

실록산 올리고머가 에폭시 수지의 열안정성 및 내부응력에 미치는 영향

곽근호·박수진[†]·박준하*·김공수*

한국화학연구소 화학소재연구부, *충북대학교 화학공업부
(1999년 2월 22일 접수, 1999년 6월 5일 채택)

Effect of Siloxane Oligomer on Thermal Stability and Internal Stress of Epoxy Resins

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park[†], Jun-Ha Park*, and Kong-Soo Kim*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon 305-600, Korea

*School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received February 22, 1999; accepted June 5, 1999)

요약: 실록산 올리고머가 에폭시 수지의 열안정성 및 내부 응력에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. 분자 말단에 에폭시기를 갖는 실록산-에폭시 중합체를 실록산-DDM 예비 중합체와 DGEBA계 에폭시 수지를 반응시켜 제조하였다. TGA 데이터를 사용하여 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소 시의 온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT), 그리고 분해 활성화 에너지(E_d) 등을 구한 후 측정된 열안정성은 실록산 올리고머의 함량이 증가함에 따라 증가하였으며 5 wt %의 실록산 올리고머를 함유한 조성에서 최대값을 나타내었다. 본 블렌드의 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, α_r)와 굴곡 탄성률(E_r)로부터 내부응력을 구하였으며, 실록산 올리고머의 함량이 증가할수록 α_r 와 E_r 가 동시에 감소해 내부응력이 규칙적으로 저하되었다.

Abstract: The effect of siloxane oligomer content on thermal stability and internal stress of DGEBA epoxy resin was investigated. Siloxane-epoxy polymers having terminal epoxy group were prepared by reaction of siloxane-DDM prepolymer with DGEBA epoxy resin. Thermal stability was studied in terms of the initial decomposition temperature(IDT), temperature of maximum rate of weight loss(T_{max}), integral procedural decomposition temperature(IPDT), and decomposition activation energy(E_d) using TGA data. The thermal stability increased with increasing the siloxane oligomer content and showed a maximum value in the case of 5 wt % siloxane oligomer content in the blend system. While, the coefficient of thermal expansion(α_r) and the flexural modulus(E_r) allowed us to study internal stress of the blend system. As the content of siloxane oligomer increases, the internal stress systematically decreases as decreasing both α_r and E_r .

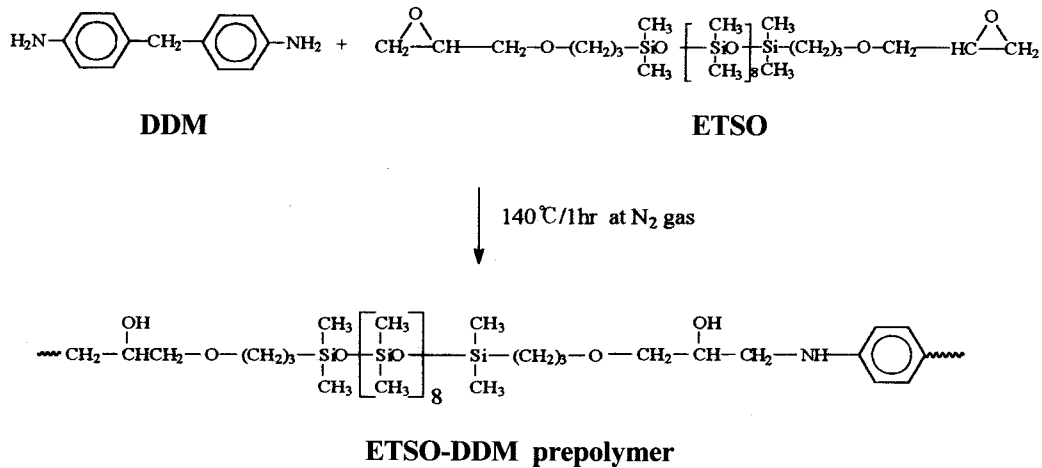
Keywords: Siloxane oligomer, Epoxy resin, Thermal stability, Internal stress

1. 서 론

에폭시 수지는 전기적 성질, 기계적 강도, 접착력, 그리고 내약품성이 우수한 재료로서 전기 절연체, 복합 재료의 매트릭스, 접착제 그리고 코팅 컴파운드 등의 용도로 주목받아 왔으며, 적절한 반응 기구의 선택 및 개발로 그 응용 범위를 극대화할 수 있는 특징을 지닌다[1]. 에폭시 분자 양말단의 에폭시기는 반응성이 풍부하여 경화제나 여러 첨가제의 선택 여하에 따라서 광범위한 경화 물성을 지니고 있으며, 비스페놀-A계 에폭시의 골격은 강직한 구조를 지니므로 강인성과 열적 특성이 우수하며 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 있다. 또한 주 사슬 내의 에테르 결합은 자유 회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며, 친수성 2급 알콜인 하이드록시기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있어 접착성과 반응성이 다양하면서도 우수하다. 그러나 반도체 봉지재의 몰딩 컴파운드 등에 사용되는 이관능성 에폭시 수지인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)는 경화제에 의해 반응이 개시되는 자체중합의 높은 가교도로 인해 매우 취약한 거동을 보여준다[2].

에폭시 수지에 다른 에폭시 수지를 블렌드 하거나 첨가제 및 개질제를 사용하는 이유는 좋은 가공성과 경화성, 높은 열적 안정성, 우수한 기계적 물성 및 내후성 등을 갖춘 이상적인 재료를 얻는데 그 궁극적인 목적이 있을 것이다. 그 중에서 앞서 언급한 에폭시 수지의 취약성을 극복하기 위해 강인화제로 Interpenetrating polymer network(IPN)에 사용되는 vinyl ester, unsaturated polyester 등과 같은 열경화성 수지[3]나 polyether ether ketone(PEEK), polyether sulfone(PES) 등의 열가소성 수지[4,5], 그리고 천연 고무, CTBN(carboxy terminated butadiene acrylonitrile elastomer) 및 acrylic elastomer가 사용되고 있다[6,7]. 그러나 에폭시 수지의 강인성 및 저응력화를 향상시키기 위해 CTBN 등의 탄성 중합체를 첨가하는 경우 이들 중합체들의 불포화 이중 결합으로 인해 열안정성 및 산화 안정성이 떨어지므로 내열성을 증강시키기 위해서 이중페닐기나 나프탈렌과 같은 벌크한 구조를 도입하거나 경화 에폭시 수지의 가교 밀도를 높이는 방법들이 보고되어져 왔다[8,9]. 그 중에서도 열적 안정성을 향상시키고 동시에 에폭시 네트워크의 취성을 감소시킬 물질로 실록산 올리고머를 본 실험에서 선택하게 되었는데, 실록산 올리고머는 열산화 안정성, 내수성, 우수한 전기적 성질, 유연성, 난연성, 그리고 저응력 등의 특성을 지니므로 인쇄 회로 기판이나 전자 재료, 항공용 복합재료 및 코팅 등의 high-tech 응용 분야에 적합한 개질제로 알려져 있다[10].

[†] 주 저자 (e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr)



Scheme 1. Preparation of ETSO-DDM prepolymer.

Table 1. The Formulation of ETSO-DGEBA Blend

DGEBA [wt %]	ETSO [wt %]	Mixed E.E.W ^a	DDM A.E.W ^b
100	3	188.85	26.99
100	5	191.05	27.21
100	10	196.40	27.72

^a Epoxide equivalent weight, ^b Amine equivalent weight

본 연구에서는 에폭시 수지의 열안정제 및 저응력화제로서 실록산 올리고머를 예비 중합체 형태로 DDM(diamino diphenyl methane)과 합성한 후 에폭시 수지 조성물에 블렌드하여 그 조성 변화에 따른 열안정성에 대해서 고찰하였으며, 굴곡 탄성률과 열팽창 계수를 통해서 내부응력을 구한 후 실록산 올리고머가 에폭시 수지의 내부 응력 변화에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

양말단에 에폭시기를 갖는 실록산 올리고머(epoxy-terminated siloxane oligomer, ETSO)는 도시바 실리콘사의 TSL-9986(에폭시 당량: 477 g/mol, 밀도: 0.99, Mw: 950)을 사용하였으며, 경화제로서 실록산 올리고머와 예비 중합체를 형성하는 DDM은 국도화학의 MAA-220(아민 당량: 49.5 g/mol, Mw: 199)을 사용하였다. 본 연구에 사용된 이관능성 에폭시 수지 DGEBA는 국도화학의 YD-128(에폭시 당량: 185~190 g/mol, 밀도: 1.16 g/cm³)을 사용하였다.

2.2. ETSO-DDM Prepolymer의 합성 및 블렌드 제조

DGEBA와 ETSO의 혼합 에폭시 당량(mixed E.E.W)과 아민 당량(A.E.W)을 1:1로 고정하기 위하여 식 (1)과 (2)[11,12]를 이용해 DDM의 양을 정한 후 삼각 플라스크에 넣고 90 °C로 가열하여 녹인 다음 ETSO 3, 5, 그리고 10 wt %를 첨가하여 140 °C에서 1시간 정도 질소 분위기 하에서 반응시켜 양말단에 DDM이 결합된 프리폴리머를 합성하였다. 이렇게 합성된 프리폴리머에 DGEBA를 블렌드하여 시료를 제조하였다. Table 1에 블렌드물의 조성비를 명기하였고 Scheme 1에 DDM과 ETSO의 화학 구조 및 이들의 프리폴리머를 합성하는 방법을 개략적으로 나타내었다.

$$\text{Mixed EEW} = \left[\frac{(\text{DGEBA EEW} \times \text{ETSO EEW})}{\left(\frac{\text{ETSO EEW} \times \text{DGEBA wt.}}{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)}} \right) \times 100 + \left(\frac{\text{DGEBS EEW} \times \text{ETSO wt.}}{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)}} \right) \times 100} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{DDM wt.} = \frac{\text{Total wt. (DGEBA+ETSO)} \times \text{DDM EEW}}{\text{Mixed EEW}} \quad (2)$$

2.3. 기기 분석

ETSO-DDM prepolymer의 관능기 변화 및 구조를 확인하기 위하여 Perkin-Elmer사의 FT-IR 분광기를 사용하였으며 주사 횟수는 20, 주사 범위는 4000~400 cm⁻¹에서 수행하였다. 또한 NMR spectra는 TMS(tetramethyl silane)를 표준으로 한 SYKES disk 7000 300 MHz FT/NMR spectrometer를 사용하였다.

2.4. 열안정성

실록산 함유 에폭시 수지의 열안정성에 대해 논의하기 위해서 앞서 합성한 ETSO-DDM 예비 중합체와 DGEBA 블렌드물을 90 °C에서 교반해준 후 교반시 발생한 기포를 실온의 진공 오븐에서 30분 정도 탈기시켰다. 기포가 제거된 수지를 90 °C에서 1시간, 150 °C에서 3시간 경화시킨 후 열중량 분석기(DuPont, TGA-2950)를 사용하여 35 °C에서 850 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

2.5. 내부 응력

DuPont사의 943 TMA를 이용하여 시편의 유리전이온도(T_g) 전후에서의 열팽창 계수(coefficient of thermal expansion, α_r)를 측정하였다. 승온 속도는 5 °C/min, micro-expansion probe로 N₂ gas하에서 실험하였다. T_g는 TMA 실험 결과 100 °C에서 190 °C의 온도 함수에서 열팽창계수의 탄젠트 값으로 결정하였으며, 굴곡 탄성률은 ASTM D790에 의거하여 지지대간 거리와 시편 두께와의 비를 16:1로 고정하였고, cross-head speed는 2 mm/min으로 유지하였으며 다음과 같은 (3)식을 통하여 구하였다[13].

$$E_r = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot d^3} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta m} \quad (3)$$

여기서, L : span length (mm),
b : width of specimen (mm),

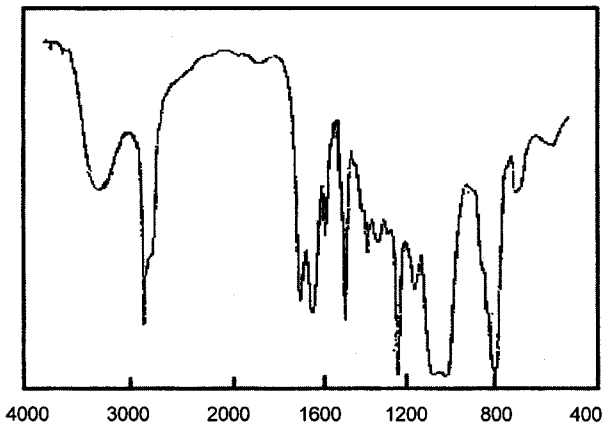


Figure 1. FT-IR spectra of ETSO-DDM prepolymer.

d : thickness of specimen (mm)
 Δp : change in force in the linear portion of the load-deflection curve (kgf)
 Δm : change in deflection corresponding to Δp (mm)

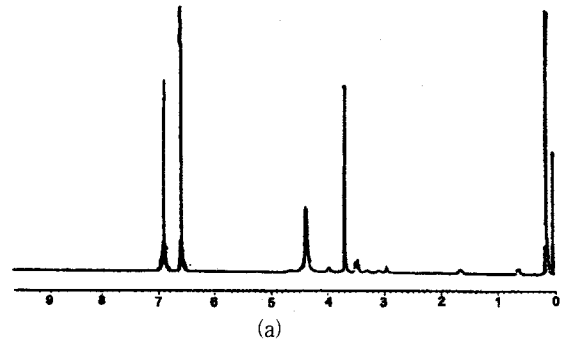
3. 결과 및 고찰

3.1. ETSO-DDM Prepolymer의 구조 확인

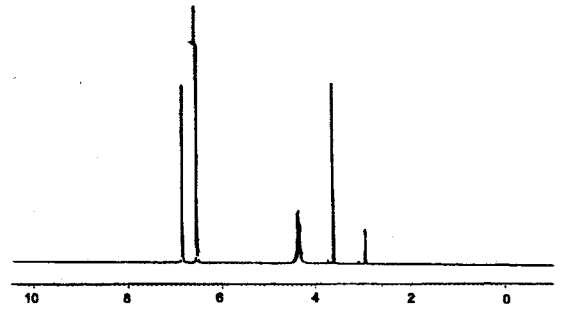
ETSO-DDM prepolymer의 구조는 FT-IR, ¹H-NMR, 그리고 ¹³C-NMR 등과 같은 분광학적 데이터로부터 확인하였는데 이는 중합 과정 중 작용기의 참여 및 변화에 초점이 맞추어 이루어졌다. Figure 1에 IR 피크를 나타내었는데 IR 분석 결과 3400(OH), 2928, 1248(Si-CH₃), 1384((CH₃)₂C), 1108(Si-O-C), (Si-O-Si), 1036(SiO-Si), 1611(phenyl-NH₂), 그리고 910(oxirane)의 피크를 나타내었다. IR은 측정 결과 ETSO-DDM 예비 중합체에서 실록산기(1108 cm⁻¹)와 DDM의 아미노 페닐기(1611 cm⁻¹), 그리고 oxirane 기(910 cm⁻¹) 등이 함유되어 있음을 알 수 있었다. 또한 반응물과 예비 중합체에 대한 NMR 측정 결과를 Figures 2 및 3에 각각 나타내었다. ¹H-NMR의 측정 결과 7.13, 6.82(C-phenyl-), 3.35(oxirane (CH)), 2.89, 2.74(oxirane (CH₂)), 1.65((CH₃)₂C), 그리고 0.21(Si-CH₃)에 특성 피크가 나타났으며 ¹³C-NMR 측정 결과 143.53, 127.68, 113.91(C-phenyl), 50.13, 44.67(oxirane), 41.61, 30.96((CH₃)₂C)에서 특성 피크가 나타났다. NMR 분석 결과로부터 생성 화합물을 확인할 수 있었다.

3.2. 열안정성

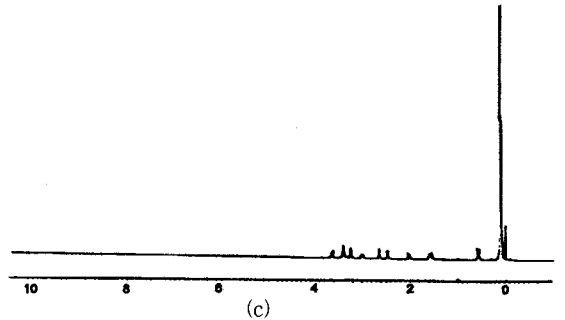
Figure 4에 ETSO 함량에 따른 DGEBA/ETSO 블렌드의 TGA 결과를 나타내었으며, 이를 통해서 Table 2에 나타낸 바와 같이 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소 시의 온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 그리고 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT) 등을 구할 수 있다[14]. DGEBA의 경화제로 ethylene diamine을 사용했을 때 IDT는 250 °C 정도로 이 온도를 초과하게 되면 빠른 내부 구조의 붕괴로 말미암아 급격한 물성의 저하를 나타내는데 비해 본 블렌드의 경우 IDT가 390~400 °C 정도로 높은 분해 개시 온도를 나타내고 있으며, ETSO 함량이 증가할수록 높은 T_{max} 값을 나타내 분해에 대한 지연 효과가 있음을 보여 주었다. 이 중에서도 IPDT는 Doyle에 의해 제안된 온도로서 TGA의 면적비로 얻어지는 정량적인 값이므로 열안정성에 대한 매우 재현성 있는 유용한 정보를 제공해 준다



(a)



(b)



(c)

Figure 2. ¹H-NMR spectra of starting materials and ETSO-DDM prepolymer; a) ETSO, b) DDM, c) ETSO-DDM prepolymer.

알려져 있다[15].

$$IPDT(°C) = A^* \cdot K^* \cdot (T_f - T_i) + T_i \tag{4}$$

여기서, A^* : area ratio of total curve and total TGA thermogram [$(A_1+A_2) / (A_1+A_2+A_3)$]
 K^* : coefficient of A^* , [$(A_1+A_2) / A_1$]
 T_i : initial experimental temperature, (35°C)
 T_f : final experimental temperature, (850°C)

Figure 5에 TGA의 면적비로 정의되어지는 A^* 와 K^* 를 구성하고 있는 각 영역별 면적을 나타내었다. A^* 는 전체 TGA 열분석도의 면적과 잔류량(residual amount)을 포함한 전체 커브 면적의 비로 나타낼 수 있으며 잔류량과 온도의 향으로 단순화된 값이다. K^* 는 A^* 의 계수로 사용되는 값이며 $A^* \cdot K^*$ 는 고유의 열안정성 지수로서 큰 값을 가질수록 높은 열안정성을 의미하는 것으로 알려져 있다[15]. Table 2의 결과에서 보여주듯이 IPDT 역시 실록산 올리고머의 함량이 증가함에 따라 증가하였는데 특이할 사실은 5 wt % 함량에서 모든 열안정성 인자가 최대값을 보인다는 것이다. 이는 5 wt %의 함량일 때 블리딩(bleeding)과 같은 부반응없이 가장 치

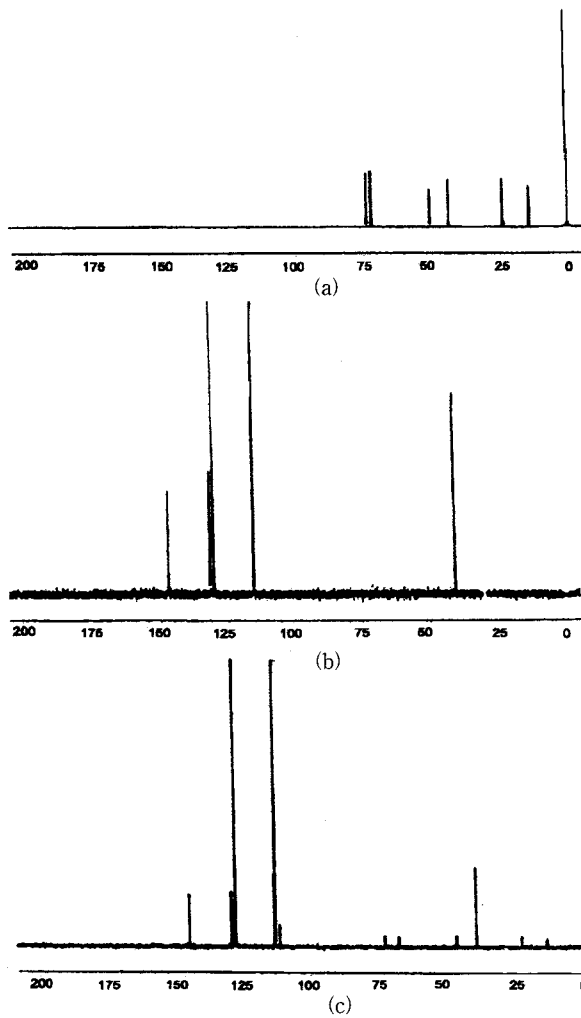


Figure 3. ¹³C-NMR spectra of starting materials and ETSO-DDM prepolymer: a) ETSO, b) DDM, c) ETSO-DDM prepolymer.

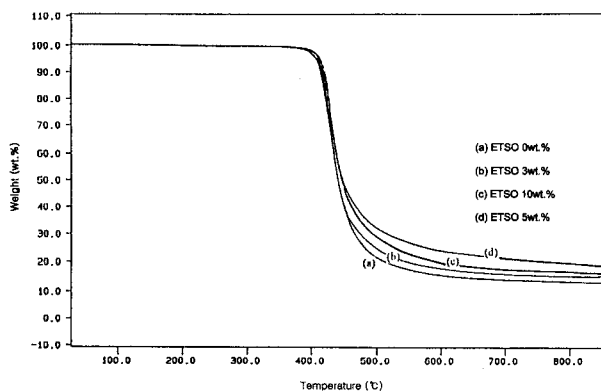


Figure 4. TGA thermograms of different contents of ETSO-containing DGEBA.

밀한 가교 구조의 형성이 가능해 실록산 올리고머의 분해 지연 효과 및 열소모 능력(heat-dissipating ability)이 우수하기 때문인 것으로 사료된다.

고분자 물질의 TGA를 통한 열안정성은 등온이나 동적모드에서

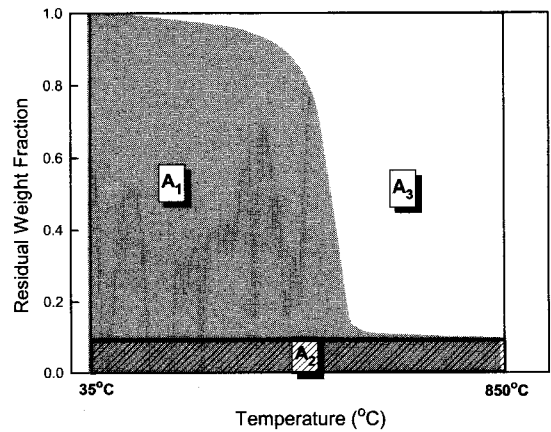


Figure 5. Schematic representation of A₁, A₂, and A₃ for A* and K*

Table 2. Thermal Stabilities of ETSO-DGEBA Blend

Contents of ETSO [wt %]	IDT [°C]	T _{max} [°C]	IPDT [°C]
0	391	437	623
3	393	457	635
5	400	462	649
10	397	458	646

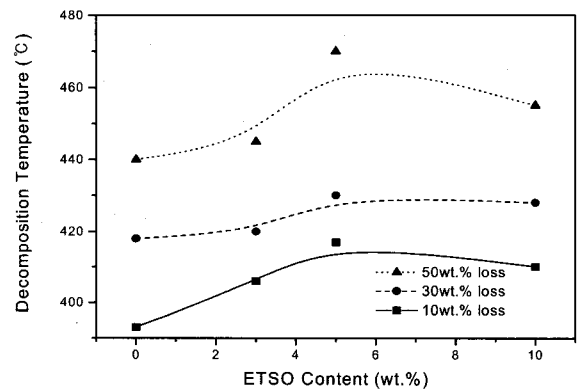


Figure 6. TGA thermograms of different contents of ETSO-containing DGEBA in nitrogen gas.

일정 중량 감소 분율에서의 분해 온도를 측정함으로써 정량적인 비교가 가능하다. Figure 6에 실록산 함량별로 중량감소 10, 30, 그리고 50 wt %되는 지점에서의 분해 온도를 나타내었는데, 이 그림에서 분해 온도는 Table 2의 경우와 마찬가지로 실록산 함량의 증가와 더불어 증가하는 분해 온도치를 나타내다 5 wt %에서 최대값을 나타내었다. 위와 같은 결과들로부터 실록산 올리고머가 분해를 지연시키는 효과를 나타내는 것을 알 수 있는데, 그 일례로 50 wt % 중량 감소시 분해 온도는 ETSO가 첨가되지 않은 경우 440 °C에서 5 wt %의 ETSO가 도입된 경우 470 °C로 같은 정도의 분해를 일으키기 위해서는 30 °C의 에너지가 더 필요하다는 것을 알 수 있다. 마찬가지로 실록산 함량의 증가와 더불어 일정 중량 감소에서의 분해 온도 역시 증가함을 알 수 있다. 이러한 실록산 올리고머의 도입으로 인한 분해 지연 효과는 열안정성에 있어서 매우 유익한 현상이며 열로부터 에폭시 수지를 안정화시켜주는 실록산 구조의 안정성에 기인하는 것으로 사료된다[16].

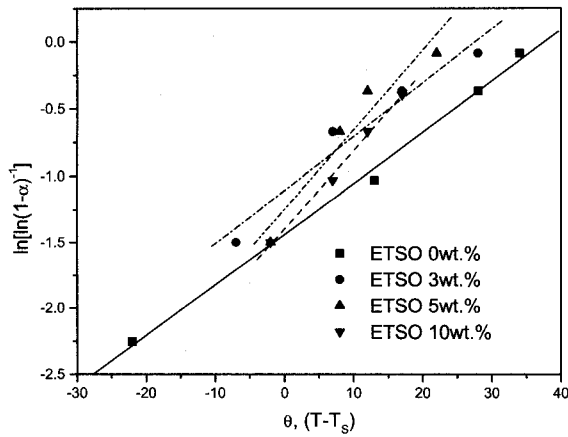


Figure 7. Plot of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ for ETSO-containing DGEBA.

Table 3. Decomposition Activation Energies of ETSO-DGEBA Blend

Contents of ETSO [wt %]	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	$\theta, [T-T_s]$	E_i/RT_s^2	E_i [kJ/mol]
0	-2.2504	-22	0.0383	169
	-1.0309	13		
	-0.3665	28		
	0.0874	34		
3	-1.4999	-7	0.0410	178
	-0.6717	7		
	-0.3665	17		
	-0.0874	28		
5	-1.4999	-2	0.0593	266
	-0.6717	8		
	-0.3665	12		
	-0.0874	22		
10	-1.4999	-2	0.0587	260
	-1.0309	7		
	-0.6717	12		
	-0.3965	17		

3.2.1. 열분해 활성화 에너지

열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열적 산화, 그리고 고분자가 고 구조의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있으며[17], 이러한 분해 반응의 실록산 함량에 따른 속도론적 고찰이 다음과 같은 Horowitz-Metzger의 적분식을 통해서 구할 수 있는 분해 활성화 에너지를 통해서 가능해진다[18].

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_i \theta}{RT_s^2} \quad (5)$$

- 여기서, α : decomposition fraction,
- E_i : decomposition activation energy,
- θ : $T-T_s$, T_s : temperature of maximum decomposition rate,
- R : gas constant

(5)식에서 분해 분율 (α)은 TGA에서 최대 중량 감소시의 온도

Table 4. Flexural Modulus (E_r), T_g , Thermal Expansion Coefficient (α_r) and Internal Stresses ($E_r \cdot \alpha_r$) of ETSO-DGEBA Blend

Contents of ETSO [wt %]	E_r [GPa]	T_g [°C]	α_r [$10^{-5}/^{\circ}\text{C}$]	$E_r \cdot \alpha_r$ [$10^{-5}\text{GPa}/^{\circ}\text{C}$]
0	2.52	179	15.14	38.1
3	2.48	177	13.53	33.6
5	2.43	173	12.10	30.3
10	2.39	171	11.12	26.6

(T_s)를 기준으로 했을 때 임의의 온도 (T)에서의 중량 감소 분율을 나타낸다. Figure 8에 도시한 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ 그래프의 기울기로부터 분해 활성화 에너지를 구한 후 Table 3에 그 값을 정리하였다. 실험 결과 ETSO 함량 5 wt %에서 가장 높은 분해 활성화 에너지를 나타내었으며, 이는 분해 과정에서 요구되는 에너지가 그만큼 높다는 것을 의미하므로 보다 우수한 열안정성을 나타낸다고 볼 수 있다.

3.3. 내부응력 (Internal stress)

반도체 봉지재의 경우 내부 응력은 패키지 크래킹(package cracking), 패시베이션(passivation), 레이어 크래킹(layer cracking) 그리고 알루미늄 패턴 변형 등을 유발할 수 있기 때문에[19] 고밀도 반도체 재료의 개발시 저응력 에폭시 몰딩 컴파운드의 제조가 필수적인 것으로 알려져 있다. 경화된 수지의 내부 응력은 굴곡 탄성률(E_r)과 T_g 이하에서 수지의 열팽창 계수(α_r)로부터 구할 수 있다[20].

$$S = K(\alpha_r - \alpha_s)E_r \Delta T \quad (6)$$

- 여기서, S : internal stress,
- K : constant of the system studied,
- α_r : coefficient of thermal expansion of the resin,
- α_s : coefficient of thermal expansion of the silicon chip,
- E_r : flexural modulus of the resins
- ΔT : difference of T_g and measurement temperature

$\alpha_r \gg \alpha_s$ 이기 때문에 (6)식은, 아래의 (7)식과 같이 단순화된다.

$$S = K \cdot \alpha_r \cdot E_r \cdot \Delta T \quad (7)$$

따라서 반도체 봉지재에 발생되는 응력은 수지의 열팽창 계수와 굴곡 탄성률에 의존적임을 알 수 있다.

Table 4에 TMA를 통한 열팽창 계수(α_r) 및 T_g 를 나타내었는데, T_g 아래 유리화 단계에서의 열팽창 계수는 50~100°C의 온도 범위에서 얻어졌다. 실험 결과 실록산 올리고머의 함량이 증가할수록 낮은 열팽창 계수를 나타냄을 알 수 있었다. 또한 실록산 올리고머를 사용했을 경우 천연고무나 acrylic elastomer 등의 탄성 중합체를 첨가한 경우와는 달리 현저한 T_g 의 저하를 보이지 않고 열팽창 계수를 효과적으로 감소 시켰음을 알 수 있었다.

Table 4에 나타낸 바와 같이 경화된 수지의 굴곡 탄성률(E_r)은 실록산 올리고머로 개질된 경우 함량에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 앞서 언급한 열팽창 계수와 굴곡 탄성률로부터 식 (7)을 이용하여 내부 응력을 구한 후 Table 4에 명기하였다. 내부 응력을 저하시키기 위한 방법으로 봉지재의 열팽창 계수나 굴곡 탄성률을 저하시키는 연구가 보고되어져 있는데[21], 그 중에

서 본 실험에서와 같이 ETSO-DDM prepolymer를 형성한 후 DGEBA와 블렌드하여 실록산 올리고머를 에폭시 수지 내에 도입하는 방법은, 굴곡 탄성률은 증가시키지 않으면서 에폭시 수지의 강인성을 높여주었으며, T_g 를 크게 저하시키지 않으면서도 효과적으로 열팽창 계수를 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 결과적으로 에폭시기에 도입된 실록산 올리고머가 에폭시 수지의 열안정제 및 저응력화제로서 유용성이 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

에폭시 수지와 실록산 올리고머의 상용성을 향상시키기 위해서 ETSO-DDM 예비 중합체를 합성한 후 DGEBA와 블렌드하여 실록산 함유 에폭시를 제조하고 ETSO 함량에 따른 구조 확인 및 열안정성, 그리고 내부 응력에 대하여 고찰하였다.

FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$, 그리고 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 통한 ETSO-DDM 예비 중합체의 구조 분석 결과 oxirane이나 아미노 페닐기, 그리고 실록산기 등이 함유된 구조를 확인할 수 있었다.

열안정성은 ETSO 함량 5 wt %에서 가장 우수한 열적 특성 및 분해 활성화 에너지를 나타내었다.

TMA로부터 유도된 열팽창 계수와 굴곡 탄성률을 통해서 구한 내부 응력은 실록산 올리고머의 함량이 증가할수록 감소하였다.

감 사

본 연구는 서울대학교 반도체 공동연구소를 통한 교육부의 반도체 분야 학술연구조성비 지원(과제번호 : ISRC97-E-1068)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry Series, 114, American Chemical Society, Washington DC., (1979).
2. C. A. May, "Epoxy Resins : Chemistry and Technology" 2nd Ed., Dekker, New York, (1988).
3. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer, J.*, **31**, 28(1999).
4. B. J. Jane, J. Y. Lian, L. R. Hwang, and W. K. Shin, *J. Reinf. Plast. Comp.*, **8**, 312(1989).
5. M. Akay, and J. C. Crackneil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 663(1994).
6. R. A. Pearson, and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828(1991).
7. H. B. Wang, S. J. Li, and J. Y. Ye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 789(1992).
8. A. Matsumoto, K. Hasegata, and A. Fukuda, *Polym. Int.*, **31**, 275(1993).
9. M. Ogata, T. Kwata, and N. Kinjo, *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 193(1987).
10. W. Noll, "Chemistry and Technology of Silicones," Academic Press, New York, (1960).
11. Japan Kokai Patent, 1-230623 (1989).
12. Japan Kokai Patent, 64-9125 (1989).
13. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647(1998).
14. G. H. Kwak, S. J. Park, J. R. Lee, and S. K. Hong, *Polymer(Korea)*, **23**, 281(1999).
15. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77(1961).
16. W. Brenner, D. Lum, and M. W. Riley, "High-Temperature plastics," Reinhold Publishing Corporation, New York, (1962).
17. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.*, **3**, 895(1965).
18. H. H. Horowitz, and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464(1963).
19. R. E. Thomas, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, **8**, 427(1985).
20. K. Kumata, K. Iko, and H. Tabata, *IEEE Trans. Comp. Hybrids, Manuf. Technol.*, **8**, 427(1985).
21. T. H. Ho, and C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 477 (1994).