

Siloxane-Modified 에폭시 수지의 Morphology 및 기계적 성질에 관한 연구 : 1

신 동 근 · 신 세 문 · 김 영 철 · 박 선 회 · 이 명 환

한국화학연구소 재료실

(1992년 2월 13일 접수)

Morphology and Mechanical Properties of Siloxane-Modified Epoxy Systems : 1

Dong-Gun Shin, Sei-Moon Shin, Young-Chul Kim, Sun-Hee Park, and Myung-Hwan Lee

Material Testing Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 9, Daedeog Danji,

Dae Jeon, Korea 305-606

(Received February 13, 1992)

요 약 : Aminopropyl-terminated dimethyl siloxane oligomer 및 dimethyl-trifluoropropyl cooligomer로 반응시킨 경화 에폭시 수지의 morphology 및 기계적 성질에 관하여 검토하였다. 특히 siloxane oligomer와 에폭시 수지의 modification은 melting state와 solution state에서의 두가지 방법으로 행하였다. 이 결과 solution state에서의 경화 에폭시계가 melting state에서보다 열팽창계수 및 flexural modulus를 더 감소시킬 수 있었다. 또한 siloxane oligomer의 trifluoropropyl기의 농도가 증가함에 따라 siloxane oligomer의 T_g 는 증가하였고, domain 크기는 감소함을 알 수 있었다.

Abstract : Morphology and mechanical properties of cured epoxy systems chemically modified with aminopropyl-terminated dimethyl siloxane oligomer and dimethyl-trifluoropropyl cooligomers were investigated. Specifically, epoxy resin with modified siloxane oligomer was performed by two kinds of method, melting state and solution state reactions. Cured epoxy system in solution state could reduce the thermal expansion coefficient and flexural modulus more effectively than those in the melting state. Increasing the percentage of trifluoropropyl units of siloxane oligomer raised T_g and decreased domain size of siloxane oligomer.

서 론

플라스틱에 대한 toughening은 이미 오래전부터 제품의 물성향상을 위하여 사용되어 왔다. 반도체의 봉지제로 사용되는 에폭시 수지의 특징은 접착성,

밀착성이 우수하고 높은 인장강도와 탄성율을 가지며 내열성, 내약품성 및 치수 안정성이 우수하여 이 수지의 용도는 접착제로 부터 sealant, 도료, 전기, 전자부품재료, 토목, 건축용 등의 다방면에 이용되고 있다. 그러나 높은 가교도로 인해 경화물은 brit-

tle하여 내충격성이나 파괴강도 등에 약하다. 따라서 이 에폭시 수지의 특징을 유지하면서 위의 단점을 보완하는 연구가 계속 진행되고 있다. 특히 CTBN (carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymer)이나 ATBN(amine-terminated liquid butadiene-acrylonitrile copolymer) 등과 같은 저분자량의 elastomer를 이용한 에폭시 수지의 toughening 연구는 그동안 많은 연구결과가 발표되었다.^{1~12} 그러나 이들 elastomer의 경우 불포화 2중결합으로 인해 열안정성과 산화안정성이 낮아지므로 사용된 elastomer의 성질에 따라서 그 경화물의 물성저하가 발생될 수 있다.

이에 반해 siloxane oligomer는 열안정성과 산화안정성이 높고 매우낮은 T_g를 나타내므로 에폭시 수지외에도 폴리이미드 등과 같은 고강도 수지에 사용하여 toughness를 증가시키면서 내구성, 내한성, 내충격성, 소수성, 이형성 등의 여러효과를 부여할 수 있다.^{13~15}

특히 반도체용 봉지제의 경우 IC의 고집적화, package의 소형화, chip 크기의 대형화, Al 배선형태의 미세화가 진행됨에 따라 수지봉지에 따른 응력의 문제가 발생한다. 수지봉지에 따른 내부응력이 발생하면 IC chip표면의 passivation 막의 crack이나 chip 자체의 crack 또는 bonding wire의 절단 등 문제가 발생할 수 있다. 따라서 siloxane oligomer를 반도체 봉지용 epoxy molding compound(EMC)에 사용하여 thermal expansion coefficient(α₁) 및 flexural modulus를 저하시킴으로서 저응력화제로 사용하고 있다.

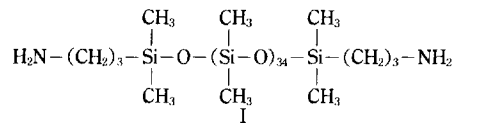
본 연구는 당 연구실에서 합성한 siloxane oligomer를 이용하여 에폭시 봉지제의 저응력화제로서의 특성평가를 시도하였다.

실 험

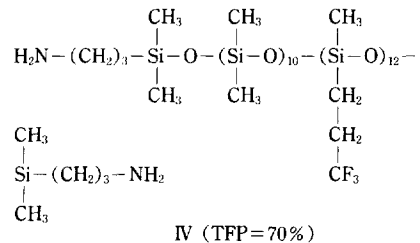
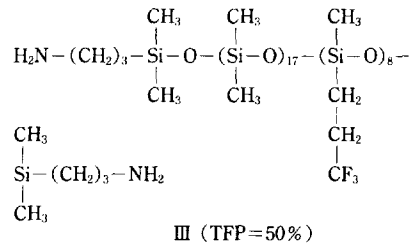
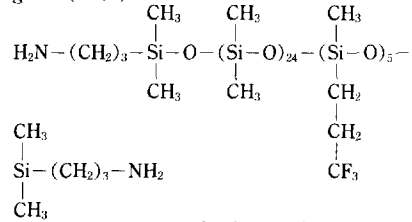
실험재료

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 Sumitomo Chemical사의 o-cresol novolac type(EOCN)인 ESCN-

195XL를 사용하였고, 경화제로는 Nippon Kayaku사의 phenol-novolac type(PN)인 PN-1을, 경화촉진제로는 일본 San Apro사의 1,8-Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene(DBU)를, 충전제로는 일본 Tasumori사의 fused silica인 RD-8을 사용하였다. 또한 저응력화제인 siloxane oligomer는 본 연구실에서 합성한 dimethyl siloxane homooligomer 및 dimethylmethyltrifluoropropyl siloxane cooligomer(trifluoropropyl content 30, 50, 70%)를 사용하였으며 그 구조는 Fig. 1과 같다.



Aminopropyl-terminated dimethyl siloxane homooligomer(DMS)



Aminopropyl-terminated dimethyl-methyltrifluoropropyl siloxane cooligomer(TFPS)

Fig. 1. Molecular structures of aminopropyl-terminated siloxane oligomer.

Siloxane-Modified 에폭시 수지의 합성

Siloxane-modified 에폭시 수지 반응은 2가지 방법으로 행하였으며 그중 하나는 melting state(110~140°C, 4~8hrs)에서 또 다른 하나는 toluene solution state^{16~19}(100~110°C, 10hrs)에서 aminopropyl-terminated siloxane oligomer와 excess EOCN을 반응시킨후 감압하에서 toluene 제거후 사용하였다.

배합 및 가공실험

각종 물성측정용 시편제조를 위하여 2종류의 배합을 행하였으며, 그중 하나는 neat resin system으로 siloxane-modified 에폭시 수지와 PN, DBU를 Brabender사의 Plasti-Corder인 PL-V150을 이용하여 100°C에서 10분간 60rpm에서 mixing하고 SEM, TEM 및 dynamic mechanical properties의 시편 제작용 시료로 사용하였다. 또 다른 하나는 EMC로 siloxane-modified 에폭시 수지, PN, DBU, fused silica 및 carbon black, wax 등을 Roll Mixer에서 melt blending시킨후 열적성질 및 기계적 성질 등을 알아보기 위한 시편제작용 시료로 사용하였다. 위에서 각각 배합된 시료를 가지고 독일 Lauffer사의 VSKO 12를 이용하여 160°C, 600psi에서 5분동안 molding후, 경화(180°C, 4hrs) 처리하여 각종 물성 시편으로 사용하였다.

Scanning Electron Microscopy(SEM)

Neat resin system 시편의 SEM 측정은 일본 JEOL사의 JSM-840A를 이용하여 liquid nitrogen에서 10분간 침적하여 파단한 후 gold coating을 하여 표면을 관찰하였다.

Transmission Electron Microscopy(TEM)

Neat resin system 시편의 TEM 측정은 일본 JEOL사의 JSM-1200EX를 이용, Kato method^{20~21}에 의하여 관찰하였다.

Dynamic Mechanical Properties

Neat resin system 시편의 dynamic mechanical properties 측정은 Rheometrics사의 RDS-II에 의하여 -150°C~220°C까지 heating rate 5°C/min, frequency 1Hz, geometry는 torsion rectangular, st-

rain 0.1%로 하여 측정하였다.

Thermal Properties

EMC 시편의 T_g 및 α₁은 Du Pont사의 943 TMA를 이용하여 heating rate 5°C/min, load weight 3g, micro-expansion probe로 N₂ gas하에서 측정하였다.

Mechanical Properties

EMC 시편의 flexural modulus 및 strength는 Instron사의 1125를 이용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Siloxane-Modified 에폭시 수지

Aminopropyl-terminated siloxane oligomer와 EOCN에 대한 반응은 위에서 이미 설명하였듯이 2가지 방법으로 반응시켰으며 이때의 반응종말점은 EOCN의 에폭시 group과 반응하는 amino group의 tertiary amine을 측정하여 total amine과 비교하였다.

Fig. 2는 trifluoropropyl(TFP)기의 농도변화에 따른 반응도를 측정한 것으로 TFP의 농도가 클수록 반응성이 훨씬 빠른 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 polydimethylsiloxane의 solubility parameter는 7.4~7.8이고 에폭시 수지는 ~10.9로 그 차이가 크며, 그 결과 이 두물질사이에는 compatibility가 거의 없다. 따라서 polar한 TFP기나 aromatic di-

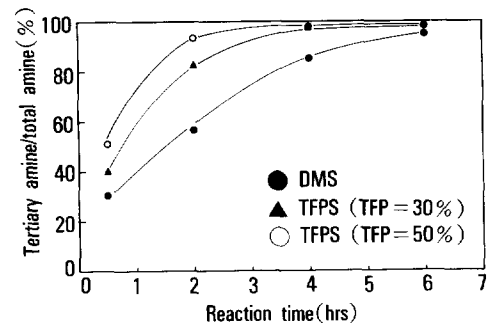


Fig. 2. Relationship between reaction time and tertiary amine/total amine(%) for the content of siloxane cooligomer in the melting state(MW=2800 g/mole).

phenyl기를 도입한 siloxane cooligomer를 사용하는 경우 solubility parameter가 증가되어 에폭시 수지와와의 compatibility가 증가된다. 따라서 TFP의 농도가 증가함에 따라 반응성도 빠를 것으로 추측되었다.

Morphology

에폭시 수지의 내충격성 등을 향상시키기 위하여 에폭시 matrix에 rubber를 첨가시키는 것은 이미 오래전부터 알려져 있으며 이 rubber의 종류에 따라서 그 효과를 증감시킨다.

Fig. 3(A)로부터 (E)는 melting state 하에서 excess EOCN과 TFP농도 변화에 따른 분자량 2800 g/mole의 siloxane cooligomer로 만들어진 cured neat resin system의 SEM 사진으로 (A)는 unmodified 에폭시 수지로 어떤 형태도 보이지 않는 반면, (B)는 homooligomer의 경우로서 어떤 일정한 domain의 형태는 없으나 (A)의 매끄러운 것과는 달리 불규칙적인 형태의 특성을 보여주어 경화에 앞서 si-

loxane oligomer와 에폭시 수지 사이의 incompatibility에 기인한 불완전한 mixing의 결과로 추측되었다.¹³

그러나 (C)로부터 (E)는 TFP의 농도가 증가할수록 domain의 형태는 거의 원형상태로 되며 크기도 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 TFP의 농도가 증가할수록 에폭시 수지와와의 compatibility가 증가되므로서 나타나는 현상으로 추측되었다. 이때의 neat resin system내의 siloxane content는 11.7% 이었다.

지금까지의 결과는 melting state에서의 SEM 사진이며, Fig. 4의 경우 toluene을 사용하여 반응시킨 siloxane-modified 에폭시 수지의 TEM 사진으로 (A)의 siloxane homooligomer나 (B)의 siloxane cooligomer 모두의 domain 크기를 비교하면 solution state에서는 0.1 μ m이하로 훨씬 작은 입자크기를 보여 주었다.

즉 solution state에서는 melting state와는 달리

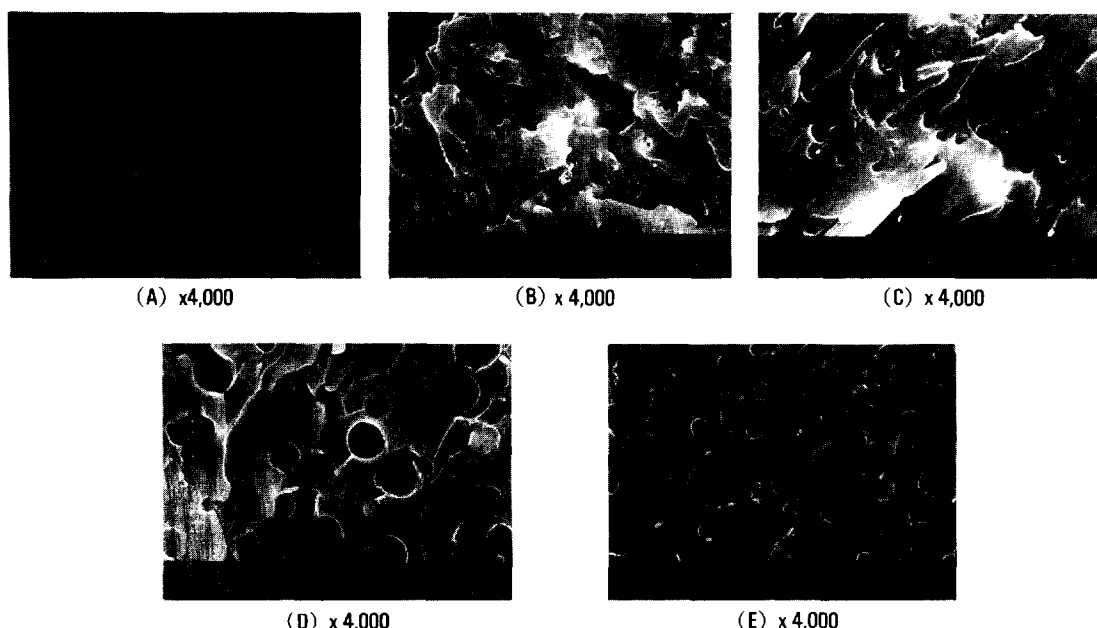


Fig. 3. SEMs of cured neat resin systems for the substituent content of siloxane oligomer in the melting state. Key : A. unmodified epoxy resin ; B, DMS(I) ; C, TFPS(TFP=30%)(II) ; D, TFPS(TFP=50%)(III) ; E, TFPS(TFP=70%)(IV).

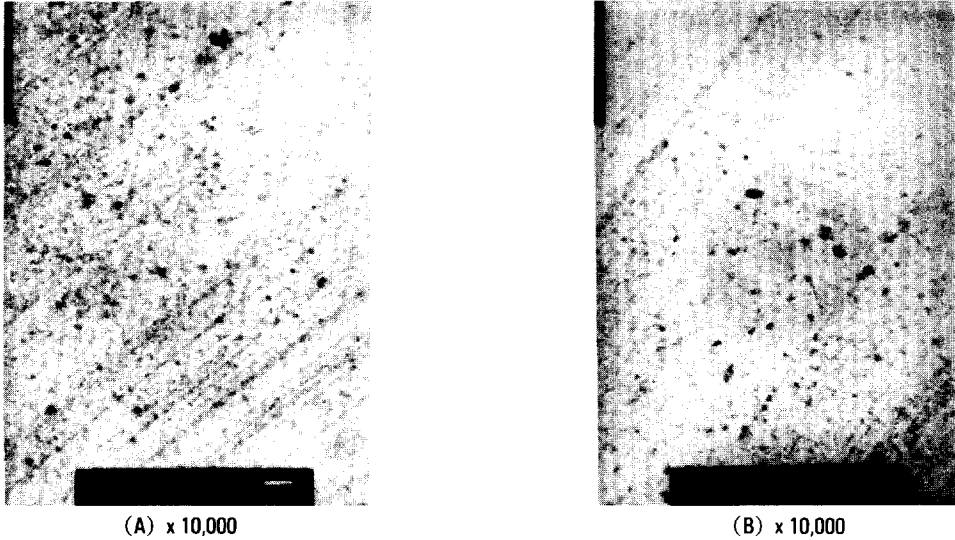


Fig. 4. TEMs of cured neat resin systems for the kind of siloxane oligomer in the solution state. Key ; A, DMS(I) ; B, TFPS(TFP=30%) (II).

homogeneous phase에서 반응이 일어나므로 치환기의 농도에 의한 compatibility의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

Dynamic Mechanical Properties

에폭시 수지의 동적 점탄성의 역학적인 완화는 가교 운동에 의존하는 것으로 α -transition은 crosslinking chain의 micro-brown 운동에 기인하여 경화물의 여러가지 재료특성에 영향을 주며, 특히 저온영역에서의 crosslinking chain의 부분적인 segment 운동에 의한 β -transition은 충격강도 등의 특성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

Fig. 5는 siloxane cooligomer의 TFP 농도에 따른 cured neat resin system의 dynamic mechanical properties를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보여지듯이 siloxane cooligomer는 치환체로서 TFP를 사용한 것으로 이 TFP의 농도가 증가함에 따라 epoxy의 T_g 는 일정한 경향을 보여 주지는 않았지만 대부분 173°C~182°C의 T_g 값을 나타내고 있다. (C), (D)에서 나타나듯이 TFP 농도가 50% 이상부터는 에폭시 수지인 EOCN과 PN과의 가교반응에 의하여 생긴 hydroxy ether linkage로 인한 -70°C 부근의 β -transition과

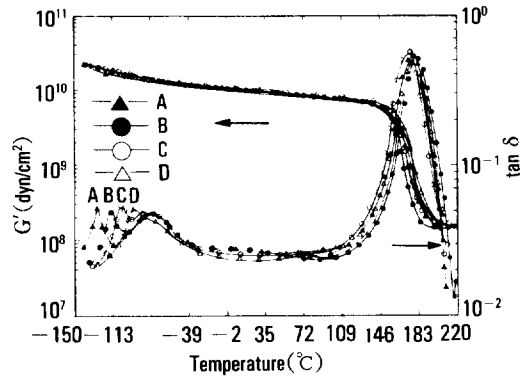


Fig. 5. Dynamic mechanical properties of cured neat resin systems for substituent content of siloxane oligomer in melting state(MW=2800g/mole). Key ; A, DMS(I) ; B, TFPS(TFP=30%) (II) ; C, TFPS(TFP=50%) (III) ; D, TFPS(TFP=70%) (IV).

겹쳐져서 나타남을 엿볼 수 있다.

위의 결과를 요약하면 Table 1과 같다.

Table 1에서 보여지듯이 에폭시 경화물의 T_g 는 173°C~182°C 부근으로 어떤 경향을 나타내지는 못하였고 β -transition은 unmodified 에폭시 수지보다 약간 더 낮은 온도로 shift되어 나타났음을 알 수 있

Table 1. Dynamic Mechanical Properties of Cured Neat Resin System

Sample	Siloxane oligomer Content (%)	Dynamic mechanical properties				
		Epoxy T_g (°C)	Epoxy $T\beta$ (°C)	Siloxane T_g (°C)		
Unmodified	—	178.3	-71.1	—		
Homooligomer	11.68	181.1	-72.7	-126.2		
Cooligomer	TFP content (%)	30	11.72	178.7	-74.0	-114.6
	50	11.65	173.3	-76.5	-104.0	
	70	11.60	182.3	-75.3	-92.8	

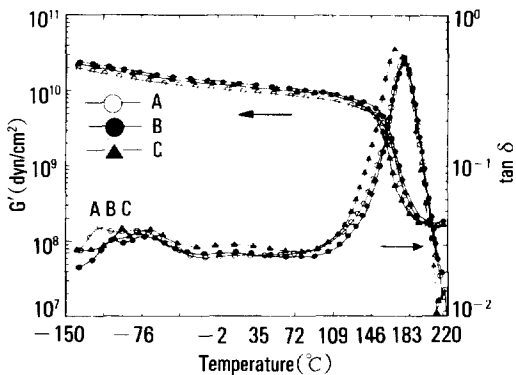


Fig. 6. Dynamic mechanical properties of cured neat resin systems for the substituent content of siloxane oligomer in the solution state(MW=2800g/mole). Key ; A, TFPS(TFP=30%)(II) ; B, TFPS(TFP=50%)(III) ; C, TFPS(TFP=70%)(IV).

었다. 또한 siloxane의 T_g 는 치환기의 농도가 증가함에 따라 거의 일정하게 높아지는 경향을 보여 주었다.

Fig. 6은 solution state하에서 excess EOCN과 siloxane을 반응시킨 siloxane-modified 에폭시 수지에 대한 cured neat resin system의 dynamic mechanical spectrum이다. Fig. 6에서 보듯이 치환기인 TFP의 농도에 따라 melting state에서와 마찬가지로 $-116^{\circ}\text{C} \sim -94^{\circ}\text{C}$ 의 범위에 걸쳐 siloxane의 α -transition peak이 나타났으나 그 peak폭이 melting state에 비해 broad한 경향을 보여 주었다. 이는 siloxane domain과 에폭시 matrix 사이의 계면에서 domain의 크기가 작아짐에 따라 total interfacial

area가 증가하고 이로 인하여 segment의 상호 확산도가 증가하기 때문이다. 따라서 이는 morphology 결과와 일치하는 것으로 볼 수 있다.

Mechanical Properties

전자부품을 봉지할 때의 열응력은 수지의 경화수축에 의한 것, 소자와 수지의 열수축차에 의한 것 등이 있지만 후자의 영향이 큰 것으로 알려져 있다.

이 열응력은 일반적으로

$$\delta = K \cdot E_r \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

로 표시된다. 여기서

δ : 열응력(Kg/cm²)

E_r : 봉지제의 탄성율

ΔT : T_g 와 실제온도와의 차이

K : 상수

α : 선팽창 계수

위 식으로 부터 저응력화를 시키기 위해서는 봉지제의 탄성율, 열팽창 계수 및 T_g 를 낮추어야 하나 각기 다른 문제점이 많은 것으로 사료되는데 일반적으로 고무를 분산시켜 domain구조를 가지게 하여 내열성을 저하하지 않고 탄성율 및 열팽창계수를 적게 하므로서 저응력화 시키는 방법이 알려져 있다.

Table 2는 EMC의 melting state와 solution state에서의 mechanical properties를 나타낸 것으로 치환기로는 TFP를 사용하여 농도별로 비교한 것이다. Table 2에 보여진 바와 같이 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하면 α_1 , T_g , flexural modulus 모두 낮은 수치를 보이고 있으나 이는 TFP의 농도가 증가함에 따라 에폭시 수지와와의 compatibility가 증가되어 대부분 낮아지는 경향을 보이고 있다. 그러나 α_1 의 경우 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하면 melting state에서의 값보다는 solution state에서의 수치가 훨씬 낮아져서 저응력의 효과를 더욱 가져올 것으로 예상되었으며 T_g 값의 경우도 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하면 약간 낮아지는 경향이 있으나 melting state나 solution state에서의 농도별

Table 2. Mechanical Properties of EMC(siloxane cooligomer MW=2800g/mole)

Items	Unmodified	Melting state			Solution state			
		Siloxane homo-oligomer	Siloxane cooligomer			Siloxane cooligomer		
			TFP(%)			TFP(%)		
			30	50	70	30	50	70
$\alpha_1 \times 10^{-5}/C$	2.75	2.37	2.37	2.13	2.26	1.96	1.89	1.96
$T_g(^\circ C)$	162.2	160.7	158.3	160.8	159.4	162.3	157.1	159.4
Flexural modulus (kg/mm ²)	1320	1130	1140	1120	1100	1090	1060	1070
Flexural strength (kg/cm ²)	1290	1090	1180	1080	1070	1260	1250	1260

T_g 값은 거의 큰 차이가 없음을 알 수 있었다. 이는 dynamic mechanical properties에서 얻은 값과 유사한 양상을 보여주고 있다. 이때의 EMC내의 siloxane content는 3.2%이었다.

또한 저응력의 척도로 확인되는 flexural modulus의 경우 TFP의 농도가 증가함에 따라 약간 낮아지는 경향을 보이며 melting state에서 보다는 solution state에서가 더 낮은 수치를 보여주어 보다 효과적임을 확인할 수 있었다. 그러나 flexural strength의 경우 unmodified 에폭시 수지의 값과 비교하면 melting state에서 낮아지는 경향을 보이나 solution state에서는 유사한 수치를 나타냈다. 이는 flexural strength가 낮은 siloxane content(neat resin system 기준 12% 이하)에서는 siloxane oligomer가 충전제로 사용한 fused silica에 대하여 coupling agent로서 작용하기 때문에 strength가 증가하는 것으로 보여진다.⁵ 특히 solution state에서 더욱 영향을 받는 것은 이때의 domain 크기가 0.1 μ m 이하로 극히 작기때문에 surface area가 커져서 계면에서의 bond strength가 증가되었기 때문이다.

이상의 결과로 미루어볼때 aminopropyl-terminated siloxane oligomer의 첨가에 대한 에폭시 수지의 modification은 melting state보다는 solution state에서 행한 실험이 EMC의 저응력화를 위해서는 꽤 효과적임을 확인할 수 있었다. 그러나 여기에 사용되는

siloxane oligomer의 양이 많아지면 저응력화제의 역할 외에, 이형제로서 작용이 되기 때문에 밀착성 및 molding시 가공성 등이 떨어지므로 물성에는 좋지 못한 영향을 끼칠 것으로 사료되는 바 적당량의 선정이 뒤따라야 될 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Siloxane-modified 에폭시 수지의 합성방법을 melting state와 solution state의 두가지 방법으로 비교검토 하였으며, 이 합성방법에 따라 cured neat resin system과 EMC의 물성에 차이가 많이 있음을 확인할 수 있었다.

2. Siloxane cooligomer의 치환기인 TFP 농도가 증가할수록 에폭시 수지와와의 compatibility가 증가되어 siloxane의 domain 크기는 감소되는 반면 T_g 는 증가되었다. 그러나 에폭시 수지의 T_g 는 크게 영향을 받지 않았다.

3. Solution state에서는 homogeneous phase가 형성되었으며 domain의 크기도 0.1 μ m 이하로 melting state에 비해 훨씬 작은 크기의 domain 분포를 보여주었다. 이 결과 EMC에서의 flexural modulus 및 열팽창계수의 효과적인 저감의 결과를 가져왔다.

참 고 문 헌

1. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
2. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 907 (1981).
3. J. F. Hwang and J. A. Manson, *Polym. Eng. Sci.*, **29**(29), 1466 (1989).
4. 垣丙弘, 熱硬化性樹脂, **8**(3), 1987.
5. T. Takahashi, N. Nakajima, and N. Saito, "Rubber-Toughened Plastics", ed. by C. Keith Riew, P245, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
6. E. M. Yorkgitis, C. Trans, N. S. Eiss, and JR., T. Y. HV, and I. Yilgor, "Rubber-Modified Thermoset Resins", ed. by C. Keith Riew, P137, American Chemical Society, Washington, D. C., 1984.
7. 趙智光一, 山下喜市, 新保正樹, 高分子論文集, **45**(11), 817 (1989).
8. R. S. Darke and D. R. Egan, "Epoxy Resin Chemistry", 1983.
9. S. Kunz Douglass, *J. Mater. Sci.*, 1109-1123 (1980).
10. N. Saito and T. Ikushima, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **55**(54), 1986.
11. 新保正樹, 趙智光一, 岡崎正敏, 日本接着協會誌, **17**(5), 192 (1981).
12. 新保正樹, 趙智光一, 岡崎正敏, 日本接着協會誌, **16**(7), 271 (1980).
13. Yorkgitis and E. M., *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 79 (1985).
14. J. S. Riffle, I. Yilgor, C. Tran, J. E. McGrath, and A. K. Banthia, In *Epoxy Resin Chemistry II*; R. S. Bauer, Ed.; ACS Symposium series 221, American Chemical Society; Washington, DC, 1983.
15. Iskender Yilgor and James E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 1 (1988).
16. Japan Kokai Patent, 1-230623 (1989).
17. Japan Kokai Patent, 64-9125 (1989).
18. Japan Kokai Patent, 63-238123 (1988).
19. Japan Kokai Patent, 1-113455 (1989).
20. K. Kato, *J. Electron Microsc.*, **14**, 219 (1965).
21. K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 38 (1967).