

## 실록산 이미드로 개질된 변성 에폭시 수지의 물성

공 희 진 · 김 원 호<sup>†</sup>

부산대학교 화학공학과

(2008년 2월 19일 접수, 2008년 3월 13일 수정 및 채택)

### Properties of Epoxy Adhesive Modified with Siloxane-imide

H. J. Gong and W. Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received February 19, 2008, Revised & Accepted March 13, 2008)

요 약 : 상용 에폭시 수지의 접착력은 XNBR을 첨가함으로써 달성할 수 있으나 이는 필연적으로 유리전이온도( $T_g$ )의 감소를 수반하여 접착제의 내열성을 저하시킨다. 1,3-bis(3-aminopropyl) tetramethyldisiloxane과 hydroxy phthalic anhydride를 반응시켜 siloxane-imide를 합성하고, 이를 상용 에폭시 수지와 공중합시켜 변성 에폭시 수지를 합성하였다. 변성 에폭시 수지의 siloxane-imide 함량을 결정하기 위하여 접착력 및 유리전이온도를 2관능성 에폭시 수지의 경우와 비교하여 조성비를 정하였다. Siloxane-imide와 공중합된 30% 변성 에폭시 수지는 5% XNBR을 첨가한 경우 0.42 N/mm의 박리 강도와 155°C의 유리전이온도를 나타내어 die-bond용 접착제에 요구되는 물성 값인 0.3 N/mm 이상의 박리 강도와 150°C 이상의 유리전이온도를 충분히 만족 시킬 수 있었다. 변성 에폭시 수지의 내 산성, 내 알칼리성 및 내습성을 평가한 결과 벤젠 링과 이미드 링의 영향으로 산, 염기 조건에서는 상용 에폭시 수지 대비 무게 변화폭이 감소하였지만 수분 조건에서는 무게 변화폭이 증가한 것을 알 수 있었다. 5% XNBR을 첨가한 30% 변성 에폭시 수지의 경우, 인장응력과 신장률이 상용 에폭시 수지 대비 약 220% 향상되었는데 이는 siloxane의 유연한 성질 때문인 것으로 판단된다.

**ABSTRACT** : Peel strength of epoxy adhesives can be increased by adding some amounts of XNBR. In this case, thermal resistance of the adhesive will be decreased by decrease of glass transition temperature of the adhesive. Epoxy resin modified with siloxane-imide was synthesized to improve thermal resistance and peel strength of the adhesive, after that the properties of modified epoxy resin were compared with the commercial epoxy resin. When 5% XNBR was added to 30% modified epoxy resin, this adhesive showed 0.42 N/mm of peel strength and 155°C of glass transition temperature. These properties are enough compared to the required properties by the industry, i.e., 0.3 N/mm and 150°C, respectively. Weight loss of the modified epoxy resin by the treatment of nitric acid and 0.1N NaOH was reduced, but weight gain by the humid condition was increased by the presence of benzene ring and imide ring. 30% modified epoxy resin blended with 5% XNBR showed 220% improvement in tensile strength and elongation compared to the case of common epoxy resin. This is due to the flexibility of the siloxane in the modified epoxy resin.

*Keywords* : epoxy, siloxane-imide, thermal resistance, peel strength

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : whkim@pnu.edu)

## I. 서 론

전자기기의 소형화, 고밀도화에 따라 반도체 칩의 고집적화가 진행되고 있으며 이에 따라 반도체 패키지(package)의 형태는 계속해서 변화하고 있는 추세이다. 패키지의 절연기판으로 에폭시 수지 계, 폴리이미드 수지 계로 이루어진 유기기판이나 금속플레이트로 이루어진 무기기판 등을 사용하고 있다.<sup>1,2</sup> 이런 기판은 접착제에 의해 칩과 접착되어 반도체 패키지를 형성하게 되는데 이렇게 서로 다른 재료를 접착하는 것은 패키지 전체의 신뢰성을 좌우하는 중요한 요소가 된다. 즉, 이중 재료들을 접합하는 기능 뿐만 아니라 접합되는 재료들이 고유기능을 제대로 발휘할 수 있도록 대전방지 효과, 방열, 절연 등의 특성도 가져야 한다.<sup>3</sup> 보통의 반도체 패키지는 웨이퍼, 기판 그리고 이 둘을 접합시키는 dicing die-bond 접착제로 구성되어 있다. Dicing die-bond 접착제는 4 층형 구조로서 접착제와 접착제, 그리고 이를 보호해줄 2장의 필름으로 구성되어 있다.<sup>4</sup> 본 실험에서 연구한 분야는 접착제로써 칩(chip)과 유기 기판 또는 칩과 칩을 부착하는 역할을 하며 반도체 제품이 요구하는 내열성을 가지고 접착력에 대해 보존 안정성이 우수하여야 한다. 또한 웨이퍼가 박막화하고 있어 고온에서 접착하면 웨이퍼의 휨이 발생하는 문제가 생기므로 필름상 접착제에는 보다 우수한 저온 접착성이 요구되고 있으며 높은 온도(260°C)에서의 접착력 저하가 적어야 하고, 회로의 오염을 야기하는 휘발성 성분을 적게 가지는 것이 필요하다.<sup>5,6</sup>

폴리이미드수지는 내열성 및 전기 절연성이 우수하므로 전자부품 등의 바니쉬 및 연성 인쇄기판 재료로서 널리 사용되고 있다. 그러나 폴리이미드수지는 강직하기 때문에 유연성이 부족하고 유리전이온도가 너무 높아 취급하기 어렵고, 또한 유기용제에 대해 용해성이 부족하다는 문제점이 있다.<sup>7,9</sup> 따라서 폴리이미드 주체에 실록산기를 도입하여 상기의 문제점을 보완하면서 기재재료에의 밀착력을 향상시키고 내열성을 확보하고자 하였다. 접착제의 주성분인 에폭시 수지는 내화특성과 전기절연성이 우수하지만 내열성이 약한 것이 단점

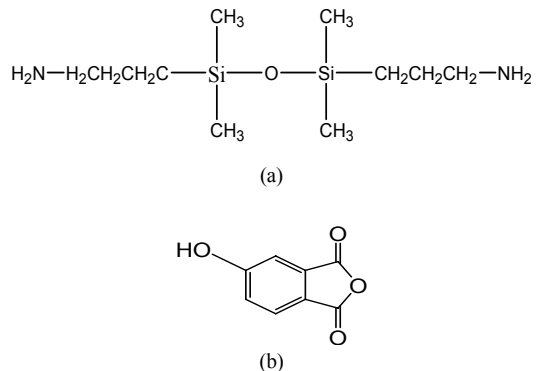
이다. 따라서 본 연구에서는 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane, hydroxy phthalic anhydride를 반응시켜 siloxane-imide를 합성하고, 이를 에폭시 수지와 공중합시켜 내열성과 접착력이 향상된 변성 에폭시 수지를 합성하는 것을 목적으로 하였다.<sup>9,10</sup>

## II. 실 험

### 1. 재 료

에폭시 수지는 bisphenol A형인 YD-128(186 g/eq, KUKDO Chemical Co.)를 사용하였으며 경화제는 Aldrich 사의 diaminodiphenyl sulfone (DDS)을 사용하였다. 접착제의 유연성을 확보하기 위한 고무로써 carboxylic acrylonitrile-butadiene rubber (XNBR; Zeon Chemical Co.)을 사용하였다. 첨가제로 사용된 재료는 다음과 같다. 경화 촉진제로 1-cyanoethyl 2-phenyl imidazole(TCI), 커플링제는  $\gamma$ -mercapto propyltrimethoxy silane(TCI), 충전제는 AEROSIL R972(DEGUSSA), 용매는 MEK (methyl ethyl ketone; 국제화학약품㈜)를 사용하였다.

Siloxane-imide 합성을 위해 1,3-bis(3-aminopropyl)tetramethyldisiloxane (TCI사)과 hydroxyphthalic anhydride를 구입한 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich)는 순도를 높이기 위해 100°C에서 증류시켜 사용하였다.



**Figure 1.** Chemical structures of (a) 1,3-bis(3-aminopropyl) tetramethyldisiloxane and (b) hydroxyphthalic anhydride.

2. Siloxane-imide 합성

교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 500 ml 4구 플라스크에 몰비 1:2의 비율로 1,3-bis(3-aminopropyl) tetramethyldisiloxane과 hydroxyphthalic anhydride를 넣고, 용매 1-methyl-2-pyrrolidinone를 투입하여 질소분위기에서 완전히 녹을 때까지 30분 동안 교반하였다. 완전히 용해된 것을 확인한 후 상온에서 6시간 동안 반응시켜 아미산을 얻었다. 이미드화는 열적이미드화 방법을 사용하였는데, 반응기에 Dean-Stark trap을 장착하고 반응물에 m-xylene을 주입한 후 24시간 동안 환류시켜 반응에서 생성된 물을 제거하였다. 생성된 물질은 냉각한 후 증류수에 침전시켜 분말상태를 얻었다.<sup>9</sup>

3. 변성 에폭시 수지 제조

합성된 siloxane-imide의 말단과 상용 에폭시 수지의 말단을 반응시켜 새로운 형태의 변성 에폭시 수지를 합성하였다. 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 500 ml 4구 플라스크에 1) siloxane-imide 10%, 에폭시 수지 90%, 2) siloxane-imide 20%, 에폭시 수지 80%, 3) siloxane-imide 30%, 에폭시 수지 70%를 투입하고 160℃에서 반응시킨다. 교반을

시작하고 난 뒤 합성되고 있는 에폭시 수지의 일부를 10분마다 채취하여 당량을 측정하였다. 우선 채취한 양의 무게를 측정한 후 2-methoxyethanol (대정화금㈜)에 녹이고 다 녹게 되면 0.2 N HCl 30 ml에 30분간 반응시킨다. 30분이 지난 후 메틸오렌지 2~3방울을 떨어뜨리고 0.1 N NaOH로 적정을 실시한다. 이때 투입된 NaOH의 양으로 실험치를 계산하여 당량을 정하고, 이를 이론치와 비교하여 반응시간을 구할 수 있다.

4. 상용 에폭시/개질 에폭시 수지 시스템

변성 에폭시 수지의 물성 평가를 위해 일반적으로 사용되는 2관능성 에폭시 수지 (YD-128)와 비교하여 조성비를 정하였다. 주재료인 에폭시 수지 외에 경화제, 고무, 경화촉진제, 커플링제, 충전제의 함량은 동일하게 고정시켜 실험을 진행하였다. 변성 에폭시 수지 조성비에서 XNBR의 함량은 5 wt%와 10 wt%로 제한하였는데 이는 그 이상을 함유할 경우 점도가 높아 취급하기 어렵기 때문이다.

5. 시편 제조

인장강도와 신장률을 측정하기 위한 에폭시 시

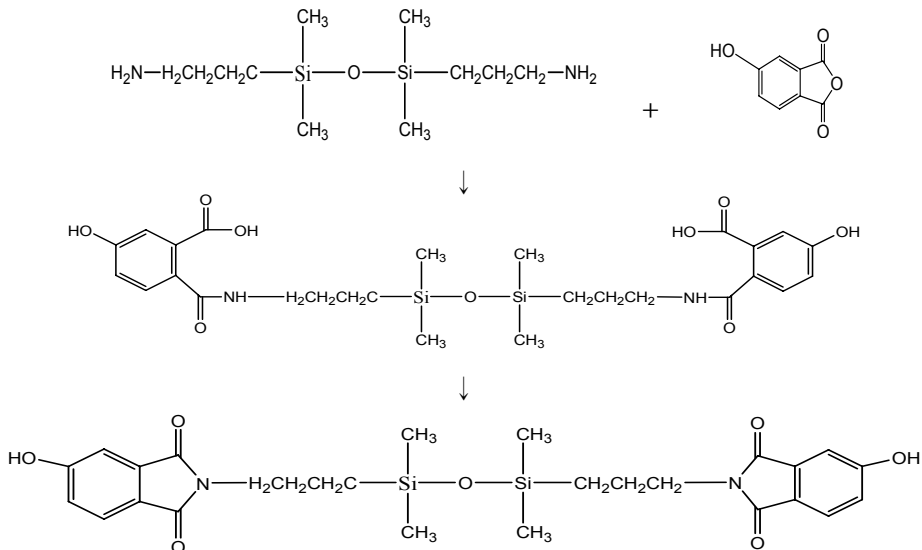


Figure 2. Synthesis of siloxane imide.

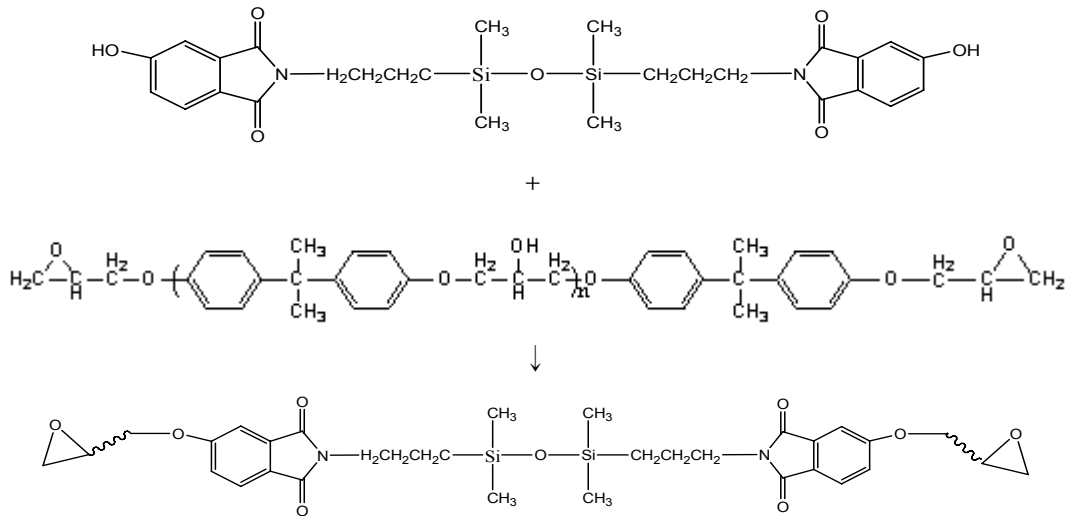


Figure 3. Synthesis of modified epoxy resin.

Table 1. Formulation of Adhesives

	Series 1	Series 2		
Base resin	Epoxy	10% modified epoxy	20% modified epoxy	30% modified epoxy
Curing agent	DDS	DDS	DDS	DDS
Curing accelerator	1-(2-cyanoethyl)-2-phenyl imidazole	1-(2-cyanoethyl)-2-phenyl imidazole	1-(2-cyanoethyl)-2-phenyl imidazole	1-(2-cyanoethyl)-2-phenyl imidazole
Rubber	XNBR(5, 10, 20, 30 wt%)	XNBR (5, 10 wt%)	XNBR (5, 10 wt%)	XNBR (5, 10 wt%)
Coupling agent (1 wt%)	$\Psi$ -MPS	$\Psi$ -MPS	$\Psi$ -MPS	$\Psi$ -MPS
Filler (5 wt%)	Aerosil R972	Aerosil R972	Aerosil R972	Aerosil R972

편 제작은 다음과 같이 진행하였다. 교반을 마친 변성 에폭시와 상용 에폭시를 자체 제작한 몰드 (20×3×3 mm)에 투입하고 90℃ 진공오븐에서 기포를 제거하였다. 기포를 제거한 후, 상용 에폭시는 200℃에서 3시간, 변성 에폭시 수지 시스템은 150℃에서 2시간 동안 경화 공정을 수행하였다. 유리 전이온도 측정은 DSC(Perkin elmer, Pyris1)를 이용하였으며 50℃~300℃, 승온속도 10℃/min의 조건으로 실험하였다. 박리실험을 위한 시편은 두께가 1 mil 인 폴리이미드 필름 (Taimide Tech. Inc.)에 에폭시 수지를 두께 20 μm로 도포하였다. 이를, 90℃에서 5분 동안, 오븐에 넣어 용매를 제거한 후 그

위에 다시 폴리이미드 필름을 겹쳐서 시편을 제작하였다. 제작된 시편의 경화는 위와 같은 조건으로 수행하였다.

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. Siloxane-imide 합성 결과 및 고찰

Siloxane-imide의 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 하여 Figure 4에 나타내었다. C-N은 1380 cm<sup>-1</sup> 부근에서, C=O는 1780, 1720, 780 cm<sup>-1</sup> 에서 피크를 확인하여 imide 링이 형성되어 있다고 판단되며, 또한 OH는 3300~3500 cm<sup>-1</sup> 사이에서, siloxane

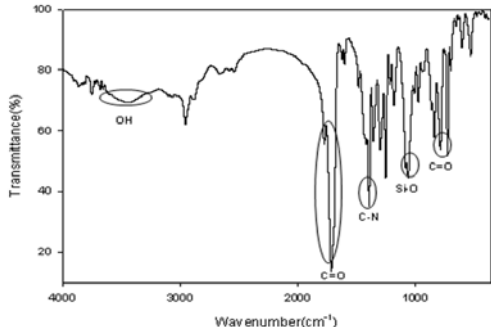


Figure 4. FT-IR spectrum of the siloxane-imide.

의 Si-O는 1000~1100  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 피크를 확인할 수 있었다.

Siloxane-imide의 유리전이온도( $T_g$ )는 질소분위기에서 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 상승시킨 후 급냉시켜 다시 승온시키면서 측정하였고 Figure 5에 그 결과를 나타내었다. 150 $^{\circ}\text{C}$  부근에서 유리전이온도에 해당되는 불연속 구간을 관찰할 수 있다.

TGA (Thermogravimetric analysis)를 사용하여 승온속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 50 $^{\circ}\text{C}$ ~800 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 조건으로 siloxane-imide의 열안정성을 측정하여 역시 Figure 5에 나타내었다. 150 $^{\circ}\text{C}$  부근에서 약 3%의 중량감소가 일어났는데 이는 용매의 증발로 추정되며, 약 480 $^{\circ}\text{C}$  부근에서 열분해로 인한 중량감소가 시작되었다.

2. 변성 에폭시 합성 결과 및 물성 측정

2.1 당량 측정

변성 에폭시 수지의 당량측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 10% 변성 에폭시 수지의 경우를 보면, 이론 당량은 216.83, 실험치는 반응시간 40분 정도에서 218.95의 당량을 나타내어 10% 변성 에폭시

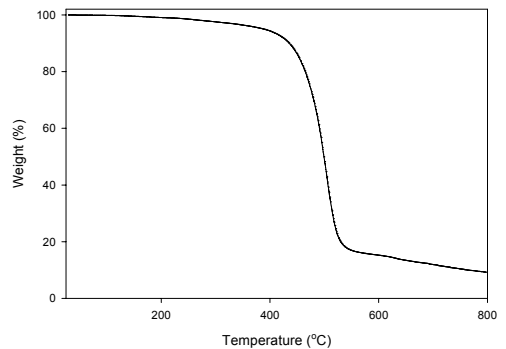
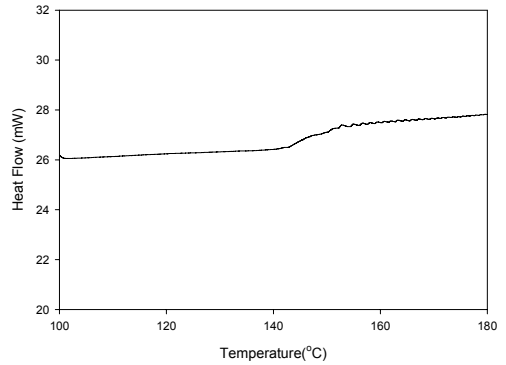


Figure 5. DSC thermogram (up) and TGA thermogram (down) of the siloxane-imide.

수지 합성 시 반응시간을 40분으로 정하였다. 20% 변성 에폭시 수지의 이론 당량은 259.94로, 반응시간 40분 정도 경과했을 때 257.25의 당량을 나타내어 10%를 투입했을 때와 마찬가지로 반응시간을 40분으로 정하여 실험을 진행하였다. 30% 변성 에폭시 수지의 경우, 이론 당량은 324.41로, 반응시간 약 1시간 정도 경과했을 때 331.66의 당량을 나타내어 반응시간을 1시간으로 설정하여 합성을 진행하였다.

Table 2. Measurement of Epoxy Equivalent

Equivalent siloxane-imide	Theoretical Values	Experimental Reaction Time: 10min	Experimental Reaction Time: 20min	Experimental Reaction Time: 30min	Experimental Reaction Time: 40min	Experimental Reaction Time: 1hr.
10%	216.83	179.26	200.62	214.12	<b>218.95</b>	229.27
20%	259.94	201.16	221.11	233.33	<b>257.25</b>	280.69
30%	324.41	233.33	252.17	280.21	313.56	<b>331.66</b>

3. 접착력

시편의 박리 강도는 JIS Z0237을 바탕으로 만능 시험기 (INSTRON 4485)를 이용하여 상온 분위기에서 180° 박리실험을 실시하였다. 접착제는 PI 필름 사이에 도포되어 있으며 접착제 두께는 약 20 μm이다. Figure 6은 epoxy+DDS+XNBR 5%, 10% modified epoxy+DDS+XNBR 5%, 20% modified epoxy+DDS+ XNBR 5%, 30% modified epoxy+DDS+XNBR 5%의 박리실험 결과이며 그 밖의 결과들은 Figure 7에 막대 그래프로 나타내었다.

5% XNBR을 적용한 상용 에폭시 시스템을 제외한 모든 상용 에폭시 시스템 (epoxy+DDS+XNBR)과 변성 에폭시 시스템 (modified epoxy+DDS+ XNBR)은 모두 접착제 두께가 25 μm인 die-bond 접착제에 요구되는 0.3 N/mm 이상의 박리 강도 값을 나타내었다. XNBR 5%를 투입한 경우를 살펴보면, 상용 에폭시는 0.25 N/mm, 10% 변성 에폭시는 0.35 N/mm, 20% 변성 에폭시는 0.41 N/mm, 30% 변성 에폭시는 0.42 N/mm 을 나타내어 개질된 에폭시 수지 시스템이 상용 에폭시 수지 시스템 보다 더 향상된 접착강도를 나타낸 것을 알 수 있다. XNBR 10%를 투입한 경우에도 유사한 결과를 확인할 수 있는데 이는 XNBR의 함량이 같음에도 불구하고 증가된 siloxane의 함량에 기인하여 변성 에폭시 수지의 접착강도가 더 높은 값을 나타내었다고 판단된다. 즉, 폴리이미드 주사슬에 도입된

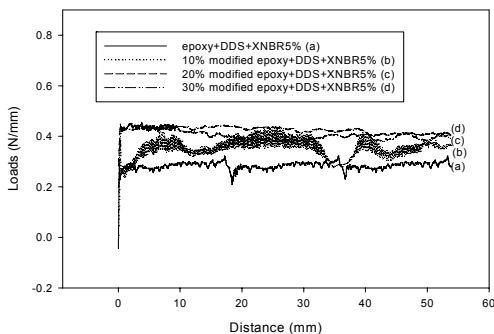


Figure 6. Results of peel test; (a) epoxy+DDS+XNBR 5%, (b) 10% modified epoxy+DDS+XNBR 5%, (c) 20% modified epoxy+DDS+XNBR 5%, and (d) 30% modified epoxy+DDS+XNBR 5%.

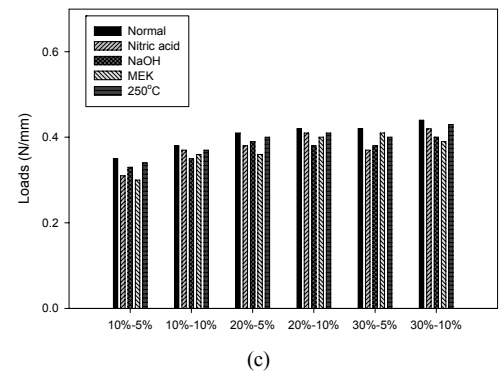
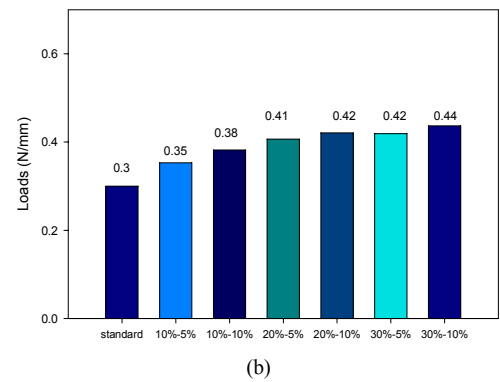
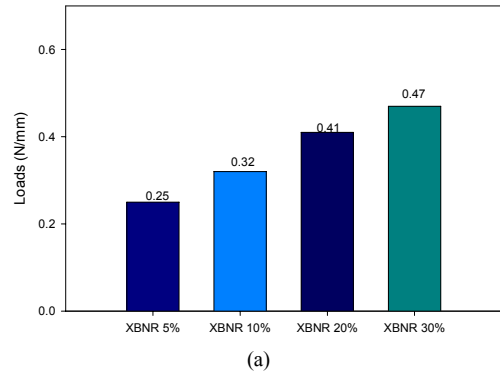


Figure 7. Peel strengths of the epoxy + DDS + XNBR system (a), modified epoxy + DDS + XNBR system (b), and peel strength of under acid, base, solvent and high temperature conditions (c).

siloxane으로 인해 접착제와 폴리이미드 필름 사이에 화학적 결합이 형성되어 접착강도가 증가한 것으로 판단된다.<sup>12</sup> 변성 에폭시 수지 시스템의 시편들을 산(nitric acid), 염기(0.1N NaOH), 용매(MEK),

250℃ 의 온도에 각각 10분간 노출시킨 후 위와 같은 조건으로 접착강도를 측정하였다. 거의 대부분이 70% 이상의 보존율을 나타내어 위와 같은 환경에서도 접착력을 발휘할 수 있다고 판단된다. 그 이유는 siloxane-imide의 imide 링과 benzene 링의 영향으로 인해 내약품성과 내열성이 우수하여 위와 같은 조건에서도 접착강도 저하가 크지 않은 것으로 판단된다.

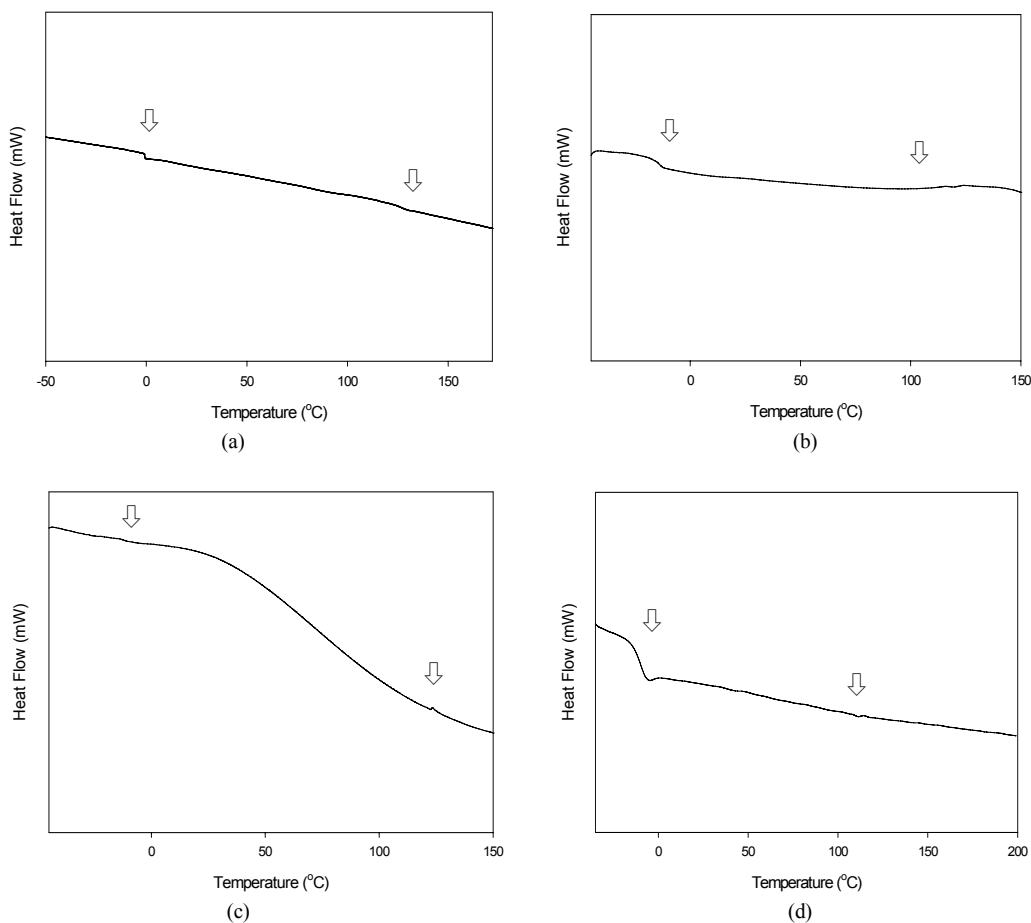
#### 4. 내열성

##### 4.1 유리전이온도

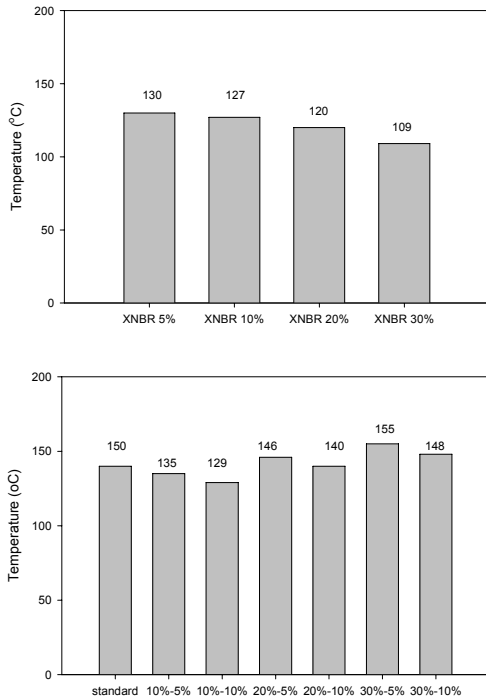
상용 에폭시 시스템과 변성 에폭시 시스템의 유

리전이온도를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)를 살펴보면 0℃와 130℃의 두 곳에서 유리전이온도를 관찰할 수 있었으며, 이는 각각 XNBR 상과 에폭시 수지 상으로부터 기인하였다고 판단된다. XNBR의 함량이 5, 10, 20, 30%로 늘어날수록 에폭시 수지 상의 유리전이온도 값은 130, 127, 120, 109℃로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 -24.75℃의  $T_g$  값을 가지는 XNBR이 에폭시 수지상에 혼재하여 에폭시 수지의 유리전이온도를 끌어내려 유리전이온도 값이 낮아졌다고 판단된다.

Figure 9에 나타난 바와 같이 변성 에폭시 시스템은 129℃~155℃ 범위의 유리전이 온도를 나타내



**Figure 8.** DSC thermogram of the epoxy+DDS+XNBR system; (a) epoxy+DDS+XNBR 5%, (b) epoxy+DDS+XNBR 10%, (c) epoxy+DDS+XNBR 20%, and (d) epoxy+DDS+XNBR 30%.



**Figure 9.** Glass transition temperature of the epoxy+DDS+XNBR system (up) and the modified epoxy+DDS+XNBR system (down).

어 상용 에폭시 시스템 보다 향상된 유리전이온도 값을 나타내는데 이는 imide 링의 영향으로 내열성이 향상되어 유리전이온도가 상승한 것이라고 판단된다. 그러나 10%와 20% 변성 에폭시 시스템은 imide 링의 함량에도 불구하고 XNBR과 siloxane기 로 인해 유리전이온도 값이 크게 상승하지는 않았다. 하지만 30% 변성 에폭시 시스템의 경우는 die-bond 접착제에 요구되는 150°C 정도의 유리전

이온도를 나타내어 상용 에폭시 수지 대비 내열성이 가장 향상되었다고 판단된다.

#### 4.2 열분해 온도

경화된 시편을 질소 분위기 하에서 50°C~ 800°C, 승온속도 10°C/min의 조건으로 승온시키면서 열분해온도를 측정하였다. 상용 에폭시 시스템과 변성 에폭시 시스템의 열분해온도를 쉽게 비교하기 위해 Table 3에 정리하여 나타내었다. 상용 에폭시 시스템의 경우는 200°C 안팎에서 3~5%의 중량감소가 일어났는데 이는 잔류용매 증발로 인한 중량감소로 판단된다. 그리고 277°C~285°C 온도범위에서의 급격한 중량감소는 에폭시 수지의 열분해 온도로 판단된다.

변성 에폭시 시스템은 두 단계의 열분해 온도를 나타내었다. 상용 에폭시 시스템과 동일하게 200°C 안팎에서 3~5%의 중량감소가 일어났는데 이것 역시 용매의 증발로 인한 중량감소라고 생각된다. 302°C~312°C 온도범위에서의 급격한 중량감소는 변성 에폭시 수지의 열분해 온도로 판단되며, 535°C~541°C 온도범위에서의 중량감소는 imide의 열분해온도라고 판단된다.

#### 5. 내화학성 및 내습성 측정

접착제 조성물을 상온에서 10% HCl, 10% NaOH 용액에 24시간 동안 침지시킨 후 질량 변화를 관찰하였다. 또한 습도 100%, 121°C의 조건에서 3일 동안 노출시켜 질량 변화를 측정하였다. Table 4에 나타낸 바와 같이, 상용 에폭시, 변성 에폭시 시스템 모두 산, 염기 조건에서는 원래의 질량보다 감소되었으며 100% 습도 조건에서 처리한 시편의

**Table 3. Temperature of Thermal Degradation**

Epoxy system	Temperature of 1st weight loss (°C)	Temperature of 2nd weight loss (°C)
Epoxy+XNBR 5%	285	-
Epoxy+XNBR 10%	283	-
Epoxy+XNBR 20%	280	-
Epoxy+XNBR 30%	277	-
10% modified epoxy+XNBR 5%	302	536
10% modified epoxy+XNBR 10%	305	535
20% modified epoxy+XNBR 5%	308	539
20% modified epoxy+XNBR 10%	311	542



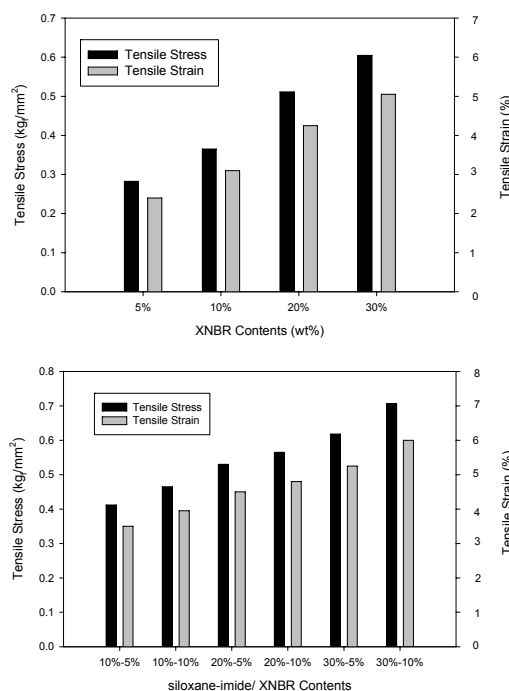
**Table 4. Results of Chemical and Water Resistance**

Materials	Conditions	Before (g)	After (g)	wt% loss
Epoxy+ DDS+ XNBR 5%	10% HCl (24hrs, 25 °C)	0.3787	0.3771	-0.4225
	10% NaOH (24hrs, 25 °C)	0.6110	0.6089	-0.3437
	100% of Humidity (72hrs, 121 °C)	0.2417	0.2429	+0.4965
10% modified Epoxy+ DDS+ XNBR 5%	10% HCl (24hrs, 25 °C)	0.0986	0.0982	-0.4057
	10% NaOH (24hrs, 25 °C)	0.0635	0.0633	-0.3196
	100% of Humidity (72hrs, 121 °C)	0.0407	0.0409	+0.4914
20% modified Epoxy+ DDS+ XNBR 5%	10% HCl (24hrs, 25 °C)	0.1252	0.1249	-0.2396
	10% NaOH (24hrs, 25 °C)	0.2653	0.2645	-0.3015
	100% of Humidity (72hrs, 121 °C)	0.2798	0.2813	+0.5361
30% modified Epoxy+ DDS+ XNBR 5%	10% HCl (24hrs, 25 °C)	0.5518	0.5511	-0.1269
	10% NaOH (24hrs, 25 °C)	0.5106	0.5100	-0.1175
	100% of Humidity (72hrs, 121 °C)	0.4691	0.4718	+0.5756

질량은 증가되었다. 에폭시 수지의 변성 정도가 높을수록 내화학적성은 증가하였으나 내습성은 감소하였다. 그 이유는 siloxane-imide의 함량이 많아질수록 imide 링과 benzene 링의 영향으로 내화학적성은 우수하지만 imide 링의 증가로 인해 수분과의 수소결합이 발생할 가능성이 높아 위와 같은 결과를 얻은 것으로 판단된다.

6. 인장 응력과 신장률 측정

인장 응력과 신장률 측정값을 Figure 10에 나타내었다. 상용 에폭시 시스템은 XNBR의 함량 5, 10, 20, 30%에 따라 0.2826, 0.3650, 0.5114, 0.6046 kg/mm<sup>2</sup>의 인장 응력 값을 나타내었고, 신장률은 약 2.40, 3.10, 4.25, 5.05%의 값을 나타냈었다. 따라서, XNBR의 함량 증가에 따른 에폭시 수지의 인장응력 값의 향상은 XNBR의 점탄성 성질로 인해 증가된 에폭시 수지의 신장률에 기인하는 것으로 판단된다. 변성 에폭시 시스템의 경우, XNBR의 함량 5%와 10%에 대해, 인장응력은 각각 0.4121, 0.4651, 0.5299, 0.5652, 0.6181, 0.7065 kg/mm<sup>2</sup>의 인장응력 값을 나타내었으며, 신장률은 약 3.50, 3.95, 4.50, 4.80, 5.25, 6.00%을 나타내었다. 30% 변성 에폭시 수지의 경우, 5% XNBR을 적용한 상용 에폭시 수지 대비 인장응력과 신장률이 각각 약 220% 증가하였는데 이는 siloxane의 유연한 성질 때문인 것으로 판단된다.



**Figure 10.** Tensile stress and strain of the epoxy system (up) and the modified epoxy system (down).

IV. 결 론

에폭시 수지의 접착강도와 내열성 향상을 위하여 열가소성 수지인 siloxane-imide를 이용하여 새로운 형태의 변성 에폭시 수지를 합성하였다. 이렇게 합성된 변성 에폭시 수지를 상용 에폭시 수지

인 YD-128과 비교하여 물성을 평가하였다.

Siloxane-imide의 합성여부를 FT-IR로 확인한 결과 C-N은  $1380\text{ cm}^{-1}$  부근에서, C=O는  $1780, 1720, 780\text{ cm}^{-1}$  에서 피크를 확인하여 imide 링이 형성되었다고 판단되었다.

변성 에폭시 수지와 상용 에폭시 수지와의 접착 강도를 비교해 본 결과, siloxane-imide의 함량이 늘어날수록 접착력이 향상됨을 알 수 있고 산, 염기, 용매, 고온의 조건 하에서도 접착력의 감소가 크지 않았다. 이는 siloxane-imide의 영향 때문으로 판단된다. 즉, 5% XNBR이 적용된 에폭시 시스템의 경우 siloxane기의 영향으로 30% 변성 에폭시 시스템의 접착강도가 상용시스템 대비 1.68배 더 높은 값을 나타내었다.

상용 에폭시 시스템의 유리전이온도를 살펴보면, XNBR의 함량이 증가할수록 유리전이온도 값은 감소하였다. 변성 에폭시 시스템은 상용 에폭시 시스템 보다 향상된 유리전이온도 값을 나타내는데 이는 imide 링의 영향 때문에 유리전이온도가 상승한 것이라고 판단되며, 5% XNBR을 적용한 30% 변성 에폭시 시스템의 경우 가장 향상된 유리전이온도  $155^{\circ}\text{C}$ 를 나타내었다.

산, 염기 조건에서 처리한 시편의 질량은 감소하였으며, 100% 습도 조건에서 처리한 시편의 질량은 증가되었다. 이는 imide 링과 benzene 링의 영향으로 내약품성은 우수하지만 imide 링의 증가로 인해 수분과의 수소결합에 기인하여 내습성은 감소한 것으로 판단된다.

5% XNBR을 적용한 30% 변성 에폭시의 경우, 5% XNBR을 적용한 상용 에폭시 수지 대비 인장응력과 신장률이 220% 정도 향상되었으며, 이는 siloxane의 유연한 성질 때문인 것으로 판단된다.

## 감사의 글

이 논문은 2단계 BK21 사업비와 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

## 참고 문헌

1. R. N. Sampson and D. M. Mattox, "Electronic Packaging and Interconnection Handbook", ed. by C. A. Harper, Chapter 1 McGraw-Hill, New York, 1997.
2. L. T. Manzione, "Plastic Packaging of Microelectronic Devices", Chapter 1~2 Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
3. J. Y. Moon, S.K. Kim, C. B. Jung, and J. M. Park, "Thermal stable adhesive and adhesive tape coated it", 한국특허 2005-0106148 (2005).
4. 日立化成工業株式會社, "다이싱 다이본드 시트", 일본특허 2005-303275 (2005).
5. J. Wilde, Z. N. Cheng and G. Z. Wang, "Influence of Packaging on the Solder Joint Reliability of Chip Scale Package Assemblies", 1999 International Symposium On Advanced Packaging Materials, 144 (1999).
6. E. J Vardaman, L. Matthew, "New Developments in Stacked Die CSPs", Proceeding of HDP'04, 29 (2004).
7. C. Feger, H. Franke, "POLYIMIDES", ed. by M. K. Ghosh and K.L. Mittal, Chapter 24 Marcel Dekker, Inc., New York, 1996.
8. S. W. Lee, W. S. Huh, J. Y. Kim, L. S. Park and J. R. Haw, "The Effect of Imide/Ester Composition on the Thermal Characteristics of Cured Poly (ester-imide)", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1121 (2003).
9. J. Seo, A. Lee, Y. I. Joe and H. Han, "Water Sorption Behavior in High Performance Polyimide Thin Films Based on p-Phenylene Diamine(p-PDA)", *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **37**, 459 (1999).
10. H. T. Li, H. R. Chuang, M. W. Wang and M. S. Lin, "Synthesis, properties and pyrolysis of siloxaneand imide-modified epoxy resin cured with siloxane- containing dianhydride", *Polymer Int.* **54**, 1416 (2005).
11. H. B. Park, J. H. Kim, J. K. Kim and Y. M. Lee, "Morphology of a Poly(imide siloxane) Segmented Copolymer/Silica Hybrid Composite", *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **9**, 23 (2002).
12. F. Nobuyuki, Y. Masatoshi, O. Fumihiko, Y. Yasuharu, "Adhesive properties of siloxane modified polyimides and application for multi-layer printed circuit boards", *Journal of Adhesion*, **59**, 281 (1996).