

GPC와 역상 HPLC에 의한 에폭시 봉지재 중 고분자 물질 분석

윤상영 · 오명숙 · 박내정[†]

홍익대학교 화학공학과

(1998년 4월 21일 접수)

Analysis of Polymer Materials in Epoxy Molding Compounds by GPC and Reversed Phase HPLC

Sang Young Yun, Myongsook Oh, and Nae Joung Park[†]

Department of Chemical Engineering, Hong Ik University, Seoul 121-791, Korea

[†]e-mail : njpark@wow.hongik.ac.kr

(Received April 21, 1998)

요 약: 상용 EMC 중의 고분자 성분을 분석하기 위해 시료를 적당한 유기용매로 추출하고, 분리, 확인하기 위하여 GPC와 역상 HPLC, 분취 HPLC 등을 이용한 분석방법을 연구하였다. B-stage 상태의 EMC를 여러 가지 극성이 다른 용매를 사용하여 추출한 결과 휘발성이 가장 높은 acetone이 가장 적합한 추출용매 이었다. EMC제조과정 중 kneading 후에도 약 60%의 물질이 추출가능한 상태로 남아 있어 사용 고분자 성분의 추적이 가능하였다. 추출조작에서 시료량과 추출 용매의 양의 비는 1:10이 가장 적합하였다. GPC에 의해서는 에폭시 수지, 페놀 경화제, 브롬화 에폭시 난연제 성분의 분리가 이루어지지 않았으나 역상 HPLC상에서는 분리가 매우 양호하여 각 성분의 분취가 가능하였다. 분취 HPLC를 이용하여 각 성분을 분취하여 GPC로 확인한 결과 각 성분을 정확하게 동정할 수 있었다.

ABSTRACT: An analytical method for polymer materials in epoxy molding compounds (EMC) was investigated via extraction, and GPC and reversed phase HPLC of the extract. Acetone was one of the best solvents to extract the polymer materials from B-stage EMC. About 60% of polymer materials were extracted with 1:10 sample to solvent ratio. GPC was not successful to separate the epoxy resin, phenol novolac hardener, and brominated epoxy flame retardant. On the other hand, reversed phase HPLC was very effective for the separation of polymer materials in EMC. Preparative HPLC was used to collect the separated polymer fractions. GPC analyses of these fractions confirmed the presence of each component.

Keywords: EMC, GPC, HPLC, extraction, polymers.

서 론

모든 외부의 물리적, 화학적 영향에서 chip을 보호 해 주는 역할을 하는 반도체 package는 금속, 세라믹, 플라스틱 등으로 되어 있으며 이 중에서도 플라스틱은 대용물인 금속이나 세라믹에 비해 높은 경제성과 생산성을 갖고 있기 때문에 플라스틱 봉지재는 모든 IC chip package의 대부분을 차지하고 있다.

현재 플라스틱 봉지수지에는 크게 epoxies, silicones, polyimides의 3종류의 재료가 사용되고 있다.¹⁻³ 이 중에서도 에폭시 봉지재 (epoxy molding compounds ; EMC)가 가장 보편적으로 쓰이고 있다. EMC는 고온에서 경화되면 하나 이상의 교차 결합이 가능한 에폭시기를 가진 화합물이 경화제와 반응하여 알코올 등의 유기용매에 용해되지 않으며, solder조의 고온에서도 용해되지 않는 단단한 물질을

형성한다.

에폭시 봉지제의 정확한 화학적 조성은 제조사의 기밀로 되어있으며 제품의 질은 기계적 기능성 검사에 의해서 평가되고 있다. 그러나 화학조성의 미소한 차이는 이러한 검사방법에 의해서 검출되지 않으며 장기적 신뢰성면에서 문제를 야기시킬 수가 있다.⁴ 또한 EMC제조에 사용되는 수지 중의 올리고머의 분포는 경화 에폭시 수지나 경화반응에 있어서 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라^{5,6} 원료 에폭시 수지나 경화제의 분자량 분포도 IC packaging공정을 결정하는 면이나 경화제품의 물성에 있어서 중요한 인자가 된다.⁷⁻⁹

특히 최근 고집적화되는 IC chip 설계의 경향에 따라 봉지수지에 대한 요구조건도 점점 까다로와지며, 그 엄격한 요구에 부응하기 위해 봉지수지의 물리적, 화학적 성질을 정확하게 조절할 필요가 있으며 수지의 질을 monitor할 필요가 있다. 따라서 고 신뢰성의 package용 수지의 개발을 위해서는 체계적이고 과학적인 EMC 성분 분석 기술이 필요하다.

EMC는 에폭시 수지, 경화제, 실리카 충전제, 가속제, 커플링제, 개질제, 난연제, 착색제, 이형제 등의 혼합물인 복합재료로서 이것을 직접 분석기기를 사용하여 분석한다는 것은 매우 어렵다. 또한 상용 EMC는 제조공정에서 100 °C에서 5분간 kneading함으로써 부분적으로 반응하여 가교를 일으킨 B-stage를 형성함으로써 정확한 성분분석이 더욱더 어렵다.

따라서 B-stage의 상용 EMC의 고분자물질의 분석의 최선의 방법은 EMC 중의 고분자 성분들을 용매로 추출하여 액체크로마토그래피법으로 성분을 분리, 판별하는 방법으로 생각된다. 에폭시계의 성분분석을 위한 크로마토그래피 중에서 가장 효율적으로 사용할 수 있는 것은 GPC나 역상 HPLC가 적합하다.¹⁰ 지금까지 GPC는 에폭시 수지 제품의 조성,^{11,12} 전자분야의 재료,¹³ 에폭시 수지 구조,¹⁴ 에폭시 경화 반응속도론¹⁵ 등의 연구에 주로 사용되었다. 지금까지의 연구보고는 순수한 수지,¹⁶ 경화제¹⁷ 등의 분석에만 사용되었고 B-stage상태의 시료에 대해서는 역상 HPLC나 GPC를 이용한 연구결과는 거의 알려지지 않았다.

본 연구에서는 현재 주로 사용되고 있는 상용 EMC를 적당한 유기용매로 추출하여 에폭시 수지, 난연제로서 첨가되는 에폭시 수지, 경화수지 등을 판

별하는데 역상 HPLC와 GPC를 이용한 분석방법을 확립하였다.

실 험

EMC 시료 및 원료 수지. 분석용 EMC시료로서는 상용 EMC (제일모직)를 사용하였다. EMC 구성 고분자에 대한 기초자료를 얻기 위하여 원료 에폭시 수지로서는 *o*-cresol novolac (OCN)형 수지로서 EOCN-1020 (65) (Nippon Kayaku Co.), 난연제 에폭시 수지로서 브롬화 에폭시 수지인 ESB-400T (Gun-Ei Chem.)를 사용하였다. 경화제로서는 phenol novolac (PN)형 수지로서 PSM-4324 (Gun-Ei Chem.)을 사용하였다.

용매에 대한 용해도. 상용 EMC시료에 대하여 극성이 다른 용매 (dioxane, chloroform, pyridine, acetone, MEK, DMF, methanol)로 시료대 용매의 비율을 1:10으로 추출하여 가용성 유기물의 양을 조사하였다.

EMC 고분자의 추출조건. EMC제조시 kneading 혼합과정에서 가교형성에 의한 고분자의 용출량 감소를 추정하기 위해서 EMC 원료의 혼합시료와 100 °C, 5분간 kneading혼합 후 시료의 추출량을 GPC 크로마토그램의 면적을 이용하여 조사하였다. 또한 추출시 시료와 추출용매 (아세톤)의 최적비를 알기 위하여 여러 가지 비율(1:2, 1:5, 1:10, 1:20)에서 추출한 후 GPC 크로마토그램을 얻었다.

GPC와 HPLC 크로마토그래피. 원료 고분자 및 EMC시료의 GPC 크로마토그램을 얻기 위하여 GPC column으로서 Jordi DVB 500 Å (50 cm × 10 mm), 2개의 Styragel HR4E를 사용하여 비교하였고, 용매는 THF, flow rate는 1 mL/min, 실온에서 분석하였다. HPLC/GPC 크로마토그래프는 Waters 440을 사용하였고 검출기는 UV detector를 사용하였다. 에폭시 수지와 PN 경화제는 2% THF용액, EMC시료는 8% THF용액으로 하여 10 μL를 주입하였다.

역상 HPLC에 의한 EMC 고분자 성분을 분리하기 위하여 유출용매 조성을 여러 가지로 달리하여 검토하였다. 유출용매의 조성은 CH₃CN:H₂O의 비율 80:20, 60:40, CH₃CN:THF:H₂O의 비율 20:

40:40, 20:60:20으로 하여 검토하였다. 이들 조건 중에서 가장 분리가 양호한 조건, 즉 acetonitrile/water (60:40)에서 상용EMC들과 EMC 원료 고분자들의 HPLC 크로마토그램을 얻어 비교 확인하였다.

HPLC상에서 분리된 고분자 성분을 더욱 확인하기 위해서 분취 HPLC를 사용하여 이들 성분을 분취하였다. 분취 HPLC는 Samsung Preparative HPLC를 사용하였으며 column은 Samsung Shodex C18 ODSpak을 사용하였으며 유출액은 acetonitrile/water (60:40)을 사용하였다. Flow rate는 17 mL/min으로 하였고 검출기는 UV 검출기를 사용하였다. 원료 에폭시의 HPLC 크로마토그램에 근거하여 phenol novolac 수지분획, epoxy수지분획, 난연 브롬화 에폭시 수지 분획을 fraction collector를 이용하여 분취하였다. 이것을 rotary evaporator에서 용매를 완전히 증발시킨 후 THF 2 mL에 용해하여 GPC로 분석하였다.

결과 및 고찰

용매에 대한 EMC의 용해도. 부분적으로 경화된 B-stage상태 EMC의 용매에 대한 용해도를 보기 위하여 극성이 다른 용매에 상용 EMC시료를 녹혀 여과한 후 녹은량을 조사한 결과는 Table 1과 같다.

표에서 보면 MEK가 가장 높은 용해도를 보이고 그 다음으로는 아세톤, 디옥산 순이었으나 이들 3가지 용매의 추출량은 그렇게 큰 차이를 보이지 않았다. 또 용매의 극성이 어느정도 높을수록 잘 녹는 경향이나 극성이 너무 높은 경우에는 용해도가 낮고 또 극성이 낮은 경우에도 용매에 따라서는 잘 용해하는 것도 있어 본 실험에서 검정한 용매에 대해서 용해도와 극성 파라미터와는 특별한 관계가 없다는 것을 보여주고 있다.

각 시료의 여러가지 화학적 특성을 조사하기 위해서 용해도가 높은 용매 중에서 시료로부터 용매를 제거하기 쉬운 휘발성이 높은 acetone을 사용하여 용해 성분을 이용하였다.

용매 비. Table 2는 시료 용매의 양의 비에 따른 수지화합물의 침출량을 GPC 크로마토그램의 총UV 흡광도로서 비교한 값이다.

여기서 보면 시료와 용매의 비가 1:2일 때를 제외

Table 1. Solubilities of Uncured B-Stage EMC in Various Solvents

	polarity ^a	BP (°C)	sample (g)	dissolved (g)	%
dioxane	36.0	101.0	0.5003	0.1411	28.2
CHCl ₃	39.1	61.5	0.5051	0.0969	19.2
pyridine	40.5	115.0	0.5010	0.1007	20.1
acetone	42.2	56.5	0.5002	0.1597	31.7
MEK	-	80.0	0.5002	0.1658	33.1
DMF	43.8	153.0	0.5010	0.1036	20.7
MeOH	55.4	64.7	0.5015	0.0459	9.1

^a E_T(30); Polarity parameter.

Table 2. Effect of the Ratio of EMC Sample to Solvent(acetone)

sample : solvent	area	%
1 : 2	35.5	100.0
1 : 5	19.6	55.2
1 : 10	29.1	82.8
1 : 20	31.3	88.0

하고는 용매의 양이 증가할수록 추출량이 증가하는 경향을 나타내었다. 그런데 유난히도 시료:용매의 비가 1:2일 때 가장 많은 양의 수지가 추출되는 것을 알 수 있다. 이것은 용매에 녹은 수지의 농도가 높기 때문에 용매에 녹은 수지에 의하여 수지가 더욱 용해되기 때문으로 생각된다. 시료와 용매의 비가 1:10과 1:20의 경우의 상호간의 차이는 그렇게 크지 않아 용매의 효율면에 있어서는 1:10의 경우가 유리하다고 볼 수 있다. 그리고 이들 모든 시료:용매비에 있어서 크로마토그램상 피크의 패턴은 거의 같음으로 추출물질의 성분을 조사하기 위해서 시료와 용매의 비를 1:2나 1:10 어느것으로 하여도 큰 문제는 없을 것으로 생각된다. 따라서 높은 농도가 필요한 분취 HPLC의 경우에는 시료와 용매의 비를 1:2로 하여 추출하고 그 외의 경우에는 1:10으로 하는 것이 최적조건으로 생각된다.

Kneading의 영향. Kneading공정을 거치지 않은 EMC시료와 kneading공정 (100 °C, 5분간)을 거쳐 제조된 B-stage EMC를 아세톤으로 추출하여 GPC 크로마토그램 (UV흡광도)을 얻고 전체 UV흡광도의 면적비를 비교하여 Table 3에 나타내었다.

표에서 보는 바와 같이 100 °C에서 5분간 kneading 혼합과정에서 증합에 의하여 추출가능한 수지의

Table 3. Change in Extraction Yield after Kneading

treatment	area ^a	%
before kneading	22.4	100
after kneading	14.2	63.4

^a Relative intensity of UV.

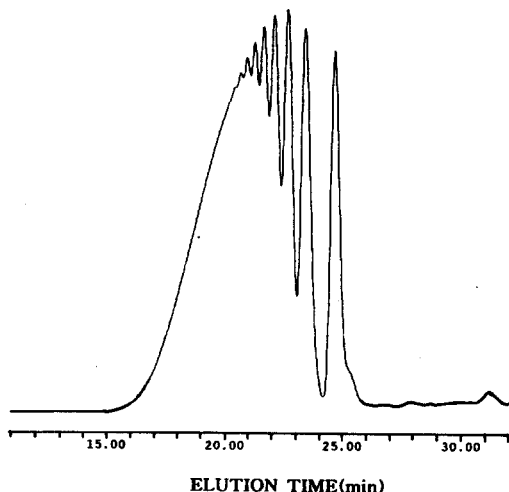


Figure 1. GPC chromatogram of OCN type epoxy resin (EOCN 1020-65).

양이 현저하게 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서 kneading과정에서 조성수지의 상당부분이 가교를 형성하여 B-stage 고분자로 되어 아세톤에 의해서 추출되지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 첨가한 전체 수지의 63.4%에 이르는 많은 양의 수지가 아세톤에 의해서 추출되므로 이들 추출성분으로부터 EMC 구성 수지에 대한 정보를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

원료 에폭시 수지, 페놀 수지 및 EMC의 GPC 크로마토그램. 가장 잘 분리된 GPC 크로마토그램을 얻기 위하여 Styragel HR4E column (300 × 7.8 mm) 2개를 연속으로 연결한 경우와 Jordi DVB 500 Å (500 × 10 mm)를 사용하여 비교한 결과 Jordi DVB 500 Å의 경우가 분리능이 약간 우수하여 Jordi column을 사용하여 분석하였다.

Fig. 1은 현재 EMC원료로서 가장 일반적으로 사용하고 있는 *o*-cresol novolac형 에폭시 수지인 EOCN-1020 (65)의 겔투과 크로마토그램이다. 이

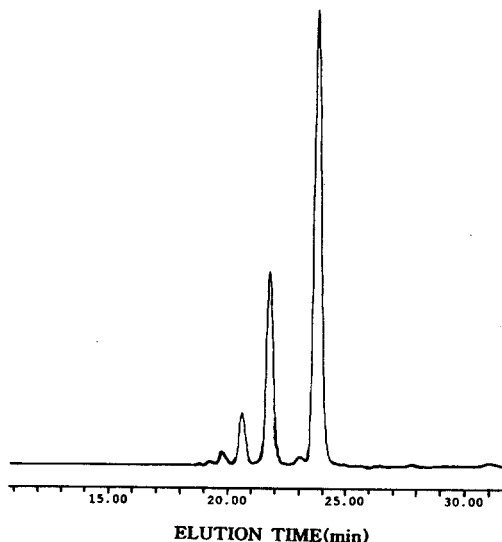


Figure 2. GPC chromatogram of DGEBA type brominated epoxy flame retardant (ESB 400T).

크로마토그램으로부터 볼 수 있는 바와 같이 $n=0$ (dimer)으로부터 6 (octamer)까지의 분리 피크를 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 DGEBA형 난연 에폭시 수지인 EBT-400T의 크로마토그램으로 $n=4$ 까지 확인이 가능하였고 EOCN형과는 현격한 차이를 나타내고 있다.

Fig. 3은 EMC원료로서 주로 사용되고 있는 phenol novolac 경화제 PSM-4324의 겔투과 크로마토그램이다. 피크의 분리는 pentamer ($n=3$)나 hexamer ($n=4$)까지가 가능하였다. Fig. 4는 상용 EMC 시료의 겔투과 크로마토그램이다.

이들 크로마토그램의 피크들의 용리시간과 원료 시료들의 피크의 머무름시간을 비교한 결과 피크들이 서로 겹쳐서 거의 구분할 수 없었다.

역상 HPLC에 의한 EMC 고분자 성분의 분리. Fig. 5는 상용EMC를 acetone으로 추출하여 그 용액을 μ -Bondapak C_{18} column으로 용리시켰을 때 얻어진 HPLC 크로마토그램이다. 피크의 할당은 원료수지의 크로마토그램상에서 용리시간에 따라서 수행하였다.

이들 크로마토그램에서도 볼 수 있는 바와 같이 EOCN에폭시 수지, PN수지, 난연 에폭시 수지인 ESB-400T가 매우 잘 분리된다는 것을 알 수 있다.

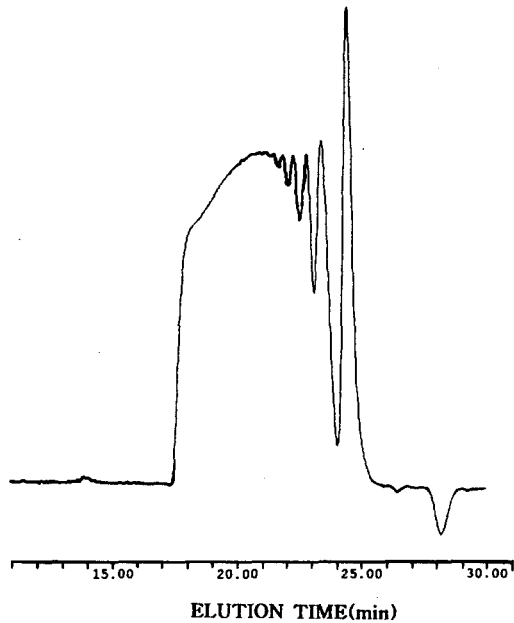


Figure 3. GPC chromatogram of PN type hardener (PSM-4324).

따라서 이들을 분취용 HPLC를 이용하여 분리하고 이것을 다시 GPC로 확인한다면 이들 수지들을 정확히 확인해 낼 수 있다는 근거를 확립하였다.

분취 HPLC와 각 분취 성분의 GPC 크로마토그램. Fig. 6은 상용EMC 시료의 EOCN 분획을 GPC에 의해서 크로마토그램을 얻은 것이다. Fig. 1의 원

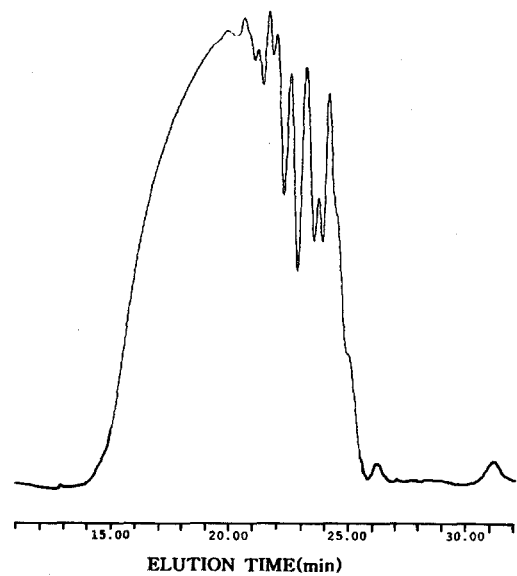


Figure 4. GPC chromatogram of a commercial EMC.

료 EOCN-1020 (65)의 크로마토그램과 비교해보면 어느정도 유사한 모형을 보였으나 머무름시간이 짧은 고분자량 분획의 농도가 낮은 경향을 보이고 있다. 이것은 EMC시료 제조과정에서 B-stage 가교 형성 과정으로 인해 고분자량 분획들의 가교 형성으로 용매에 대한 용해도가 현저하게 떨어졌기 때문일 것으로 볼 수 있다. 그러나 저분자량 올리고머들의 머무름 시간을 EOCN-1020(65) 원료시료(Fig. 1)의 것

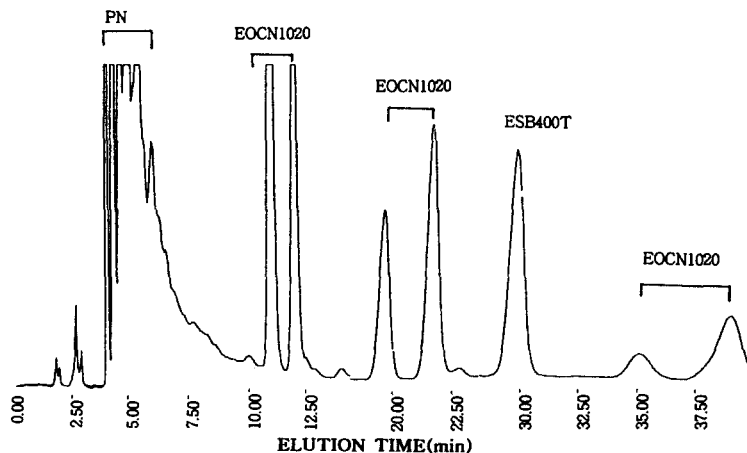


Figure 5. HPLC chromatogram of a commercial EMC with peak assignment.

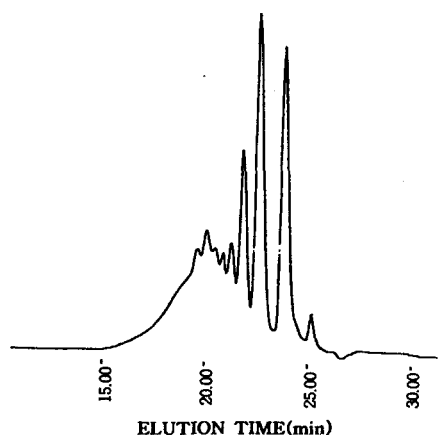


Figure 6. GPC chromatogram of EOCN fraction from preparative HPLC.

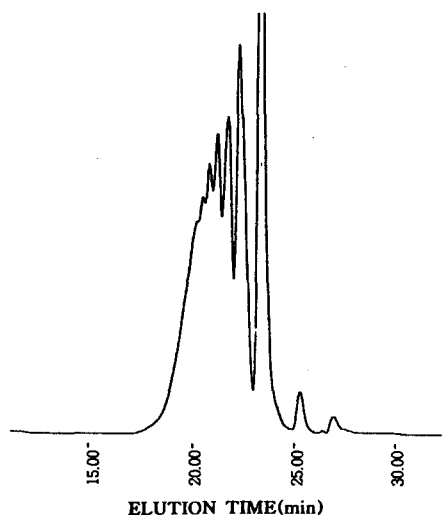


Figure 7. GPC chromatogram of phenol novolac hardener fraction from preparative HPLC.

과 비교하였을 때 잘 일치하는 것으로 보아서 상용 EMC 시료에 사용된 에폭시 수지는 OCN형 에폭시 수지라는 것이 긍정적으로 확인되었다.

Fig. 7의 PN 수지분획의 GPC크로마토그램에 있어서도 Fig. 3의 원료시료의 크로마토그램과 비교하였을 때 역시 고분자량 분획의 농도가 현저히 감소된 것을 볼 수 있으나 머무름 시간에 있어서 같은 값을 보여 긍정적인 확인이 가능하였다.

Fig. 8은 브롬화 에폭시 수지 난연제 분획의 GPC

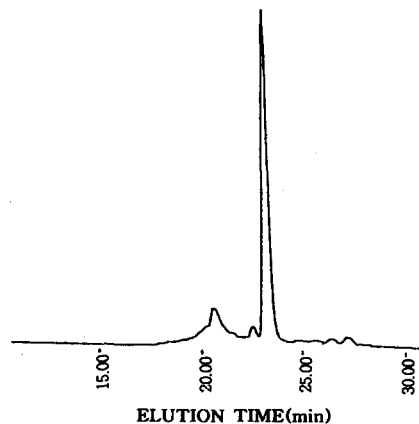


Figure 8. GPC chromatogram of brominated epoxy flame retardant fraction from preparative HPLC.

크로마토그램이다. Fig. 2의 ESB-400T 원료시료의 GPC 크로마토그램과 비교하면 농도가 낮게 나오기는 하였으나 비슷한 형태를 보이고 있고 피이크들의 머무름 시간이 원료시료와 잘 일치하여 상용 EMC에 사용한 난연 수지가 ESB-400T라는 것을 확인할 수 있었다.

지금까지의 결과로 보아서 분취 HPLC에 의한 주요 구성 수지들의 성분분획이 가능하고 각 분획에 대한 GPC를 통하여 더 정확한 확인이 가능하였다. 따라서 EMC시료들의 에폭시 수지, PN수지, 브롬화 에폭시 수지들간에 뚜렷한 차이를 나타내 EMC 시료로부터 이들 성분의 효과적인 판별법으로 사용될 수 있을 것으로 보인다. 또한 역상 HPLC 크로마토그램 상에서 각 성분의 피이크로부터 이들 수지들간의 함유비율도 추정할 수가 있었다. 그러나 EMC 제조공정에서 100 °C에서 kneading시 B-stage 고분자로 일부가 전환되기 때문에 EMC제조 시 사용한 원료시료의 정량적인 분석은 제한적이라는 것을 알 수 있다. 따라서 정량적인 분석을 위하여서는 여러 가지 원료 고분자 소재의 종류, 사용량에 따라서 B-stage 시료의 추출성분량에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결 론

상용 EMC 중의 고분자 성분을 확인하기 위하여 적당한 유기용매로 추출하여 GPC와 역상 HPLC,

분취 HPLC 등을 이용한 분석방법을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 부분적으로 경화된 B-stage 상태의 EMC에 대한 용해도를 보기 위하여 여러 가지 극성이 다른 용매를 사용하여 조사한 결과 MEK와 acetone, dioxane이 거의 비슷한 용해도를 보였으며, EMC 고분자 소재의 추출을 위하여서는 휘발성이 높은 acetone이 가장 적합하였다.

2. EMC 성분들이 서로 혼합된 상태와 kneading 과정을 거친 B-stage상태에 대한 용해도를 조사한 결과 kneading 후에도 약 63%의 물질이 추출가능한 상태로 남아 있어 사용 고분자 성분의 추적이 가능하였다.

3. 추출조작에서 시료량과 추출용매의 양의 비에 따른 추출량을 비교한 결과 추출량은 1:2의 경우에 높은 농도의 용해된 고분자가 용해도를 증가시킴으로서 가장 높은 추출량을 보였고 1:5일 경우에는 오히려 감소하고 다시 1:10, 1:20의 경우는 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 다른 조건을 고려할 때 시료와 용매의 비를 1:10으로 하는 것이 가장 적합한 조건으로 판단되었다.

4. EMC 원료물질과 상용 EMC시료를 GPC로 분리한 결과 에폭시 수지, PN수지, 난연수지 성분의 분리가 이루어지지 않았으나 역상 HPLC상에서는 분리가 매우 양호하여 각 성분의 분취가 가능하였다.

5. 분취 HPLC를 이용하여 각 성분을 분취하여 GPC로 확인한 결과 각 성분을 정확하게 동정할 수 있었다. 그러나 kneading에 의하여 이들 수지들의 고분자량 성분이 가교를 일으킴으로서 저분자량 성분이 주로 분리되었다.

6. EMC 중에 함유된 고분자 소재를 동정하기 위해서는 역상 HPLC와 분취 HPLC와 GPC를 겸용하면 매우 효과적이라는 것을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 삼성전자 반도체 연구소 연구지원으로 이루어졌으며 이에 감사를 드린다.

참 고 문 헌

1. L. T. Manzione, "Plastic Packaging of Microelectronic Devices", p. 68, van Nostrand Reinhold, N. Y., 1990.
2. D. S. Soane and Z. Martynenko, "Encapsulations and Packaging of Integrated Circuits", in "Polymers in Microelectronics, Fundamentals and Applications", p. 213, Elsevier, N.Y., 1989.
3. J. J. Licari, and L. A. Hugues, "Handbook of Polymer Coatings for Electronics", p. 14, Noyes Publications, Park Ridge, N. J., 1990.
4. D. W. Hadad, *SAMPE J.*, **14**, 4 (1978).
5. W. A. Dark, E. C. Conrad, and L. W. Crossman, Jr., *J. Chromatogr.*, **91**, 247 (1974).
6. S. Shiono, I. Karino, A. Ishimura, and J. Enomoto, *Chromatogr.*, **193**, 243 (1980).
7. J. R. Martin, J. F. Johnson, and A. R. Cooper, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **C8**(1), 57 (1972).
8. R. P. Brown, (ed.), "Handbook of Plastics Test Methods", 2nd ed., Godwin/PRI, London, 1981.
9. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers: Correlation with Chemical Structure", p. 17, Elsevier, Amsterdam, 1972.
10. S. Podzimek and L. Hroch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2005 (1993).
11. T. J. McCrary Jr., *Am. Lab.*, 86, Jan., (1985).
12. G. L. Hagnauer and I. Setton, *J. Liq. Chromatogr.*, **1**, 55 (1978).
13. T. D. Zucconi and J. S. Humphrey Jr., *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 11 (1976).
14. H. Batzer and S. A. Zahir, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1843 (1977).
15. I. Antal, L. Fuzes, G. Samay, and L. Csillag., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2783 (1981).
16. G. L. Hangauer, *Indust. Res./Dev.*, 128, Apr., (1981).
17. G. L. Hangauer and D. A. Dunn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1837 (1981).