

결정성 바이페닐 에폭시 합성 및 경화 거동 연구

최봉구 · 최호경 · 최재현 · 최종소[†]

광운대학교 화학공학과
01897 서울특별시 노원구 광운로 20
(2019년 10월 8일 접수, 2019년 11월 28일 수정본 접수, 2019년 12월 13일 채택)

Synthesis and Curing Behavior of Crystalline Biphenyl Epoxy Resin

Bong-Goo Choi, Ho-Kyoung Choi, Jae-Hyun Choi and Joong-So Choi[†]

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea
(Received 8 October 2019; Received in revised form 28 November 2019; accepted 13 December 2019)

요 약

n-Methylimidazole, acetonitrile, benzylbromide 및 sodiumhexafluoroantimonate를 이용하여 염기성 촉매 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)를 합성하고, tetramethyl biphenol (TMBP)과 epichlorohydrine을 이용하여 결정성 바이페닐 에폭시를 합성하여 FT-IR과 ¹H-NMR으로 구조를 분석하였다. 합성한 촉매 BMH의 경화 거동을 고찰하기 위하여 0 °C에서 250 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온시키면서 에폭시 수지에 대하여 BMH의 질량비를 0.5, 1.0, 2.0 wt.%로 변화시켜 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)로 분석하였다. 그 결과, BMH 촉매는 비스페놀 A형 에폭시와 양이온 중합체의 단계적 가열과정에서 빠른 경화 특성을 보였다. 또한 합성한 바이페닐 에폭시는 일정한 온도에서 급격히 점도가 낮아지는 특성과 바이페놀의 강직한 골격구조를 가지는 특성을 가지고 있기 때문에 결정성 구조 및 고내열성을 요구하는 반도체용 봉지재료의 대표적인 epoxy molding compound (EMC)의 원료로서의 적용 가능성을 고찰하였다. 그 결과, 본 연구에서 개발한 바이페닐 에폭시는 결정성 구조로 이루어진 것을 확인하였으며, 경화제로 페놀 노블락수지와 고온에서의 경화반응 시, BMH 촉매 존재 시에는 150 °C 근처에서 경화반응이 관찰되어 EMC의 원료로 사용될 수 있음을 확인하였다.

Abstract – The basic catalyst 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH) was synthesized and analyzed by FT-IR and ¹H-NMR. A crystallized biphenyl-based epoxy was synthesized by using tetramethyl biphenol (TMBP) and epichlorohydrine. In order to consider the curing tendency of the synthesized BMH, the mass ratio was changed to 0.5, 1.0, 2.0 wt.% under heated conditions and the curing tendency was analyzed by differential scanning calorimeter (DSC). As a result, the BMH catalyst showed a fast curing result in the stepwise heating process of the biphenol-A epoxy and the cationic polymer. From these results, the BMH catalyst showed excellent thermal stability as a potential heat curing catalyst. In addition, we considered the application possibility of epoxy molding compound (EMC) which required a skeleton structure and a high heat resistance because the synthesized biphenyl epoxy had a characteristic of rapidly lowering viscosity at a constant temperature and a rigid skeleton structure of biphenol. As a result, it was confirmed that the TMBP-based epoxy developed in this study was composed of a crystalline structure, and a curing reaction was observed with a Novolac resin at a high temperature. In the presence of a catalyst, a curing reaction was observed around 150 °C and thus TMBP-based epoxy was successfully applied as a raw material of EMC.

Key words: Crystalline epoxy, Epoxy molding compound, Catalyst, Curing behavior, Biphenyl epoxy resin

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jschoi@kw.ac.kr

‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

반도체 산업의 비약적인 진보에 따라 반도체 패키지의 구조도 지속적으로 발전하고 있다. 패키지에 사용되는 재료에 요구되는 특성 또한 고도화 되고 있는데, 특히 반도체 소자를 외부 환경에서 보호하고 있는 반도체 성형재료의 개선이 절실히 요구되고 있다. 랩탑 컴퓨터, 비디오카메라, 휴대전화 등으로 대표되는 휴대형 전자기기가 점점 더 소형화, 고 기능화 됨에 따라 반도체 소자의 고집적화, 고속화가 심화되고 있음은 주지의 사실이다. 이러한 고성능 반도체를 제조하기 위해서는 반도체 패키지 방식의 일대 혁신이 필요하게 되어 고밀도실장이 가능한 표면실장 방식이 기존의 편삽입형 방식을 대체하여 현재는 주류를 이루고 있다. 표면실장형 패키지는 배선기판의 양면에 탑재가 가능하여 고밀도실장이 가능하지만, 납땀시 패키지 전체가 가열되기 때문에 패키지재료, 특히 반도체 성형재료의 내열성 요구가 엄격히 요구되고 있다[1-3]. 또한 최근에 환경보존에 대한 관심이 고조됨에 따라, 전자제품에도 인체에 유해한 물질을 포함하지 않도록 하는 규제가 점점 강화되고 있다. 특히 반도체의 경우 난연제로 사용되고 있는 할로겐 화합물, 안티몬계의 난연조제 및 납땀성분의 납 등을 규제하는 것이 본격화 되고 있다[4]. 이러한 요구를 만족시키기 위해서는 반도체 패키지에 사용되는 성형재료에도 비할로겐 난연화 및 납을 사용하지 않는 실장방식의 실현을 위해 내열성 향상의 요구가 강하게 일어나고 있다.

1980년대부터 반도체 패키지가 플라스틱화 된 이래, 반도체 성형재료는 충전제로서 비결정성 실리카 분말을, 에폭시 수지로서 오르소 크레졸 노블락 에폭시 수지, 경화제로서 페놀 노블락 수지가 주로 사용되어 왔지만 앞에서 서술한 반도체 패키지의 표면 실장화에 대응하는 내열성 향상 요구를 만족하는 새로운 에폭시 수지의 개발이 요구되어 왔다[5].

이러한 새로운 차세대 에폭시 수지 개발성과로 가장 주목 받고 있는 것이 바이페닐 에폭시 수지이다. 저점도의 고내열 특성을 가지는 바이페닐 에폭시 수지는 저점도의 특성으로 실리카의 고충진을 실현시켰으며 분자내의 바이페닐기의 도입으로 내열성을 확보하여 물성을 비약적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 바이페닐 에폭시 수지의 경화특성에 대한 연구는 경화제 및 경화촉매의 변화에 따라 경화 속도 및 반응 메커니즘이 어떻게 변화하는가에 대하여 보고하였다[6-9]. 그 결과에 따르면 일반적으로 바이페닐 에폭시 수지의 경화속도 및 경화진척도가 기존의 오르소 크레졸 노블락 에폭시 수지보다 느리게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 바이페닐기 간의 분자간 상호작용의 결과에 기인한다고 판단 된다[10,11].

이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 방법의 노력이 진행되고 있으나, 최근의 연구 방향은 새로운 경화촉매의 개발에 집중하고 있다. 이러한 경화촉매의 개발방향은 저장안정성 및 성형온도에서의 반응성의 향상의 두 목적을 달성하기 위한 잠재성 경화촉매의 개발에 주력하고 있다. 에폭시 수지에 사용되는 잠재성 촉매는 크게 이온계 잠재성 촉매와 비이온계 잠재성 촉매의 두 부류로 나눌 수 있다. 이온계 잠재성 촉매에 관한 연구로서는 onium salts [12,13], 금속-imidazole complex [14,15], imidazolium salts [9,16] 등이 효과적이라는 보고가 있었으며, 비이온계 잠재성 촉매로서는 phosphonium ylides [12,13], carboxylates [18], microencapsulated catalyst [19] 등이 효과적이라고 보고 되었다. 그러나 이러한 연구에서 사용된 epoxy 수지는 가장 보편적인 biphenol A형 에폭시 수

지이며, 바이페닐계에 대해서는 좋은 효과를 보여주지 못하고 있다. 그 중에서 특이할 만한 것은 micro encapsulated triphenyl phosphine (TPP)을 사용한 시스템에서 좋은 결과를 보여주었으나[9], 실제 혼합과정에서 실리카 등과의 마찰 등에 의해 캡슐이 파괴되는 현상으로 실용적인 측면에서 크게 도움을 주지 못하는 것으로 평가되고 있다. 이러한 연구결과에 따라 현재까지의 기본 방향은 비이온성 보다는 이온성 촉매가 효과적이라고 판단되며, 촉매 중에서도 바이페닐인 경우에는 이미다졸계 보다는 TPP를 사용하는 것이 좋다고 판단된다.

본 연구에서는 반도체 봉지제용 에폭시 수지와 적합한 촉매를 개발하고자 한다. 이의 목적을 달성하기 위하여, 결정성 바이페닐 에폭시를 합성하고, FT-IR, DSC, XRD 분석으로 생성물을 확인하고자 한다. 또한 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH) 촉매를 합성하여 FT-IR, ¹H-NMR 분석으로 생성물을 확인하고자 한다. 최종적으로 합성한 결정성 바이페닐 에폭시와 BMH 촉매를 이용하여 경화제로 페놀 노블락 수지를 혼합하여 경화거동을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2-1. 시약

결정성 바이페닐 에폭시를 합성하기 위하여 tetramethyl biphenol (TMBP) 단량체는 송원산업사의 공업용을 그대로 사용하였고, epichlorohydrin (ECH)는 한화중합화학의 공업용을 그대로 사용하였으며, 반응촉매로서 sodium hydroxide (NaOH), 용제로서 toluene, isopropyl alcohol은 Aldrich chemical사의 1급시약을 사용하였다. 또한 염기성 촉매를 합성하기 위하여 n-methylimidazole, acetonitrile, benzyl bromide sodiumhexafluoroantimoate, 에테르, 에탄올(95%)가 사용되었고, 모두 Aldrich chemical사의 1급시약을 사용하였다.

2-2. 결정성 바이페닐 에폭시의 제조

결정성 바이페닐 에폭시를 제조하기 위하여 합성공정과 염소이온 제거를 위한 정제공정을 거쳤다. 합성공정은 2단계로 이루어지는 바, 첫째 단계는 반응촉매 NaOH 수용액의 준비단계로서, 1,000 mL의 4구 플라스크에 물과 NaOH를 1대1의 비율로 투입하여 50 wt% 농도의 NaOH 수용액을 조제하였고, 반응물의 준비단계로서 2,2', 6,6'-tetramethyl-4,4'-biphenol (TMBP) 단량체와 epichlorohydrin (ECH) 단량체의 비율을 각각 몰비로서 1:2, 1:2.5, 1:4 로 변화시켜 합성하였다.

둘째 단계는 결정성 바이페닐 에폭시를 합성하는 단계로서, 1,000 mL의 반응기에 TMBP 단량체와 ECH 단량체 혼합물을 투입하고, 용매로서 isopropyl alcohol을 투입한 후, N₂ 가스를 30 ml/min의 속도로 주입하면서 질소분위기를 유지하였고, 교반속도 300 rpm으로 교반하면서 용매를 서서히 가열하였다. 반응기의 온도가 60 °C까지 상승하면 온도를 고정시키고 별도로 분액여두에 준비한 NaOH 수용액을 1.7 ml/min 속도로 2시간 동안 균일하게 적하하면서 1시간 동안 숙성반응을 시켜 생성물을 얻었다. 이어서 반응에 참여시킨 ECH 단량체로부터 염소이온이 불순물로서 다량 발생되는데, 전자부품의 재료로 사용하려면 이를 반드시 제거해야 되므로 정제공정을 통하여 이를 제거시켰으며, 그 과정은 다음과 같다.

첫째 단계에서는 합성공정 으로부터 얻은 숙성된 생성물에 증류수 700~800 ml를 생성물에 투입하고, 10분간 70~80 rpm 속도로

교반 후 정지시켜 반응기 하단부위에 emulsion 상태의 수지층과 물 층으로 분리시켰다. 이어서 각각의 층을 분리해 내어 수지층의 수지가 경화되는 것을 방지하기 위하여 이론 수지량 : toluene = 4 : 6의 비율로 하여 toluene을 투입하여 보관하였다. 둘째 단계에서는 이로부터 수지를 샘플로 취하여 삼각 플라스크에 넣어 toluene 일정량을 추가 투입하여 sonicator를 이용하여 완전히 용해시키고, dispenser를 이용하여 0.1N-KOH를 정확히 10 ml를 투입하고 균일하게 유지시킨 후, 70 °C로 유지된 항온조에 방치하여 가수분해성 염소함량을 측정하였다. 이어서 80 °C로 승온 시켜 NaOH 수용성을 한 번에 투입하였고, 2시간 동안 반응을 진행하였다. 이어서 물을 투입 하고 5~10분간 다시 교반시킨 후 30분 동안 정치 하였다.

둘째단계를 거치면서 정치 직후에 반응기 밑 부분에 갈색의 부유물이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이것은 부반응으로 생성된 것으로 판단되어 정치를 30분을 유지 하였고, 분액을 실시하고, 규조토를 이용하여 약 70 torr 압력으로 진공을 걸어주면서 수지를 여과 하였다. 그리고 잔유물을 아세톤으로 씻어 내려 ECH를 회수하고 남은 물질을 호일에 부어 하루 정도 상온에서 건조시켜 최종적으로 TMBP계 결정성 바이페닐 에폭시를 얻었다. 이와 같이 동일한 방법으로 조성을 각각 달리하는 4가지의 결정성 바이페닐 에폭시를 합성한 후, 각각 TMBP-01, TMBP-02, TMBP-03, TMBP-04로 명명하여 Table 1에 나타내었다.

2-3. 1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH) 합성

1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)을 합성하기 위하여 사용된 모든 반응물은 진공상태에서 건조시켰다. 반응물로서 0.05 mol n-methylimidazole (M.W: 82.01 g/mol)와 0.065 mol acetonitrile (M.W:41.05 g/mol)을 80 °C에서 교반해서 20 ml를 미리 준비하였다. 이어서 이를 500 ml 플라스크에 투입하고 교반하면서 0.05 mol benzyl bromide (M.W:171.04g/mol)를 3~4일에 걸쳐서 직접 투입시킨 후, 만들어진 용액을 rotary evaporator로 휘발성 물질을 제거한 후, 형성된 1차 생성물의 무게를 측정하였다. 1차생성물과 동일 몰의 sodiumhexafluoroantimonate (258.73g/mol)를 증류수 500 ml에 용해 후 1차생성물에 첨가하여 상온에서 1일 교반 후 제조된 합성물을 에테르로 세척하여 1일간 진공상태로 건조시켰다. 건조시킨 1차생성물을 95% 에탄올 수용액으로 재결정을 진행한 후, 에테르로 다시 세척하였고, 마지막으로 95% 에탄올 수용액에

서 재결정 과정을 거쳐 하얀 결정을 석출시켜 최종물질을 얻었다.

2-4. 결정성 바이페닐 에폭시의 기기분석

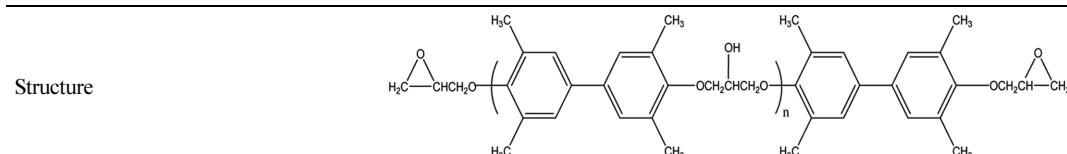
본 연구에서 합성한 결정성 바이페닐 에폭시에 대하여 아래와 같이 기기분석이 이루어졌다. 결정성 바이페닐 에폭시의 구조분석은 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)분석과 핵자기공명분광분석기(nuclear magnetic resonance, NMR)에 의하여 이루어졌고, 수평균분자량과 분자량 분포는 겔투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)에 의하여 이루어졌고, 점성도는 ICI 점도계(cone & plate viscometer)에 의하여 측정되었으며, 경화거동은 시차주사열량계 differential scanning calorimeter, DSC)로 total enthalpy 변화를 측정하였으며, 반응물의 conversion rate는 isothermal scanning에 의하여 이루어졌고, 결정화도는 x-ray diffraction (Rigaku사)를 사용하여 측정되었다. 각각의 기기분석에 대한 분석조건은 다음과 같다. 적외선분광광도계(FTS-40, Bio-Rad, USA) 구조분석 조건은 합성된 결정성 바이페닐 에폭시 수지 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 동안 건조시킨 후 이루어졌고, NMR 분광분석은 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 핵자기공명분광분석기(JNM-AL400, JEOL)에 의하여 이루어졌다. 분자량과 분자량 분포분석은 겔투과 크로마토그래피(R-410, waters, USA)를 사용하여 시료를 진공건조기로 충분히 건조시킨 다음, 시료의 농도는 1.0%, 시료크기 10 mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 컬럼을 연결하여 사용하였으며, 25 °C에서 용매로서 THF를 사용하여 1.0 ml/min의 속도를 유지시켰다. 점성도는 시료를 ICI 점도계의 plate에 올려놓은 다음 spindle No.2를 장착하고 150 °C 조건에서 회전을 유지하면서 측정되었다. 경화거동 실험을 위한 DSC의 조건은 70 ml/min의 질소가스 분위기하에서 0 °C에서 250 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온 시키면서 total enthalpy 변화를 측정하였다. conversion rate를 측정하기 위한 isothermal scanning의 조건은 각각 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C의 일정 온도 조건에서 200 min 동안에 걸쳐 측정되었다. 결정화도를 측정하기 위한 x-ray diffraction (Rigaku사)의 분석조건은 시료의 미분화였다.

2-5. 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)의 합성물 기기분석

합성한 BMH에 대하여 기기분석이 이루어졌는바, 적외선분광광

Table 1. Polymerization conditions and physical properties for synthesized epoxy resin

Products	Monomer (g)		Solvent (g)	Catalyst (g)	Reaction condition		EEW (g/eq)	Hy-Cl (ppm)	ICI viscometer at 150 °C	Molecular weight (Mn, g/mole)	Dispersity (Mw/Mn)	Conversion (%)
	^a TMBP	^b ECH	Monomer/IPA	NaOH	Temperature (°C)	Times (hr)						
TMBP-01	242	186	100/100	80	60	2	185	450	14	371	1.124	75.8
TMBP-02	242	231	100/100	80	60	2	178	380	10	347	1.105	80.2
TMBP-03	242	370	100/200	160	60	2	188	309	9	324	1.073	82
TMBP-04	242	370	100/300	160	60	2	190	870	18	437	1.270	82.3

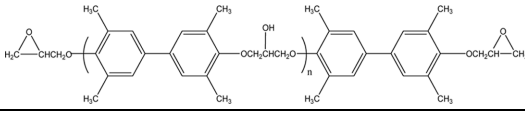
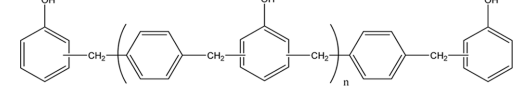
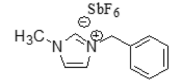


^aTetramethyl biphenol, ^bEpichlorohydrine, EEW : Epoxy equivalent weight, Hy-Cl : Hydrolyzable chlorine content

Table 2. Formula of biphenol-A type epoxy and BMH

Components		Compositions (wt%)		
Epoxy resin	Bisphenol-A type epoxy	99.5	99	98
Catalyst	1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)	0.5	1.0	2.0
Total		100	100	100

Table 3. Formula for biphenyl epoxy and phenol novolac resin containing BMH

Formula		EEW/HEW/CEW ^a	Weight (g)	E/H/C ^b	
Epoxy resin	Biphenyl epoxy		189	10	1
Curing agent	Phenol novolac resin		175	9.25926	1
Catalyst	1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)		341.4	0.16578	0.02
Total (g)			19.42706		

^aEpoxy equivalent weight / Hydroxy equivalent weight / Catalyst equivalent weight.

^bEpoxy / Curing agent / Catalyst

도계 분석과 핵자기공명분광분석기에 의하여 구조분석을 하였고, 경화거동은 DSC에 의하여 이루어졌다. 분석조건은 합성된 BMH 시료를 아세톤에 10 wt%로 희석하여 KBr disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분 동안 건조시킨 후 적외선분광도계(FTS-40, Bio-Rad, USA)에 의하여 이루어졌고, 핵자기공명 분광분석은 JNM-AL 400, JEOL 모델이었으며 용매로서 CDCl₃/TMS를 사용하였다. 한편, 경화거동 실험을 위한 DSC 조건은 70 ml/min의 질소가스 분위기 하에서 0 °C에서 300 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온 시키면서 total enthalpy 변화를 측정하였다.

2-6. 시편 제작

상기에서 합성된 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)의 물성을 측정하기 위하여 2종류로 시편을 제작하였으며, 한 종류는 Table 2와 같은 조성으로 비스페놀 A형 에폭시 수지에 대하여 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 BMH 파우더를 고루 혼합하여 잠재성 경화제 성분으로서의 특성 파악을 위한 시편을 제작하였고, 또 다른 시편의 제작 과정은 다음과 같다. 합성된 결정성 바이페닐 에폭시와 BMH의 물성을 측정하기 위해서 경화제로서 페놀 노볼락 수지를 사용하여 Table 3과 같은 조성으로 페놀 노볼락 수지 경화를 위해 150 °C 까지 열을 가하여 완전히 녹여주고, 온도를 조금 낮추어 130 °C 부근에서 BMH를 넣고 고르게 섞어주면서 다시 110 °C로 온도를 낮춘다. 이 용액에 각 실험에 사용될 특정 촉매를 넣고 균일하게 섞어주는 데, 이때 혼합시간을 측정하면서 분산시킨다. 각각의 시간은 20분과 30분으로 정하였다. 이렇게 만들어진 촉매는 냉동실에서 1시간 이상 급속냉각 시켜 경화시켰다. 제조된 경화물은 분쇄하여 가루형태로 4 °C 이하의 냉장실에서 밀봉 보관하여 최종 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 결정성 바이페닐 에폭시를 합성하기 위하여

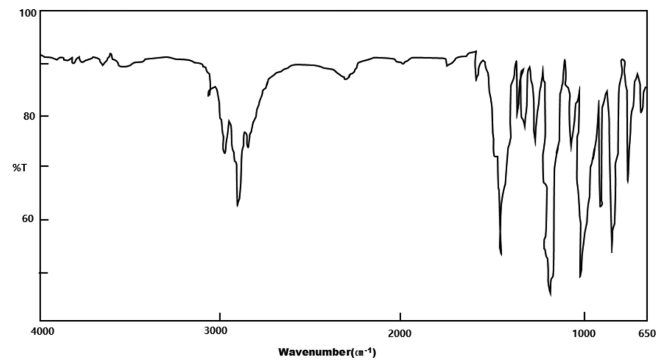


Fig. 1. FT-IR spectra of synthesized TMBP-01.

TMBP와 ECH의 투입 몰비를 1:2, 1:2.5, 1:4로 변화시켰고, 반응촉매로서 NaOH를 사용하였으며, 용제는 isopropyl alcohol을 이룬 수지량 대비 100, 200, 300으로 변화시켜 합성하였다.

이러한 각각의 공정을 거쳐 4종류의 결정성 바이페닐 에폭시가 합성되었으며, 각각의 에폭시 수지 합성에 투입된 각 성분의 투입량과 각각의 합성결과에 대한 물성을 측정하여 Table 1에 함께 나타내었다.

3-1. 결정성 바이페닐 에폭시의 합성 확인

Table 1에 나타난 바와 같이 합성한 4종류의 결정성 바이페닐 에폭시의 구조 확인은 FT-IR 및 ¹H-NMR의 분석으로 이루어졌으며, 대표적으로 Table 1에 나타난 합성 TMBP-01에 대한 분석결과를 Fig. 1, 2에 표시하였다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이, TMBP-01의 FT-IR 스펙트럼에서 3057 cm⁻¹에 C-H 에폭시 oxirane ring의 신축진동, 2965-2873 cm⁻¹에 C-H, CH₂와 CH aromatic 신축진동, 1608 cm⁻¹에 C=C의 신축진동, 915 cm⁻¹에 oxirane ring의 C-O 신축진동이 나타나는 결과를 얻어 바이페닐 에폭시 수지가 합성된 것을 알 수 있었고, 나머지 TMBP-

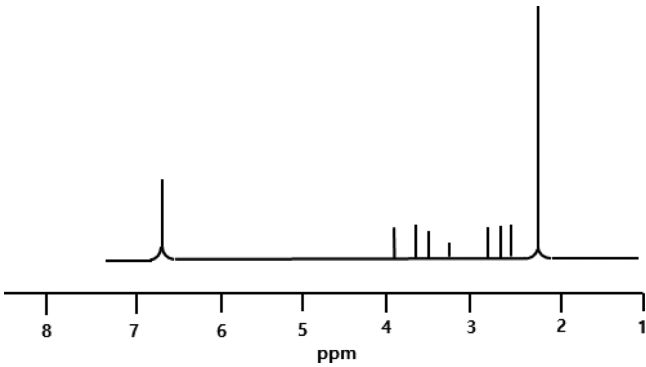


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthesized TMBP-01.

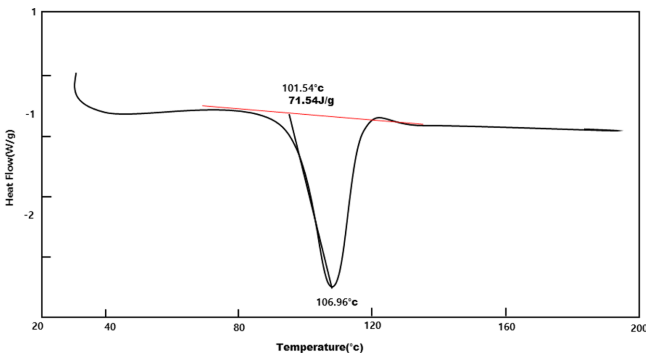


Fig. 3. T_m of synthesized TMBP-01.

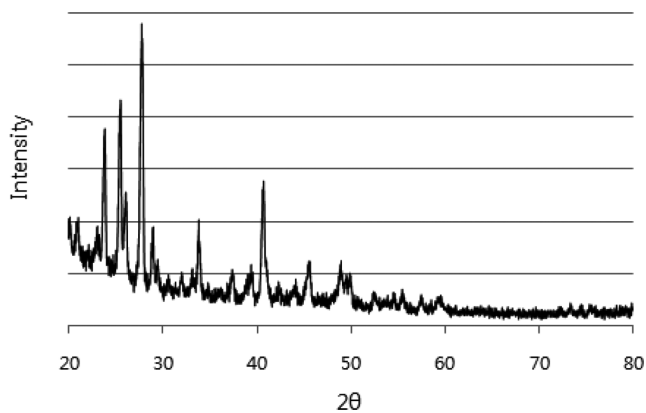


Fig. 4. Crystalline intensity of synthesized TMBP-01.

02, TMBP-03, TMBP-04에 대해서도 동일한 방법으로 분석한 결과, 동일한 결과를 얻었다.

또한, Fig. 2에서 보는 바와 같이, TMBP-01의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, 2.5-2.8 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-O}$, 3.3 ppm에서 CH-O , 3.5 ppm에서 $-\text{CH}_2-$, 2.2 ppm에서 $\text{CH}_3\text{-C}$, 2.1 ppm에서 CH-CO- , 6.9 ppm에서 C=C 의 양성자 흡수피크가 나타나 바이페닐 에폭시 수지가 가지는 작용기의 구조를 확인할 수가 있었고, 나머지 TMBP-02, TMBP-03, TMBP-04에 대해서도 동일한 방법으로 분석한 결과, 동일한 결과를 얻었다. 한편, 4종류의 바이페닐 에폭시에 대하여 DSC로 total enthalpy 변화를 측정하여 대표적인 TMBP-01을 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 108 °C 근방에 T_m 이 존재함을 확인할 수 있었다.

또한 x-ray diffraction을 사용하여 4종류의 결정성 바이페닐 에폭시에 대하여 결정화도를 측정하여 대표적인 TMBP-01을 Fig. 4에 도시하였으며, 20~30° 사이에 강한 intensity peak가 보이는 것으로 보아 본 연구에서 개발한 결정성 바이페닐 에폭시는 높은 결정화도를 지닌 것으로 판단되었다.

3-2. 결정성 바이페닐 에폭시의 물성변화

합성된 각각의 결정성 바이페닐 에폭시에 대하여 점성도, 수평균 분자량, 분자량분포도, 수율 등을 측정하여 Table 1에 각각의 합성 조건과 함께 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 결정성 바이페닐 에폭시의 단량체의 함량 변화는 합성된 수지의 물리적 특성에 영향을 미치는 것으로 나타났고 결정성 바이페닐 에폭시의 단량체인 TMBP와 ECH의 몰비가 1:2, 1:2.5, 1:4로 함량이 증가됨에 따라 점성과 수평균분자량은 조금씩 증가하는 경향으로 나타났고, 분자량 분포도는 단량체의 몰비와 반응축매의 농도에 기인하는 것으로 나타났으며, 전환율에도 영향을 미치지 않은 것으로 나타났다.

3-3. 1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH) 합성확인

합성한 BMH의 FT-IR 분석결과를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, $3,145\text{ cm}^{-1}$ 에 C-H 의 신축진동, $1,618\text{ cm}^{-1}$ 에 C=C 의 신축진동, $1,415\text{ cm}^{-1}$ 에의 C-N 신축진동이 나타나 본 연구가 목적인 바대로 BMH가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

또한 이에 대하여 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과를 Fig. 6에 나타냈다. Fig. 6에서 보는바와 같이 7.40~7.45 ppm에서 방향족 고리 피크가 보였고, 8.68 ppm에서 이미다졸 피크가 보였으며, 2.20 ppm에서 $-\text{CH}_2-$ 피크가 나타나 BMH가 원만히 합성된 것을 확인할 수 있었다.

3-4. BMH를 이용한 비스페놀 A형 에폭시와 결정성 바이페닐 에폭시의 경화거동

합성한 BMH의 경화거동을 확인하기 위하여 일반적인 에폭시인 비스페놀 A형 에폭시와 잠재성 경화제 성분으로서의 특성 파악을 위한 축매 BMH의 함량을 각각 99.5/0.5, 99.0/1.0, 98.0/2.0 wt%/

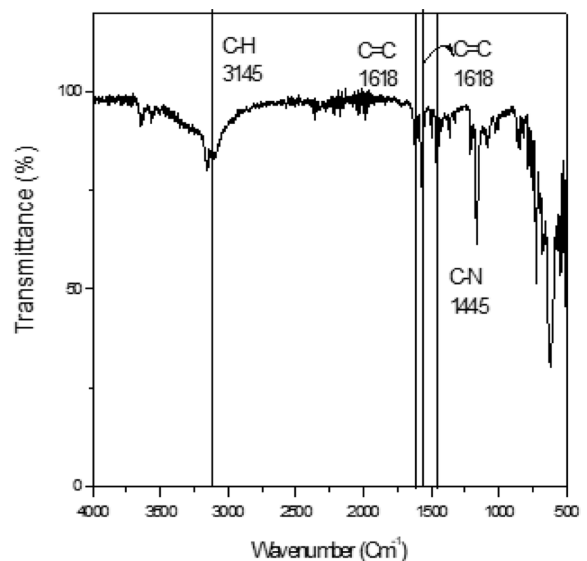


Fig. 5. FT-IR of synthesized BMH.

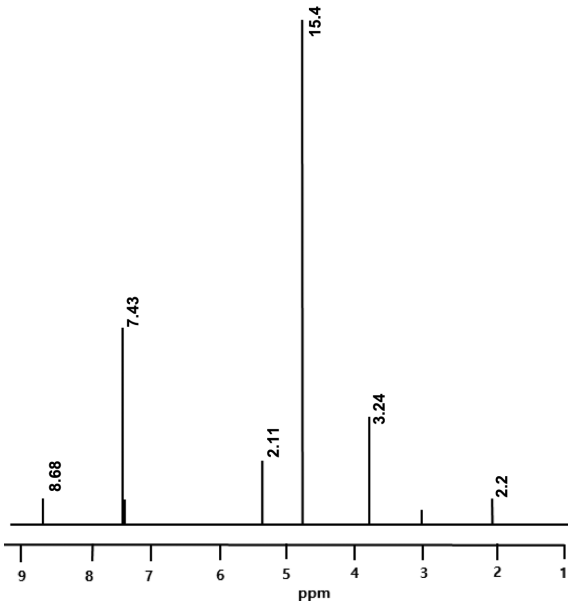


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of synthesized BMH.

wt% 비율로 정하여 Table 2에 나타내었으며, 각각의 조성대로 혼합하여 온도변화에 따라 열흐름을 측정하여 Fig. 7에 도시하여 경화거동을 고찰하였다.

Table 2의 배합조건에 따라 진행한 결과, Fig. 7에서 보는 바와 같이 에폭시의 경화가 162.56 °C~186 °C의 온도 범위에서 일어났으며, 경화제로서 BMH의 함량이 증가할수록 낮은 온도에서 경화가 일어남을 확인하였다. 이로부터 경화개시 온도 이하에서는 반응이 일어나지 않으므로 뛰어난 열잠재 특성을 가지고 있다고 판단된다.

Fig. 8은 온도변화에 따라 측정된 비스페놀 A형 에폭시 수지의 경화전환율을 도시한 그래프이며, 경화전환율의 경우, 비스페놀 A형 에폭시 수지는 경화개시 온도 이후 빠른 전환율을 보이는 것으로 판단되며, BMH는 일반적인 에폭시수지에도 반응성이 우수한 결과로 나타났다. 또한, Table 3은 BMH를 포함한 결정성 바이페닐 에폭시와 페놀 노볼락 수지의 배합표로서 BHM의 촉매로서의 거동을 고찰하기 위한 처방전이며, Fig. 9는 변환율 변화에 따른 등온 전환율을 나타낸 것이다. Table 3에서 나타낸 바와 같이 합성된 결정성 바이페닐 에폭시와 경화제로 페놀 노볼락 수지를 사용하고 경화촉매로서 BMH를 사용하여 경화거동을 분석한 결과, Fig. 10에서

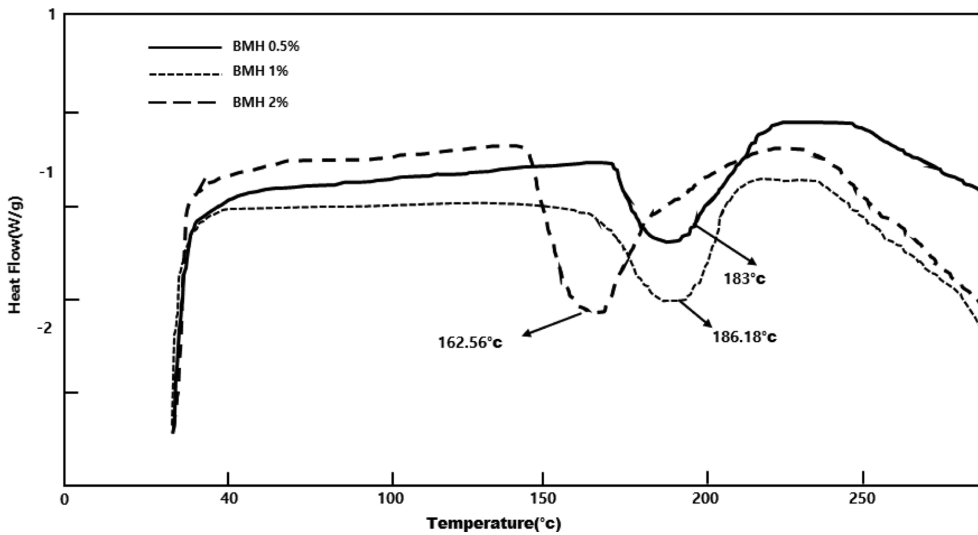


Fig. 7. Heat flow of bisphenol-A type epoxy resin composition at different temperature according to the concentration of BMH.

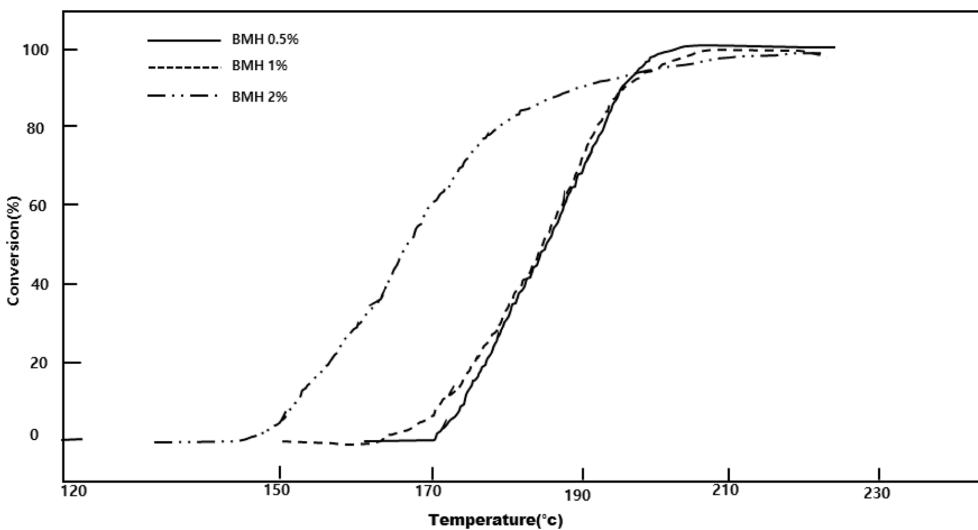


Fig. 8. Conversion rate of bisphenol-A type epoxy resin composition at different temperature according to the concentration of BMH.

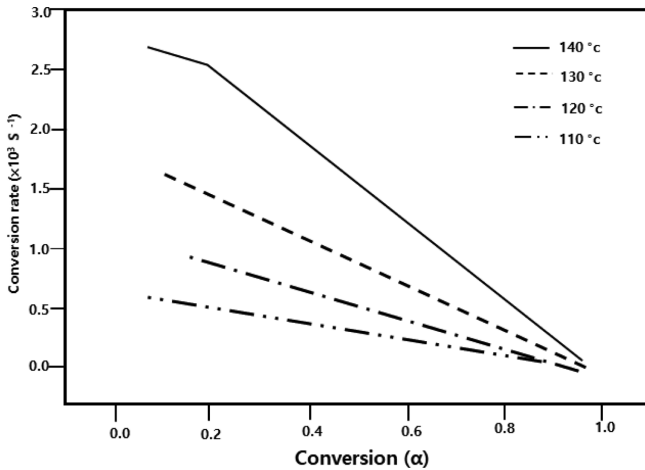


Fig. 9. Isothermal conversion rate as a function of conversion of biphenyl epoxy, phenol novolac resin and BMH composition; the concentration of BMH is $9.1 \times 10^{-3} \text{M}$.

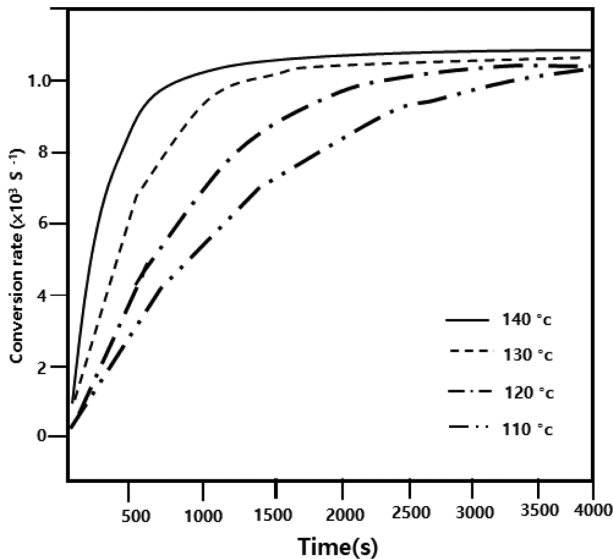


Fig. 10. Conversion rate as a function of time at several isothermal temperature of biphenyl epoxy, phenol novolac resin and BMH composition.

와 보는 바와 같이, BMH는 경화촉매로서의 효과를 지니고 있으며, 경화전환 속도도 140 °C 등온 조건 시 3600 s 이내 임을 보여주는 바, 저온에서 빠른 전환속도를 지녔음을 알 수 있었다. 따라서, 다양한 온도에서의 경화 전환율을 보면 110 °C와 같은 저온 시에도 불완전 경화가 아닌 우수한 전환율을 지녔음을 알 수 있었다.

3-5. 반도체 봉지재료의 산업화

EMC에서 요구특성은 일차적으로 에폭시의 개량을 통해 성형성, 내열성을 확보하는 것이었으며, 이 요구를 만족시키기 위하여 저점도 에폭시, 저흡습 에폭시, 높은 유리전이온도를 나타내는 에폭시가 필요하였다. 편삽입형 반도체나, 두께가 두꺼운 표면실장형 반도체에는 성형성이 양호한 노블락형 에폭시를 필러함량 70~85 wt%의 EMC가 성형되지만, 실장효율의 향상을 위한 반도체의 두께가 50% 이상 감소된 표면 실장형 반도체는 외부의 미세한 환경변화가

칩에 직접적인 영향을 주기 때문에 내습 특성이 양호한 바이페닐 에폭시를 기본으로 필러함량 85~90 wt%의 EMC가 적용되므로 본 연구 결과는 이를 만족시켰다고 판단된다. 따라서 본 연구결과는 경화성을 개선하기 위한 새로운 촉매를 개발함으로써 산업현장에서 필요로 하는 상온 저장성을 유지하였기 때문에 성공적인 EMC 용 제품화가 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 결정성 바이페닐 에폭시와 경화 촉매로서 1-benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)를 합성하였다. 합성된 에폭시 수지와 열기성 촉매에 대한 확인을 진행하였으며, 경화거동을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) Tetramethyl biphenol (TMBP) 단량체와 epichlorohydrine (ECH) 단량체의 몰비는 1:4일 때 반응촉매를 4몰정도 사용시 분자량 분포와 반응 전환율이 양호함을 확인하였다.
- (2) 결정성 바이페닐 에폭시 수지는 용점(T_m)의 존재와 결정화도의 강한 피크, 저점도화를 특성으로 갖는 수지임을 확인하였다.
- (3) 1-Benzyl-3-methyl-imidazolium hexafluoroantimonate (BMH)의 합성과 경화거동 실험에서 BMH는 잠재성 경화제 및 반응 촉매제로 사용될 수 있음을 확인하였다.
- (4) 본 연구에서 합성한 결정성 바이페닐 에폭시와 BMH 촉매를 사용하여 경화제로 페놀 노블락 수지와외의 경화거동 실험 결과, 우수한 반응 전환율과 빠른 경화성을 확인하였다.
- (5) 본 연구결과는 반도체 봉지재료로 사용되는 EMC의 물성을 만족하여 제품화가 가능할 것으로 판단된다.

References

1. Kim, H. K. and Yoo, J. H., *Chemworld.*, **38**(3), 31(1998).
2. Nguyen, L. T., Gee, S. A. and Bogert, W. F., "Effect of Configuration on Plastic Packages," *J. Electron. Packaging*, 397-404 (1991).
3. Moore, T. and Mckenna, R. G., *Characterization of Integrated Circuit Packaging Materials*, Manning, 274(2013).
4. Sands, P., *Principles of International Environmental Law*, second ed., Cambridge(2003).
5. Farren, C., Akatsuka, Y. and Takezawa, Y. Itoh., "Thermal and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Epoxy Resin as a Function of Mesogen Concentration," *Polymer*, **42**(4), 1507-1514(2001).
6. Kim, W. G., Yoon, H. G. and Lee, J. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1940(2000).
7. Han, S., Kim, W. G., Yoon, H. G. and Moon, T. J., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 773(1998).
8. Han, S., Kim, W. G., Yoon, H. G. and Moon, T. J., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **37**, 713(1999).
9. Kim, W. G., Yoon, H. G. and Lee, J. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2711(2001).
10. Farren, C., Akatsuka, M., Takezawa, Y. and Itoh, Y., "Thermal and Mechanical Properties of Liquid Crystalline Epoxy Resin as a Function of Mesogen Concentration," *Polymer*, **42**(4), 1507 (2001).
11. Kim, W. G. and Lee, J. Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1942(2002).

12. Law, J. H. W. and Crivello, J. V., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **34**, 3231(1996).
13. Uno, H., Takata, T. and Endo, T., *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1675(1991).
14. Hamerton, I., Howlin, B. J., Jones, J. R., Liu, S. and Barton, J. M., *J. Mater. Chem.*, **6**, 30(1996).
15. Buist, G. J., Hamerton, I., Howlin, B. J., Jones, J. R., Liu, S. and Barton, J. M., *J. Mater. Chem.*, **4**, 1793(1994).
16. Ricciardi, F., Romanchick, W. A. and Joullie, M. M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett Ed.*, **21**, 633(1983).
17. Kobayashi, M., Sanda, F. and Endo, T., *Macromolecules*, **32**, 4751(1999).
18. Moriguchi, T., Nakane, Y., Tajata, T. and Endo, T., *Macromolecules*, **28**, 4334(1995).
19. Wang, L. and Wong, C. P., Proceedings of the 1999 International Symposium on Advanced Packaging Materials; IEEE; Braselton, USA, 67(1999).