

MEMS 접착제용 에폭시 복합재의 아미노 변성 실록산 첨가에 의한 효과

이동현 · 유기환 · 김대흠[†]

광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 3월 8일 채택)

Effect of Amino Modified Siloxane on the Properties of Epoxy Composites for MEMS Adhesives

Donghyun Lee, Kihwan Yu and Daeheum Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
(Received 20 January 2009; accepted 8 March 2009)

요 약

소형 반도체 접착에 쓰이는 비전도성 고분자 접착제에서 발생하는 문제점으로는 접착소재와 칩 또는 기판 간의 열팽창계수 차이에 의한 박리, 크래킹 및 접착력 부족 등이 있다. 이러한 결점의 보완을 위하여 무기입자를 첨가한 고분자 복합소재를 통해 접착제의 열팽창계수를 낮추거나, 접착소재에 유연성 첨가제를 첨가하는 방법 등이 사용되고 있다. 본 연구에서는 양 말단에 아민기를 가지는 아미노 변성 실록산(AMS)의 함량을 1, 3, 5 phr로 변화시켜 실록산/에폭시 복합재를 제조하였다. 그 결과, 실록산의 첨가는 유리전이 온도를 134 °C에서 122 °C까지, 모듈러스를 2,425 MPa에서 2,143 MPa까지 감소시켰으며, 열팽창계수는 67 ppm/°C에서 71 ppm/°C까지 상승시켰다. 실록산은 유연성 부여에는 효과를 나타냈지만, 유리전이온도의 감소를 가져오는 것을 확인하였다.

Abstract – In the NCAs(non-conductive adhesive) for adhesion of Micro Electro Mechanical System(MEMS), there are some problems such as delamination and cracking, because of the differences of CTE(coefficients of thermal expansion) between NCAs and substrates. Addition of inorganic particle or flexibilizer have been performed to solve those problems. In this study, to improve the flexibility of epoxy adhesive, epoxy/siloxane composites were prepared by adding 1, 3, or 5 phr of amino modified siloxane(AMS). Glass transition temperatures(Tg), moduli and CTE of those composites were measured to confirm effects of siloxane on thermal/mechanical properties of siloxane/epoxy-composites. Tg of AMS/epoxy-composites decreased from 134°C to 122°C with increasing AMS contents and moduli decreased from 2,425 MPa to 2,143 MPa with increasing AMS contents. But CTE of AMS/epoxy-composites increased from 67 ppm/°C to 71 ppm/°C with increasing AMS contents. In short, the addition of siloxane is effective for enhancing the flexibility of epoxy but leads to the decrease of Tg.

Key words: MEMS Adhesives, Epoxy Composites, Amino Modified Siloxane, Flexibility

1. 서 론

IT 산업의 발전과 함께 휴대용 전자기기는 경량화, 소형화, 고기능화 되고 있으며 이에 따라 부품의 경박단소화가 요구된다. 이에 따라 PC, 노트북, MP3, 핸드폰, PDA, 휴대용AV 기기와 같은 각종 모바일 단말기기의 핵심부품인 반도체칩의 적층기술은 매우 중요한 핵심기술로 부상하고 있다. 이는 반도체칩을 구조적으로 여러 장 적층하여 집적도와 밀도를 높이는 동시에 부품실장면적을 줄이면서도 전체적인 두께를 박형으로 유지하는 첨단기술이다. 여러 장의 반도체칩 적층 시 비전도성 접착제가 사용되고 있으며, 실제 이러한 적층기술이 적용된 반도체 패키지들이 등장하고 있다[1]. 이와 같은

반도체 패키지에 사용되는 고분자기반 접착제에 대해 전기전도성 접착제(ICA, ACA)와 비전도성 접착제(NCA)에 관련된 연구가 진행되고 있다. 고분자 기반의 접착제는 가공성은 뛰어나지만 상대적으로 취약한 물성을 가지는 단점이 있다. 따라서 전기·전자 패키징 소재로서 필요로 하는 물성 확보를 위한 연구가 진행되고 있다[2].

비전도성 접착제의 접착에서는 수분에 의한 고분자 상의 부피 변화 및 고분자와 칩 또는 기판 간의 열팽창계수 차이에 의하여 계면 박리, 범프와 패드 사이의 벌어짐 및 접착제 또는 칩의 크래킹 등이 일어나 접착 불량에 발생된다. 이러한 문제점은 이종 재료 간의 열팽창계수 차이를 최소화시킴으로서 극복될 수 있으며, 실리카와 같은 비전도성 무기 입자를 첨가하여 고분자 수지의 열팽창계수를 낮춘 경우, 열이력에 따른 수축/팽창과 이것에 의한 계면에서의 전단 응력 발생을 억제하게 되어 훨씬 우수한 접착 안정성을 얻을 수 있

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdh@kw.ac.kr

음이 보고된 바 있다[2, 3].

비전도성 접착제 소재로 사용되고 있는 에폭시 수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기절연성 등의 물성이 우수하여 전기·전자산업 분야에 많이 사용되고 있는 고분자 재료이다. 그러나 경화도가 높아지는 경우, 쉽게 부서지는 경향이 나타나며 열안정성 및 치수 안정성 등에서 취약한 단점이 있기 때문에 무기입자 및 첨가물을 혼합하여 성형성도 우수하며 높은 기계적 물성과 내열 특성을 가지는 복합재료를 만들고자 하는 연구가 계속 이루어지고 있다[4-8].

그밖에, 에폭시 접착소재에 유연성을 부여하여 부가되는 응력을 해소시키기 위해 실록산(실리콘 오일)을 첨가하는 방법이 있다. 에폭시의 변성을 위하여 첨가되는 실리콘 오일의 종류는 말단 메틸기 실록산(methyl terminated siloxane), 말단 하이드록실기 실록산(hydroxy terminated siloxane), 에폭시 변성 실록산(epoxy modified siloxane) 등 다양한 변성 실록산이 사용되고 있으며, 각자 독특한 특성을 보이는 것으로 알려져 있다[9-17]. 폴리실록산(poly-siloxane)은 에폭시와의 극성 및 표면장력 차이로 인한 상분리 현상이 심하게 발생하여 첨가량의 한계가 발생한다. 이에 에폭시와 상용성을 높이기 위해, 본 연구에서는 아미노 변성 실록산(amino modified siloxane)을 이용하여 에폭시/실록산 복합재를 제조하였으며, 아미노 변성 실록산이 에폭시/실록산 복합재의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

에폭시 수지는 비스페놀A(diglycidyl ether of bisphenol-A, DGEBA) 계열로서, 당량수가 184~189 g/eq.이고, 평균 중합도 $N=0.2$ 인 국도 화학의 YD-128을 사용하였다. 경화제는 이미다졸계 경화제(2-ethyl-4-methylimidazole, EMI, 95%)를 Aldrich Chemical에서 구입하여 사용하였다. 변성 실록산으로는 양 말단에 아민기를 포함하며, 450 g/eq.의 당량수를 가지는 아미노 변성 실록산(amino modified siloxane, AMS)을 Shinetsu에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 에폭시 복합재의 제조

에폭시 수지(YD-128)를 기준으로 경화제(EMI)의 양을 10 phr로 고정시키고, 아미노 변성 실록산(AMS)을 Table 1과 같이 첨가하여 에폭시/실록산 복합재를 제조하였다. 에폭시 수지를 50 °C로 가열하여 경화제와 아미노 변성 실록산을 교반하여 혼합물을 만든 후에, 이 형제 처리한 형틀에 부어 진공오븐에서 1시간 동안 유지하여 내부에 존재하는 기포를 제거한 후 성형하였다. 경화조건은 130 °C에서 2시간, 160 °C에서 1시간을 유지하였다.

2-3. 분석

2-3-1. 시차주사열용량분석

에폭시 나노복합재의 열적 특성을 확인하기 위해 Perkin Elmer의

Table 1. Composition of epoxy-composites

Epoxy resin	EMI	AMS
100	10	0
100	10	1
100	10	3
100	10	5

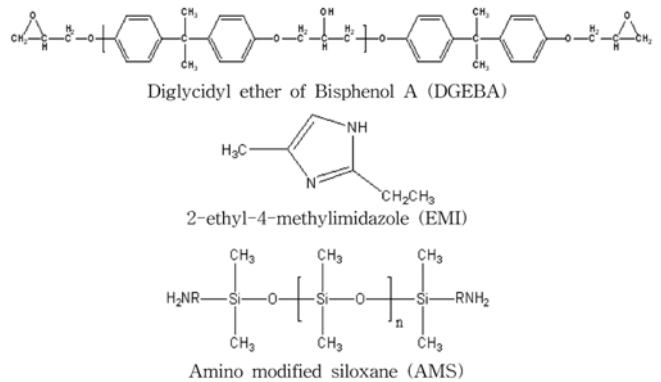


Fig. 1. Formular structure of starting materials.

DSC-7을 이용하여 시차주사열용량분석(DSC, Differential Scanning Calorimetry)을 실시하였다. 경화된 시편을 약 10 mg을 채취하여 셀(cell)을 만든 후, 질소 분위기 하에서 50 °C에서 270 °C까지 분당 10 °C의 속도로 승온하여 유리전이온도를 확인하였다.

2-3-2. 열 기계분석

경화된 에폭시 나노복합재의 열팽창계수를 측정하기 위하여 열 기계분석(TMA, Thermo-mechanical analysis)을 실행하였다. 사용기는 TA Instrument의 Q400 EM을 이용하였다. 시편은 6×6×1 mm³ 크기로 제조하였으며, 질소 분위기 하에 0.03 N의 힘을 가하면서 상온에서 250 °C까지 분당 10 °C의 속도로 승온시키며 TMA의 열팽창모드(expansion mode)로 측정하였다.

2-3-3. 인장강도 실험

에폭시 복합재의 기계적 성질에 대해 측정하기 위하여 만능시험기(UTM, Universal Testing Machine)로 분석하였다. 인장실험은 Instron 5567를 이용하여, ASTM D638에 따라 시편의 한 쪽을 고정된 후, 시편의 반대쪽을 분당 10 mm의 속도로 잡아 당겨 측정하였다. 시편은 덤벨 형태로 ASTM D638 타입의 규격을 따랐으며, 샘플 당 5개의 시편을 제조하여 반복 측정하였다.

2-3-4. 주사전자현미경

주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy)을 사용하여 에폭시 나노복합재 내의 실리카의 분산 정도 및 파단면의 모폴로지를 확인하였다. 사용한 주사현미경은 Jeol의 JSM-6701F이며, 200~1,600 배까지 촬영하였다. 각각의 샘플들은 액체질소에 5분간 급냉 시킨 후, 파단하였고 파단면은 이미지 촬영을 위해, Pt-Pd로 코팅되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 열적 물성

본 연구에서는 에폭시 나노복합재에 유연성을 부여하기 위하여 실록산의 한 종류인 아미노 변성 실록산을 첨가하였다. 아미노 변성 실록산의 첨가량을 최적화하기 위해, DSC를 이용하여 아미노 변성 실록산의 함량에 따른 에폭시 복합재의 열적 특성을 분석하였다.

Fig. 2는 아미노 변성 실록산의 함량에 따른 유리전이온도의 변화 결과로서, 아미노 변성 실록산의 함량이 0 phr에서 5 phr로 변환에 따라 149 °C에서 122 °C까지 감소하였다. 이러한 경향은 실록산을 첨가한 이전의 다른 연구결과와 유사하다[15]. 에폭시수지의 유

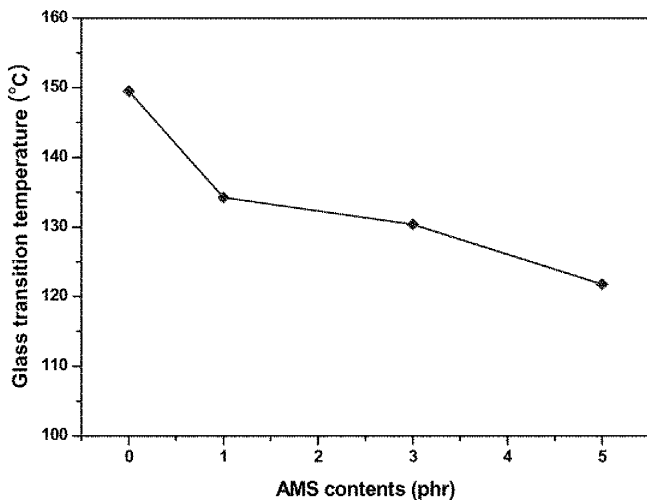


Fig. 2. Tg of epoxy/siloxane composites with AMS contents.

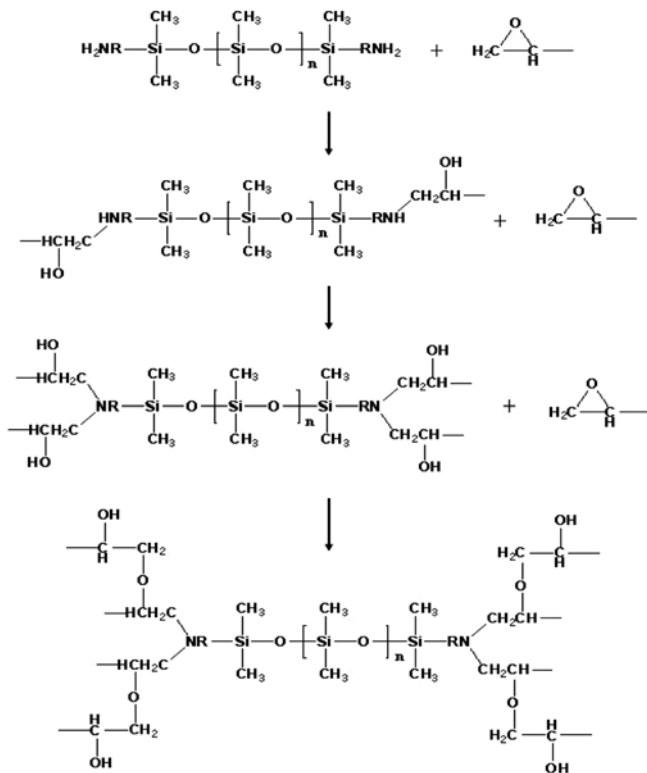


Fig. 3. Curing mechanism of AMS and epoxy resin.

리전이 온도는 경화제와 경화촉진제의 유무와 경화조건에 따라서 변화하는 경화밀도와 밀접한 관계가 있다. 에폭시수지는 경화제의 아민기, 안하이드라이드기 등의 기능기들이 에폭시수지 내에 에폭 사이드기 또는 하이드록시기와 반응하여 공유결합을 통해 가교를 형성하여 망상고분자가 되는데, 경화제는 경화반응을 촉진시키는 촉매로서 작용할 뿐만 아니라 직접 반응에 참여하여 에폭시 수지의 분자 내에 연결된다. 아미노 변성 실록산의 양 말단 아민기는 경화제와 같이 에폭시 경화 반응에 직접 참여하여 Fig. 3과 같은 경화 과정을 통해 에폭시 망상 구조를 이루는 것으로 판단된다. Fig. 3의 경화 과정을 통해 경화된 실록산/에폭시 복합체는 경화물 내에 포

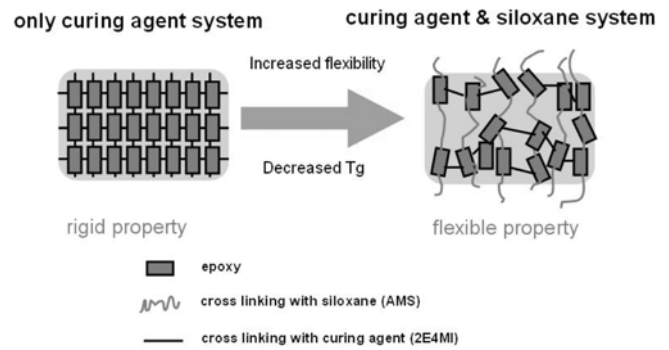


Fig. 4. Schematic for properties of AMS/epoxy composites.

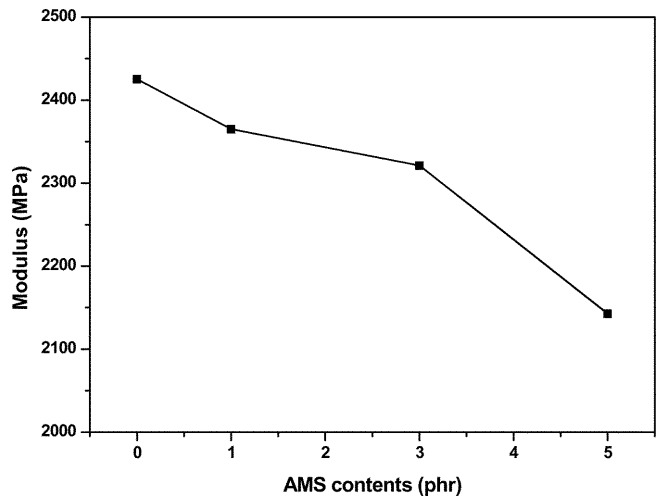


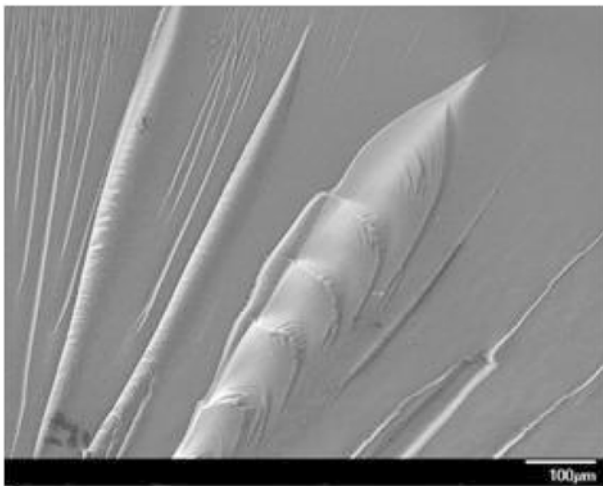
Fig. 5. Modulus of epoxy/siloxane composites with AMS contents.

함된 실록산의 유연한 성질로 인해 유리전이온도가 감소한 것으로 보여지며, 이와 같은 고찰을 Fig. 4에 모식적으로 나타내었다.

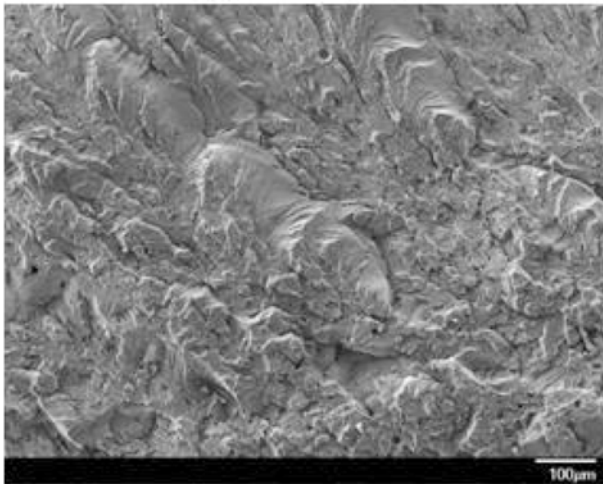
3-2. 기계적 물성

Fig. 5는 에폭시 수지와 경화제 그리고 아미노 변성 실록산을 첨가한 에폭시 복합체의 모듈러스를 나타낸 것이며, 각 샘플 당 5회 측정된 것을 평균치로 정리하여 나타내었다. 측정오차는 100 MPa 내외이다. 아미노 변성 실록산의 함량이 0 phr에서 5 phr까지 증가함에 따라 모듈러스는 2,425 MPa에서 2,143 MPa까지 감소하였다. 이는 에폭시 경화구조에 포함된 아미노 변성 실록산의 유연한 성질로 인하여 순수한 에폭시의 경화구조에 비해, 보다 유연한 성질을 가지는 것으로 판단된다. 이는 Fig. 6의 SEM 분석결과에서 확인할 수 있듯이, 순수한 에폭시 시편의 파단면(Fig. 6a)은 강직한 특성(brittle property)으로 인해 매끄러운 표면을 나타내는 반면, 실록산/에폭시 복합체의 파단면(Fig. 6b)의 경우에는 유연한 아미노 변성 실록산의 부가로 내충격성이 향상된 소재의 특성인 거친 표면을 가지는 것으로 판단할 수 있다. 이는 폴리 실록산의 첨가로 인하여 내충격성의 향상 효과를 보이는 타 연구결과와 일치한다[15].

에폭시수지에 아미노 변성 실록산의 함량 증가에 따라 열팽창계수의 값은 증가하는 경향을 보였다(Fig. 7). 아미노 변성 실록산의 유연한 구조가 높은 열팽창률을 갖게 되므로 순수 에폭시가 가지는 열팽창률보다 실록산/에폭시 복합체의 열팽창률이 높아지는 것으로



(a) Neat epoxy



(b) Epoxy + siloxane

Fig. 6. SEM micrographs of fractured neat epoxy and epoxy/siloxane composite.

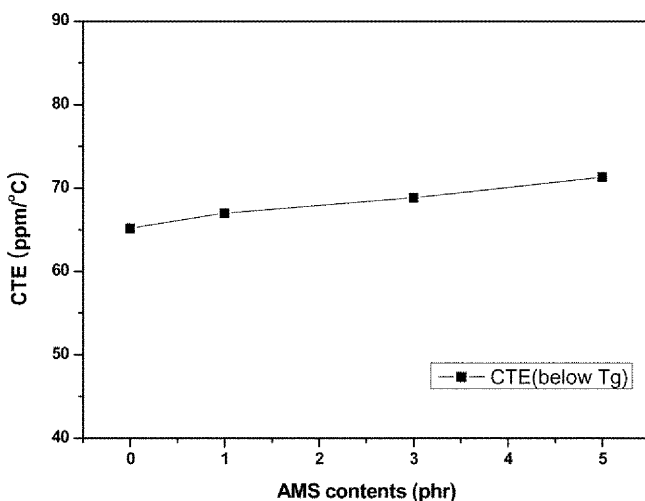


Fig. 7. CTE of epoxy/siloxane composites with AMS contents.

판단된다. 이는 Lee 그룹의 엘라스토퍼 첨가에 따른 열팽창 거동에 대한 연구와 유사하다[18].

화학공학 제47권 제2호 2009년 4월

아미노 변성 실록산 첨가에 의한 열팽창계수의 증가로 인해 전자 재료용 접착제 특히, MEMS용 접착제로 사용 시, 유연성이 향상되어 접착제의 크랙발생을 감소시키는 긍정적인 측면을 가질 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 복합체에 유연성을 부여하기 위해 아미노 변성 실록산을 첨가하여 에폭시/실록산 나노복합체를 제조하였으며, 실록산이 에폭시 복합체의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과에 대하여 알아보기 위한 실험을 실시하였다.

아미노 변성 실록산의 함량을 1, 3, 5 phr로 달리하여 첨가한 에폭시 복합체의 경우, 본래 에폭시 수지에 비해 유리전이온도는 134 °C에서 122 °C까지, 모듈러스는 2,425 MPa에서 2,143 MPa까지 감소하였으며, 이것은 에폭시와의 가교결합에 참여하여 망상구조를 형성한 아미노 변성 실록산의 유연한 성질 때문인 것으로 판단된다. 에폭시 복합체의 열팽창계수는 아미노 변성 실록산의 함량이 1, 3, 5 phr로 증가함에 따라 67 ppm/°C에서 71 ppm/°C까지 증가하였다. 아미노 변성 실록산의 첨가는 에폭시 복합체 내에 유연한 물성을 부여하였고, 이는 MEMS용 접착제에서 발생할 수 있는 크랙을 감소시키는데 효과적이라 판단된다.

본 연구의 결과를 바탕으로, 접착제의 필수 특성인 접착력, 전기적 특성에 대한 연구 및 접착 안정성에 대한 연구가 수반된다면, 기존 초소형 전자기계 시스템에 적용되던 접착제의 문제점을 해결할 새로운 방안이 될 수 있다고 기대된다.

감 사

본 논문은 “서울시 산학연 협력사업(과제번호 10583)”의 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, J. W. and Yoo, J. Y., “Die Attach Adhesive Films for Semiconductor Chip Stacking Process,” 2006 TCI Report, 1-60(2006).
2. Kim, J. M., “Recent Advances on Conductive Adhesives in Electronic Packaging,” *Journal of KWJS*, **25**, 133-138(2007).
3. Li, Y. and Wong, C. P., “Recent Advances of Conductive Adhesives as a Lead-free Alternative in Electronic Packaging: Materials, Processing, Reliability and Applications,” *Materials Science and Engineering R: Reports*, **51**, 1-35(2006).
4. Matejka, L., Dukh, O. and Kolarik, J., “Reinforcement of Cross-linked Rubbery Epoxies by in-situ Formed Silica,” *Polymer*, **41**, 1449(2000).
5. Haas, K. H. and Wolter, H., “Synthesis, Properties and Applications of Inorganic-organic Copolymers,” *Curr. Opin. Solid St. M.*, **4**, 571(1999).
6. Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A. and Baer, E., “Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite,” *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477(2002).
7. Matejka, L., Dusek, K., Kriz, J. and Lednický, F., “Formation and Structure of the Epoxy-silica Hybrids,” *Polymer*, **40**, 171(1998).
8. Min, B. K., “The Concept of Composite Material and It's Appli-

- cation," *Polymer(Korea)*, **12**, 599(1988).
9. Wang, M. W., Wu, H. and Lin, M. S., "Synthesis, Curing Behavior and Properties of Siloxane and Imide-containing Tetrafunctional Epoxy," *Journal of Polymer Research*, **15**, 1-9(2008).
10. Gong, H. J. and Kim, W., "Properties of Epoxy Adhesive Modified with Siloxane-imide," *Elastomer*, **43**, 39-48(2008).
11. Nagendiran, S., Premkumar, S. and Alagar, M., "Mechanical and Morphological Properties of Organic-inorganic, Hybrid, Clay-filled, and Cyanate Ester/siloxane Toughened Epoxy Nanocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 1263-1273 (2007).
12. Yeh, J. M., Huang, H. Y., Chen, C. L., Su, W. F. and Yu, Y. H., "Siloxane-modified Epoxy Resin-clay Nanocomposite Coatings with Advanced Anticorrosive Properties Prepared by a Solution Dispersion Approach," *Surface & Coatings Technology*, **200**, 2753-2763(2006).
13. Morita, Y., Tajima, S., Suzuki, H. and Sugino, H., "Thermally Initiated Cationic Polymerization and Properties of Epoxy Siloxane," *Journal of Applied Polymer Science*, **100**, 2010-2019(2006).
14. Marimuthu, S., Madurai, S. L. and Boreddy, S. R. R., "Chemistry of Siloxane Amide as a New Curing Agent for Epoxy Resins: Material Characterization and Properties," *Macromol. Chem. Phys.* **206**, 2501-2511(2005).
15. Park, S. J., Jin, F. L., Park, J. H. and Kim, K. S., "Synthesis of a Novel Siloxane-containing Diamine for Increasing Flexibility of Epoxy Resins," *Materials Science and Engineering: A*, **399**, 377-381(2005).
16. Ahmad, S., Gupta, A. P., Sharmin, E., Alam, M. and Pandey, S. K., "Synthesis, Characterization and Development of High Performance Siloxane-modified Epoxy Paints," *Progress in Organic Coatings*, **54**, 248-255(2005).
17. Li, H. T., Lin, M. S., Chuang, H. R. and Wang, M. W., "Siloxane- and Imide-modified Epoxy Resin Cured with Siloxane-containing Dianhydride," *Journal of Polymer Research*, **12**, 385-391(2005).
18. Lee, H., Fasulo, P. D., Rodgers, W. R. and Paul, D. R., "TPO Based Nanocomposites. Part 2. Thermal Expansion Behavior," *Polymer*, **47**, 3528-3539(2006).