

울소 크레졸 노볼락 에폭시 수지 연화점 변화에 따른 에폭시 몰딩 컴파운드의 물성 변화

金煥鎔* · 柳齊泓†

서경대학교 화학과, † 제일모직 화성연구소

(1995. 10. 11 접수)

The Change of Physical Properties of Epoxy Molding Compound According to the Change of Softening Point of *o*-Cresol Novolac Epoxy Resin

Whan Gun Kim* and Je Hong Ryu†

Department of Chemistry, Seokyeong University, Seoul 136-100, Korea

† Chemical R&D Center, Cheil Industries Inc., Kyungki-Do, Korea

(Received October 11, 1995)

요 약. 반도체를 보호하기 위하여 사용하는 반도체 성형 재료로, 현재 주로 사용되고 있는 Epoxy Molding Compound(EMC)의 주성분인 울소 크레졸 노볼락 에폭시 수지의 특성과 성형 재료의 관계를 조사하기 위하여 울소 크레졸 노볼락 수지의 분자량과 깊은 관련이 있는 수지의 연화점 변화에 따른 EMC의 물성변화를 살펴보았다. 사용된 epoxy 수지의 연화점은 각각 65.1 °C, 72.2 °C, 83.0 °C인 3종을 사용하였으며 연화점 변화에 따른 EMC의 물성변화를 살펴보기 위하여 기계적 물성으로 굴곡 강도와 굴곡탄성율을, 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 열팽창 계수와 열전도도 그리고 유리 전이온도를 각각 측정하였다. 그리고 성형 특성과의 관계를 살펴보기 위하여 스피랄 플로우(Spiral Flow)를 측정하였다. 연화점이 증가함에 따라 굴곡 탄성율과 유리상에서의 열팽창계수(α_1), 그리고 열전도도는 거의 변화가 없었으나, 유리전이온도는 연화점 증가에 따라 증가함을, 스피랄 플로우는 연화점 증가에 따라 감소함을 보여주었다. 이는 에폭시 수지의 분자량이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하는 현상에 기인한다고 판단된다. 고무상에서의 열팽창 계수(α_2)와 굴곡강도의 경우는 전이점을 보여주고 있는데, 이는 수지점도 증가에 따른 충전제의 분산성에 기인한 것으로 판단된다.

ABSTRACT. The physical properties of epoxy molding compound (EMC) according to the change of softening point of epoxy resin have been investigated in order to study the relationship between the properties of *o*-cresol novolac epoxy resin, which is main component of EMC for semiconductor encapsulation, and EMC. The softening points of used epoxy resin are 65.1 °C, 72.2 °C, and 83.0 °C, respectively. The flexural strength and flexural modulus as mechanical properties were measured, and thermal expansion coefficient, thermal conductivity and glass transition temperature (T_g) as thermal properties, and spiral flow as moldability have been investigated to see the change of physical properties of EMC. The flexural modulus, thermal expansion coefficients in the glass state (α_1), and thermal conductivity of EMC were found to be keep constant value irrespective of the change of softening point, but T_g increased with softening point of epoxy resin, and the spiral flow decreased with that. It can be considered that these phenomena are due to the increase of crosslinking density of EMC according to the increase of softening point. The transition points were found out in the thermal expansion coefficient data in the rubbery state (α_2) and the flexural strength data. These can show the decrease of filler dispersion according to increase of epoxy resin viscosity.

서 론

에폭시 수지는 이제까지 내열성, 접착성, 절연성, 성형성, 가공성 등의 장점으로 도료, 토목 건축용 및 전기, 전자용 절연재로서 그 위치를 확고히 하고 있다. 특히 반도체 산업의 급속한 성장에 힘입어 생산성 및 기능 면에서 우수한 Epoxy Molding Compound(EMC)의 사용이 신규 에폭시 수지 개발 및 컴파운드 기술의 향상과 더불어 지속적인 발전을 하고 있다.^{1,2} 최근 표면 실장 방식의 반도체 조립 기술이 보편화되고 다핀화, 다층화된 고밀도 실장 방식의 발전이 급진전됨에 따라 고내열성, 고접착성, 저흡습성 등의 고성능 EMC의 요구가 날로 심화되고 있음은 주지의 사실이다.^{3,4}

이러한 EMC 개발을 위해서 새로운 수지의 개발 및 변성,^{5,6} 충전제의 고충진화 기술, 다양한 변성제의 개발 및 응용 등이 보고되고 있다.^{7,8} 특히 현재 주류를 이루고 있는 것으로는 내열성이 우수한 울소 크레졸 노블락 에폭시 수지의 응용 및 새로운 에폭시 수지의 개발, 그리고 다양한 경화제의 개발 등이 그 핵심을 이루고 있다. 그러나 경화제의 복잡성 및 평가 등의 어려움으로 이제까지 에폭시수지와 성형 재료의 물성과의 관계는 거의 체계적으로 이루어지지 못하였으며, 그 내용도 물성 향상 위주의 관점에서 주로 경화 촉매 및 경화제의 변화에 따른 가교 밀도의 변화에 대한 연구가 추가되어 왔다.^{5,9} 핵심이 되는 에폭시 수지 자체의 분자량 변화 또는 연화점 변화에 따른 연구는 거의 이루어지지 않았다.

본 고에서는 이러한 수지성형물 개발을 위한 기초 연구로서 아직 정립되지 않은 노블락 형태의 에폭시

수지가 반도체 성형 재료인 EMC 물성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사해 보기 위하여 수지의 분자량과 깊은 관련이 있는, 연화점이 다른 3종류의 노블락 에폭시 수지를 선정하여 각각 수지성형물을 제조하여 물성을 측정하였다. 기계적 특성을 평가하기 위해서 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을, 열적 특성 변화를 알아보기 위해서는 열팽창 계수와 유리 전이온도 및 열전도도를 각각 측정하여 비교하였다. 또한 성형성과의 관계를 알아보기 위하여 스피랄 플로우를 측정하여 분석하였다.

실 험

시 료. 에폭시수지는 Nippon Kayaku사의 연화점이 다른 3종의 고순도 울소 크레졸 노블락 에폭시 수지 EOCN 1020, 1025, 1027을 사용하였다. 상세한 사양 및 GPC 분석결과를 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다. 연화점 측정값은 Nippon Kayaku사의 Spec.을 사용하였으며 분자량 측정을 위해 사용된 GPC는 Courtesy Waters Associates, Inc. 제품을 사용하여 측정하였다. 성형 재료 제조에 사용된 경화제는 Gunnei Chemical사의 페놀 노블락 수지 (PSM-4261, OH당량 104, 연화점 88°C)를 사용하였고, 경화 촉매로는 triphenylphosphine(BASF사 제품)을, toughness 향상을 위해 개질제로는 Shine-

Table 1. 사용된 울소 크레졸 노블락 에폭시 수지의 특성표

Grade	EOCN 1020	EOCN 1025	EOCN 1027
연화점(°C)	83.0	72.2	65.1
수평균 분자량(Mn)	1250	1040	920
중량평균 분자량(Mw)	2630	1820	1570

Structure

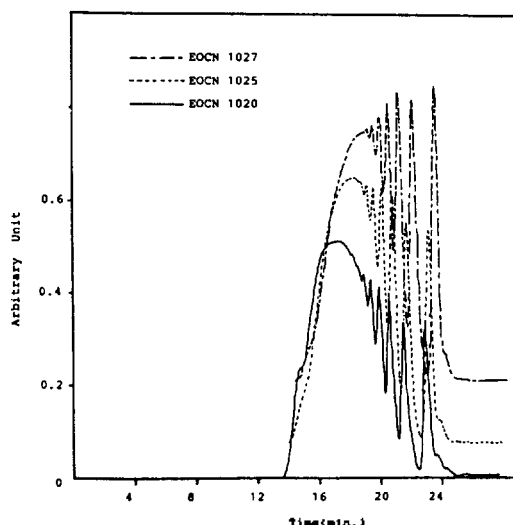
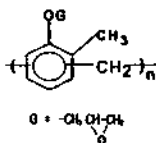


Fig. 1. 사용된 에폭시 수지의 GPC 측정 결과.

tsu Chemical사의 polydimethyl silicone을 사용하였다. 충전제로는 Denka사의 각형 용융 실리카(평균 입도 13 μm)를 사용하였다.

성형 재료 및 시편 제조. 일정 배합비로 시료를 혼합하여 일련의 표준 제조 과정을 통해 같은 제조 조건하에서 성형 재료를 제조한다.^{10,11} 각종 성형 시편은 성형 재료를 직경 48 mm의 원통형으로 타칭하여 35톤 트래스퍼 몰딩 프레스로 성형하였다. 성형시 금형 온도는 180 $^{\circ}\text{C}$, 성형 압력은 30 kgf/cm^2 , 성형시간은 90초로 고정하여 시편을 제작하였다. 성형 후 시편을 금형에서 꺼내어 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 후경화를 행한 후 물성을 측정하였다.

열팽창 계수 및 유리 전이온도의 측정. 길이가 6.4 mm되는 시편을 TMA(Thermal Mechanical Analyser, Stanton Redcroft Co., Model 명: TMA 1000) furnace에 넣은 후 온도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 expansion probe를 사용하여 측정한다. TMA curve 상에서의 변곡점을 유리상에서 고무상으로 가는 유리 전이온도 T_g 로 측정하고 유리상에서의 열팽창 계수(α_1)와 고무상에서의 열팽창 계수(α_2)를 각각 구하였다.¹²

굴곡 강도와 굴곡 탄성률. ASTM D-790에 의거하여 6.4 \times 12.7 \times 127 mm의 성형품을 실온에서 span 간격 100 mm, 굽힘 속도 2.8 mm/min으로 시험을 행하였다. 측정 설비는 UTM(Universal Test Machine, Zwick Co.)을 사용하였다.

열전도도. Kyoto Electronics Co.의 KEM-THERM QTM-D3 Model을 사용하여 100 \times 100 \times 20 mm 크기의 시편에 대해 측정하였다.

스피칼 플로우. EMMI-I-66에 준하여 제작된 스피칼 플로우 측정용 금형을 트랜스퍼 몰딩 프레스에 설치한 후 20 g의 시료를 금형 온도 180 $^{\circ}\text{C}$, 성형 압력 70 kgf/cm^2 , 성형시간 90초로 성형 후 성형품의 길이를 측정하였다.

결과 및 고찰

사용된 에폭시 수지의 연화점과 분자량과의 관계를 알아보기 위하여 Fig.2에 GPC로 측정한 수평균 분자량 및 중량평균 분자량을 수지의 연화점에 대하여 나타내었다. 수평균 분자량과 중량평균 분자량

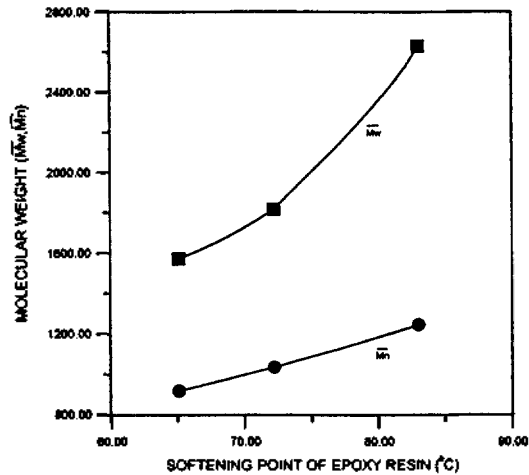


Fig. 2. 사용된 에폭시 수지의 연화점과 분자량과의 관계 (\bar{M}_n =수평균 분자량, \bar{M}_w =중량평균 분자량).

모두 연화점 증가에 따라 증가함을 보여주고 있다. 특히 수평균 분자량의 경우 중량 평균 분자량의 그것보다 더 직선관계에 가까운 결과를 보여주고 있다. 그러므로 복잡하고 비용이 많이 드는 GPC 측정보다 측정이 간단한 연화점을 사용함으로써 수지 물성의 척도로 사용하는 것이 좋다고 사료된다.

Fig. 3에는 경화후 에폭시 수지 성형물의 열팽창 계수와 경화된 에폭시 수지의 연화점과의 관계를 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 유리 전이 온도 이하의 영역, 즉 유리상에서의 열팽창 계수(α_1)는 연화점의 증가에 따라 거의 변화하지 않는 결과를 보이고 있으나, 유리 전이 온도 이상의 영역, 즉 고무상에서의 열팽창 계수(α_2)는 연화점이 변화함에 따라 전이점이 나타난다. 이러한 열팽창계수의 감소는 가교 밀도의 증가를 나타낸다고 할 수 있다.^{3,14} 즉 3차원의 그물 구조에서 생각해 보면, 경화밀도가 높아진다는 것은 그물구조간의 거리가 짧아 촘촘하게 되는 것으로 각 단위 세그먼트(Segment)간의 구조적인 구속력 뿐 아니라 거리가 가까워짐에 따른 분자간 상호인력의 작용이 증대된다고 생각할 수 있다. 그러나 유리상에서는 분자간의 움직임이 어려운 상태이므로 그러한 효과가 본 실험에서 수행한 수지의 분자량 변화내에서는 나타나지 않는 것으로 사료된다. 반면, 어느 정도 분자간의 움직임이 있는 고무상에서는 그 효과가 나타나 연화점 증가에 따라

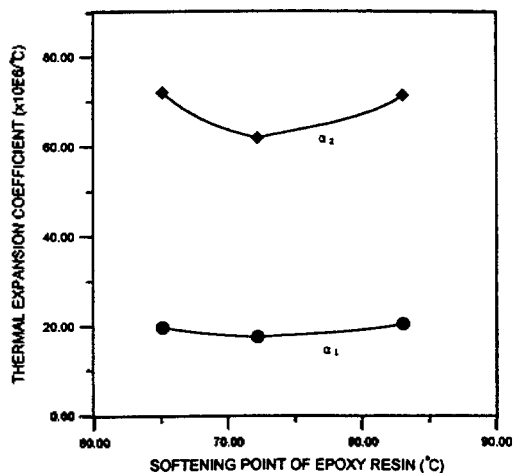


Fig. 3. 에폭시 수지의 연화점 변화에 따른 수지 성형물의 열팽창계수 변화(α_1 =유리상 열팽창계수, α_2 =고무상 열팽창계수).

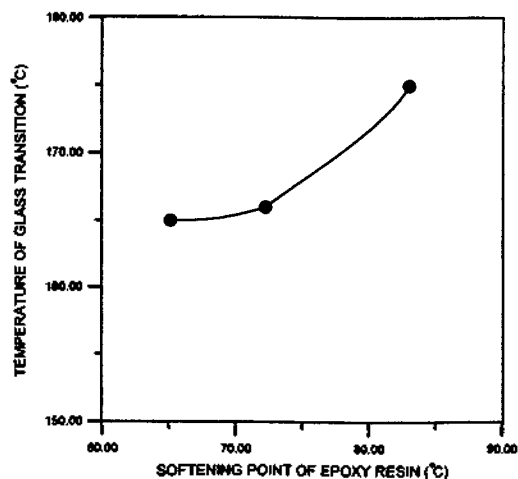


Fig. 4. 에폭시 수지의 연화점 변화에 따른 수지 성형물의 유리전이 온도 변화.

열팽창 계수가 감소될 것으로 사료된다. 그러나 본 실험에서 고무상에서의 열팽창 계수는 연화점 증가에 따라 감소하다가 다시 증가하는 현상이 나타난다. 이는 좀 더 구체적이고 다양한 수지 연화점의 변화 실험 및 제조 조건 변화실험을 통해 지속적으로 검토가 되어야 할 것으로 사료되나, 동일 조건하에서 제조된 상황에서 고찰하여 보면, 수지 점도 증가에 따른 충전제의 분산 저하에 의해 나타난 열팽창계수의 증가가 아닌가 사료된다.

Fig. 4에는 연화점 증가에 따른 유리 전이 온도의

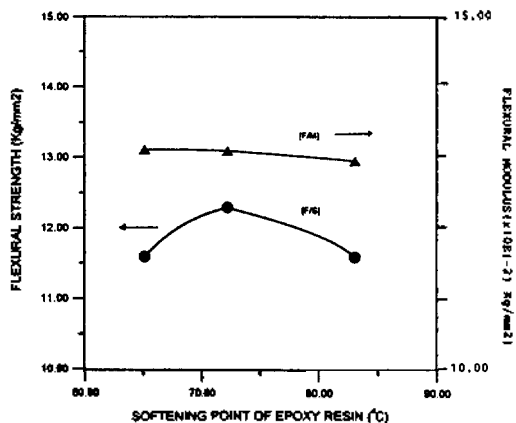


Fig. 5. 에폭시 수지의 연화점 변화에 따른 수지성형물의 굴곡 강도와 굴곡 탄성율의 변화(F/M=굴곡 탄성율, F/S=굴곡 강도).

증가를 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 연화점이 증가함에 따라 유리 전이 온도도 증가하는 경향을 보이고 있다. 이 결과는 분자량 증가에 따라 에폭시기의 단위 밀도가 커짐으로서 나타난 경화밀도의 향상으로 설명할 수 있다.

이러한 에폭시 수지 경화물의 강도와 탄성율과의 관계를 알아보기 위하여 Fig. 5에 연화점 변화에 따른 굽힘 강도와 굽힘 탄성율의 변화를 나타내었다. 일반적으로 분자량이 증가하여 가교 밀도가 증가되면 경화 구조가 강화됨에 따라 굽힘탄성율 및 굽힘강도는 증가한다.^{13,15} 그러나 본 실험에서는 그림에서 알 수 있듯이 탄성율의 경우는 연화점이 증가함에 따라 거의 변화를 보여주지 않고 있다. 이는 앞의 열팽창 계수 실험에서도 언급한 바와 같이, 본 연화점의 실험 범위내에서는 그 변화폭이 작아 변화가 거의 나타나지 않았다고 생각된다. 그러나 굽힘강도의 경우는 굽힘 탄성율보다 성형물의 가교 밀도에 보다 더 밀접하게 관계되어 있으므로 그 효과가 비교적 잘 나타난다. 본 실험 결과에 의하면, 분자량 증가에 따라 굽힘강도의 증가가 이루어지다가 다시 감소하는 전이현상을 보이고 있는데, 이러한 감소 현상은 앞서 열팽창계수 실험에서 언급한 바와 같이 수지점도 증가에 의한 충전제 분산성 저하에 따른 굴곡 강도의 감소로 생각할 수 있다.

Fig. 6에는 연화점과 열전도도의 관계를 알아보기 위하여 연화점 증가에 따른 열전도도의 변화를 살펴보았다. 그림에서 알 수 있듯이 분자량의 변화가

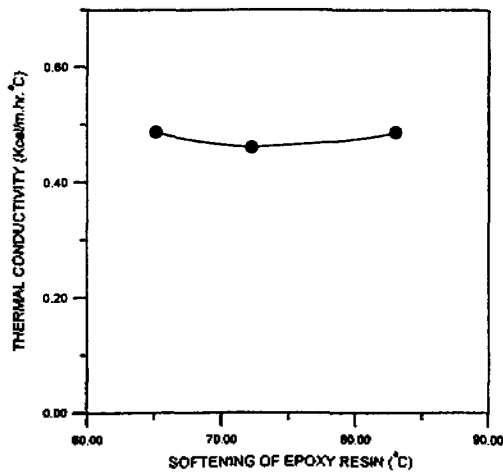


Fig. 6. 에폭시 수지의 연화점 변화에 따른 수지성형물의 열전도도 변화.

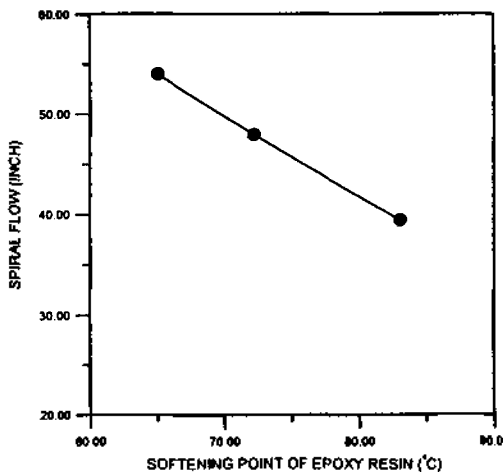


Fig. 7. 에폭시 수지의 연화점 변화에 따른 수지성형물의 스피랄 플로우 변화.

열전도도를 변화시킬만큼의 영향을 주지는 못한다고 판단된다.

마지막으로 성형성과 연화점과의 관계를 살펴보기 위하여 Fig. 7에 연화점 증가에 따른 스피랄 플로우의 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 연화점이 증가함에 따라 스피랄 플로우가 아주 직선적으로 감소됨을 알 수 있는데, 이는 분자량이 증가함에 따라 성형 재료의 점도가 상승되어 유동성이 저하되는 것으로 생각할 수 있다.

반도체용 수지성형물에 주로 사용되고 있는 울소 크레졸 노볼락 에폭시 수지의 연화점과 수지성형재료의 물성과의 관계를 알아보기 위하여 연화점이 다른 3종류의 에폭시 수지를 사용하여 수지성형재료를 만들어 열적 특성으로는 열팽창계수와 유리전이 온도 및 열전도도를, 기계적 특성으로는 굽힘 탄성율과 굽힘 강도를, 성형특성으로 스피랄 플로우를 측정하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 에폭시 수지의 연화점은 수지의 분자량이 증가함에 따라 거의 직선적으로 증가한다.
2. 연화점이 증가함에 따라 굽힘 탄성율과 유리상에서의 열팽창계수, 그리고 열전도도는 거의 변화가 없었다.
3. 연화점이 증가함에 따라 유리전이온도는 증가하고 스피랄 플로우는 감소하는 경향을 보였다. 이는 에폭시 수지의 분자량 증가에 따른 가교밀도의 증가 및 수지점도의 증가로 설명할 수 있다.
4. 고무상에서의 열팽창 계수 및 굽힘강도의 경우는 연화점이 증가함에 따라 전이점을 나타내었다. 이는 에폭시 수지 분자량 증가에 따른 가교밀도의 증가 현상과 수지점도 증가에 따른 충전체의 분산성 저하로 설명할 수 있다.

인 용 문 헌

1. Kinjo, N.; Ogata, M.; Nishi, K.; Kaneda, A. *Adv. Polym. Sci.* **1989**, *88*, 1.
2. Manzione, L. T. *Plastic Packaging of Microelectronics Devices*; Van Nostrand Reinhold: New York, U. S. A., 1990.
3. Nguyen, L. T. *Proceedings of SEMI Technology Symposium 94*, Tokyo, Nov. 1994; p 449.
4. Kushuhara, A. *Proceedings of SEMI Technology Symposium 94*, Tokyo, Nov. 1994; p 513.
5. Kim, W. G.; Lee, J. Y.; Park, K. Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1993**, *31*, 633.
6. Kim, W. G.; Nam, T. Y. *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1995**, to be published.
7. Ogata, M.; Hozoji, H.; Numata, S.; Kinjo, N.; Horie, O. *Kobunshi Ronbunshu* **1989**, *46*, 113.
8. Hozoji, H.; Horie, O.; Ogata, M.; Numata, S.; Kinjo, N. *Kobunshi Ronbunshu* **1990**, *47*, 483.
9. Ogata, M.; Kinjo, N.; Eguchi, S.; Hozoji, H.; Ka-

결 론

- wata, T.; Sashima, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1795.
10. Kim, W. G.; Nam, T. Y. US Patent 5,189,082, 1993.
11. Kim, W. G.; Nam, T. Y. US Patent 5,428,057, 1995.
12. Kim, W. G. *SAITEC*(삼성그룹 기술 논문집) **1989**, *2*, 150.
13. Bair, H. E.; Boyle, D. J.; Ryan, J. J.; Taylor, C. R.; Tighe, S. C. *Polymer Eng. Sci.* **1990**, *30*, 609.
14. Ogata, M.; Kinjo, N.; Eguchi, S.; Kawata, T.; Urano, T. *Kobunshi Ronbunshu* **1990**, *47*, 639.
15. Matsuika, S.; Quan, X.; Bair, H. E.; Boyle, D. J. *Macromolecules* **1989**, *22*, 4093.