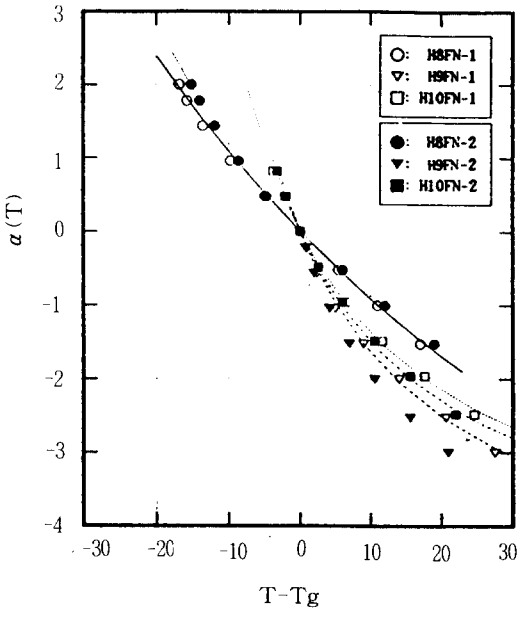


그림 7 α 완화과정에 대한 ($T-T_g$)에 따른 완화시간 분포

Fig. 7 Distribution of relaxation time due to ($T-T_g$) for α relaxation process.

표 2 경화제 첨가량별 활성화에너지와 WLF상수

Table 2 Activation energy for addition ratio of hardener and WLF constants.

구 분		H8FN-1	H9FN-1	H108FN-1	H8FN-2	H9FN-2	H10FN-2
활성화 에너지 [kcal/mole]		70.46	69.79	56.16	75.27	71.14	73.89
분표 인자 β		0.451	0.457	0.389	0.531	0.453	0.445
WLF 상수	C_1	8.62	5.38	4.50	11.60	5.38	5.11
	$F_g(T_g)$	0.050373	0.080709	0.096492	0.037432	0.080709	0.086843
	C_2	8.5	17.4	20.5	117	22.9	26.5
	$\alpha_f(T_g)$	5.926×10^{-3}	4.638×10^{-3}	4.707×10^{-3}	3.199×10^{-4}	3.524×10^{-3}	3.277×10^{-3}

본 연구에서는 산무수물 경화제에 의한 에폭시 복합체의 망목형성 과정과 2차 열처리에 의한 구조안정화 효과를 밝히기 위하여 경화제 첨가량을 변화시켜 후경화 열처리한 시편을 제작하여 주파수범위 30[Hz]~1[MHz]와 온도범위 20~180[℃]사이에서 유전특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 1차 경화시편의 유전특성에서, T_g이하 저온-고주파(10^4Hz)영역의 β완화는 과잉 경화제에 의한 구조적 결함과 경화제 부족시 미반응 에폭시의 말단기 작용에서 기인되며, T_g부근의 저주파수측(330Hz이하) α완화는 주골격 전체의 운동으로 나타났고, 150[℃]이상 고온-저주파 영역의 커다란 전도손실은 망목구조중 경화제 열분해에 의한 것이라 사료된다.

2. 경화제 첨가의 영향을 살펴보면, 최대 경화반응된 시편은 미반응말단 에폭시기나 과잉경화제 부분이 가장 적고 구조적 결함이 없이 치밀하게

망목이 형성되어 최소의 운동성을 가지기 때문에 T_g이하 저온-저주파 영역에 가장 적은 유전율과 유전손실을 나타냈으며, T_g이상에서는 망목사이에 고립되어 있던 과잉 경화제의 운동이 유전손실에 크게 기여하는 것으로 생각된다.

3. 경화제의 과잉첨가에 의한 계면의 형성은 Cole-Cole 원호의 분포인자 β를 감소시켜 완화시간의 분포를 나타냈고, 저주파측 전도손실의 영향으로 완전한 원이 형성되지 못하고 타원이 형성되는 것으로 사료된다.

4. 망목구조를 이루고 있는 에폭시 경화수지의 α피크 활성에너지는 55~75[kcal/mol]정도를 얻었으며, T_g이상에서는 자유체적(f_g)과 열팽창 계수(α_f)증가로 활성화 에너지의 온도 의존성이 직선관계가 아니라 WLF식으로 표현되는 T_g완화 곡선으로 나타났다.

5. 후경화 열처리는 미반응기의 감소와 구조치밀화를 통해 망목의 구조적 결함을 줄이고 자유체적과 열팽창계수를 감소시켜 고온-저주파측 전도손실의 커다란 감소를 나타냈다. 그러나 후경화 열처리로 구조의 안정상태가 깨어지면 망목구성에서 열산화되거나 분해된 분자쇄편들의 독립적인 운동으로 활성화 에너지가 감소하고 완화시간이 넓게 분포하며, 이들의 영향이 WLF상수 C_1, C_2의 변화에 잘 반영되어 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H.L. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, New York, McGraw-Hill, pp.783-884, 1967
2. T.W. Dakin, "High Voltage insulation applications", IEEE Trans. Electr. Insul. Vol. EI-13, No.4, pp.318-326, August 1978
3. 内弘. 新에폭시 樹脂, 昭光堂, pp.356-452, 1985
4. C.A. May and Y. Tanaka, Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Dekker, New York, pp.9-464, pp1089-1172, 1973
5. E.W. Garnish, Chemistry and Properties of Epoxide Resins, Composites, pp.104-111, 1972
6. E.F. Oleinik ; Advances in Polymer Sciences, 80, K. Dusek Ed., pp.49-99, 1986
7. Bryan Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic & Professional, pp.175-205, 1993
8. 小石眞純 外 2人, 複合材料と界面, 綜合技術出版, pp.11-341., 1985
9. 東京大學 : 複合材料. 化學總說, No. 8, pp.20-60
10. N.G. McCrum, B.E. Read, G. Williams, "Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids", John Wiley & Sons. London- New York- Sydney, pp.102-182, 1967
11. P. Hedvig, Dielectric spectroscopy of Polymers, Adam Hilger, Bristol, pp. 235-280, 1977
12. 誘電體 現象論; 日本電氣學會, pp.71-152, 1985
13. Chen c. Ku and Raimond Liepins, Electrical Properties of Polymers, Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York, 1985
14. S.S. Sastry, G. Satyanandam, "Effects of Fillers on Electrical Properties of Epoxy Composites", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 26,pp.1607-1615, 1988
15. J.D. Reid, "Dielectric Properties of an Epoxy Resin and Its Composite II." J. Appl. Poly. Sci., Vol. 33, pp.2293-2303, 1987
16. T. Takahama, O. Hayashi, F. Sato, "Electric Strength of Epoxide Resins and Its Relation to the Structure", J. Appl. Poly. Sci., Vol. 26, pp.2211-2220, 1981
17. M. Ochi, M.H. Iesako and M. Shimbo, "Mechanical Relaxation Mechanism of Epoxide Resins Cured with Diamines" Polymer, Vol. 26, pp.457-461, 1985
18. J.G. Williams, "The Beta Relaxation in Epoxy Resin-Based Networks", J. Polym. Sci., Vol. 23, pp.3433-3444, 1979
19. O. Delatycki, J.C. Shaw and J.G. Williama, "Viscoelastic Properties of Epoxy-Diamine Networks", J. Polym. Sci., A2, Vol. 7, pp. 753-762, 1969
20. J.V. Duffy and G.F. Lee, "The Effect of Steric Hinderance on Physical Properties in an Amine-Cured Epoxy", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 35, pp.1367-1375, 1988
21. G. Mikolajczak, J.Y. Cavaille and G.P. Johari, "Dynamic mechanical behavior and its depe ndence on preparation method of structural epoxide resin", Polym., Vol.28, pp.2023-2031, Nov. 198
22. F.P. La Mantia, R. Schifani and D. Acierno, "Dielectric Properties of a filled Epoxy Resin : Effects of Thermal Treatment", Colloid & Polymer Sci., 260, pp.297-302, 1982
23. A. Bemes, D. Chatain, C. Lacabanne, "Influence of Molecular Orientation on Polarization Phenomena in PET films", Proc. 3rd. IC

PADM, Tokyo, July 8-12, pp.800-803, 1991
24. C.L. Lavergne, D. Chatan and C. Lacabanne, "Dielectric Relaxation phenomena in Model Composites", Proc. 3rd. ICPADM, Tokyo, July 8-12, pp.1083-1086, 1991

저자소개

왕종배

1963년 6월 18일생. 1986년 광운대학교 전기공학과 졸업. 1988년 광운대학교 대학원 전기공학과(석사). 1994년 현재 광운대학교 대학원 전기공학과 박사과정 수료.

이성일

1961년 7월 7일생. 1983년 2월 광운대학교 전기공학과 졸업. 1986년 2월 광운대학교 대학원 전기공학과(석사). 1992년 3월-현재 충주산업대학 산업안전공학과 전임강사.

이준웅

1940년 10월 24일생. 1964년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1970년 2월 한양대학교 전기공학과 석사. 1979년 3월 France 국립 Montpeller 대학원(공박). 1990년 1월-12월 미국 미시시피 주립대 교환교수. 1994년-현재 광운대학교 전기공학과 교수. 당 학회 편수위원장.