

에폭시-산무수물 조성물의 경화거동 및 실리카 첨가에 따른 특성변화 연구

이충희 · 김경만[†]

한국화학연구원 에너지소재연구센터

(2009년 9월 4일 접수, 2009년 9월 23일 수정, 2009년 9월 23일 채택)

A Study on Cure Behavior of an Epoxy/Anhydride System and Silica Filler Effects

Chung Hee Lee and Kyoung-Mahn Kim[†]

Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received September 4, 2009; Revised September 23, 2009; Accepted September 23, 2009)

요약: 에폭시/산무수물 경화체계에 실리카를 필러로 사용하여 에폭시 접착제의 경화거동과 특성을 알아보았다. DSC와 stress rheometer를 이용하여 측정된 에폭시 수지의 경화거동에서는 승온 속도를 증가시키거나 등온에서 경화 온도가 높을수록 gelation 온도는 높아졌으나 경화도는 감소함을 확인하였다. 열 안정성은 실리카 간의 응집 및 수분으로 인해 미세한 질량 감소 차이 외에 실리카 함량에 따른 변화는 없는 것으로 나타났다. 실리카가 첨가된 경화물의 열팽창계수는 실리카를 30 wt% 첨가하였을 때 약 33%의 감소하여 40 ppm/°C 임을 확인하였다. 동역학적인 물성은 필러를 첨가하지 않은 시편의 저장탄성률(2,377 MPa)에 비해 30 wt%의 실리카 함량이 첨가된 시편의 저장탄성률(3,909 MPa)은 약 60% 증가하였다. 실리카의 표면을 실란 커플링제로 처리한 시편의 경우 저장탄성률이 감소하였다.

Abstract: Epoxy/anhydride systems with silica filler were studied to improve the cure behavior and characteristics. To study the curing process of epoxy/anhydride using DSC and a stress rheometer, it was observed that gelation temperature increased by increasing the thermal rate or in high isothermal conditions, while it was observed that the degree of cure at gelation decreased. Thermal stability of the epoxy/anhydride system showed any increment by increasing silica contents, except slight decrease of weight by containing humidity. The epoxy resin cured with 30% of silica filler decreased coefficient thermal expansion (CTE) about 33% to show 40 ppm/°C. Specimens filled with 30 wt% of silica showed 60% increase in storage modulus at 30°C to show 3909 MPa compared with neat resin to 2,377 MPa. Epoxy/anhydride systems with surface treated silica by silane coupling agent decreased storage modulus.

Keywords: epoxy/anhydride, cure behavior, silica filler, CTE

1. 서 론

에폭시 수지는 접착성, 열이나 부식에 대한 저항성, 기계·전기적 성질 등이 우수하여 코팅, 접착, 전기절연, 적층구조물, 건축 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있는 중요한 재료 중의 하나이다[1,2]. 반도체 등의 고기능 복합체 물질의 매트릭스로 널리 사용되는 에폭시 수지는 기계적, 열적 특성 등의 복합적 특성이

요구되므로 다양한 첨가제 및 필러를 첨가하여 사용하고 있다. 필러를 에폭시에 사용하는 주목적은 원가 절감, 경화 수축 감소, 경화 시 발열 제어, 기계적 강도 증대, 내마모성 향상 및 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)의 감소 등과 같이 다양하다.

에폭시 수지는 열경화성 수지로서 그 사용목적에 따라 다양한 경화제를 첨가하여 경화시킨 후 사용하는데, 경화 후 에폭시의 성질은 수지와 경화제의 화학구조와 혼합비 그리고 경화조건 등에 의존하며[3], 경화시키는 온도 및 승온 속도 등에 큰 영향을 받는다

[†]Corresponding author: Kyoung-Mahn Kim (kkmkim@kriect.re.kr)

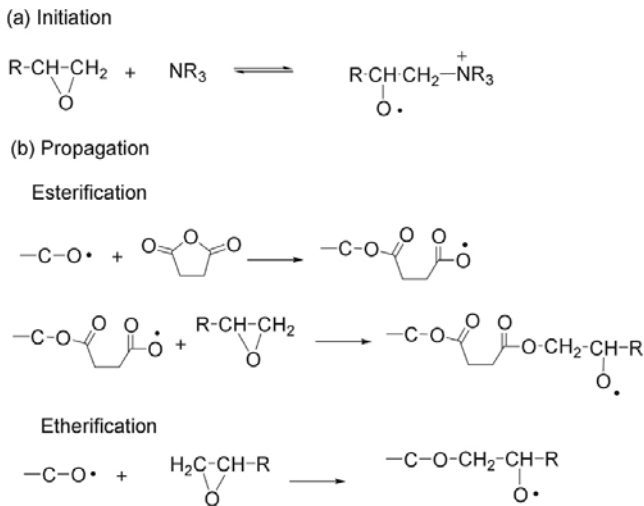


Figure 1. Reaction scheme of a catalyzed epoxy/anhydride system.

[4-7]. 다양한 에폭시 수지와 경화 조성물에 대한 많은 경화 조건의 변화에 따른 경화 거동은 많은 연구자들에 의해서 광범위하게 연구되어 왔다[8-14]. Figure 1에 에폭시/산무수물의 경화반응은 경화촉진제인 3차 아민의 촉매 작용에 의해 경화 반응이 일어난다는 가장 최근에 알려진 메카니즘을 나타내었다[15]. 에폭시와 산무수물의 경화반응은 에스테르화 반응(esterification)이 에테르화 반응(etherification)보다 빨리 일어난다는 것이 알려져 있다[16].

경화제로서의 산무수물은 가사시간(pot life)이 길고 점도가 낮으며 피부의 자극이 적다는 장점이 있고 모든 종류의 에폭시 수지에 사용할 수 있으며, 경화물의 물성은 후경화에 의존하지만 아민경화물에 비하여 고온 안정성 및 전기적 성능이 좋고 열 변형 온도가 높으며 고온에서의 물리적, 전기적 성질도 우수하다. 그러나 산무수물의 경우 에폭시와의 반응이 느리기 때문에 일반적으로 3급 아민류(tertiary amine), 이미다졸류(imidazole), 암모늄염(ammonium salt)이나 포스포늄염(phosphonium salt) 등과 같은 경화촉진제(accelerator)를 첨가하여 경화시간을 단축시키는 것이 일반적이다[17].

반도체 패키징에 많이 사용되고 있는 플립 칩 기술은 저가격, 무연, 낮은 온도에서의 간단한 공정 등으로 명성을 얻고 있다. 반도체 패키징용 접착제에는 전도성 입자를 함유하여 플립 칩의 솔더 범프와 기판 전극간 도전입자의 접촉에 의해 전기적 통전이 이루어지게 하는 이방성 전도성 접착제와 비전도성 페이스트 레진을 사용하여 플립칩 패키징에서 먼지나 흡습으로 인한 노이즈의 발생문제나 솔더 부분이 파손되거나 부식에 의한 접합의 불량을 방지하고자 언더필(underfill)의 기능으로 사용되는 비전도성 접착제가

있다[18]. 비전도성 접착제는 미경화된 에폭시 수지에 실리카가 과량 분산된 형태로서 실리콘 칩과 유기체 기판 사이에서 경화되어 칩과 기판 사이의 CTE의 차이로 발생하는 응력과 변형을 분산 및 완화시키고 습기나 다른 모듈에 끼치는 전기적, 자기적 환경의 영향을 최소화 시키는 역할을 한다. 비전도성 접착제의 이러한 역할은 반도체가 더욱 발전하는 미래의 40 μm 이하의 미세피치 간극을 갖는 반도체 패키징시 전도성 입자에 의한 전기적인 불량을 막기 위해서 더욱 중요한 기술로서 요구되고 있다[19].

반도체 패키징에서 실리콘 기판의 CTE는 2.5 ppm/°C이나 에폭시 수지는 55~75 ppm/°C로서 큰 차이를 보이고 있어서 경화를 위한 가열이나 냉각과정에서 비틀림, 휘어짐 등에 의해 솔더에 금이 가는 등의 불량이 발생하게 된다. 필러로서 사용되는 실리카의 CTE는 0.5 ppm/°C로서 실리콘 기판과 에폭시 수지와 CTE 차이를 줄여서 불량을 막는 목적이 크므로 필러로서 실리카의 크기, 표면적, 표면의 성질 등이 중요한 인자이지만, 사용하는 실리카와 에폭시 수지의 상용성이 좋게 분산되는 것도 에폭시 수지의 물성에 큰 영향을 미친다. 즉, 실리카는 친수성으로 에폭시수지의 점도 조절제로 사용되어 왔지만 표면에 silanol기를 가지고 있어 수소결합으로 인한 실리카간의 응집으로 인해 분산 및 물성 저하 및 수분으로 인해 전기·전자 부품의 접착제 또는 코팅 등에 문제를 야기할 수 있어서 실리카의 표면을 개질하여 사용할 필요가 있다.

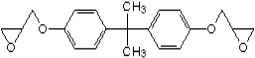
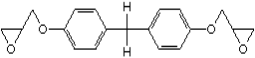
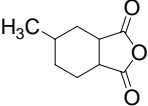
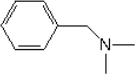

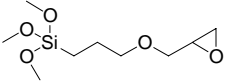
본 연구에서는 반도체 패키징용 비전도성 접착제의 개발에 관한 기초연구로서 에폭시-산무수물 경화제에 DSC를 이용하여 경화반응의 거동과 경화온도에 따른 유리전이온도(Tg)의 변화를 조사하였고, 또한 에폭시 혼합물에 실리카를 분산하여 열적/기계적 특성을 알아보았으며, 실리카의 표면에 실란 커플링제로 처리 개질하여 분산성 및 계면결합력의 증대 효과 여부를 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 필러

에폭시 화합물은 Bisphenol-A type과 Bisphenol-F Type을 국도화학에서 제공받아 사용하였고, 산무수물계 경화제는 hexahydro-4-methylphthalic anhydride (HHMPA, Sigma-Aldrich Co.)를 구입하여 사용하였다. 반응 촉진제로 ethylene glycol (EG), 경화 촉진제로 benzyldimethylamine (BDMA), 커플링제로 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (3-GPTMS)를 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 정제하지 않고 사용하였다. Table 1에 시약들

Table 1. Chemical structures of reactants in this study

Name of chemicals	Chemical structure	Formulation
Bisphenol-A type epoxy		100
Bisphenol-F type epoxy		
Hexahydro-4-methylphthalic anhydride		100
Benzyl dimethylamine		1.5
Ethylene glycol		1.5
3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane		0.5

의 명칭과 화학구조를 나타내었다. 수지에 첨가할 필러는 fused silica (mega-sil 0020, 평균 직경 2.8 μm, 비표면적 약 550 m²/g)를 한국반도체소재에서 제공받아 사용하였다.

2.2. 실리카의 표면처리

실리카(5 g)을 에탄올(95 g)과 물(5 g)의 혼합액에 가하고, 실란 커플링제(GPTMS) (1.11 g)을 추가한 후 교반기를 이용해 30분간 분산시킨 후 초음파 세척기를 이용하여 30분간 초음파 처리를 하였다. 혼합물을 95°C에서 48시간 환류 교반 시킨 후 진공증류기로 용매를 제거하고, 110°C의 건조오븐에서 6시간 건조시켰다.

2.3. 에폭시-산 무수물 혼합 시료의 제조

Bisphenol-A 타입 에폭시(10 g)와 Bisphenol-F 타입 에폭시(10 g)를 1:1의 무게비로 혼합하고, 혼합한 에폭시와 같은 무게의 HHMPA 경화제(20 g)를 추가하고 마그네틱 바를 이용하여 상온에서 15분간 교반하여 균일하게 혼합하였다. 상기 혼합물에 1.5 phr의 EG를 가한 후 15분간 교반 혼합한 후 BDMA를 1.5 phr를 가한 후 15분간 더 교반하여 균일한 액상의 에폭시 혼합물을 제조하였다. 실리카가 충전된 샘플의 제조는 상기의 에폭시-산 무수물 경화제 혼합물 총량에 대하여 fused silica를 5, 10, 20, 30 wt%를 각각 첨가하여 기계적으로 30분간 교반하고 10분간 초음파 처리하여 균일하게 혼합한 후 40°C로 유지된 진공오븐에서 30분 동안 기포를 제거하여 미경화된 에폭시/산무수물

혼합시료를 제조하였다.

2.4. 시편 제조

열적·기계적 특성을 알아보기 위하여 테플론으로 DMA 시편용 몰드(너비 × 길이 × 깊이 = 12 × 60 × 3 mm³)와 TMA 시편용 몰드(5 × 5 × 50 mm³)를 각각 제작하였고, 실리콘계 이형제를 몰드에 도포한 후 균일하게 혼합된 에폭시-경화제-필러 혼합물 시료를 부어 130°C로 유지된 건조오븐에서 30분간 경화를 실시하였다.

2.5. 시차주사열량계(DSC) 분석

시료의 경화 거동과 유리전이온도(T_g)를 알아보기 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC 2010, TA Instruments.)를 이용하였다. 경화도를 측정하기 위하여 미경화된 에폭시/산무수물 혼합시료를 80, 100, 120, 140, 160, 180°C에서 각각 1시간씩 등온으로 1차 스캔하여 얻은 발열 커브 곡선으로부터 발열 면적의 양을 측정하여 경화도를 분석하였고, 유리전이온도를 측정하기 위하여 1차 스캔하여 얻은 시료를 5, 10, 20, 40°C/min의 승온 속도로 각각 2차 스캔하여 유리전이온도를 관찰하였다. DSC를 이용한 실험 방법을 [Figure 2(a)] 및 [Figure 2(b)]에 각각 도식으로 나타내었다.

2.6. 열중량 분석(TGA)

경화된 에폭시 수지의 열안정성을 관찰하기 위해

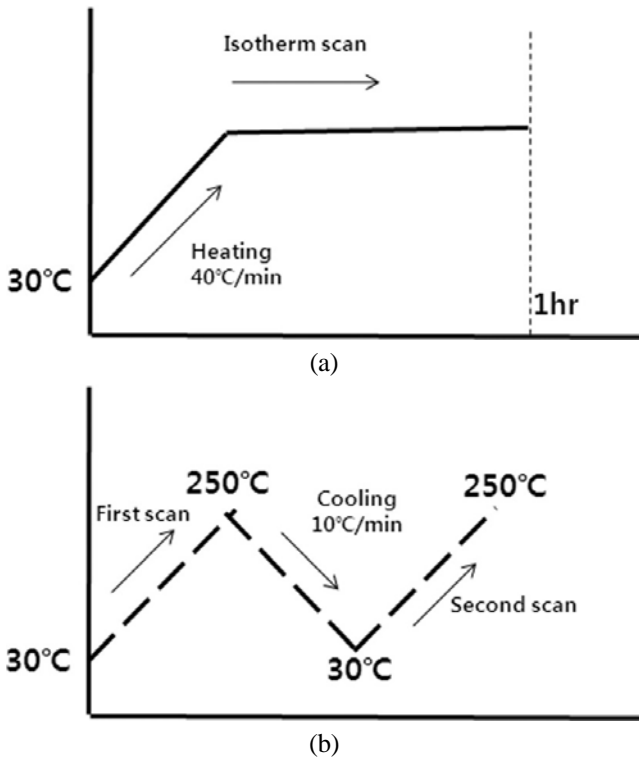


Figure 2. A profile for DSC experiment.

열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA 2960 SDT, TA Instruments)를 이용하여 질소 분위기에서 10 °C/min의 속도로 800°C까지 측정하였다.

2.7. 열기계 분석(TMA)

열팽창 거동을 알아보기 위하여 열기계분석기(Thermomechanical analysis, TMA 2940, TA Instruments)를 이용하여 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하였다. 미경화된 에폭시/산무수물 시료는 몰드에 넣기 전에 45°C로 유지된 진공오븐 내에서 기포를 완전히 제거하고, 테플론으로 제작된 몰드(너비 × 길이 × 깊이 = 5 × 5 × 50 mm³)에서 130°C에서 30분간 경화시켰다. 경화된 시편은 diamond saw를 사용하여 5 mm씩 절단하여 시편을 제작한 후, 질소분위기 하에서 expansion probe를 사용하여 load 0.05 N, 2°C/min의 속도로 30~250°C까지 열팽창 거동을 측정하였다.

2.8. 동역학 분석(DMA)

경화 시편의 동역학 거동은 동역학적 열분석기(Dynamic Mechanical Analysis, Q800, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 측정용 시편은 TMA 시편과 동일한 방법으로 제조하였고, dual cantilever clamp를 사용하여 frequency는 1 Hz, amplitude 15 μm, 2°C/min의

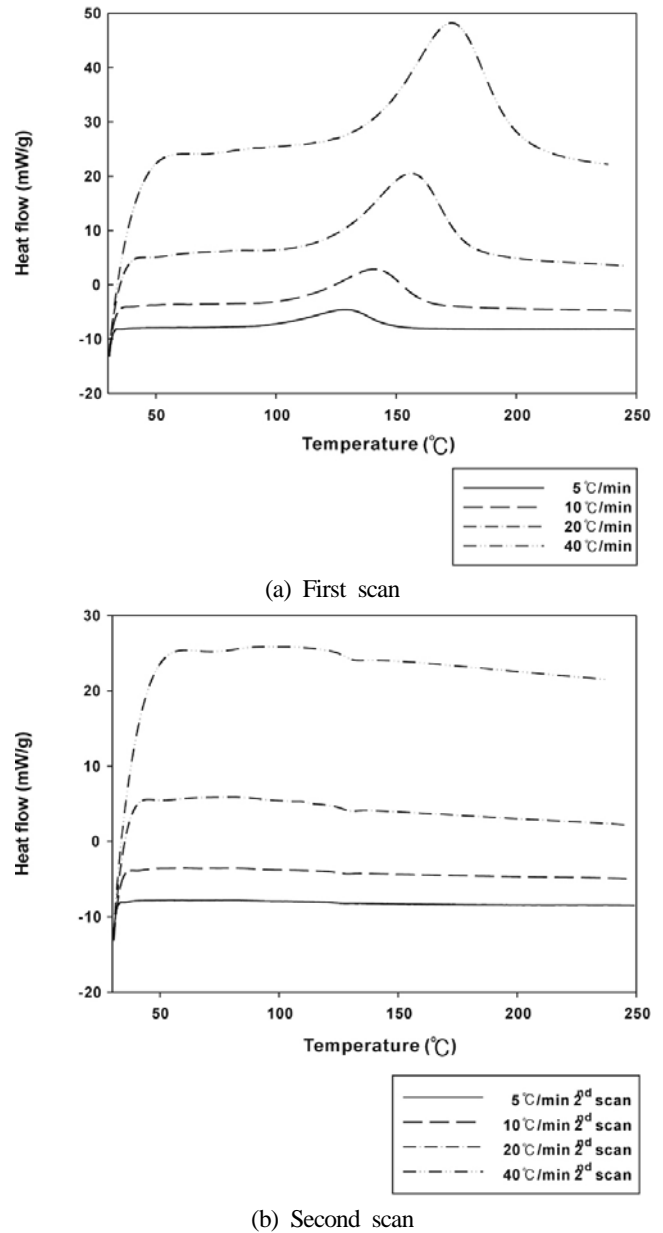


Figure 3. DSC heat flow of the sample at different heating rates; (a) first scan, (b) second scan.

승온 조건으로 상온에서 250°C까지 측정하였다.

2.9. 유변학 분석(Stress rheometer)

시료의 경화거동과 gelation 시간 및 온도를 알아보기 위해 stress rheometer (ARES-G2, TA Instruments)를 사용하였다. 실험 조건은 frequency 1 Hz, parallel plate geometry, oscillation mode에서 80, 100, 120, 140, 160, 180°C의 등온에서 각각 1시간씩 측정하였고, 또한 5, 10, 20, 40 °C/min의 승온 속도로 30~250°C까지 각각 측정하였다.

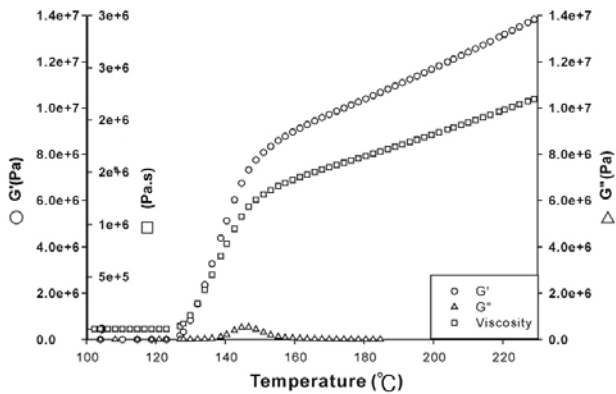


Figure 4. Dynamic modulus of the sample at a heating rate of 5°C/min.

2.10. 파단면 관찰(SEM)

매트릭스와 실리카의 계면특성 및 분산 등을 관찰하기 위해 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6300, JEOL)으로 실리카와 표면처리된 실리카를 첨가한 시편에 대해 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화거동 관찰

에폭시/산무수물 계에 대한 경화 거동을 DSC를 이용하여 얻은 값을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)는 에폭시/산무수물 수지의 경화반응 거동을 알아보기 위하여 시차주사열량계로 [Figure 2(b)]의 방법에 의해 1차로 스캔한 것으로 온도에 따른 반응열 변화를 관찰한 thermogram을 보여준다. Figure 3(a)의 경화반응의 진행에 따른 샘플의 DSC thermogram의 발열 커브 곡선으로부터 발열 면적의 양을 측정한 에폭시 수지의 총 경화 반응열은 대략 270 J/g이었다. Figure 3(b)는 DSC를 이용하여 에폭시/산무수물 계에 대해 유리전이온도를 측정하기 위하여 각각 5, 10, 20, 40°C/min의 승온 속도로 [Figure 2(b)]의 방법에 의해 2차로 스캔하여 관찰한 그래프이다. 승온 속도가 5°C/min일 때의 유리전이온도는 122°C 부근이었으나, 20°C/min의 승온 속도로 2차로 스캔하여 관찰한 에폭시 수지의 유리전이온도는 125°C 부근에서 나타났으며, 40°C/min 승온할 때에는 128°C 부근으로 상승함을 확인하였다. 이는 온도가 급격하게 상승하게 되면 경화 역시 급격하게 일어나게 되고 분자 사슬들이 빠르게 반응하여 분자 간 가교구조를 많이 형성하기 때문으로 판단되었다.

Gel point는 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')이 같아지는 지점으로 정의한다. Figure 4는 stress rheometer로 탄성률을 DSC 측정시와 같이 5°C/min의 일정한 승

Table 2. Total reaction heat and degree of cure at gelation at different heating rate

Sample	Heating rate (°C/min)	Total reaction heat (J/g)	gelation temperature (°C)	Degee of cure at gelation
BPA+BPF Type epoxy	5	267.1	123	0.46
	10	287.4	133	0.38
	20	272	139	0.20
	40	261.4	158	0.22

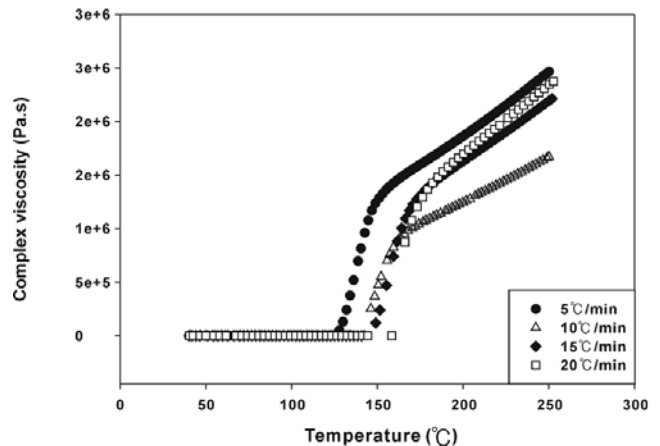


Figure 5. Complex viscosity of sample at different heating rates.

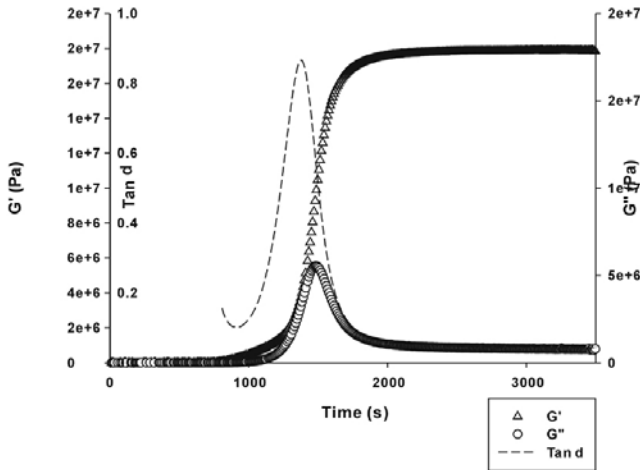
온 속도로 측정하여 gelation되는 온도를 관찰한 것이다. Figure 4의 gelation이 일어날 때의 반응열과 경화도를 계산하여 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 아래의 식은 DSC 곡선으로부터 경화도(Degree of cure, α)는 아래 식과 같은 정의로 결정할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_0}$$

ΔH는 특정 구간에서의 반응열이고, ΔH0는 총 반응열을 나타낸다. 총 반응 면적에서 특정 구간의 반응면적의 비로 경화도를 결정하였다. Figure 5에서는 다양한 승온 속도로 stress rheometer를 측정하였을 때의 complex viscosity를 측정한 것을 나타내었다. 승온 속도가 5°C/min 일 때 gelation 온도는 123°C이었으나, 승온 속도가 40°C/min로 상승함에 따라 gelation 온도 또한 상승하여 gelation 온도는 158°C임을 확인하였다. 승온속도가 빨라질수록 점도가 급격히 상승하는 온도가 높아짐을 알 수 있는데 이는 곧 gelation이 높은 온도에서 일어남을 의미한다. 하지만 경화도는 승온 속도가 높을수록 점점 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 승온속도가 높을 때 급격하게 점도가 상승하여 분자 움직임

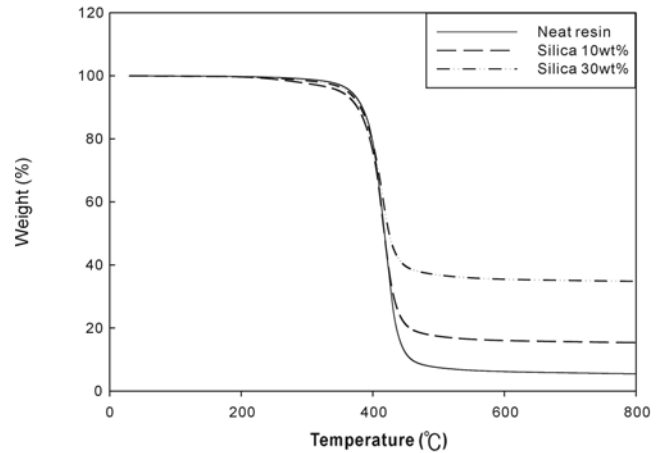
Table 3. Degree of cure at gelation at different isothermal temperature

Sample	Isothermal temperature (°C)	Total reaction heat (J/g)	gelation time (s)	Degee of cure at gelation
BPA+BPF type epoxy	100	270	715	0.65
	120	263.9	175	0.48
	140	-	-	-
	160	-	-	-

**Figure 6.** Change of dynamic moduli of the sample during isothermal rheology experiment.

임의 유동성이 떨어지게 되어 미처 반응하지 못한 분자들이 더 많이 생기게 되어 경화도가 떨어진 것이라 판단되었다.

Figure 6은 stress rheometer를 이용하여 100°C로 등온 경화 실험을 진행하여, 시간에 따른 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 그리고 $\tan \delta$ 값을 나타낸 그래프이다. G' 이 급격하게 상승하여 G'' 과 교차되는 지점인 gel point에서 $\tan \delta$ 곡선 피크가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이때 에폭시 수지의 점도는 급격하게 상승하게 되어 점성을 가지는 액상에서 탄성을 가지는 고상으로 변하게 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 등온 실험을 다양한 온도로 측정하였고, 동일한 온도 조건으로 DSC를 측정한 결과와 비교하여 gelation이 일어나는 시간 및 그 시점에서의 경화도(degree of cure)를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 등온 실험 결과 역시 총 반응열은 대략 270 J/g이었다. 온도가 140°C 이상에서는 gelation되는 속도가 너무 빨라 gelation 시간을 측정할 수 없었다. 하지만 다양한 승온 속도로 실험한 결과와 비슷한 양상을 보여 온도가 증가할수록 gelation이 일어날 때 경화도는 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 에폭시 수지를 경화시키는 공정에서 경화 온도를 제어하는 것이 매우 중요함을 알 수 있었다.

**Figure 7.** Thermal stability of unfilled and fused silica filled epoxy composites.

3.2. 열 안정성

Figure 7은 경화시킨 순수한 에폭시/산무수물 수지에 실리카를 10wt%와 30 wt%를 분산시킨 에폭시/산무수물 수지에 대한 질소 분위기에서의 등온 열안정성을 TGA를 사용하여 중량감소를 조사하였다. 실리카를 첨가하지 않은 에폭시 수지는 약 300°C 부근까지 안정하였고 400°C 부근부터 급격한 분해를 일으켰다. 실리카를 첨가한 에폭시 수지의 열 안정성도 비슷한 거동을 보이나, 실리카 함량이 많을수록 중량 감소가 좀 더 일찍 일어나는 것을 확인하였는데 이는 실리카 표면에 완전히 제거되지 않은 수분이 존재하며, 실리카가 고르게 분산 되지 않고 응집이 되어 매트릭스와 계면결합력이 떨어졌기 때문이라 판단된다.

3.3. 열 팽창거동 관찰

Table 4에 에폭시/산무수물 수지 경화물에 대해 첨가된 실리카의 함량별 열팽창계수(CTE)를 실리카를 첨가하지 않은 에폭시/산무수물 수지와 함께 비교하여 나타내었다. 열팽창계수(CTE)는 유리전이온도(T_g) 전과 후의 선적 변화 영역의 기울기로부터 각각 결정하였다. 30 wt%의 실리카를 분산시켰을 때 열팽창계수가 40 ppm/°C로 실리카를 첨가하지 않은 에폭시 레진의 59.7 ppm/°C에 비해 약 33%의 감소하였다. 하지만

Table 4. Summary of TMA results of epoxy composites

Filler content (wt%)	CTE (ppm/°C)	
	α_1 (below T_g)	α_2 (above T_g)
0	59.7	167.2
10	45.6	160.0
30	40.0	132.0

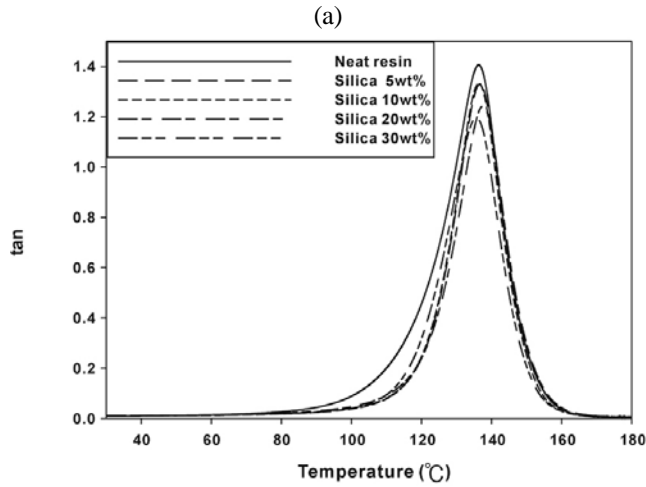
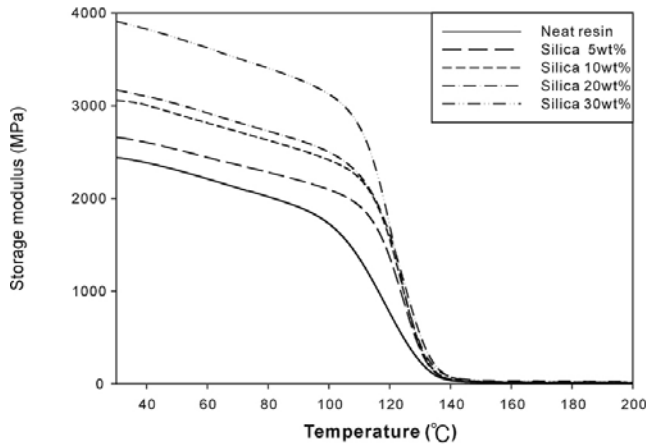


Figure 8. Storage modulus and $\tan \delta$ vs. temperature curves for neat resin and cured resin with silica filler.

실리카의 함량이 늘어날수록 열팽창계수의 감소폭은 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이것은 실리카의 함량이 많아질수록 실리카간의 응집 문제와 에폭시와 고르게 분산이 되지 않았기 때문에 시편 내부에 기공이 더 많아졌기 때문이라 생각된다.

3.4. 동역학 성질에 미치는 필러의 영향

필러는 열팽창계수 뿐 아니라 열적/기계적 성질에도 영향을 미치므로 Figure 8에서는 실리카가 분산된 시

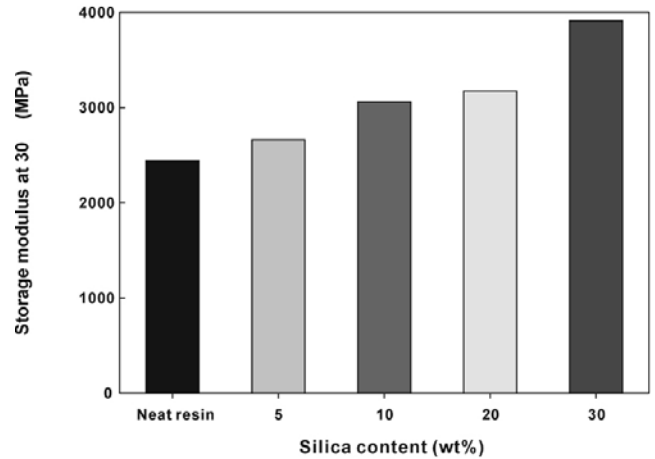


Figure 9. Comparison of storage modulus at 30°C for cured neat resin and resins with various filler contents.

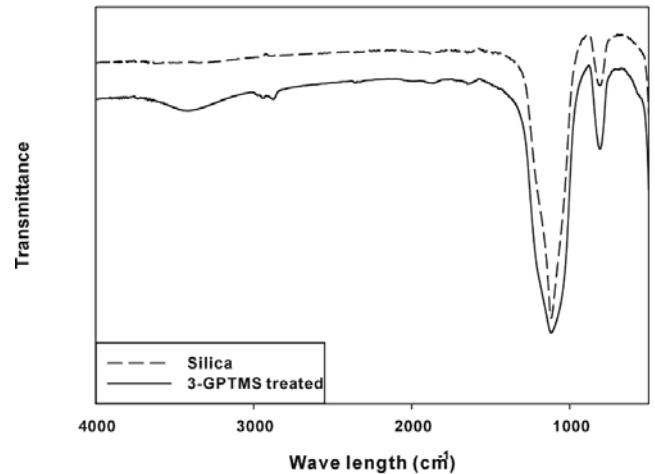


Figure 10. FTIR spectra of silica and 3-GPTMS treated silica.

편에 대하여 동역학 분석을 실시하였다. Figure 8(a)는 에폭시/산무수물 수지에 실리카를 함량별로 분산하여 제조한 복합재료의 저장탄성률(G')을 나타낸 것이고, Figure 8(b)는 $\tan \delta$ 값의 경향을 나타낸 것으로 실리카의 함량이 증가할수록 유리영역(glassy region)에서의 G'은 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, $\tan \delta$ 피크로부터 얻은 유리전이 온도는 약 138°C로 나타났으며, 실리카 함량에 따른 변화는 관찰되지 않았다. Figure 9는 Figure 8(a) 그래프에서 30°C 온도를 선택 그래프에 낸 유리 영역에서의 저장탄성률을 나타낸 것으로서, 이 온도에서 순수한 에폭시 복합체의 저장탄성률이 2,377 MPa이고, 30 wt%의 실리카가 분산된 에폭시 복합체는 3,824 MPa로써 약 60% 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 열팽창 계수가 실리카의 함량에

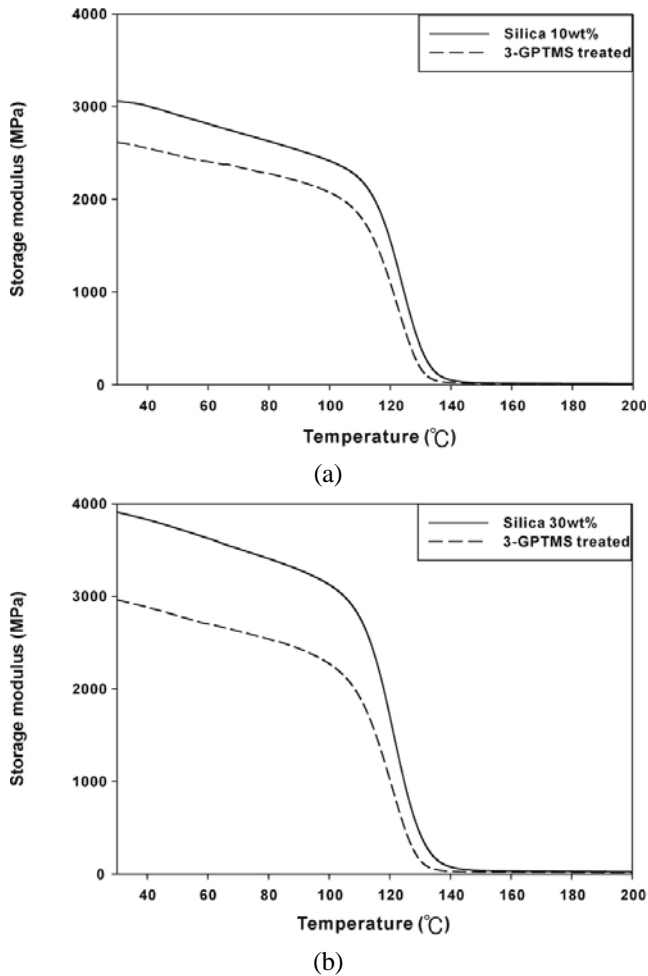


Figure 11. Storage modulus vs. temperature curves for cured epoxy composites with untreated silica and surface treated silica by coupling agent (a) 10 wt%, (b) 30 wt%.

비례하게 감소하지 않았지만 탄성률 증가는 함량에 비례하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

실리카의 표면개질 여부를 확인하기 위해 FTIR을 이용하여 분석하였다. Figure 10은 이번 실험에 사용된 실리카와 실란 커플링제로 표면개질 한 실리카의 IR 스펙트럼의 결과를 나타낸 것이다. 표면처리 전과 후의 특성피크의 변화를 살펴보면 실란 커플링제로 처리한 실리카는 2900 cm^{-1} 근처에서 특성 피크가 새롭게 나타나며, $1,000\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크의 변화가 나타남을 확인할 수 있다. 이는 실란 커플링제에서 관찰되는 $2,900\text{ cm}^{-1}$ 근처의 $\text{sp}^3\text{ C-H stretching}$ 피크이며, $1,000\sim 1,200\text{ cm}^{-1}$ 근처의 $\text{Si-O-Si stretching}$ 피크로써 이들의 변화를 통해 실리카에 실란 커플링제가 결합된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 11과 Figure 12는 표면을 개질하지 않은 실리카와 개질한 실리카를 필러로 사용한 에폭시/산무수물

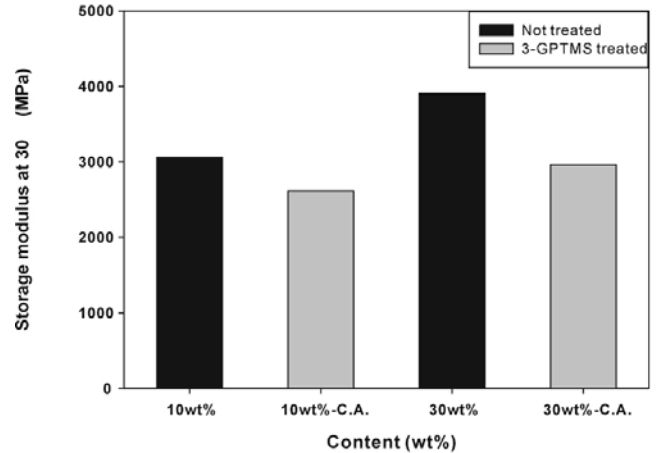
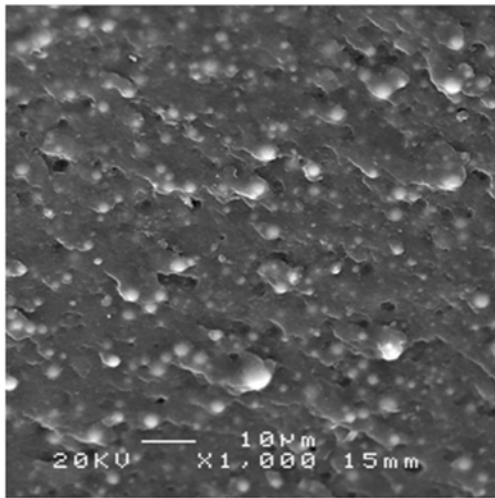


Figure 12. Storage modulus at 30°C for cured epoxy composites with untreated silica and surface treated silica by coupling agent (a) 10 wt%, (b) 30 wt%.

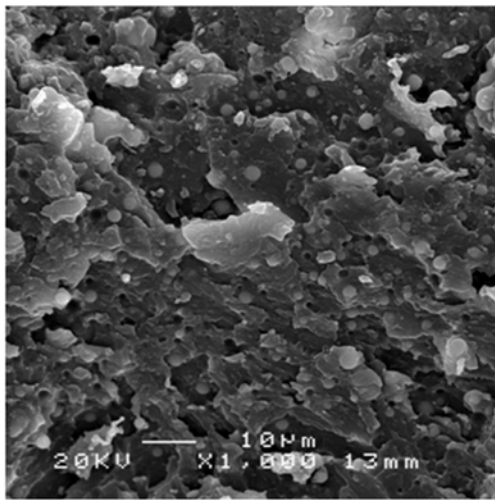
수지 경화물 시편들을 동역학 분석에 의해 저장탄성률을 비교하여 기계적 물성의 향상 여부를 관찰한 결과를 나타내었다. Figure 11과 12에서 보는 것과 같이 실리카 표면에 실란 커플링제를 처리하여 에폭시 수지에 분산시킨 복합체의 저장탄성률은 처리를 하지 않은 것보다 오히려 감소하였다. 이를 확인하기 위해 실리카 표면처리한 것과 처리하지 않은 실리카를 첨가한 에폭시 복합체의 파단면을 SEM을 이용하여 Figure 13에 나타내었다. Figure 13(a)는 실리카가 비교적 고르게 분산이 되었으며, 실리카 간 응집 또한 거의 없는 것을 알 수 있는 것을 확인할 수 있는 반면 Figure 13(b)에서는 실리카의 분산이 잘 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있으며, 실리카가 매트릭스에서 떨어져 나온 흔적들을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카 표면을 개질하는 과정에서 실리카끼리 반응을 하여 응집이 일어나 에폭시 수지와 잘 분산되지 않았고, 실리카끼리 응집된 내부의 기공들의 영향으로 계면 결합력이 약해져 기계적 물성 감소가 일어난 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 전자재료 및 반도체용 접착제로서의 비전도성 접착제에 대한 기초연구를 수행하였다. 에폭시/산무수물 경화제에 비전도성인 실리카를 필러로 사용하여 에폭시 접착제의 공정 및 경화거동 및 열팽창 거동, 기계적 성질을 알아보았다. DSC와 stress rheometer 실험에서 승온 속도를 증가시킬수록 에폭시 수지의 gelation 온도는 높아졌으나 경화도는 감소함을 확인하였다. 등온 조건에서는 경화 온도가 높아질수록



(a)



(b)

Figure 13. SEM micrographs of fractured epoxy composites: (a) silica/epoxy (b) 3-GPTMS treated silica/epoxy.

gelation되는 시간이 빨라졌으나, 경화도 역시 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 온도가 급격하게 상승하게 되면 경화 역시 급격하게 일어나게 되고 분자 사슬들이 빠르게 반응하여 분자 간 가교구조를 많이 형성하기 때문에 경화도가 떨어진 것으로 보인다. 실리카 함량이 많아질수록 열 안정성은 실리카 간의 응집 및 수분으로 인해 미세한 질량 감소 차이 외에 변화가 없는 것으로 나타났다. 실리카가 첨가된 경화물의 열팽창계수를 측정된 결과 실리카를 30 wt% 첨가하였을 때 열팽창계수가 첨가하지 않은 수지에 비해 약 33%의 감소하여 40 ppm/°C 임을 확인하였다. 동역학적인 물성은 실리카 함량이 증가함에 따라 확인한 증가를 보여주었다. 필러를 첨가하지 않은 시편의 저장탄성률(2,377 MPa)에 비해 30 wt%의 실리카 함량이 첨가된

시편의 저장탄성률(3,909 MPa)은 약 60% 증가하였다. 하지만 실리카의 표면을 실란 커플링제로 처리한 시편의 경우 저장탄성률이 표면처리 하지 않은 시편과 비교했을 때 오히려 감소하였는데, 이는 실리카 간 결합으로 응집이 일어나 매트릭스와의 계면결합력이 떨어졌기 때문이라 판단된다. 이 연구의 결과를 통해 에폭시 접착제가 실제 공정에서 요구되는 중요한 요소인 경화 거동과 열팽창 거동 및 기계적 성질을 확인하였고, 이를 적용시킬 수 있는 가능성을 보였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부, 산업기술연구회의 협동연구 사업 일환인 “차세대 반도체 MCP 핵심기술 개발 사업”의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, 1957.
2. C. A. MAY, Epoxy resins, 2nd edition, Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
3. N. Bouillon, J. P. Pascault, and L. Tighzert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2103 (1989).
4. S. Montserrat, C. Flaquete, M. Calafell, G. Andreu, and J. Malek, *Thermochimica Acta*, **269/270**, 213 (1995).
5. Z. Zhang, E. Beatty, and C. P. Wong, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 365 (2003).
6. Z. Zhang, T. Yamashita, and C. P. Wong, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 869 (2005).
7. W. H. Park and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101 (1998).
8. D. Harran and A. Laudouard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6043 (1986).
9. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
10. C. Y.-C. Lee and I. J. Goldfarb, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 390 (1981).
11. M. J. Doyle, A. F. Lewis, and H. Li, *Polym. Eng.*, **19**, 687 (1979).
12. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
13. J. K. Lee and K. D. Pae, *J. Polym. Sci., Polym.*, **28**, **323** (1990).
14. J. K. Lee and K. D. Pae, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B32**(1), 79 (1993).

15. L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2873 (1983).
16. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 3405 (1964).
17. P. L. Teh, M. Jaafar, H. M. Akil, K. N. Seethaamu, A. N. R. Wagiman and K. S. Beh, *Polym. adv. Technol.*, **19**, 308 (2008).
18. J. H. Lau, *Flip Chip Technologies*, McGraw-Hill, 123-153 (1996).
19. J. F. J. M. Caers, X. J. Zhao, H. G. Sy, E. H. Wong, and S. G. Mhaisalkar, "Towards a predictive behavior of non-conductive adhesive interconnects in moisture environment," in *Proc. Electron. Compon. Technol. Conf.*, Jun. vol. 1, pp. 106 - 112 (2004).