

자기소화성 에폭시 수지 조성물 연구

김영철^{1†} · 차옥자¹ · 김경만²

¹한국화학연구원 신뢰성평가센터, ²한국화학연구원 에너지소재연구센터
(2010년 11월 29일 접수, 2010년 12월 8일 수정, 2010년 12월 9일 채택)

Study on Self-extinguishing Epoxy Resin Composition

Young Chul Kim^{1†}, Ok Ja Cha¹, and Kyung Man Kim²

¹Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

²Energy Materials Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 29, 2010; Revised December 8, 2010; Accepted December 9, 2010)

요약: 할로젠 함유 난연 화합물은 인체에 무해하고 유해가스 발생이 없는 환경 친화적인 소재로 대체되어가고 있다. 반도체 소자의 밀봉용 소재로 사용되는 에폭시 수지 조성물도 친환경적인 소재로 만들기 위해서, 에폭시 수지의 자소화에 관해 많은 연구가 이루어지고 있다. 본 연구에서도 신규 에폭시 수지(E3)를 사용하여 할로젠계 화합물을 전혀 함유하지 않는 자소성 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 새로 만들어진 에폭시 수지 조성물(EMC-1)은 UL 난연 V0를 갖고 5 wt% 분해 온도가 451.9°C로, 할로젠계 난연제나 삼산화안티몬 등을 첨가하지 않고도 난연성이 우수하고 열분해성, 내열성 등이 우수하게 나타나 친환경 소재로 적용할 수 있다.

Abstract: Flame retardant halogen containing compounds have been replaced as environmentally safe material which does not contain hazardous materials generating toxic gas. Self-extinguishing epoxy resin compositions have been studied in order to produce eco-friendly epoxy molding compound, which is used as insulating materials in semiconductor. We developed self-extinguishing epoxy resin compositions which do not contain halogen compounds with new epoxy resin (E3). The new epoxy molding compound (EMC-1) showed high flame resistance (UL-V0) and high thermal resistance (451.9°C at 5 wt% loss) enough to use as eco-friendly material.

Keywords: environmental friendly EMC, self-extinguishing, flame resistance

1. 서 론

전기·전자 부품을 외부환경(습기, 열 및 외력 등)으로부터 보호하기 위하여 일반적으로 에폭시 수지가 사용되고 있으며, 특히 환경에 민감한 반도체에는 특수한 결합체인 에폭시 수지와 경화제 그리고 특수한 충전제를 기본 소재로 하여 밀봉성, 내열성, 접착성, 성형성의 성능을 부여하고 있다. 또한 특수한 첨가제를 사용하여 경화성, 충격성, 유동성 등을 제어하여 반도체의 기능을 유지할 수 있도록 기밀 및 차폐의 역할을 향상시키고 있다. 그럼에도 반도체 부품은 전기 환경에서 발생될 수 있는 열로 인한 화재에 매우 취약하기

때문에 에폭시 수지 조성물(EMC)은 불에 타지 않는 우수한 난연 특성 기준인 UL 94 V-0를 만족하는 소재를 사용해야 한다. 이러한 난연 특성을 발현시키기 위해 종래에는 주로 할로젠계의 에폭시 수지나 할로젠계 첨가제에 삼산화안티몬 등을 혼합 사용하였다. 그러나 할로젠계 화합물은 난연성에서 가장 우수하지만, 폐기 및 화재 시 다이옥신(dioxin) 등의 유독성 발암물질과 브롬화수소 및 염산 등의 유해 가스 배출로 인하여 환경 규제대상 물질이 되었다.

따라서 유해한 난연제를 첨가하지 않는 난연화 기술로서 자기 소화성 에폭시수지의 개발이 활발히 진행되고 있다[1-14]. 자기소화형 에폭시수지의 구조는 일반 에폭시 수지와는 달리 착화 시에 화기로 인해 에폭시수지의 분해가스가 수지를 발포시켜 열확산이 방지되는 단열

[†]Corresponding author: Young Chul Kim (yckim@kriect.re.kr)

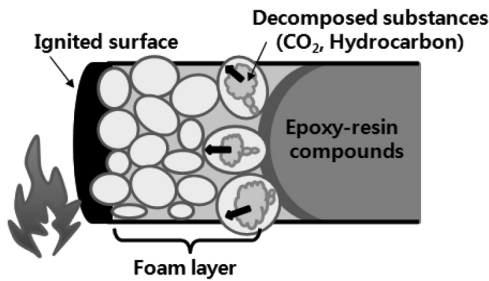


Figure 1. Self-extinguishing mechanism of phenol aralkyl-type epoxy resin compounds.

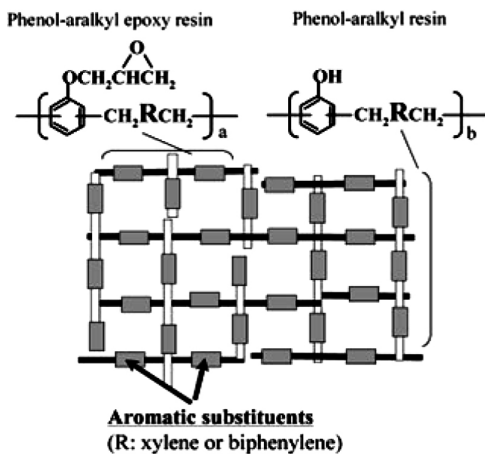


Figure 2. Network formed in phenol aralkyl-type epoxy resin compounds.

층을 형성하고, 이를 보호하고 화기를 차단해주는 탄화층을 형성시키는 것으로 연소현상의 3대 필수요소 중 열에너지와 산소를 차단시켜 난연화를 이룬다.

자소성 에폭시수지는 연소 또는 폐기 시에 환경안전을 대폭으로 향상시킬 수 있고 특히 다른 주요 특성(내습성, 고온밀착성)의 개선에도 효과를 가질 수 있기 때문에 이미 최첨단의 전자부품 실장재(특히 반도체 밀봉재)에 적용되고 있다.

M. Iji와 Y. Kiuchi는 방향족 화합물인 phenylene, biphenylene을 novolac구조의 주쇄에 포함하는 phenolaralkyl 구조의 에폭시수지와 경화제로부터 이루어진 에폭시 수지 조성물은, 이제까지 사용되어 온 에폭시수지 조성물에 비해, 높은 난연성이 나타나고 있는 것을 발견하였다(Figures 1, 2)[5,6].

이러한 에폭시 수지 조성물은 우수한 자기소화성을 나타내, 난연제를 사용하지 않고, 무기충진제를 고충진하지 않아도 전자부품용 플라스틱의 난연 규격(UL-94, V-0)을 만족하였다.

따라서 본 연구에서는 상기와 같은 자소성 발현 구조를 설계 그리고 합성한 신규 에폭시 수지를 사용하여 열분해거동을 평가하여 이로부터 난연성을 예측하

Table 1. Structure of epoxy resin and hardener

Epoxy	Structure
Phenol biphenylenetype	
o-Cresol novolac type	
Hardener	Structure
Phenol biphenylenetype	
Phenol novolac type	

고, 더불어 에폭시 수지 조성물(EMC)을 제조하여 난연성 및 내열성 등을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 자소성 수지(E3)

환경친화형 EMC (Epoxy Molding Compound)의 개발에 핵심소재인 자소성 에폭시 수지는 분자구조 내에 결정성 에폭시 수지인 biphenyl과 같은 방향족을 도입하여 경화물의 내열성을 보완하면서 Tg와 탄성률이 비교적 낮아지도록 주골격에 페닐 치환기가 붙어있는 4,4'-Bis-(Glycidyloxy)-5'-phenyl-m-terphenyl을 합성하였다. 또한 조성물과의 적절한 혼합을 위해 연화점을 일정 온도로 조절하기 위해 반복구조, n 는 0~1이 되도록 분자량을 조절하였다[8].

2.2. 조성물의 성분

본 연구에서 사용한 재료는, 상용화된 에폭시수지로 NC-3000 (Nippon Kayaku)과 YDCN-5P (국도화학)이고, 경화제로는 HF-1M (Meiwa)과 MEH-7851SS (Meiwa)로 구조는 Table 1에 표시하였고 이들의 당량은 Table 2에 표시하였다. 충진제로는 구형 실리카 SS-0182R (한국반도체소재), 촉매로 트리페닐포스핀, 에폭시계 실란카플링제로 S-510 (신에츠), 이형제로 카르나우바 왁스와 합성왁스가 사용되었다.

2.3. 열분해 특성

에폭시 수지의 자소성의 UL 94 평가는 1 batch 당 10~15 g 정도의 에폭시 수지가 필요한 반면, 직접적인 연소는 아니지만 공기 또는 질소 존재 하에서 고열에 의한 열분해 온도와 잔류 함량물을 평가할 수 있는 열

Table 2. Epoxy equivalent weight of epoxy resins and hydroxy equivalent weight of hardeners

	EEW (g/eq)	HEW (g/eq)
E3	222	
YDCN-5p	206	
NC-3000	274	
MEH7851SS		203
HF-1M		106

Table 3. Formulation of epoxy resin composition

	Ratio (wt%)
Epoxy	14.20
Hardener	
Silica	85.00
Coupling agent	0.8
Catalyst	
Natural wax	
Synthesis wax	
Total	100.00

중량분석기(Thermo Gravimetric Analyzer) 방법은 소량으로도 짧은 시간에 시험이 가능하다. 따라서 먼저 이 방법을 통하여 자소성 여부를 예측하였다. 열분해 거동을 비교하기 위하여 사용된 기기는 TA Instruments사의 Q500이고, 조건은 공기 분위기(100 cc/min)에서 900°C 까지 10°C/min로 승온하였다.

2.4. 연화점

에폭시 수지의 연화점이 너무 낮으면 고체 분말로 이루어진 EMC 조성물을 제조하는데 있어 상분리 문제가 발생되고, 연화점이 너무 높아도 불용융화 되어 균일분산이 어렵게 된다. 따라서 EMC용 에폭시 수지의 연화점은 EMC의 가공 및 성형온도를 설정하는 매우 중요한 기준이 된다. 연화점 측정은 KS M 3823 (또는 JIS K 7234) 규격에 준하여 실행하였다.

2.5. 에폭시수지 조성물의 제조

Table 3은 자소성 시편을 만들기 위하여 EMC 제조에 적용하였던 원료물질의 배합비이다. 이들의 조성비는 상용화된 에폭시 수지와 경화제로 Melt Compounding 시 Roll Mill 작업 조건, 그리고 Molding 및 Performance (Reliability)를 최적화하기 위하여 얻은 예비 실험 배합비이다.

에폭시 수지와 경화제가 14.2 wt%, 실리카가 85.0 wt%, 그밖에 카플링제, 촉매, 왁스 등이 0.8 wt%이며 난연 후 형상 관찰을 용이하게 하기 위하여 카본블랙은 넣지

Table 4. Composition of epoxy resin and hardener

Epoxy	EMC (wt %)				
	1	2	3	4	5
E3 (Se-EMC)	90	50	50		
YDCN-5p	10	50	50	100	
NC-3000					100
Hardener	EMC (wt%)				
	1	2	3	4	5
MEH7851SS	50	50			100
HF-1M	50	50	100	100	

않았다.

에폭시 수지와 경화제는 당량비가 1이 되도록 하되 Table 4의 배합비대로 혼합하여 만든 시료번호를 각각 EMC-1~EMC-5로 정하였다. 제조 방법은 먼저 배합비대로 계량하여 Dry blending을 한 후, 96~98°C에서 3~5 min 간 롤밀 작업을 거쳐 얻어진 것을 냉각하여 크러셔로 분쇄하고 타블렛을 만든 후 트랜스퍼 몰딩 머신(KRAS SIA Ltd.)으로 시편을 만들고 175°C, 5 h 동안 후경화를 시켰다. 성형 공정의 경화 조건은 몰드 온도 175°C, 트랜스퍼 속도(transfer speed) 2.5~10 cm/sec, 압력(transfer pressure) 70 ± 2 kgf/cm² (1,000 psi), 경화 시간 120 s로 진행하였다.

2.6. 난연성

난연 시험은 UL94-V (ASTM D 3801, ISO 1210)로 평가하였다. 시편의 크기는 125 ± 25 mm (길이) × 13.0 ± 0.5 mm (넓이) × 1.60 ± 0.05 mm (두께)이었다.

2.7. 열기계적 특성

EMC 경화물의 Tg를 얻기 위하여 TMA 실험을 진행하였다. 에폭시 수지만의 Tg를 측정할 때에는 DSC 방법을 사용하나, 경화물에서는 수지의 함량이 기준범위 이하일 경우 측정 노이즈로 인해 오차가 커지기 때문에 EMC 경화물에서는 TMA 방법을 적용하였다. 본 연구에서 사용한 장비는 TA Q400이고, 질소 분위기에서 300°C까지 5°C/min으로 승온하였다. Expansion type의 probe를 이용해서 0.05 N의 force를 주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 거동

Figure 3은 에폭시 수지의 분자구조에 도입된 방향족에 의한 열분해 거동을 보여주고 있다. 특히 신규 자소성 에폭시 수지의 열안정성이 매우 낮음은 경화물의 Tg와 탄성율을 낮추기 위해 도입한 부피가 큰 페닐기로 인

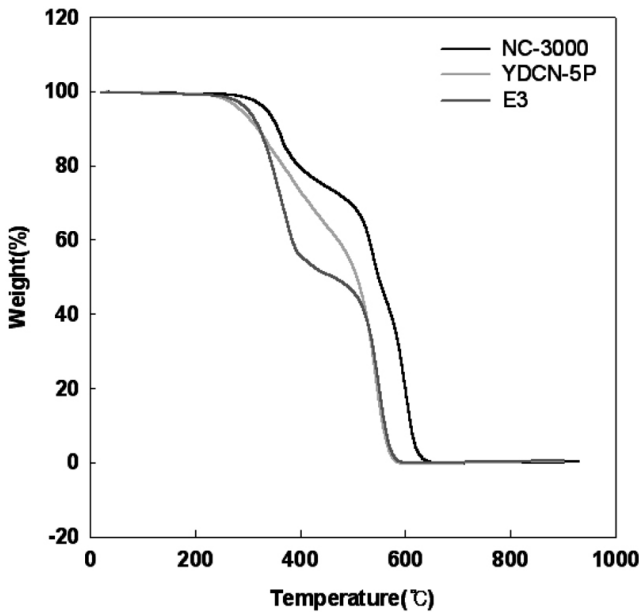


Figure 3. Thermal degradation behaviors of epoxy resins (NC-3000, YDCN-5P, and E3) (10°C/min, at Air).

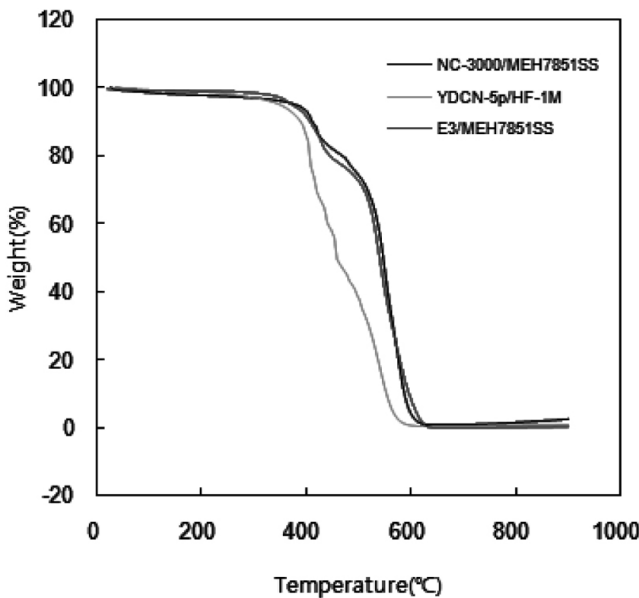


Figure 4. Thermal degradation behaviors of epoxy resins cured with hardener, NC-3000/MEH7851SS, YDCN-5P/HF-1M, and E3/MEH7851SS (10°C/min, at Air).

해 나타난 결과로서 수지의 발포 폼이 단한계를 형성할 수 있는 고무탄성[5,6]이 예측되지만 내열성은 떨어지는 것으로 나타났다.

Figure 4는 상기의 E3와 경화제 MEH7851SS를 1 : 1 당량비로 넣고 촉매인 트리페닐포스핀을 0.67% 넣어 반응시킨 경화물, 자소성 수지 NC-3000과 MEH7851SS의 경화물, 그리고 비자소성 수지 YDCN-5P와 HF-1M의

Table 5. Softening point of epoxy resin and hardener

Resin	Softening Point (°C)	
	Ref.	Observed
NC-3000	57	55
YDCN-5p	68	-
E3		62.5
MEH7851SS	77	-
HF-1M	83	-

Table 6. Flame resistance of epoxy molding compounds (EMC1 ~ EMC5)

Item	EMC				
	1	2	3	4	5
Flame resistance	V0	V0	V1	Fail	V0

경화물에 대한 열분해 거동을 보여주고 있다. 에폭시 수지는 경화제와 반응 시 초기 분해온도가 전반적으로 상승하고 있으며, 특히 신규 자소성 에폭시 수지와 경화제의 반응에 의한 경화물(E3/MEH7851SS)의 열분해 거동은 자소성 에폭시 수지와 경화제의 반응에 의한 경화물(NC-3000/MEH7851SS)과 유사한 분해거동을 보여주고 있다. Figure 3에서의 신규 자소성 에폭시 수지의 열분해 거동과는 다른 결과로 이는 신규 자소성 에폭시 수지의 가교 구조(Figure 2) 및 가교밀도에 의한 것이라 할 수 있다.

3.2. 연화점

Table 5에 본 연구에 사용된 상용화된 에폭시 수지와 경화제의 연화점, 그리고 신규 자소성 에폭시 수지의 연화점을 표시하였다.

상용화된 에폭시 수지 Phenol biphenylene 계인 NC-3000은 57°C, o-Cresol Novolac 계인 YDCN-5p는 68°C이다. 경화제로 사용된 Phenol Biphenylene 계인 MEH 7851SS는 77°C이고 Phenol Novolac 계인 HF-1M은 83°C이다. 신규 자소성 에폭시 수지인 E3은 62.5°C로 NC-3000보다는 다소 높지만 다른 수지와 비교할 때 Melt Compounding에는 적합한 연화점을 나타내고 있다.

3.3. 난연성

Melt Compounding과 Molding을 통하여 만들어진 EMC 시편의 UL 난연시험 결과를 Table 6에 보여 주었다. 신규 자소성 에폭시 수지 E3과 자소성 경화제 MEH7851SS가 함유된 조성물인 EMC-1, -2 그리고 시판 자소성 에폭시 수지 NC-3000과 MEH7851SS로 만들어진 조성물 EMC-5는 V0를 만족하였으나, 경화제를 Phenol Novolac 구조인 HF-1M만을 함유한 EMC-3은 V1을, 비

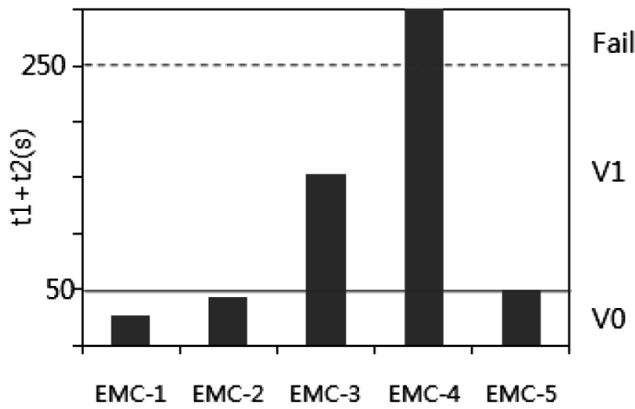


Figure 5. Flame resistance of epoxy molding compounds (EMC1 ~ EMC5) by UL 94-V.

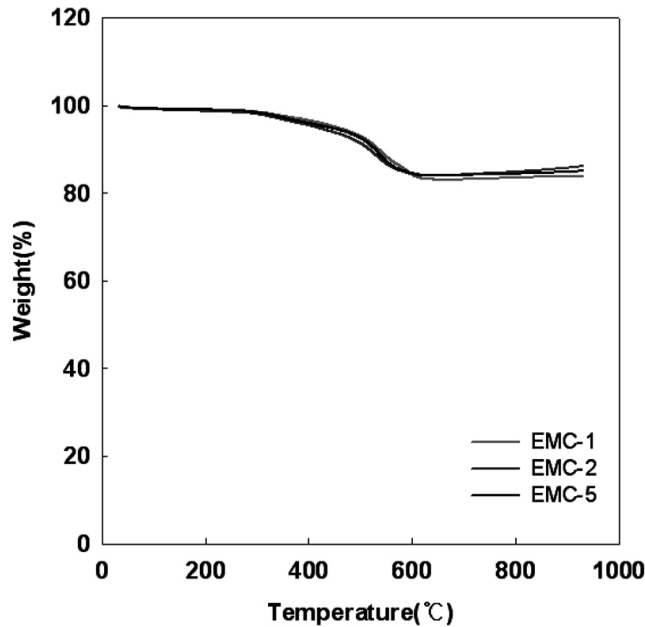


Figure 6. Thermal decomposition behaviors of epoxy molding compounds (EMC1, EMC2, and EMC5) (10°C/min, at Air).

자소성 에폭시 수지인 YDCN-5P와 HF-1M만으로 만들어진 EMC-4는 실패로 나타났다. 이는 신규 에폭시 수지가 자소성을 갖고 있으며, Biphenylene 계 경화제를 사용하면 자소성 발현에 시너지 효과가 있음을 알 수 있었다.

Figure 5는 난연성의 결과를 보다 정량적으로 표시하기 위하여 1, 2차 착화 후 연소시간의 합계를 표시한 것으로 EMC-1 > EMC-2 > EMC-5의 순으로 난연성에서는 크다는 것을 알 수 있었다. EMC-1은 비자소성 에폭시 수지인 YDCN-5P가 10%만 혼합되어 있어 50% 혼합된 EMC-2 보다 난연성이 더 우수하게 나타났다고 판단된다.

Table 7. Char contents and temperature of decomposition for epoxy molding compounds (EMC1, EMC2, and EMC5)

Item	Unit	EMC		
		1	2	5
Char content (800°C)	%	83.5	84.9	84.4
T _d (5 wt% loss)	°C	451.9	415.0	437.9

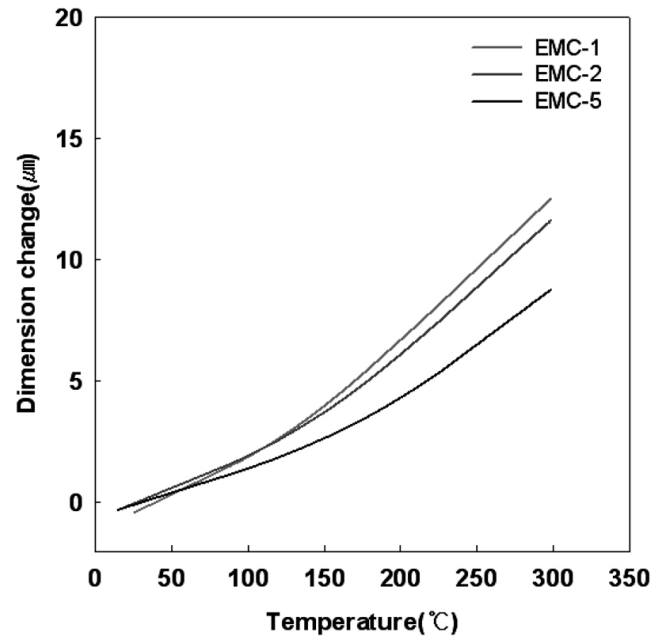


Figure 7. Thermal transfer behaviors of epoxy molding compounds (EMC-1, EMC-2, and EMC-5).

3.4. 열분해 거동

Table 6에서 난연성이 가장 우수한 EMC-1, EMC-2 그리고 EMC-5의 열분해온도(T_d, at 5wt% loss)와 800°C에서 char 생성율을 Figure 6에 보여 주었다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 신규 자소성 에폭시 수지로 이루어진 EMC-1, -2의 열적성질이, Phenol biphenylene을 갖는 기존 자소성 에폭시 수지인 NC-3000로 이루어진 EMC-5와 유사한 거동을 보여주고 있다. 열적안정성에서 가장 우수한 경화물은 EMC-1이며, char 생성율은 혼합한 silica 함량보다 많게는 1.5%까지 Melt Compounding 공정에서 손실되었음을 알 수 있었다. 열분해 거동으로부터 얻은 char 생성물 및 열분해온도는 Table 7에 표시하였다.

3.5. 열 기계적 특성

Figure 7에 EMC-1, 2, 5의 열 기계 물성을 나타내었고, Tables 8과 9에 이로부터 얻어진 T_g와 열팽창계수의 값들을 표시하였다.

그림에서 보는 바와 같이 T_g는 근소한 차이이지만

Table 8. Tg of epoxy molding compounds (EMC1, EMC2, and EMC5)

평가항목	단위	EMC		
		1	2	5
Tg	°C	142.9	145.1	143.6

Table 9. α_1 and α_2 of epoxy molding compounds

평가항목	단위	EMC		
		1	2	5
α_1	$\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	25.76	16.69	11.39
α_2	$\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C}$	34.75	33.55	29.97

신규 자소성 에폭시 수지로 이루어진 EMC-1이, YDCN-5P가 일부(10%) 혼합되어 있음에도 가장 낮았으며, 그 결과 열팽창계수는 EMC-5보다 α_1 은, 약 2배 보다 높게, α_2 는 약 2배 보다 낮게 보여주고 있다.

4. 결 론

자소성을 갖는 에폭시 수지와 적절한 경화제의 사용으로 기존에 사용하던 할로젠계 난연제나 기타 난연조제를 첨가하지 않고도 자소성을 나타내는 환경친화형 에폭시 수지 조성물을 제조하였다. 신규 합성된 에폭시 수지는 자소성이 우수하며 EMC 제조 공정에 적합한 연화점을 나타내었다. 이로부터 제조한 에폭시 수지 조성물은 난연성과 내열성이 우수하며 Tg가 낮아 저탄성율에 유리함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 금호피앤비(주)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Kiuchi, M. Iji, H. Nagashima, and T. Miwa, *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 3367 (2006).
2. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, and S. Meriani, *Polymer*, **46**, 9314 (2005).
3. M. Iji and Y. Kiuchi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **15**, 175 (2004).
4. M. Iji and Y. Kiuchi, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **12**, 715 (2001).
5. M. Iji and Y. Kiuchi, *Polym. Adv. Technol.*, **12**, 393 (2001).
6. Y. Kiuchi, M. Iji, H. Suzuki, and H. Osuga, *Kobunshi*, **54**, 117 (2005).
7. Y. Kiuchi and M. Iji, *Kobunshi*, **64**, 191 (2007).
8. 김경만, 김영철, 김종생, 정영호, 김도훈, 김미숙, KR 출원 2010-117701 (2010).
9. 김봉섭, KR 등록 10-0557530 (2006).
10. 이은정, 박윤곡, 한승, 이영균, KR 등록 10-0715-102 (2007).
11. 岩崎 愼一, JP 특개 2003-176335 (2003).
12. 木内 幸浩, 位地 正年. JP 특개 2003-226727 (2003).
13. 生田 優司, 木内 幸浩. JP 특개 2003-277628 (2003).
14. 木内 幸浩, 位地 正年. JP 특개 2007-146177 (2007).