

학술원상 수상자 기고

접착소재와 폴더블폰과의 접목

金顯中* 名譽教授 (서울대학교)



필자의 대표업적은 “Rapidly Deformable Vit-rimer Epoxy System with Supreme Stress-Relaxation Capabilities via Coordination of Solvate Ionic Liquids(이온화 용액 촉매 효과에 의한 응력 해소 및 고속 변형 가능 비트리머 에폭시 시스템 개발)”, *Advanced Functional Materials*, 32(51), 2207329 (2022)이다.

대표업적에 대한 개요

응력 완화가 가능한 비트리머(Vitrimers) 에폭시는 열경화성 수지의 취성과 과도한 강성을 상쇄할 수 있는 잠재력으로 큰 주목을 받아왔다. 그러나 지금까지는 고농도의 외부 촉매 사용 또는 네트워크 내에 내재된 촉매 부위를 활용하는 방식 등, 동적 교환 반응의 높은 엔탈피 장벽을 극복하기 위한 제한적인 전략만이 제안되어 왔다.

본 연구에서는 상업용 에폭시 기반 비닐계 우레탄(VU) 비트리머에 용매화물 이온성 액체(SIL)를 첨가하였다. 경화 과정에서 SIL은 에폭시 고리 개환 및 아민 첨가 반응을 촉진하여 겔화 시간을 크게 단축시켰으며, 네트워크 형성 이후에도 0.5~2 mol% 수준의 낮은 농도만으로 아미노기 전이 반응을 유효하게 활성화하였다. 이는 SIL의 높은 혼화성 및 루이스 산

성 특성에 기인한 결과로, 그 결과 아미노기 전이 반응의 활성화 에너지가 24 kJ mol^{-1} 수준으로 크게 낮아졌다. 이를 통해 상온에서 높은 유리 탄성률($>10^9 \text{ Pa}$)과 160°C 에서 약 19초의 짧은 응력 완화 시간을 동시에 갖춘 고성능 비트리머 에폭시를 구현할 수 있었다.

또한, 본 연구에서는 비트리머 에폭시를 이용한 소프트 캡슐화(Soft Encapsulation) 접근법을 제시하였다. 이를 통해 굽힘 및 비틀림 변형에 대응 가능한 캡슐화, 연성 인쇄회로기판(PI 기반)의 휨 감소, 선택적 캡슐 제거 등 기존 소재로는 구현이 어려웠던 다양한 기능을 동시에 입증하였다.

특히, 본 연구의 경화제 및 SIL 기반 응력 완화 방식은 특정 에폭시 수지에 국한되지 않고, 기존 산업 공정에도 직접 적용이 가능하다는 점에서 높은 범용성과 실용성을 가진다. 따라서 기존 에폭시 소재의 물성 및 신뢰성을 유지하면서도 유연성을 부여할 수 있어, 향후 Foldable·Curved 전자소자 패키징 소재로의 적용 가능성을 확인하였다.

한편, Flexible Substrate 기반의 차세대 전자소자가 학계에서 활발히 논의되어 왔으나, 실리콘계 소재의 낮은 기계적 신뢰성 때문에 실질적 한계를 극복하지 못하였다. 반면, 본 연구의 에폭시 비트리머는 상온

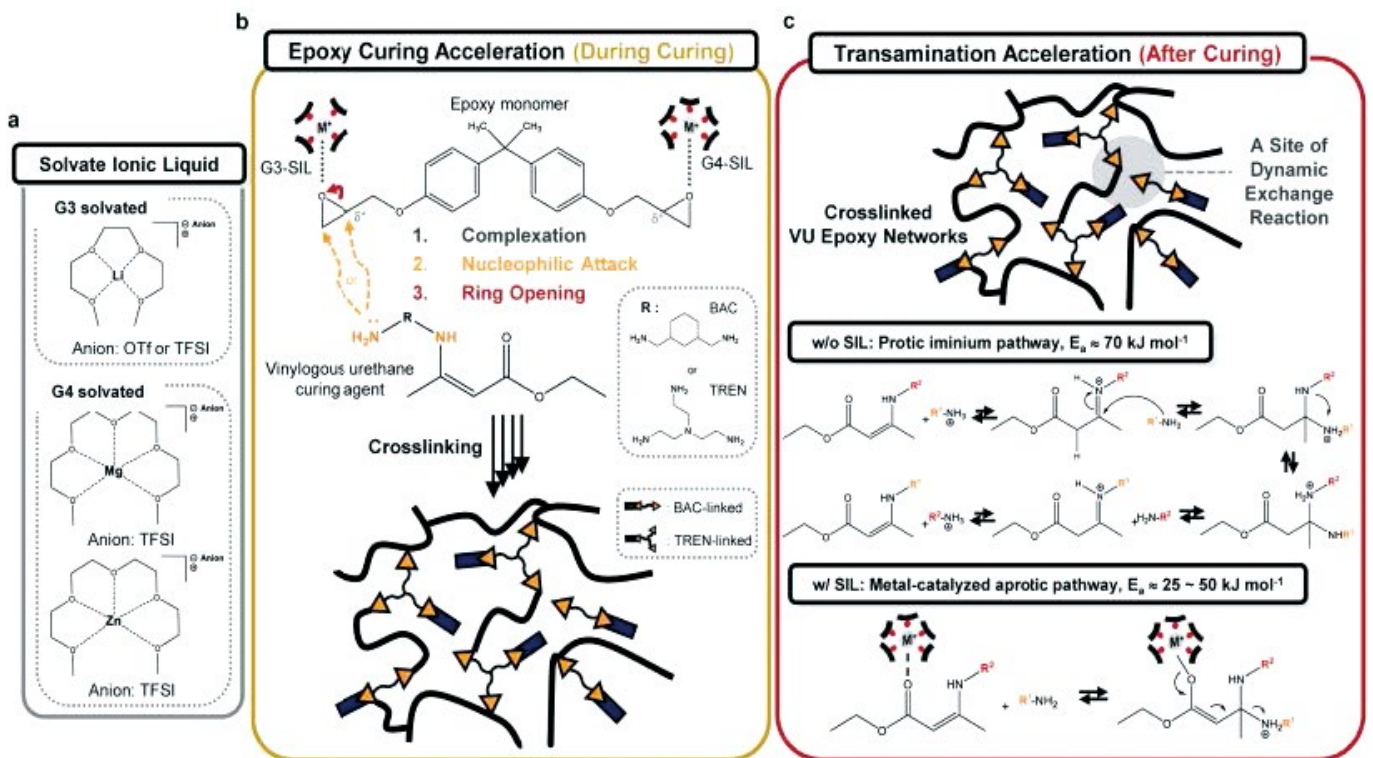
* 제70회 대한민국의학원상 자연과학응용 부문 수상자

에서 기존 열경화 에폭시와 동등한 기계적 성능과 접착력을 유지하면서도, 고온 환경에서는 빠른 응력 해소가 가능하여 세계 최초로 반도체 Encapsulation 및 Flexible Packaging에 성공적으로 적용된 사례라 할 수 있다.

결과적으로, 본 연구는 Stimuli-Responsive Material(자극 반응형 소재)을 Flexible Electronics 및 Curved Electronics 분야에 접목시킴으로써, 새로운 패키징 패러다임을 제시하였다. 더 나아가 반도체 및 디스플레이 제조공정에서 열응력으로 인한 웨이퍼 및 기판 변형 문제를 자체 응력 완화(Self Stress-Relaxation) 기능을 통해 해소함으로써, 향후 고집적 3D Interconnection 및 Advanced Packaging 기술의 국산화에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구의 실용적 에폭시 비트리머 시스템은 Spieschaert 등의 최근 연구를 참고하여 설계되었다. 이들은 상업용 에폭시 수지에 비닐계 우레탄(VU) 플랫폼을 도입하고, 에폭시-아민 부가 반응을 통해 동적 교환 부위를 에폭사이드에 공유 결합시킴으로써 비트리머 네트워크를 구축하였다. 이를 기반으로, 본 연구에서는 수지 제형 내 SIL 함량을 조절하여 응력 완화 특성을 맞춤형으로 구현할 수 있는 비트리머 에폭시 시스템을 제작하였다. 연구의 궁극적 목표는 이러한 재료를 유연 전자 패키징을 위한 연성 봉지재로 활용하는 데 있다.

전자 산업은 높은 인장 강도를 유지하면서도 변형 가능성이 우수한 소재를 지속적으로 요구해 왔으나, 소재 선택에는 필연적으로 성능적 타협이 존재한다. 대표적으로, 실리콘 기반 엘라스토머(폴리디메틸실



[그림 1] (a) 용매화물 이온성 액체(SIL)의 화학 구조. (b) 에폭시 단량체와 비닐계 우레탄 경화제의 구조. (c) 에폭시 경화반응 및 동적 교환 반응에서 SIL의 역할을 나타낸 개략도.

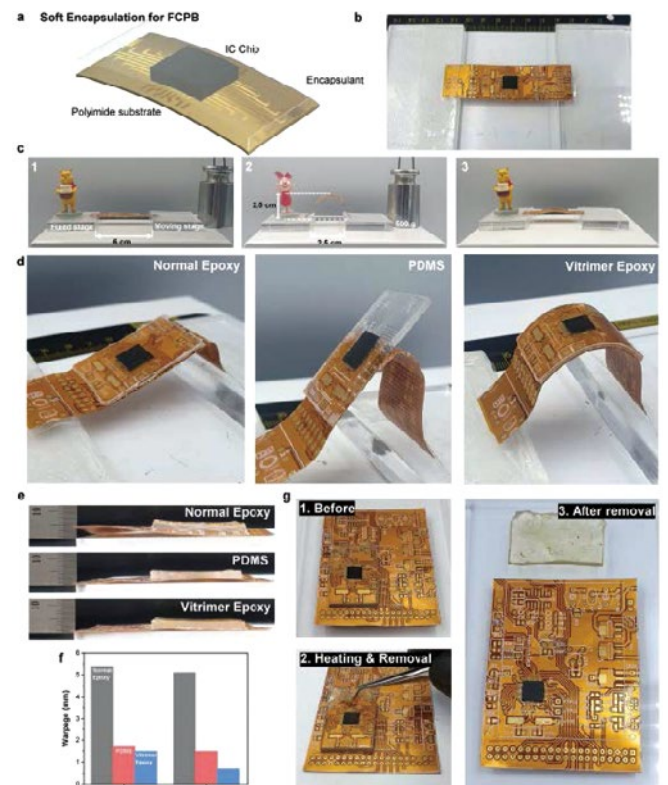
록산, PDMS)는 유연 하이브리드 전자(FHE) 장치의 봉지재로 널리 사용되고 있지만, 낮은 기계적 내구성, 제한적인 가스 및 수증기 차단성 등으로 인해 장기 안정성에 한계가 있다. 특히, PDMS는 폴리이미드 기판과의 접착력이 매우 낮아(박리 강도 $< 0.1 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$), 변형 과정 중 혹은 변형 후에 박리 및 구조 손상이 발생하기 쉽다.

반면, 본 연구에서 개발한 에폭시 기반 비트리머 봉지재는 100회 이상의 굽힘 및 비틀림 사이클에서도 우수한 접착 성능을 유지하였다. 이는 비트리머 네트워크의 응력 완화 및 자가 치유(Self-Healing) 능력 덕분에 구조적 무결성을 안정적으로 확보할 수 있었기 때문이다. 결과적으로, 본 연구에서는 유연 기판에 적용 가능한 비트리머 에폭시 기반 연성 봉지재를 세계 최초로 개발하여, (i) 변형 대응 봉지재 구현, (ii) 전자 패키지의 휨 감소, (iii) 사용 후 봉지재의 선택적 제거를 동시에 달성하였다.

인쇄 회로 기판(PCB)에 소프트 캡슐화 제조 기술 개발 사례

유연하거나 곡면, 혹은 기존 소재로는 적용이 어려운 표면에서 연성 캡슐화 기술의 가능성을 검증하기 위하여, 응력 완화형 비트리머 에폭시를 활용한 간단한 적층형 전자 패키지를 제작하였다. 본 패키지는 캡슐화제, IC 칩, 그리고 연성 인쇄 회로 기판(FPCB)으로 구성되며, 일반적인 에폭시 코팅 및 경화 공정을 통해 집적화하였다(그림 2a). 비교를 위해 세 가지 유형의 시험 시편을 준비하였다. (1) 동적 교환 반응이 불가능한 일반 에폭시(교환 가능한 부위를 제외하고 동일한 경화제 사용), (2) 연성 캡슐화제의 기준 소재인 PDMS(SYLGARD™ 184), (3) 2 mol% $[\text{Zn}_{0.5}(\text{G4})]\text{TFSI}$ 를 함유한 비트리머 에폭시이다. 그림 2b는 제작된 굽힘 시험 시편을 나타낸다.

굽힘 시험은 다음 절차로 수행되었다. ① 시편을 고정 및 이동 스테이지에 장착, ② 500 g 진자를 이용해 시편을 곡선 형태로 변형시킨 뒤 고정, ③ 진자를 제거하여 시편을 이완 상태로 복원하였다(그림 2c). 실험은 위상 재배열을 촉진하기 위해 가열판을 100°C 로 유지한 상태에서 진행하였다.



[그림 2] (a) 소형화된 비트리머 에폭시 캡슐화 FPCB의 개략도.

(b) 캡슐화제-IC 칩-FPCB 기판으로 구성된 시편 총 구조.

(c) 100°C 에서의 굽힘 시험: 1) 시험 전, 2) 500 g 진자로 변형, 3) 진자 제거 후 이완. (d) 변형된 상태(c2)에서 다양한 캡슐화제를 적용한 FPCB: (좌) 일반 에폭시, (중) PDMS, (우) 비트리머 에폭시.

비트리머 에폭시의 경우 접착 불량 없이 안정적인 굽힘 유지.

(e) 캡슐화제 종류에 따른 시편의 휨 측정 결과.

(f) 가열 전/후(100°C) 휨 비교. (g) 160°C 에서의 재작업성 시험:

비트리머 에폭시 캡슐화 시편에서 칩 및 기판 손상 없이 캡슐화제가 선택적으로 제거됨.

비트리머 에폭시로 캡핑된 시편은 압축 조건에서 곡률 반경 약 2.5 cm까지 안정적으로 굽혀졌으며(그림 2c 및 2), 확대 관찰 결과 각 봉지재의 변형 거동에 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다(그림 2d). 일반 에폭시로 캡핑된 시편은 높은 저장 탄성률로 인해 변형이 거

의 불가능하였고, 캡슐화되지 않은 PI 스트립 가장자리만 수직으로 접혔다. PDMS 캡핑 시편은 쉽게 변형되었으나, PI 기판과의 낮은 접착력($<0.1 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$)으로 심각한 계면 박리가 발생하였다. 반면, 비트리머 에폭시 캡핑 시편은 강한 접착력과 응력 완화 특성 덕분에 박리나 손상 없이 곡선 상태를 안정적으로 유지하였다. 또한 수축/굽힘 운동은 수동으로 반복 조절이 가능하였다.

이러한 우수한 굽힘 내구성은 비트리머 에폭시의 빠른 동적 교환 반응과 탁월한 응력 완화 능력에서 비롯되며, 그 결과 계면 응력 집중 없이 다양한 형상에 안정적으로 적용할 수 있었다. 특히, $[\text{Zn}_{0.5}(\text{G4})]\text{TFSI}$ (2 mol%)를 포함한 비트리머 에폭시는 100회의 굽힘 및 비틀림 시험 후에도 손상 없이 견뎌냈으며, 빠른 응력 완화 메커니즘을 통해 반복적인 위상 재배열이 가능함을 입증하였다. 이는 순환 변형 과정에서 발생하는 폴리이미드 기판의 반복적 탄성 변형 및 응력을 효과적으로 수용하는 데 필수적인 특성이다.

봉지재는 내부 및 계면 수축에 의해 다층 구조의 복합 구성 요소에 영향을 주며, 이는 가장 취약한 부분에서 힘을 유발한다. 실제로 그림 2e에서 확인할 수 있듯이, FPCB 표면은 임의의 방향으로 불규칙하게 휘어졌다. 이에 따라 가장 크게 변형된 값을 힘으로 정의하고 시편의 힘을 정량화하였다.

일반 에폭시로 코팅된 시편은 약 5.4 mm의 가장 큰 힘을 보였다. 반면, PDMS로 코팅된 시편은 경화 수축률과 저장 탄성률의 차이로 인해 1.6 mm로 상대적으로 낮은 힘을 나타냈다. 주목할 점은, 상온에서 VU 에폭시의 높은 저장 탄성률($G' \approx 10^9 \text{ Pa}$)에도 불구하고, 비트리머 에폭시를 적용한 시편이 1.5 mm로 가장 낮은 힘을 기록했다는 것이다.

이러한 힘 감소는 두 가지 요인에서 비롯된다. (1)

경화 온도에서 비트리머 네트워크의 위상 재배열로 인해 경화 수축에 따른 장력이 완화되었고, (2) 냉각 과정에서 봉지재의 저장 탄성률($G' \approx 10^5 \sim 10^9 \text{ Pa}$)이 점진적으로 증가함으로써, 봉지재와 PI 기판 계면에서 열팽창계수(CTE) 및 탄성률 불일치로 인한 박리가 방지되었다. 더 나아가, 비트리머 에폭시의 가단성으로 인해 100 °C에서 5분간 열 프레스를 수행했을 때 힘이 0.6 mm까지 추가로 감소하였다(그림 2f).

마지막으로, 칩 상호 연결부 및 하부 인쇄 회로를 손상시키지 않고 봉지재를 선택적으로 제거할 수 있음을 확인하였다. 160 °C에서 가열 시 봉지재가 연화되어 굽힘에 의해 제거되었으며, 일부 접착 불량과 미량의 잔여물만이 남았다. 이러한 결과는 본 소재가 (i) 성형성 향상, (ii) 유연 기판의 휨 문제 해소, (iii) 부품 재사용성 확보를 동시에 가능하게 하여, 제조 생산성을 높이고 비용 절감을 실현할 수 있는 혁신적인 접근법을 보여준다.

〈참고문헌〉

- Heterogeneous Acrylic Resins with Bicontinuous Nanodomains as Low Modulus Hflexible Adhesives.
Jong-Ho Back, Ji-Soo Kim, Youngdo Kim, and Hyun-Joong Kim.
Small, 20(43), 2403497 (2024).
- Highly Resilient Noncovalently Associated Hydrogel Adhesives for Wound Sealing Patch.
Gi-Yeon Han, Ji-Yong Park, Jong-Ho Back, Mo-Beom Lee, and Hyun-Joong Kim.
Advanced Healthcare Materials, 1, 2303342

(2024).

- Ultraviolet Light Debondable Optically Clear Adhesives for Flexible Displays through Efficient Visible-Light Curing.

Daewhan Kim, Hongdeok Kim, Woojin Jeon, Hyun-Joong Kim, Joonmyung Choi, Youngdo Kim, and Min Sang Kwon.

Advanced Materials, 36(14), 2309891 (2024).

- Selective Transfer of Mini-Light-Emitting Diodes via the Laser-Induced Switching of Adhesives Based on Azobenzene Composites. Taehyung Lee, Jong-Ho Back, Jae-Seung Lim, Gi-Yeon Han, Mo-Beom Yi, Youngdo Kim, Jae-Hak Lee, Seungman Kim, and Hyun-Joong Kim.

Composites Part B: Engineering, 272, 111175 (2024).

- Fabrication and Enhanced Flexibility of Starch-Based Crosslinked Films.

Ji-Hyun Cho, Kwang-Hyun Ryu, Hyun-Joong Kim, and Jong-Ho Back.

Biomacromolecules, 25, 7894 (2024).

- Surface-Patterned Gallol Pressure-Sensitive Adhesives for Strong Underwater Adhesion. Seong-Ju Lee, Jong-Ho Back, Ji-Soo Kim, Mo-Bom Yi, Gi-Yeon Han, Young-Do Kim, and Hyun-Joong Kim.

Materials & Design, 236, 112505 (2023).

- Visible-Light-Curable Acrylic Resins toward UV-Light-Blocking Adhesives for Foldable Displays.

Jong-Ho Back, Yonghwan Kwon, Hyeju Cho, Huesoo Lee, Dowon Ahn, Hyun-Joong Kim, Youngchang Yu, Youngdo Kim, Wonjoo Lee, and Min Sang Kwon.

Advanced Materials, 35(43), 2204776 (2023).

- Hybrid-Filler-Incorporated, Photocurable, Thermally Conductive Elastomers with High Stretchability and Self-Attachability.

Jong-Ho Back, Wonjoo Lee, Hyun-Joong Kim, Youngchang Yu, and Dowon Ahn.

Industrial & Engineering Chemistry Research, 62(23), 9257-9267 (2023).

- Topologically designed Cross-linking Network for Stretchable and Recoverable Pressure-Sensitive Adhesives with Exceptional Softness.

Mo-Beom Yi, Tae-Hyung Lee, Seong-Ju Lee, Ji-Soo Kim, and Hyun-Joong Kim.

Materials Today Chemistry, 26, 101141 (2022).

- Flexibility Properties of Pressure-Sensitive Adhesive with Different Pattern of Cross-linking Density for Electronic Displays.

Ji-Soo Kim, Hyun-Joong Kim, and Young-Do Kim.

Journal of Materials Research and Technology, 15, 1408-1415 (2021).

- Ultraviolet-Patterned Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives for Flexible Displays.

Jung-Hun Lee, Kyung-Min Kim, Hyun-Joong Kim, and Youngdo Kim.

Polymer, 237(10), 124324 (2021).

- Rapid Photoresponsive Switchable Pressure-Sensitive Adhesive Containing Azobenzene for the Mini-Light Emitting Diode Transfer Process.

Tae-Hyung Lee, Gi-Yeon Han, Mo-Beom Yi, Hyun-Joong Kim, Jae-Hak Lee, and Seungman Kim.

ACS Applied Materials & Interfaces, 13(36), 43364-43373 (2021).

- Movable Cross-linking in Adhesives: Superior Stretching and Adhesion Properties via a Supramolecular Sliding Effect.

Mo-Beom Yi, Tae-Hyung Lee, Gi-Yeon Han, Hoon Kim, Hyun-Joong Kim, Youngdo Kim, Han-Sun Ryou, and Dong-Un Jin.

ACS Applied Polymers Materials, 3(5), 2678-2686 (2021).

- Characterization and Flexibility Properties of UV LED cured Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives for Flexible Displays.

Ji-Soo Kim, Jin-Uk Hwang, Dooyoung Baek, Hyun-Joong Kim, and Youngdo Kim.

Journal of Materials Research and Technology, 10, 1176-1183 (2021). 