

열기계적 분석법으로 측정된 레진 포블레이션의 경화 수축 특성

서안나 · 이종현*

서울과학기술대학교 신소재공학과

Cure Shrinkage Characteristics of Resin Formulations by Thermomechanical Analysis

Ahn Na Seo and Jong Hyun Lee*

Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Science & Technology,
Seoul 139-743, Korea

Abstract: Volume shrinkage behavior accompanying the cure of resin formulations might be a critical factor when assembly processes using polymer materials are considered. In this study, cure shrinkage behavior with respect to resin formulation type and heating method was measured on sandwich structure samples by a thermomechanical analyzer (TMA). Quartz, used as a cover material for the sandwich structure, indicated the coefficient of thermal expansion close to 0 ppm/°C. When a dynamic heating mode was conducted, a squeeze-out region and a cross-linking region for each resin formulation could be separated clearly with overlapping differential scanning calorimeter results on the TMA results. In addition, a cure shrinkage dominant region and a thermal expansion dominant region in the cross-linking region were distinguished. Consequently, the degree of cure at the initiation of the thermal expansion dominant region was successfully measured. Measurement of all resin formulations indicated the thermal expansion behavior exceeded cure shrinkage before full cure.

(Received January 18, 2012)

Keywords: cure shrinkage, adhesives, thermomechanical processing, thermodynamic properties, thermal analysis

1. 서 론

열경화성 레진 포블레이션(resin formulation)의 경화 시 발생하는 부피 수축(volume shrinkage)은 고분자 재료를 사용하는 모든 제조 공정에서 중요 특성으로 고려될 수 있다. 특히 초미세 접합부를 형성해야 하는 전자제품 조립 과정에서의 전기적 접속 공정에서는 접합 고분자 포블레이션의 부피 수축 거동 차이에 의해 접합부의 특성 및 신뢰성이 크게 변화될 수 있다 [1-3]. 일례로 에폭시(epoxy) 레진 기반의 등방성 접착제(isotropic conductive adhesive, ICA) 포블레이션시 분자량 변화에 의해 부피 수축 정도를 변화시킨 경우, 부피 수축률이 증가할수록 접합부의 전기전도도가 향상되는 결과가 관찰되었다[2]. 이는 증가된 부피 수축률이 필러로 사용된 Ag 플레이크(flake)간의 접촉을 더

욱 친밀화시켜 플레이크 입자간의 접촉 저항(contact resistance)을 개선시키기 때문에 분석되었다. 또 다른 예로 비도전성 접착제(nonconductive adhesive, NCA)로 형성시킨 접합부의 경우에도 NCA의 부피 수축률이 증가하게 되면 범프(bump)-패드(pad) 접촉부 영역을 압축 응력 상태로 만들기 때문에 그 접촉부의 접촉 저항은 감소하게 되고, 결과적으로 접속부의 전기 전도도는 향상될 수 있다[3]. 이와 같이 접합부에 사용된 고분자 포블레이션의 부피 수축 거동은 궁극적으로 접속부를 압축 응력 상태로 만들 수 있기 때문에 공정 후 접속부의 특성 향상뿐만 아니라, 접속부의 장기 신뢰성 특성에도 영향을 미칠 것이라는 예상을 할 수 있다. 따라서 다양한 열경화성 레진 포블레이션의 경화 수축률에 따른 접속부의 특성 변화 및 장기 신뢰성 변화에 대한 연구가 지속적으로 요청된다. 한편, 점성 유체 상태의 레진 포블레이션을 경화시키

*Corresponding author : pljh@snut.ac.kr

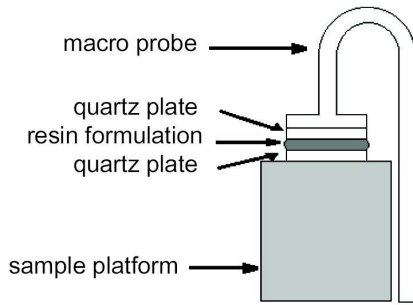


Fig. 1. Schematic illustration of the cure shrinkage testing system using a sandwich structure in a TMA.

며 부피 수축률을 측정하기 위한 방법으로는 dilatometer 법, 비접촉 가스 pycnometry법, buoyancy법, 광학 센서 또는 레이저 빔을 사용한 스캐닝법 등의 비접촉 측정 방법들이 일차적으로 고려될 수 있으나, dilatometer의 온도 의존성 및 레진의 수분 흡수, in situ 측정의 불가, 최대 가열 온도의 제한, 고가 장비의 사용과 같은 각각의 단점들이 보고되고 있는 실정이다[4-10]. 이에 비하여 TMA(thermomechanical analyzer)는 매우 대중화된 장비이고, 접촉 방식으로 온도에 따른 길이 변화를 측정하기 때문에 그 정확도가 매우 높은 장점이 있다. 그러나 측정 프로브(probe)를 직접 레진 포물레이션에 접촉시킬 경우 프로브가 오염될 수 있기 때문에 경화 전의 레진 포물레이션을 슬라이드(slide) 또는 판(plate) 형태의 이중 소재로 싸는 샌드위치 구조를 사용함으로써 경화 수축 측정이 무난히 수행될 수 있다. 따라서 이러한 측정법에서는 샌드위치 구조를 형성하는 슬라이드 소재의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)가 경화 수축 측정의 정확도에 직접적인 영향을 미치게 될 것이다.

Yu와 Lu 등은 실리콘(Si) 또는 유리 소재 슬라이드를 사용하여 비도전성 접착제의 경화 수축 거동을 측정한 바 있으나, 샌드위치 구조의 양면에 사용된 실리콘 또는 유리 슬라이드의 열팽창계수를 고려하지 않은 결과 도출로 측정의 정확도가 떨어지는 문제점이 노출되었다[3,11].

따라서 본 연구에서는 열팽창계수가 0 ppm/°C에 근접한 석영(quartz) 슬라이드로 고분자 레진 포물레이션의 샌드위치 구조를 제작하는 아이디어로 TMA 측정을 실시하여 레진 종류에 따른 경화 수축 거동의 차이를 분석하고자 한다. 아울러 실제 경화 공정과 더욱 유사성을 가지는 등온 가열 조건에서도 TMA 측정을 실시하여 레진 종류에 따른 경화 수축 거동의 차이를 분석하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 레진 포물레이션

본 연구에서 사용된 레진 포물레이션은 우레탄 아크릴레이트(urethane acrylate) 레진 기반(DELO-Monopox AD481, Delo), 에폭시 레진 기반(자체제작), 실리콘(silicone) 레진 기반(DA 6503, Dow Corning)의 3종이었다. 에폭시 레진 기반 포물레이션의 제조 방법은 이전 논문에서 기술된 바 있다[12].

2.2. DSC 측정

레진 포물레이션의 경화 거동 및 경화도를 측정하기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (Q20, TA Instruments) 측정을 실시하였다. 약 2.0 mg의 레진 포물레이션을 알루미늄 재질의 팬(pan)에 장입한 후 뚜껑(lid)을 씌워 DSC에 장입하였고, 다이내믹(dynamic) 및 등온(isothermal)의 2가지 가열법으로 측정이 시도되었다. 다이내믹 가열법에서는 30°C에서부터 5°C/min의 가열 속도로 승온하여 180°C까지 가열하였다. 등온 가열법에서는 30°C에서부터 180°C까지 180°C/min의 가열 속도로 승온한 후 10분간 유지하였다.

2.3. TMA 측정

레진 포물레이션의 경화 동안 발생하는 부피 변화를 관찰하기 위하여 TMA(Q400, TA Instruments) 측정을 실시하였다. 그림 1은 본 연구에서 실시된 샌드위치 구조를 적용한 측정법을 모식적으로 보여준다. 샌드위치 구조를 형성시키는 슬라이드의 재질로는 석영을 사용하였는데, 5 mm × 5 mm × 1 mm의 크기였으며, 샌드위치 구조 내 레진 포물레이션의 초기두께는 약 20 μm였다. 제작된 샌드위치 샘플은 샘플 플랫폼에 위치시킨 후 TMA 프로브로 샌드위치 구조의 상부 슬라이드를 누른 상태에서 가열에 따른 총두께 변화를 측정하였는데, 프로브의 초기 하중 기준값은 0.05 N이었다. 다이내믹 가열법과 등온 가열법의 조건은 앞서 설명된 DSC에서의 가열 조건과 동일하였다. 몇몇 측정 조건에서는 프로브의 초기 하중을 변화시켜 가며 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 석영 슬라이드의 열팽창 특성과 DSC에 의한 경화특성 분석

그림 2는 샌드위치 구조를 형성하기 위해 본 연구에서

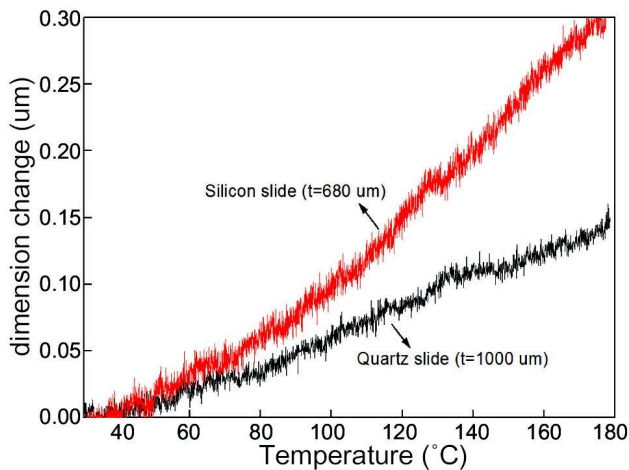


Fig. 2. Dimension change of quartz and silicon slides measured in a TMA with respect to temperature.

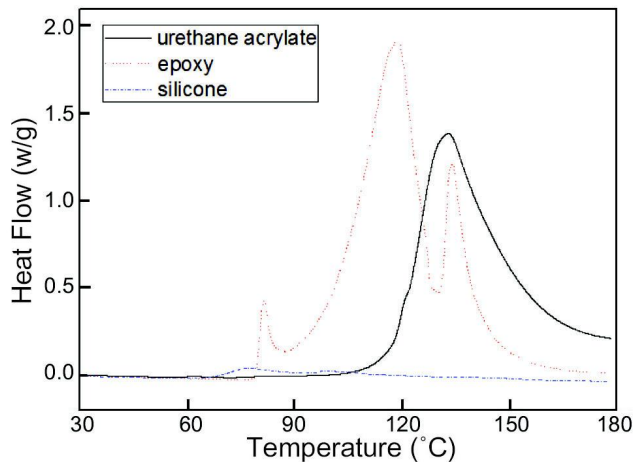


Fig. 3. Heat generation of resin formulations with respect to resin type during dynamic heating.

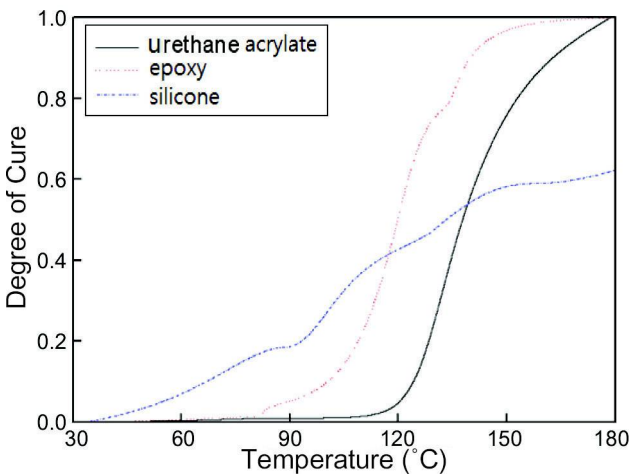


Fig. 4. Dynamic degree of cure of formulations with respect to resin type.

사용된 석영 슬라이드의 온도 증가에 따른 두께 변화를 나타내며, 실리콘 재질 슬라이드의 측정 결과와 비교하여 도시하였다. 이때 초기 슬라이드의 두께는 석영이 1 mm, 실리콘이 680 μm 였다. 그림 2에서의 기울기 값을 1 m 두께의 시편 기준으로 전환시키면 열팽창계수가 되는데, 실리콘 슬라이드의 경우 평균 3.08 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ (표준편차: 0.17 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)의 열팽창계수가 측정된 반면, 석영 슬라이드의 경우 평균 0.79 ppm/ $^{\circ}\text{C}$ (표준편차: 0.12 ppm/ $^{\circ}\text{C}$)의 작은 열팽창계수를 나타내었다. 따라서 석영 슬라이드를 사용한 샌드위치 구조로 레진 포블레이션의 경화 수축 거동을 측정할 경우 측정 결과에 미치는 석영 슬라이드의 영향은 매우 미미할 것으로 평가되었으며, 이에 따라 측정 결과의 신뢰도는 크게 향상될 것으로 예상되었다. 즉, 본 연구에서는 가공상의 문제로 1 mm 두께의 비교적 두꺼운 석영 슬라이드를 사용했지만, 프로브의 하중을 견딜 수 있는 수준에서 최대한 얇은 석영 슬라이드를 사용하게 된다면 샌드위치 구조에 의한 레진 포블레이션의 경화 수축률 측정 시 가장 오차가 적은 결과를 얻을 것임을 쉽게 예측할 수 있었고, 이 경우에서 석영 슬라이드는 이상적인 커버(cover) 소재가 될 것으로 판단된다.

TMA 측정에 앞서 본 연구에 사용된 3가지 레진 포블레이션의 경화 특성을 우선 분석하였다. 레진 포블레이션의 경화 특성은 DSC 측정을 통해 이루어졌다. 그림 3은 다이내믹 가열시 레진 포블레이션의 종류에 따른 열출입 경향을 보여준다. 우레탄 아크릴레이트 기반 포블레이션은 에폭시 기반 포블레이션에 비해 보다 높은 온도에서 경화에 따른 발열 피크(peak)를 발현하였고, 그 발열 피크가 끝나는 온도도 상대적으로 높아 동일 가열 공정에서 열에 의한 경화가 상대적으로 늦게 진행될 것임을 예측할 수 있었다. 반면 실리콘 기반 포블레이션은 가장 낮은 온도에서 발열 피크가 관찰되었으나 발열 피크의 면적이 상대적으로 매우 작았고, 미세한 발열 피크가 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하는 과정에서 완전히 소멸하지 않아 동일한 가열 조건에서는 완전한 경화가 이루어지지 않는 것으로 관찰되었다. 따라서 실리콘 기반 포블레이션의 속경화 특성은 3종류의 레진 포블레이션 중 가장 뒤떨어지는 것으로 평가되었다.

그림 4는 다이내믹 가열 시 온도에 따른 경화도 (degree of cure, DOC)의 변화이다. 이 결과는 그림 3에서 각 포블레이션별로 얻어진 총 발열 피크 면적의 적분값에 대한 특정 온도까지의 적분값 비로 정의된

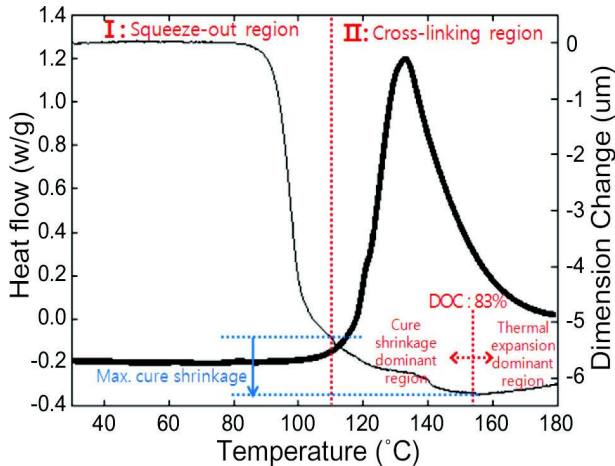


Fig. 5. Dimension change of an urethane acrylate based formulation during dynamic heating.

것이다[13]. 그림 3에서 예측할 수 있었듯이 실리콘 기반 포플레이션의 경우는 30°C 남짓한 시점부터 경화가 시작되나 온도 상승에 따른 경화도의 증가 정도는 매우 미미하여 180°C까지 가열 시에도 60% 남짓한 경화도가 측정되었다. 반면 에폭시 기반 포플레이션의 경우는 80°C 부근에서부터, 우레탄 아크릴레이트 기반 포플레이션은 110°C 부근에서부터 경화되기 시작하여 상대적으로 빠른 속도로 경화되는 거동이 관찰되었다. 즉, 에폭시 기반 포플레이션과 우레탄 아크릴레이트 기반 포플레이션의 경화 시작 온도는 서로 달랐지만, 온도 상승에 따른 빠른 경화도 상승 추이는 매우 유사한 것을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 이 두 종류의 포플레이션은 180°C 전에 완전히 경화되는 거동이 관찰되었다.

3.2. 다이내믹 가열법에 의한 경화 수축 특성

그림 5는 우레탄 아크릴레이트 기반 포플레이션을 석영 슬라이드를 사용한 샌드위치 구조로 제작하여 다이내믹 가열 조건에서 TMA 측정 시 온도에 따른 두께 변화를 앞서 그림 3의 DSC 결과와 포개어서 도시한 결과이다. 그림 5에 표시된 DSC와 TMA 결과의 측정시 승온 속도는 동일하기 때문에 동일 온도축 기반으로 결과치의 동시 도시가 가능한데, DSC 결과로부터 경화가 시작되는 온도를 설정하게 되면 그 온도에서의 TMA 결과, 즉, 두께값이 경화 시작점에서 포플레이션 층의 초기 두께로 설정될 수 있다. 한편 상온에서 TMA 측정을 시작할 당시 포플레이션 층의 초기 두께값과 경화 시작 시점에서 포플레이션 층의 초

기 두께값 사이에는 큰 차이가 있음을 알 수 있는데, 이는 온도 상승에 따른 점도 및 표면 장력의 감소로 포플레이션 층이 샌드위치 구조로부터 점차적으로 빠져나오기 때문이다. 따라서 그림 5의 I 영역은 squeeze-out 영역으로 명명될 수 있다. Squeeze-out 영역의 최고 온도 한계 지점은 DSC 발열 피크가 시작되는 지점으로 설정하였다. 이후 포플레이션 층의 두께는 점차 감소하면서 바닥값을 찍게 되는데, 결론적으로 이 구간이 경화 수축이 지배적으로 관찰되는 영역으로 해석될 수 있다. 초기 두께값과 이 바닥값과의 차이를 최대 경화 수축(maximum volume shrinkage)값으로 정의할 수 있는데, 우레탄 아크릴레이트 기반 포플레이션의 최대 경화 수축값은 약 1.01 μm 로 측정되었다.

그림 5에서 경화 개시 후의 영역 II는 cross-linking 영역으로 명명될 수 있는데, 이 영역은 크게 포플레이션 층의 두께가 감소하는 거동을 보이는 영역과 증가하는 거동을 보이는 영역으로 구분될 수 있다. 저자는 전자를 경화 수축 지배 영역(cure shrinkage dominant region)으로 후자를 열팽창 지배 영역(thermal expansion dominant region)으로 명명하였는데, 각각의 물리적 거동은 다음과 같이 해석된다. 경화 수축 지배 영역은 점성 상태의 단량체(monomer) 분자들이 반데르발스 결합에 의한 거리를 유지하면서 형성하는 부피가 경화 반응에 의한 공유 결합으로 전이되면서 점차 감소됨에 따라 부피 수축 경향이 지배적으로 관찰되는 영역이다[3]. 즉, 온도의 상승이 동반되고 있기 때문에 포플레이션 층의 열팽창도 발생하고 있으나, 경화에 의한 부피 수축 정도가 더 큰 것으로 해석되는 영역이다. 반면에 열팽창 지배 영역은 용어 그대로 온도 상승에 의한 열팽창 효과가 지배적으로 관찰되는 영역이다. 열팽창 지배 영역의 관찰을 통해 레진 포플레이션이 완전히 경화되지 않은 상태에서도 경화 반응으로 연결된 고분자 결합체들의 열팽창 효과가 미경화 레진 분자들의 추가적인 경화에 의한 부피 수축 효과보다 훨씬 크게 관찰될 수 있음을 명확하게 확인할 수 있었다. 경화 지배 영역에서 열팽창 지배 영역으로의 전이점은 레진 포플레이션의 종류와 이에 따른 물리적 특성 차이에 의해 변화될 것으로 예상되는데, 우레탄 아크릴레이트 기반 포플레이션의 경우 약 83%의 경화도에서 이러한 전이점이 관찰되었다.

그림 6은 다이내믹 가열 조건에서 에폭시 기반 포플레이션의 TMA 측정 결과를 그림 3의 DSC 결과와 겹쳐 나타낸 것이다. 앞서와 마찬가지로

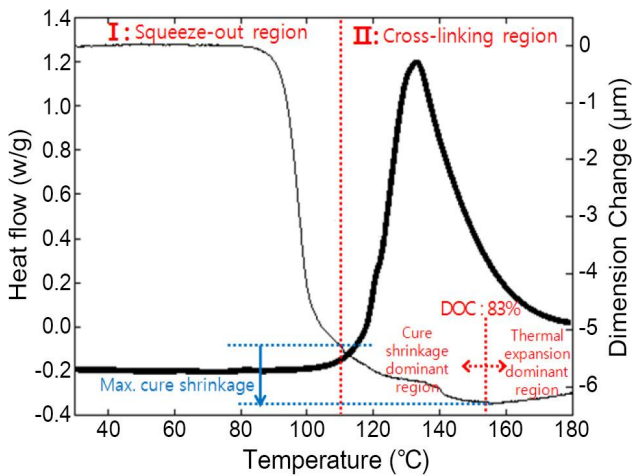


Fig. 6. Dimension change of an epoxy based formulation during dynamic heating.

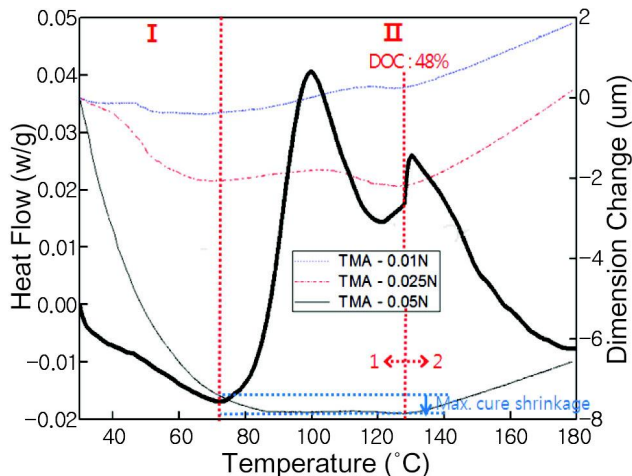


Fig. 7. Dimension change of silicone based formulations during dynamic heating.

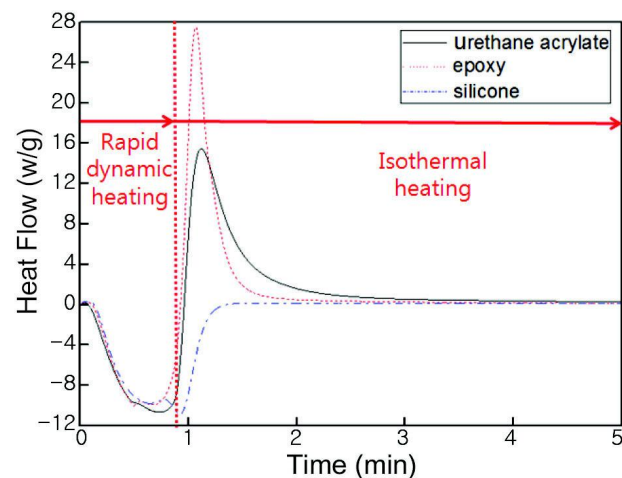


Fig. 8. Heat generation of formulations with respect to resin type during rapid dynamic heating and isothermal heating.

squeeze-out 영역(I)과 cross-linking 영역(II)을 설정할 수 있었으며, cross-linking 영역에서 경화 수축 지배 영역과 열팽창 지배 영역을 구분할 수 있었다. cross-linking 영역으로부터 열팽창 지배 영역으로의 전이점은 약 77%의 경화도에서 관찰되었고, 최대 경화 수축값은 약 0.66 μm 였다. 우레탄 아크릴레이트 기반 포물레이션보다 빠른 경화 특성으로 인하여 약 170°C 부터는 경화 발열 피크가 사라지는 경화 완료 영역(III)이 관찰되었다.

그림 7은 다이내믹 가열 조건에서 실리콘 기반 포물레이션의 적용 하중에 따른 TMA 측정 결과를 그림 3의 DSC 결과와 겹쳐 나타내었다. squeeze-out 영역(I)과 cross-linking 영역(II)이 설정되었고, cross-linking 영역에서는 경화 수축 지배 영역과 열팽창 지배 영역의 전이점은 약 48%의 경화도에서 관찰되었고, 최대 경화 수축값은 0.05 N의 초기 하중값 조건에서 약 0.44 μm 였다. 한편 그림 7의 결과에서 알 수 있듯이, 프로브의 초기 하중값이 작을수록 레진 포물레이션의 squeeze-out 정도는 이에 비례하여 감소하는 거동이 관찰되었으나, 이 경우 최대 경화 수축값은 매우 미미하거나 관찰되지 않는 경향이 확인되었다. 따라서 합리적인 TMA 측정값을 얻기 위한 최적 초기 하중값의 선택이 매우 중요함을 알 수 있었는데, 이는 레진 포물레이션의 종류에 따라 다소간 변화될 것으로 예상된다.

3.3. 등온 가열법에 의한 경화 수축 특성

그림 8은 DSC를 사용한 180°C에서의 등온 가열 적용 시 경화시간 및 레진 포물레이션의 종류에 따른 열량 출입 변화를 보여준다. 180°C에서의 등온 가열을 유도하기 위해서는 그 전에 180°C까지의 급속 승온 과정이 필요하며, 본 실험에서는 180°C/min의 승온 속도를 적용하였다. 약 53초의 시간 기준으로 점선을 그을 경우 점선의 좌측 영역, 즉, 급속 승온 영역의 경우 승온에 의한 레진 포물레이션의 발열 피크 대신 오히려 흡열 피크가 관찰되었는데, 이는 본 연구에서 사용된 heat flow 타입 DSC에서 짧은 시간 안에 과도한 열출입이 이루어질 때 관찰되는 왜곡 현상으로 분석되었다. 이후 레진 포물레이션들은 경화에 의한 급속한 발열 피크를 나타내는 점선 우측 영역에 이르게 되는데, 이때의 발열 피크의 형태는 레진 포물레이션의 경화 특성에 따라 큰 차이를 나타내었다. 즉, 상대적으로 빠른 경화 특성을 나타내는 에폭시

기반 포물레이션의 경우는 매우 뾰족한 형태의 발열 피크를 나타내는 반면, 경화 속도가 가장 느린 실리콘 기반 포물레이션의 경우는 heat flow 값의 0점 부근까지만 회복되는 열출입 곡선이 관찰되었다. 따라서 실리콘 기반 포물레이션의 경우는 정확한 경화 완료 지점을 결정할 수 없었다. 요컨대 등은 가열법에 의한 DSC 측정에서는 초기 급속 승온 과정 중에 나타나는 DSC 결과의 왜곡 현상으로 정확한 경화 시작 지점을 설정할 수 없었고, 따라서 경화 시간에 따른 경화도도 계산할 수 없었다.

그림 9는 우레탄 아크릴레이트 기반 포물레이션을 석영 슬라이드를 사용한 샌드위치 구조로 제작하여 등은 가열 조건에서 TMA 측정 시 온도에 따른 두께 변화를 앞서 그림 8의 DSC 결과와 포개어서 도시한 결과이다. 앞서 언급했듯이 DSC 결과로는 경화 시작 지점을 결정할 수 없었으므로 TMA 결과에서 레진 포물레이션이 급속히 squeeze-out된 후 그 squeeze-out 속도가 느리게 변화되는 시점에서의 포물레이션 층의 두께를 초기 두께값으로 설정하였다. 그리고 이 초기 두께값을 기준으로 좌측을 squeeze-out 영역(I)으로, 우측을 cross-linking 영역(II)으로 명명하였다. 한편 cross-linking 영역은 다시 경화 시간의 증가에 따라 포물레이션 층의 두께가 감소하는 경화 수축 지배 영역(1), 경화 시간의 증가에 따라 포물레이션 층의 두께가 증가하는 열팽창 지배 영역(2)을 걸쳐, 시간의 증가에 따라 포물레이션 층의 두께가 다시 감소하는 열수축 지배 영역(3)으로 구분하였다. 다이내믹 가열법에 관찰된 결과와 마찬가지로 DSC 발열 피크의 완전한 소멸 이전에 최대 경화 수축점이 관찰되었기 때문에 레진 포물레이션이 완전히 경화되지 않은 시점에서부터 열팽창 지배 영역이 형성됨을 다시 한번 확인할 수 있었다.

한편 다이내믹 가열법에서는 관찰되지 않은 열수축 지배 영역이 관찰된 이유는 그림 10의 결과로부터 해석될 수 있었다. 그림 10은 시간에 따라 측정된 TMA 장비의 실제 온도 변화를 보여준다. 설정 피크 온도가 180°C임에도 불구하고 TMA 장비는 221.4°C에 이르는 과열 특성을 나타내었는데, 이러한 거동은 가열 시작 시점부터 약 7분까지 지속되었다. 따라서 열수축 지배 영역은 TMA 장비의 과열 후 설정 온도를 찾아가는 냉각 과정에서 경화된 레진 포물레이션이 열수축하는 거동으로 분석되어 궁극적으로 레진의 등은 경화 거동과는 직접적인 관련이 없는 불필요한 결과물로 분석되었다. 한편 열팽창 지배 영역의 마무리

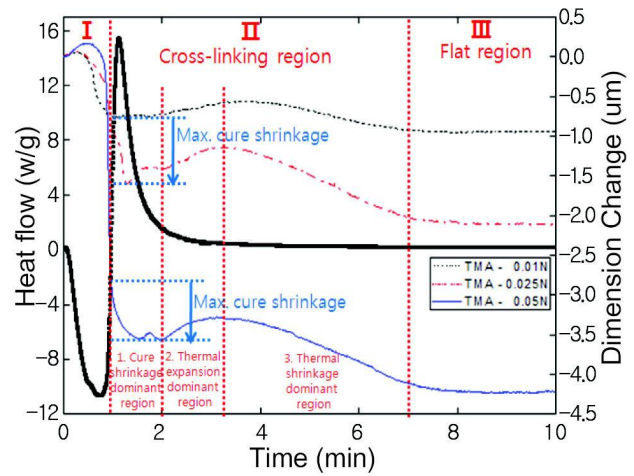


Fig. 9. Dimension change of urethane acrylate based formulations during isothermal heating.

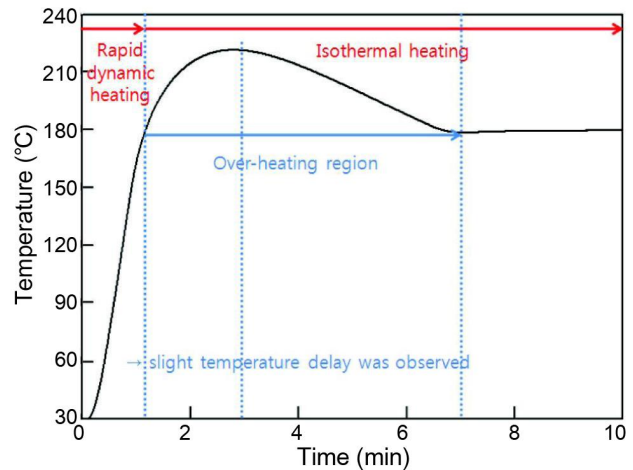


Fig. 10. Apparent temperature profile measured as a function of time during rapid dynamic heating and isothermal heating in a TMA.

리 시점은 그림 10에서의 과열 피크점 형성 시점보다 다소 늦는 것으로 관찰되었는데, 이는 측정 샘플로의 열공급이 지체되며 진행되기 때문인 것으로 판단된다. 이후 TMA 곡선은 경화 시간의 증가에도 부피 변화를 보이지 않는 평탄 영역(III)을 형성하였다. 우레탄 아크릴레이트 기반 포물레이션에서 초기 하중에 따른 TMA 측정결과를 비교해 보면 0.5 N과 0.025 N의 초기 하중에서는 최대 경화 수축값이 각각 약 3.44 μm , 1.26 μm 로 잘 관찰되었으나, 초기 하중이 0.01 N으로 감소할 경우 최대 경화 수축값은 거의 관찰되지 않았다. 아울러 경화수축 지배 영역을 지난 직후의 시편두께보다 열팽창 지배 영역과 열수축 지

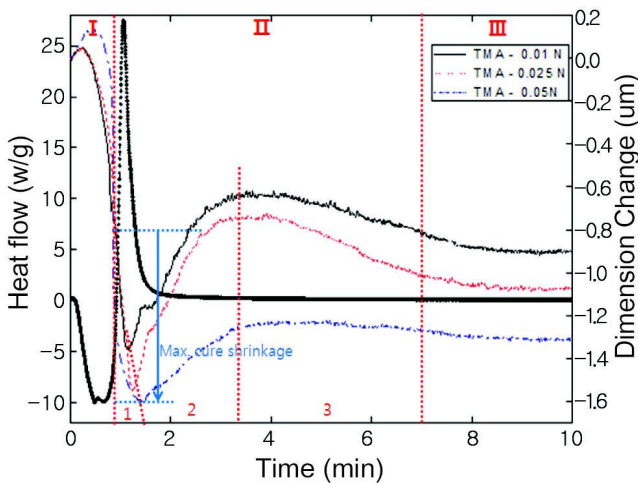


Fig. 11. Dimension change of epoxy based formulations during isothermal.

배 영역을 거치면서 시편의 두께는 오히려 보다 얇게 측정되었는데, 이는 우레탄 아크릴레이트의 독특한 물리적 특성으로 판단되나 정확한 해석을 위해서는 추후 보다 면밀한 분석이 요구된다.

그림 11은 등온 가열 조건에서 초기 하중에 따른 에폭시 기반 포물레이션의 TMA 측정 결과를 그림 8의 DSC 결과와 겹쳐 나타낸 것이다. 역시 TMA 결과에서 레진 포물레이션이 급속히 squeeze-out된 후 그 squeeze-out 속도가 느리게 변화되는 시점을 포물레이션 층의 초기 두께값으로 설정한 경우 그 좌측을 squeeze-out 영역(I), 그 우측은 cross-linking 영역(II)으로 각각 설정할 수 있었고, TMA의 실제 온도가 180°C로 안정화되는 시점부터는 평탄 영역(III)이 설정되었다. Cross-linking 영역은 경화 수축 지배 영역(1), 열팽창 지배 영역(2), 열수축 지배 영역(3)으로 구별할 수 있었으며, 0.05 N의 초기 하중 조건에서의 최대 경화 수축값은 약 0.83 μm로 관찰되었다.

단, 초기 하중이 클수록 열팽창 지배 영역이 다소 늦게 시작되는 것이 관찰되어 에폭시 기반 포물레이션의 경우 초기 하중값이 클수록 하중을 극복하는 팽창 능력의 축적 시간이 다소 길어짐을 예상할 수 있었다.

그림 9와 그림 11의 결과를 볼 때, DSC의 왜곡 현상과 TMA의 과열 특성 등에 의하여 등온 가열법에 노출된 우레탄 아크릴레이트 및 에폭시 기반 포물레이션에서의 물리적 영역의 구분 및 최대 경화 수축값에서의 신뢰성은 다이내믹 가열법에 비하여 매우 떨어지는 것으로 분석되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 레진 포물레이션의 DSC 측정을 통한 경화 거동을 분석하고, 열팽창계수가 실리콘 대비 매우 작은 석영 슬라이드를 사용하여 레진 포물레이션을 감싼 샌드위치 형태로 TMA 측정을 실시하여 두 결과를 온도축 또는 시간축 중심으로 겹쳐 도시함으로써 레진 포물레이션의 경화 수축 거동을 관찰, 분석하였다. 주요 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 다이내믹 가열법을 사용할 경우 레진 포물레이션의 squeeze-out 영역과 cross-linking 영역을 명확하게 구분할 수 있었다. 또한 cross-linking 영역은 경화 수축 지배 영역과 열팽창 지배 영역으로 구분할 수 있었다. 따라서 열팽창 지배 영역 초입부에서의 경화도를 측정할 수 있었다.

2. 등온 가열법을 사용할 경우 급속 승온 과정에서 DSC 측정 결과가 왜곡되어 정확한 경화 시점 및 경화도를 측정할 수 없었다. 따라서 정성적이고 인위적인 방법으로 TMA 결과에서의 squeeze-out 영역과 cross-linking 영역을 설정하였다. 또한 TMA 측정 시 급속 승온에 따른 과열 효과가 나타나 다이내믹 가열법에서는 관찰되지 않는 열수축 지배 영역이 추가적으로 관찰되었다.

3. 우레탄 아크릴레이트 기반 포물레이션, 에폭시 기반 포물레이션, 실리콘 기반 포물레이션 모두 충분히 경화되지 않은 상태에서도 경화 수축을 증가하는 열팽창 거동이 나타남을 확인할 수 있었다. 다이내믹 가열법 기준으로 우레탄 아크릴레이트 기반 포물레이션은 83% 경화도 지점에서부터, 에폭시 기반 포물레이션은 77% 경화도 지점에서부터 경화 수축을 증가하는 열팽창 거동을 나타내었다.

4. 초기 하중값에 따른 몇몇 측정 결과로부터 레진 포물레이션의 종류에 따라 초기 하중값의 설정이 매우 중요함을 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. K. Oota and M. Saka, *Polym. Eng. Sci.* **41**, 1373 (2001).
2. D. Lu, Q. Tong, and C. P. Wong, *Proc. 4th International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging*

- Materials: Processes, Properties and Interfaces*, p.2, IEEE CPMT, Braselton, GA (1999).
3. H. Yu, S. G. Mhaisalkar, and E. H. Wong, *J. Electron. Mater.* **34**, 1177 (2005).
 4. R. R. Braga and J. L. Ferracane, *J. Dental Res.* **81**, 114 (2002).
 5. H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules* **30**, 1099 (1997).
 6. J. H. Lai and A. E. Johnson, *Dental Mater.* **9**, 139 (1993).
 7. W. D. Cook, M. Forrest, and A. A. Goodwin, *Dental Mater.* **15**, 447 (1999).
 8. C. Li, K. Potter, M. R. Wisnom, and G. Stringer, *Compos. Sci. Technol.* **64**, 55 (2004).
 9. C. L. Thomas and A. J. Bur, *Polymer Eng. Sci.* **39**, 1619 (1999).
 10. V. Fano, I. Ortalli, S. Pizzi, and M. Bonanini, *Biomaterials* **18**, 467 (1997).
 11. D. Lu and C. P. Wong, *Int. J. Adhes. Adhes.* **20**, 189 (2000).
 12. J. S. Kim, J. K. Kim, C. Y. Hyun, and J. H. Lee, *J. Microelectron. Packag. Soc.* **17**, 41 (2010).
 13. K. H. Lee and D. G. Lee, *Compos. Struct.* **86**, 37 (2008).