Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 15, No. 2, 2008

경화촉매 분말의 입도조절 및 표면코팅에 의한 에폭시 레진 기반 혼합조성의 상온 보관특성 개선

이준식[a, b] · 현창용[c] · 이종현[c, *]
[a]한국생산기술연구원 정밀접합팀/마이크로조이닝센터,
[b]인하대학교 신소재공학부, [c]서울산업대학교 신소재공학과

Improvement of Pot Life in the Epoxy Resin-based Adhesive Formulation by Size Control and Coating of Curing Accelerator Powders

Jun-Sik Lee[a, b], Chang-Yong Hyun[c] and Jong-Hyun Lee[c, *]
[a]Micro-Joining Center/Advanced Joining Technology Team, KITECH
(Korea Institute of Industrial Technology) Incheon 406-840, Korea
[b]School of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 402-020, Korea
[c]Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea
(Received March 24, 2008; Accepted April 11, 2008)

Abstract To increase pot life in the formulation mixed with bisphenol F epoxy resin, anhydride-based curing agent, and imidazole-based curing accelerator powders as a paste material for high-speed RFID chip bonding, size variation of the imidazole-based powders and a coating method of the powders were adopted in this study. In experiment with regard to the size variation, the pot life was not outstandingly increased. Through the idea using the coating method, however, the pot life was increased up to 4.25 times in comparison with the addition of initial imidazole-based powders. Consequently, successive bonding of RFID chip could be performed with very short time of 5sec using the suggested formulation having improved pot life.

Keywords : RFID, Chip bonding, Epoxy resin, High-speed curing, Pot life

1. 서 론

Radio frequency identification(RFID) 산업의 확대와 칩(chip) 본딩(bonding)에서 새로운 접합 재료에 대한 관심이 증가되면서 최근 고분자 기반의 도전성 접착소재에 관심이 확대되고 있다[1-5]. 대표적인 도전성 접합 소재인 솔더(solder)에 비하여 고분자 기반 도전성 접착소재는 공정온도를 쉽게 낮출 수 있고, 공정시간 또한 짧게 가져갈 수 있기 때문에 솔더에 비해 상대적으로 낮은 신뢰성 특성에도 불구하고 RFID tag 제조와 같은 저가 접합 공정을 중심으로 지속적으로 그 적용이 확대될 것으로 예상된다[5]. RFID tag 제조 공정에서의 경쟁력은 단위 시간에 얼마나 많은 tag를 제조하여 제조단가를 낮출 수 있냐는 점인데, 대부분의 업체들이 R2R(reel-to-reel) 공정과 고속 칩 본딩 공정으로 이를 극복하고자 노력하고 있다[5]. 따라서 저온 속경화 특성의 전도성 접착소재는 고속 칩 본딩 공정을 구현하는데 있어서의 핵심 기술이라고 할 수 있다.

전도성 접착소재의 저온 속경화 특성을 구현하는 방법으로는 양이온 경화성 수지(cationic curable resin)와 에폭시(epoxy) 수지를 저온에서 고속으로 열

*Corresponding Author : [Tel : +82-2-970-6612; E-mail : pljh@snut.ac.kr]

경화시키는 하나 이상의 잠재성 양이온 촉매(latent cationic catalyst)를 첨가하거나[6], 라디칼(radical) 중합형 물질 및 개시제와 다가의 산화상태를 갖는 금속 이온을 첨가하는 방법[7], 아크릴(acryl) 변성 폴리우레탄 수지에 과산화물 및 아조화합물 경화제를 사용하는 방법[8], 잠재성 경화제와 마이크로 캡슐(micro capsule)화 처리된 경화촉매를 적용하는 방법[9] 등이 제시된 바 있다. 본 연구의 주요 저자들은 에폭시 레진에 잠재성 특성을 가지는 무수물(anhydride)계 경화제와 이미다졸(imidazole) 및 아민(amine)계 물질의 2종의 경화촉매를 사용하여 저온 속경화 특성을 구현한 바 있다[10]. 그러나 이 혼합조성(formulation)의 경우 상온 보존시간(pot life)이 90분 이내로 매우 짧아 상용화 측면에서 큰 문제점을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 이미다졸계 경화촉매 분말의 입도 변화와 경화촉매 분말 표면의 특수 코팅법을 통해 상온 보존시간을 증가시키는 방안을 시도해 보았다.

2. 실험방법

기본 혼합조성으로 반응성이 우수하면서 저점도 특성을 가지는 비스페놀(bisphenol) F 에폭시 레진에 경화제로서 레진 분자량의 80 wt.%에 해당하는 양의 무수물계 성분, 경화촉매로서 레진 분자량의 15 wt.%에 해당하는 양의 이미다졸(imidazole)계 성분을 첨가하였다[10]. 첨가 성분 중 이미다졸계 성분만이 분말 형태이며 나머지 성분은 모두 고점도의 유체였다.

경화촉매 역할을 하는 이미다졸계 분말은 기계적으로 분쇄한 후 채(sieve)를 통해 60~80 μm, 125~180 μm, 200~300 μm의 3종류로 그 입도를 구분하여 혼합조성에 적용해 보았다. 또한 이미다졸계 분말은 약 70°C의 융점을 가지는 특수물질로 코팅하여 기본 혼합조성에 적용해 보았다. 즉, 70°C 이상의 온도로 특수 코팅물질을 용융시킨 상태에서 200~300 μm 크기의 이미다졸계 분말을 뿌리면서 기계적인 혼합을 실시하는 방법으로 매우 단순하게 코팅 공정을 구현하였다. 단, 이미다졸계 분말의 융점은 약 90°C이므로 코팅 공정 과정에서 이미다졸계 분말은 녹지 않게끔 코팅 온도를 70~90°C 사이로 유지하였다. 기계적인 혼합 과정은 용융 코팅 물질의 양에 비해 많은 부피의 이미다졸계 분말을 첨가하는데 매우 유용하였다. 혼합이 완료된 상태의 이미다졸계 분말 복합체는 상온으로 응고시킨 후 다시 기계적으로 분쇄하여 200~300 μm 크기의 분말로 제조하였으며, 추후 기본 혼합조성에 첨가하여 상온 보존시간을 증가시키고자 하였다.

각 혼합조성의 상온 및 승온 조건에서의 경화 특성의 비교하기 위해서 DSC(differential scanning calorimeter)(모델명:DSC-Q100, TA사) 측정을 실시, 온도 상승에 따른 발열 또는 흡열 피크(peak)의 생성 특성을 관찰하였다. 아울러 혼합조성의 제조 후 상온 시효를 실시하며 30분 간격으로 점도의 변화를 관찰하면서 실제의 상온 보존시간을 측정하였다. 상온 보존시간은 혼합조성의 점도가 눈에 띄게 증가되는 시점을 기준으로 결정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1은 비스페놀 F 레진과 80 wt.%의 무수물계 성분, 15 wt.%의 이미다졸계 분말을 혼합시킨 혼합조성의 제조 시 이미다졸계 분말의 입도에 따른 DSC 시험 결과를 보여준다. 사용된 입도에 관계없이 거의 유사한 발열 곡선을 나타내고 있으나, 200~300 μm의 가장 큰 입도를 적용한 경우에서 상대적으로 폭이 좁은 발열 곡선이 관찰되어 동일 온도에 노출 시 상대적으로 경화시간이 다소 늘어날 수 있음을 예상할 수 있었다(60~90 μm 곡선과 125~189 μm 곡선은 거의 겹쳐 있음). 실제로 200~300 μm의 입도가 사용된 경우의 상온 보존시간은 120분 정도로,

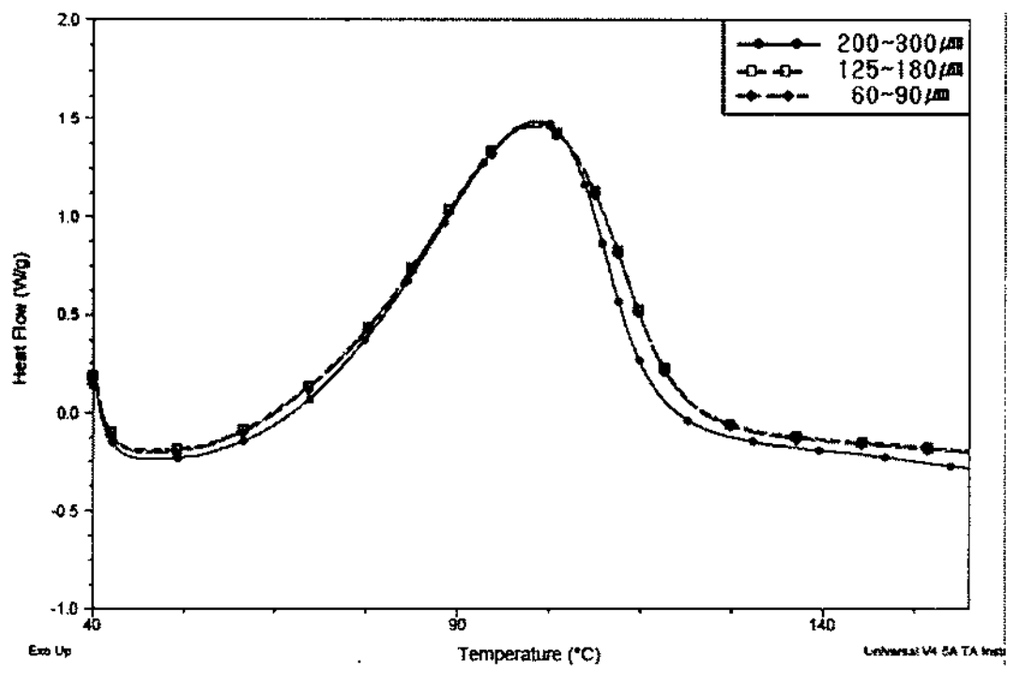


Fig. 1. DSC curves of the formulations mixed with Bisphenol F resin, anhydride-based curing agent and imidazole-based curing accelerator as s function of the powder size of the curing accelerator.

이보다 작은 수준의 분말이 사용된 조건에서의 상온 보존시간인 90분보다 상온 경화시간이 미미하게나마 개선됨을 확인할 수 있었다. 이는 동일한 양의 경화촉매 분말을 첨가할 경우 분말의 입도가 클수록 분말의 총 표면적이 상대적으로 작아지기 때문인 것으로 분석되었다. 즉, 경화촉매의 역할을 수행하는 이미다졸 분말은 혼합조성 내에서 서서히 용해된 후 점차 확산되면서 혼합조성 전반에 걸쳐 경화 반응을 촉진시키게 되는데, 일반적으로 용해 과정의 율속 반응(rate-limiting step)은 확산 과정으로 보고되고 있다[11, 12]. 확산제어 과정(diffusion-controlled process)에서의 용해 속도는 다음의 식과 같이 분말의 총 표면적과 비례관계를 가지게 된다[13, 14].

$$\frac{dc}{dt} = \frac{D}{Vh_D} S_c (C_s - C_t)$$

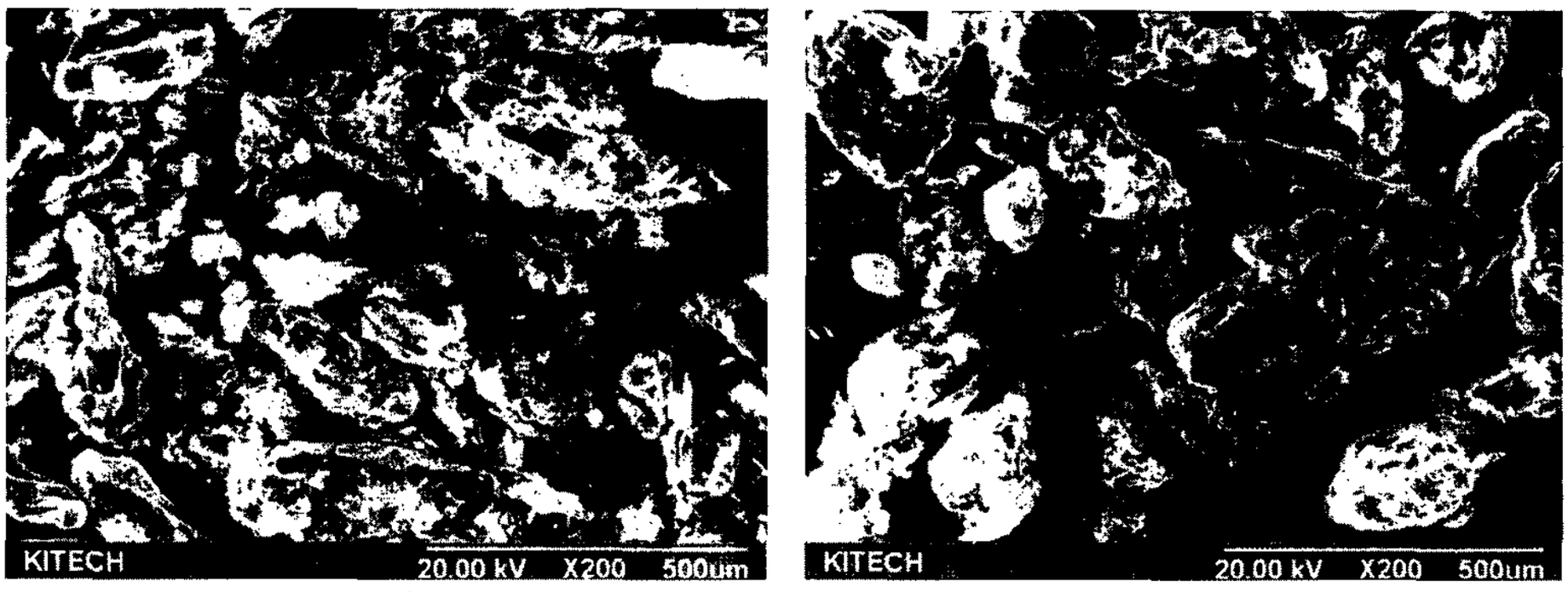
dc/dt : 용해 속도
D : 용질의 확산계수
V : 용매의 부피
h_D : 확산 경계층의 두께
S_C : 고상 용질의 총 표면적
C_S : 용매를 포화시키는데 요구되는 용질의 농도 (즉, 평형 용해도)
C_t : 시간 t에서 용매 내 용질 농도

따라서 분말의 입도가 더욱 커질 경우 상온 경화시간이 보다 증가될 수 있으나, 이는 혼합조성의 균질화 측면에서는 바람직하지 않은 방법으로 판단되어 이미다졸계 경화촉매 분말의 입도는 200~300 μm 크기로 결정하였다. 아울러 상온 경화시간을 근본적으로 증가시키기 위해서는 경화촉매 분말의 입도 변화만이 아닌 새로운 접근방안이 요청되었다.

최근 저온 속경화 특성을 구현하면서도 상온 경화시간을 충분히 확보한 페이스트(paste) 형태의 접착소재 제조법으로는 잠재성 경화제와 마이크로캡슐(microcapsule)화 처리된 경화촉매를 첨가하는 방법이 상용화되고 있다[9]. 이와 같은 마이크로 캡슐은 특정 온도 이하에서는 경화촉매 성분을 외부 물질과 분리시켜 경화속도에 영향을 주지 않으면서도 특정 온도 이상에서는 열에 의해 파괴되면서 경화촉매를 유출시킴으로써 경화속도를 크게 향상시키는 역할을 수행하게 된다. 이와 같은 방법은 고도의 코팅 공정 기술을 요구하므로 현재까지 그 판매가 범용적으로 이루어지지 않고 있으며, 재료 가격 또한 일반 경화촉매에 비해 매우 고가인 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 연구에서는 앞서 실험방법에서 언급된 바와 같은 매우 간단한 코팅 공정으로 경화촉매 성분인 이미다졸계 분말을 코팅하여 사용해 보았다.

그림 2는 약 200~300 μm 크기로 분쇄된 이미다졸계 분말의 초기 형상과 이를 특수 코팅한 후 다시 200~300 μm 크기로 분쇄한 상태에서의 주사전자현미경 이미지를 보여준다. 초기 상태에 비하여 대체적으로 코팅 후 분쇄된 분말의 표면 이미지가 다소 매끄러워 코팅이 이루어졌음을 간접적으로 확인할 수 있었고, 작은 입도의 분말수가 크게 감소되어 코팅 과정에서 소형 분말의 응집(agglomeration)이 일어났음을 관찰할 수 있었다.

그림 3은 코팅된 이미다졸계 분말이 사용된 혼합조성의 DSC 측정 결과를 보여준다. 초기 혼합조성에



(a) (b)

Fig. 2. SEM images of used imidazole powders: (a) before coating and (b) after coating using specific agent.

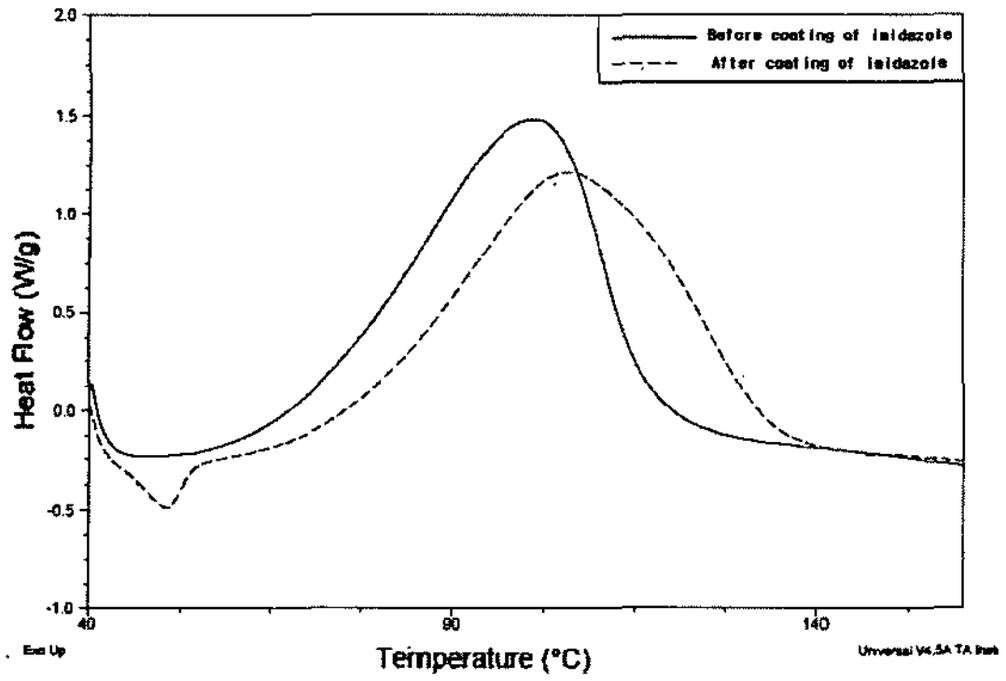
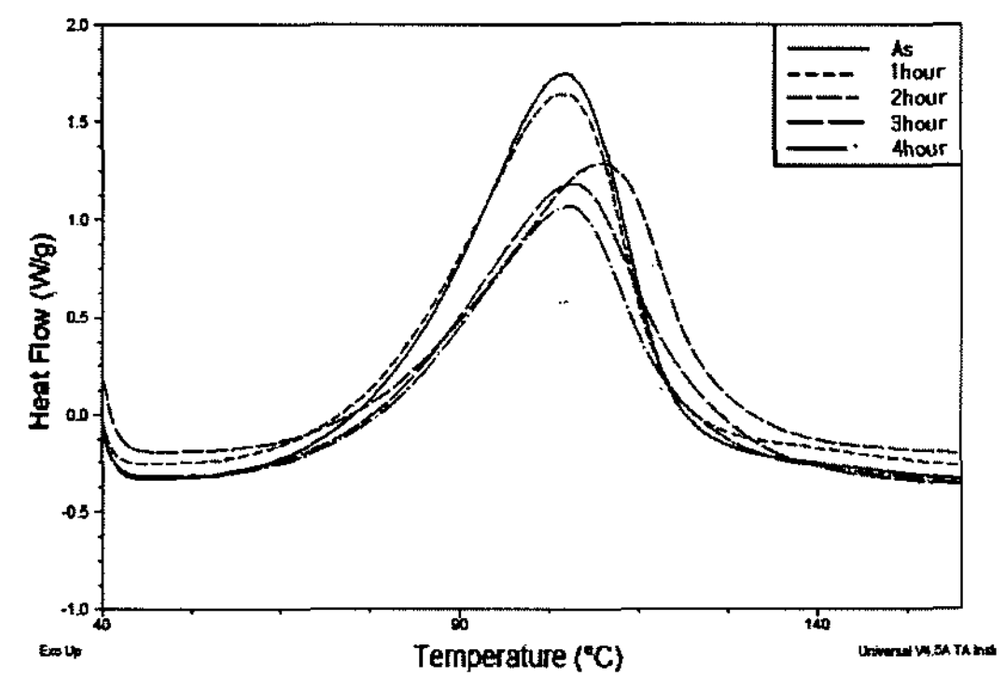
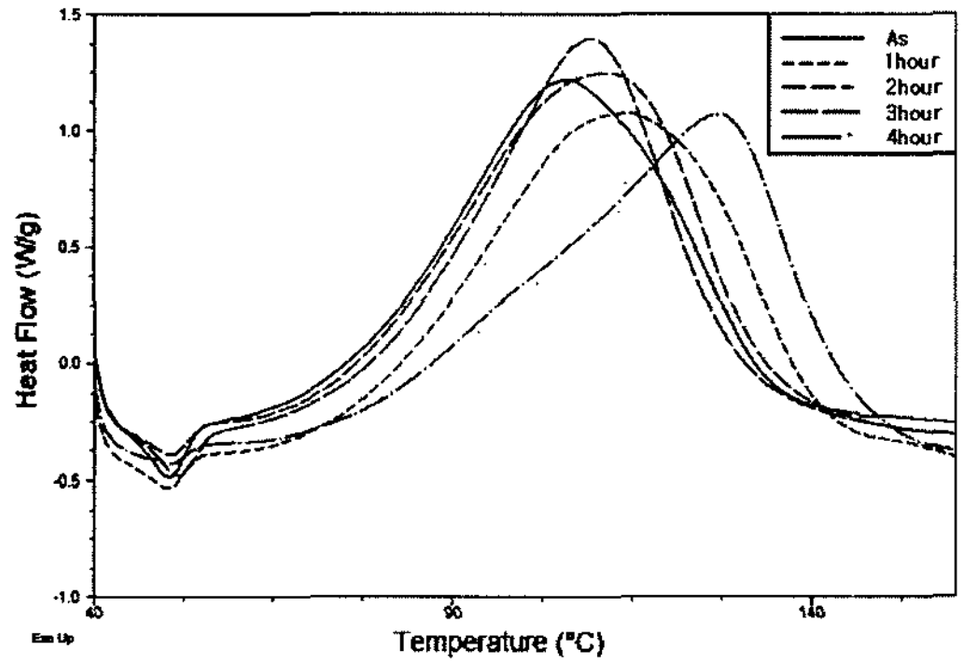


Fig. 3. DSC result of the formulation incorporating specially coated imidazole powders.



(a)



(b)

Fig. 4. DSC curves of the formulations as a function of aging time at 30°C: (a) formulation incorporating normal imidazole powders and (b) formulation incorporating specially coated imidazole powders.

비하여 이미다졸계 분말이 코팅된 경우는 50°C 부근에서 약간의 흡열곡선이 관찰되었으며, 이후 발열 곡선의 피크 온도도 보다 고온 위치로 전이되어 상온 경화시간이 증가될 수 있음을 예측할 수 있었다. 그러나 상온 부근에서의 경화속도를 지연 정도를 보다 정량적으로 분석하기 위해서는 그림 4와 같이 시효시간에 따른 DSC 발열 곡선의 변화를 관찰하는 과정이 필요하다.

그림 4는 제조 혼합조성을 30°C의 온도에서 1시간 간격으로 시효 경화시킨 후 실시한 DSC 결과를 보여준다. 예상대로 일반 이미다졸계 분말을 사용한 경우와 코팅된 이미다졸계 분말을 사용한 모든 경우에서 시효시간이 증가함에 따라 발열 곡선이 점차 축소되는 양상을 관찰되었다. 이는 상온 시효조건에서 경화가 진행됨에 따라 혼합조성 내의 미경화 분율이 점차 줄어들기 때문이다. 그러나 동일 시효시간에서 이러한 발열 곡선의 축소 정도는 일반 이미다졸계 분말을 사용한 경우보다 코팅된 이미다졸계 분말을 사용한 경우에서 훨씬 미미한 것으로 관찰되었다. 실제로 코팅되지 않은 200~300 μm 크기의 일반 이미다졸계 분말을 사용한 경우에서 측정된 상온 보존시간은 약 120분에 불과했으나, 코팅된 이미다졸계 분말을 사용한 경우에서는 약 510분의 상온 보존시간이 측정되어 상온 보존시간이 크게 개선되었음을 관찰할 수 있었다.

그림 5는 30°C의 온도에서 시효 시간에 따른 혼합조성의 경화도(degree of cure) 변화를 보여준다. 각 시점에서의 경화도는 혼합조성 제조 직후 측정된 발열 곡선의 면적을 100으로 보았을 때, 시효 후 발열 곡선의 면적을 측정하여 혼합조성 제조 직후 측정된

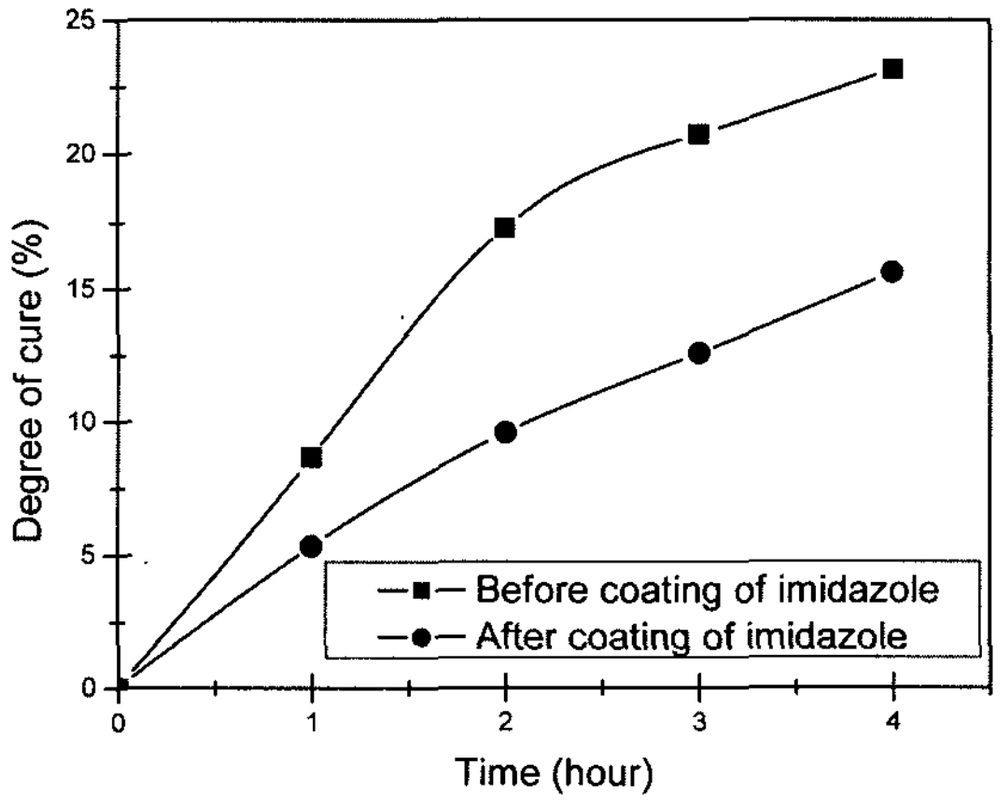


Fig. 5. Variation of degree of cure as a function of aging at 30°C: (a) formulation incorporating normal imidazole powders and (b) formulation incorporating specially coated imidazole powders.

면적으로부터 차감된 양의 상대적인 크기를 비교한 값이다. 코팅되지 않은 이미다졸계 분말을 사용한 경우 1시간 시효 시 경화도는 8.69%, 2시간 시효 시 경화도는 17.29%로 급격히 증가되는 양상을 보여주었다. 반면에 코팅된 이미다졸계 분말을 사용한 경우에서는 1시간씩 시효시간이 증가됨에 따라 경화도가 각각 5.34, 9.59, 12.57, 15.62%로 측정되어 코팅하지 않은 경우에 비해 상온 보존시간이 크게 향상됨을 정량적으로 확인할 수 있었다.

이상과 같이 경화촉매로 사용된 이미다졸계 분말을 적절히 코팅한 경우에 관찰되는 상온 보존시간의 향상 원인은 코팅 물질에 의한 장벽(barrier) 효과로 해석될 수 있다. 즉, 경화촉매는 레진과 경화제간의 가교(cross-linking)반응이나 레진간의 가교반응을 촉진시켜 혼합조성의 경화속도를 크게 증가시키는 역할을 수행하게 되는데, 경화촉매 분말을 가교반응과 무관한 물질로 코팅하게 되면 상온에서의 경화반응 속도 증가에는 영향을 미치지 않게 된다. 그러나 코팅된 이미다졸계 분말이 첨가된 혼합조성을 RFID chip의 접합 온도인 약 170°C 부근에 노출시키게 되면 승온 과정에서 코팅 물질이 용융되면서 대류현상을 통해 혼합조성 내에서 골고루 용해되고, 이 과정에서 노출되는 이미다졸계 성분 역시 급속도로 용해되면서 혼합조성 내에서 전체적인 레진과 경화제의 가교반응을 촉진시키므로 원래의 속경화 특성에는 영향을 미치지 않게 된다. 일예로 비스페놀 F 레진과 무수물계 성분만을 혼합한 조성의 경우는 170°C 부근에서 1분 이상의 경화시간이 소요되어 코팅된 이미다졸계 분말이 첨가된 경우에서 관찰된 5초가량의 속경화 특성과는 큰 차이를 나타내었다.

코팅된 이미다졸계 분말이 첨가된 경우에서도 상온 보존시간이 1일 이상 지속되지 않은 요인은 코팅 후 분쇄 과정에서 이미다졸 분말의 일부가 외부로 노출되었기 때문으로 분석되었다. 즉, 코팅 후 다시 기계적인 분쇄를 실시하는 과정에서 분말의 파괴는 임의적으로 발생하게 되므로 이미다졸 분말 자체가 파괴되면서 그 내부가 표면으로 노출될 수 있다. 따라서 초기 코팅 상태를 완벽하게 보존하면서 분말화 할 수 있다면 상온 보존시간은 더욱 증가될 수 있을 것으로 예상된다.

그림 6은 코팅된 이미다졸계 분말을 첨가한 혼합조성을 기반으로 제조한 ACP(anisotropic conductive paste) 접착소재를 사용하여 형성시킨 RFID 칩 접합부의 단면 미세조직을 보여준다. ACP 소재는 앞서 제시된 혼합조성에 지름 3 μm의 구형 Ag 분말을 20 wt.%의 첨가하여 제조하였다. 접합공정은 5초간 진행되었으며, 이 시간동안 하부 플레이트(plate)부의 온도는 120°C에서 150°C로 증가시키고, 상부 thermode는 170°C에서 180°C로 증가시키며 10N의 힘으로 열간압착 하였다. 그 결과 5초의 짧은 열간압착 공정시간 동안 안정된 접합강도를 나타낼 수 있도록 혼합조성의 경화가 일어나는 동시에 미세조직 이미지에서와 같이 첨가된 Ag 분말은 칩의 Au 범프(bump)와 Cu 안테나 패턴 사이에 소성 변형상태로 개제되면서 전기적인 통로를 형성시킴을 관찰할 수 있었다. 또한 이 경우 전용 리더(reader)기를 통해 tag의 인식이 정상적으로 이루어짐을 확인할 수 있었다.

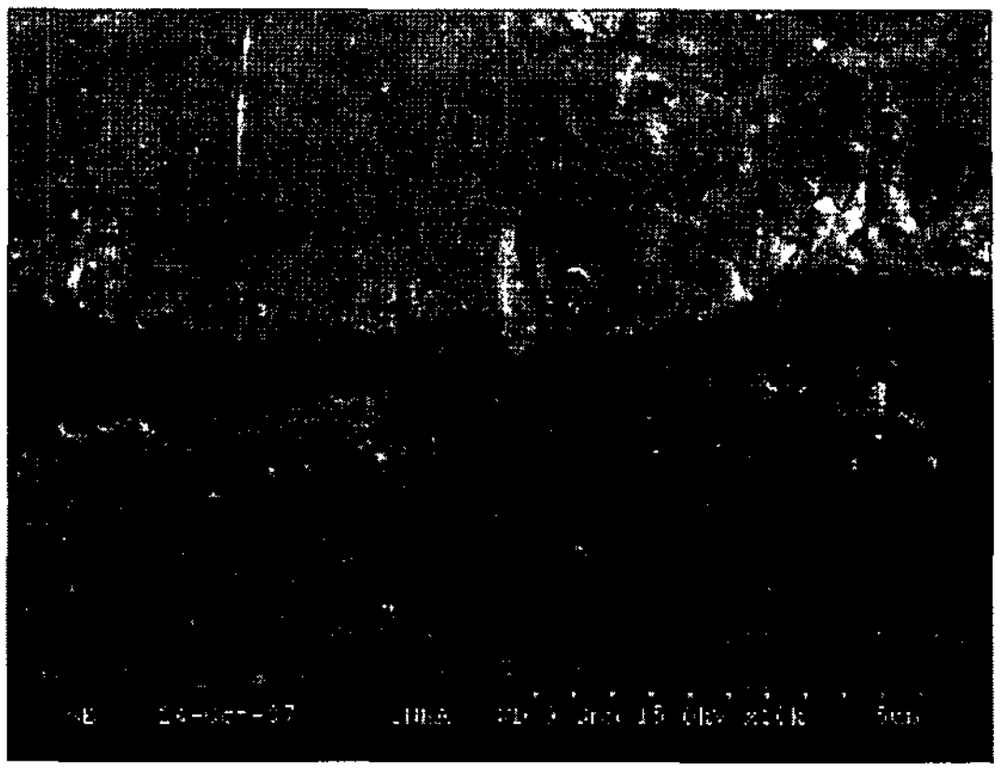


Fig. 6. SEM image showing the electrical path between *metal conductors formed by the plastic deformation of* Ag powder in ACP after the RFID chip bonding.

4. 결 론

저온 속경화 특성을 구현한 에폭시 레진, 무수물계 성분 및 이미다졸계 분말 혼합조성의 상온 보존시간을 증가시키기 위해 경화촉매로 사용된 이미다졸계 분말의 입도 변화와 분말의 특수 코팅법을 적용하는 방법으로 그 특성 변화를 평가해 보았다. 분말의 입도 변화 시 입도가 큰 경우에서 상온 보존시간은 미미하게 증가되었으나 큰 효과를 기대할 수 없었다. 반면에 이미다졸계 분말을 특수 코팅 처리한 경우는 상온 보존시간이 510분 이상으로 크게 향상되어 목

적한 특성을 어느 정도 달성할 수 있었다. 상온 보존 시간을 보다 증가시키기 위해서는 코팅 상태를 완벽하게 보존하면서 분말화 할 수 새로운 공정법의 개발이 요구된다.

참고문헌

[1] D. Wojciechowski, J. Vanfleteren, E. Reese and H.-W. Hagedorn: Microelectronics Reliability, **40** (2000) 1215.

[2] J. S. Rasul: Microelectronics Reliability, **44** (2004) 135.

[3] C.-M. Cheng, V. Buffa, W. O'Hara, B. Xia and J. Shah: Global SMT & Packaging, **5** (2005) 17.

[4] M. J. Yim and K. W. Paik: Int. J. Adhesion & Adhesives, **26** (2006) 304.

[5] M. Fairley, RFID Smart Labels, Tarsus Exhibition and Publishing, London (2005) 19.

[6] Korean Patent Publication, 2007-0092639.

[7] Korean Patent Number, 0673778.

[8] Korean Patent Number, 2003-0041572.

[9] U.S. Patent Number US 6,555,602.

[10] J.-S. Lee, J.-K. Kim and J.-H. Lee: Collection of the Awarded Research Papers in RFID/USN Korea 200, Korea Association at RFID/USN, Seoul (2007) 43.

[11] H. Nogami, T. Nagai and A. Sasuta: Chem. Pharm. Bull., **14** (1966) 329.

[12] J. T. Carstensen: Theory of Pharmaceutical System, Academic Press, New York (1972) 238.

[13] A. Noyes and W. Whitney: J. Am. Chem. Soc., **19** (1987) 930.

[14] W. Nernst and Z. Phys: Chem., **47** (1904) 52.