

적인을 포함한 *Ortho*-Cresol Novolac/Biphenyl 에폭시 복합재료의 발포성 난연 기구

김윤진 · 강신우 · 유제홍* · 김익흠* · 서광석 · 윤호규†

고려대학교 재료공학과, *제일모직(주) 정보통신소재 사업부

(2002년 4월 17일 접수, 2002년 7월 2일 채택)

The Intumescent Flame Retardant Mechanism of Red-phosphorus Containing *Ortho*-Cresol Novolac /Biphenyl Epoxy Composites

Yoon Jin Kim, Shin Woo Kang, Je Hong Rhu*,

Ik Heum Kim*, Kwang S. Suh, and Ho Gyu Yoon†

Division of Materials Science & Engineering, Korea University, Korea

*Electronic Chemical Materials Division, Cheil Industries Inc., Korea

†e-mail : hgmoon@korea.ac.kr

(Received April 17, 2002; accepted July 2, 2002)

요약 : 적인을 이용한 *ortho*-cresol novolac (OCN)과 biphenyl계 혼합 에폭시 수지 조성물의 열적 특성과 난연 특성을 검토하였다. OCN과 biphenyl 에폭시의 부피비에 따라 5가지 조성물을 디자인하였으며, TGA 및 DTG, 그리고 UL-94V 테스트를 통해 난연 효과를 평가하였다. 충전제와 적인의 함량이 증가할수록 열적 성질 및 우수한 난연 효과를 보였으나, 과량의 적인을 적용하였을 경우에는 열안정성의 저하를 유발하였다. 복합재료의 기저 수지로서 OCN/biphenyl 혼합 에폭시를 사용하였을 경우 OCN의 내열특성과 biphenyl 에폭시의 높은 발포 특성에 기인하여 보다 향상된 난연 특성을 확보할 수 있었다. 적인을 적용한 에폭시 수지 조성물의 난연 기구는 표면에서 형성된 발포성 탄화층(char-layer)의 열적 방어 효과로 판단할 수 있었다.

ABSTRACT : The flame retardant and thermal properties of *ortho*-cresol novolac (OCN) and biphenyl epoxy blends containing red-phosphorus were investigated. For five types of compounds designed with the volume ratio of OCN and biphenyl epoxy, thermal properties were analysed by TGA or DTG, and flame retardancy effectiveness was estimated through UL-94V test. While the flame retardant and thermal properties were improved with the content of filler and red-phosphorus, the excessive amount of red-phosphorus caused to deteriorate those properties. Using the blends of OCN/ biphenyl rather than pure OCN or biphenyl epoxy as a matrix the flame retardancy of composites could be improved by the synergic effects of high thermal resistance of OCN and intumescent property of biphenyl. The flame retardant mechanism of epoxy compound containing red-phosphorus could be thought of the heat-insulating effect of intumescent char-layer formed in the surface of composites.

Keywords : flame retardancy, red-phosphorus, OCN/biphenyl epoxy blend, intumescence, char.

서 론

에폭시 수지는 화학적, 열적 안정성과 전기절연성 및 기계적 특성 등 여러 가지 우수한 특성에도 불구하고

하고 난연성은 그 단독으로 만족시킬 수 없기 때문에 난연제를 첨가함으로써 난연 효과를 얻어왔다. 그러나 기존의 할로겐 화합물인 브롬화 에폭시는 우수한 난연효과에도 불구하고 고온 가공시와 연소시, HBr 또

는 HCl을 다량 생성시킬 뿐만 아니라 산소가 없는 조건에서 연소시킬 경우 인체에 매우 해로운 맹독성의 발암물질인 할로겐화 다이옥신과 퓨란을 생성한다. 따라서 최근에 할로겐 난연제의 사용규제가 2003년 혹은 2004년경에 시행될 것으로 예상되고 있어, 환경친화형의 non-halogen 난연화가 시급한 실정에 있다.

반응형 난연제는 최근까지의 non-halogen 난연화에 가장 유력한 방법의 하나로 여겨지고 있으며, 이들 중에서 최근 몇 년 동안에 인계 난연제를 첨가하는 것이 고분자 시스템에 대해서 난연성을 부여하는 가장 효과적인 수단의 하나로 알려지고 있다.¹⁻⁴ 일반적으로 인계 난연제는 기저 수지보다 낮은 온도에서 분해하여 고분자의 열적 분해 방식을 변형시킴으로써 열에 대한 안정성 및 난연성을 부여하는데, 연소시에 먼저 고분자 재료의 표면에 다공질의 탄화(char)가 형성되고 이러한 탄화는 열의 전달, 고분자로 향한 산소의 확산, 그리고 불꽃으로 향한 고분자의 가연성 분해 생성물의 확산을 물리적으로 막아 열적 방어막 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁶ 또한, 난연제는 발포성(intumescence)과 비발포성(non-intumescence)으로 분류될 수 있는데, 인계 난연제는 대표적인 발포성의 난연제로 분류된다. 발포성의 난연 시스템은 연구자들로부터 점점 더 많은 관심을 받아오고 있으며,^{6,7} 주로 탄소 원소를 많이 갖는 알킬계의 탄화 생성물, 인계 촉매, 및 가스 생성물의 세 가지 물질로 구성된다.⁶ 발포성의 난연 시스템은 맹독성의 가스 방출 및 부식이 적고 저장성이 우수하며, 용융 고분자의 적하 현상(dripping)이 없다. 무엇보다도 환경 친화적이라는 장점이 있기 때문에 난연 기술의 진보로 여겨지고 있다.⁶

본 연구에서는 OCN(*ortho*-cresol novolac)/biphenyl 계의 2종 에폭시 및 이들의 혼합시스템의 난연성에 미치는 적인의 영향을 검토하였다. 반도체 패키징용 봉지재의 기저 수지로 사용되는 이들 에폭시는 OCN의 경우 가공성이 우수한 반면, biphenyl의 경우는 가공성이 떨어지나 접착력이 좋고 낮은 점도로서 실리카의 고충전이 가능하여 낮은 열팽창계수 및 높은 강도 등의 우수한 신뢰성을 달성할 수 있기 때문에, 이들의 블렌드에 의한 패키지 봉지재의 개발이 주목받고 있다. 따라서, OCN과 biphenyl계 에폭시 2종의 부피비에 따른 5가지 조성물을 제작하여 에폭시

의 조성, 충전제 및 적인이 난연특성에 미치는 영향을 TGA와 UL-94V 난연시험을 통해 평가하였으며, SEM(scanning electron microscopy)과 원소 분석 등을 통해서 난연 기구를 해석하였다.

실 험

원재료. Table 1에 연구에 사용된 원재료를, Table 2에 난연 첨가제로 적용된 4종의 적인의 종류 및 성질을 나타내었다. 에폭시 수지는 *ortho*-cresol novolac(OCN)(EOCN-1020, Nippon Kayaku)과 biphenyl계 에폭시(YX-4000H, Yuka Shell Epoxy Co.)를, 경화제는 xylok(XL-225-3L, Mitsutoatsu Co.)을 사용하였다. 무기 충전제로서 구형의 용융 실리카를 적용하였으며, 실리카와 수지와와의 계면접착특성 향상을 위해 에폭시계(γ -glycidoxypolytrimethoxysilane)의 계면 결합제를 사용하였다. 그리고 에폭시와 경화제의 반응 촉매제로서 phosphine계와 잠재성 촉매를 소량 첨가하였다.

시편 제작. OCN과 biphenyl 에폭시의 부피비에 따라 조성물을 디자인하였으며 조성물 디자인의 분류를 Table 3에 나타내었다. 에폭시와 경화제의 당량비를 1:1로 하여 균일한 유기물들의 용액이 얻어질 때까지 용융 혼합함으로써 melt master batch를 얻었다. 무기 충전제와 melt master batch를 상온에서 건식 혼합한 후, 조성물의 특성에 맞게 85~110 °C의 온도에서 two-roll mill을 사용하여 약 5분간 혼련하였으며, 냉각시킨 후 분쇄하였다. 그리고 저압 이송성형기(transfer molding press)를 이용하여 175 °C에서 120초간 성형한 후 175 °C에서 6시간 동안 후경화하여 UL-94V 및 TGA 측정용 시편을 제작하였다.

열안정성 및 난연성 측정. TGA(TA Instruments, TA-2050)의 결과는 질소 분위기에서 10~20 mg의 시료를 10 °C/min로 승온시킴으로써 얻어졌으며, DTG 곡선은 TGA 결과를 미분함으로써 구할 수 있었다. 또한, 난연성 측정으로서 UL-94V⁶ 시험을 적용하였다. 솜 위에 수직으로 고정된 시편(5×1/2×1/16 inch³)의 하단으로부터 10 mm 위치에 50 W의 메탄가스 파란 불꽃을 10초간 접촉시킨 후, 연소불꽃이 꺼지면 남아 있는 시편의 하단 10 mm 위치에 다시 불꽃을 접촉시키는 실험을 5개의 시편에 대해 실

Table 1. Chemical Structures of Raw Materials

component		structure
epoxy	biphenyl type	
	<i>ortho</i> -cresol novolac (OCN)	
curing agent	xylok	
catalyst	triphenyl phosphine	
	latent catalyst	
coupling agent		
filler	fused silica	

Table 2. Properties of Red-phosphoruses Used in the Experiment

phosphorus	mean size (μm)	phosphorus content	properties
P1	25-35	>92	spherical type, inorganic matter and phenolic resin coating
P2	15	30	coated with Al(OH) ₃ and phenolic resin
P3	3.0	>95	surface treated with TiO ₂ 5%
P4	2.6	>95	very fine particle

시하였다. 합격 여부는 연소시간, 불꽃 떨어짐 및 불꽃은 존재하지 않으나 끝 부분이 빨갛게 빛나는 현상인 glowing 시간으로 판정한다. V-0의 평가 기준은 각 시편의 1, 2차 연소시간이 10초 이내이고, 각 시편의 2차 연소시간과 glowing 시간의 합이 30초 이

Table 3. Classification of Compound Design

compound design	volume ratio	
	OCN	biphenyl
A	6	4
B	5	5
C	4	6
D	10	0
E	0	10

내이며, 5개 시편의 1차와 2차 연소시간의 총합이 50초 이내이어야 한다. 또한 불꽃의 낙하로 인한 숨의 인화가 없어야 한다.

탄화의 형태 및 원소 분석. UL-94V 시험후의 시편을 SEM (JEOL Inc., JSM-5200)과 광학현미경을

사용하여 표면 및 단면을 관찰하였다. CE Instruments사의 Flash EA 1112를 사용하여 UL-94V 시험 전후의 시료를 1200 °C의 고온에서 시료 당 3번 연소시킴으로써 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고 이들 가스의 열전도도 측정을 통해 원소의 종류와 함량을 측정하였다. 또한, 탄화층(char layer)을 구성하는 무기화합물의 조성을 Philips Analytical B. V.사의 XRF(X-ray fluorescence spectrometer)를 사용하여 구하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 Table 3의 OCN/biphenyl 에폭시의 부피비에 따른 5가지 조성에 대해서 적인 및 충전제를 적용하지 않은 기저 수지만의 TGA 결과를 나타낸 것이며, Table 4에 이 결과를 정리하였다. 무게감

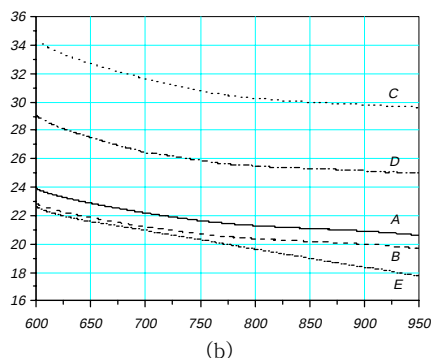
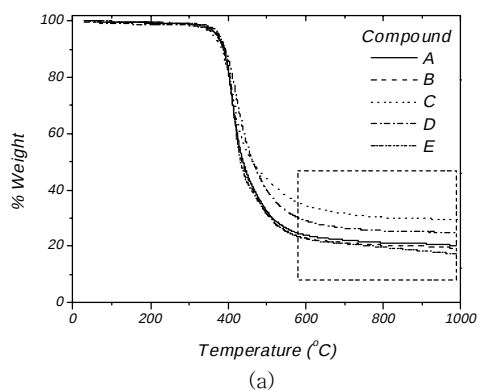


Figure 1. (a) TGA thermograms of epoxy resins with respect to compound design, and (b) the magnification of a square in (a).

Table 4. Thermal Properties of Cured Epoxy Resins with Compound Design

sample	decomposition onset (°C)	temperature of weight loss (°C)	rapid weight loss temp (T_r , °C)		char yield (%)	
		5%	step I	step II	500°C	700°C ^a
A	385	371	409	—	32.4	22
B	387	374	410	—	31	21
C	379	360	413	—	43.6	32
D	391	369	421	—	39.9	26
E	390	377	412	—	31.5	21

^aChar yield at 700 °C = one hundred weight percent - weight percent loss at 700 °C.

소 곡선의 유형은 조성의 종류에 관계없이 유사하였으며 대부분 410 °C 부근에서 최대 분해가 발생하였다. OCN과 biphenyl 혼합 비율이 4 : 6인 조성 C는 분해개시 온도와 5% weight loss temperature (이하 5-WLT)가 다른 조성물에 비해 약간 낮았으나, 500 °C와 700 °C에서의 탄화 생성율은 월등히 높았다. OCN계 에폭시는 biphenyl 에폭시와 비교하여 관능기 수가 많고 높은 가교밀도를 갖기 때문에 고온 안정성, 즉 높은 유리전이온도를 나타내지만, 탄화 생성율에 있어서는 조성 C가 순수한 OCN으로 이루어진 조성 D보다 높게 나타났다. 또한 순수한 biphenyl 에폭시로 이루어진 조성 E의 경우는 5-WLT가 421 °C의 가장 높은 값을 보인 것 이외에 그 밖의 특성은 다른 조성물들과 큰 차이는 없었고 가장 낮은 탄화 생성율을 보였다. 따라서, OCN과 biphenyl 에폭시의 4 : 6 혼합 형태는 다른 조성과 비교하여 에폭시가 분해되면서 탄화를 더 많이 생성할 수 있는 화학구조를 형성하는 것으로 판단된다.

난연제로서 적용한 4종 적인의 TGA 및 DTG 결과를 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 적인은 백인과 흑인의 중간적 성질을 갖고, 416 °C에서 급격한 분해가 일어나며 적인으로 구성되는 탄화의 산화는 600 °C 이상의 온도 범위에서 관찰된다.²⁻⁵ P3와 P4는 문헌과 일치하는 one-stage rapid temperature (이하 T_{r1})를 나타낸 반면, P1과 P2는 문헌과 달리 450 °C 부근에서 분해하기 시작하여 500 °C 부근에서 가장 급격한 분해를 나타냈다. P3와 P4는 적인의 함량이 95% 이상으로 거의 순수한 적인에 가까우나, P1과 P2는 Table 2에서와 같이 적인과 기타 물질과

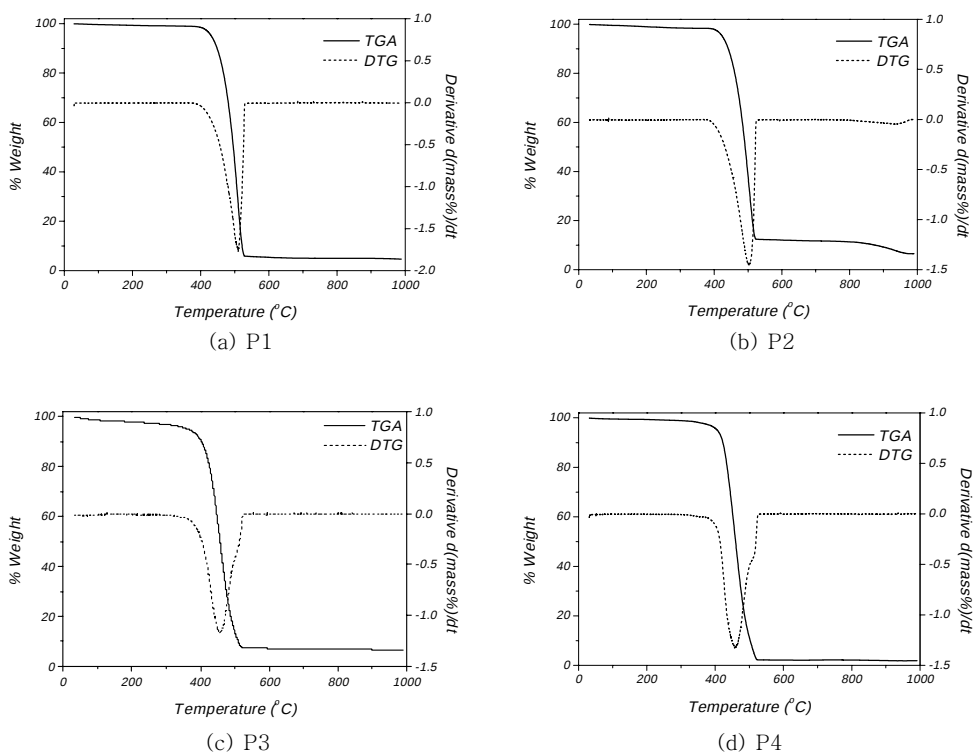


Figure 2. TGA/DTG results with the kind of red-phosphorus N2; (a) P1, (b) P2, (c) P3, and (d) P4.

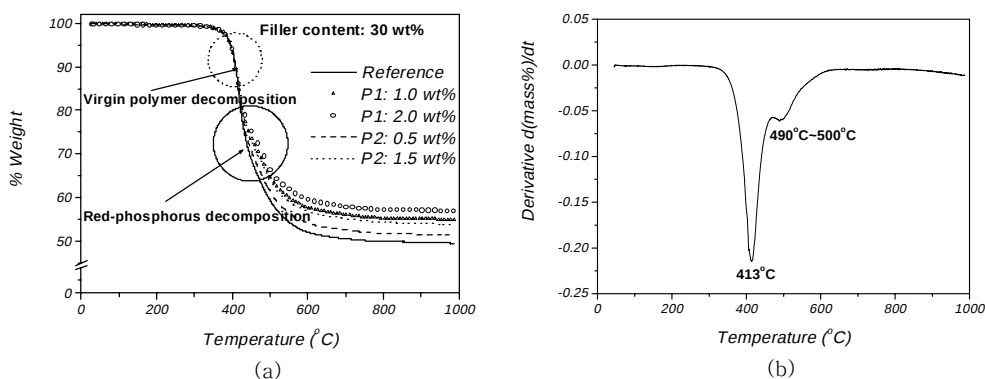


Figure 3. (a) TGA thermograms of compound A with the content of red-phosphorus, and (b) a typical DTG curve of red-phosphorus-containing compounds. The content of filler is fixed to 30 wt%.

의 혼합물이기 때문에 높은 열분해 온도를 나타낸 것으로 볼 수 있다.

Figure 3(a)는 조성 A에 P1 및 P2의 적인 적용에 따른 TGA 결과를 나타낸 것이다. 이때 충전제의 함량을 30 wt%로 고정하였다. 또한 이들 조성물의 전

형적인 DTG 결과를 Figure 4(b)에 나타내었다. P1 및 P2 종류와 관계없이 413 °C에서의 1차에 이어 490~500 °C에서 2차의 급격한 분해가 일어났다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 인계 난연제는 기저 수지에 비해서 상대적으로 낮은 온도에서 분해되고 분

해진 인이 탄화되어 열 전달을 막아줌으로써 난연 역할을 하는 것으로 알려져 있다.^{3,5,6} 그러나 본 연구에서 적용한 시스템에서는 기저 수지의 분해가 T_{r1} 인 413 °C 부근에서 먼저 나타나고 있으며, Figure 3에서 확인된 바와 같이 적인은 500 °C 부근의 two-stage rapid temperature (이하 T_{r2})에서 최대 분해가 발생하였다. 한편, 고분자 복합재료에서 난연제는 고분자 수지와와의 계면결합력이 없기 때문에 대부분의 물성을 저하시키는 불순물로서 작용하지만, 4종의 적인중 P1, P2는 페놀이 코팅되어 있어 에폭시계 계면결합제의 methoxy기가 가수분해되어 페놀의 수산기와 수소결합을 형성함으로써 계면결합력을 가지고 있다. 또한, P2는 P1에 비해 적인의 함량이 30 : 92로 매우 적은 반면, Figure 4(a)에서 알 수 있듯이 에폭시 수지 조성물에 첨가되었을 때는 거의 유사한 열적 거동을 보이므로, 최소의 적인 함량으로 난연성 및 물성을 확보하기 위해서는 P2가 더 적합한 것으로 판단

된다.

충전제로서 실리카와 P2의 조합이 수지에 미치는 영향을 Figure 4에, 그리고 그 특성을 정리하여 Table 5에 나타내었다. 이때의 조성물은 A를 기본으로 하였다. 적인과 충전제의 함량이 많을수록 5-WLT를 비롯한 거의 모든 특성들이 증가하고 있으며, 동일한 적인의 함량에서 충전제의 함량이 증가할수록 탄화생성율의 증가분이 커졌다. 특히, P2를 1.0 wt% 적용하게 되면 충전제 함량이 82 wt%를 경계로 모든 특성이 월등히 향상되고 있음을 알 수 있다. Table 5에서 1.5 wt% 이상의 적인과 82 wt% 이상의 충전제를 적용했을 때, 1.0 wt% 적인을 적용했을 때 보다 5-WLT와 700 °C에서의 탄화 생성율이 저하되었다는 것을 알 수 있다. 이것은 충전의 함량이 많고 적인이 과다하게 첨가되면, 복합재료의 분산성 저하로 인해서 기저 수지의 열적 분해가 용이해지기 때문으로 판단된다.

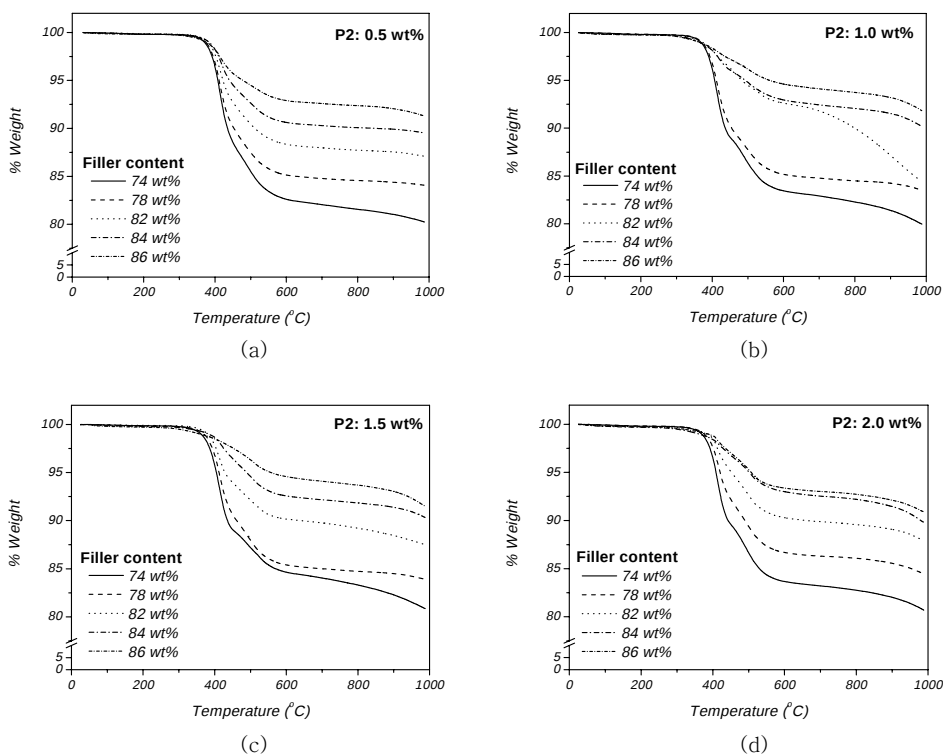


Figure 4. TGA thermograms of compound A containing P2 with filler content; P2 content is (a) 0.5 wt%, (b) 1.0 wt%, (c) 1.5 wt%, and (d) 2.0 wt%.

Table 5. Thermal Properties of Cured Compound A with Filler and Red-phosphorus Content

P2 content(%)	filler content(%)	temperature of weight loss (°C)	rapid weight loss temp (T_r , °C)		char yield (%)	
		5 %	step I	step II	500°C	700°C
0.5	74	407 (406) ^a	414 (412)	490 (480)	85.5 (86.1)	82.0 (82.0)
	78	411 (409)	413 (411)	500 (500)	87.4 (87.0)	84.7 (84.0)
	82	422 (417)	410 (411)	500 (500)	90.4 (89.8)	88.0 (88.0)
	84	441 (421)	415 (410)	500 (500)	92.6 (90.8)	90.3 (89.0)
	86	478 (458)	416 (413)	510 (510)	94.5 (92.7)	92.6 (91.0)
1.0	74	407	410	495	86.3	82.9
	78	411	411	500	87.7	84.7
	82	483	418	500	94.4	91.8
	84	493	419	500	94.8	92.4
	86	561	421	500	96.1	94.1
1.5	74	404	414.5	500	87.2	84.0
	78	412	414	500	87.9	85.0
	82	428	413.4	500	92.1	89.7
	84	489	413	507	94.6	92.1
	86	557	414	509	96.3	94.1
2.0	74	409	413	500	86.6	83.2
	78	420	415	500	89.4	86.3
	82	452	413	500	92.6	89.8
	84	502	414	500	95	92.5
	86	507	411	508	95.3	93.0

^aThe parentheses are results for cured compound C.

조성 C를 기저 수치로 하여 0.5 wt%의 일정한 적인에서 충전제의 함량 증가에 따른 TGA 결과를 Table 5에 괄호로 나타내었다. 충전제와 적인 함량의 증가에 따라 T_{r1} 및 T_{r2} 는 조성물 A를 기본으로 한 Figure 4의 결과와 유사하게 각각 412 °C 및 500 °C를 나타냈다. 5-WLT도 충전제 함량에 따라서 406 °C부터 458 °C의 범위로 증가하였으나, A를 기본으로 하는 조성물에 비해서 낮은 값을 보였다. 또한, 충전제 함량 증가에 따라 500 °C와 700 °C에서의 탄화 생성율이 증가하였다. 조성 C는 Table 4에서 언급되었듯이 수치 자체만의 탄화 생성량은 월등히 높았으나 충전제와 적인이 포함되었을 때는 조성 A보다 좋지 못한 열적 특성 및 탄화 생성량을 나타내었다.

Figure 5는 A 조성을 적용하여 UL-94V 시험 결과로부터 시편당 10초간 2회씩 총 5개 시편의 연소 시간을 적인과 충전제 함량에 따라 나타낸 그래프이다. 적인 및 충전제 함량이 증가함에 따라 총 연소시간이 감소하였으며, 적인의 함량이 증가하면서 충전

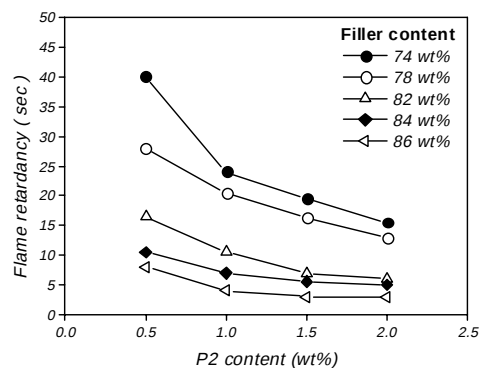


Figure 5. Results of UL-94V test for compound A with filler and red-phosphorus content. The y-axis is the total combustion time of five specimens. All the compounds showed V-0 rating.

제간 연소시간의 차이가 감소하고 있다. 모든 조성물은 V-0 등급임이 확인되었으며, 특히 충전제의 함량이 많아지면 총 연소시간이 적인에 영향을 받지 않고 거의 일정한 시간을 보이고 있어, 충전제의 영향에

의해 유사한 탄화 생성량을 나타낸 Table 5와 동일한 경향을 얻을 수 있었다.

Figure 5에서의 방법과 마찬가지로, P2 함량을 0.5 wt%로 일정하게 적용한 Table 3의 조성에 따른 UL-94 시험 결과를 Figure 6(a), (b)에 나타내었다. 충전제의 함량이 증가함에 따라 난연 특성이 향상되었으며 조성물간 총 연소시간의 차이가 점점 감소하고 있다. 그러나, 기저 수지의 종류에 따라서 난연특성이 변화하였으며, 조성물 C > B > A > E > D의 순으로 난연특성의 우수성에 차이를 보였다. Figure 6의 결과는 Figure 1에 나타낸 기저 수지의 탄화 생성량과는 다른 경향을 나타내고 있으며, OCN/biphenyl 혼합 에폭시에서 biphenyl의 부피비가 증가함에 따라 난연 특성이 향상되었다는 것을 보여주는 것으로, 기저 수지 또는 조성물의 탄화 생성량과 난연 특성과는

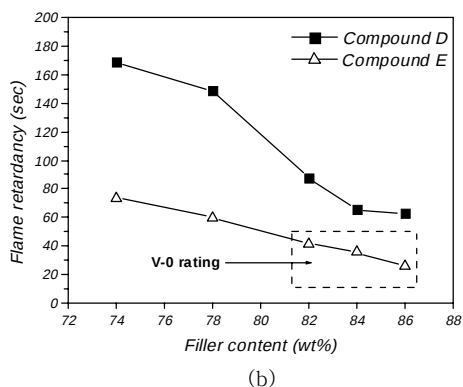
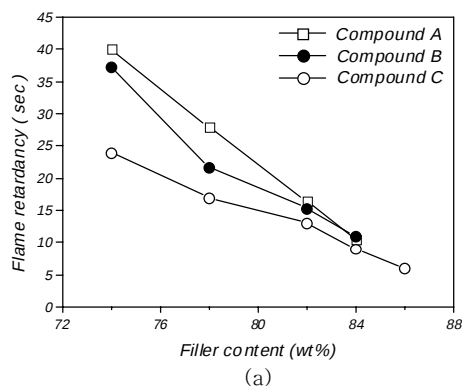


Figure 6. Results of UL-94V test for (a) compound A B and C, and for (b) compound D and E with the content of filler under the fixed P2 content as 0.5 wt%.

절대적인 비례관계가 성립하지 않는다는 것을 나타내고 있다. 따라서 발포성 난연제인 적인을 적용하는 난연 기구에서는 탄화 생성량이 난연 특성을 좌우하는 절대적인 척도가 될 수 없다는 것을 알 수 있었다. Figure 6(b)는 순수한 OCN 에폭시 및 biphenyl 에폭시의 충전제 함량에 따른 난연 시험결과로서, OCN계 에폭시가 biphenyl계 에폭시보다 내열성에서 우수함에도 불구하고 난연성에 있어서는 효과적이지 못하다는 것을 알 수 있다. 재료가 연소하는 동안 화염의 확산속도가 가장 중요한 요소로 작용하는데, 발포층은 이러한 확산속도를 효과적으로 줄이는 역할을 하며 발포가 크게 일어날수록 단일 효과가 향상되는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰ 본 난연시험에 있어서도 biphenyl 에폭시를 기저 수지로 사용한 경우 커다란 발포층을 확인할 수 있었으나, OCN 기저 수지의 경우는 거의 발포층이 생기지 않았다. 따라서, 발포성 난연 기구에서는 가교밀도가 상대적으로 낮은 biphenyl계 에폭시를 기저 수지로 적용할 때보다 많은 발포층을 형성하며, OCN과 biphenyl을 4 : 6으로 혼합했을 경우는 적인과 충전제의 상승작용과 더불어 1500 °C 정도의 고온에서 탄화가 생성되기에 유리한 화학적 구조를 갖기 때문에 우수한 난연성을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서의 OCN/biphenyl 혼합 에폭시 A, B, 및 C를 기저 수지로 한 조성물의 난연 기구는 biphenyl 에폭시의 낮은 가교밀도로 인한 발포층의 생성 용이, OCN 에폭시의 고온 안정성, 충전제와 난연제의 상승작용에 의한 것으로 판단된다.

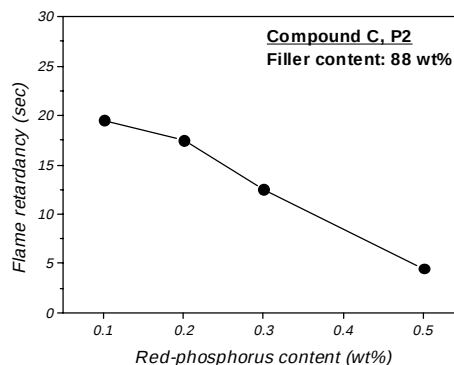


Figure 7. Results of UL-94V test for compound C with P2 content when filler content is 88 wt%. All the compounds showed here are V-0 rating.

가장 우수한 난연 특성을 보인 C 조성의 난연특성에 미치는 극미량의 적인의 영향을 Figure 7에 나타내었다. 이때 충전제 함량은 88 wt%로 일정하게 유지하였다. 난연특성은 적인의 증가에 따라 향상되었으며, 0.1 wt%의 P2 함량으로도 V-0 등급을 확보할 수 있었다. P2는 Al_2O_3 와 페놀 수지가 코팅된 혼합물로서 P2가 0.1 wt%인 경우의 순수 적인 함량은 0.03 wt%이다.

Figure 8(a)~(d)는 난연 시험 전후의 시편을 SEM과 광학현미경으로 찍은 사진이다. 난연 시험 전(Figure 8(a))에는 고분자 수지와 충전제가 계면결합력을 가지며 조밀하게 분포되어 있음을 볼 수 있다. Figure 8(b)는 UL-94 난연 시험 후 발포층의 표면 사진으로서, 기저 수지와 충전제사이의 계면 결합이 깨지고 곳곳에 갈라진 틈들이 보이고 있고 그 틈을 통해 비가연성의 가스(주로 NH_3 , CO_2 , H_2O)들이 표면으로

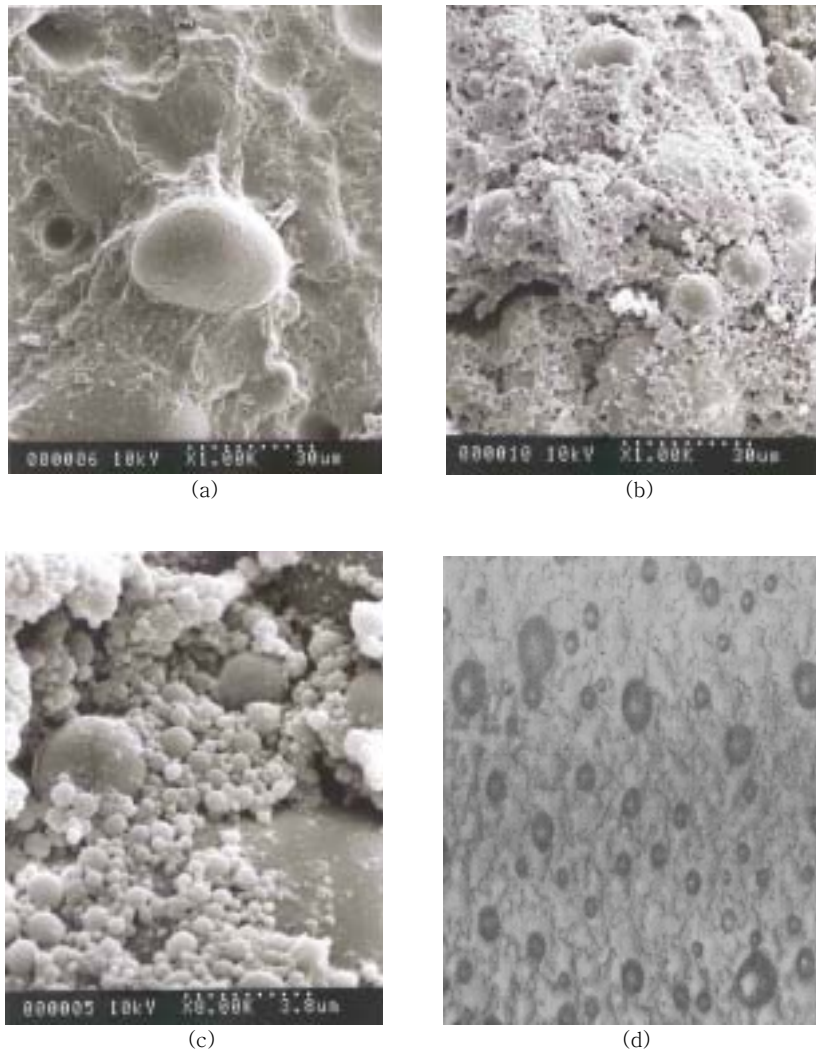


Figure 8. Morphology of intumescent char-layer analyzed using SEM and optical microscope; Cross sectional SEM photo of (a) unburned sample, (b) post-burned sample, (c) intumescent surface for post-burned sample, and (d) optical photography of intumescent surface.

Table 6. Elemental Analysis of Post-burned and Unburned Sample for Compound C

sample	N	atomic composition (%)		
		C	H	O
post-burned	0.09 ± 0.01	12.48 ± 0.04	0.77 ± 0.02	1.04 ± 0.04
unburned	0.08 ± 0.00	15.34 ± 0.02	1.29 ± 0.01	2.18 ± 0.01

방출되며 에스테르의 분해로 생긴 탄소질의 물질들을 발포시킬 것으로 예상된다. 모든 고분자는 난연성에 있어서 charable과 non-charable 고분자로 분류되는데, 일반적으로 탄소-탄소의 이중 결합과 방향족을 가지고 있으며, 가교 결합을 하는 에폭시는 charable 고분자에 속하는 특성을 나타낸다. Figure 8(c)는 UL-94 난연 시험후 발포된 탄화의 표면 SEM 사진이다. 실리카 잔재 그리고 발포된 탄소질의 물질을 확인할 수 있었다. Figure 8(d)는 1200배의 배율로 광학 현미경으로 찍은 연소 후의 탄화 발포층을 나타낸 사진으로, 탄소질의 물질들이 상당히 큰 발포층을 형성하고 있다는 것을 알 수 있다.

Table 6은 조성 C에 P2를 0.5 wt%와 충전제를 적용했을 때, 난연 시험전과 후의 시료 표면 및 발포된 탄화를 채취하여 Flash EA 측정을 통해 얻어진 원소 분석 결과를 나타낸 것이다. 검출된 질소는 소량 적용한 잠재성 촉매로부터 발생한 것으로 판단된다. 적인과 질소 모두를 함유한 조성물은 시너지 난연 효과를 발휘하는 것으로 알려져 있는데,^{5,11,12} 본 실험에서는 촉매에 의한 난연 효과는 확인할 수 없었다. Lindsay와 Hill 등이 보고한 XPS 결과와는¹³ 달리 연소후의 탄소의 함량이 연소 전보다 적었는데, 이것은 post-burned sample의 탄소는 1500 °C의 연소 조건하에서 생성된 탄화이기 때문에 1200 °C의 연소 조건하에서 unburned sample에서 보다 상대적으로 적은 양의 탄소가 분해된 것이기 때문으로 판단된다. 검출된 대부분의 탄소는 이미 분해되어 있던 granular carbon형태의 탄화일 것으로 판단된다.

Table 7에 XRF를 이용하여 조성물 C에 P2를 0.5 wt% 적용했을 때, 발포성 탄화층을 구성하는 무기화합물의 함량을 나타내었다. 충전제인 SiO₂가 99 wt%로 가장 많이 검출되었고, P₂O₅가 0.62 wt%, 그리고 Al₂O₃가 0.34 wt%의 순서로 나타났다. Table 6과 7을 종합해 보면, 발포성의 탄화를 구성하는 성분은 충전제로 적용된 SiO₂, 탄소, 그리고 비가연성 가스

Table 7. Elemental Analysis of Post-burned Sample for Compound C by using XRF

sample	composition (wt%)				loss on ignition
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	
post-burned	99.00	0.34	0.04	0.62	0.00

로 주로 구성됨을 알 수 있다.

이상의 열분석, 원소분석 및 형태학적 분석과 더불어 Kozlowski, Lindsay와 Hill 등의^{6,9,10,13} 연구를 기초로 본 연구의 발포성 난연 기구는 다음과 같이 예측할 수 있다.

(1) 기저 수지의 분해에 의한 산의 생성, 적인의 분해, 분해된 적인은 탈수화 및 에스테르화의 촉매로 작용.

(2) 산과 수지의 수산기와의 반응에 의한 에스테르 형성.

(3) 더욱 높아진 온도에 의해 에스테르 분해의 가속화. 이와 함께 탄소, 산, H₂O, 및 CO₂ 등 발생. 또한, 재료 내부에 존재하던 적인은 지속적으로 산화된 P₂O₅, PO₃, 및 PO₄의 형태로 표면으로 이동.¹³

(4) 이때 발생한 산은 다시 수산기와 반응하여 에스테르를 형성.

(5) 일련의 에스테르의 생성과 분해에 따라 상당한 양의 비가연성 가스 방출. 또한 적인 (P₂O₅, PO₃, PO₄)과 촉매도 NH₃ 형태의 가스 발생원으로 작용.

(6) 방출된 가스에 의해 에스테르의 분해 산물로 생긴 탄소질 물질의 발포를 유발하여 열적 방어막, 산소의 재료 내부로의 확산 억제, 화염에 의한 가연성 가스 방출 억제 및 열 전달 속도 지연의 역할 수행.

(7) 재료의 열분해 속도를 flame-feeding 요구치 이하로 감소시켜 난연 기구로서 작동.

결론

반도체 패키징용 봉지재의 기저 수지로서 가장 많이

사용되고 있는 *ortho*-cresol novolac (OCN)과 bi-phenyl 에폭시의 난연 특성에 미치는 OCN/biphenyl 혼합 비율, 적인 및 충전제의 영향을 검토하였다. 충전제와 적인의 함량에 따른 난연 특성 관계를 규명할 수 있었으며, biphenyl 에폭시의 발포 특성과 OCN의 내열 특성, 또한 적인과 충전제의 상승작용에 기인하여 OCN/biphenyl 혼합 부피비율이 4 : 6일때 가장 양호한 난연 특성을 확보할 수 있었다. 또한 순수한 OCN 및 biphenyl 보다 이들의 혼합 에폭시를 적용하였을 때 난연 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 발포성 난연 기구에서는 탄화 생성량이 난연 특성의 절대적인 척도가 되지 못함을 증명하였으며, 0.1 wt%의 적은 적인 함량으로도 고충전을 통해 V-0 등급을 얻을 수 있었다. 원소분석과 보고된 문헌의 내용을 바탕으로 본 연구에서의 난연 기구를 판단할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. P. N. Nair, G. Glouet, and Y. Guilbert, *Polym. Degrad. Stab.*, **26**, 205 (1989).
2. Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, and C. W. Lan, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **35**, 1769 (1997).
3. S. Banerjee, S. K. Palit, and S. Maiti, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **32**, 219 (1994).
4. M. Banks, J. R. Ebdonm, and M. Johnson, *Polymer*, **35**, 3470 (1994).
5. C. F. Cellis and M. M. Hirschler, "The Combustion of Organic Polymers", p. 241, Clarendon Press, Oxford, 1981.
6. D. L. Chamberlain, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", ed. by Marcel Dekker, vol. 4, chapter 2-7, New York, 1978.
7. G. Camino, G. Martinasso, and L. Costa, *Polym. Degrad. Stab.*, **27**, 285 (1990).
8. E. Martin and T. Ward, *J. Fire Retardant Chem.*, **8**, 199 (1981).
9. M. Wladyka-Przybylak and R. Kozłowski, *Fire Mater.*, **23**, 33 (1999).
10. H. L. Vandersall, *J. Fire Flamm.*, **2**, 97 (1971).
11. J. Green, "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by Marcel Dekker, chap. 4, p. 93, New York, 1986.
12. T. Wang and K. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2499 (1999).
13. C. I. Lindsay, S. B. Hill, M. Hearn, G. Manton, N. Everall, A. Bunn, J. Heron, and I. Fletcher, *Polym. Int.*, **49**, 1183 (2000).