

센서 패키징용 고분자 접착제의 열화 거동 분석

김영국^{1,†} · 이윤선²

¹인하대학교 공과대학 융합기술경영학부

²인하대학교 공과대학 신소재공학과

Kinetic Analyses on Thermal Degradation of Epoxy Based Adhesive for Packaging Application

Yeong K. Kim^{1,†} and Yoon-Sun Lee²

¹Department of Convergence and Engineering Management College of Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

²Department of Material Science and Engineering, College of Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 22212, Korea

(Received December 13, 2016; Corrected February 3, 2017; Accepted March 23, 2017)

초 록: 열중량 분석(Thermogravimetry)을 이용하여 열화시간 경과에 따른 접착 소재의 열에 대한 열화 특성을 분석하였다. 실험에는 여섯 가지의 온도 승온률에서 측정된 데이터를 이용하여 열화에 따른 동적 반응을 분석하였다. 이 데이터를 바탕으로 아레니우스 방정식을 이용하여 활성화 에너지와 비례 상수 등 모델에 필요한 계수를 계산하였다. 또한 열화 거동을 예측하는 방정식으로는 무게 감소에 따른 간단한 n차 방정식을 이용하였다. 구해진 예측 모델은 실험 데이터와 비교하여 검증하였다. 계산 결과 각 승온률에 따라 활성화 에너지의 크기가 다름에 따라 평균값을 사용하여 계산한 결과는 낮은 승온률인 경우에는 잘 예측하였지만 높은 승온률인 경우에는 측정값과 차이를 보였다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 지수함수 급수를 이용한 새로운 모델링 방법이 처음 시도되었으며 예측된 결과는 승온률에 관계없이 실험 데이터와 잘 일치하였다.

Abstract: An analysis of thermal degradation of epoxy based adhesive performed by thermogravimetry tests are presented in this study. Six different heating rates were employed for the weight change measurements. Based on the data, an Arrhenius type modeling equation was developed by calculating activation energies and proportional constants, and n^{th} polynomial function was adopted to predict the weight change rates. The prediction results by the modeling was compared with the data using the average activation energy. It was found that the activation energy at the each heating rate was not same due to the different degradation kinetics, especially at the high heating rate. To overcome this pitfall, a new approach using exponential function series was introduced and employed. The calculation results showed very good agreements with the test data regardless of the heating rates.

Keywords: Epoxy Adhesive, Thermal decomposition, Activation energy, Exponential function series

1. 서 론

고분자 소재에 대한 열화 및 노화 해석은 여러 분야에서 다양하게 연구되어 왔다. 이는 고분자 특유의 부정형 분자 구조에 의해 온도 및 습도 그리고 UV등 자연 환경에 노출되면 재료의 기계적 고유 특성이 변하고, 특히 구조적 기량이 급속도로 저하될 수 있다. 특히 에폭시를 기반으로 하는 고분자 접착제는 이미 전기 전자 패키징의

여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 최근에는 자동차용 센서의 부착을 위해 사용되는 등 그 적용범위를 넓혀가는 추세이다.¹⁻⁵⁾ 자동차의 운행 환경은 가혹한 열 및 습도 등 다양한 주변 환경에 노출되는 대표적인 경우이고 또한 센서의 구조적 신뢰성은 접착제에 크게 좌우된다. 따라서 접착제에 대해 예상되는 수명까지 기계적 물성 거동에 대한 예측이 대단히 중요하다.

고분자 재료의 기계적 거동을 예측하는 가장 일반적인

[†]Corresponding author
E-mail: ykkim@inha.ac.kr

© 2017, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

방법은 재료를 가속 열화하여 주기적으로 물성을 측정하고, 그 데이터를 기반으로 기계적 물성에 대한 열화 모델링을 구축하는 방법이다.^{6,7)} 그러나 이 방법은 재료에 따라 가속인자(acceleration factor)를 추출하기 어렵고, 시편 열화를 위한 시간이 오래 걸리며 재료에 따라 측정된 기계적 물성이 균일한 열화 성향을 나타내지 않아 모델링에 상당한 어려움이 있다. 그에 반하여 열 중량 분석을 통한 열화 해석은 비교적 간단하게 TGA(thermogravimetric Analyzer)를 이용하여 시편이 온도에 의해 분해 연소되는 과정을 통하여 물리적, 화학적 열화의 진행을 예측할 수 있다. 열 중량분석은 재료의 질량과 온도의 관계를 규명하며, 온도에 따라 증발과 같은 물리적 변화 혹은 열화와 같은 화학적 변화에 의해 재료가 휘발성 가스로 유출되는 과정을 해석하고, 이를 바탕으로 재료의 분해 또는 해체에 대한 반응을 알 수 있다.⁸⁻¹¹⁾ 그러나 지금까지 발표된 대부분의 연구는 아레니우스(Arrhenius) 방정식을 기반으로 한 활성화 에너지(activation energy)를 구하기 위해 각각의 승온률에서 측정된 데이터를 일정 전환값(isoconversion)으로 다시 정리하여 그 기울기를 구하는 방법을 사용하였으나 재료에 따라서 각 전환값에 따라 기울기가 일정하지 않을 수 있으며, 이렇게 구해진 활성화 에너지의 평균값을 사용하여 계산된 값은 실험 데이터와 큰 오차를 보일 수 있다.

이 연구에서는 자동차 에어백용 센서 접착제에 대한 에폭시 계열의 고분자 소재를 온도에 따른 열화 속도를 분석하기 위하여, 아레니우스식 기반의 열화 모델링을 수행하였다. 분해반응(decomposition kinetics)을 조사하기 위해 열중량분석(TGA)을 수행하였으며, 통상적으로 사용되는 아레니우스 모델을 기반으로 하는 Friedman 방법을 이용하였다.⁹⁾ 이에 따라 일정전환값 방법을 이용하여 평균 활성화 에너지를 계산하여 모델링하였으며 계산 결과를 실험 데이터와 비교 하였다. 그 결과 활성화 에너지가 전환값에 따라 다르고, 그 평균값으로 계산된 예측값은 실험데이터와 크게 벗어나는 것을 확인하였으며, 이러한 문제점을 보완하기 위해 지수함수급수(exponential function series)를 이용한 새로운 방법을 제시하였다.

2. 이론적 배경

일반적으로 물질의 특성 거동 모델에 대한 반응식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{dP}{dt} = f(k, P) \quad (1)$$

여기서 k 는 반응상수(rate constant)이며 전환값(conversion rate) P 는 시간에 따른 변화를 나타내는 물리적 양으로써 이 연구에서는 온도에 따른 무게의 변화이고 다음과 같이 정의된다.

$$P = \frac{W}{W_0} \quad (2)$$

여기서 W_0 와 W 는 시편의 초기무게와 시간경과에 따른 무게를 나타낸다. 만약 반응 상수 k 를 무게와 무게의 변화율의 선형 비례상수로 가정하면, 식 (1)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dP}{dt} = kf(P) \quad (3)$$

비례상수 k 는 아레니우스 모델을 적용한다. 아레니우스 방정식은 온도와 반응물의 관계식에서 도출되었으며 이는 수명이 반응물의 역수에 비례하며 식 (3)으로 표시된다.

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

A: 반응속도정수(hr^{-1})

E: 활성화 에너지(cal/mole)

R: Universal gas constant

T: 절대온도(K)

따라서 식 (4)를 식 (3)에 대입하면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{dP}{dt}\right) = \ln(Af(P)) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

식 (5)에서 반응 역학을 나타내는 함수 $f(P)$ 는 실험 데이터의 거동 형상을 바탕으로 추정된다.

3. 실험

본 연구에서 사용된 재료는 에폭시당량이 187 g/mol인 DGEBA(Diglycidyl Ether of Bisphenol A)를 기본 레진으로 사용하였고, 낮은 열에도 쉽게 경화가 일어나도록 합성되었다. 준비된 시편을 Thermogravimetric analyzer (TMA, TA Q50)을 이용하여 질소분위기(99.5% 질소, 0.5% 산소)하에서 30°C 부터 600°C까지 2.5, 5, 10, 15, 20 및 25°C/min의 여섯 가지 서로 다른 고정 온도상승률로 승온하며 측정하였다. Fig. 1은 이 온도 상승률을 이용하여 측정된 무게 변화이다. 보는 바와 같이 온도 상승률이 클수록 무게 감소는 좀 더 높은 온도에서 발생한다.

Fig. 2는 활성화 에너지를 구하기 위해 각 온도상승률에서 얻어진 데이터를 일정한 전환값으로 정리한 것이다. 결과가 보여주는 바와 같이 전환율이 커질수록(0.2에 가까울수록) 기울기가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 초기의 전환 화학반응과 나중의 전환 화학반응의 메커니즘이 다르다는 것으로 설명되고 있다.^{7,8)} 이 그래프의 기울기에 의해 구한 활성화 에너지가 Table 1에 나타나 있다.

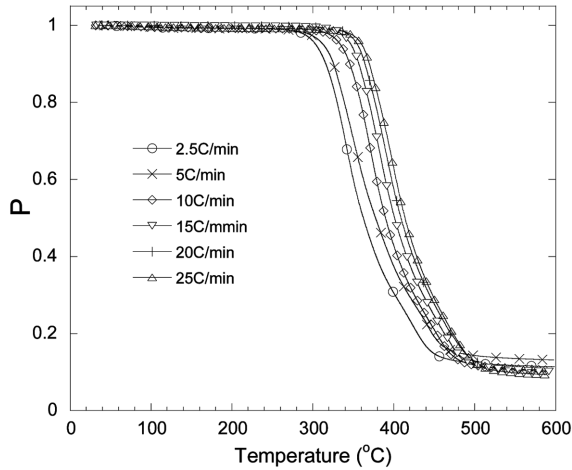


Fig. 1. Sample weight changes depending on the heating rates.

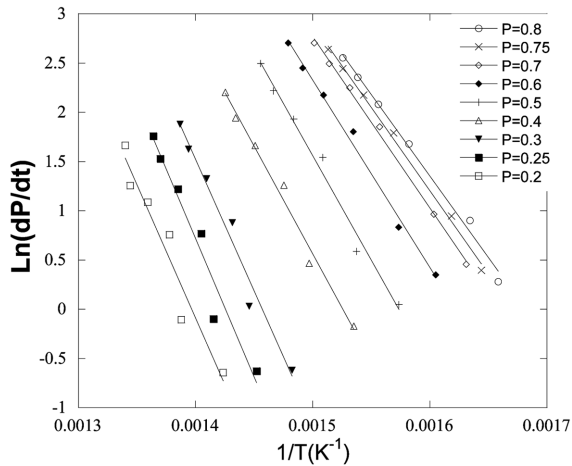


Fig. 2. Ln(dP/dt) vs. 1/T for activation energy calculation.

보는 바와 같이 전환값이 클수록 활성화 에너지가 큰 것을 알 수 있다. 그러나 일단 초기 계산에는 활성화 에너지의 평균값인 42.98 Kcal/mole로 결정하였다. 그 값으로 식 (4)로부터 비례상수 k 를 얻고 이를 식 (2)에 대입하여 시간에 따른 미분 방정식을 풀면 물성 P 의 변화를 예측할 수 있다. Fig. 3은 Fig. 2에서 구해진 활성화 에너지와 $\ln(Af(P))$ 값의 P 에 대한 변화 거동을 보여 준다. 보는 바와 같이 두 값은 유사한 형태로 변화하는 것을 볼 수 있다.

4. 계 산

온도 또는 시간에 따라 변하는 값을 모델링하기 위한

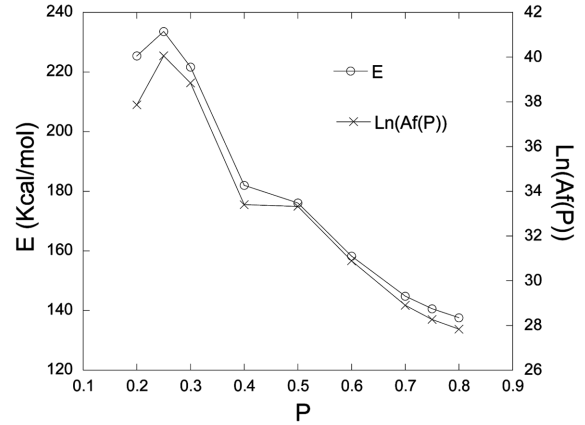


Fig. 3. $\ln(Af(P))$ and activation energy E changes depending on P .

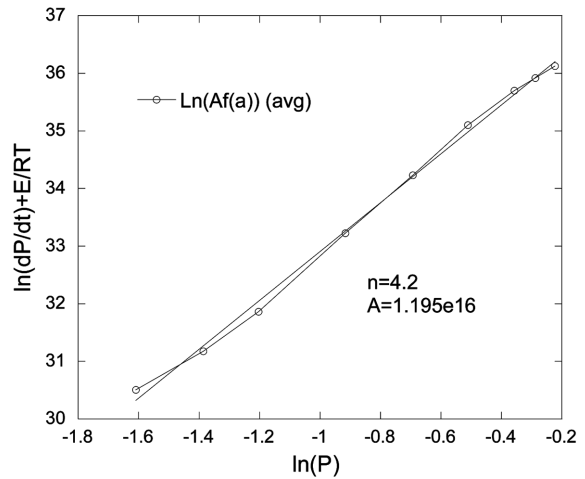


Fig. 4. Linear fit of $\ln(P)$ vs $\ln(dP/dt)+E/RT$ for n and A calculations.

$f(P)$ 함수로써 여러 가지 형태의 함수가 제안되었다.¹⁰⁾ 이 연구에서는 다음과 같이 가정한다.

$$f(P) = P^n \tag{6}$$

식 (6)을 식 (4)에 대입하면 다음과 같이 정리된다.

$$\ln\left(\frac{dP}{dt}\right) + \frac{E}{RT} = n \ln(P) + \ln(A) \tag{7}$$

Fig. 4는 n 과 A 값을 구하기 위한 $\ln(P)$ 와 $\ln\left(\frac{dP}{dt}\right) + \frac{E}{RT}$ 에 대한 그래프이다. 이 결과를 선형으로 curve fitting한 결과 n 은 4.2, A 는 $1.195e16 \text{ hr}^{-1}$ 이 구해졌다. 여기서 온도 상승률 β 를 고려하면 식 (7)은 다음과 같이 정리된다.

Table 1. Activation energy E values depending on the weight change ratio P (unit: KJ/mole)

P	0.8	0.75	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.25	0.2	Avg.
Rate	32.4858	33.57	34.58	37.796	42.04	43.46	52.932	55.783	53.825	42.984

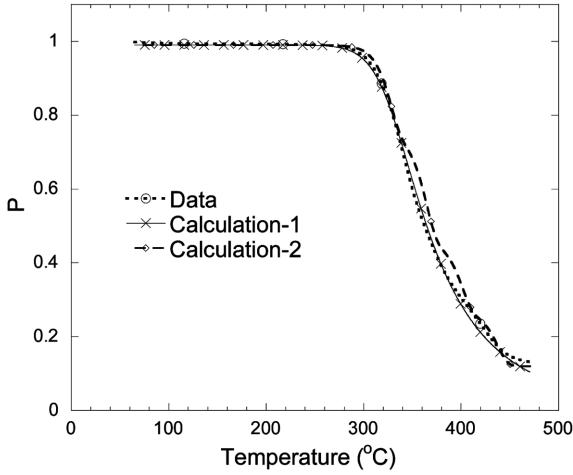


Fig. 5. Data and calculation results comparison for $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

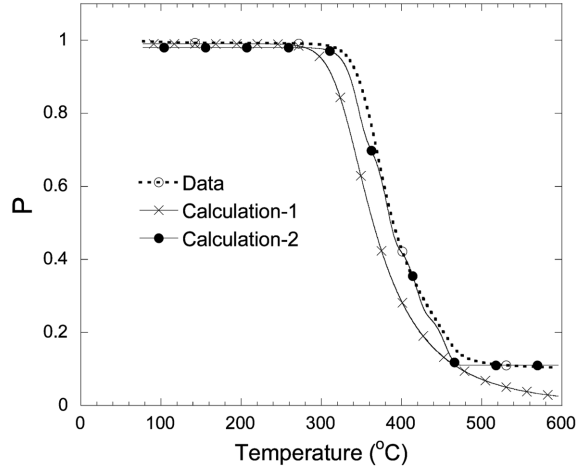


Fig. 7. Data and calculation results comparison for $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

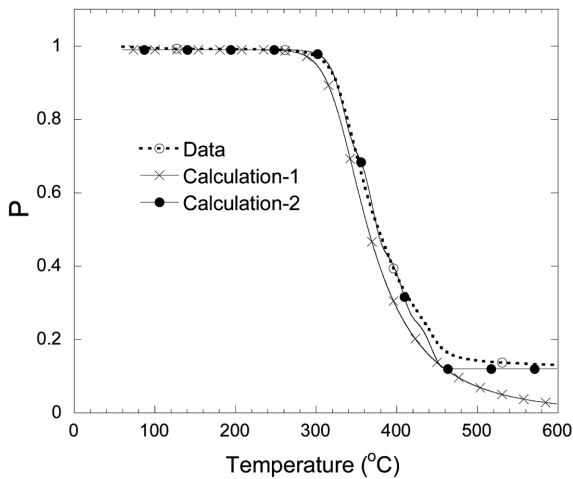


Fig. 6. Data and calculation results comparison for $\beta=5^\circ\text{C}/\text{min}$.

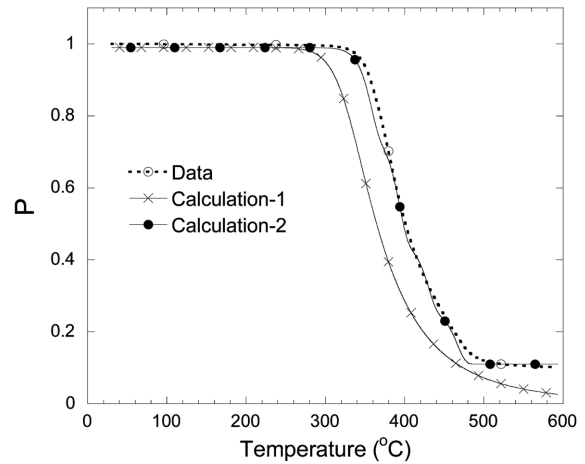


Fig. 8. Data and calculation results comparison for $\beta=15^\circ\text{C}/\text{min}$.

$$\ln\left(\frac{dP}{dT}\right) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) + n \ln(P) - \frac{E}{RT} \quad (8)$$

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

식 (8)을 이용하여 식 (4)에서 이미 구해진 각 계수의 값, 즉 활성화 에너지는 평균값 180.02 KJ/mole (42.98 Kcal/mole)와 n 은 4.2, A 는 $1.195 \times 10^{16} \text{ hr}^{-1}$ 을 대입하여 $\beta=2.5$ 일때 계산결과(Calculation-1)와 데이터를 Fig. 5에 비교해 보았다. 보는 바와 같이 실험 데이터와 잘 맞는 것을 알 수 있다. 같은 값을 이용하여 β 가 5, 10, 15, 20 그리고 25일때의 결과를 Fig. 6~Fig. 10에 Calculation-1으로 보여 주고 있다. 보는 바와 같이 $\beta=2.5$ 인 경우와 달리 β 가 커질수록

오차가 커지는 것을 알 수 있다.

5. 지수함수에 의한 모델

식 (8)에서 계산 결과를 가장 크게 좌우하는 것이 활성화 에너지 E 와 반응속도정수 A 값이다. 이 중에서 활성화 에너지 E 값은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 P 값에 따라 기울기가 다르고, 따라서 그에 대한 활성화 에너지 값도 다르다. 이러한 현상은 열화 거동이 비 아레니우스 거동을 보이거나 승온률의 함수일 때 발견된다.¹²⁻¹⁵⁾ 따라서 평균 값을 사용하면 자연적으로 실험 데이터와 오차가 발생한다. 따라서 승온률에 따른 활성화 에너지를 정확히 구하면

Table 2. Modified activation energy E for the calculation-2.

β ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	2.5	5	10	15	20	25
E (Kcal/mole)	42.984	43.650	45.000	45.600	46.400	46.600

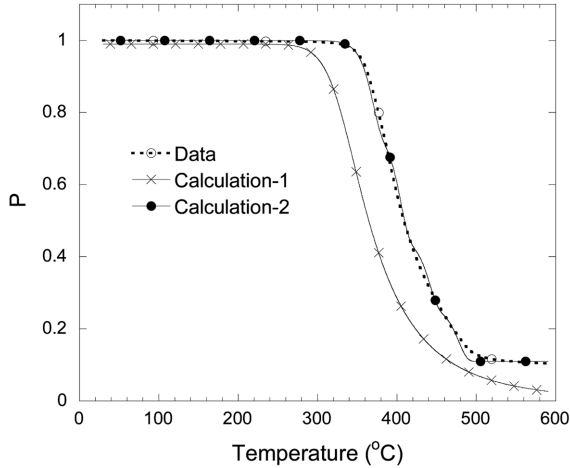


Fig. 9. Data and calculation results comparison for $\beta=20^\circ\text{C}/\text{min}$.

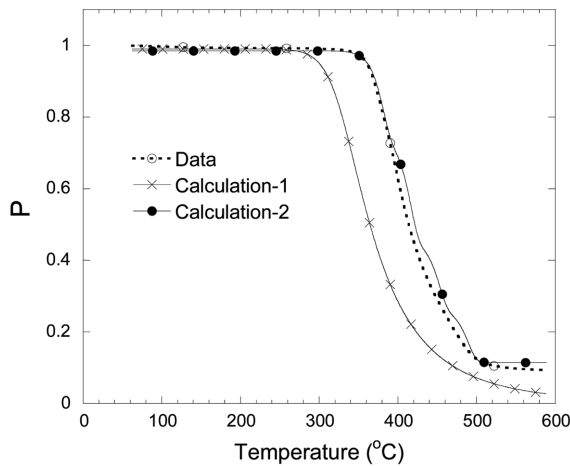


Fig. 10. Data and calculation results comparison for $\beta=25^\circ\text{C}/\text{min}$.

재료의 열화 거동을 보다 정확히 예측할 수 있는 가능성이 있으나 이 연구에서 보여진 바와 같이 비 아레니우스 거동 재료에 대해 이론적으로 계산하기는 상당히 어려워 보인다. 이와 같이 활성화 에너지가 일정하지 않고 변하는 현상에 대한 연구와 논란은 최근까지 발표되고 있다.^{16,17)} 따라서 이 논문에서는 지수함수 급수를 이용한 새로운 방법을 제시한다.

Fig. 1의 데이터를 지수함수로 모델링하기 위해서 새로운 지수온도 (exponential temperature) T' 를 다음과 같이 정의한다.

$$T' = a^T \tag{9}$$

여기서 a 는 상수이며, T' 의 값이 과도하게 커지지 않도록 적절한 값으로 결정한다. 이 연구에서는 $a=1.1$ 로 선택하였다. Fig. 11은 Fig. 1의 데이터를 T' 에 대하여 그린 그래프이다. 이 데이터를 식 (10)을 이용하여 모델링하였다.

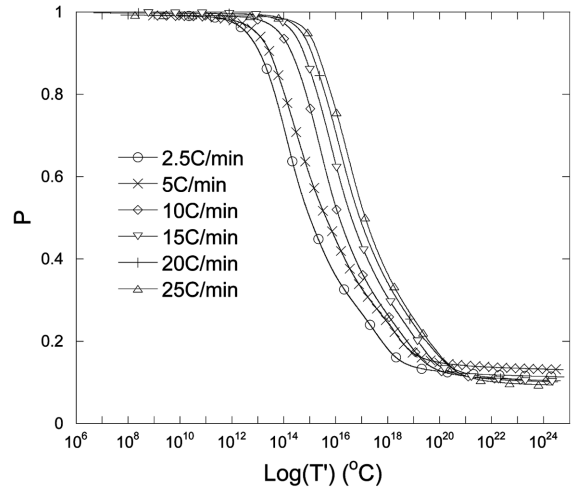


Fig. 11. Sample weight changes depending on the heating rates based on exponential temperature T' .

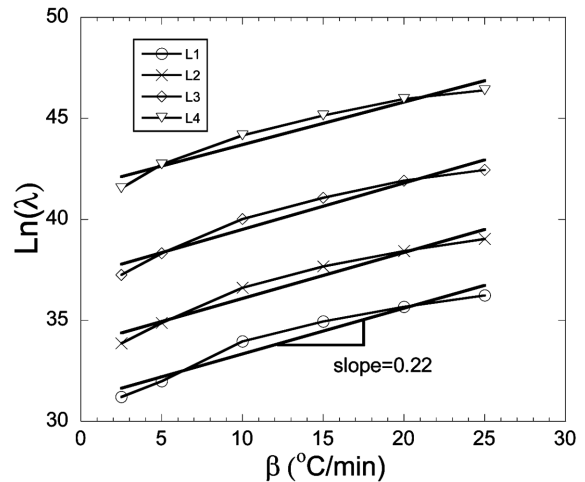


Fig. 12. Data and Linear curve-fitting of the changes of $\text{Ln}(\lambda)$ vs. β . The slopes are practically equal, and the average value is 0.22. In the legend, L1 represents λ_1 , etc.

$$P = P_0 + \sum_{k=1}^n P_k \exp\left(-\frac{T'}{\lambda_k}\right) \tag{10}$$

여기서 P_0 와 P_k 는 상수이다. 이 연구에서는 지수함수를 네 개 ($n=4$)로 하여 curve-fitting하였으며 계산 결과는 Table 3에 정리하였다. 보는 바와 같이 상수 P_0 와 P_k 는 각각의 승온률에 따라 그 값이 거의 일정함을 볼 수 있다. Fig. 12는 λ_k 가 각 승온률에 따라 변하는 값을 선형 curve-fitting한 그래프이다. 보는 바와 같이 네 개의 λ 값의 변형 기울기는 승온률에 관계없이 거의 같은 값을 보였으며, 모두 0.22로 계산되었다. 또한 y축과의 교차점을 고려하여 λ 에 대한 shift function이 다음과 같이 모델링 되었다.

$$\text{ln}(\lambda_k) = 0.22\beta + (27.2 + 3.49k) \tag{11}$$

Table 3. Calculation results of the exponential series constants.

β	P_0	P_1	λ_1	P_2	λ_2	P_3	λ_3	P_4	λ_4
2.5	0.12	0.24	3.6e13	0.29	5.1e14	0.18	1.5e16	0.15	1.1e18
5	0.14	0.24	7.8e13	0.26	1.4e15	0.19	4.4e16	0.16	3.6e18
10	0.11	0.23	5.6e14	0.31	8.0e15	0.18	2.4e17	0.15	1.5e19
15	0.11	0.24	1.5e15	0.3	2.3e16	0.19	6.9e17	0.15	4.0e19
20	0.11	0.25	3.1e15	0.3	4.9e16	0.19	1.6e18	0.14	9.1e19
25	0.10	0.25	5.5e15	0.3	8.9e16	0.19	2.7e18	0.15	1.4e20
Avg	0.115	0.24		0.29		0.19		0.15	

식(11)을 식 (10)에 대입하고 식 (9)를 이용하여 T 에 대해 다시 계산한 결과가 Fig. 5~Fig. 10에 Calculation-2로 나타내었다. 보는 바와 같이 실험 데이터와 상당히 근접한 결과를 보여 주었다.

앞서 언급된 것처럼 활성화 에너지가 일정하지 않은 이유는 온도 혹은 전환값에 따라 반응역학이 다른 것으로 해석한다. 그러나 새로 제시된 지수함수에 의한 모델링에서는 이러한 변화가 보이지 않는다. 예를 들어 식 (10)에 포함된 상수 P_0 와 P_k 는 각각의 승온률에 의한 영향이 거의 없고, 따라서 그 값이 거의 일정함을 볼 수 있으며, 승온률에 의해 반응 온도의 변화를 보여주는 λ 값은 식 (11)에서 나타나듯이 선형으로 변함을 알 수 있다. 이는 식 (3)과 (4)를 이용한 모델링이 보여주는 결과와 달리, 온도 및 전환값에 따라 반응역학이 다르지 않음을 보여주는 것으로 추정되며, 보다 정확한 물리적 해석을 위한 연구가 더 필요하다.

5. 결 론

이 논문에서는 열 경화성 에폭시 고분자 재료에 대한 열화를 TGA 실험에 의한 무게 감소를 측정, 아레니우스 방정식을 기반으로 한 예측 모델을 기반으로 하여 정립하였다. 실험 결과에 의하면 무게 감소에 따라 활성화 에너지가 더 커지는 것이 확인되었고 따라서 활성화 에너지의 평균값이 의한 계산은 승온률이 커질수록 측정된 데이터와의 오차가 커짐을 알았다. 이러한 문제를 해결하기 위해 지수함수 급수를 이용한 새로운 모델링 방법을 제시하였으며, 그 결과 승온률에 관계없이 실험 데이터와 잘 맞는 것을 알 수 있었다. 아레니우스 방정식을 이용한 모델링과 지수함수를 이용한 모델링에서 유추되는 반응역학에 대한 물리적 해석이 상이함에 대해서 논의되었으며 이에 대한 연구가 좀 더 필요하다.

References

1. S. Noijen, R. Engelen, J. Martens, A. Opran, O. van der Sluis, and R. van Silfhout, "Prediction of the epoxy moulding compound aging effect on package reliability", *Microelectronics*

Reliability, 50(7), 917 (2010).

2. D. Lu, and C. P. Wong, "Development of Conductive Adhesives for Solder Replacement", *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*, 23(4), 620 (2000).

3. L. Frisk, and K. Saarinen-Pulli, "Reliability of adhesive joined thinned chips on flexible substrates under humid conditions", *Microelectronics Reliability*, 54(9), 2058 (2014)

4. Y. K. Kim, H. J. Kang, and J. K. Kim, "Analyses on Airbag Sensor Signals by Different Packaging", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 22(4), 105 (2015).

5. Y. K. Kim, and D. S. Hwang, "Experimental Assessment of PBGA Packaging Reliability under Strong Random Vibrations", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 20(3), 59 (2013).

6. B. E. Tiganisa, L. S. Burna, P. Davisa, and A. J. Hill, "Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends", *Polymer Degradation and Stability*, 76(3), 425 (2002).

7. B. M. D. Fernando, X. Shi, and S. G. Croll, "Molecular relaxation phenomena during accelerated weathering of a polyurethane coating", *J. Coat. Technol. Res.*, 5(1), 1 (2008).

8. T. Ozawa, "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", *Bulletin of the chemical society of Japan*, 38(11), 1881 (1965).

9. H. L. Friedman, "Kinetics of Thermal Degradation of Char-Forming Plastics from Thermogravimetry. Application to a Phenolic Plastic", *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 6(1), 183 (1964).

10. J. H. Flynn, and L. A. Wall, "General Treatment of the Thermogravimetry of Polymers", *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 70(6), 487 (1966).

11. J. W. Park, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, "A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method", *Polymer Degradation and Stability*, 67(3), 535 (2000).

12. M. Celina, K. T. Gillen, and R. A. Assink, "Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes", *Polymer Degradation and Stability*, 90(3), 395 (2005).

13. P. E. Sanchez-Jimenez, L. A. Perez-Maqueda, A. Perejon, and J. M. Criado, "Combined kinetic analysis of thermal degradation of polymeric materials under any thermal pathway", *Polymer Degradation and Stability*, 94(11), 2079 (2009).

14. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis", *Polymer Degradation and Stability*, 93(1), 90 (2008).

15. F. Huang, "Thermal Properties and Thermal Degradation of Cellulose Tri-Stearate (CTs)", *Polymers*, 4(2), 1012 (2012).
16. R. Svoboda, and Jirí Málek, "Glass transition in polymers: (In)correct determination of activation energy", *Polymer*, 54(5), 1504 (2013).
17. S. Vyazovkin, "A time to search: finding the meaning of variable activation energy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(28), 18643 (2016).