

## 구리기판의 표면처리 및 접착증진제 함량에 따른 에폭시 컴포지트의 접착특성

김은진<sup>1,2</sup> · 김정수<sup>2</sup> · 장영욱<sup>2</sup> · 김동현<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>한국생산기술연구원 소재부품융합연구부

<sup>2</sup>한양대학교 재료화학공학과

(2022년 05월 26일 접수, 2022년 08월 09일 수정, 2022년 10월 04일 채택)

## Adhesive Properties of Epoxy Composite According to the Surface Treatment of Cu Substrate and Adhesion Promoter Content

Eun-jin Kim<sup>1,2</sup>, Jung Soo Kim<sup>1</sup>, Young-Wook Chang<sup>2</sup>, Dong Hyun Kim<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Materials & Component Convergence R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),  
143, Hanggaul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Material Chemical Engineering, Hanyang University, 55, Hanggaul-ro, Sangnok-gu,  
Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

(Received May 26, 2022, Revised August 09, 2022; Accepted October 04, 2022)

**요약:** 본 연구에서는 표면처리된 Cu 리드프레임과 에폭시 컴포지트의 접착강도를 향상시키기 위하여 신규 고분자 접착증진제인 poly(itaconic acid-co-acrylamide) (IAcAAM)를 합성하였다. 이타콘산과 아크릴아마이드를 포함하는 IAcAAM은 라디칼 수성 중합을 통해 제조되었다. IAcAAM의 구조 및 물성은 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC 및 DSC로 분석하였다. Cu 리드프레임의 표면은 고온, 알칼리, UV 오존으로 처리하였다. 표면처리 후 Cu 리드프레임의 접촉각이 감소함에 따라 Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 접착강도는 증가하였다. 에폭시 혼합물에 IAcAAM을 첨가함에 따라 Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 접착강도가 증가하였다. 또한, 에폭시 혼합물에 실리카 함량이 증가할수록 Cu 리드 프레임과 에폭시 컴포지트의 접착강도는 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, we synthesized poly(itaconic acid-co-acrylamide) (IAcAAM) used as a novel polymer adhesion promoter to improve the adhesion strength of surface-treated Cu lead frames and epoxy composites. IAcAAM comprising itaconic acid, acrylamide was prepared through radical aqueous polymerization. The chemical structure and properties of IAcAAM was analyzed by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, GPC, and DSC. The surface of the copper lead frame was treated with high temperature, alkali, and UV ozone to reduce the water contact angle and increase the surface energy. The adhesive strength of Cu lead frame and epoxy composite increased with the decrease of contact angle. The adhesive strength of Cu lead frame/epoxy composite increased with the addition of IAcAAM in epoxy composite. As silica content increased, the adhesive strength of Cu lead frame and epoxy composite tended to slightly decrease.

**Keywords:** Adhesion promoter, Adhesive strength, Epoxy composite, Cu lead frame, Poly(itaconic acid-co-acrylamide)

<sup>†</sup> Corresponding author: Dong Hyun Kim (dhkim@kitech.re.kr)

## 1. 서론

에폭시 몰딩 컴파운드(EMC)는 반도체 소자를 외부의 충격, 진동, 수분, 열 등으로부터 보호하기 위해 패키지 몰딩 공정에서 사용되는 복합소재이다[1]. EMC는 에폭시 수지 및 경화제, 실리카와 같은 무기 충전제를 주성분으로 하며, 이외에 카본블랙 및 난연제 등을 기본 구성요소로 포함한다. 리드프레임은 실리콘 칩, 금선 및 EMC와 함께 반도체 패키지에 사용되는 중요한 재료 중 하나이다. 각 재료들의 특성 불일치는 계면 박리 및 패키지 불량을 초래할 수 있으므로 계면 신뢰성은 반도체 패키지의 성능 및 내구성과 밀접한 관련이 있다[2]. EMC와 리드프레임 사이의 적절한 접착은 소자의 성능 및 신뢰성을 향상시키는 효과적인 방법 중 하나이다[3]. 리드프레임 재료로 구리 기반 합금이 사용되며, 구리 기반 리드프레임은 높은 열 및 전기 전도성과 저렴한 비용으로 인해 널리 사용되고 있다[4].

구리 리드프레임과 EMC의 계면에서 수분 침투, 잔류 이온 화합물, Cu의 부식은 박리를 유발하여 계면 신뢰성을 저하시킨다[5,6]. 수분 확산 및 이온 화합물의 존재는 대부분 EMC에서 비롯되기 때문에 에폭시 수지의 화학 구조 변형 등 EMC 소재의 변형이 먼저 고려되었다. 이러한 수지 변형 방법은 종종 EMC의 저장 안정성, 성형성, 충전성 저하 등 기계적 특성의 저하를 초래하기 때문에 복합 소재의 특성을 보존하면서 구현하기 쉬운 방법들이 선호되었다[7].

그동안 EMC와 구리 리드프레임 간의 계면 신뢰성을 향상시키기 위해 다양한 연구들이 진행되어왔다. 구리 리드프레임의 표면 특성을 조절하는 방법으로는 고에너지 플라즈마 처리를 통해 표면 에너지를 변경하는 방법, 고온 처리 및 화학적 처리를 통해 표면 거칠기를 변경하는 방법이 있다[7-9]. 이러한 방법을 통한 구리 산화물의 형성은 표면 산화물 유형, 층 두께 및 비율 등과 관련하여 EMC 접착력에 큰 영향을 미친다[10,11]. 표면 처리 이외의 방법으로는 수지 내에 접착증진제 및 커플링제를 도입하여 EMC와 리드프레임의 접착강도를 향상시키는 방법이 있다. 이는 유기 폴리머와 무기 표면 사이의 계면에서 작용하여 두 재료 간의 접착을 향상시키는 물질로써 사용된다. 따라서 접착증진제의 도입으로 에폭시 수지 및 리드프레임과 상호 작용하여 EMC의 접착력을 효과적으로 향상시킬 수 있다[12,13]. 최근 블록 공중합체 기반의 첨가제 도입을 통해 에폭시 수지의 접착강도 및 내충격성 등의 기계적 물성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되었다[14,15]. Bates 연구진은 poly(ethylene glycol)와 poly(propylene oxide)로 구성된 PEG-b-PPO 블록 공중합체를 에폭시 첨가제로 도입하였으며, 블록 공중합체가 5 wt% 미만의 소량 첨가되어도 에

폭시 경화물의 파괴인성과 접착력이 급격하게 향상된다는 연구결과를 보고한 바 있다[16,17].

본 연구에서는 이타콘산과 아크릴아마이드의 공중합체인 poly(itaconic acid-co-acrylamide) (IAcAAM)를 합성하여 Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 신규 고분자 접착증진제로 사용하였다. Cu 리드프레임의 표면은 고온 처리 및 화학적 처리, 오존 처리하였으며, IAcAAM 적용 및 표면 개질에 따른 Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 계면 접착특성을 조사하였다. 또, EMC의 구성요소 중 하나인 무기입자를 함량별로 투입하여 투입량에 따른 접착강도를 분석하였다. IAcAAM의 carboxyl 기 및 amine 기의 2개 작용기는 금속 표면의 hydroxy 기와 수소결합할 수 있으며 이로 인한 접착 증진 효과를 확인하였다[18].

## 2. 실험

### 2.1. 재료

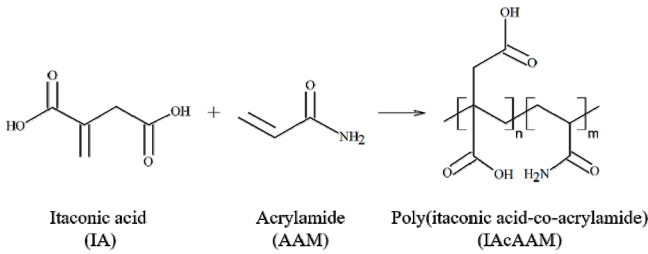
이타콘산 기반 접착증진제 제조를 위해 Itaconic acid (IA, Junsei, Japan) 및 Acrylamide (AAM, Sigma Aldrich, Korea)를 정제없이 사용하였으며, Potassium persulfate (KPS, Sigma Aldrich, Korea)를 개시제로 사용하였다. 미반응 단량체의 세척을 위해 순도 99.5%의 Acetone (Sigma Aldrich, Korea) 용액을 사용하였다. 접착강도 측정용 샘플 제조를 위해 Bisphenol A diglycidyl ether (BADGE, Sigma Aldrich, Korea)를 에폭시 수지로 사용하고 Ethylenediamine (EDA, Sigma-Aldrich, Korea)을 경화제로 사용하였다. 무기 입자는 실리카를 첨가하였고 Cu 리드프레임의 알칼리 표면처리를 위해 Sodium hydroxide (NaOH, Sigma Aldrich, Korea)를 사용하였다.

### 2.2. 이타콘산 기반 접착증진제 제조

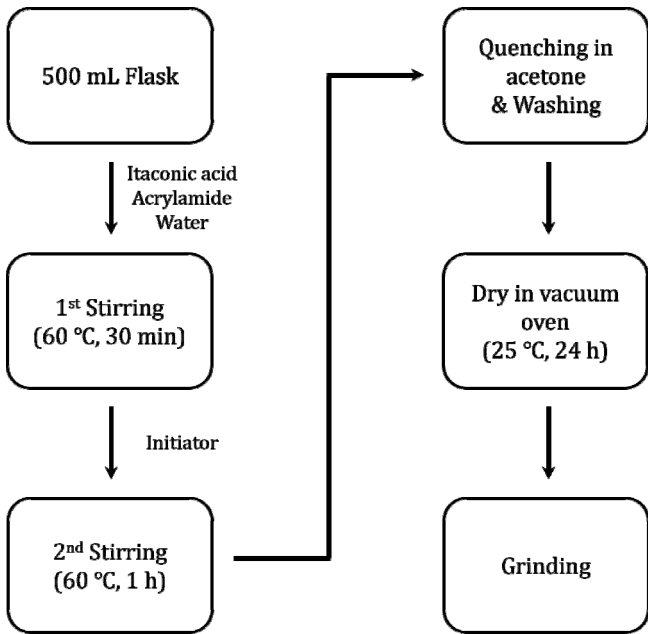
이타콘산 기반 접착증진제의 조성 및 합성공정은 Table 1과 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다. 기계식 교반기, 질소 주입구, 환류 냉각기, 온도계 등이 장착된 4구 500 ml 반응조에 7:3 몰비의 IA와 AAM을 200 g의 증류수와 함께 투입하고 60°C에서 1시간 동안 교반하였다. 동일 온도에서 개시제인 KPS를 5 phr 투입하고 1시간 후 반응을 종결하였다. 반응기를 해체하고 공중합체를 아세톤에 담금화하여 미반응 IA 및 AAM 단량체를 제거하였다. 충분한 양의 아세톤으로 세척한 후 응고된 공중합체의 잔여 수분은 25°C 진공 오븐에서 24시간 감압하여 제거하였다. 건조가 완료된 후 분쇄기로 곱게 분쇄하였으며, 최종적으로 흰색 분말 형태인 공중합체 IAcAAM을 얻었다.

**Table 1.** Composition of the adhesion promoter IAcAAM with itaconic acid.

Sample	IA (mol)	AAM (mol)	Water (g)	KPS (phr)
IAcAAM <sub>41K</sub>	0.7	0.3	200	5



**Figure 1.** Reaction scheme for the adhesion promoter IAcAAM.



**Figure 2.** Schematic illustrating the synthesis process of the adhesion promoter IAcAAM.

**Table 2.** Formulation for Cu lead frame/epoxy composites.

BADGE (g)	EDA (g)	Silica (phr)	Adhesion promoter (phr)
			0
10	1	0	1
		5	3
		10	5

**2.3. Cu 리드프레임 표면처리**

Cu 리드프레임의 표면을 고온 처리 및 화학적 처리, 오존 처리의 3가지 방법으로 처리하였다. 먼저 Cu 리드프레임을 아세톤 소량에 담그고 표면을 5분 동안 초음파 세척기로 세척한 후, 얼룩이 생기지 않게 빠르게 건조하였다. 모든 시편은 100 × 25 × 0.2 mm 크기로 ASTM D1002 규정에 따라 미리 제작하였다. Cu 리드프레임을 175°C의 강제 순환식 건조기에서 5분 동안 가열하여 고온 처리하였다. 또, Cu 리드프레임을 0.5M NaOH 용액에 담가 70°C의 핫플레이트에서 30분 동안 가열하여 알칼리 처리하였다. 마지막으로, 184 nm 및 254 nm 파장의 UV 램프가 장착된 25°C의 UV Ozone Cleaner (AC-6, (주)AHTECH LTS, Korea)에서 20분 동안 UV 오존 처리하였다.

**2.4. Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트 접착강도 샘플 제조**

Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트 접착강도 샘플의 조성은 Table 2에 나타내었다. BADGE와 EDA 및 실리카를 배합하고 접착증진제인 IAcAAM를 각기 다른 양인 0, 1, 3, 5 phr로 투입하여 상온에서 5분 동안 충분히 혼합하였다. 이 혼합물을 Cu 리드프레임의 접착면에 고르게 도포 후 2개의 Cu 리드프레임을 접합 및 고정시켰다. 클립을 이용하여 고정된 시편을 150 °C에서 30분 동안 강제 순환식 건조기에서 경화시켰다. 시편은 ASTM D1002 규정에 따라 Fig. 3과 같은 모양과 치수로 제조하였다.

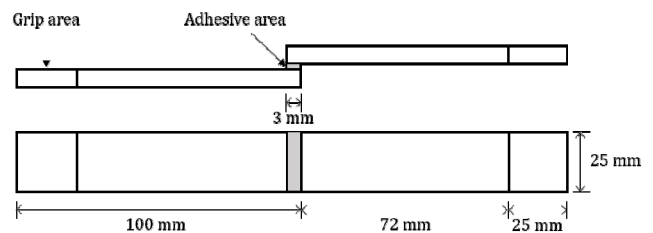
**2.5. 물성 측정 및 분석**

**2.5.1. FT-IR 분석**

ATR (attenuated total reflection) 방식의 Fourier-transform infrared spectroscopy (Cary 630, Agilent Technologies, USA)을 사용하여 IAcAAM의 화학적 구조를 확인하였다. 해상도는 4 cm<sup>-1</sup>, 주사 횟수는 64로 4000-600 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정하였다.

**2.5.2. <sup>1</sup>H-NMR 분석**

Nuclear magnetic resonance (AVANCEIII700, Bruker



**Figure 3.** Schematic of single-lap shear test sample.

Corporation, USA) 장비를 사용하여 IAcAAM의 구조를 분석하였다. 수용성 고체이므로 용매는 D<sub>2</sub>O 용액을 사용하였다.

2.5.3. 분자량 분석(GPC)

Gel permeation chromatography (ACQUITY APC System, Waters Corporation, USA)를 사용하여 IAcAAM의 분자량 및 분자량 분포를 측정하였다. 수용성 고체이므로 용매는 0.1M Sodium nitrate를 사용하였다.

2.5.4. 시차주사열량 분석(DSC)

Differential scanning calorimeter (Q100, TA Instruments, USA)를 사용하여 IAcAAM의 T<sub>m</sub>을 측정하였다. 6 mg의 샘플을 질소 분위기 하에 25-400 °C 범위에서 4 °C/min의 속도로 승온하였다.

2.5.5. 접착강도 측정

Universal Testing Machine (5ST, Tinius Olsen, USA)을 사용하여 ASTM D1002 규정에 따라 접착강도를 측정하였다. Single-lap shear test의 approach speed는 300 mm/min로 시편이 분리되었을 때 나타나는 박리강도 값을 측정하였다. 모든 샘플은 상온에서 3회 측정하여 평균값을 얻었다.

2.5.6. 주사전자현미경 분석(SEM)

Scanning electronic microscopy (SU-8010, Hitachi, Japan)을 사용하여 표면처리 방법에 따른 Cu 리드프레임의 표면 형태를 관찰하였다. 배율은 1K 배로 확대하여 촬영하였다.

2.5.7. 접촉각 및 표면 에너지 측정

접촉각 측정기(Phoenix-MT(T), (주)SEO, Korea)를 사용하여 표면처리 방법에 따른 Cu 리드프레임의 접촉각 및 표면 에너지를 측정하였다. 접촉각 측정 용액으로 증류수 및 Diiodomethane을 사용하였고, 주사바늘 하단에 용액 25 µL를 형성한 후 표면에 적하하여 접촉각을 측정하였다. 모든 샘플을 상온에서 5회 반복 측정하여 평균값을 내었다. 표면 에너지 계산은 2개의 용액을 사용하는 Owens-Wendt method 식에 의해 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1. IAcAAM의 구조적 특성

Fig. 4에 IAcAAM의 화학적 구조를 나타내었다. IA는 2개의 -COOH 기를 가지고, AAM은 1개의 -NH<sub>2</sub> 기를 가진다. 3000-3500 cm<sup>-1</sup> 영역에서의 피크는 IA의 -OH 기와 AAM의 -NH<sub>2</sub> 기에 의한 것이다[19,20]. 1700 cm<sup>-1</sup>

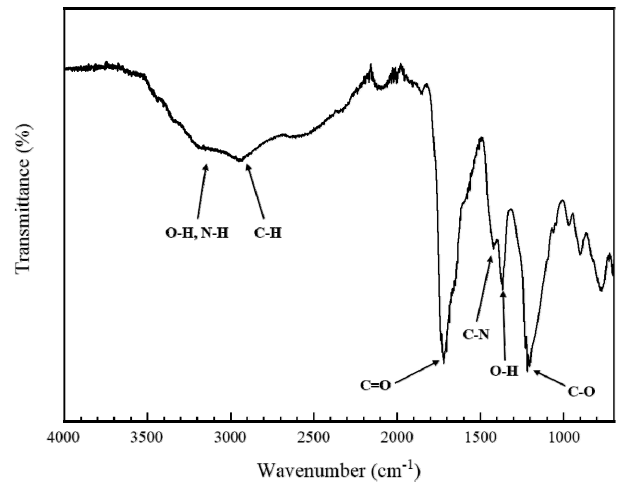


Figure 4. FT-IR spectrum of the adhesion promoter IAcAAM.

및 1200 cm<sup>-1</sup>에서의 피크는 각각 IA 및 AAM의 C=O stretching 및 C-O stretching에 의한 것이다[21,22]. 1400 cm<sup>-1</sup> 및 1300 cm<sup>-1</sup>에서의 피크는 각각 AAM의 C-N stretching 및 IA의 O-H bending에 기인한다[23]. 또한, 고분자 주사슬의 C-H stretching은 2900 cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며, 1650-1680 cm<sup>-1</sup> 영역에서 C=C stretching이 나타나지 않은 것으로 보아 합성이 성공적으로 이루어짐을 확인할 수 있다[22].

Fig. 5에 IAcAAM의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 고분자 주사슬의 -CH<sub>2</sub>는 2.7 ppm에서, IA의 -CH<sub>2</sub>는 2.1-2.2 ppm 및 3.2 ppm에서 나타난다[24,25]. AAM의 -CH는 2.0 ppm에서, -CH<sub>2</sub>는 1.6 ppm에서 나타난다[26].

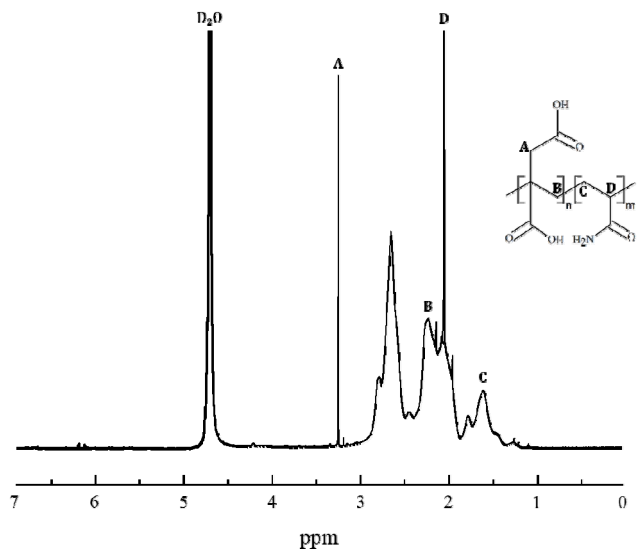
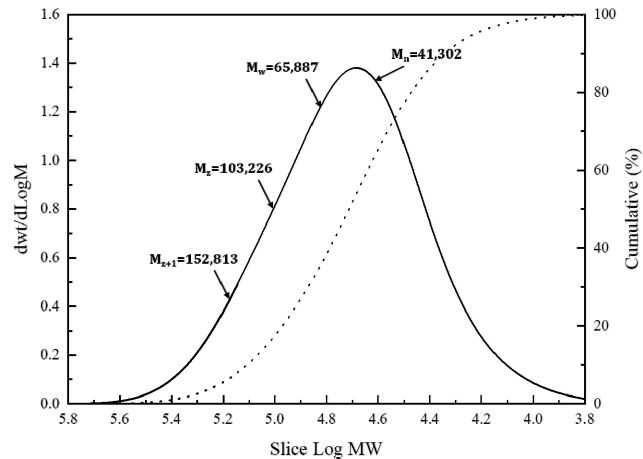


Figure 5. NMR spectrum of the adhesion promoter IAcAAM.

**Table 3.** Average molecular weight and  $T_m$  for the IAcAAM<sub>41K</sub>

Sample	$M_n$	$M_w$	PDI	$T_m$ (°C)
IAcAAM <sub>41K</sub>	41,302	65,887	1.595	132.96



**Figure 6.** GPC curve for the adhesion promoter IAcAAM<sub>41K</sub>

용매로 사용한 D<sub>2</sub>O는 4.7ppm에서 나타난다.

**3.2. IAcAAM의 분자량 특성**

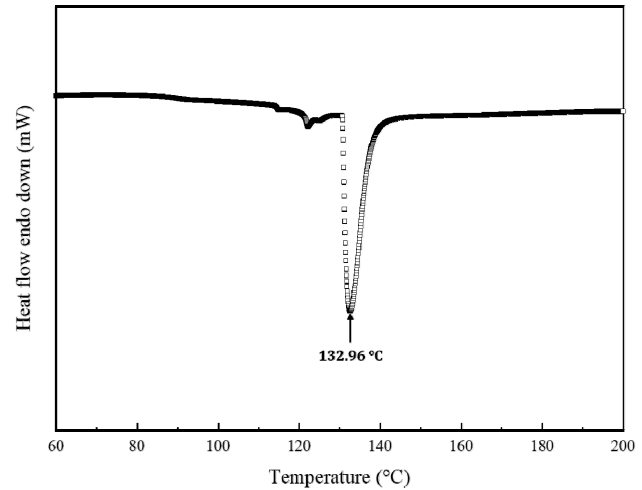
Table 3, Fig. 6에 IAcAAM의 평균 분자량 및 분자량 분포를 나타내었다. GPC 곡선에서 단일 피크를 가지며 2개 이상의 분자량 종이 존재하지 않음을 확인하였다.

**3.3. IAcAAM의 열적 특성**

Table 3, Fig. 7에 IAcAAM의  $T_m$ 을 나타내었으며, 132.96°C로 측정되었다. 에폭시 수지의  $T_m$ 이 낮으면 고체 분말로 이루어진 EMC 제조 시 조성물의 상분리 문제가 발생하고,  $T_m$ 이 높으면 불용용화되어 균일한 분산이 어려워진다. 따라서 EMC 조성물의 적절한  $T_m$ 은 EMC의 가공 및 성형 온도 등 공정 조건을 설정하는 기준이 된다[27].

**3.4. Cu 리드프레임의 접촉각 및 표면 에너지**

Table 4, Fig. 8에 Cu 리드프레임 표면처리 방법에 따



**Figure 7.** DSC thermogram for the adhesion promoter IAcAAM<sub>41K</sub>

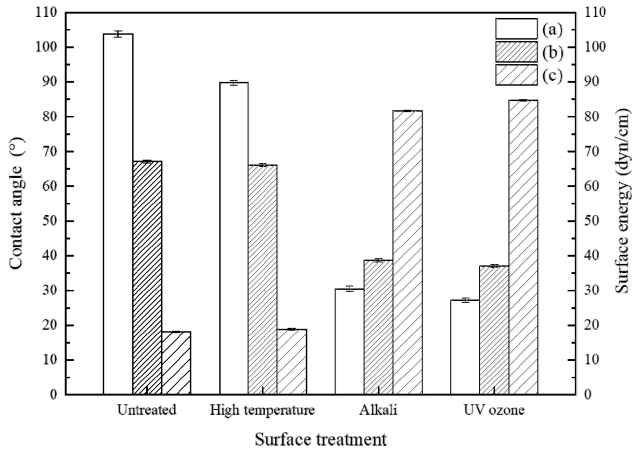
른 접촉각 및 표면 에너지를 나타내었다. 무처리 샘플의 물 표면 접촉각은 103.70°로 소수성 표면을 띄며, 표면처리 후에는 최소 27.23°에서 최대 89.73°로 적절한 젖음 현상을 보이는 친수성 표면을 띤다. 특히 알칼리 처리 및 오존 처리 후에는 30° 이하의 물 표면 접촉각을 보이며 무처리 및 고온 처리 샘플보다 친수성 경향을 보인다. Cu 리드프레임이 표면처리에 의해 소수성에서 친수성 상태로 효과적으로 개질되었음을 확인하였다. 알칼리 처리 및 오존 처리 샘플의 표면 에너지는 81.77 dyn/cm 및 84.76 dyn/cm로 약 18 dyn/cm의 무처리 및 고온 처리 샘플보다 크게 증가하였으며 극성 성분 또한 상대적으로 높은 수치를 보였다. 표면 에너지는 코팅 박막과 외부 인자 간 인력의 크기를 결정한다. 표면 에너지가 클수록 인력이 증가하여 어떤 물질이 표면 에너지가 큰 물질에 접촉할 경우 강한 접착력을 나타낼 수 있다[28].

**3.5. Cu 리드프레임의 표면 이미지**

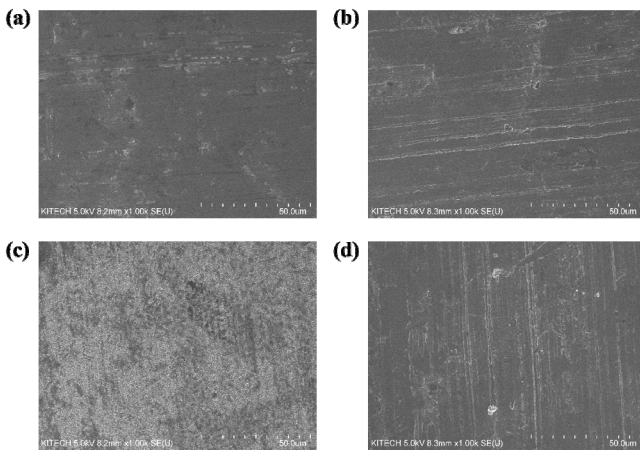
Fig. 9에 Cu 리드프레임 표면처리 방법에 따른 표면 이미지를 나타내었다. 무처리 샘플과 비교하였을 때 고온 처리 및 오존 처리 샘플의 경우 유사하거나 부식된 형태가 관찰된다. 알칼리 처리 샘플의 경우 작고 미

**Table 4.** Contact angle and surface energy of Cu lead frame according to surface treatment method.

Sample	Water (°)	Diiodomethane (°)	Surface energy (dyn/cm)	Polar component
Untreated	103.70 ± 0.86	67.13 ± 0.52	18.19 ± 0.22	1.38 ± 0.07
High temperature	89.73 ± 0.72	66.06 ± 0.43	18.90 ± 0.16	9.99 ± 0.12
Alkali	30.50 ± 0.84	38.66 ± 0.48	81.77 ± 0.18	81.09 ± 0.28
UV ozone	27.23 ± 0.63	37.06 ± 0.37	84.76 ± 0.23	84.16 ± 0.31



**Figure 8.** Contact angle and surface energy of Cu lead frame according to surface treatment method: (a) Water, (b) Diiodomethane, and (c) Surface energy.

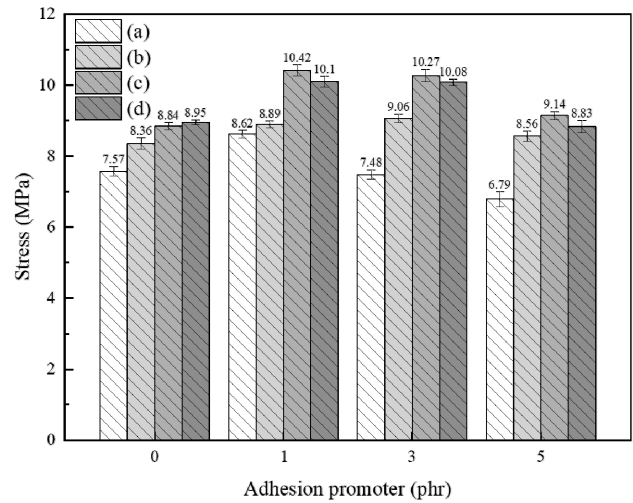


**Figure 9.** SEM images of Cu lead frame surface according to surface treatment method: (a) Untreated, (b) High temperature, (c) Alkali, and (d) UV ozone.

세한 요철이 형성되어 전체 표면에 퍼져있는 형태가 관찰된다. 이러한 경우는 금속 표면의 거칠기를 변화시킬 수 있으며 적절한 표면 거칠기는 접착력 향상에 영향을 미친다[9].

### 3.6. Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 접착강도

Fig. 10에 Cu 리드프레임 표면처리 방법 및 접착증진제 함량에 따른 접착강도를 나타내었다. 먼저 표면처리 방법에 따른 접착강도 값을 비교하면, 무처리 샘플의 경우 IAcAAM을 첨가하면 접착강도가 평균 7.63 MPa로 7.63% 증가, 고온 처리 샘플의 경우 평균 8.84 MPa로 5.70% 증가, 알칼리 처리 샘플의 경우 평균 9.94

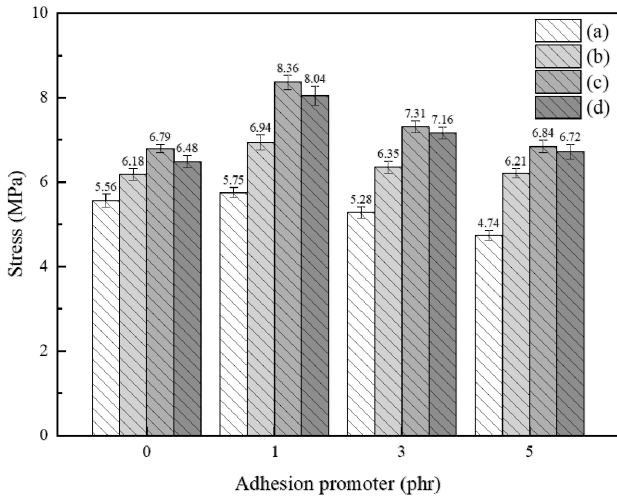


**Figure 10.** Single-lap shear strength for Cu lead frame/epoxy composites according to adhesion promoter content: (a) Untreated, (b) High temperature, (c) Alkali, and (d) UV ozone.

MPa로 12.48% 증가, 오존 처리 샘플의 경우 평균 9.67 MPa로 8.04% 증가하였다. 알칼리 처리 시 접착강도가 가장 향상하였으며 이는 표면 에너지 측정 및 SEM 분석 결과와 일치한다.

다음으로 접착증진제 함량에 따른 접착강도 값을 비교하면, 무처리 샘플의 경우 IAcAAM을 1 phr 첨가하면 접착강도가 7.57 MPa에서 8.62 MPa로 13.87% 증가하지만, 3 phr 이상 첨가하면 6.79 MPa까지 접착강도가 감소한다. 고온 처리 샘플의 경우 IAcAAM을 3 phr 첨가하면 접착강도가 8.36 MPa에서 9.06 MPa로 최대 8.37% 증가하고, 그 외 1 phr 및 5 phr에서도 향상된 접착강도 값을 보인다. 알칼리 처리 샘플의 경우 IAcAAM을 1 phr 첨가하면 접착강도가 8.84 MPa에서 10.42 MPa로 17.87% 증가한다. 오존 처리 샘플의 경우 IAcAAM을 1 phr 및 3 phr 첨가하면 접착강도가 약 13% 증가한다. 종합적으로 IAcAAM을 1 phr 첨가 시 접착강도가 향상된 결과를 확인하였다. IAcAAM은 2개의 carboxyl 기 및 1개의 amine 작용기를 가지므로 금속 표면의 hydroxy 기와 수소결합하여 접착강도 향상에 기여한다 [18]. 표면처리 방법과 관계없이 IAcAAM 함량을 3 phr 이상 첨가하면 접착강도가 감소하는 추세를 보이는데 이는 IAcAAM이 에폭시 수지에 고르게 분산되지 않아 기관 간 부착력에 영향을 미쳤을 수 있다.

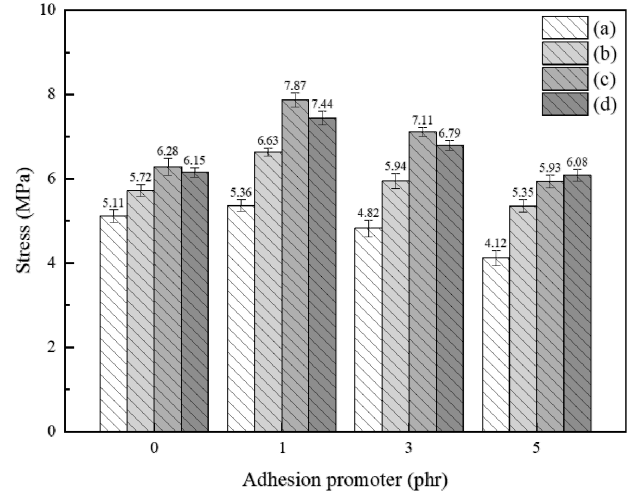
Fig. 11에 Cu 리드프레임 표면처리 방법, 접착증진제 함량과 실리카 함량 5 phr에 따른 접착강도를 나타내었다. 무처리 샘플의 경우 IAcAAM 첨가 시 접착강도가 최대 3.42% 증가하거나 14.75% 감소하였다. 고온 처리



**Figure 11.** Single-lap shear strength for Cu lead frame/ epoxy composites according to adhesion promoter content and silica 5 phr: (a) Untreated, (b) High temperature, (c) Alkali, and (d) UV ozone.

샘플의 경우 IAcAAM 첨가 시 평균 6.50 MPa로 5.18% 증가, 알칼리 처리 샘플의 경우 평균 7.50 MPa로 10.51% 증가, 오존 처리 샘플의 경우 평균 7.31 MPa로 12.76% 증가하였다. 실리카 도입의 경우에도 IAcAAM 함량 1 phr에서 접착력이 가장 향상되었으며, 표면처리 방법 중 알칼리 처리 및 오존처리에서 약 8 MPa로 가장 향상된 접착강도 값을 보였다. IAcAAM의 carboxyl 기 및 amine 기와 실리카 및 금속 표면의 hydroxy 기와의 상호작용은 접착강도에 영향을 미친다[18].

Fig. 12에 Cu 리드프레임 표면처리 방법, 접착증진제 함량과 실리카 함량 10 phr에 따른 접착강도를 나타내었다. 무처리 샘플의 경우 IAcAAM 첨가 시 접착강도가 최대 4.89% 증가하거나 19.37% 감소하였다. 고온 처리 샘플의 경우 IAcAAM 첨가 시 평균 5.97 MPa로 4.43% 증가, 알칼리 처리 샘플의 경우 평균 6.97 MPa로 10.99% 증가, 오존 처리 샘플의 경우 평균 6.77 MPa로 10.08% 증가하였다. 실리카를 5 phr 첨가한 접착강도 결과와 마찬가지로 표면처리 후 IAcAAM 함량 1 phr에서 접착력이 가장 향상되었으며, 표면처리 방법 중 알칼리 처리에서 가장 향상된 접착강도 값을 보였다. 실리카 첨가 후 향상된 접착강도는 IAcAAM의 carboxyl 기 및 amine 기와 실리카 및 금속 표면의 hydroxy 기의 상호작용으로 인한 것으로 판단된다[18]. 다만, 실리카 첨가 시 실리카 표면의 hydroxy 기에 의해 실리카 입자 간 응집되는 현상이 발생할 수 있다. 이러한 경우 실리카 및 IAcAAM이 에폭시 수지 내에서 분산성이 저하되고 접착면이 고르지 않은 형태를 보이며 접착강도



**Figure 12.** Single-lap shear strength for Cu lead frame/ epoxy composites according to adhesion promoter content and silica 10 phr: (a) Untreated, (b) High temperature, (c) Alkali, and (d) UV ozone.

하락이 원인이 된다[29]. 또한, IAcAAM의 작용기 일부가 실리카와 연결되어 금속 표면과 상호작용이 가능한 작용기의 수가 줄어들고, 따라서 접착강도가 하락할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 IA와 AAM의 공중합체인 IAcAAM를 합성하여 Cu 리드프레임/에폭시 컴포지트의 신규 고분자 접착증진제로 적용하였다. 개시제 함량을 적절히 설정하여 분자량 및  $T_m$ 을 조절하였으며 이는 에폭시 컴포지트의 사용 온도 및 공정 조건에 따른 적용성을 확대할 수 있다. FT-IR 및  $^1H-NMR$  분석을 통해 IAcAAM<sub>41K</sub>의 구조를 분석하였으며, IA와 AAM의 C=C 이중결합 피크가 나타나지 않은 것으로 합성이 성공적으로 이루어짐을 확인하였다. GPC 분석으로 IAcAAM<sub>41K</sub>의 평균 분자량 및 bimodal 형태의 분자량 분포를 확인하였으며, DSC 분석으로 IAcAAM<sub>41K</sub>의  $T_m$ 을 확인하였다. Cu 리드프레임의 표면은 고온 처리 및 알칼리 처리, 오존 처리하여 접촉각 측정 및 SEM 이미지를 분석하였다. 알칼리 처리 및 UV 오존 처리에서 물 표면 접촉각이 가장 감소한 것과 부식된 표면 이미지로 보아 친수성으로 개질된 것을 확인하였다. 접착강도 측정에서는 알칼리 처리 및 오존 처리 후 IAcAAM<sub>41K</sub>의 함량 1-3 phr에서 접착강도가 향상되었다. 실리카를 첨가한 경우가 실리카를 첨가하지 않은 경우보다 접착강도가 저하되었는데, 이는 실리카 표면의 hydroxy 기에 의해 실리카 입자 간 응집되는 현상이 발생하여 접착력 하락의 원인이 될

수 있다. IAcAAM<sub>41K</sub>의 carboxyl 기 및 amine 기와 금속 표면의 hydroxy 기가 수소결합하여 접착강도 향상에 기인하였으며, 이를 통해 IAcAAM이 신규 고분자 접착 증진제로써 유용함을 확인하였다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 산하 한국산업기술평가 관리원이 연구 지원한 소재부품기술개발사업(20014546, 20004044)의 일환으로 수행되었기에 감사드립니다.

## References

1. J. Zeng, R. Fu, Y. Shen, H. He, and X. Song, *Journal of applied polymer science*, **113**, 2117 (2009).
2. G. H. Oh, S. J. Joo, J. W. Jeong, and H. S. Kim, *Microelectronics Reliability*, **92**, 63 (2019).
3. J. H. Roh, J. H. Lee, N. I. Kim, H. M. Kang, T. H. Yoon, and K. H. Song, *Journal of applied polymer science*, **90**, 2508 (2003).
4. S. J. Cho, K. W. Paik, and Y. G. Kim, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology Part B*, **20**, 167 (1997).
5. D. Xin, and Q. Han, *The Journal of Adhesion*, **91**, 409 (2015).
6. S. W. Fu, and C. C. Lee, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **28**, 15739 (2017).
7. J. Yang, C. Wang, J. Zeng, and D. Jiang, *Science and Engineering of Composite Materials*, **25**, 253 (2018).
8. H. Lin, and G. S. Frankel, *Corrosion engineering, science and technology*, **48**, 461 (2013).
9. W. Tan, X. Du, G. Xie, S. Qin, H. Mei, and X. Cheng, *2008 International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, 1 (2008).
10. S. C. Chao, W. C. Huang, J. H. Liu, J. M. Song, P. Y. Shen, C. L. Huang, L. T. Hung, and C. H. Chang, *Microelectronics Reliability*, **99**, 161 (2019).
11. C. H. Lin, W. C. Huang, Y. C. Ke, and J. M. Song, *2021 IEEE CPMT Symposium Japan*, 61 (2021).
12. S. M. Song, K. Cho, C. E. Park, H. K. Yun, and S. Y. Oh, *Journal of applied polymer science*, **85**, 2202 (2002).
13. S. Luo, and C. P. Wong, *IEEE Transactions on components and packaging technologies*, **24**, 43 (2001).
14. V. Pang, Z. J. Thompson, G. D. Joly, F. S. Bates, and L. F. Francis, *ACS Applied Polymer Materials*, **2**, 464 (2019).
15. J. M. Dean, N. E. Verghese, H. Q. Pham, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **36**, 9267 (2003).
16. C. Decllet-Perez, E. M. Redline, L. F. Francis, and F. S. Bates, *ACS Macro Letters*, **1**, 338 (2012).
17. Y. S. Thio, J. Wu, and F. S. Bates, *Macromolecules*, **39**, 7187 (2006).
18. L. S. Son, H. N. Lee, and H. K. Lee, *Journal of the Korean institute of surface engineering*, **45**, 8 (2012).
19. G. Sharma, A. Kumar, M. Naushad, B. Thakur, D. V. N. Vo, B. Gao, A. A. Al-Kahtani, and F. J. Stadler, *Journal of Hazardous Materials*, **416**, 125714 (2021).
20. S. N. A. M. Jamil, M. Khairuddin, and R. Daik, *e-Polymers*, **15**, 45 (2015).
21. S. Dan, S. Banivaheb, and H. Hashemipour, *Polymer Bulletin*, **78**, 1887 (2021).
22. M. D. Olawale, J. A. Obaleye, and E. O. Oladele, *Nigerian Research Journal of Chemical Sciences*, **8**, 280 (2020).
23. C. Erbil, and N. Uyanik, *Polymer international*, **50**, 792 (2001).
24. Y. Aso, M. Sano, R. Yada, T. Tanaka, T. Aoki, H. Ohara, T. Kusukawa, K. Matsumoto, and K. Wada, *Materials*, **13**, 2707 (2020).
25. S. Zhang, Y. Dang, X. Ni, C. Yuan, H. Chen, and A. Ju, *Polymers*, **13**, 3862 (2021).
26. Z. Abdollahi, and V. G. Gomes, *The University of Sydney NSW, Australia*, 1 (2006).
27. Y. C. Kim, O. J. Cha, and K. M. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **11**, 168 (2010).
28. H. K. Cho, and N. C. Cho, *Journal of Conservation Science*, **22**, 61 (2008).
29. B. K. Choi, H. G. Kim, M. K. Seo, and S. J. Park, *Applied Chemistry for Engineering*, **25**, 520 (2014).