Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 88 97 (2002)

Ortho-cresol Novolac형 에폭시의 화학레올로지 특성에 미치는 아민 개질제의 영향

김윤진・안병길*・김우년**・서광석・김환건***・윤호규†

고려대학교 재료공학과, *요업기술원 신기능재료연구부, **고려대학교 화공생명공학과, ***서경대학교 화학과

(2001년 9월 6일 접수, 2001년 10월 8일 채택)

Effect of Aminosiloxane Modifier on Chemorheological Properties of *Ortho*-cresol Novolac Epoxy

Yun Jin Kim, Byeng-gil Ahn*, Woo Nyun Kim, Kwang S. Suh, Whan Gun Kim***, and Ho Gyu Yoon†**

Department of Materials Science, Korea University

**New Functional Materials Research Department, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology*

***Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University*

****Department of Chemistry, Seokyeong University*

†*e-mail : hgyoon@korea.ac.kr*

(Received September 6, 2001; accepted October 8, 2001)

요 약 : *ortho*-cresol novolac형 에폭시/페놀 경화제/triphenylphosphine 수지 시스템의 화학 레올로지 특성에 미치는 아민 실록산 개질제의 영향을 검토하였다. DSC 측정으로부터 아민 개질제에 의해 경화 속도와 전환량이 증가하였으며 유리전이온도의 증가도 관찰할 수 있었다. 또한, 저장 탄성률과 손실 탄성률의 교차점으로부터 구한 겔화 시간 및 임계 전환량의 감소를 확인할 수 있었다. 이것으로부터 등온 경화반응이 빠르게 진행됨으로써 점도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 전환량의 함수로 얻어진 유리전이온도와 측정된 점도로부터 modified WLF 방정식에서의 C_1 및 C_2를 온도 함수로써 나타낼 수 있었으며, 유리전이온도와 C_1 및 C_2를 modified WLF 방정식에 적용함으로써 등온 경화반응에 따른 점도변화를 정확히 예측할 수 있었다.

ABSTRACT : The effect of aminosiloxane modifier on the chemorheological properties of *ortho*-cresol novolac epoxy/phenol novolac/triphenylphosphine resin system was investigated at different isothermal curing temperatures. By adding the aminosiloxane to the resin system, not only conversion rate and conversion were increased but also glass transition temperature was promoted. Critical conversion and gelation time obtained at the crossover point between storage and loss moduli were reduced and thus the viscosity was increased by the aminosiloxane. C_1 and C_2 in the WLF equation calculated from the glass transition temperature as a function of conversion and measured viscosity were found to vary with the curing temperature. By applying the change of glass transition temperature with conversion, C_1 and C_2 to WLF equation, it was possible to predict accurately the viscosity change with isothermal curing reaction.

Keywords : *chemorheology, curing reaction, ortho-cresol novolac epoxy, aminosiloxane, modified WLF equation, glass transition temperature.*

서 론

열경화성 수지로써의 에폭시는 전기적, 열적, 기계적으로 우수한 특성을 보유하고

있기 때문에 많은 용도로써 활용되고 있으며, 그 중에서도 전기 및 전자제품 등에 적용되는 절연재료로써의 에폭시는 필수 불가결한 유기재료로써의 역할을 수행하고 있다.[1] 특히, 반도체 소자 밀봉용 에폭시 수지 조성물(epoxy molding compound : EMC)의 기저수지로 널리 사용되고 있는 *ortho* - cresol novolac (OCN)형 에폭시는, 높은 점도로 인한 filler 고충전의 제한으로 biphenyl계 에폭시에 용도 전개의 전망이 일시적으로 제한되었으나,[2] 최근에 들어 우수한 성형성 및 신뢰성을 바탕으로 다시 고집적 반도체용 에폭시로써 채용되고 있다.

그러나 OCN계 에폭시 단독으로는 EMC의 신뢰성, 특히 반도체 칩(chip)이나 리드프레임과 같은 패키지 구성품 들과의 접착강도를 만족시키지 못하여 다른 에폭시와 혼합된 형태를 사용하거나 접착에 특히 유용한 첨가제를 적용해야만 한다. 첨가제로써는 azole 계통의 혼합물 등이 주류를 이루고 있으나 큰 효과를 나타내지 못하는 것으로 알려져 있기 때문에,[3,4] 다른 방법을 사용하여야 한다.

본 연구에서는 EMC의 접착강도를 향상시키고 낮은 탄성률을 이루기 위한 방법으로 아민계 실록산 (polysiloxane)을 적용하고, OCN계 에폭시 수지의 반응특성과 화학 레올로지 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 일반적인 열가소성 수지에 있어서는 가공온도와 흐름 가하학이 점도에 영향을 미치는 중요한 인자이나, 에폭시와 같은 열경화성 수지는 이 두 가지 외에도 경화반응 속도가 중요한 인자로 작용한다.[5,6] 그러므로 열경화성 수지의 화학 레올로지 거동은 온도변화에 의한 분자운동성과 경화반응에 의한 겔화, 즉 망상구조 형성 등과 같은 분자 구조의 변화에 영향을 받아 매우 복잡한 현상을 보인다. 일반적으로 온도변화에 따른 점도변화를 나타내는데 사용되는 점도식은 다음과 같은 modified WLF 식으로 표현된다.[7]

$$\log\frac{h}{h_g} = -\frac{C_1(T)[T - T_g(T,t)]}{C_2(T) + [T - T_g(T,t)]} \qquad (1)$$

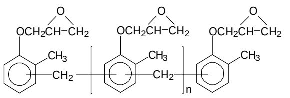
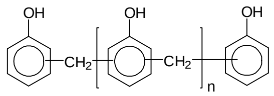
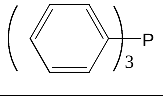
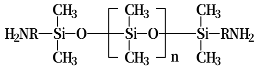
여기서 $T_g(T,\ t)$는 유리전이온도로써 경화반응이 진행됨에 따라 증가하는 전환량(등온경화반응에서 경화시간)의 함수로 나타나며, h_g는 해당 유리전이온도에서의 점도이다. 또한 $C_1(T)$ 및 $C_2(T)$는 경화반응 동안에 발생하는 지속적인 분자구조의 변화와 이에 따른 유리전이온도의 증가로 인해 경화반응 온도에 따라 다르게 나타난다. 위 식에서와 같이 경화반응에 따른 점도의 변화를 예측하기 위해서는 전환량과 유리전이온도와의 관계를 알 수 있는 반응속도와 관련된 지식이 필요하다는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 OCN계 에폭시 수지 조성물과 여기에 아민 개질제를 첨가하여 각각의 경화특성을 고찰한 후 화학 레올로지 특성에 미치는 영향을 비교 검토하였으며, 유리전이온도를 이용한 식(1)의 modified WLF식으로부터 등온 경화반응 시간에 따른 점도변화를 예측하였다.

실 험

원재료. 본 실험에 사용한 재료들을 Table 1에 나타내었다. 에폭시 수지는 *ortho* - cresol novolac(OCN)형 에폭시(EOCN - 1020, Nippon Kayaku, s.p. 65 ℃)

Table 1. Description of Raw Materials Used in This Study

materials	structure	equivalent weight
ortho - cresol novolac epoxy		202
phenol novolac		108
triphenyl - phosphine		-
aminosiloxane		840

를, 경화제는 phenol novolac(PN, PSM-4261, Gunei Chemicals)을 사용하였다. 그리고 경화촉매로는 triphenylphosphine(TPP, BASF AG.)를 적용하였으며, 아민 개질제는 양 말단에 아민 관능기를 갖는 aminosiloxane (X-22-161A, ShinEtsu Co.)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편준비. OCN계 에폭시와 페놀의 당량비를 1:1로 하여 120 ℃에서 균일한 용액이 얻어질 때까지 혼합하였다. 이 혼합용액을 85 ℃로 냉각하여 1.5 phr의 촉매를 첨가한 후, 최대한 반응이 진행되지 않고 균일하게 혼합이 되도록 10초간 혼합하여 melt master batch를 얻었다. 시편은 0 ℃로 급냉시켜 4 ℃ 냉장고에 밀봉하여 보관하였다. 아민 실록산은 첨가제로써 그대로 적용하였으며 함량은 6 phr로 고정하였다.

측정. 에폭시수지 조성물의 경화반응 측정은 질소분위기에서 TA Instruments사의 시차주사열량계 (DSC, TA-2910)를 이용하였다. 110, 120, 130 및 140 ℃의 온도에서 등온경화 실험을 실시하여 경화반응에 따른 열량 변화를 관찰하였으며, 각 경화온도에서 1 60분간 등온 경화시킨 시편을 0 ℃로 급냉시킨 후 300 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 승온시켜 경화반응시간에 따른 유리전이온도 및 잔류 발열량을 측정하였다.

경화반응중의 점도변화는 Rheometric Scientific Co.의 Advanced Rheometric Expansion System (ARES)을 이용하여 측정하였다. 열경화성 수지의 경우 steady time test 방법은 전단 흐름에 의해 망상구조가 변형 또는 파괴될 수 있고, 겔화 시간의 측정이 불가능한 단점이 있으므로 dynamic time sweep 방법을 통하여 관찰하였다.[6] 측정에 사용한 parallel plate의 지름은 25 mm이었으며, plate 사이의 간격은 1 mm로 하였고 주파수는 6.28 rad/sec, 변형은 10%로 일정하게 적용하였다. 각 등온경화조건에서 경화 시간에 따른 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률 (G'')의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

경화반응속도. Figure 1에 각각의 등온경화조건에서 아민 개질제를 적용하지 않은 EOCN/PN/TPP 시스템 (이하 EPT)의 등온반응 전환율 ($d\alpha/dt$) 및 전환량 (conversion, α)을 시간의 함수로 나타내었다.

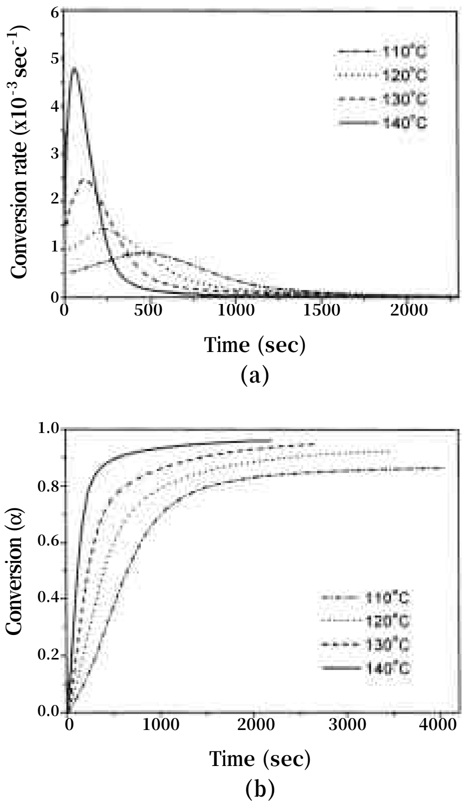


Figure 1. (a) Conversion rate and (b) conversion with curing time of epoxy-phenol-TPP (EPT) resin system.

모든 경화온도에서 등온반응 전환속도의 피크가 나타나고 있고 이러한 피크는 경화온도가 증가함에 따라서 그 값은 커지게 되며 더욱 짧은 시간에 나타나고 있다. Figure 1 (b)의 시간에 따른 전환량은 반응 전환율의 결과를 시간에 따라 적분함으로써 구할 수 있다. 경화온도가 증가할수록 전환량 역시 증가하고 있으며, 가장 높은 경화온도인 140 ℃에서 최대 0.95까지의 전환량을 나타내었다. Figure 1 (a)와 (b)의 결과를 토대로 전환량에 따른 등온반응 전환율을 구할 수 있으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 모든 조성물들의 반응은 α 가 30 40%일 때 전환속도가 최대가 되는 전형적인 자체촉매 반응 모델 (autocatalytic reaction model) 형태를 나타내고 있

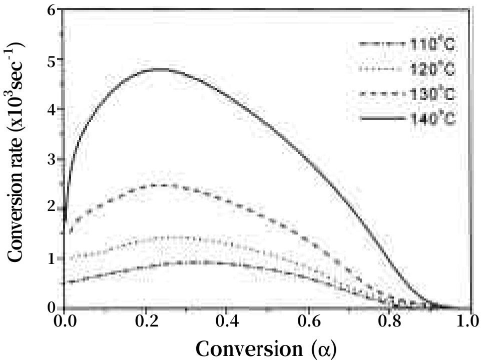
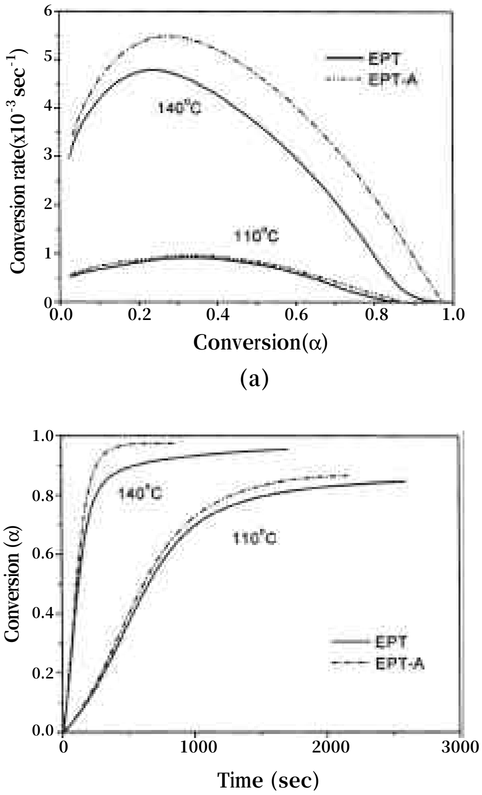


Figure 2. Conversion rate as a function of epoxy conversion at several isothermal curing temperatures for epoxy - phenol - TPP (EPT) resin system.

으며,[8] 온도가 증가할수록 동일한 전환량에서 전환속도가 빨라진다는 것을 알 수 있다. 또한 최대가 되는 전환속도는 Figure 1(a)의 결과와 동일하게 경화온도가 증가할수록 낮은 전환량에서 나타나고 있고 그 값도 증가하고 있다.

Figure 3은 EPT 시스템에 아민 실록산을 6 phr 첨가하였을 경우(이하 EPT - A)의 전환율 및 전환량을 EPT 수지 시스템과 비교한 것이다. 아민 실록산을 첨가였을 경우에도 자체촉매반응 모델을 따르는 것을 알 수 있으며, 아민 실록산 첨가에 의해 EPT 시스템보다 높은 전환율과 전환량을 나타내고 있다. 또한, 낮은 온도에서 보다 높은 온도에서 아민 실록산에 의한 영향이 크게 나타나고 있어, 온도가 높을수록 전환율 및 전환량의 차이는 더욱 커지고 있다.

EPT 및 EPT - A 시스템은 동일한 자체촉매반응 형태를 따르고 있지만, 실제적인 반응 메카니즘에는 커다란 차이가 있다. 일반적으로 자체촉매 반응에서는 반응 초기에 전환량이 커질수록 - OH 수가 증가하면서 촉매로써 작용하기 때문에 전환율, 또는 반응속도가 빠르게 증가하다가 최고점에 이르게 되며, 특히 secondary hydroxyl 그룹이 생성되는 에폭시 - 아민계 수지 시스템의 경우에는 매우 유효한 반응 모델이라 할 수 있다. 그러나, phosphine계 촉매 하에서 페놀을 경화제로 사용하였을 경우 생성되는 secondary hydroxyl 그룹은 매우 가혹한 조건이 아닌 상태에서는 반응에 참여하지 못하며,[9] 에폭시, 페놀계 수지 그리



(a)

(b)

Figure 3. Comparison of the reactivity of epoxy - phenol - TPP (EPT) and epoxy - phenol - TPP - aminosiloxane (EPT - A) resin systems. (a) conversion vs. conversion rate and (b) time vs. conversion.

고 TPP의 trimolecular 반응에 의하여 형성된 trimolecular active complex가 에폭시와 페놀계 수지의 반응을 촉진하는 촉매로써 작용하기 때문에 Figure 2에서의 초기 반응속도의 증가는 active complex의 형성이 최대로 전환되는 현상이라고 하는 것이 더욱 합당한 설명이라 할 수 있다.[10] 이러한 phosphine계 촉매 하에서의 에폭시 - 페놀 (EPT) 반응에 대한 메카니즘은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[11,12]

$$E + P + T \rightarrow C \tag{2}$$

$$E + P + C \rightarrow R + C \tag{3}$$

여기서 E는 에폭시, P는 페놀, T는 TPP, C는 trimolecular active complex이고, R은 에폭시에 페놀이 부가되어 형성된 생성물을 나타낸다. 한편 아민을 경화제로써 사용하였을 경우에는 secondary hydroxyl의 수가 증가하면서 촉매로써 작용하며, 본 연구에서의 EPT - A 시스템에서는 아민 실록산이 첨가제로써 적용되었기 때문에 식 (2) 및 (3)의 반응 이외에 아민 실록산의 primary amine과 에폭시의 반응, secondary amine과 에폭시의 반응, tertiary amine과 에폭시의 반응이 순차적으로 이루어지고, primary, secondary 및 tertiary amine의 촉매 작용에 따른 epoxide ring opening, 그리고 trimolecular active complex와 primary, secondary 및 tertiary amine과의 반응이 발생하는 등 매우 복잡한 반응 메카니즘을 나타내게 된다. 이와 같은 반응에 의해 아민 관능기를 포함하는 반응은 그렇지 않은 경우보다 매우 빠른 반응성을 나타내게 되며, 본 연구에서의 Figure 3의 결과도 아민 실록산의 첨가에 따라 높은 반응속도와 전환량을 나타낸 것이라 할 수 있다.

자체촉매반응 모델에 의한 등온전환속도(isothermal conversion rate)는 Kamal에[13] 의해 제안되었으며 현상학적으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.[8]

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1-a)^n \tag{4}$$

여기서 da/dt는 등온전환속도, a는 전환량, k_1 및 k_2는 속도상수로써 다음과 같은 Arrhenius 식을 따른다.

$$k_i = k_0 \exp(\frac{Q}{RT}), \quad i = 1,2 \tag{5}$$

여기서 k_0는 Arrhenius frequency factor, Q는 활성화 에너지, R은 기체상수, 그리고 T는 절대온도를 나타낸다. 주어진 등온경화 온도에서의 상수 k_1은 Figure 1(a)에서 시간이 0일때의 등온전환 속도로 결정하였으며, k_2, m, n값은 어떠한 가정을 두지 않고 non - linear fitting 방법을 이용하여 구하였다. 각각의 경화온도에서 속도상수와 반응차수를 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. 경화온도가 증가함에 따라서 속도상수 k_1 및 k_2 값은 증가하였으며, Figure 4에 경화온도의 함수로써 반응속도 상수 k_1 및 k_2의 Arrhenius plot을 나타내었다. 동일한 경화온도에서 EPT - A의 반응속도가 EPT보다 크다는 것을 알 수 있으며, 따라서 아민 실록산 첨가에 의해서 에폭시의 반응이 더욱 촉진된다는 것을 알 수 있다. Figure 4의 결과와 Table 2에 나타낸 반응차수의 평균으로부터 일반화 시킨 반응속도 및 반응차수를 Table 3에 요약하였다.

Table 2. Kinetic Parameters Obtained from Each Isothermal Test

resin system	curing temperature	k_1 ($\times 10^{-3}s^{-1}$)	k_2 ($\times 10^{-3}s^{-1}$)	m	n
EPT[a]	110℃	0.49	8.31	1.40	2.22
	120℃	0.90	10.35	1.26	2.25
	130℃	1.60	12.83	1.09	2.07
	140℃	3.10	17.42	0.96	1.68
EPT - A[b]	110℃	0.57	6.46	1.31	1.92
	120℃	1.07	8.76	1.22	1.69
	130℃	2.00	11.47	1.18	1.67
	140℃	3.00	15.24	0.84	1.26

[a] Epoxy - phenol - TPP system.
[b] Epoxy - phenol - TPP - aminosiloxane system.

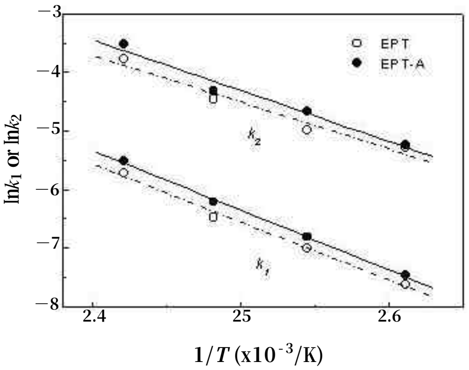


Figure 4. Comparison of rate constants of epoxy - phenol - TPP (EPT) and epoxy - phenol - TPP - aminosiloxane (EPT - A) resin systems.

Table 3의 일반화된 반응속도 및 반응상수를 이용하여 경화시간 진행에 따른 전환량 변화의 이론값과 실험값을 비교하여 Figure 5에 나타내었다. 아민 개질제를 적용하지 않은 EPT의 경우, 등온경화 조건에 따라 0.7 0.9까지의 전환량 영역에서 이론

Table 3. Generalized Kinetic Parameters

resin system	temperature dependence of rate constant		m	n
	k_1	k_2		
EPT[a]	$4.27\times10^7\times \exp(-80\text{kJmole}^{-1}/RT)$	$1.78\times10^2\times \exp(-32\text{kJmole}^{-1}/RT)$	1.18	2.06
EPT-A[b]	$6.99\times10^6\times \exp(-74\text{kJmole}^{-1}/RT)$	$8.21\times10^2\times \exp(-37\text{kJmole}^{-1}/RT)$	1.16	1.64

[a] Epoxy-phenol-TPP system.
[b] Epoxy-phenol-TPP-aminosiloxane system.

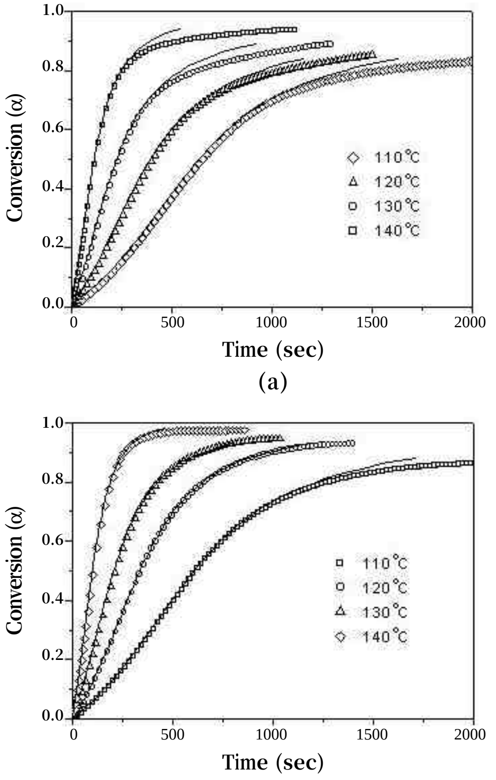


Figure 5. Comparison of experimental (symbols) and calculated (solid line) conversion at several isothermal temperatures. (a) EPT and (b) EPT-A resin system.

값과 실험값은 잘 일치하였으나 그 이상의 전환량 영역에서는 실험값으로부터 벗어남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 경화반응이 진행됨에 따라서 에폭시 수지의 유리전이온도(T_g)가 계속 상승하여 수지의 T_g가 경화온도에 가까워질수록 반응 그룹의 운동성이

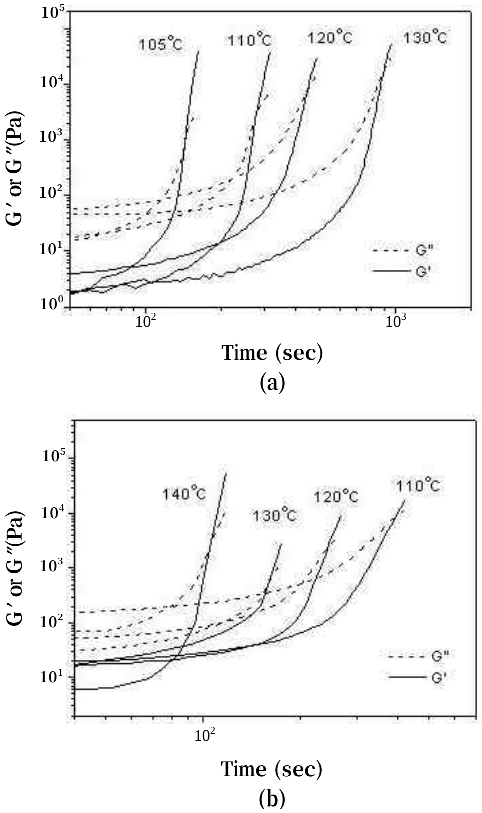


Figure 6. Storage modulus G' and loss modulus G'' with isothermal cure time of (a) EPT and (b) EPT-A. The crossover points of G' and G'' represent the gelation time at the isothermal curing temperature.

방해받게 되는 유리화 (vitrification)가 진행됨으로써 화학적 반응에 의한 전환보다는 확산에 의한 전환이 지배적으로 이루어지기 때문인 것으로 설명된다. 그러나 120 ℃ 이상의 경화온도에서 EPT-A의 경화반응은 EPT와 같은 확산에 의한 전환이 발생하지 않고 있다. Non-linear fitting에 따른 오차에 의한 영향이라고도 할 수 있으나 뒤에서 논의할 높은 점도 (Figure 8)와 T_g (Figure 9)를 고려할 때 아민의 빠른 반응성에 의해서 확산에 의해 지배되는 반응이 배제되고 화학적 반응이 주를 이룬다고도 할 수 있을 것이다. 본 연구에서의 에폭시 수지의 점도는 겔화점의 임계 전환량까지 측정되므로 확산에 의한 영향은 고려하지 않았다.

경화반응에 따른 겔화시간 변화. Figure 6에 각각의

Table 4. Gelation Time and Critical Conversion with Isothermal Curing Temperature

temperature (℃)	EPT		EPT - A	
	time (sec)	α_{gel}	time (sec)	α_{gel}
110	444.59	0.41	391.44	0.38
120	276.29	0.39	240.98	0.37
130	177.45	0.39	158.35	0.38
140	121.09	0.40	105.69	0.39

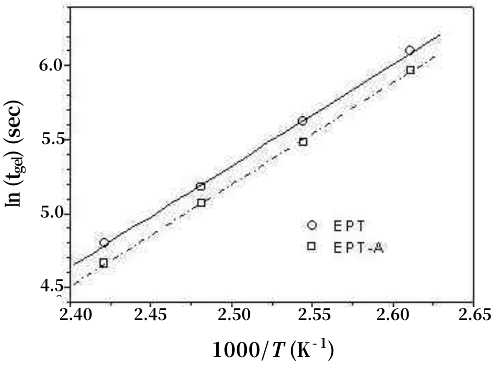


Figure 7. Arrhenius plot of gelation time vs. reciprocal cure temperature for EPT and EPT - A resin systems.

등온경화조건에서의 경화시간에 따른 저장 탄성률 (G')과 손실 탄성률(G'')의 변화를 나타내었다. 일반적으로 에폭시 수지와 같이 단계적 중합에 의해 반응이 일어나는 물질의 겔화시간은 G'과 G''이 같아지는 점, 즉 tan δ가 1이 되는 시간으로 정의된다.[14] 이것을 이용하여 Figure 6으로부터 겔화시간을 측정할 수 있었으며 이를 Table 4에 정리하였다. 반응 초기에는 G''값이 G'값보다 더 높은 값을 나타냈으나, 겔화점이 가까워짐에 따라 G'의 증가가 급격하여 겔화점 이후에는 G''값보다 더 높게 나타남을 알 수 있다. 또한 경화온도가 높아질수록, EPT - A가 EPT 보다 빠른 겔화시간을 나타내고 있어, 반응속도의 결과와 일치하고 있다. 겔화시간 (t_{gel})은 경화반응 온도와 촉매의 종류 및 농도 등에 의존하는데, 본 연구에서는 아민 실록산에 의한 촉매작용으로 인하여 더욱 빠른 겔화시간을 나타내고 있는 것이다. Figure 7은 경화반응 온도와 Table 4의 겔화 시간과의 관계를 Arrhenius plot한 것이다. $\ln(t_{gel})$과 $1/T$은 선형 관계를 이루고 있으며, 이때 각각의 수지 시스템에 대한 겔화시간과 온도의 관계는 다음과 같이 나타난다.

$$\ln(t_{gel}) = \frac{6881}{T} - 12 \quad \text{for EPT resin system} \tag{6}$$

$$\ln(t_{gel}) = \frac{6881}{T} - 12 \quad \text{for EPT – A resin system} \tag{7}$$

EPT - A의 기울기가 다소 작게 나타났으며, 따라서 EPT와 비교하여 경화 온도가 증가함에 따라 겔화시간의 감소가 더욱 크다는 것을 예상할 수 있다.

한편, 겔화시간과 경화반응의 결과를 비교하여 겔화점에서 발생하는 임계 전환량(a_{gel})을 구할 수 있으며, 이 결과를 Table 4에 나타내었다. 이때의 겔화시간과 전환량의 관계는 식(4)를 적분한 다음의 관계로부터 환산할 수 있다.

$$t = \int_0^{a_t} \frac{da}{(k_1 + k_2\, a^m)\,(1-a)^n} \tag{8}$$

각각의 임계 전환량은 EPT의 경우 평균 0.40, EPT - A의 경우 0.38의 전환량을 보이고 있다. Flory는 열경화성 수지의 반응에 있어서 모든 작용기의 동일한 반응성, 모든 반응의 독립성, 동일 분자들의 미반응 등 3가지 가정을 바탕으로 이상적인 망목구조를 제안하였는데,[15] 이러한 가정을 따르고 작용기의 수가 f_e 개인 에폭시와 f_p 개인 페놀계 수지가 반응할 때의 겔화점에서의 임계 전환량은 다음 식에 의해 계산할 수 있다고 하였다.

$$a_{gel} = \sqrt{\frac{1}{r(f_e - 1)(f_p - 1)}} \tag{9}$$

위 식에서 r은 에폭시에 대한 페놀수지의 당량비이며 분자량 분포를 가지게 되는 경우의 f 는 평균 작용기의 수로 정의된다. 본 연구에서의 당량비는 1이었으며 사용한 phenol novolac의 평균 작용기의 수가 5.3, 에폭시는 3.2이므로 OCN계 에폭시/페놀 노볼락 수지 시스템의 이론적인 겔화점에서의 임계 전환량은 0.33임을 알 수 있다. 이와 같은 임계 전환량과 점도로부터 구한 임계 전환량의 평균값인 0.40

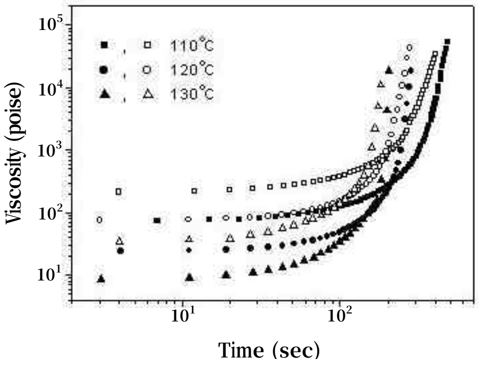


Figure 8. Viscosity change as a function of cure time at several isothermal temperatures; The solid and open symbols show EPT and EPT - A resin systems, respectively.

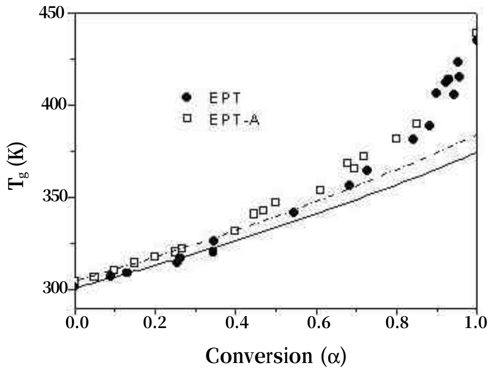


Figure 9. Comparison of T_g vs. conversion of EPT and EPT - A resin systems; The solid and dashed dot line were calculated from eq.(10) for EPT and EPT - A, respectively.

또는 0.38과는 큰 차이가 나는 것으로 나타나는데, 이러한 차이는 모든 작용기가 동일한 반응성을 갖지 못하는, Flory의 이상적인 망목구조의 가정으로부터 벗어나기 때문으로 판단된다.

Figure 8에는 등온경화조건에서 측정된 경화시간에 따른 점도(η) 변화를 비교하여 나타내었다. 경화반응의 초기에는 경화온도가 증가할수록 낮은 점도를 나타냈으나 경화시간이 증가함에 따라 경화반응에 의한 영향이 우세해지므로 높은 경화온도에서 점도가 급격하게 증가함을 알 수 있었다. 무한 점도값을 갖는데 소요되는 시간은 겔화시간에서 나타낸 바와 같이 EPT - A가 빨라지고 있으며, 동일한 경화온도에서의 점도 역시 EPT - A가 높게 나타났다. 이와 같이 EPT - A가 높은 점도를 나타낸 것은 아민의 높은 반응성에 기인한 것으로 주어진 경화온도에서 점도의 빠른 상승과 melt master batch를 준비할 때 소요되는 10초간의 시간 동안 아민과 에폭시와의 반응 진행 때문이라고 판단할 수 있다. 이러한 열경화성 수지의 경화시간과 점도 변화와의 관계를 실험적으로 또는 이론적으로 예측하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으나,[16] 특히 경화의 진행에 따른 유리전이온도의 변화로부터 점도를 예측하는 식 (1)의 modified WLF식이 주류를 이룬다.

유리전이온도(T_g). Modified WLF 방정식으로부터 경화반응 진행에 따른 점도의 변화를 관찰하기 위해서는 T_g의 변화를 알아야 한다. Figure 9에 각각의 등온경화조건에서 전환량에 따른 EPT 및 EPT - A의 T_g 변화를 비교하여 나타내었다. 일반적으로 T_g와 a의 관계는 경화온도와 무관한 일대일 관계가 성립되는데, 이러한 일대일 관계는 다른 온도에서 경화된 물질의 분자 구조가 동일하거나 분자구조에서의 차이가 T_g에 중요한 영향을 끼치지 않는다는 것을 가정으로 설명되고 있다.[17] 아민 실록산을 적용한 EPT - A의 T_g가 다소 높은 값을 나타내고 있으며, 완전 경화된 경우에 있어서는 약 2 ℃의 차이를 보이고 있다. Figure 9에는 Hale에 의해 보완된 DiMarzio 방정식으로[18] 예측되어진 T_g를 실선과 일점쇄선으로 각각 나타내었으며 다음의 관계로부터 구할 수 있다.

$$T_g = T_{gu} = \frac{1}{\frac{1}{T_{g0}} - ka} \qquad (10)$$

여기서 T_{gu}는 가교되지 않은 시편의 T_g를 나타낸 것이며, k는 사슬 말단의 효과를 설명하기 위한 상수이고, T_{g0}는 반응하지 않은 단량체의 T_g이다. 따라서 식(10)은 점도변화의 겔화시간로부터 구한 임계 전환량 영역까지 적용할 수 있다. Figure 9로부터 구한 k값은 EPT의 경우 0.00062, EPT - A는 0.00068로 나타났으며 겔화가 시작되기 전까지의 실험값과 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

화학레올로지 방정식. 이론적으로 점도를 예측하는 화학레올로지 방정식은 크게 겔화점에서의 경화도를

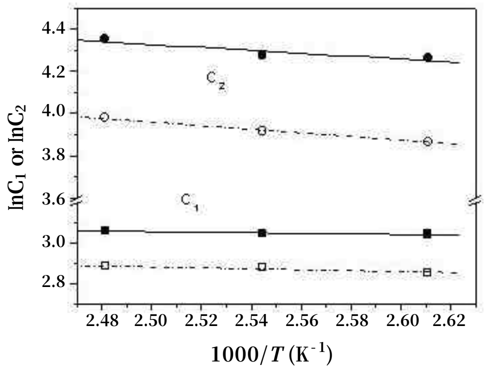


Figure 10. $\ln C_1$ and $\ln C_2$ as a function of reciprocal temperature; The solid and open symbols correspond to EPT and EPT - A resin systems, respectively.

Table 5. Temperature Dependence of C_1 and C_2 in WLF Equation

resin system	C_1	C_2
EPT	$29.48\times\exp(-1.300\times10^2/T)$	$4.35\times10^2\times\exp(-6.989\times10^2/T)$
EPT - A	$31.44\times\exp(-2.281\times10^2/T)$	$4.45\times10^2\times\exp(-8.552\times10^2/T)$

이용한 branching 식과[19] 경화도와 T_g의 관계를 이용한 modified WLF식 두 가지로 나뉜다. 본 실험에서는 자유부피이론에 근거를 두고 경화도와 유리전이 온도의 관계를 이용한 modified WLF식을 이용하여 점도를 예측하였다. 온도 함수인 C_1 과 C_2 값을 계산하기 위해 식 (1)을 다음과 같이 재배열하여 나타내었다.

$$-\frac{[T-T_g(t,T)]}{\log h/h_g}=\frac{[T-T_g(t,T)]}{C_1(T)}+\frac{C_2(T)}{C_1(T)} \qquad (11)$$

즉 Figure 8의 등온에서 측정된 점도와 식 (10)에서 구해진 유리전이온도를 대입하여 $[T-T_g(t,T)]$와 $[T-T_g(t,T)]/\frac{h}{h_g}$의 관계를 도시하면 직선형태를 취하게 되는데 이 직선의 기울기와 절편으로부터 각각의 온도에서 C_1 과 C_2 값을 계산할 수 있다. 이렇게 계산된 C_1 과 C_2 를 온도의 역수로 나타내면 Figure 10 에서처럼 직선관계, 즉 Arrhenius 함수의 형태를 따르게 된다. Table 5에 이들의 온도 의존성을 나타

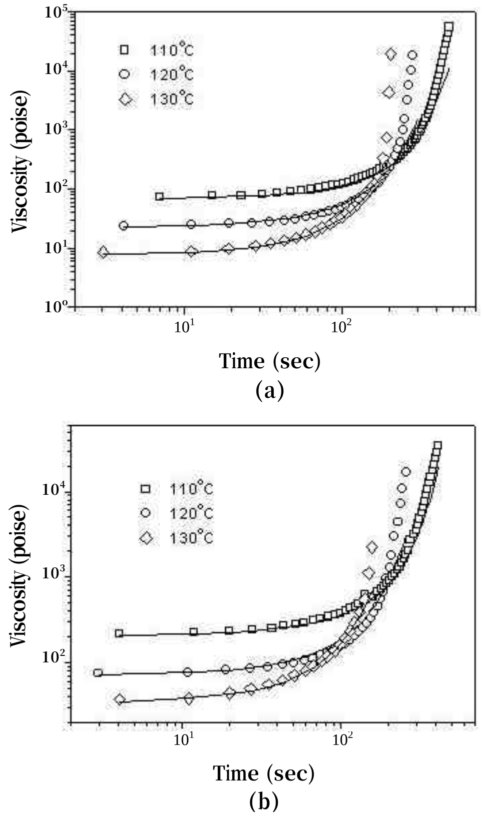


Figure 11. Comparison of measured and predicted viscosity of (a) EPT and (b) EPT - A resin systems at several isothermal temperatures.

내었다. 아민의 첨가에 의해 modified WLF 식에서의 C_1 및 C_2의 온도 의존성, 즉 OCN의 온도 의존성이 증가하였으며 점도 변화에 미치는 영향이 더욱 크다는 것을 예상할 수 있다.

지금까지 계산된 T_g, C_1 과 C_2 값을 식 (1)에 적용하면 등온경화반응에 의한 점도의 변화를 예측할 수 있다. Figure 11에는 Figure 8에 나타낸 점도 변화를 예측된 값과 비교하여 나타내었는데 서로 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 이는 본 실험에서 인용한 modified WLF식이 OCN계 에폭시/phenol novolac 수지 시스템, 또는 여기에 아민 개질제를 첨가한 수지의 경화반응에 의한 점도 변화를 잘 설명하는 것으로 판단할 수 있으며, 위의 경화반응과 점도 변화 결과로부터 순수한 아민 실록산 개질제를 첨가하였을

때 경화반응이 급격하게 일어나고 겔화시간이 짧아진다는 것을 알 수 있었다.

결 론

ortho-cresol novolac형 에폭시 수지와 여기에 아민 실록산 개질제를 첨가한 수지 조성물의 경화특성과 화학 레올로지 특성을 비교하였다. 아민 개질제의 첨가에 따라 경화반응 속도뿐만 아니라 전환량도 증가하는 것으로 나타났으며, 경화온도에 민감하게 반응함으로써 온도가 증가할수록 아민 개질제의 영향이 크게 나타났다. 저장 탄성률과 손실 탄성률의 교차점으로부터 구한 겔화시간 및 임계 전환량에 있어서도 아민 개질제에 의해 에폭시와 경화제의 반응이 빠르게 진행된다는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인하여 동일한 반응 시간 및 경화온도에서의 점도도 증가하는 것으로 나타났다.

Hale에 의해 보완된 DiMarzio 방정식을 이용하여 구한 유리전이온도와 측정된 점도로부터 modified WLF 방정식에서의 C_1 및 C_2를 온도 함수로써 나타낼 수 있었으며, 유리전이온도 식과 온도 함수인 C_1 및 C_2를 modified WLF 방정식에 적용함으로써 등온 경화반응에 따른 점도변화를 정확히 예측할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 학술진흥재단의 연구비 지원(과제번호 : 1998-017-E00199)에 의해 수행된 것으로써 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. "Microelectronics Packaging Handbook", eds. by Rao R. Tummala and Eugene J. Rymaszewski, chap. 8, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. H. G. Yoon, K. S. Moon, and J. M. Kim, *Polymer Abstracts,* 22(1), 2L5-1 (1997).
3. G. Xue, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87, 1229 (1991).
4. H. G. Yoon and T. J. Moon, "Analysis of Adhesive Mechanism between EMC and Leadframe, and Development of base Resin for improved Adhesion", Final report on commision of Cheil Industries Inc., 1996.
5. T. H. Hou, Joan. Y. Z. Huang, and J. A. Hinkley, *J. Appl. Polym. Sci.,* 41, 819 (1990).
6. P. J. Halley and M. E. Mackay, *Polym. Eng. Sci.,* 36, 593 (1996).
7. J. Mijovic and C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.,* 37, 889 (1989).
8. R. B. Prime, "Thermal Characteristics of Polymeric Materials", ed. by E. Turi, chap. 5, Academic Press, New York, 1981.
9. A. K. Banthia and J. E. McGrath, *ACS Polym. Prepr. Div. Polym. Chem.,* 20, 629 (1979).
10. H. G. Yoon, S. Han, W. G. Kim, and K. S. Suh, *Polymer(Korea),* 23, 507 (1999).
11. M. F. Sorokin and L. G. Shodé, *Zh. Org. Khim*, 2, 1447 (1966).
12. M. F. Sorokin and L. G. Shodé, *Zh. Org. Khim*, 2, 1452 (1966).
13. M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.,* 14, 23 (1974).
14. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.,* 27, 1698 (1987).
15. P. J. Flory "Principles of Polymer Chemistry", chap. 9, Cornell University Press, New York, 1953.
16. W. H. Stockmayer, *J. Polym. Sci.,* 9, 69 (1952).
17. S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.,* 46, 1245 (1992).
18. A. Hale, C. W. Macosko, and H. E. Bair, *Macromolecules*, 24, 2610 (1989).
19. S. D. Lipshitz and C. W. Macosco, *Polym. Eng. Sci.,* 16, 803 (1976).