

언더필용 에폭시 수지 조성물의 경화 및 유변학적 거동

김 윤 진 · 박 민* · 김 준 경* · 김 진 모** · 윤 호 규†

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 고분자 하이브리드 센터

**제일모직(주) 정보통신소재 사업부

(2003년 4월 2일 접수, 2003년 7월 7일 수정 및 채택)

Curing and Rheological Behavior of Epoxy Resin Compositions for Underfill

Yoon Jin Kim, Min Park*, Jun Kyung Kim*,

Jin Mo Kim**, and Ho Gyu Yoon†

Division of Materials Science & Engineering, Korea University, Korea

*Polymer Hybrid Center, Korea Institute of Science & Technology

**Electronic Chemical Materials Division, Cheil Industries Inc., Korea

(Received April 2, 2003, Revised & Accepted July 7, 2003)

요 약 : Imidazole 촉매의 종류에 따른 bisphenol-F계 에폭시 (Diglycidyl ether of bisphenol-F)/nadic methyl anhydride 수지 시스템의 경화 및 유변학적 거동이 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter)와 회전 점도계를 사용하여 연구되었다. 경화반응기구를 분석하기 위해서 몇 개의 등온경화온도에서 등온시험이 수행되었다. Bisphenol-F계 에폭시/anhydride 조성물의 경화곡선은 전환량이 20 ~ 40 %일 때 최대 값을 보이는 자체촉매반응을 나타내었다. 속도상수 (k_1 , k_2)는 온도 의존성을 가지나 반응차수 (m+n)는 온도 의존성이 없었으며, 반응차수는 거의 3으로 계산되었다. 촉매의 종류에 따라 두 개의 반응기구를 가지고 있었다. G'-G" crossover 방법을 통해 겔화 시간을 측정하였으며, 이 결과로부터 활성화에너지를 구하였다. 용융 실리카를 첨가한 조성물의 유변학적 거동으로부터 온도와 충전제 함량에 따른 겔화 시간의 대수 변화가 직선적인 관계를 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 고충전된 에폭시 수지 조성물은 전형적인 준소성 거동을 보였으며, 최대충전밀도가 클수록 점도는 낮아졌다.

ABSTRACT : The cure and rheological behavior of diglycidyl ether of bisphenol F/nadic methyl anhydride resin system with the kinds of imidazole were studied using a differential scanning calorimeter (DSC) and a rotational rheometer. The isothermal traces were employed to analyze cure reaction. The DGEBF/anhydride conversion profiles showed autocatalyzed reaction characterized by maximum conversion rate at 20~40 % of the reaction. The rate constants (k_1 , k_2) showed temperature dependance, but reaction order did not. The reaction order (m+n) was calculated to be close to 3. There are two reaction mechanisms with the kinds of catalyst. The gel time was determined by using G'-G" crossover method, and the activation energy was obtained from this results. From measurement of rheological properties it was found that the logarithmic gelation time of fused silica filled DBEBF epoxy compounds linearly increased with the content

†대표저자(e-mail : hgyoon@korea.ac.kr)

of filler and decreased with temperature. The highly filled epoxy compounds showed typical pseudoplastic behavior, and the viscosity of those decreased with increasing maximum packing ratio.

Keywords : underfill, diglycidyl ether of bisphenol-F, imidazole, chemical reaction, gelation time.

I. 서론

에폭시 수지는 우수한 전기절연성, 낮은 성형 수축률, 우수한 접착성과 내열성 등이 좋은 이유로 전자 반도체산업에 가장 광범위하게 사용되고 있는 대표적 열경화성 수지이다. 그 중에서 반도체 디바이스 봉지재로서 고상의 고관능성 에폭시, OCN (*ortho*-cresol novolac) 및 biphenyl계 에폭시가 주류를 이루었다. 그러나 반도체 디바이스 봉지재들의 패러다임이 저가격화, 소형화, 고속화, 고성능화 및 고집적화로 바뀔 때 따라 FC (flip-chip), BGA (ball grid array), CSP (chip scale package)와 같은 area array 접속기술이 도입되었으며, 이러한 경우의 봉지재는 최초 액상 또는 반고형으로 되어 있다. 현재 주로 거론되고 있는 액상 봉지재 (liquid encapsulant)의 주재료는 cycloaliphatic epoxy, bisphenol epoxy, silicone rubber 등이 있는데, 이 중에서 에폭시는 가장 많이 사용되는 언더필의 기본 재료이다.¹ 또한, 낮은 점도를 갖는 에폭시만이 사용되는데, 이는 점도가 낮아야만 모세관 현상을 이용하여 칩과 기판사이의 틈을 효과적으로 채울 수 있기 때문이다.

원래 BGA와 CSP는 봉지재없이 실장할 수 있도록 고안된 것이지만, 실리콘 IC 칩 (2.5 ppm/°C)과 FR-4 인쇄회로 기판 (18-24 ppm/°C)의 열팽창계수 차이로 인한 솔더 접합부의 열기계적 피로때문에, 결과적으로 전체적인 패키징 시스템의 신뢰성을 떨어뜨리는 문제가 있다. 따라서 SiO₂를 고분자에 충전시킴으로써 칩과 기판사이의 솔더 접합부의 물리적, 기계적 성질을 강화시킬 수 있는 언더필이 출현하였다. 언더필은 FC 뿐 아니라 BGA, CSP에도 사용되어 질 수 있으며, 주로 70 wt%이하의 충전량이 상업적인 제품 생산에 사용되고 있다.¹ 한편, 이러한 언더필 재료는 160°C, 60분 이하에서 완전한 경화가 이뤄져야 하며, 점도도 dispensing에

적당하여야 하는 등 여러 가지 요구사항을 충족시켜야 한다. 또한 열가소성 수지와 달리 물리적 공정뿐만 아니라 화학적 공정을 모두 고려해야 하는데, 이것은 열경화성 수지는 온도변화에 의한 분자운동성의 변화와 경화반응에 의한 겔화, 또는 망상구조의 형성 등과 같은 분자구조의 변화에 영향을 받아 매우 복잡한 현상을 보이기 때문이다. 그러므로 경화가 진행되는 동안 점도 및 경화거동을 예측하는 것은 열경화성 수지 가공에 필수적인 요구사항이다. 지금까지 수많은 에폭시 수지 조성물의 경화거동에 대해 연구되었지만, 경화거동은 촉매 및 경화제의 종류에 의하여 크게 영향을 받기 때문에 그 결과는 서로 다를 뿐만 아니라 bisphenol-F계 에폭시에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.² 또한, 고충전시 충전제의 함량에 따른 유연학적 거동과 경화거동은 언더필용 에폭시 수지 조성물의 적용을 위해서 반드시 알아야 할 것들이다.

따라서 본 연구에서는 저점도의 diglycidyl ether of bisphenol-F (이하 DGEBF), nadic methyl anhydride 경화제, imidazole계 촉매를 포함한 수지 조성물의 등온 DSC 분석과 Kamal의 반응 모델³을 적용하여 경화거동을 규명하였으며, 2-methylimidazole을 촉매로 적용했을 때의 이상적인 경화반응 기구를 제안하였다. 또한, 이전의 고충전 연구결과⁴를 바탕으로 충전제 함량에 따른 상온에서 조성물의 점도 변화와 120, 130, 140°C의 등온경화 조건에서 점도 변화, 겔화 시간, 그리고 경화거동을 조사하였다.

II. 실험

1. 원재료 및 시편제작

Table 1에 연구에 사용된 원재료를 나타내었다. 에폭시로서 DGEBF (RE-304S, Nippon Kayaku Co.)를, 경화제는 nadic methyl anhydride (KAYAHARD

Table 1. Chemical Structures of Raw Materials

Materials	Structure
DGEBF	
Nadic methyl anhydride	
1MI ^a	
2MI ^b	
2E4MI ^c	
1B2MI ^d	
γ -glycidoxypropyl-trimethoxysilane	
Filler	spherical type fused silica

a. 1-methylimidazole, b. 2-methylimidazole, c. 2-ethyl-4-methylimidazole, d. 1-benzyl-2-methylimidazole

MCD, Nippon Kayaku Co.)를 각각 사용하였으며, 반응 촉매인 1-methylimidazole (이하 1MI), 2-methylimidazole (이하 2MI), 2-ethyl-4-methylimidazole (이하 2E4MI), 그리고 1-benzyl-2-methylimidazole

(이하 1B2MI) 등을 에폭시 100 g에 대해 각각 0.020 mol 적용하였다. 무기 충전제로서 구형의 용융 실리카를 사용하였으며, 수지와와의 결합력 증가⁵를 위해 γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane(S-510, Chisso

Table 2. Maximum Packing Density, Φ_m According to Filler Combination and Mean Size of Fillers⁴

Filler (mean size, μm)		Weight ratio			Φ_m
		F1 (33.25 μm)	F2 (12.7 μm)	F3 (2.5 μm)	
Filler combination	C1	0.60	0.20	0.20	0.837
	C2	0.40	0.40	0.20	0.818

Co.)의 계면 결합제를 사용하였다. Granulometer 1064를 이용하여 측정된 충전제의 평균 크기, 그리고 이들의 조합비에 따라 계산된 최대충전밀도⁴를 Table 2에 나타내었다.

에폭시와 경화제의 당량비를 1.1:1로 하여, 균일한 용액이 얻어질 때까지 유기물들을 상온에서 용융 혼합하였다. 이 유기 혼합물에 무기 충전제를 넣고 상온에서 약 10분간 혼합한 후, 30°C에서 two-roll mill을 이용하여 약 20분간 재혼합함으로써 균일한 조성물을 얻었다.

2. DSC Measurement

등온시험은 TA Instruments사의 시차주사열량계 (DSC, TA-2910)를 사용하여 질소분위기에서 수행되었다. 이 시차주사열량계는 -50~350°C까지 보정되었으며, Al-hermetic 팬을 사용하였다. 100~150°C의 온도 범위에서 등온경화 반응을 측정하였으며, 이를 통해 경화속도 및 등온 반응열을 구하였다.

3. Rheology Measurement

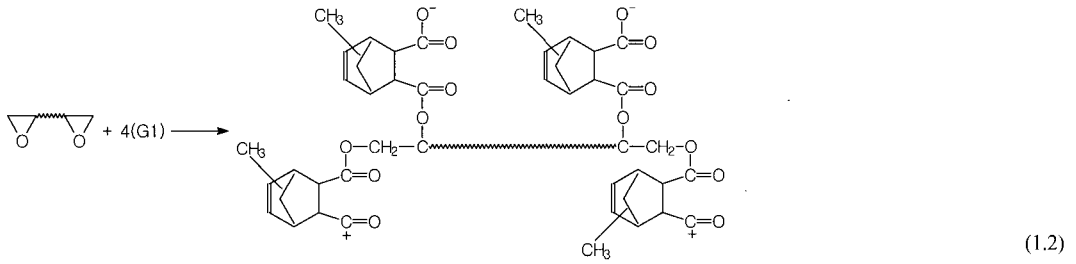
Rheometric Scientific Co.의 Advanced Rheometric Expansion System (ARES)을 이용하여 등온경화 온도에서 점도변화와 겔화 시간을 측정하였다. 평행판의 지름은 25 mm, 간격은 auto-tension기능을 통해 조절하였으며, 주파수는 6.28 rad/sec, 변형은 10%로 고정하였다. 또한, 25°C에서 Brookfield 사의 DV-III+Rheometer를 사용하여 각 조성물의 전단변형속도에 따른 점도의 변화를 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

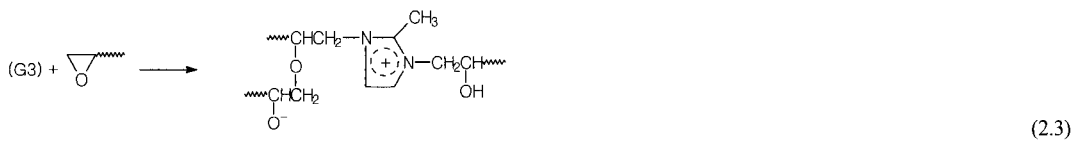
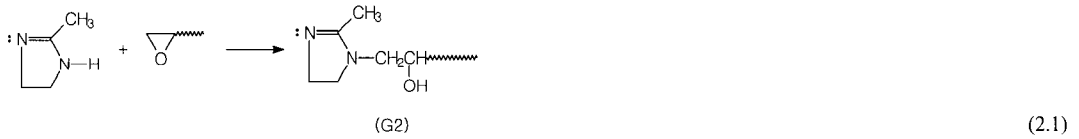
1. 경화반응 기구의 모식화

Tanaka, Bauer 그리고 Chen 등의 연구⁶⁻⁸를 토대로 2MI를 촉매로 적용했을 때 본 연구의 경화반응 기구를 Figure 1의 I~III에 제시하였다. Bisphenol-F 에폭시 수지 조성물의 경화반응 기구는 크게 세 가지로 분류되며, I은 anhydride에 의한 경화반응 기구의 이상적인 모식도를 보여준다. 반응을 시작하기 위해서는 anhydride 그룹 자체가 촉매하에 비대칭적으로 깨져서 G1을 형성하며(1.1), G1은 에폭사이드 링을 opening시킨다. 에폭사이드 링의 opening에 의해 형성된 음전하의 산소는 다른 에폭사이드 분자와 반응할 수 있으며, 주로 에스테르 결합 (ester linkage)을 형성할 것이다(1.2). 에폭사이드 분자로부터 망상구조를 형성하는 나머지 방법은 homopolymerization이다. 이러한 반응은 소량의 루이스 산 (Lewis acid)이나 루이스 염기 (Lewis base)가 첨가될 때 일어날 수 있는데, 본 연구에 적용된 imidazole계의 촉매는 4종 모두 루이스 염기로서 작용할 수 있다. II의 반응기구에서는 아민기에 의한 것(2.1)과 루이스 염기의 작용에 의한 개시반응(2.2)이 존재하며, 반응결과 에테르 결합 (ether linkage)의 망상구조가 형성될 것이다(2.3). 마지막으로 이 두 반응의 복합된 형태의 반응을 III에 나타내었다(3.1). 이 이외에도 상당히 많은 반응 형태가 존재할 수 있으나 Figure 1에서는 이상적인 반응만을 간단하게 나타내었다. Imidazole 촉매의 종류에 따라 에폭시 수지 조성물의 초기 경화속도는 개시반응기구의 차이에 의해 달라질 것으로 판단된다. 2MI와 2E4MI의 경우, 아민기에 의한 개시반응(2.1)과 루이스 염기로서의 작용에 의한 개시반응(2.2)이 일어나지만, 1MI와 1B2MI는 루이스 염기로서만 개시반응을 일으키기 때문에 (2.1)의 반응은 일어나지 않는다. 즉, 2MI와 2E4MI에 의한 개시반응은 (2.1)의 한 번의 과정을 더 거쳐야 하기 때문에 초기 경화반응속도가 늦을 것이라는 것을 예상할 수 있다. 그러나 2MI와 2E4MI의 경우, 전형적인 자체촉매반응 모델처럼 전환량이 커질수록

I. Anhydride curing



II. Catalytic curing (homopolymerization)



III. Combination

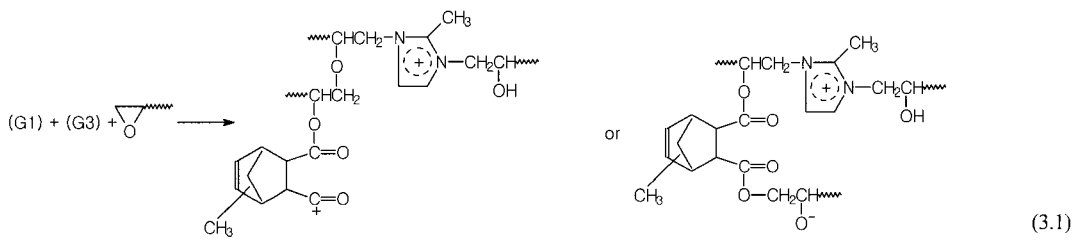


Figure 1. Simplified reaction mechanism for DGEBF cured with nadic methyl anhydride under the catalyst of 2MI.

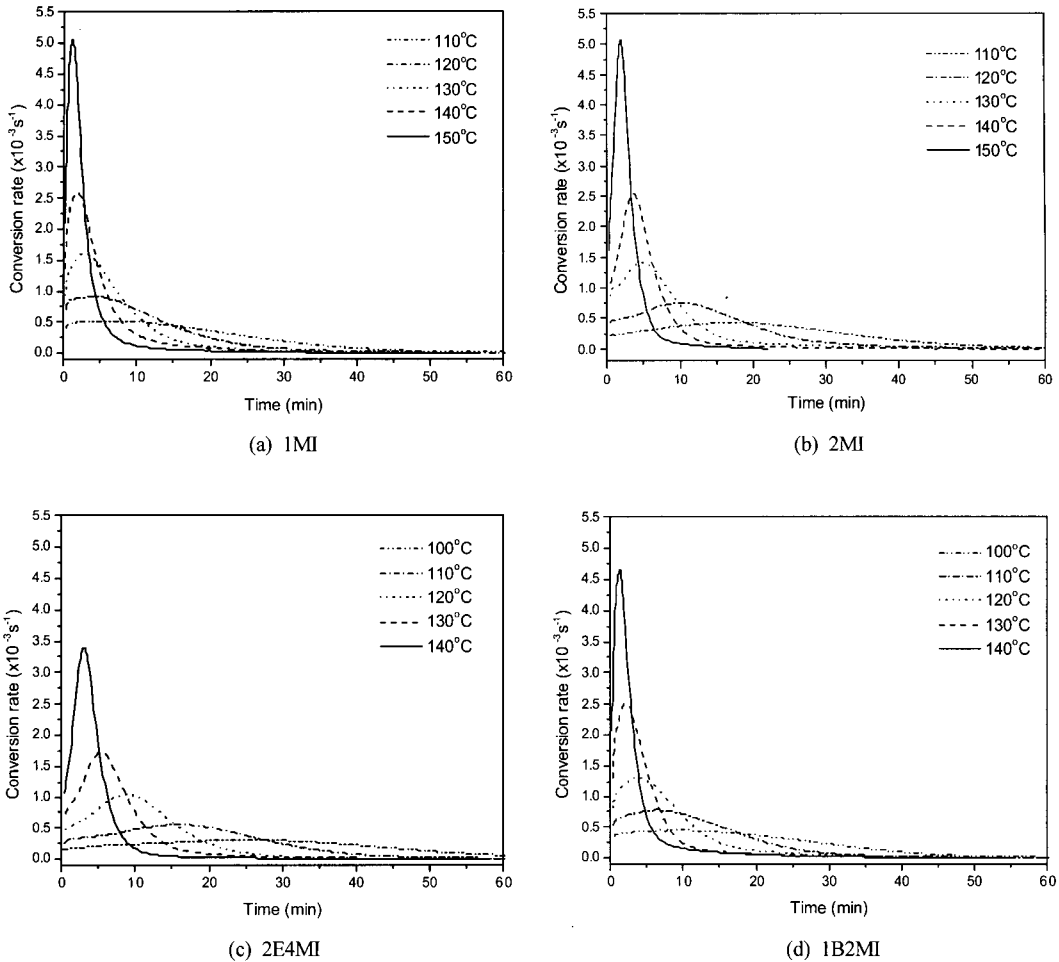


Figure 2. Conversion rate of the unfilled compositions at several isothermal curing temperatures under the catalysts of (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI, and (d) 1B2MI.

-OH 수가 증가하고, 이것이 촉매로 작용함으로써 경화 중·후반부는 경화속도가 점점 빨라질 것으로 예상된다.

2. 촉매에 따른 경화반응 속도

Figure 2는 충전제를 첨가하지 않고, 촉매의 종류에 따른 bisphenol-F 에폭시 수지 조성물의 등온반응 속도 (conversion rate; da/dt)를 경화시간의 함수로서 나타낸 것이다. 모든 조성물에서 등온반응 전환속도의 피크가 나타나고, 최대 피크는 경화온도에 따라 높아졌으며 점점 더 짧은 시간으로

이동하였다. 한편, Figure 1에서의 예상처럼 Figure 2(a)와 (d), 그리고 (b)와 (c)의 형태가 각각 유사하게 나타났으며, 동일한 경화온도에서 1B2MI를 적용했을 때 가장 짧은 시간에 가장 큰 값의 최대 피크를 나타내었다.

Figure 2의 전환율 곡선을 시간에 따라 적분함으로써 구해진 전환량을 경화시간의 함수로서 Figure 3에 나타내었다. 촉매의 종류에 따라 전환량 곡선의 형태가 달랐으며, 전환량은 경화반응 시간이 증가함에 따라 증가하지만 결국에는 1에 미치지 못하고 한계 전환량에 도달하였다. 또한, 경화온도가

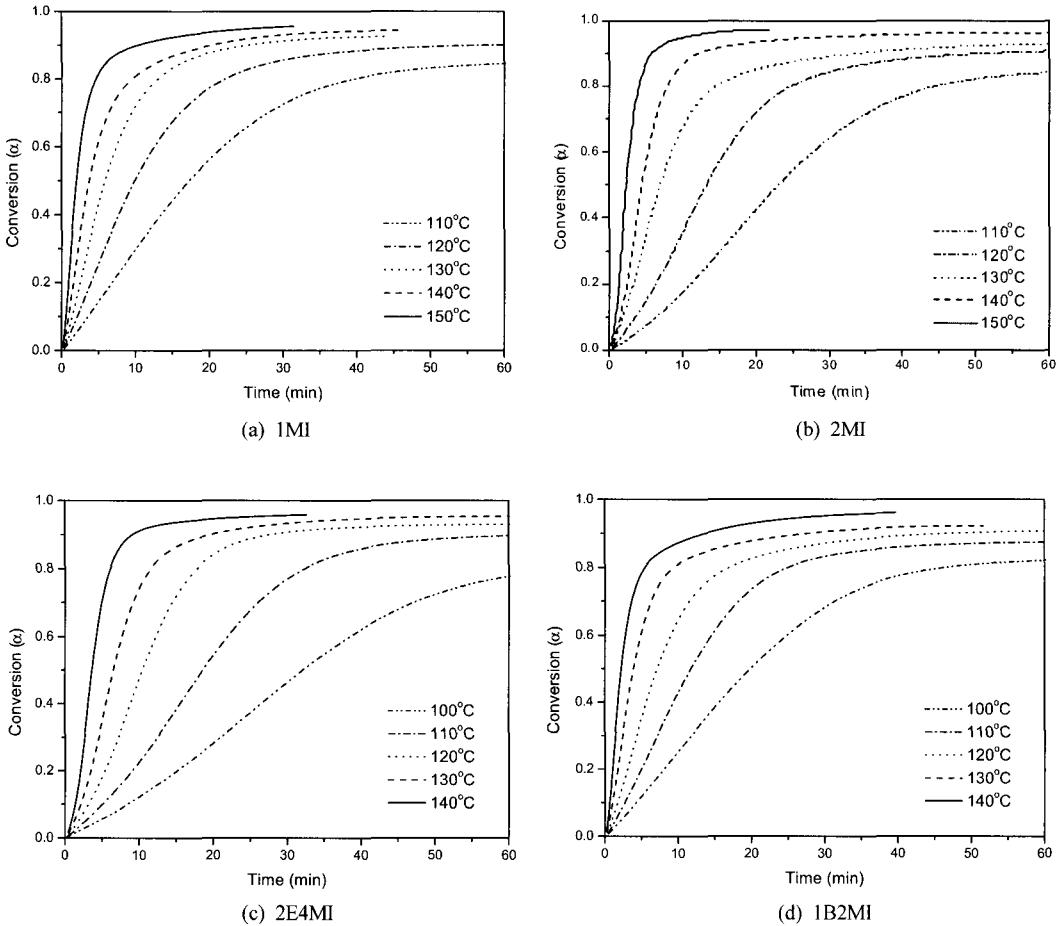


Figure 3. Conversion of the unfilled compositions at several isothermal curing temperatures under the catalysts of (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI, and (d) 1B2MI.

높아질수록 이 한계 전환량도 증가하였다. 이는 단계 중합에서 반응초기에 단량체가 빠르게 반응하다가 겔화와 유리화 (vitrification) 이후에는 대부분의 관능기들이 가교 결합된 망상구조에 결합하여 관능기의 이동성에 제한을 받기 때문이다. 즉 겔화 이후에는 전환율이 반응 그룹의 확산 속도에 의해 결정되는데 경화가 진행됨에 따라 자유체적이 감소하고 이로 인한 확산 및 반응 속도가 감소하게 되는 것이다.⁹

Figure 2와 3의 결과로부터 전환율의 함수로서 등온반응속도를 구하였으며, Figure 4에 그 결과를 나타내었다. 등온반응속도 곡선은 전환율에 따라

최대 피크가 발생하는 전형적인 자체촉매반응 모델 (autocatalytic reaction model) 형태를 나타내었으며, 온도가 증가할수록 동일한 전환량에서 반응속도가 증가하였다. Figure 1에서의 예상처럼 1MI나 1B2MI를 촉매로 적용한 조성물이 경화초기, 즉 전환율이 20~28 %의 범위에서 최대반응속도를 나타낸 반면, 2MI나 2E4MI를 적용한 조성물은 거의 40 %에서 최대반응속도를 보였다. 동일한 경화온도에서 1B2MI가 가장 낮은 전환율에서 최대 피크를 나타내었으며, 그 값도 또한 컸다. Figure 2~4만으로 명확한 촉매의 종류에 따른 경화기구를 명확하게 해석하기 어렵기 때문에 속도상수, 반응차

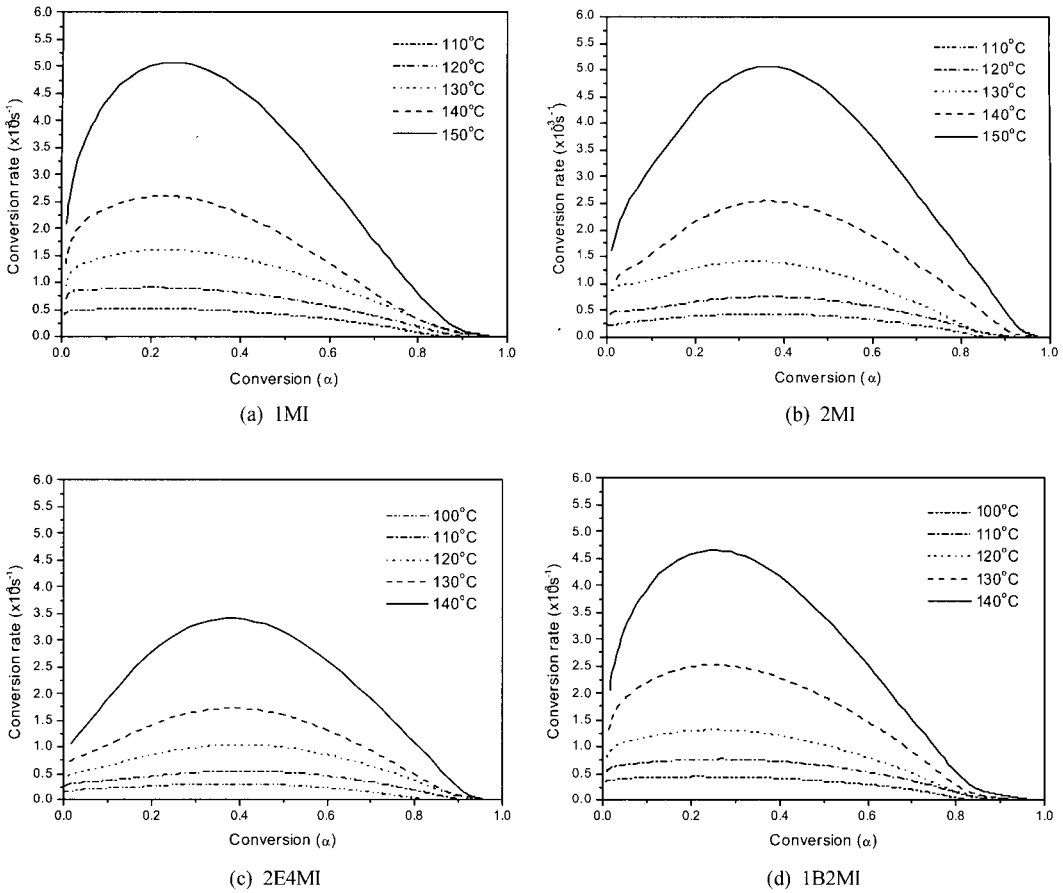


Figure 4. Conversion rate vs. conversion of the unfilled compositions at several isothermal curing temperatures under the catalysts of (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI, and (d) 1B2MI.

수 및 활성화 에너지를 포함하는 경화반응 파라미터 (kinetic parameter)를 구할 필요가 있다. 따라서 Kamal에 의해 제안된 자체촉매반응 모델에 대한 등온전환속도 (isothermal conversion rate)방정식³과 Arrhenius 식을 이용하여 경화반응 파라미터를 구하였으며, 다음 식 (1)과 (2)로 간략히 표현된다.³

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

여기서 da/dt 는 등온반응속도, α 는 전환율, 그리고 m 과 n 은 반응차수 (reaction order)를 나타낸다. 또한, k_1 및 k_2 는 속도상수로서 다음과 같은 Arrhenius 식을 따른다.

$$k_i = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad i=1, 2 \quad (2)$$

여기서 k_0 는 Arrhenius frequency factor, Q 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대온도를 나타낸다. 주어진 경화온도에서의 상수 k_i 은 Figure 2에서 경화시간 0일 때의 등온 전환속도로 결정하였으며, k_2 , m , n 값은 어떠한 가정을 두지 않고 식 (1)에 따른 nonlinear regression fitting 방법을 이용하여 구하였다. 각각의 반응온도에서 속도상수와 반응차수를 구한 결과를 Table 3에 나타내었다. k_1 , k_2 는 경화온도의 증가에 따라 증가하는 온도 의존성을 보였으나, 반응차수 m , n 은 경화온도에 따른

Table 3. Kinetic Parameters of the Unfilled Compositions Following Autocatalytic Cure Reaction Obtained from Isothermal Cure

Catalysts	Temperature(°C)	$k_1(\times 10^{-3})$	$k_2(\times 10^{-3})$	m	n	m+n
1MI	110	0.48	0.21	1.23	1.77	3.00
	120	0.85	0.37	1.24	1.77	3.01
	130	1.22	0.67	1.09	1.81	2.90
	140	1.98	1.17	1.07	2.04	3.11
	150	2.76	2.57	1.01	2.03	3.04
2MI	110	0.25	0.26	1.29	1.78	3.07
	120	0.45	0.46	1.35	1.71	3.06
	130	0.78	0.82	1.19	1.86	3.05
	140	1.14	1.66	1.30	1.77	3.07
	150	1.82	3.34	1.23	1.79	3.02
2E4MI	100	0.17	0.20	1.32	1.77	3.09
	110	0.31	0.34	1.41	1.60	3.01
	120	0.50	0.69	1.39	1.65	3.04
	130	0.74	1.16	1.33	1.76	3.09
	140	1.02	2.33	1.26	1.77	3.03
1B2MI	100	0.39	0.20	1.23	1.76	2.99
	110	0.61	0.37	1.22	1.77	2.99
	120	0.89	0.63	1.06	1.94	3.00
	130	1.35	1.24	0.96	2.03	2.99
	140	2.01	2.38	0.93	2.09	3.02

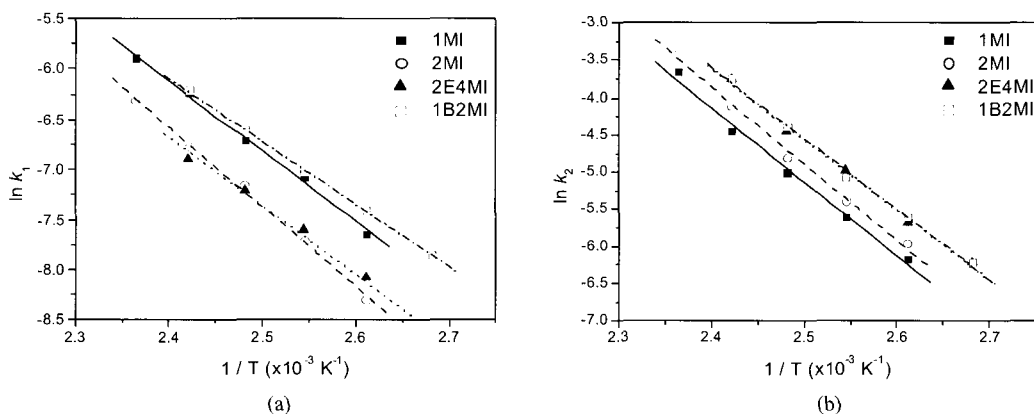


Figure 5. Temperature dependence of (a) k_1 , and (b) k_2 .

엄격한 경향은 없었으며, 다만 반응차수 m과 n의 합이 3으로 거의 일정하였다.

Table 3의 결과로부터 경화온도의 함수로서 반응

속도상수 k_1 , k_2 의 Arrhenius plot을 Figure 5에 나타내었다. 1MI와 1B2MI를 촉매로서 적용할 때 초기 반응속도가 다른 촉매에 비해 크며, Figure 5(b)로

Table 4. Generalized Kinetic Parameters of the Unfilled Compositions Following Autocatalytic Cure Reaction Obtained from Isothermal Cure

Catalysts	Temperature dependence of rate constant		m	n
	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)		
1MI	4.90×10^4 exp(-58.6kJ mol ⁻¹ /RT)	3.97×10^8 exp(-82.8kJ mol ⁻¹ /RT)	1.13	1.88
2MI	2.68×10^5 exp(-66.1kJ mol ⁻¹ /RT)	1.19×10^9 exp(-85.9kJ mol ⁻¹ /RT)	1.27	1.78
2E4MI	1.88×10^4 exp(-57.2kJ mol ⁻¹ /RT)	1.78×10^8 exp(-78.5kJ mol ⁻¹ /RT)	1.34	1.71
1B2MI	7.86×10^3 exp(-52.1kJ mol ⁻¹ /RT)	2.18×10^8 exp(-78.8kJ mol ⁻¹ /RT)	1.08	1.92

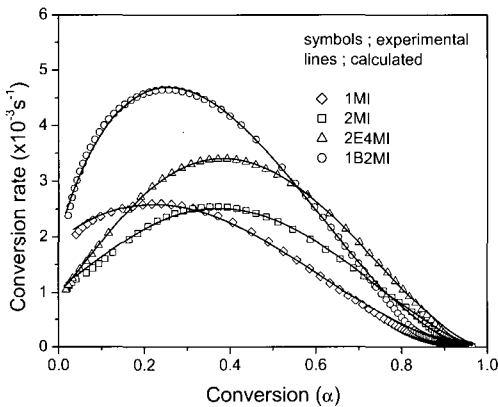


Figure 6. Comparison between the experimental values of conversion rate and these values obtained from the autocatalytic cure model using the kinetic parameters in Table 4 for the unfilled compositions with the kinds of catalyst at curing temperature of 140°C.

부터 경화반응이 진행됨에 따라 1B2MI와 2E4MI를 적용한 조성물의 경화속도가 가장 크며, 2MI > 1MI의 순서로 경화속도가 감소함을 알 수 있었다.

Table 3으로부터 속도상수의 Arrhenius 의존성과 반응차수의 평균값을 계산하여 Table 4에 일반화된 반응상수들을 나타내었다. 또한 Figure 6에는 140°C에서의 전환율에 따른 각 촉매 하에서의 에폭시의 등은 반응속도를, Table 3의 상수를 이용하여 계산된 값들과 비교하여 나타내었다. 계산된 등은반응속도는 실험값들과 서로 잘 일치한다는 것을 알

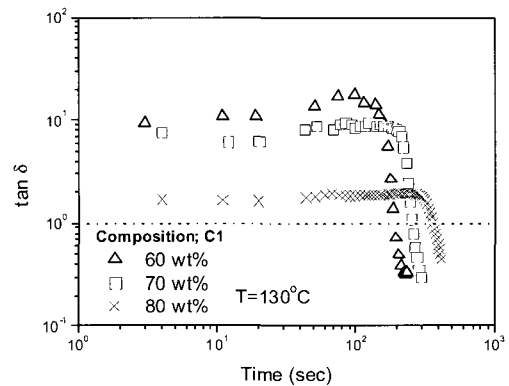


Figure 7. Variation of $\tan \delta$ as a function of curing time with filler content at the isothermal temperature of 130°C. Catalyst was 1B2MI and filler composition was C1.

수 있으며, 따라서 본 연구에서의 DGEBF/nadic methylanhydride/imidazole 수지 시스템은 Table 4의 속도 상수 및 반응 차수를 이용하여 전환율에 따른 반응 속도를 예측할 수 있다.

3. 1B2MI를 적용한 C1 조성의 경화반응에 따른 겔화 시간 변화

Figure 7에 Table 2의 C1 조성을 적용하여 초기 반응속도가 가장 빠른 1B2MI를 촉매로 사용하였을 때, 충전제 함량에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 130°C

에서의 값을 예를 들어 나타내었다. 일반적으로 에폭시 수지와 같이 단계 중합에 의해 반응이 일어나는 물질의 겔화 시간은 저장 탄성율과 손실 탄성율이 같아지는 점, 즉 $\tan \delta$ 가 1이 되는 시간으로 정의되는데,¹⁰ 이러한 겔화 시간의 변화를 Table 5 및 Figure 8에 온도 및 충전제 함량에 따라 나타내었다. 충전제 함량이 증가함에 따라 겔화 시간이 증가하였으며, 경화온도의 상승에 따라 겔화가 빨리 진행되었다. 충전제가 겔화 시간에 미치는 영향에 대해서는 서로 상반된 결론의 여러 문헌들이 보고된 바 있어, Ng와 Manas-Zloczower¹¹는 기저 수지에 비해 무기 충전제의 열전도도 (0.002~0.003 cal/cm · °C · sec)가 높기 때문에 경화 시스템 내의 열 전달 효과가 증가하여 충전제를 적용하지 않은 경우보다 충전제를 첨가할 경우에 수지의 반응이 촉진되어 겔화 시간이 빨라진다고 보고한 반면, Simitsis와 Stamboulis¹²의 경우는 무기 충전제의

분산으로 인해 에폭시를 비롯한 수지의 이동성 및 확산 등이 방해되어 겔화 시간이 지연된다고 보고하였다. 본 연구에서는 열전도도의 상승 보다 수지의 이동성 감소에 의한 반응성 결여에 더욱 많은 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한, Figure 7에서 겔화 영역 이전에서의 $\tan \delta$ 는 충전제의 함량이 높을수록 낮게 나타나 있으므로 수지와 충전제의 향상된 계면 결합에 의해 저장 탄성율이 증가한다고 판단할 수 있으며, 따라서 이것은 향상된 계면 결합에 의해 충전제의 함량이 증가할수록 수지 이동성이 방해된다는 것을 간접적으로 시사하는 것이라고 볼 수 있다. 한편, 수지의 겔화 시간의 대수는 절대온도의 역수 및 충전제 함량과 선형 관계에 있음을 명확히 할 수 있었으며, 겔화 시간과 절대온도, 그리고 겔화 시간과 충전제 함량과의 관계를 Table 5에 요약하여 나타내었다. 온도의 변화에 따라, 그리고 충전제의 함량에 따라 DGEBF/nadic

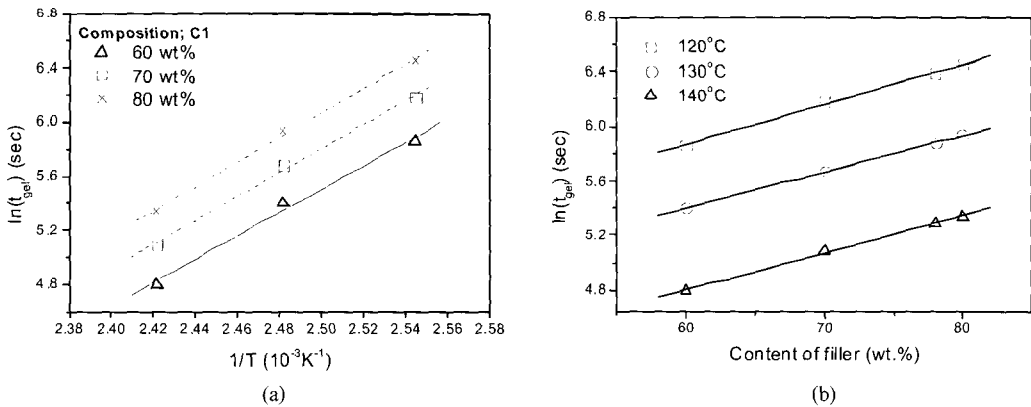


Figure 8. Arrhenius plots of gelation time vs. (a) reciprocal cure temperature, and (b) filler content. These results were obtained from Figure 7.

Table 5. Gelation Time of C1 Compositions with Filler Content at Several Isothermal Temperatures

Temperature (°C)	Gelation time with filler content (sec)			$\ln(t_{gel})$ vs. w_f *
	60 wt%	70 wt%	80 wt%	
120	351	484	635	$2.93 w_f + 4.11$
130	221	292	378	$2.66 w_f + 3.81$
140	121	162	208	$2.70 w_f + 3.18$
$\ln(t_{gel})$ vs. $1/T$	$8632/T - 16.08$	$8875/T - 16.38$	$9050/T - 16.56$	-

*. w_f represents the weight percent of filler.

methylanhydride/1B2MI 수지 시스템의 겔화 시간을 예측할 수 있다.

축매로서 1B2MI를 사용하고 C1 조성을 적용한 몇 개의 등온시험 결과 중 130°C의 등온경화온도에서 충전제 함량에 따른 전환량을 시간의 함수로서 Figure 9에 나타내었다. 이때의 전환량은 Figure 3과 동일한 방법으로 전환율을 시간에 대해서 적분함으로써 구할 수 있었다. 동일한 등온경화온도에서 충전제 함량이 증가할수록 전환량이 감소하였으며, 본 그림에는 나타나지 않았으나 Figure 3의 결과와 마찬가지로 경화온도가 증가할수록 전환량은 증가하였다. 이러한 결과는 Figure 7 및 8에서 충전제 함량에 따른 겔화 시간의 지연을 뒷받침하는 것으로서, 충전제 함량이 많을수록 충전제에 의한 경화반응이 더욱 지연되고 전환량도 감소하는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 동일 등온경화온도에서 전환량 곡선의 초기 기울기가 충전제 함량에 관계없이 거의 유사한 것으로부터 경화 초기 반응속도는 충전제 함량보다는 경화온도에 더 의존함을 알 수 있었다.

Figure 10에는 저장 탄성률과 손실 탄성률을 이용하여 구해진 점도의 변화를 130°C의 등온경화 조건에서 경화시간의 함수로 나타내었다. 초기에는 일정한 점도를 유지하다가 시간이 경과함에 따라 경화반응의 영향이 우세하게 되면서 점도가 증가하고, 겔화 시간에 이르러 점도가 급속히 증가하였다. 한편, 모든 온도에서 경화 초기에는 충전제의 함량이 증가할수록 각 조성물의 점도는 높아지는데, 이것은 충전제의 증가로 인해서 에폭시와 경화제의 이동 능력이 감소하기 때문이다. 또한, 경화반응의 영향이 우세한 반응 후반부에서는 에폭시와 경화제의 관능기가 만날 수 있는 확률이 상대적으로 크기 때문에 충전제의 함량이 작을수록 점도는 더욱 급격히 증가하였다. 열경화성 수지의 경화반응 메카니즘과 시간 변화에 따른 점도의 변화 곡선으로부터 화학레올로지 (chemorheological properties) 특성을 변형 WLF 방정식을 이용하여 나타낼 수 있는데,¹³ 본 연구에서 얻어진 충전제 함량에 따른 경화반응과 점도 변화로부터, 충전제 함량에 따른 화학레올로지 특성을 구할 수 있을 것으

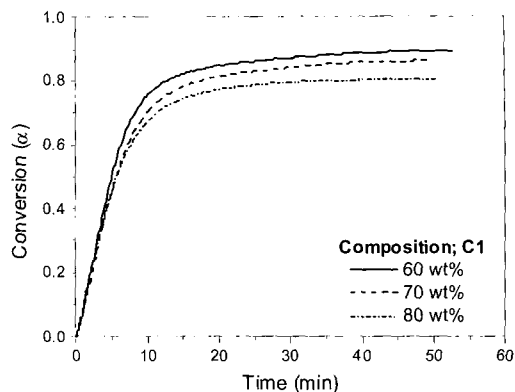


Figure 9. Conversion of C1 compositions with filler content at isothermal temperature of 130°C. Catalyst was 1B2MI.

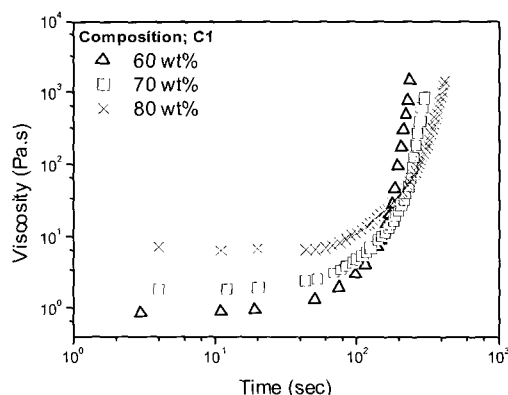


Figure 10. Viscosity change of C1 compositions with filler content at the isothermal temperature of 130°C. Catalyst was 1B2MI.

로 판단된다.

4. 최대충전밀도에 따른 점도 변화

식 (3)은 충전제가 첨가된 고분자 수지의 점도를 예측하기 위한 Mooney의 점도식이다.^{4,5}

$$\ln \eta_r = \ln(\eta/\eta_m) = \frac{K\phi}{(1 - \frac{\phi}{\phi_m})} \quad (3)$$

여기서 η 는 충전제가 첨가된 복합재료의 점도, η_m 은 수지만의 점도, K 는 입자의 형상과 표면 상

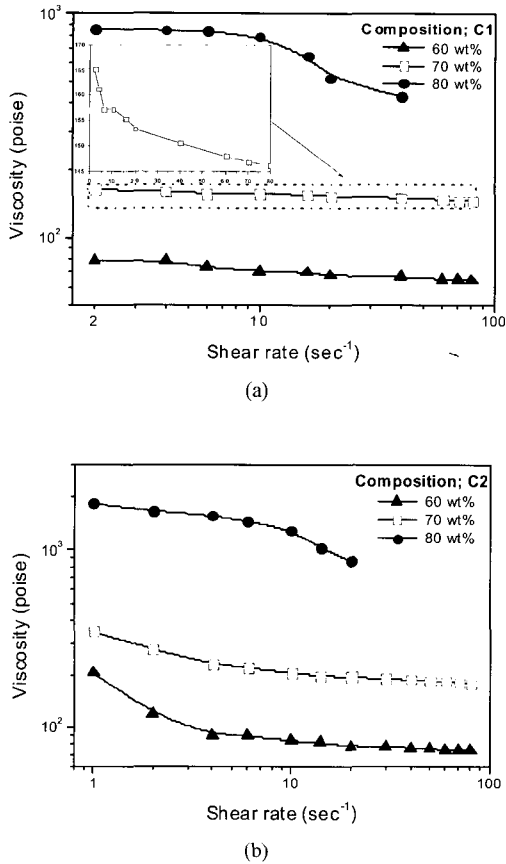


Figure 11. Viscosity change as a function of shear rate with filler content and maximum packing density, ϕ_m at 25°C; ϕ_m is (a) 0.837 (C1 composition), and (b) 0.818 (C2 composition).

태에 따른 Einstein 상수이다. 그리고 ϕ 는 충전제의 체적분율, ϕ_m 은 입자간의 충전밀도로서 충전제가 차지하는 겉보기 부피와 실제 충전제의 부피 비로 정의된다. 식 (3)으로부터 충전밀도를 증가시키면 복합재료의 점도를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 실제 입자의 충전 밀도를 정확히 측정하는 것은 어려우므로 본 연구에서는 Ouchiya와 Tanaka가 제안한 모델⁵을 응용하여 충전밀도를 구한 본 연구팀의 이전 연구결과^{4,5}를 이용하였다. Table 2에서 보여지는 충전제의 조합비에 따른 최대충전밀도 (maximum packing ratio, ϕ_m) 결과로부터 25°C에서 측정된 전단속도 (shear rate)에 따른

점도 변화를 Figure 11에 나타내었다. 이 때, 충전제 함량을 60, 70, 그리고 80 wt%로 하였다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 점도는 증가하였으며, 80 wt%의 충전시 그 증가폭은 더욱 컸다. 70 wt%의 충전시 20 sec⁻¹에서 C1 조합이 15.3, C2 조합이 19.4 Pa·s이었으며, ϕ_m 값이 83.7 %로 6: 2: 2의 C1 조합이 C2 조합보다 전단속도에 관계없이 전체적으로 낮은 값의 점도를 나타내었다. 또한, 충전된 에폭시 수지 조성물은 고분자 분산계에서 전형적으로 나타나는 준소성유체 (pseudoplastic flow)의 특성을 보였다. 즉, 전단속도가 증가됨에 따라 그 내부의 미세구조가 gel 상태에서 sol 상태로 변화함으로써 전단응력저하 (shear thinning)현상이 일어난 것으로 판단되었다.

IV. 결 론

Imidazole 촉매의 종류에 따른 bisphenol-F계 에폭시 수지 조성물의 경화곡선은 촉매의 종류에 따라 전환량이 20~40 %일 때 최대 값을 보이는 자체 촉매반응을 나타내었다. 속도상수 k_1 , k_2 는 온도의존성을 나타냈으나 반응차수 m과 n의 합은 거의 3으로 계산되었다. Imidazole 촉매의 종류에 따라 에폭시 수지 조성물의 초기 경화속도는 개시반응기구의 차이에 의해 달라지는 것을 증명하였으며, 루이스 염기로서만 개시반응을 시작하는 1MI와 IB2MI를 촉매로서 적용할 때 초기 반응속도가 다른 촉매에 비해 큼을 보여주었다. Figure 2~5와 Table 3을 종합해볼 때, 본 연구에서 제안한 Figure 1의 반응기구모델이 상당히 신뢰할 수 있는 것으로 판단된다. 그리고 충전된 조성물은 전형적인 준소성유체의 특성을 보이며, ϕ_m 값이 큰 CI 조합이 점도가 낮았다. 또한, 동일 등온경화온도에 대해서 충전제 함량이 증가할수록 겔화 시간의 지연, 점도의 상승, 그리고 전환량의 감소가 발생함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. Wang and C. P. Wong, "Study of Additive-

- epoxy Interaction of Thermally Reworkable Underfills”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1868 (2001).
2. G. Jungang, L. Deling, S. Shigang, and L. Guodong, “Curing Kinetics and Thermal Property Characterization of a Bisphenol-F Epoxy Resin and DDO System”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1586 (2002).
 3. R. B. Prime, “Thermal Characterization of Polymeric Materials” ed. by E. A. Turi, chap. 5, Academic Press, New York, 1983.
 4. K. S. Moon, S. D. Hwang, H. G. Yoon, J. H. Ryu, and S. S. Woo, “High Filler Loading Technique and Its Effect on the Reliability of Epoxy Molding Compound”, *Proceedings of 2nd Electronics Packaging Technology Conference*, p.318, Singapore, Dec. 8-10, 1998.
 5. H. Y. Jung, K. S. Moon, K. S. Choi, K. S. Suh, and H. G. Yoon, “Effect of High Filler Loading on the Reliability of Epoxy Molding Compound for Microelectronic Packaging”, *J. Microelectronics & Packaging Soci.*, **6**, 51 (1999).
 6. Y. Tanaka and R. S. Bauer, “Epoxy Resins: Chemistry and Technology”, ed. by C. A. May, chap. 3, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
 7. L. S. Penn and H. Wang, “Handbook of Composites”, ed. by S. T. Reters, 2nd ed., chap. 3. Chapman & Hall, London, 1998.
 8. Y. C. Chen, W. Y. Chiu, and K. F. Lin, “Kinetics Study of Imidazole-Cured Epoxy-Phenol Resins”, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3233 (1999).
 9. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, “Kinetic Study of the Effect of Catalysts on the Curing of Biphenyl Epoxy Resin”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1998).
 10. F. Y. C. Boey and W. Qiang, “Determining the Gel Point of an Epoxy-Hexaanhydro-4-methylphthalic Anhydride (MHHPA) System”, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
 11. H. Y. Kim, “Chemorheological Study of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System”, chap. 4, Master Thesis, Korea University, 1998.
 12. J. Simitzis, A. Stamboulis, D. Tsoros, and N. Martakis, “Kinetics of Curing of Unsaturated Polyesters in the Presence of Organic and Inorganic Fillers”, *Polym. Int.*, **43**, 380 (1997).
 13. H. Y. Kim, K. S. Moon, S. Han, J. M. Kim, and H. G. Yoon, “Chemorheological Study of Biphenyl-Type Epoxy/Phenol Novolac Resin System”, *Polymer (Korea)*, **23**, 105 (1999).