

액상봉지재용 Diglycidyl Ether of Bisphenol F/Nadic Methyl Anhydride 수지 시스템의 경화 및 유변학적 거동

(The Cure and Rheological Behavior of Diglycidyl Ether of Bisphenol F /Nadic Methyl Anhydride Resin System for Liquid Encapsulant)

김윤진, 김창제, 윤호규
고려대학교 재료공학과

ABSTRACT

The cure and rheological behavior of Diglycidyl ether of bisphenol F, catalyzed by four kinds of imidazoles and a Nadic methyl anhydride curing agent were studied using a differential scanning calorimeter (DSC) and rheometer. The isothermal traces were employed to analyze cure reaction. The DGEBF/anhydride conversion profiles showed autocatalyzed reaction characterized by maximum conversion rate at 20~40 % of the reaction. The rate constants obtained from isothermal test showed temperature dependance, but reaction order did not. The order of reaction (m+n) was calculated to be close to 3. The measurements of viscosity and gelation time in the presence of inorganic fillers were carried out at different isothermal curing temperatures. The viscosity and gelation time increased with filler content at the same isothermal temperature.

1. Introduction

기존의 반도체 다바이스 봉지재로서 고상의 고관능성, OCN 및 Biphenyl계 에폭시가 주류를 이루었다. 그러나 최근에 EMC (epoxy molding compound)는 기존의 저압이송성형(transfer molding)으로는 두께 1 mm 이하의 패키지를 성형할 수 있는 능력이 부족할 뿐 만 아니라 CSP (chip scale package)의 board assembly 방법과의 차이에 의해 사용되어 질 수 없는 실정에 있다. 즉, CSP는 반도체 칩을 보호하기 위해 사용되는 고분자는 최초 액상, 또는 반고형으로 되어 있는 봉지재 (liquid encapsulant)로서 주로 dispensing이나 printing과 같은 방법으로 성형을 하고 있다. 현재 주로 거론되고 있는 액상 봉지재의 주재료는 cycloaliphatic epoxy, bisphenol epoxy, silicone rubber 등이 있다. 이러한 재료는 160 °C이하에서 60분 미만으로 완전한 경화가 이뤄져야 하며 자동화된 dispensing에 적당한 점성도 등의 여러 가지 요구사항을 충족시켜야 한다고 보고되었다.¹ 고분자 가공과 관련하여 가장 중요한 성질은 유변학적 거동이다. 열가소성 고분자의 경우, 가공 중에 눈에 띄는 재료의 화학적 구조의 변화가 없기 때문에 재료의 점도, 온도 및 전단 속도의 상관 관계가 공정의 중요한 기준이 된다. 그러나 열경화성 수지의 경우에는 물리적 공정뿐 만 아니라 화학적 공정을 모두 고려해야 한다. 왜냐하면 열경화성 고분자는 온도변화에 의한 분자 운동성의 변화와 경화반응에 의한 겔화, 또는 망상구조의 형성 등과 같은 분자구조의 변화에 영향을 받아 매우 복잡한 현상을 보이기 때문이다. 그러므로 경화동안 점도 및 경화거동의 예측은 열경화성 수지의 가공에 필수적인 요구 사항이다. 지금까지 수많은 에폭시 조성물의 경화거동에 대해 연구되었지만 bisphenol F계 에폭시에 대한 연구는 매우 미흡하다. 또한, 경화거동은 촉매 및 경화제의 종류에 의존하기 때문에 그 결과는 서로 다르다.

따라서 본 연구에서는 저점도의 Diglycidyl ether of bisphenol F (이하 DGEBF), Nadic methyl anhydride 경화제 그리고 4종의 imidazole 촉매를 각각 적용하여 등은 DSC 분석을 통해 경화 거

등을 규명하였다. 또한, 고충전화에 따른 120, 130, 140°C에서의 등온경화 조건에서 점도 변화 및 겔화 시간을 조사하였다.

2. Experimental

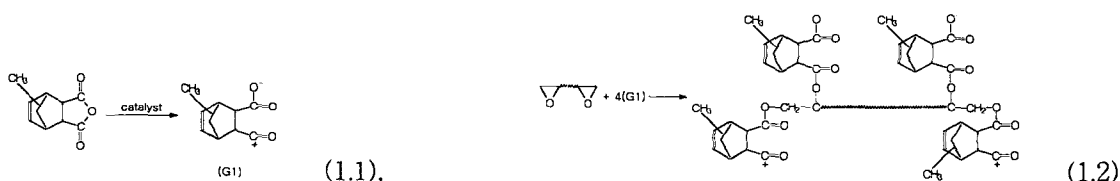
기저수지로서 DGEFBF (RE-304S, Nippon Kayaku Co.)와 Nadic methyl anhydride (KAYHRD MCD, Nippon Kayaku Co.)를 적용하였다. 무기 충전제로서 구형의 fused silica를, 계면결합제로서 γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane이 사용되었다. 반응촉매로서 1-Methylimidazole (이하 1MI), 2-Methylimidazole (이하 2MI), 2-Ethyl-4-methylimidazole (이하 2E4MI), 그리고 1-Benzyl-2-methylimidazole (이하 1B2MI)를 에폭시 100g에 대해 각각 0.020 mol 적용하였다. 에폭시와 경화제의 당량비는 1.1 : 1로 하였고, 유기물들을 균일한 용액이 얻어질 때까지 상온에서 용융 혼합하였다. 무기 충전제는 melt master batch와 상온에서 약 10분간 혼합한 후, 30°C에서 two-roll mill을 사용하여 약 20분간 재혼합함으로써 각 조성물을 최대한 균일하게 하였다.

한편, 등온시험은 TA Instruments사의 시차주사열량계 (DSC, TA-2910)를 사용하여 질소분위 기에서 수행되었으며, Rheometric Scientific Co.의 Advanced Rheometric Expansion System (ARES)을 이용하여 등온경화온도에서 점도변화와 겔화 시간을 측정하였다.

3. Results and discussion

Tanaka, Bauer 그리고 Chen 등²⁻⁴의 연구를 토대로 2MI를 촉매로 적용했을 때 본 연구의 경화 반응기구를 Figure 1의 I, II에 제시하였다.

I. Anhydride curing



II. Catalytic curing (homopolymerization)



Figure 1. Simplified reaction mechanism for DGEFBF cured with Nadic methyl anhydride and 2MI.

Figure 2는 촉매의 종류에 따른 Bisphenol F 에폭시 수지 조성물의 등온반응 전환율 (da/dt)을 경화시간의 함수로서 나타낸 것이다. 최대 피크가 모든 조성물에서 등온반응 전환속도의 피크가 나타나며, 최대 피크는 경화온도의 증가에 따라 증가하였고 점점 더 짧은 시간으로 이동하였다.

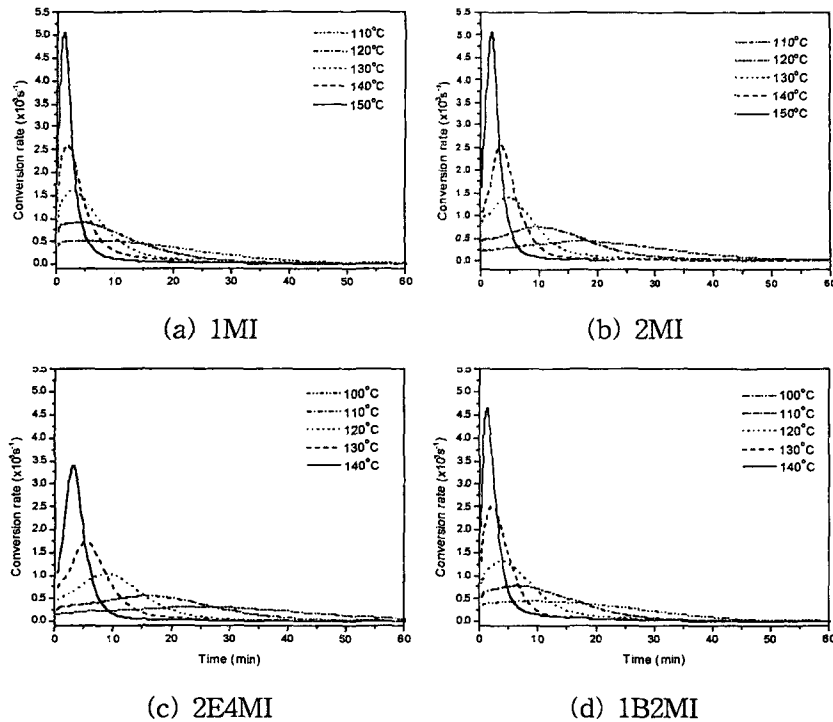


Figure 2. Conversion rate as a function of time at various isothermal curing temperatures of DGEBF resin compositions; the kind of catalysts is (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI and (d) 1B2MI.

Figure 2(a)와 (d), 그리고 (b)와 (c)의 형태가 유사하였으며, 동일한 경화온도에서 1B2MI를 적용했을 때, 가장 짧은 시간에 가장 큰 값의 최대 피크를 나타내었다. 전환량은 Figure 2의 전환율 곡선을 시간에 따라 적분함으로써 계산되었고 경화시간의 함수로 Figure 3에 나타내었다. 촉매의 종류에 따라 전환율 곡선의 형태가 달랐으며, 경화온도 및 시간이 증가할수록 전환량은 증가하였다. 전환량은 경화반응 시간이 증가함에 따라 증가하지만 결국에는 1에 미치지 못하고 한계 전환량에 도달하였다. Figure 2와 3의 결과로부터 전환량의 함수로서 전환율을 구하였으며, Figure 4에 그 결과를 나타내었다. DGEBF/anhydride 경화곡선은 전환량에 따라 최대 피크가 변하는 전형적인 자체촉매반응 모델 (autocatalytic reaction model) 형태를 나타내었다. 온도가 증가할수록 동일한 전환율에서 전환속도가 증가하였다. 1MI나 1B2MI를 촉매로 적용한 조성물이 Figure 4(b)와 (c)에 비해서 경화초기, 즉 전환량이 20~28 %의 범위에서 최대전환속도를 나타낸 반면, 2MI나 2E4MI를 적용한 조성물은 거의 40 %의 전환량에서 최대 전환율 피크를 보였다. 이것은 Imidazole 촉매의 종류에 따라 에폭시 수지 조성물의 개시반응기구의 차이에 의한 것으로 판단된다.

Figure 2~4 만으로 명확한 촉매의 종류에 따른 경화기구를 해석하기 어렵기 때문에 Kamal⁵에 의해 제안된 자체촉매반응 모델에 대한 등온전환속도 (isothermal conversion rate) 방정식과 Arrhenius 식을 이용하여 경화 파라미터를 구하였다. 경화온도의 함수로서 반응속도 상수 k_1 , k_2 의 Arrhenius plot을 Figure 5에 나타내었다. k_1 과 k_2 의 온도 의존성을 확인할 수 있었으며, Table 1에 일반화된 반응 상수들을 나타내었다.

Figure 6에 반응속도가 가장 빠른 1B2MI를 촉매로 적용하여 여러 등온경화 조건에서의 충전제 함량에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 나타내었다. 일반적으로 에폭시 수지와 같이 단계 중합에 의해 반응이 일어나는 물질의 겔화 시간은 저장 탄성율과 손실 탄성율이 같아지는 점, 즉 $\tan \delta$ 가 1이 되는

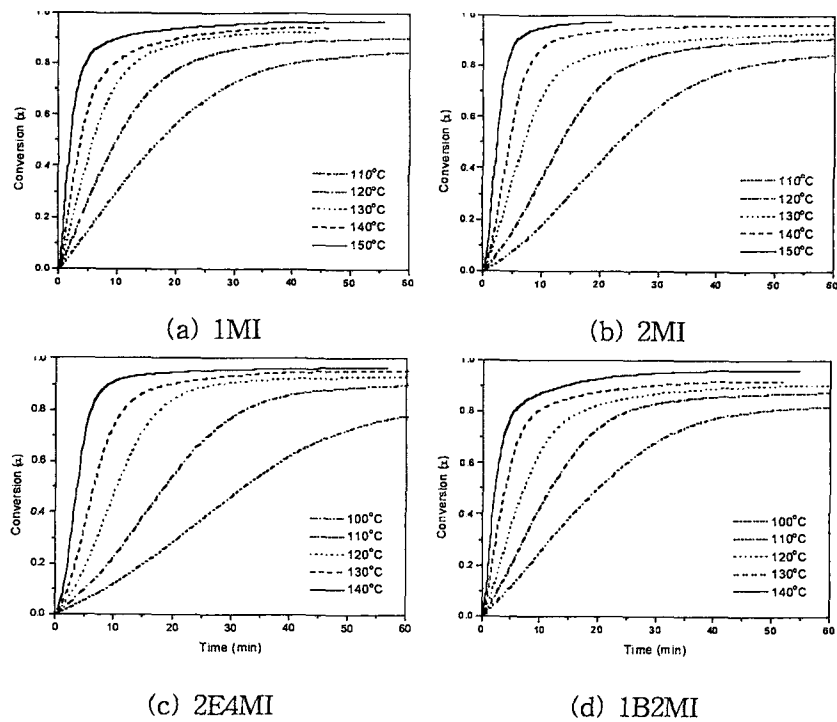


Figure 3. Conversion as a function of time at various isothermal curing temperatures of DGEBF resin compositions; the kind of catalysts is (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI and (d) 1B2MI.

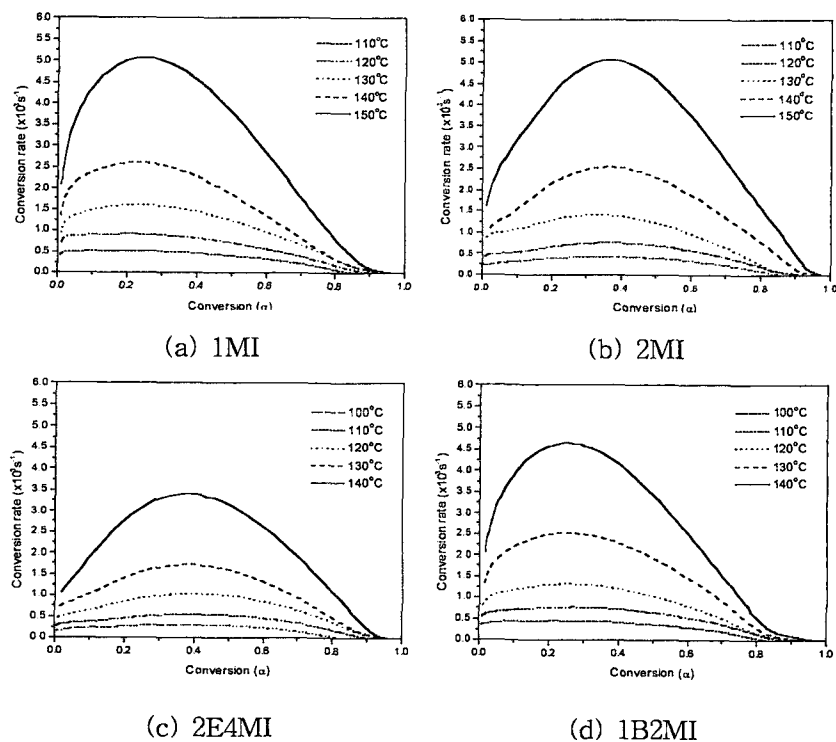


Figure 4. Conversion rate as a function of conversion at various isothermal curing temperatures of DGEBF compositions; the kind of catalysts is (a) 1MI, (b) 2MI, (c) 2E4MI and (d) 1B2MI.

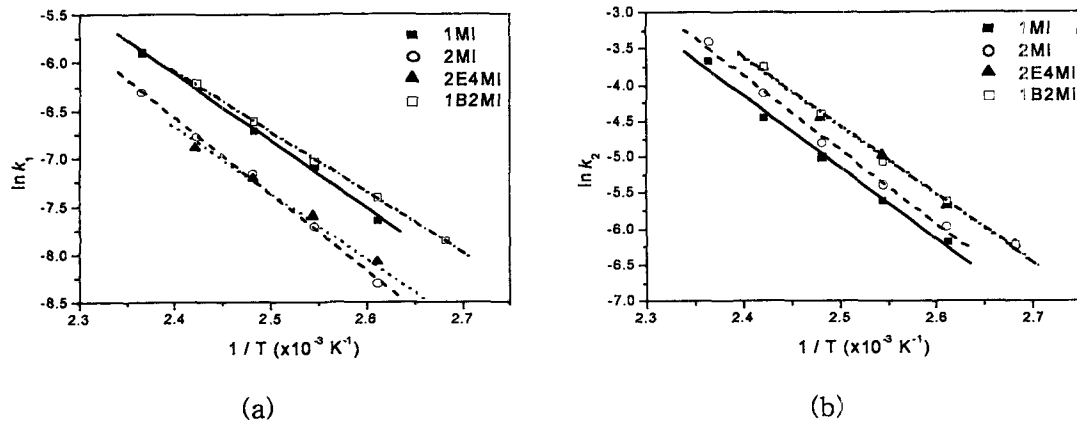


Figure 5. Temperature dependence of (a) k_1 and (b) k_2 .

Table 1. Generalized Kinetic Parameters

catalysts	temperature dependence of rate constant		m	n
	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)		
1MI	$4.90 \times 10^4 \exp(-58.6 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	$3.97 \times 10^8 \exp(-82.8 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	1.13	1.88
2MI	$2.68 \times 10^3 \exp(-66.1 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	$1.19 \times 10^9 \exp(-85.9 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	1.27	1.78
2E4MI	$1.88 \times 10^4 \exp(-57.2 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	$1.78 \times 10^8 \exp(-78.5 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	1.34	1.71
1B2MI	$7.86 \times 10^3 \exp(-52.1 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	$2.18 \times 10^8 \exp(-78.8 \text{kJ mol}^{-1}/RT)$	1.08	1.92

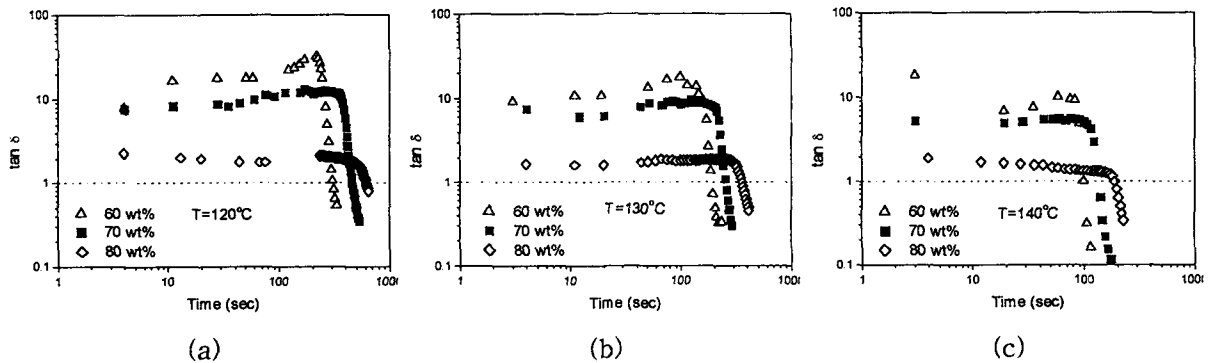


Figure 6. Variation of $\tan \delta$ as a function of cure time with respect to filler content at several isothermal temperatures. Catalyst is 1B2MI; Isothermal temperature is (a) 120°C, (b) 130°C and (c) 140°C.

시간으로 정의된다.⁶ 충전제 함량이 증가함에 따라 겔화 시간이 증가하였으며, 경화온도의 상승에 따라 겔화가 빨리 진행되었다. Figure 7에 120, 130, 140°C의 등온경화 조건에서 충전제의 함량에 따른 점도 변화를 경화시간의 함수로 나타내었다. 동적인 점도 변화는 초기에는 온도의 영향이 지배적이므로 일정한 점도를 유지하며, 경화온도가 증가할수록 낮은 점도를 나타내었으나 시간이 경과함에 따라 경화반응의 영향이 우세하게 되어 점도가 증가하고 어느 순간에 이르면 점도가 급속히 증가하였다. 한편, 모든 온도에서 경화 초기에는 충전제의 함량이 증가할수록 각 조성물의 점도는 높아졌다.

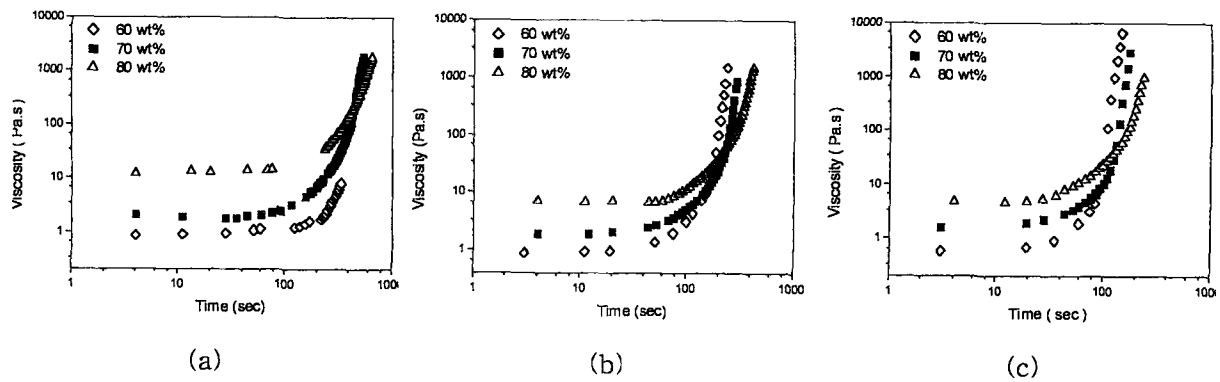


Figure 7. Viscosity change as a function of cure time with respect to filler content at several isothermal temperatures. Catalyst is 1B2MI; Isothermal temperature is (a) 120°C, (b) 130°C and (c) 140°C.

4. Conclusions

Bisphenol F계 에폭시 수지 조성물의 경화곡선은 전화량이 20~40%일 때 최대 값을 보이는 자체축매반응을 나타내었다. 속도 상수는 온도 의존성을 가지나 반응 차수는 온도 의존성이 없었으며, 반응 차수 m 과 n 의 합은 거의 3에 가깝게 나타났다. 동일 등온경화온도에 대해서 충전제 함량에 따라 겔화 시간은 지연되었고 점도는 상승하였다. Imidazole 축매의 종류에 따라 에폭시 수지 조성물의 초기 경화속도는 개시반응기구의 차이에 의해 달라지는 것으로 판단된다. 2MI와 2E4MI의 경우, 아민기에 의한 개시반응과 루이스 염기로서의 작용에 의한 개시반응이 일어나지만, 1MI와 1B2MI는 루이스 염기로서만 개시반응을 일으킨다. 또한, 1MI와 1B2MI를 축매로서 적용할 때 초기 반응속도가 다른 축매에 비해 크며, 경화반응이 진행됨에 따라 1B2MI와 2E4MI를 적용한 조성물의 경화속도가 거의 같고 2MI, 1MI의 순서로 경화속도가 변함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서 제안한 Figure 1의 반응기구모델이 상당히 신뢰할 수 있는 것으로 판단되어진다.

References

1. K. K. Baikerikar and A. B. Scranton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3449 (2001).
2. Y. Tanaka and R. S. Bauer, "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", ed. by C. A. May, chap. 3, Marcel Dekker, Inc., New York, p. 285-463, 1988.
3. L. S. Penn and H. Wang, "Handbook of Composites", ed. by S. T. Reters, 2nd ed., chap. 3, Chapman & Hall, London, 1998.
4. Y. C. Chen, W. Y. Chiu, and K. F. Lin, *J. Polym. Sci.*, **37**, 3233-3242 (1999).
5. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.* **14**, 23 (1974).
6. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).