

나노 실리카 및 실록산이 초소형 전자소재 접착제용 에폭시 복합재의 물성에 미치는 효과

이동현 · 김대흠[†]

광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2009년 1월 20일 접수, 2009년 5월 11일 채택)

Effects of Nano Silica and Siloxane on Properties of Epoxy Composites for Adhesion of Micro Electronic Device

Donghyun Lee and Daeheum Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1, Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea
(Received 20 January 2009; accepted 11 May 2009)

요 약

초소형 전자소재 접착용 고분자 소재 접착제는 접착소재와 칩 또는 기판 간의 열팽창계수 차이에 의한 박리, 크래킹과 접착력 부족 등의 문제점이 발생된다. 이러한 결점의 보완을 위하여 무기입자 및 첨가물을 통해 접착제의 열팽창계수를 낮추거나, 접착제의 유연성을 부여하는 방법 등이 사용되고 있다. 실록산/실리카/에폭시 나노복합재에서 실록산과 실리카의 첨가가 열적, 기계적 물성에 미치는 효과를 확인하기 위한 실험을 진행하였다. 3-glycidoxypyltrimethoxysilane(GPTMS)로 처리하여 친수성의 나노실리카 입자를 소수성 입자로 변형시켜 고분자 매트릭스와의 상용성 문제를 해결하고자 하였다. 표면처리하지 않은 실리카인 Aerosil®200을 첨가한 AMS/Aerosil/에폭시 나노복합재의 유리전이온도는 125에서 118 °C로 감소하였고, 모듈러스는 2,225에서 2,523 MPa까지 증가하였다. 표면처리한 M-silica를 첨가한 AMS/M-silica/에폭시 나노복합재 또한 비슷한 경향이었으며, 유리전이온도가 124에서 120 °C로 감소했고 모듈러스는 1,981에서 2,743 MPa까지 증가하였다. 실리카의 표면개질 유무에 상관없이 열팽창계수는 감소하는 추세를 보였다.

Abstract – When NCAs(non-conductive adhesives) are used for adhesion of micro-electronic devices, they often show problems such as delamination and cracking, due to the differences of CTE(coefficients of thermal expansion) between NCAs and substrates. Additions of inorganic particles or flexibilizers have been performed to solve those problems. The effects of silica addition on thermal/mechanical properties of amino modified siloxane(AMS)/silica/epoxy-nanocomposites were examined. The silica was treated by 3-glycidoxypyltrimethoxysilane(GPTMS) for better compatibility between silica and epoxy matrix. AMS/silica/epoxy-nanocomposites filled with various amounts of AMS(1 and 3 phr) and various amounts of silica(3, 5 and 7 phr) were prepared. And Tg, moduli and CTE of nanocomposites were analyzed. Tg of AMS/Aerosil(non-modified silica)/epoxy-nanocomposites decreased from 125 to 118 °C with increasing Aerosil contents and moduli increased from 2,225 to 2,523 MPa with increasing Aerosil contents. Tg of AMS/M-silica (modified silica)/epoxy-nanocomposites decreased from 124 to 120 °C with increasing M-silica contents and moduli increased from 1,981 to 2,743 MPa with increasing M-silica contents. CTE of AMS/Aerosil/epoxy-nanocomposites and AMS/M-silica/epoxy-nanocomposites showed decreasing tendency regardless of the surface treatments.

Key words: Nano Silica, Siloxane, Epoxy Composites

1. 서 론

휴대용 전자기기의 경량화, 소형화, 고기능화되고 있으며 이에 따라 부품의 경박단소화가 요구된다. 이에 따라 PC, 노트북, MP3, 핸드폰, PDA, 휴대용 AV 기기와 같은 각종 모바일 단말기기의 핵심부품인 반도체칩의 적층기술은 매우 중요한 핵심기술로 부상하고 있

다. 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]. 이러한 패키징 기술의 발전에 따라 반도체 패키지에 사용되는 접착제에 대한 기술의 중요성이 더욱 커지고 있으며, 이와 더불어 전 세계적으로 친환경적인 접착소재에 대한 요구에 따라 고분자기반 접착제에 대한 많은 연구가 진

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

행되고 있다. 고분자 기반 접착제는 전기전도성 접착제(ICA, ACA)와 비전도성 접착제(NCA)로 나뉘며 활발한 연구가 진행되고 있다. 고분자기반 접착제는 가공성은 뛰어나지만 상대적으로 취약한 물성을 가지는 단점이 있다. 따라서 전기·전자 패키징 소재로서 필요로 하는 물성 확보를 위한 연구가 주를 이루고 있다[2].

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 부서지기 쉬운 특성을 보이는 경향이 나타나며 열안정성 및 치수 안정성 등에서 취약한 단점이 있으며, 초소형 전자소재의 접착에 이용 시 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 접속 불량 발생된다. 이러한 문제점의 해결을 위해 무기입자를 충전하여 성형성도 우수하며 높은 기계적 물성과 내열 특성을 가지는 복합재료를 만들고자 하는 연구가 계속 이루어지고 있다[3-8]. 특히, 백경옥 그룹에서는 에폭시에 전기전도성 입자와 silica를 첨가한 전기전도성 접착제, 에폭시에 실리카만을 첨가한 비전도성 접착제의 물성에 대한 연구가 진행되어 왔다[9-13].

이러한 에폭시/무기입자 시스템에 있어 강화 성분인 무기입자의 분산도는 최종적인 복합재료가 가지는 물성에 중요한 역할을 하며, 분산도가 좋지 못할 경우 유기상과 무기상 간의 불안정한 계면으로 인하여 물성 저하가 유발되고 아울러 분산상의 응집현상으로 훨씬 과량의 강화제가 필요하게 되어 점도 및 밀도 상승 등의 불리한 현상이 나타난다[14]. 이를 극복하기 위해서는 무기입자 표면을 고분자와 상호작용을 하도록 하여야 하는데, 그 대표적인 방법이 실란 커플링제를 이용한 무기입자 표면의 개질이다.

본 연구에서는 에폭시 접착소재에 유연성을 부여하여 부가되는 응력을 해소하는 역할을 할 수 있을 것으로 기대되는 아미노 변성 실록산과 열팽창계수의 감소와 같은 열적 기계적 물성의 강화에 사용되는 나노 흡드 실리카를 이용하여 에폭시/실록산/실리카계 복합재료를 제조하였으며, 아미노 변성 실록산과 나노 흡드 실리카가 에폭시/실록산/실리카계 복합재료의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 재료

실리카는 친수성의 표면 특성을 가지는 비표면적 $200 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균 입자크기 12 nm 인 나노 흡드 실리카 Aerosil®200을 Degussa Co.로부터 구매하여 사용하였다. 실리카의 표면 개질을 위해 실란 커플링제 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS)를 Shinetsu에서 구입하였다. 실리카의 표면 개질을 돕기 위한 용매로 톨루엔과 메틸 에틸케톤을 사용하였다.

에폭시 복합체의 제조를 위하여 국도화학의 diglycidyl ether of bisphenol-A 계열의 에폭시 YD-128을 사용하였으며, 경화제는 2-ethyl-4-methylimidazole(95%)을 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 실록산은 양 말단에 아민기를 포함하는 아미노 변성 실록산을 Shinetsu에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 실리카 표면의 개질

반응기에 나노 흡드 실리카 3 g과 톨루엔을 넣어주고 초음파를 이

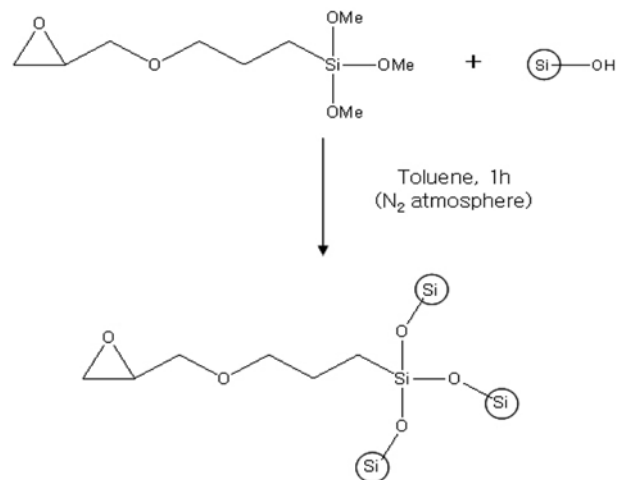


Fig. 1. Treatments mechanism of silica surface.

용 1시간 동안 분산처리 하였다. 이렇게 분산된 실리카 콜로이드에 실리카 표면과의 완전 반응을 위하여 실란 커플링제 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPTMS)을 과량 첨가하였으며, 그 양은 아래의 수식에 의해 계산되었다. 질소기체 분위기를 유지하며 110°C 로 가열하여 1시간 동안 반응시켰다. 반응 후의 반응 물질은 진공오븐에서 120°C 로 건조하였으며, 개질된 실리카를 미 반응물질과 분리하기 위해 톨루엔에 다시 분산하고 3,000 rpm으로 3회 원심 분리하여 미 반응물질을 제거하였다. Fig. 1에는 GPTMS와 친수성 표면을 가지는 실리카의 표면개질 메커니즘을 나타내었다.

$$\text{실란커플링제의 소요량} = \frac{\text{충진제의 중량(g)} \times \text{충진제의 비표면적(m}^2/\text{g)}}{\text{실란커플링제의 흡윤면적(ws)}}$$

이 때 표면처리하지 않은 실리카는 제품명 Aerosil®200 그리고 표면처리한 실리카는 M-silica로 표시하였다.

2-3. 에폭시 나노복합체의 제조

표면개질 실험을 통해 합성한 M-silica와 Aerosil®200을 메틸에틸 케톤을 첨가 50°C 에서 초음파로 한 시간 동안 처리하여 분산시킨다. 분산된 silica 콜로이드 용액에 YD-128을 첨가하여 5시간 동안 초음파 처리와 교반을 병행하고, EMI와 AMS를 첨가하여 다시 교반한 후에 이형제 처리한 형틀에 부어 진공오븐에서 1시간 동안 유지하여 내부에 존재하는 기포를 제거한 후 성형하였다. 경화조건은 위의 실험과 같이 130°C 에서 2시간, 160°C 에서 1시간을 유지하였다. Table 1에는 에폭시 나노복합체의 조성비를 나타내었다.

2-4. 분석

2-4-1. 적외선 분광분석

실리카의 표면 개질 유무를 확인하기 위해 Perkin elmer의 Spectrum 400을 이용하여 적외선 분광분석(Infrared Spectroscopy)을 실시하였다. 샘플은 분말 또는 액상의 형태로, ATR(attenuated total reflection) 모드로 실리카의 표면개질 전과 후의 특성 피크를 비교하였다. 측정 파장영역은 $700\text{--}4,000 \text{ cm}^{-1}$ 이고, 32번 스캔하여 측정하였다.

2-4-2. 열중량분석

표면 개질된 실리카의 조성비 및 제조된 복합체의 열분해특성을

Table 1. Compositions of epoxy-nanocomposites

Epoxy resin	EMI	AMS	Aerosil	M-silica
100	10	3	-	-
100	10	3	3	-
100	10	3	5	-
100	10	3	7	-
100	10	3	-	3
100	10	3	-	5
100	10	3	-	7

확인하기 위해 열중량분석(TGA, Thermo-gravimetric analysis)을 실시하였다. 실험에 사용한 TGA는 TA Instrument의 Q-50을 사용하였으며, 시료는 10 mg 내외로 50 °C에서 800 °C까지 분당 20 °C의 속도로 질소분위기 하에서 측정하였다.

2-4-3. 시차주사열용량분석

에폭시 나노복합재의 열적 특성을 확인하기 위해 시차주사열용량 분석(DSC, Differential Scanning Calorimetry)을 하였다. 사용기기는 Perkin Elmer의 DSC-7을 이용하였다. 경화된 시편을 약 10 mg을 채취하여 셀(cell)을 만든 후 질소분위기 하에서 50에서 270 °C까지 분당 10 °C의 속도로 승온하여 유리전이온도를 확인하였다.

2-4-4. 열 기계분석

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

2-4-5. 인장강도 실험

에폭시 나노복합재의 기계적 성질에 대해 측정하기 위하여 만능 시험기(UTM, Universal Testing Machine)로 분석하였다. 사용기기는 Instron의 Instron 5567를 이용하였다. 인장실험은 ASTM D63829에 따라 시편의 한 쪽을 고정 한 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.

2-4-6. 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 급냉한 후, 파단하였다. 파단면은 이미지 촬영을 위해, Pt-Pd로 코팅되었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실리카 표면의 개질

실리카 표면의 개질 여부를 알아보기 위하여 IR과 TGA 분석을 수행하였다. Fig. 2에는 GPTMS, Aerosil, M-silica의 IR 스펙트럼의 결과를 나타내었다. GPTMS의 IR 스펙트럼에서 2,900 cm⁻¹ 근처에서 sp³ C-H stretching 피크 그리고 900 cm⁻¹ 근처에서 관찰되는 epoxide ring의 특성 피크, 1,000~1,200 cm⁻¹에서 Si-O stretching 피크가 관찰된다. 일반적으로 친수성 표면을 가지는 실리카의 경우에는 1,000~1,200 cm⁻¹에서 Si-O-Si stretching 피크와 3,400 cm⁻¹에서 넓

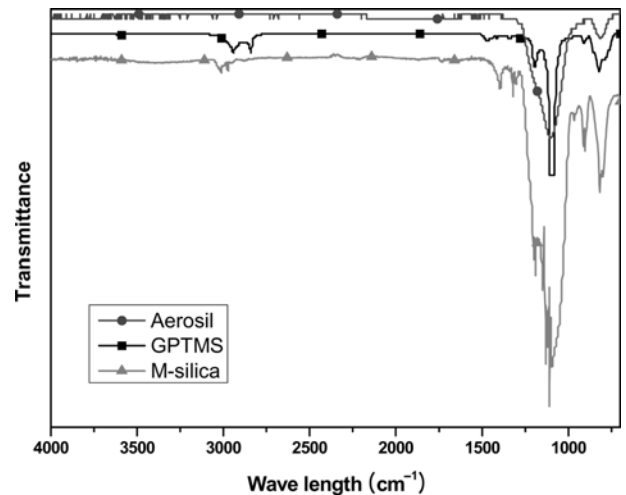


Fig. 2. FT-IR spectra of Aerosil, GPTMS and M-silica.

고 강한 세기의 OH 특성 피크가 관찰된다. 그러나 Aerosil의 IR 스펙트럼에서는 대기 상태에서 측정하였기 때문에 공기 중의 수분을 백 그라운드 스펙트럼으로 인지하여 OH의 특성 피크는 나타나지 않았다.

마지막으로 표면 개질처리된 실리카(M-silica)의 IR 스펙트럼을 보면, GPTMS와 친수성 실리카가 가지는 1,000~1,200 cm⁻¹에서 Si-O-Si stretching 피크, 2,900 cm⁻¹ 근처에서 sp³ C-H stretching 피크 그리고 900 cm⁻¹ 근처에서 관찰되는 epoxide ring의 특성 피크 모두를 관찰할 수 있었으며, GPTMS와 실리카가 혼재함을 확인할 수 있다.

표면개질 처리된 실리카의 실란 커플링제 함량 및 열분해 특성을 확인하기 위하여 열중량분석을 실시하였다. Fig. 3은 Aerosil과 M-silica의 열중량분석 그래프이다. 표면개질하지 않은 Aerosil의 경우 800 °C까지 가열하였을 때, 1% 미만의 함량변화를 나타내는데, 이는 수분에 의한 영향으로 보여 진다.

M-silica의 경우에는 약 200 °C 부근에서 서서히 무게가 감소되기 시작하여 300~500 °C 사이에서 급격한 감량이 확인되는데, 이는 GPTMS의 비점인 120 °C를 크게 상회하는 온도로서 GPTMS가 실리카에 단순 혼합이 아닌 화학결합에 의해 연결되어 있으며, 분해 온도 이상에서 decomposition이 진행된다고 판단할 수 있다. 800 °C에서 잔존 물질의 무게비가 약 86%로 확인된 결과를 통해 표면개질된 실리카에서 실란 커플링제가 차지하는 비율이 약 14%임을

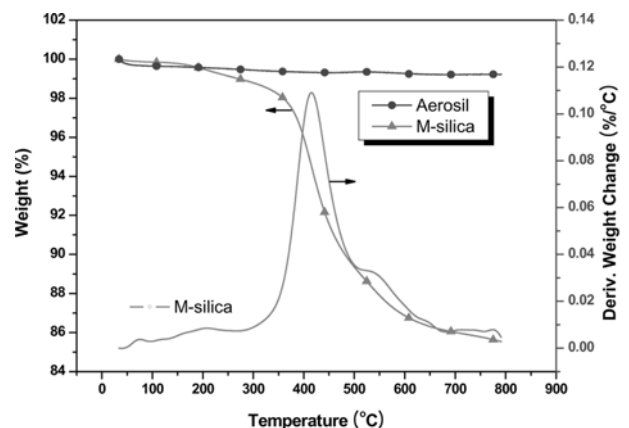


Fig. 3. TGA thermograms of Aerosil and M-silica.

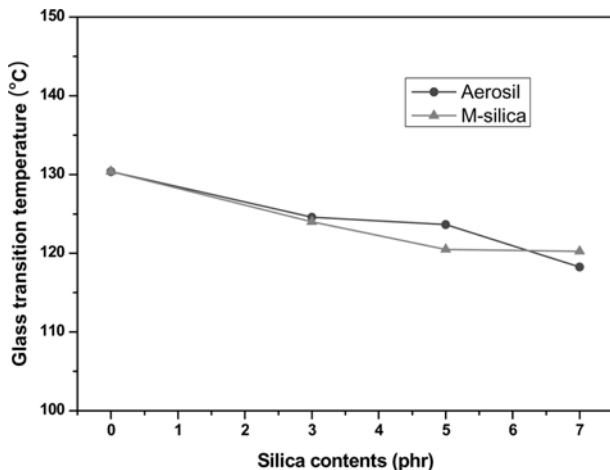


Fig. 4. Change of Tg as increasing contents of Aerosil and M-silica at AMS 3 phr.

알 수 있고, FT-IR 데이터와 열중량분석의 결과를 통해 표면개질이 효과적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

3-2. 열적 물성

Fig. 4의 유리전이온도는 Aerosil과 M-silica를 첨가하였을 경우 함량이 증가함에 따라 감소하고 있다. 이는 나노크기의 실리카가 첨가된 실리카/에폭시 나노복합재에 대한 Liu 등의 연구에서 실리카의 첨가로 인해 에폭시수지의 free volume이 커져 에폭시 고분자 사슬의 유동성을 커지게 하여 유리전이온도를 감소시킨다는 보고와 유사하다. M-silica를 첨가한 나노복합재의 유리전이 온도가 Aerosil을 첨가한 나노복합재의 경우보다 더 낮은 결과가 나타났다. 이는 표면개질 실리카와 표면개질 처리되지 않은 실리카를 첨가한 나노복합재의 유리전이온도를 비교한 연구 보고와 그 결과가 일치하며 그 이유로는 실리카 표면에 합성되어 있는 긴 알킬사슬에 의한 가소제 효과라는 보고가 있다[15].

3-3. 기계적 물성

Fig. 5는 Aerosil과 M-silica의 함량을 달리하여 제조한 시편을 이용하여 모듈러스를 측정된 결과이며, 각 샘플 당 5회 측정된 것을 평균치로 정리하여 나타내었다. 측정오차 범위는 100 MPa 내외이다. 복합재료의 기계적 계면물성은 충전제와 고분자 간의 결합력, 고분자내에 충전제의 분산 정도에 큰 영향을 받는다[16].

Aerosil의 경우 표면에 하이드록시기를 가지고 있으며, M-silica의 표면은 에폭시이드기를 포함하는 실란 커플링제로 둘러 쌓여 있다. Aerosil의 경우에는 표면의 하이드록시기를 가지고 있기 때문에 극성고분자인 에폭시수지와 수소결합과 같은 물리적 결합을 통해 함량증가에 의해 모듈러스가 증가한 것으로 보이며, M-silica의 경우는 경화제 첨가와 함께 열 경화과정을 통해 화학적으로 공유결합을 형성하여 M-silica의 함량이 증가할수록 가교밀도의 증가로 인해 모듈러스가 증가하는 것으로 판단된다.

실리카의 함량이 5phr 이후 M-silica를 첨가한 시편의 모듈러스 값이 Aerosil을 첨가하였을 때보다 증가하는 원인은 실리카를 에폭시 내에 분산시킬 때 Aerosil의 표면이 친수성을 가지고 있음으로 인해 효율적인 분산이 되지 않은 반면, M-silica는 표면이 소수성으로 처리되어 에폭시 내에서 분산이 잘된 것으로 보이며, 이는 Fig. 6에

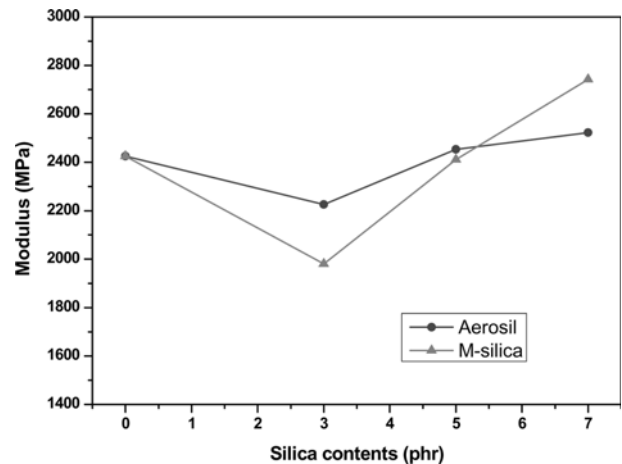
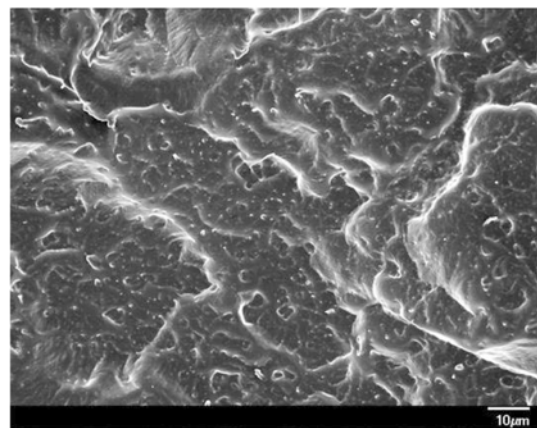
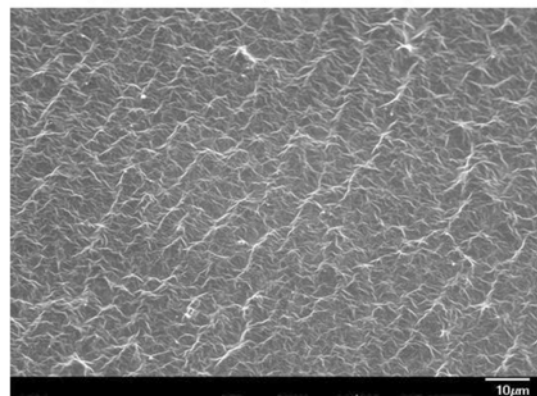


Fig. 5. Change of modulus as increasing contents of Aerosil and M-silica at AMS 3 phr.



(a) AMS/Aerosil/epoxy nanocomposite



(b) AMS/M-silica/epoxy nanocomposite

Fig. 6. SEM micrographs of fractured epoxycomposites: (a) AMS/Aerosil(7 phr)/epoxy (b) AMS/M-silica(7phr)/epoxy.

나타낸 것과 같이 파단면의 SEM 사진을 통하여 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 실리카의 비극성 요소를 향상시켜 매트릭스 내에 분산성이 증가하여, 경화 시 가교밀도가 높아짐으로써 기계적 계면물성이 향상되었다는 보고와 유사하다[17-19].

마이크로 사이즈 이하의 충전제를 첨가하였을 경우, 충전제의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 낮아지는 것으로 알려져 있으며 [20], 본 실험의 결과에서 또한 실리카의 첨가로 열팽창계수가 감소하는 추세를 나타내는 것을 Fig. 7을 통해 확인할 수 있다.

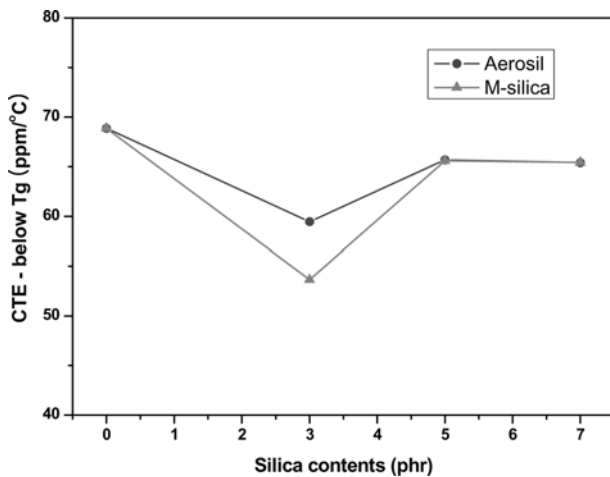


Fig. 7. Change of CTEs as increasing contents of Aerosil and M-silica at AMS 3 phr.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지와 실리카간의 상용성 향상을 위해 실리카 입자의 표면을 GPTMS로 개질 처리하는 실험을 선행하였으며, 유연성을 부여하기 위해 첨가한 AMS와 기계적 성질을 강화하기 위해 첨가한 서로 다른 표면 특성을 가지는 실리카가 에폭시 나노복합체의 열적, 기계적 물성에 미치는 효과에 대하여 알아보기 위해 에폭시 나노복합체를 제조하고 분석을 실시하였다.

AMS 3 phr과 표면처리하지 않은 실리카 Aerosil을 첨가한 AMS/Aerosil/에폭시 나노복합체의 경우 유리전이온도는 Aerosil의 함량이 3, 5, 7 phr로 증가함에 따라 124에서 118 °C로 감소하였고, 모듈러스는 2,225에서 2,523 MPa까지 증가하였다.

AMS 3phr과 실란 커플링제로 처리된 M-silica를 첨가한 AMS/M-silica/에폭시 나노복합체의 경우 유리전이온도는 M-silica의 함량이 3, 5, 7 phr로 증가함에 따라 124에서 120 °C까지 감소하였고, 모듈러스는 1,981에서 2,743 MPa까지 증가하였다. 그리고, 실리카 표면의 개질 유무와 상관없이 실리카의 첨가로 인한 열팽창계수의 감소 추세를 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과를 통하여 표면개질 유무에 상관없이 실리카의 첨가를 통해 유리전이온도는 감소하고 모듈러스는 증가함을 확인하였다.

현재까지의 연구는 기존 전자부품용 접착제의 기본 물성 및 취약 물성인 열팽창계수, 유리전이온도, 모듈러스 등에 대한 실험에 집중하였으며, 이후 접착력과 sample 제작에 의한 전기적 성질에 대한 test를 진행을 통한 추가적인 물성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

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 Elec-

- tronic Packaging,” *Journal of KWJS*, **25**, 133-138(2007).
3. Matejka, L., Dukh, O. and Kolarik, J., “Polymer, Reinforcement of Crosslinked Rubbery Epoxies by *in-situ* Formed Silica,” **41**, 1449(2000).
4. Haas, K.-H. and Wolter, H., “Synthesis, Properties and Applications of Inorganic-organic Copolymers,” *Curr. Opin. Solid St. M.*, **4**, 571(1999).
5. Salahuddin, N., Moet, A., Hiltner, A. and Baer, E., “Nanoscale Highly Filled Epoxy Nanocomposite,” *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477(2002).
6. Matejka, L., Dusek, K., Kriz, J. and Lednický, F., “Formation and Structure of the Epoxy-Silica Hybrids,” *Polymer*, **40**, 171(1998).
7. Min, B. K., “The Concept of Composite Material and It’s Application,” *Polymer(Korea)*, **12**, 599(1988).
8. 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).
9. Yim, M. J. and Paik, K. W., “High Frequency Properties of Anisotropic Conductive Films(ACFs) for Flip Chip Package Application,” *Electronic Materials Letters*, **2**, 7-14(2006).
10. Yim, M. J. and Paik, K. W., “Recent Advances in Anisotropic Conductive Adhesives for Microelectronics Packaging Applications,” *Ceramist*, **8**, 23-39(2005).
11. Jang, K. W., Kwon, W. S., Yim, M. J. and Paik, K. W., “Effects of Silica Filler and Diluent on Material Properties of Non-Conductive Pastes and Thermal Cycling Reliability of Flip Chip Assembly,” *J. of the Microelectronics & Packaging Society*, **10**, 9-17(2003).
12. Paik, K. W. and Yim, M. J., “Reliability Enhancement of Anisotropic Conductive Adhesives Flip Chip on Organic Substrates by Non-Conducting Filler Additions,” *J. of the Microelectronics & Packaging Society*, **7**, 41-49(2000).
13. Yim, M. J. and Paik, K. W., “Effect of Non-conducting Filler Additions on Anisotropic Conductive Adhesive(ACAs) Properties and Reliability of ACAs Flip-chip on Organic Substrates,” *Korean Journal of Materials Research*, **10**, 184-190(2000).
14. Kim, L. J., Yoon, H. G., Lee, S. S. and Kim, J. K., “Novel Preparation of Epoxy/Silica Nanocomposite Using Si-N Precursor,” *Polymer(Korea)*, **28**, 391-396(2004).
15. Liu, Y. L., Hsu, C. Y., Wei, W. L. and Jeng, R. J., “Preparation and Thermal Properties of Epoxy-silica Nanocomposites from Nanoscale Colloidal Silica,” *Polymer*, **44**, 5159-5167(2003).
16. Park, S. J. and Kim, J. S., “Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion Between Carbon Black and Rubber in a Composite System,” *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311(2000).
17. Petrovige, Z. S., Jaint, I., Waddon, A. and Banhegyi, G., “Structure and Properties of Polyurethane-silica Nanocomposites,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133(2000).
18. Benli, S., Yilmazer, U., Pekel, F. and Ozkar, S., Effect of Fillers on Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1057(1998).
19. Nunes, R. C. R., Pereira, R. A., Fonseca, J. L. C. and Pereira, M. R., “Polymer-filler Interactions and Mechanical Properties of a Polyurethane Elastomer,” *Polym. Testing*, **19**, 93(2000).
20. Petrie, E. M., “Epoxy Adhesive Formulations,” The McGraw-Hill Companies Inc., New York(2006).