

## 전자소재 접착제용 에폭시에 두 종의 다른 당량수를 갖는 아미노 변성 실록산이 미치는 영향

유기환 · 김대흠<sup>†</sup>

광운대학교 화학공학과  
(2010년 11월 11일 접수, 2010년 12월 17일 채택)

### Effect of Amino Modified Siloxanes with Two Different Molecular Weights on the Properties of Epoxy Composites for Adhesives for Micro Electronics

Kihwan Yu and Daheum Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea  
(Received November 11, 2010; Accepted December 17, 2010)

소형 반도체 접착에 쓰이는 비전도성 고분자 접착제에서 발생하는 문제점으로는 접착소재와 칩 또는 기판 간의 열팽창계수 차이에 의한 박리, 크래킹 및 접착력 부족 등이 있다. 이러한 결점의 보완을 위하여 실리카, 나노클레이 등의 무기입자를 첨가한 고분자 복합소재를 통해 접착제의 열팽창계수를 낮추거나, 접착소재에 유연성 첨가제를 첨가하는 방법 등이 사용되고 있다. 본 연구에서는 양 말단에 아민기를 가지는 아미노 변성 실록산(AMS)을 유연제로 활용하기 위한 실험으로서, 다른 당량을 갖는 두 종류의 AMS의 함량을 1, 3, 5, 7, 9, 10 phr로 변화시켜 AMS/에폭시 복합체를 제조하였다. 그 결과, 당량이 작은 AMS인 KF-8010과 에폭시 복합체의 유리전이 온도는 148에서 122 °C까지, 당량이 큰 AMS인 X-22-161A와 에폭시의 복합체의 유리전이 온도는 148에서 121 °C까지 감소하여 AMS의 당량 변화에 대한 영향이 크지 않음을 확인하였다. KF-8010/에폭시 복합체의 모듈러스는 2648에서 2143 MPa까지 X-22-161A/에폭시 복합체는 2648에서 2015 MPa까지 감소하여 큰 당량의 AMS를 첨가한 에폭시 복합체가 적은당량의 AMS를 첨가한 에폭시 복합체보다 더 큰 폭의 모듈러스 감소율을 확인하였다.

In the non-conductive adhesives (NCAs) for adhesion of micro electro mechanical system (MEMS), there are some problems such as delamination and cracking resulting from the large differences of coefficients of thermal expansion (CTE) between NCAs and substrates. So, the addition of inorganic particles such as silica and nano clay to the CTEs composit have been applied to reduce the CTEs of the adhesives. Additions of the flexibilizers such as siloxanes have also been performed to improve the flexibility of epoxy composite. Amino modified siloxane (AMSs) were used to improve compatibility between epoxy and siloxane. In this study, glass transition temperatures (Tg) and moduli of those composites were measured to confirm the effects of AMS with two different equivalents on thermal/mechanical properties of AMS/epoxy composites. Tg of KF-8010/epoxy composites decreased from 148 to 122 °C and those of X-22-161A/epoxy composites decreased from 148 to 121 °C. Moduli of KF-8010/epoxy composites decreased from 2648 to 2143 MPa by adding KF-8010 and moduli of X-22-161A/epoxy composites decreased from 2648 to 2014 MPa. In short, using long Si-O chain AMS leads to a greater decrease in moduli. However, haven't showed significant differences in Tg's.

**Keywords:** adhesive, MEMS, NCA, epoxy, siloxane

#### 1. 서 론

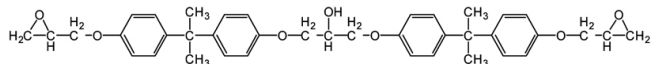
휴대용 전자기기의 발전은 반도체칩 적층 산업의 성장을 수반하였고, 적층 시 사용되는 고분자기반 비전도성 접착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 기반의 접착제는 가공성은 뛰어나지만 상대적으로 취약한 물성을 가지는 단점이 있다. 따라서 마이크로 단위의 소자에 적용되는 접착제로서 필요로 하는 물성 확보를 위한 연

구가 진행되고 있다.

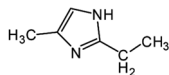
접착제는 크게 비전도성 접착제(Non Conductive Adhesive, NCA), 전도성 접착제(Electrically Conductive Adhesive, ECA)로 나눌 수 있으며, 전도성 접착제는 다시, 이방성전도성접착제(Anisotropically Conductive Adhesive, ACA), 등방성전도성접착제(Isotropically Conductive Adhesive, ICA)로 나눌 수 있다. 이 중 본 연구와 연관된 마이크로 칩 적층용 접착제는 NCA에 해당된다.

칩 적층에 사용되는 비전도성 접착제의 접속에서는 수분에 의한 고분자 상의 부피 변화 및 고분자와 칩 또는 기판 간의 계면 박리, 범프

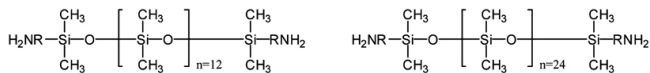
<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: kdh@kw.ac.kr)



(a) Diglycidyl ether of Bisphenol A



(b) 2-ethyl-4-methylimidazole



(c) Amino modified siloxane

Figure 1. Materials of the epoxy/AMS composite.

와 패드 사이의 벌어짐 및 칩의 크래킹 등이 일어나 접속 불량 발생된다. 이러한 문제점은 비전도성 무기 입자의 첨가를 통하여 열팽창 계수를 낮춤으로써 접착 안정성을 얻을 수 있다[1,2]. 특히, 본 연구실에서는 에폭시에 나노 실리카를 첨가한 비전도성 접착제를 시험하였으며[3] 실리카 첨가에 의한 실리카/에폭시 복합체의 상대적으로 높은 취성을 해결하기 위해 아미노 변성 실록산(AMS)을 첨가한 실리카 에폭시/AMS 복합체의 물성에 대한 연구가 진행되어 왔다[4].

비전도성 접착제의 소재로 사용되고 있는 에폭시 수지는 내열성, 내 부식성, 접착력, 전기절연성 등의 물성이 우수하여 전기·전자산업 분야에 많이 사용되고 있는 고분자 재료이다. 그러나 경화도가 높아지는 경우, 쉽게 부서지는 경향이 나타나며 열안정성 및 치수 안정성 등에서 마이크로 칩 적층 소재로서 아직까지도 해결해야 하는 단점이 있기 때문에 무기입자 및 첨가물을 혼합하여 열팽창율도 우수하며 높은 기계적 물성과 내열 특성을 가지는 복합재료를 만들고자 하는 연구가 계속 이루어지고 있다. 그밖에 이러한 에폭시 접착소재에 유연성을 부여하여 부가되는 응력을 해소시키기 위해 실록산을 첨가하는 연구도 진행되어지고 있다. 에폭시의 변성을 위하여 첨가되는 유연제 중에서 내열성이 뛰어나고 유연성이 우수하여 실록산이 적용되어 지고 있다. 일반적인 실록산은 말단에 메틸기로 결합되어 있으나 이 경우 실록산과 에폭시간의 상용성 부족으로 상 분리가 발생하는 문제점이 관찰되어 실록산과 에폭시간의 혼용성을 높여주기 위하여 말단에 기능성기를 함유하는 실록산을 활용하여 화학적으로 결합시키려는 시도를 진행하고자 하였다. 실록산 오일의 종류는 말단 메틸기 실록산, 에폭시 변성 실록산, 말단 하이드록시기 실록산 등 다양한 변성 실록산이 사용되고 있으며, 각자 독특한 특성을 보이는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 다른 당량을 갖는 두 종류의 AMS를 이용하여 에폭시/AMS 복합체를 제조하였으며, AMS가 접착제의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과와 실록산의 당량이 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

에폭시 수지는 국도화학의 Bisphenol A형 에폭시(DGEBA)로서, 당량수가 184~189 g/eq이고, 평균 중합도 N = 0.2인 YD-128을 사용하였다(Figure 1). 먼저 DGEBA형 에폭시를 선정한 것은 접착성 및 기계적 강도가 우수하고 내열성, 내화학적, 내수성이 뛰어나며 수지 내 에폭시 사이드기의 폭넓은 반응성으로 인해 경화제를 통한 다양한 물성을 구현

Table 1. Formulation of the AMS in Epoxy Adhesives

DGEBA (YD-128, g)	Hardener (EMI, g)	AMS	
		KF-8010 (phr)	X-22-161A (phr)
		0	0
		1	0
		3	0
		5	0
		7	0
10	1	10	0
		0	1
		0	3
		0	5
		0	7
		0	10

할 수 있는 점 등의 장점이 있기 때문이다.

경화제는 이미다졸계 경화제로서 높은 비점(4000 to 8000 CP at 25 °C)을 가지는 액상 경화제이다. 본 실험에서 사용한 2-ethyl-4-methylimidazole (EMI, Figure 1)은 단독 경화제나 경화 촉진제와 같은 방법으로 쓰이며 Sigma Aldrich Chemical에서 구입하였다.

본 연구에서는 NCA가 갖는 문제점 중 크래킹과 낮은 접착력을 해결하기 위해 에폭시 접착소재에 유연성을 부여하여 부가되는 응력을 해소시키기 위해 실록산오일(Figure 1)을 첨가하는 방법을 사용 하였다. 본 실험에서 사용된 두 종류의 실록산은 AMS로 양 말단에 이민기를 포함하며 당량수가 450 g/eq이며 평균 중합도가 N = 12인 KF-8010과 당량수가 800 g/eq이며 평균 중합도가 N = 24인 X-22-161A를 사용하였다.

### 2.2. 에폭시/AMS 복합체의 제조

에폭시 수지를 기준으로 경화제(EMI)의 양을 10 phr로 고정 시키고, AMS의 첨가량을 조절하여 에폭시/AMS 복합체를 제조하였다(Table 1). 에폭시 수지를 50 °C로 가열하여 경화제와 AMS를 교반하여 혼합물을 만든 후에, 이형제 처리한 형틀에 부어 진공오븐에서 1 h 동안 유지하여 내부에 존재하는 기포를 제거한 후 성형하였다. 경화조건은 130 °C에서 2 h, 160 °C에서 1 h를 유지하였다.

### 2.3. 분석

에폭시/AMS 복합체의 물성을 확인하기 위해 시차주사열용량분석과 인장강도를 측정하였다.

#### 2.3.1. 시차주사열용량분석

에폭시/AMS 복합체의 열적 특성을 확인하기 위해 Perkin Elmer의 DSC-7을 이용하였으며, 경화된 시편 약 10 mg을 채취하여 질소 분위기 하에서 50에서 200 °C까지 분당 10 °C의 속도로 승온하여 유리전이온도를 확인하였다.

#### 2.3.2. 인장강도 측정

에폭시/AMS 복합체의 기계적 성질에 대해 측정하기 위하여 만능시험기(UTM, Universal Testing Machine)로 분석하였다. 인장시험은 Instron 5567를 이용하여, ASTM D638에 따라 시편의 한 쪽을 고정된 후, 시편의 반대쪽을 분당 10 mm의 속도로 잡아 당겨 측정하였다. 시

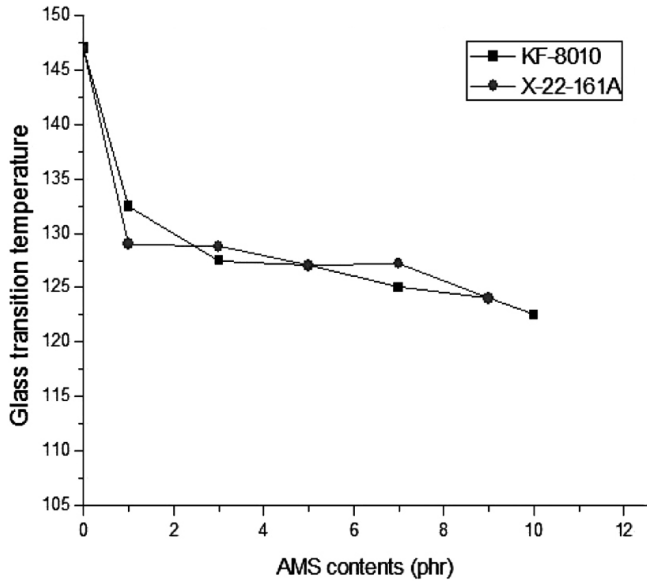


Figure 2. Tg of epoxy/AMS composites with AMS contents.

편은 덩벨 형태로 ASTM D638 IV타입의 규격을 따랐으며, 조형 조건 당 5개의 시편을 제조하여 반복 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열적 물성

본 실험에서 당량이 서로 다른 2 종의 AMS와 에폭시의 복합체를 AMS 10 phr까지 증량하여 시편을 제조한 결과 서로 잘 혼합되어 투명한 시편이 얻어짐을 육안으로 확인하였으며 장시간 보존 시에도 AMS가 표면으로 용출되어 나오는 blooming 현상도 관찰되지 않았다. Figure 2는 KF-8010의 함량에 따른 Tg의 변화 결과로서, KF-8010의 함량이 0에서 10 phr로 변화에 따라 148에서 122 °C까지 감소하였으며, 당량이 큰 X-22-161A의 경우 121 °C까지 감소하였다. 이렇게 Tg가 낮아지는 경향은 유연성이 높은 실록산계 고분자를 분산 시키는 경우 예측할 수 있는 현상으로서 유사한 실록산을 첨가한 이전의 다른 연구결과 및 기타 유연제를 첨가한 타 연구 사례와 유사한 경향을 보였다. 실록산은 구조 특유의 유연한 Si-O-Si 결합으로 인하여 낮은 Tg를 가지며 이 실록산 구조가 에폭시 결합의 내부에 혼용되어 있을 경우 평균 Tg를 낮추는 역할을 한 것으로 생각된다. 이는 무기계 골격을 갖고 있는 실록산의 본질적인 열적 성질이므로 말단기의 유무와 크게 상관하지 않을 것으로 판단된다. 또한 에폭시수지의 Tg는 경화제와 경화촉진제의 유무와 경화조건에 따라서 변화하는 경화밀도와 밀접한 관계가 있다. 에폭시수지는 경화제의 아민기, 무수물기 등의 기능기들이 에폭시수지 내에 에폭사이드기 또는 하이드록시기와 반응하여 공유결합을 통해 가교를 형성하여 망상고분자가 되는데, 경화제는 경화반응을 촉진시키는 촉매로서 작용 할 뿐만 아니라 직접 반응에 관여하여 에폭시 수지의 분자 내에 연결된다. AMS의 양 말단 아민기는 경화제와 같이 에폭시 경화 반응에 직접 참여하여 Figure 3과 같은 경화 과정을 통해 에폭시 망상 구조를 이루는 것으로 판단된다. Figure 3의 경화 과정을 통해 경화된 에폭시/AMS 복합체는 경화물 내에 포함된 실록산의 유연한 성질로 인해 Tg가 감소한 것으로 보이며, 이와 같은 고찰을 Figure 4에 모식적으로 나타내었다. 당량수가 적은 AMS의 경우 에폭시 수지와 밀착도가 더 높을 것으로 예측되며 단

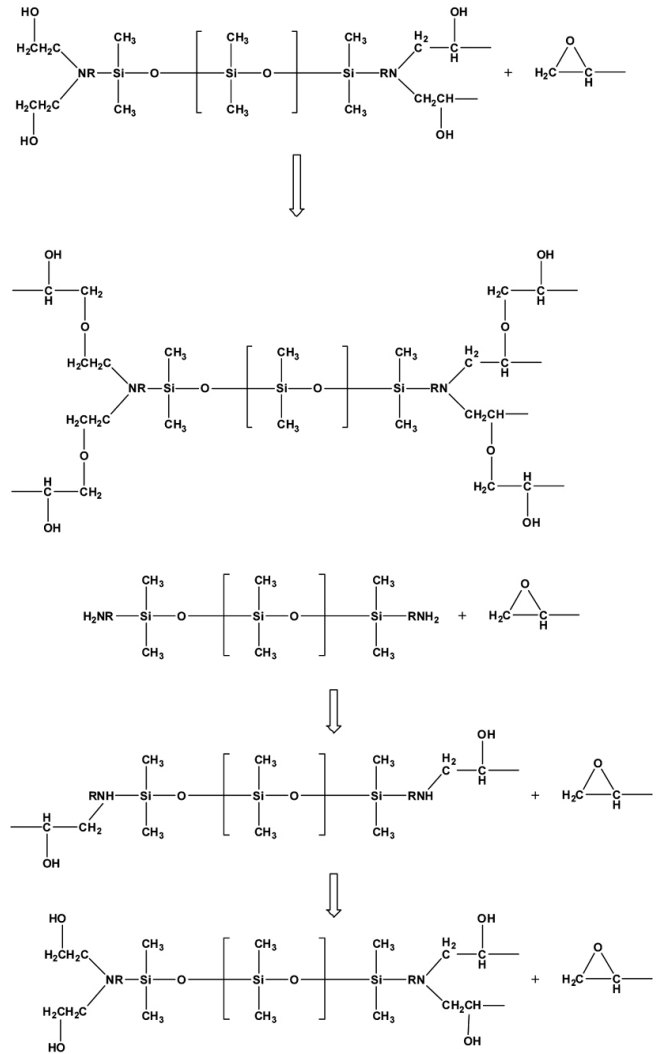


Figure 3. Curing mechanism of AMS and epoxy resin.

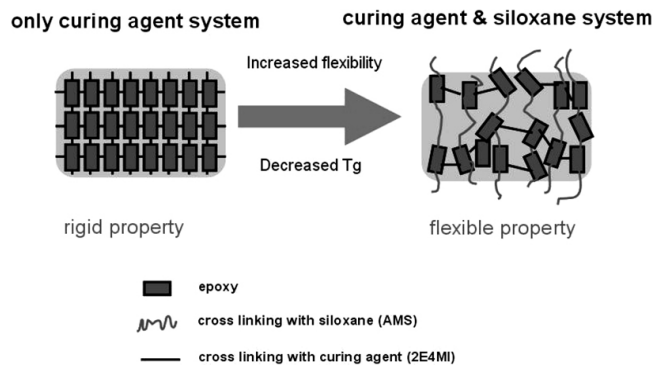


Figure 4. Schematic for properties of AMS/epoxy composites.

단한 에폭시 사슬 주변에 존재하여 Tg의 저하를 위하여 필요한 공간을 제공하는데 더 많은 제약이 있을 것으로 판단된다. 이에 비하여 당량수가 큰 실록산의 경우는 단단한 에폭시 분자 사슬에서 벗어나올 수 있어서 분자 내부의 공간을 확보하여 에폭시의 Tg의 저하에 보다 큰 영향을 미칠 것으로 예측되나 작은 당량의 실록산은 에폭시 표면에 더욱 밀착할 수 있어서 내부 유연성 향상에 더 큰 영향을 미치는

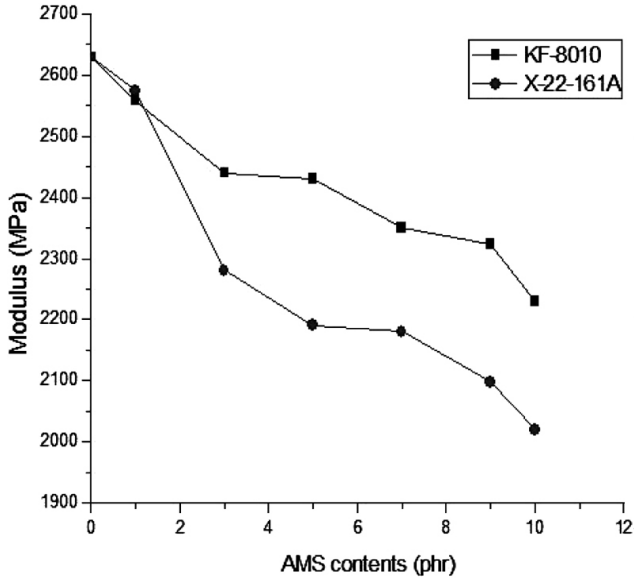


Figure 5. Modulus of epoxy/AMS composites with AMS contents.

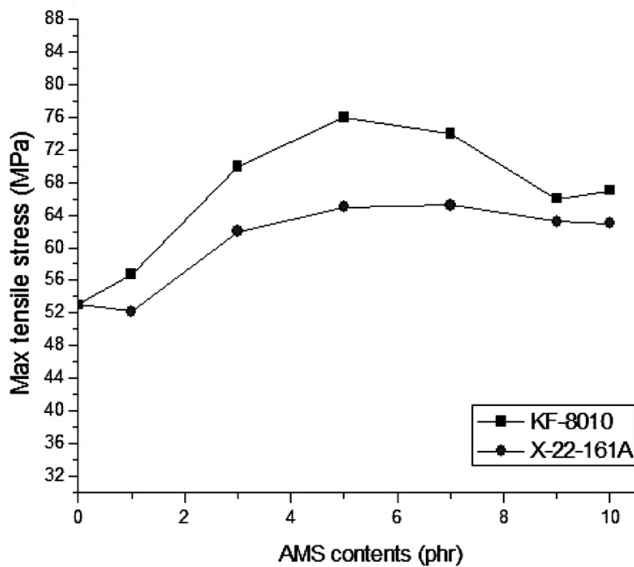
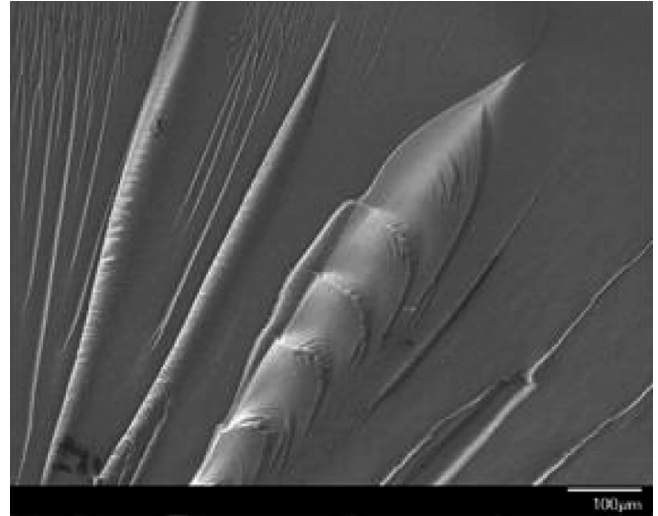


Figure 6. Yield of epoxy/AMS composites with AMS contents.

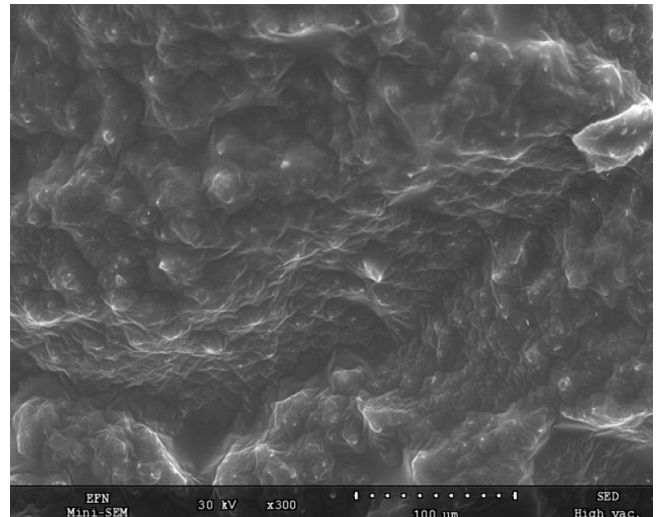
것으로 기대되어 이 두 영향이 종합적으로 작용하여 T<sub>g</sub> 저하 정도가 서로 유사한 것으로 판단된다. 이에 대하여서는 추가적으로 다양한 길이의 실록산 결합을 갖는 AMS를 사용한 실험을 진행하여 종합적인 판단을 해야 할 것으로 생각된다.

### 3.2. 기계적 물성

Figure 5는 에폭시 수지와 경화제 그리고 AMS를 첨가한 에폭시/AMS 복합체의 모듈러스를 나타낸 것이며, 각 샘플 당 5회 측정된 것을 평균치로 정리하여 나타내었다. 측정오차는 100 MPa 내외이다. KF-8010의 함량이 0에서 10 phr까지 증가함에 따라 모듈러스는 2648에서 2206 MPa까지 감소하였고 X-22-161A의 경우 2014 MPa까지 감소하였다. 이는 동일 비율의 AMS를 투입하였을 경우 당량이 큰 AMS가 더 효과적으로 유연성을 증가시켜 주는 것이 확인되어졌다. 당량



(a) Neat epoxy



(b) Epoxy/KF-8010 composite at 3 phr

Figure 7. SEM micrographs of fractured epoxy and epoxy/AMS composite.

이 약 2배 증가된 AMS인 X-22-161A를 사용하였을 경우 KF-8010을 사용하였을 때와 비교하여 동일 중량에서 전반적인 하락 경향을 보였으며 3에서 10 phr까지 투입하였을 때 투입량에 크게 영향을 받지 않고 전체적으로 20~24% 사이에서 모듈러스가 감소되는 현상을 보였다. 이는 인장실험 측정 단계에서 보다 유연한 실록산 상에서 변형을 지탱하기 때문에 보다 유연한 X-22-161A가 낮은 모듈러스를 보인 것으로 판단된다. 최대 인장 응력의 경우 두 가지 종류의 AMS 모두 5 phr까지 증가하며 이후 감소하는 경향을 보인다(Figure 6). 이러한 함량에 따른 성질 변화를 단면의 SEM촬영을 통하여 확인 한 결과 다량의 AMS를 첨가한 시료의 파단면이 거친 형상을 띄는 것을 확인하였다. 이는 탄성체를 함유한 복합체에서 보편적으로 보이는 현상으로 탄성을 보유한 유연한 부분과 경직 부위의 결합이 잘 되어 있어서 유연한 부분의 파단 현상에 의한 모양으로 보여진다(Figure 7). 당량이 다른 두 가지 AMS첨가에 따른 기계적 물성을 비교 하였을 때 당량이 작은 KF-8010의 기계적 물성이 더 큰 폭으로 향상됨을 관찰 할 수 있다(Figure 8). 이는 에폭시 경화구조에 포함된 AMS의 유연한 성질로 인하여 순수

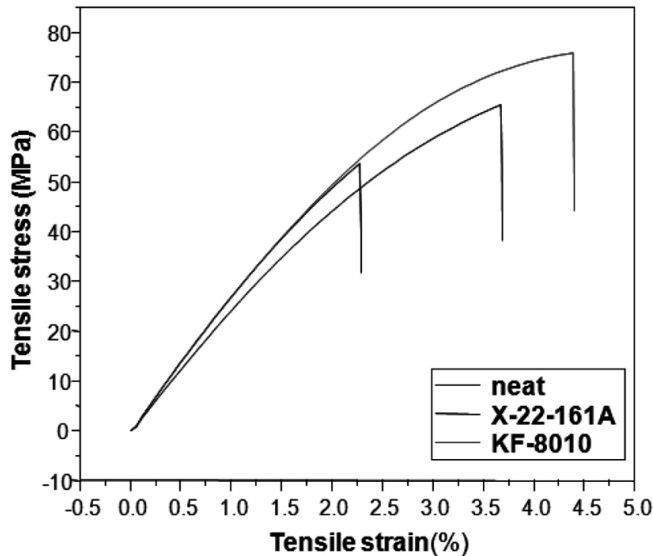


Figure 8. Stress-strain curve of the epoxy/AMS (3 phr) composites with AMS contents.

한 에폭시의 경화구조에 비해, 보다 강인한 성질을 가지는 것으로 판단되며, 낮은 당량의 AMS 사용 시 상대적으로 높은 기능성기의 함량으로 실록산이 에폭시와의 밀착도가 높아지고 내부 가교밀도가 향상됨에 기인한 것으로 보인다.

AMS의 첨가는 전자재료용 접착제 특히, MEMS용 접착제로 사용시, 유연성이 향상되어 접착제의 크랙발생을 감소시키는 긍정적인 측면을 가질 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 MEMS용 에폭시 접착제에 유연성을 부여하기 위해 AMS를 첨가하여 에폭시/AMS 복합체를 제조하였으며, AMS의 함량과 그 당량이 에폭시 접착제의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과에 대하여 알아보기 위한 실험을 실시하였다.

당량이 450 g/eq인 KF-8010을 첨가하였을 때와 800 g/eq인 X-22-161A를 첨가하였을 때 모두 첨가량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 감소하였으며 KF-8010의 경우 함량이 0에서 10 phr로 변환에 따라 148에서 122 °C까지 감소하였고, 당량이 큰 X-22-161A의 경우 121 °C까지 감소하였다. 기계적 물성의 경우 KF-8010의 모듈러스가 2648에서 2206 MPa까지 감소하였고 X-22-161A의 경우 2648에서 2014 MPa까지 감소하여 유연성이 증가함을 확인하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 볼 때 AMS의 첨가는 비전도성 접착제의 열 변형 온도를 낮추어주며, 기계적 특성 중 유연성을 개선시킨다. 당량이 다른 두 종의 AMS를 적용하였을 경우 낮은 당량의 AMS/에폭시 복합체가 높은 인장강도와 모듈러스를 보였다. 이는 높은 당량의 AMS를 사용하였을 때 에폭시

의 유연성 향상에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 따라서 실록산 등의 무기첨가제와 병행하여 첨가할 때 기존의 크래킹과 박리의 문제를 해결하는데 450보다 800 g/eq의 당량을 갖는 AMS가 더 효과적이라 판단된다.

본 연구의 결과를 바탕으로, 접착력, 전기적 특성에 대한 연구 및 접착 안정성에 대한 연구가 수반된다면, 기존 초소형 전자기계 시스템에 적용되던 접착제의 문제점을 해결할 새로운 방안이 될 수 있다고 기대된다.

#### 감 사

본 연구는 서울시 산학연 협력사업 과제번호(92202010001)의 지원으로 수행되었습니다.

이 논문은 2008년도 광운대학교 연구년에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. J. M. Kim, *Journal of KWJS*, **25**, 133 (2007).
2. D. H. Lee and D. H. Kim, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **47**, 332 (2009).
3. D. H. Lee, K. H. Yu, and D. H. Kim, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **47**, 203 (2009).
4. Y. Li and C. P. Wong, *Mater. Sci. Eng., R*, **51**, 1 (2006).
5. L. Matejka, O. Dukh, and J. Kolarik, *Polymer*, **41**, 1449 (2000).
6. K. H. Haas and H. Wolter, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **4**, 571 (1999).
7. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477 (2002).
8. L. Matejka, K. Dusek, J. Kriz, and F. Lednicky, *Polymer*, **40**, 171 (1998).
9. M. W. Wang, H. Wu, and M. S. Lin, *J. Polym. Res.*, **15**, 1 (2008).
10. H. J. Gong and W. Kim, *Elastomer*, **43**, 39 (2008).
11. J. M. Yeh, H. Y. Huang, C. L. Chen, W. F. Su, and Y. H. Yu, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 2753 (2006).
12. Y. Morita, S. Tajima, H. Suzuki, and H. Sugino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2010 (2006).
13. S. Marimuthu, S. L. Madurai, and S. R. R. Boreddy, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2501 (2005).
14. S. J. Park, F. L. Jin, J. H. Park, and K. S. Kim, *Mater. Sci. Eng., A*, **399**, 377 (2005).
15. S. Ahmad, A. P. Gupta, E. Sharmin, M. Alam, and S. K. Pandey, *Prog. Org. Coat.*, **54**, 248 (2005).
16. H. T. Li, M. S. Lin, H. R. Chuang, and M. W. Wang, *J. Polym. Res.*, **12**, 385 (2005).
17. H. Lee, P. D. Fasulo, W. R. Rodgers, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3528 (2006).