

Pyrolysis-GC와 GC/MS에 의한 EMC내의 에폭시 수지 분석

김성훈 · 박내정 · 오명숙[†]
홍익대학교 공과대학 화학공학과
(1999년 2월 5일 접수)

Determination of Epoxy Resin Type in EMC by Pyrolysis-GC and GC/MS

Sung Hoon Kim, Nae Joung Park, and Myongsook Oh[†]
Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
[†]e-mail : msoh@wow.hongik.ac.kr
(Received February 5, 1999)

요약: 반도체 package용 plastic 봉지재 중에서 가장 보편적으로 쓰이고 있는 epoxy molding compound (EMC, 에폭시 봉지재)는 경화물로 일반적인 유기물 분석 방법으로는 분석이 어렵다. 본 연구에서는 열분해법을 이용하여 경화수지의 화학적인 구조 및 성분 분석법을 개발하여 봉지수지의 판별을 시도하였다. 성분분석을 위한 최적의 열분해 조건을 구하였고, EMC의 주성분 분석을 위해서, 최적의 열분해 조건에서 각 성분과 주 3-성분으로 구성된 모의시료 열분해물의 gas chromatogram을 구하여, 성분의 특징피크를 얻었다. 각 특징피크의 화학적 구조식은 GC/MS 실험을 통하여 구하였다. 반도체 봉지재로 쓰이는 에폭시 수지 중 *o*-cresol novolac형, bisphenol형, naphthalene형의 판별이 가능하였고, phenol novolac형의 경화제 판별이 가능함을 보여주었다. 그러나 가속제는 낮은 농도 (<3 phr)에서 검출되지 않아 미량 성분의 분석은 이 성분들을 분리시키는 전처리 과정이 필요함이 확인되었다.

ABSTRACT: Epoxy molding compounds (EMC), generally used plastic molding compound for IC package, are cured material, and are difficult to analyze its composition by typical analytical methods for organics. In this paper, qualitative compositional analysis of EMC was attempted by pyrolysis-GC and pyrolysis-GC/MS. The optimum pyrolysis condition for the composition analysis was determined. At that optimum condition, characteristic peaks for the major components of EMC were obtained from GC-chromatogram of raw materials and cured 3-component model compounds. The chemical structure of each peak was obtained from separate pyrolysis-GC/MS experiments. Using the relative intensity and retention time of the characteristic peaks, identification of epoxy resins commonly used in IC packaging, such as *o*-cresol novolac, bisphenol, and naphthalene types, was possible. Phenol novolac type of hardener can also be distinguished. However, low concentration components such as the accelerator (<3 phr) were not detected, requiring pre-separation before the analysis.

Keywords: pyrolysis-GC, pyrolysis-GC/MS, analysis, EMC.

서 론

경화된 에폭시 화합물과 같이 시료가 여러 성분의 혼합물로 이루어져 있고, 또한 형성된 경화물이 알코올 등의 유기 용매에 용해되지 않으며, solder조의 고

온에서도 용해되지 않는 단단한 물질일 때, 경화물의 성분 분석은 용해 전처리 과정을 포함하는 유기 분석 방법으로는 가능하지 않다. 이들 경화 시료의 성분 분석 방법으로는 확산반사(diffuse reflectance, DR or DRIFT) 혹은 광음향분광법(photoacoustic spec-

trospectroscopy) 등의 표면분석기술과 열분해 분석법이 있다. 이중 열분해 분석법은 고분자 화합물의 판별 목적으로 많이 쓰이는 방법으로 미지의 고분자를 비활성 분위기에서 열분해시켜 형성된 휘발성 물질을 분석하여 분해되기 전의 구조를 어렵잡는 방법이다. 열분해물의 화학적 구조식외에도 온도에 따른 분해물의 수율과 분포, 분해 속도 등도 고분자 구분에 많이 쓰이는 계량치이다.^{1,2}

경화수지 성분 분석을 위한 열분해 분석 장치는 크게 열분해기와 분석 기기의 두 부분으로 나눌 수 있다. 열분해 반응기로는 충전층과,^{3,4} 유동층장치,⁵ 혹은 완제품으로 구입할 수 있는 Curie Point Reactor,^{6,7} Pyroprobe⁸⁻¹¹ 등의 장치가 쓰인다. 열분해물의 성분 분석기로는 gas chromatograph (GC),³ mass spectrometer (MS),¹⁰ gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS)가^{6-8,11} 가장 보편적으로 쓰이고 있다. GC와 MS분석으로는 재현성이 높은 자료를 얻을 수 있고 각 시료간의 유사점을 비교할 수 있으나 각 시료의 성분을 예측하기는 어렵다. GC와 MS, 각각의 단점은 GC의 분리성과 MS에 의한 피크 판별법을 활용한 GC/MS에서 보완된다. Curie point reactor나 pyroprobe 등의 on-line pyrolyzer로 열분해시켜 얻어진 열분해물을 interface box를 통해 GC에 직접 주입하고, GC의 capillary column에서 분리, 용출된 성분을 MS를 detector로 이용하여 판별하는 pyrolysis-GC/MS (Py-GC/MS)법은 경화수지 성분 분석에서 가장 선호되는 방법이다.^{8,11} 이외에도 infrared spectrometer (IR),⁴ nuclear magnetic resonance (NMR),¹² field-ionization mass spectrometer (FIMS)¹⁰ 등의 기기도 활용되고 있다.

본 논문에서는 Py-GC와 Py-GC/MS를 이용하여 반도체 플라스틱 봉지재중 가장 보편적으로 쓰이는 에폭시 봉지재 (epoxy molding compound, EMC)를 분석하였다. 반도체용 EMC는 에폭시 수지, 경화제, 가속제, 난연제, 이형제, 수정제, 충전제의 혼합물로 이루어져 있다. 이중 주성분을 이루는 수지, 경화제, 가속제의 판별을 시도하였다. 각 성분의 최적의 fingerprint를 얻기 위해 열분해 조건과 GC 분석 조건을 최적화하고, 원료와 경화 모의시료를 이용하여 각 시료의 판별을 가능하게 하는 특징피크들을 정의하였으며 그 피크들의 구조식을 GC/MS를 이용하여 구하였다.

실 험

재 료. 각 구성 성분에 대한 분석자료를 얻기 위하여 사용된 수지, 경화제, 가속제는 Table 1에 나타내었다. 이 시료들은 모의시료 제작에도 사용되었다. 원료 에폭시 수지는 네가지 형의 수지를 사용하였는데 *o*-cresol novolac (OCN)형 수지로는 OCN-1020 (65)을 비롯하여 OCN{1020(55), 4400H, 1020(62), 1020(70), 103, 195XL-4, 195XL-7}의 8가지, biphenyl형의 YX-4000, bisphenol형의 Epikote 3001, naphthalene형의 NC-7000을 선택하였다. 8개의 OCN형 수지는 같은 기본 분자식을 갖고 있으나 분자량에서 차이가 난다. 경화제로서는 2개의 phenol novolac형의 경화제와 (PSM-4324와 MEH-7800S) amine형의 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS)을 사용하였다. 가속제는 triphenylphosphine (TPP)과 2-methylimidazole (2-MZ)이 사용되었다.

모의시료는 에폭시 수지, 경화제, 가속제의 3-성분 시료로 제작하였다. 성분물질을 분말상태로 혼합시켜 아세톤에 완전히 용해시킨 후 아세톤을 상온에서 증발시키고 175 °C에서 1시간 동안 경화하여 사용하였다. 열분해 실험 조건과 분석 조건을 최적화하기 위하여 제일모직에서 생산된 OCN형 EMC 상용시료를 사용하였다.

열분해 분석기기 및 분석 조건. 열분해 장치는 CDS 1000 pyroprobe를 이용하였다. 0.1 g 이하의 시료가 0.2 cm 외경, 1.5 cm 길이의 석영관에 충전된 후 열분해온도까지 거의 순간적으로 가열되어 3-20초간 열분해되었다. 분해생성물은 200 °C로 유지되는 interface box를 통해 GC 혹은 GC/MS에 주입되어 분석되었다. Biphenyl형 수지를 제외한 나머지 수지들의 열분해 조건은 최적화 실험을 통하여, 최대 가열속도, 온도 700 °C, 유지시간 10초, 시료량 0.1 g으로 선택되었다. Biphenyl형 수지는 낮은 열분해 온도가 선택되었다.

GC는 flame ionization detector (FID)를 장착한 HP Model 5890GC를 이용하였고 carrier gas로는 질소가 쓰였다. GC column은 SPB-5 fused silica capillary column (25 m, 0.20 mm i.d., 0.33 μm film thickness)이었다. GC조건은 50 °C에서 280 °C

Table 1. Types and Chemical Structures of EMC Components

A. Epoxy Resin		
product	OCN type	Bisphenol type
standard formular		
EEW(g/eq)	200	192
B. Hardener		
product	Phenol Novolac	4,4' -diamino diphenyl sulfone(DDS)
standard formular		
EEW(g/eq)	187-197	227
C. Accelerator		
product	Triphenylphosphine(TPP)	2-methyl imidazole(2MZ)
standard formular		
EEW(g/eq)		

까지 5 °C/min으로 가열, 컬럼유속 0.5 mL/min, split ratio 100 : 1로 설정되었다.

GC/MS로는 KIST의 도핑 컨트롤 센터의 HP GC 5890/HP MS 5988 모델을 이용하여 이루어졌다. 이 기기의 컬럼은 Ultra-2(HP), 25m, 0.20 mm ID, 0.33 μm film thickness를 사용하였고, carrier gas는 He이 사용되었다. MS는 EI mode (70 eV)로 설정되었다.

결과 및 고찰

Pyroprobe를 이용한 열분해 최적 조건. 고분자 화합물의 열분해는 연속적 혹은 평행으로 일어나는 여러 단계의 반응속도와 열전달 및 물질전달 속도에 의

해 묘사된다. 따라서 열분해 반응 중 어떤 단계가 가장 우세한가는 고분자 화합물의 구조에도 좌우되지만 온도, 반응시간, 압력, 입자 크기, 또 반응기 구조와 같은 열분해 조건도 많은 영향을 미친다. 예를 들면 낮은 온도에서는 비교적 결합력이 약한 결합의 분해만 가능하고 또한 저분자량 분해물의 증발만이 가능한 반면 고온에서는 가교결합 반응이 선호되며, 또 C-C결합의 과다한 분해는 독특한 분해물에 의한 고분자 화합물의 구조 예측을 불가능하게 한다. 한편 압력과 입자 크기는 분해물의 전달속도에 영향을 미치는 요소로써 낮은 압력과 작은 입자일수록 1차 열분해물의 수집이 가능하다. 그러므로 열분해법에 의한 EMC의 구조를 예측하기 위하여 각 에폭시 수지의 독특한 열분해물을 최대한 생성할 수 있는 최적의 분해 조건

이 조사되어야 한다.

Pyroprobe에서의 열분해 조건은 기기의 조작영역에 제한을 받으나 이 장치에서 변화시킬 수 있는 조건들이 열분해물의 수득율과 분포에 미치는 영향을 질량 감소와 GC chromatogram을 이용하여 조사하였다. Pyroprobe에서 변화시킬 수 있는 조건은 승온 속도, 최종온도, 최종온도에서의 유지시간이고, 또한 시료의 양을 조절할 수 있다.

시료는 제일모직의 상용시료를 사용하였으며, 열분해 조건의 base case는 최종온도 700 °C, 유지시간 10초, heating rate는 최대, 시료량은 약 12 mg으로 정하였다. 열분해 조건들의 변화 영역과 이 조건들이 질량감소에 미치는 영향은 Table 2에 요약하였다.

최종온도만을 변화시켰을 때, 600~800 °C구간의 온도변화에서는 질량감소가 거의 일정하게 약 12% 정도였고, 900 °C에서 약 16% 정도로 질량감소가 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 900 °C미만의 온도에서는 분해되지 않던 결합들이 900 °C에서 분해되면서 더 많은 질량감소를 일으켰기 때문이다.

최종온도에서의 유지시간만을 변화시켰을 때, 4초 미만에서는 질량변화가 거의 일어나지 않았고, 석영관 안의 시료는 주입된 상태로 남아있었다. 이는 pyroprobe장치에서 heating coil의 가열은 거의 순간적으로 일어나나, coil에서 석영관 안의 시료까지 열전달은 거의 4초의 시간을 필요로 한다는 것을 보여준다. 4초 이상에서는 유지시간이 증가함에 따라 질량감소도 증가하는 것을 볼 수 있다.

시료량의 변화에서는 시료량이 작을수록 질량 감소가 증가한다. 그러나 시료량이 너무 작을 시에서는 질량 변화를 측정하기가 어렵고, 시료량이 너무 많을 때에는 시료를 충전한 부분이 pyroprobe의 가열구간을 넘어버려 질량감소가 평균치보다 감소하게 된다. 그러므로 본 논문의 상용시료의 경우 12 mg정도가 시료 충전과 질량변화 측정에 가장 편리하였다. 그러나 시료의 밀도는 혼합물의 농도에 따라 변하므로 다른 시료들의 적절한 시료량을 결정하기는 어렵다. 그 대신 pyroprobe cell에 일정 충전구역을 정해놓고 시료를 가열구간 안에 잘 들어오도록 하는 것이 중요하다.

기기의 승온속도의 변화에서는 기기 자체의 온도 상승속도의 최하치가 100 °C/s으로 제한되어 있다.

Table 2. Effect of Pyrolysis Conditions on the Weight Loss of a Commercial EMC (Base Case: Final Temperature, 700 °C; Holding Time=10s, Heating Rate=maximum, Sample Weight=12 mg)

[Variable : Final Temperature]		
final temp. (°C)	sample weight (g)	% wt. loss
600	0.0119	12.605
700	0.0112	12.500
800	0.0116	12.069
900	0.0103	16.505

[Variable : Holding Time]		
holding time (s)	sample weight (g)	% wt. loss
4	0.0151	7.950
5	0.0156	8.300
10	0.0128	13.280
10	0.0111	12.613
10	0.0144	11.080
10	0.0112	12.500
15	0.0129	13.954
30	0.0131	15.270

[Variable : Sample Weight]		
final temp. (°C)	sample weight (g)	% wt. loss
700	0.0066	18.180
700	0.0112	12.500
700	0.0324	8.950

[Variable : Heating Rate]		
heating rate (°C/s)	sample weight (g)	% wt. loss
100	0.0130	8.460
1000	0.0133	12.780
10000	0.0124	11.290
max.	0.0112	12.500

100 °C/s을 제외하고는 1000 °C/s이상의 조건에서는 질량 감소량이 약 12% 정도로 일정하게 나타난다. 따라서 승온속도의 변화는 질량감소에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보여지므로, 최단시간에 온도가 상승할 수 있도록 최대 승온속도가 최적 조건으로 선택되었다.

열분해 조건이 생성물 분포에 미치는 영향은 GC chromatogram을 이용하여 분석하였다. 여기서는 질량감소에 거의 영향을 미치지 못하는 승온속도를 제외한 다른 세 조건을 변화시켰다. 최종온도의 영향을 측정하기 위하여 700 °C와 질량감소가 증가한 900 °C의 GC chromatogram을 Fig. 1에서 비교 분석하였다. 최종온도 900 °C와 700 °C 모두 RT 10~25 min에

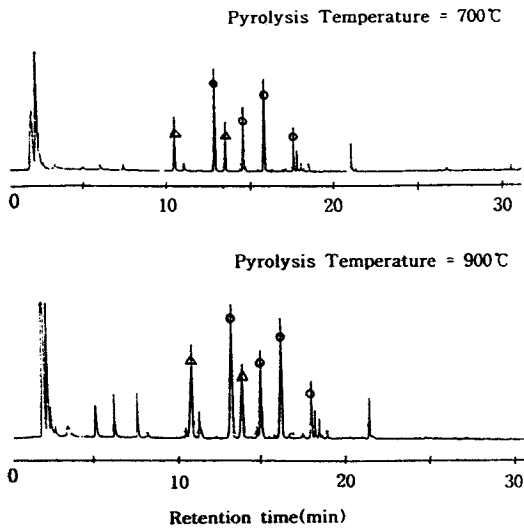


Figure 1. Effect of pyrolysis temperature on GC chromatogram (a commercial EMC at 700 and 900 °C).

서 피크들이 나타난다. 그러나 900 °C경우는 700 °C에서는 뚜렷하게 나타나지 않던 RT 5.5분, 6.6분, 7.5분의 피크들이 나타난다. 이 피크들은 700 °C에서도 나타나지만 면적%가 1%미만의 것들이었다. 900 °C에서 열분해를 통해 휘발화한 물질들은 700 °C에서보다 높은 분자량의 분해물일 수 있다. 그러나 낮은 RT사이에서의 3개의 피크 출현은 900 °C에서는 질량 감소 증가가 보여주는 추가적 열분해도 일어나, 동시에 열분해물의 이차 분해반응도 활발히 일어남을 보여준다.

최종 온도에서 유지시간의 영향은 유지시간 30초와 10초 실험의 GC chromatogram을 비교하여 조사하였다(Fig. 2). 이 때 질량감소는 30초가 15.27%이고, 10초가 12.5%이었다. 이 실험에서도 10초, 30초 모두 일정 유형의 피크들이 RT 10~25분 사이에서 나타난다. 그러나 Fig. 1의 최종온도 900 °C에서와 유사한 경향으로 Fig. 2에서도 30초의 경우 RT 5.1, 6.2, 7.6분의 피크들이 10초 경우와 비교해 뚜렷하게 나타난다. 즉 열분해물의 이차 분해반응에 의한 RT 3~9분 사이의 피크들에 영향을 미치는 열분해물의 농도가 높아졌음을 알 수 있다. 따라서 열분해 온도와 시간은 특징피크들을 보여주면서 이차 분해반응의 영향을 적게 받는 700 °C와 10초로 결정하였다.

시료량이 GC chromatogram에 미치는 영향은 상

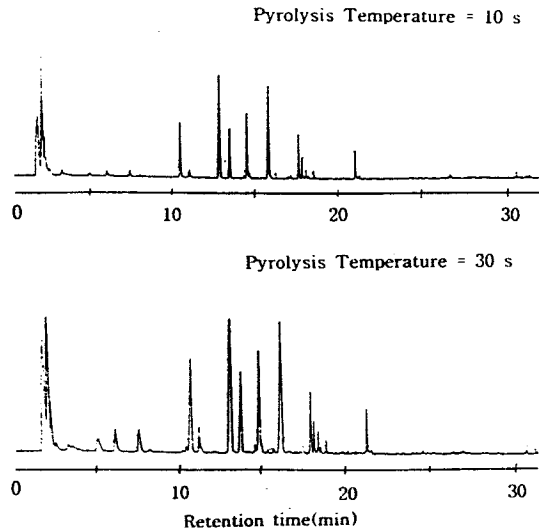


Figure 2. Effect of pyrolysis time on GC chromatogram (a commercial EMC at 10 s and 30 s).

용시료 4.4 mg과 12.5 mg을 사용하여 측정하였다. 두 경우의 RT 10~25분사이의 특징피크들이 시간적 위치와 피크의 상대적 강도에서 거의 일치함을 볼 수 있었다. 그러나 피크 크기는 시료량 4.4 mg의 경우 작은 반면, tailing현상은 시료량 12.5 mg과 비교해 줄어든 것을 볼 수 있었다. 따라서 시료량의 변화가 GC chromatogram 재현성에는 영향을 미치지 않고, 시료량이 감소함에 따라 피크의 강도가 약해지는 대신 tailing현상은 다소 감소함을 알 수 있었다.

EMC 구성 성분 분석. 원료 에폭시 수지는 OCN형 수지 8개 {OCN-1020(65), 1020(55), 4400H, 1020(62), 1020(70), 103, 195XL-4, 195XL-7}, 각 1개의 bisphenol형 (Epikote 3001), biphenyl형 (YX-4000), naphthalene형 (NC-7000)이다. 상용 시료와 달리 원료수지와 모의시료는 충전제를 포함하고 있지 않으므로 적은 양의 시료를 필요로 한다. 그러므로 평균 시료량은 12 mg에서 3 mg으로 감소시켰다. 다만 시료량이 적은 관계로 열분해 실험에 의한 질량감소 측정은 어려웠다. 대신 2번씩 실시된 모든 실험에서의 GC-chromatogram의 반복성을 확인하였다.

분자량이 다른 8가지의 OCN형 시료들의 Py-GC chromatogram은 피크의 RT와 강도에서 같은 경향을 보여주었다. 이 중 OCN형의 GC chromatogram

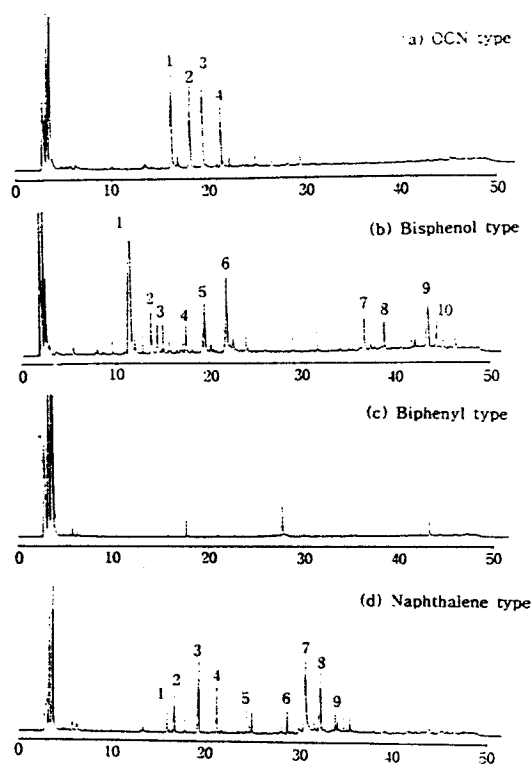


Figure 3. Py-GC chromatogram of 4 types of epoxy resins: (a) OCN type, (b) bisphenol type, (c) biphenyl type, and (d) naphthalene type.

을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 4개의 피크가 RT 16.1, 18.0, 19.3, 21.1분에서 뚜렷이 나타나며 이 피크들의 강도를 비교해 보면 16.1분 > 19.3분 > 18.0분 > 21.1분 순이다.

실험에 사용된 모든 OCN시료들은 위와 같은 RT와 피크 강도의 순서로 공통적으로 나타난다. 이는 열분해 과정에서 생성되는 저분자량 분해물들의 분포는 수지의 중합도(평균분자량)에 영향을 받지 않음을 보여준다. 따라서 OCN형 수지를 나타내는 특징 피크는 위의 4개의 피크로 정의하였다.

Fig. 3(b)의 bisphenol type의 Epikote 3001의 Py-GC chromatogram도 OCN시료처럼 강한 강도를 갖는 피크들이 RT 10~20분 근처에 몰려 있다. 또한 40분 근처에 큰 강도의 피크들을 갖는다. 따라서 RT 11.6, 13.7, 14.4, 15.0, 17.3, 19.3, 21.7, 36.1, 38.2, 42.7, 42.8분의 피크를 Epikote 3001의 특징피크로 볼 수 있다.

예상된 바와 같이 naphthalene형의 NC-7000과 biphenyl형의 YX-4000의 GC chromatogram도 OCN형, 또한 bisphenol형과 차이를 보였다(Fig. 3(c)와 (d)). YX-4000의 경우에는 특징피크라 볼 수 있는 강도의 피크는 있으나 그다지 강하지 않다. 또한 특정구간에 피크군이 나타나지 않고, RT 17.7, 27.9, 43.0분로 서로 떨어져 있음을 볼 수 있다. NC-7000 경우는 RT 16.6, 19.2, 24.1, 30.3, 31.9분의 강도가 높은데, 이들 피크는 OCN시료 및 다른 시료들과는 공통되는 피크가 없으므로 이 4개의 피크를 NC-7000의 특징피크로 결정하였다.

경화제로서 phenol novolac(PN)형의 PSM-4324, 가속제로서 TPP의 chromatogram을 Fig. 4에 나타내었다. TPP의 대부분은 분해되지 않은 채 RT 40에서 나타나며 PSM-4324는 2개 그룹의 피크가 나타나는데 첫 번째 그룹은 RT 10~20분 사이에, 두 번째 그룹은 RT 35~45분 사이에 나타났다. 이중 첫 번째 그룹의 다수 피크들은 OCN형 특징피크와 같은 RT 및 구조식을 갖고 있으므로 OCN형 수지와 차별화 할 수 있는 특징피크들의 정의가 필요하다. PN형 경화제의 특징피크로 아래 논의된 모의 시료 실험에서 RT 11.4분과 14.6분이 고려되었다.

모의시료 분석. 경화시료에서 수지는 경화제와 또는 수지간의 새로운 결합을 형성하므로 경화시료의 열분해 생성물들은 단일 성분과 다를 수 있다. 그러므로 단일 성분에서 정의되었던 각 구성 성분의 피크가 전부 재현되지 않을 수도 있고, 피크의 강도가 다소 변화를 일으킬 수도 있다. 경화시료의 GC chromatogram을 통한 예측을 위하여 다음과 같은 방법을 시도하였다. 수지, 경화제, 가속제의 3성분을 포함하는 경화 모의시료의 gas chromatogram상에서 피크 순서 경향과 강도를 비교하여 각 성분의 연관된 피크를 찾고, GC/MS에 의한 각 피크의 mass spectrum을 확인함으로써 특징피크를 결정하였다. 따라서 특정수지 및 다른 EMC 구성 성분의 특징피크는 모의시료의 gas chromatogram상에서의 재현 여부에 따라 최종적으로 결정하였다.

모의시료의 gas chromatogram과 위에 나타난 원료수지의 gas chromatogram과는 실험 일자가 3개월 이상 차이가 난다. 따라서 실제의 실험에서 GC의 조건 중 특히 칼럼의 유량이 달라져서 정확히 RT가

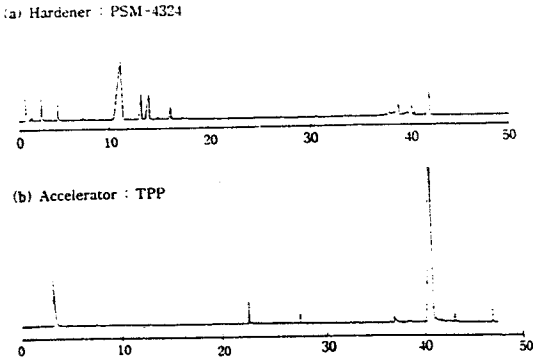


Figure 4. Py-GC chromatogram of (a) a phenol novolac type hardener, PSM-4324 and (b) an accelerator, TPP.

일치하지는 않으나, retention time index, 피크의 경향과 강도를 비교하여 연관 피크를 찾을 수 있었다.

미경화 모의시료와 경화 모의시료의 분석: 미경화시료를 pyroprobe에 충전시켜 700 °C로 가열하였을 때, 미경화 시료에서는 경화반응과 열분해 반응이 동시에 일어나게 된다. 만약 빠른 가열속도때문에 열분해 반응이 지배적으로 일어나게 된다면 열분해 분석법에 의한 미경화 수지의 성분분석이 가능하다. 그러나 경화반응이 지배적으로 일어난다면 GC chromatogram은 경화수지의 열분석에서의 chromatogram과 같을 것이다. OCN 1020(65) : PSM-4324 : TPP를 100 : 50 : 1의 질량비로 혼합하여 제작한 모의시료를 미경화 상태에서와 경화된 상태에서 열분해 분석하였다. Fig. 5의 미경화, 경화시료 모두에게서 4개의 OCN type 수지의 특징피크를 찾아 볼 수 있다. 경화된 모의시료와 미경화된 모의시료의 GC chromatogram에서 가장 큰 차이는 미경화 모의시료에서 RT 3.3분과 42.0분의 피크이다. 경화된 모의시료에서도 RT 42.3분의 피크가 나타나지만 피크의 강도가 미경화 시료쪽이 훨씬 높다. 이 피크는 PSM-4324의 피크와 일치함을 볼 수 있다. 미경화시료와 PSM-4324의 chromatogram을 비교해 볼 때 PSM-4324에서 나왔을 다른 특징피크는 RT 10.9분과 RT 38.5분일 수 있다. 이 RT 10.9분 피크는 OCN-1020(65) 원료수지에는 강도가 작은 피크이나 미경화, 경화 수지에는 주요피크로 나타난다. 이러한

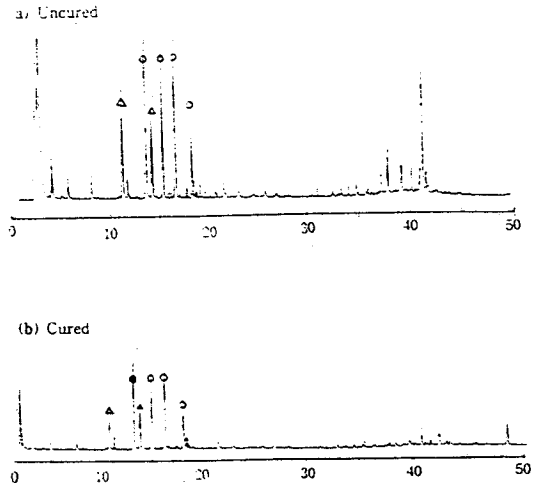


Figure 5. Py-GC chromatogram of (a) uncured and (b) cured EMC model compounds. O: OCN type resin; Δ: PN type hardener.

PSM-4324의 특징피크는 미경화 모의시료의 열분해 분석에 더욱 뚜렷이 나타남을 볼 수 있다. 이 모의시료의 경우 미경화 시료와 경화 시료의 GC chromatogram의 차이는 700 °C에서 열분해 반응이 우세함을 보여준다. 그러나 경화속도는 가속제의 농도에 따라 크게 달라진다. 본 논문에서 논의되지 않은 상용시료의 경우 경화 시료와 미경화 시료의 GC chromatogram은 거의 비슷하였다. 따라서 모든 모의시료의 분석은 경화 후에 이루어졌다.

원료수지 특징피크 분석: 수지의 종류에 따른 Py-GC fingerprint의 변화는 OCN type, bisphenol type, biphenyl type, naphthalene type의 4가지형을 사용하여 관찰하였다. 경화제는 phenol novolac type의 PSM-4324를 사용했고, 가속제는 TPP를 사용했다. 모의시료의 각 성분의 혼합비는 수지 대 경화제의 당량비 1 : 1을 기준으로 혼합하였고, 가속제는 수지의 종류에 상관없이 수지의 양에 질량비 1/100으로 계산하였다. 다음 표는 각 모의시료의 혼합비다.

모의시료	수지 type	수지:경화제:가속제 (무계비)
A	OCN type	100:50:1
B	Bisphenol type	471:100:4.71
C	Biphenyl type	192:100:1.92
D	Naphthalene type	227:100:2.27

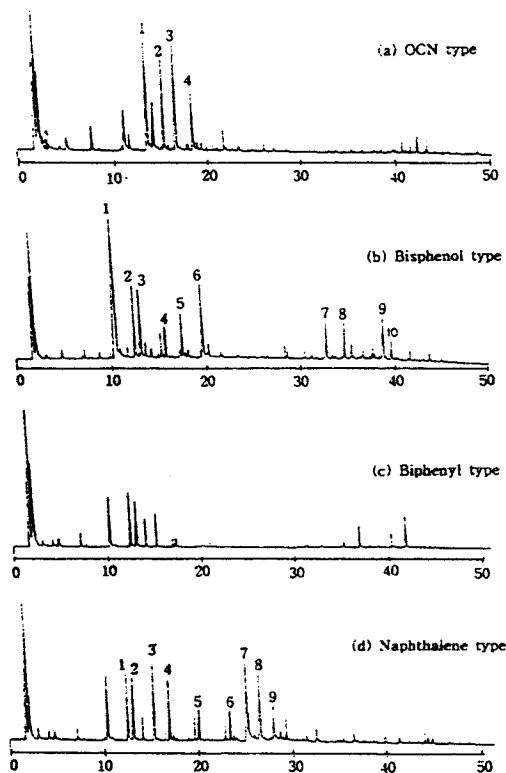


Figure 6. Py-GC chromatogram of cured 3-component model compounds with (a) OCN type, (b) bisphenol type, (c) biphenyl type, and (d) naphthalene type resins.

Fig. 6(a)에서와 같이 OCN형 수지를 포함한 모의시료 A에서도 Fig. 3(a)와 동일한 피크 강도와 RT를 가지고 나타난다. 따라서 위에 정의된 4개의 특징피크들을 통해 OCN형의 수지의 존재를 확인할 수 있다. Bisphenol 수지는 Fig. 6(b)에서 보여진 바와 같이 Fig. 3(b)의 10개 원료수지의 특징피크들이 모의시료에서도 나타난다. 다만 피크 RT 13.8분과 14.5분의 피크가 원료수지와 비교하여 거의 2배 정도 큰 강도로 나타난다. 이는 모의시료의 다른 성분의 열분해물이 수지와 같은 위치에서 검출되는 것으로 생각된다. 그 외의 피크들은 순서 경향과 강도가 일치되어 나타났다. Fig. 3(d)의 naphthalene형 수지를 포함하는 모의시료의 gas chromatogram (Fig. 6(d))은 원료수지의 데이터에 비해 RT의 이

동이 심하게 일어났으나 retention time index를 이용하여 naphthalene형 수지에서의 특징피크들이 같은 경향과 강도로 나타남을 볼 수 있었다. 다만 RT 14.5분, 16.9분의 피크가 원료수지와 비교하여 두 배정도 강도가 크며, 강도 순서 경향도 달리 나타나고 있다.

다른 모의시료에 비해 biphenyl형 수지를 포함한 모의시료에서 biphenyl형 수지를 확인할 수 없었다 (Fig. 3(c)와 Fig. 6(c)). Biphenyl형에서 강도가 높은 피크는 RT<5분에 집중되었고 이는 모의시료를 통해서도 동일하게 나타난다. 그러나 원료수지에서 특징피크들이 RT>5분이상에서는 거의 나타나지 않았으나 모의시료는 여러 개의 피크들을 보여준다. Fig. 4의 PSM-4324 GC chromatogram과 비교했을 때 Fig. 6(d)의 RT 10-20분 사이의 피크는 경화제에서 유래한 것임을 알 수 있다. Biphenyl형 수지에서 큰 분자량의 특징피크를 구하기 위하여 열분해 온도를 낮추어 보았으나 GC chromatogram에 의한 biphenyl 특징피크를 구할 수 없었다.

PN형 경화제의 특징피크 분석 및 가속제의 영향: OCN형 에폭시 수지와 PN형 경화제는 두 화합물의 구조식이 유사한 관계로 같은 화합식의 분해물을 형성할 수 있다. PN형 수지를 OCN형 수지에서 구분할 수 있는 특징피크를 설정하기 위하여 수지와 경화제의 농도를 변화시킨 모의시료를 형성하여 gas chromatogram에서의 피크 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 경화제의 종류를 변화시켜 PN형 경화제의 특징피크를 찾았다.

수지의 농도와 경화제의 농도를 변화시킨 실험에서 수지는 OCN type, 경화제는 PSM-4324, 가속제는 TPP가 사용하였고 혼합질량비는 다음과 같다.

	수지의 농도 변화	경화제의 농도 변화
모의시료 E	300:50:1	모의시료 G 100:15:1
모의시료 F	50:50:1	모의시료 H 100:100:1

위의 네 시료는 수지대 경화제의 당량비가 1:1보다 큰 것(모의 시료 E와 G)과 당량비가 1:1인 작은 것(모의 시료 F와 H)으로 비교할 수 있다. Fig. 7은 모의시료 성분 중 각 수지의 농도를 변화시킨 시

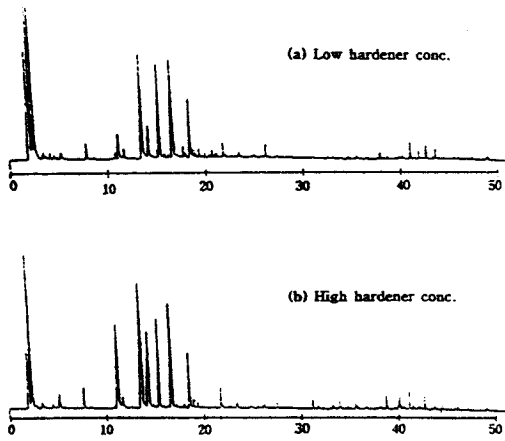


Figure 7. Effect of hardener concentration on Py-GC chromatogram: (a) low hardener concentration and (b) high concentration. ○: OCN type resin; △: PN type hardener.

료의 gas chromatogram을 비교하였다. 당량비에 따라 크게 달라진 것은 피크의 상대적인 강도이다. 수지의 농도가 당량비에 비해 큰 경우에는 당량비 1:1의 gas chromatogram과 비교하여 피크의 경향에서는 별다른 차이를 찾을 수 없었다. 그러나 수지의 농도가 당량비에 비해 작은 경우는 피크 RT 11.4분과 14.6분 피크에서 강한 차이를 나타낸다. 이 피크들은 수지의 농도가 당량비보다 큰 경우가 당량비 1:1인 경우보다 약 4배정도 강도가 세다. 이는 수지의 농도가 당량비 1:1보다 작기 때문에 미반응 경화제의 열분해물이 검출되는 것으로 보여진다. 모의시료 G와 H도 같은 경향을 보여주었다. 따라서 수지와 경화제의 농도를 변화시킨 실험에서 PN계 경화제의 특징피크는 RT 11.4분과 14.6분로 결론지을 수 있다.

경화제와 가속제의 종류를 변화시킨 실험에서 경화제 종류에 따른 gas chromatogram의 변화는 경화제로 amine type의 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS)을 가속제로 2-methylimidazole (2-MZ)을 사용하여 측정하였다. 경화제에 따른 변화는 OCN type의 수지와 bisphenol형의 수지에서 측정하였고 가속제에 의한 변화는 OCN형의 수지에서만 측정하였다. 혼합성분과 혼합비는 다음과 같다.

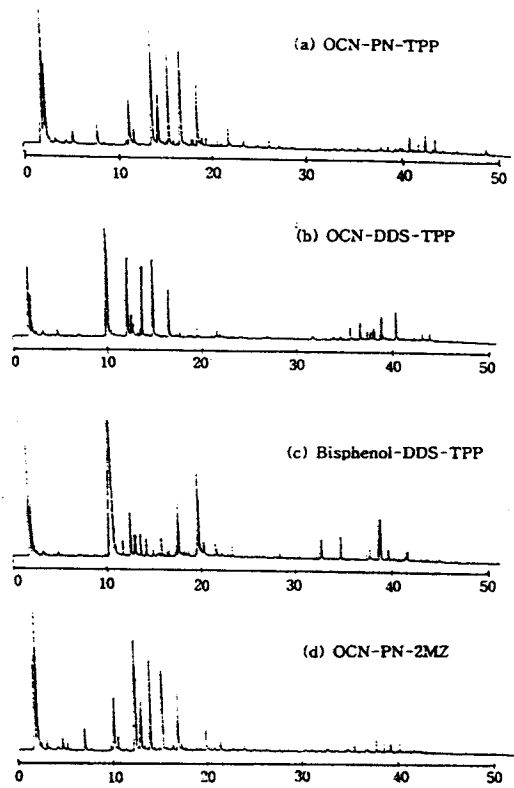


Figure 8. Variation of hardener and accelerator on Py-GC chromatogram: model compounds (a) A, (b) I, (c) J, and (d) K.

모의시료	혼합성분 (수지:경화제:가속제)	혼합비 (무게비)
I	OCN type:DDS:TPP	200:124.15:2
J	Bisphenol type:DDS:TPP	471:124.15:4.71
K	OCN type:PSM-4324:2-MZ	100:50:1

Fig. 8은 모의시료 A와 I, J, K의 gas chromatogram을 비교하였다. 모의시료 A와 I모두 OCN형 에폭시 수지의 특징피크 (시료 I의 RT 13.8, 15.6, 16.9, 18.7분의 피크)를 갖고 있으나 모의시료 I에서는 경화제가 PSM-4324인 시료 A와 비교하여 확실하게 달리 나타나는 피크는 RT 11.4분과 RT 14.5분이다. 이 PN계 경화제 특징피크는 나타나지 않거나 피크 경향과 강도가 틀리다. 따라서 RT=11.4분과 RT=14.5분의 특징피크가 경화제의 종류가 phe-





nol novolac형인지 amine형인지를 구분하는 기준이 될 수 있을 것으로 보인다. 추후에 실시된 Py-GC/MS 실험에서 DDS의 특징피크는 낮은 RT에서 phenylamine의 화학구조식을 가진 것으로 판명되었다.

모의시료 J의 gas chromatogram(Fig. 8(c))에서도 경화제가 PSM-4324인 모의시료 B와 비교하여 달라진 점은, RT 13.8분과 14.2분의 피크가 경화제를 PSM-4324로 사용했을 때 피크의 강도에 비하여 줄어들었다. 이 피크들의 강도는 거의 원료수지의 대응되는 피크와 비슷하게 나타난다. 그 외에 경화제의 종류의 변화에 따른 특징피크의 변화는 찾기가 어렵다. 이는 OCN형과는 달리 bisphenol형은 특징피크의 수가 훨씬 많고, 특히 RT=10~20분에 집중되어 있으므로 경화제의 특징피크가 겹쳐서 나오는 것으로 생각된다.

Fig. 8(d)는 가속제의 변화에 따른 Py-GC fingerprint를 보여준다. RT 13.9, 15.6, 16.9, 18.7분의 피크는 OCN형의 특징피크이다. 가속제가 TPP인 모의시료 A와 비교하여 달라진 점은 수지로부터 나오는 특징피크 가운데 피크 10의 피크의 강도가 다소 줄어들었다. 그 외에 새로이 나타난 피크나 없어진 피크는 찾을 수 없었다. 가속제의 농도가 1 phr인 경우 GC chromatogram에서 가속제에 의한 피크는 주요 피크로 나타나지 않는에서 기인한 결과이다. TPP의 경우 TPP의 농도가 3 phr 이상일 때 GC/MS에 의한 검출이 가능하였다.

HP Quadrupole Mass Spectrometer에 의한 GC/MS 분석. Py-GC/MS 실험으로 각 수지의 특징피크 구조를 구하였다. 수지 가운데 biphenyl형의 수지는 특징피크를 찾을 수 없는 관계로 실험에서 제외되었다. Py-GC/MS를 통해 특징피크에서 나오는 열분해물의 구조를 파악함으로써, 각 피크에 검출된 열분해물의 구조식은 컴퓨터에서 mass spectra library (Wiley and NBS)를 검색하여 얻은 결과를 이미 알고 있는 각 시료의 구조식과 비교하여 가장 타당한 구조로 선택하였다. 그러나 시료가 열분해된 후 다시 70 eV의 electron impact (EI) ionization과정에서 한 번 더 절단을 거치기 때문에, 검출된 mass spectrum은 좀 더 큰 열분해물의 구조로부터 절단된 구조일 것으로 추정된다. 그러므로 GC chromatogram의





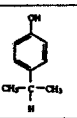

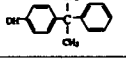
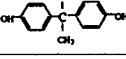
Table 3. Characteristic Peaks of OCN Type Epoxy Resin and Their Major Fragment Structure

peak #	RT (min)		fragment structure by GC/MS
	resin	cured sample	
1	13.417	13.852	
2	15.160	15.607	
3	16.474	16.938	
4	18.220	18.687	

각 피크들의 정확한 구조식을 예측하기는 어려움을 보여준다. 그러나 각 특징피크의 mass spectrum은 경화시료와 원료와의 연계성을 증명하는데는 충분한 자료가 된다. 경화시료와 원료와의 RT에 다른 특징 피크를 비교하고, 각 피크의 주절단물에 관한 분자식을 나타내었다.

Table 3은 OCN형 수지의 특징피크에서 mass spectra library를 검색하여 얻어진 열분해물의 구조식을 나타내었다. 특징피크 2와 3의 mass spectra는 상당한 유사한 pattern을 보여주었는데, mass spectra library 검색 결과 피크 2를 ortho, 피크 3을 para 구조의 dimethylphenol로 정의되었다. 이들 dimethylphenol 이성질체는 OCN형 수지 분해물로 검출 가능한 구조이며 OCN형 수지를 포함하는 경화수지에서 재현되었다. 피크 1부터 4에서 검출되는 구조식은 페놀의 기본구조에 메틸기가 순차적으로 붙어 가는 경향을 보여준다. Table 4는 bisphenol형의 수지 특징피크의 열분해물의 구조식을 나타내었다. 다른 유형의 수지와 비교해 bisphenol형 수지는 RT 40분이상에서도 특징피크를 갖는다. 그러나 이 범위에서 나타나는 열분해물들은 고분자량을 가지고 있으므로 library search에서 나오는 구조식의 확률이 떨어지고 수지의 기본구조로부터도 구조식을 판별하기가 어렵다. 전체적으로 페놀구조에 치환기가 붙어 나가는 형태를 나타내고, OCN형과 비교하여 동일한 열분해물을 나타내는 피크는 2이고, 피크 7,8에서는 bisphenol형의 원료수지의 기본구조와 연관되










Table 4. Characteristic Peaks of Bisphenol Type Epoxy Resin and Their Major Fragment Structure

peak #	RT (min)		fragment structure by GC/MS
	resin	cured sample	
1	11.627	10.0	
2	13.738	12.0	
3	14.410	12.7	
4	17.334	15.7	
5	19.320	17.3	
6	21.687	19.3	
7	36.060	32.7	
8	38.196	34.7	
9	42.818	38.8	
10	43.663	39.7	

는 구조가 검출되었다. Table 5는 naphthalene형의 수지 특징피크의 열분해물 구조식을 나타내었다. 피크 1, 3, 4에서는 OCN형의 모의시료에서 검출되는 구조와 동일한 구조의 열분해물이 검출되었다. 그러나 피크 5~9에서는 naphthalene형의 구조적 특징을 잘 나타내어주는 열분해물이 검출되었다.

상용시료 분석. 위에서 정의된 특징피크를 상용시료 분석에 적용시켰다. Fig. 1(a)의 상용시료 GC chromatogram은 RT 10~25분 사이에서 7개의 피크를 보여준다. 이 중 네 개는 (○로 표시) OCN형 수지의 특징피크임을 알 수 있고 PN형 경화제도 위에서 정의된 RT에서 (△로 표시) 나타남을 볼 수 있다. 따라서 본 논문에서 제안된 특징피크를 이용해 상용시료에서의 수지와 경화제의 판별할 수 있음을 확인하였다.

Table 5. Characteristic Peaks of Naphthalene Type Epoxy Resin and Their Major Fragment Structure

peak #	RT (min)		fragment structure by GC/MS
	resin	cured sample	
1	15.831	13.750	
2	16.571	14.475	
3	19.155	16.875	
4	21.005	18.680	
5	24.632	22.090	
6	29.558	25.775	
7	30.321	27.697	
8	31.874	29.181	
9	33.362	30.730	

결 론

본 논문에서 Py-GC, Py-GC/MS를 이용하여 EMC와 같은 경화물의 주성분 분석 판별이 가능함을 보여주었다. IC package용 수지 중 OCN형, bisphenol형, naphthalene형 등의 경우 각 성분을 나타내는 특징피크를 구할 수 있었고, 이들의 상대적 RT와 강도를 이용하여 GC-chromatogram 혹은 GC/MS의 TIC chromatogram에서 각 성분의 판별이 가능하였다. 그러나 biphenyl형의 경우 낮은 RT에서 뚜렷한 피크를 생성하지 않아 GC chromatogram으로는 판별이 가능하지 않았다. 경화시료의 OCN형과 화학적 구조가 비슷한 PN형 경화제의 경

우 수지대 경화제의 비를 변화시킴으로서, 혹은 경화제를 변화시킴으로서 특징피크를 구할 수 있었다. 수지와 경화제와는 달리 1 phr 정도의 낮은 농도의 가속제는 GC chromatogram에 검출되지 않아 성분 분석을 위해서는 성분 분리의 전처리 과정이 필요함을 보여주었다. 정의된 특징피크를 이용하여 상용시료에서의 수지와 경화제의 판별이 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 삼성전자의 후원으로 진행되었다. 또한 GC/MS를 이용하게 해주신 KIST Doping Control Center의 김명수 박사님, 명승운 박사님께 감사드린다.

참 고 문 헌

1. N. J. Park and M. S. Oh, "Development of Analytical Methods for IC Packaging Polymers", Research Report to Samsung Electronics Co. Ltd., 1997.
2. S. H. Kim, "Analysis of Epoxy Molding Compound by Pyrolysis-GC and Pyrolysis-GC/MS", M. S. Thesis, Dept. Chem. Eng., Hongik University, Seoul, Korea, 1997.
3. S. A. Mestan and C. E. M. Morris, *J. Polym. Sci., Macromolecular Review*, 117 (1984).
4. R. G. Davidson and G. I. Mathys, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 1957 (1983).
5. N. Grittner, W. Gaminsky, and G. Obst, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25, 293 (1993).
6. H. Nakagawa and S. Tsuge, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 12, 97 (1987).
7. H. Nakagawa, S. Wakatsuka, H. Ohtani, and S. Tsuge, *Polymer*, 33, 4556 (1992).
8. M. Blazo, *Polymer*, 32, 590 (1991).
9. C. J. Curry, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 11, 213 (1987).
10. B. Plage and H. R. Schulten, *Macromolecules*, 21, 2018 (1988).
11. P. Bradna and J. Zima, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 24, 75 (1992).
12. S. Imbushi, T. Ikeda, and S. Tazazeke, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 25, 137 (1987).