

나노크기 실리카를 사용한 반도체용 액상 에폭시 수지 성형재료의 흡습성질

김 환 건[†]

[†]서경대학교 화학생명공학부

Moisture Absorption Properties of Liquid Type Epoxy Encapsulant with Nano-size Silica for Semiconductor Packaging Materials

Whan Gun Kim[†]

[†]Department of Chemical and Biological Engineering, Seokyeong University

ABSTRACT

The moisture absorption properties such as diffusion coefficient and moisture content ratio of liquid type epoxy resin systems with the filler were investigated. Bisphenol A type and Bisphenol F type epoxy resin, Kayahard MCD as hardener and 2-methylimidazole as catalyst were used in these epoxy resin systems. The nano-sized spherical type fused silica as filler were used in order to study the moisture absorption properties of these liquid type epoxy encapsulant according to the change of filler size. The temperature of glass transition (T_g) of these epoxy resin systems was measured using Dynamic Scanning Calorimeter (DSC), and the moisture absorption properties of these epoxy resin systems according to the change of time were observed at 85°C and 85% relative humidity condition using a thermo-hygrostat. The diffusion coefficients in these systems were calculated in terms of modified Crank equation based on Ficks' law. An increase of T_g and diffusion coefficient with filler size in these systems can be observed, which are attributed to the increase of free volume with T_g. The change of maximum moisture absorption ratio according to the filler size and filler content cannot be observed; however, the diffusion coefficients of these systems decreased with filler content. The diffusion via free volume is dominant in the epoxy resin systems with low nano-sized filler content; however, the diffusion with the interaction of absorption according to the increase of the filler surface area is dominant in the liquid type epoxy encapsulant with high nano-sized filler content.

Key Words : Epoxy Encapsulant, Diffusion, Moisture Absorption Ratio, Filler , Semiconductor

1. 서 론

최근 반도체 실장의 고밀도화, 박형화, 고속화, 시스템화, 저가격화 등에 대응하기 위하여 각종 CSP(Chip Scale Package), 복수의 Chip을 하나의 Package에 평면 혹은 입체적으로 쌓아 넣은 Multichip Package, 적층 Package등이 개발되고 있다. 이러한 Package에서 각종의 실장 및 성형방식에 대응하기 위하여 COB(Chip on Board) 또는 TAB(Tape Automated Bonding)기술을 사용한 TCP(Tape Carrier Package)의 코팅재료 및 Underfill재료등에 액상 에폭시 수지성형재료가 사용되고 있

다[1,2]. Package형태가 다양화함에 따라 Package대응이 용이한 액상 에폭시 수지성형재료의 수요가 신규 Package분야에서 증가하고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 무납 리플로우 솔더링 방식은 기존 공정보다 고온에서 이루어지기 때문에 내열성이 우수하고 내습 특성이 향상된 패키지 재료를 요구하고 있다. 특히 본 공정에서의 가장 큰 문제는 패키지 자체가 직접 열에 접촉이 되기 때문에 반도체 소자 내부에 침투한 수분의 증기압에 의한 팽윤현상이라고 불리는 패키지 균열이다. 또한 패키지 내부로 침투한 수분은 패키지 재료의 연성화와 접착력의 감소를 유발하여 Solder Bump 또는 Wire Bond와 박리현상이 나타나 반도체 패키지의 신뢰성 저하를 초래하고 있다. 이와 같이 무납 솔더

[†]E-mail : whgunkim@gmail.com

링 방식의 도입과 반도체 소자의 박형화 추세에 따라 CSP와 같은 반도체 소자의 패키지 소재에는 기존의 재료에 비해 더 높은 수준의 내열성과 내습특성을 요구하고 있다[3-5]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 충전재(Filler)의 사용이 필수적이다. 고내열, 고내습 특성을 갖는 다양한 에폭시 수지 및 수지성형물의 연구 개발을 통해 에폭시 수지성형물의 포화흡습율을 줄이는 노력과 침투한 수분에 의한 불량요인을 견딜 수 있는 패키지 재료 자체의 물성을 향상시키는 노력 등이 수행되어 왔다. 이를 위해서는 에폭시 수지 및 경화제의 선정도 중요하지만, 이를 보강할 수 있는 충전재의 도입이 매우 중요하다. 특히 이러한 충전재의 도입을 통하여 에폭시 수지 성형재료의 열팽창계수 저감 및 고온강도가 향상될 수 있다[6-9].

본 연구에서는 이러한 충전재가 에폭시 수지 성형재료의 내열, 내습 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 특히 충전재의 입자 크기에 따른 내열 및 내습 특성의 영향을 조사하였다. 본 실험에서는 구형의 나노크기의 평균입도를 갖는 실리카를 충전재로 사용하여, 에폭시 수지 성형물의 흡습특성을 실리카의 평균입도에 따라 분석하였다. 흡습특성으로는 수분의 확산계수와 포화흡습율을 측정하여 비교하였다. 내열특성 평가를 위해 각 성형물의 유리전이온도를 측정하였다. 또한 에폭시 수지변화에 따른 흡습율 및 수분의 확산계수를 측정함으로써 수지변화에 따른 수지성형물의

흡습특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시료

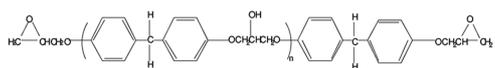
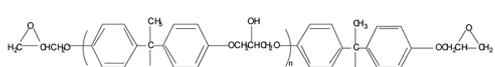
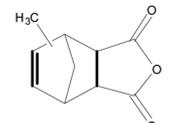
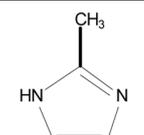
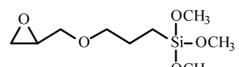
성형 재료 제조에 사용된 에폭시 수지는 Nippon Kayaku Co. 제품인 Bisphenol F type의 RE-304S 및 Bisphenol A type의 RE-310S 사용하였다. 경화제로는 Nippon Kayaku Co.의 Kayahard MCD을, 경화 촉매로는 2-Methyl Imidazole(Aldrich Co.)을 사용하였다. 충전제로는 Denka사의 나노 실리카를, Coupling Agent로는 3-glycidoxy propyl trimethoxy silane을 사용하였다.

Table 1에 각 원료성분의 구조와 Grade명을 나타내었다. 본 실험에 사용된 구형 나노 실리카는UFP-80(평균입도=34 nm, 비표면적=80 m²/g)과 UFP-30(평균입도=99 nm, 비표면적=30 m²/g)을 사용하였으며, Fig. 1에 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 측정된 실리카의 성상을 나타내었다.

2.2. 성형재료 및 시편

미충전 에폭시 수지 시스템의 제조에는 액상 에폭시 수지와 경화제를 당량비 1:1을 기준으로 섞은 다음 촉매를 넣고 Thinky Mixer(AR-250, Thinky Co.)로 약 3분 정도 혼합한 후에 1분 정도 탈포 작업을 하였다. 탈포 작업 후 잘 섞인 혼합물을 형틀에 부은 후 시료가열

Table 1. Chemicals Used in This Study

Component	Chemical Structure	Grade
Epoxy Resin		RE-304S (Nippon Kayaku Co.)
Epoxy Resin		RE-310S (Nippon Kayaku Co.)
Hardener		Kayahard MCD (Nippon Kayaku Co.)
Catalyst		2-methyl imidazole (Aldrich Co.)
Coupling Agent		TC-100 (Union Carbide Co.)

성형기(Hot Press)를 이용하여 성형기의 상판, 하판 온도를 350°C, 압력 1000 Kg/cm³의 조건 하에서 2시간 정도 경화 후 형틀에서 꺼내었다. 이 시편을 150°C의 진공건조기에서 6시간 동안 후경화 하였다. 흡습을 측정 위한 시편의 두께는 성형 후 Micrometer로 측정하였다. 충전재를 사용한 에폭시 수지 성형재료 제조에는 우선 충전재의 표면처리를 위하여 충전재에 Coupling Agent를 넣고 Think Mixer에서 충분히 혼합한 후 성형재료 제조에 사용하였다. 여기에 액상 에폭시 수지와 경화제를 당량비 1:1로 하여 앞에서 언급한 동일한 과정을 거쳐 에폭시 수지 성형재료와 시편을 제조하였다.

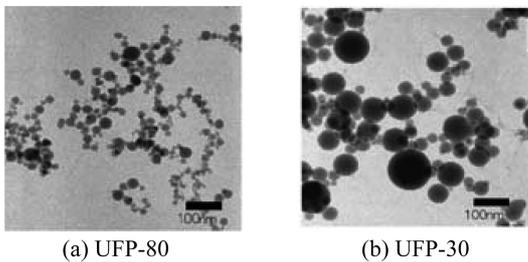


Fig. 1. Shape of Nano-sized Fillers; (a) UFP-80, (b) UFP-30.

2.3. 흡습율, 포화흡습율 및 확산계수

항온항습기를 이용하여 85°C, 85% 상대습도 조건하에서 흡습율을 측정하였다. 흡습율은 다음 식을 이용하였다.

$$C_t = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \tag{1}$$

여기서 C_t는 시간에 따른 흡습율, W_t는 t 시간에서의 시편의 무게, W₀은 초기 시편의 무게이다. 포화흡습율의 측정은 시료를 100°C의 끓는 물속에 5일 정도 방치한 후 질량을 측정하여 포화 흡습율을 측정하였다. 포화 흡습율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$C_\infty = \frac{(W_\infty - W_0)}{W_0} \times 100 \tag{2}$$

여기서 C_∞는 포화흡습율, W_∞는 100°C의 끓는 물속에 5일 정도 방치한 후의 시편의 무게, W₀은 초기 시편의 무게이다.

에폭시 수지 성형 재료의 확산계수를 측정하기 위하여 다음의 변형 Crank 방정식을 이용하였다[10,11].

$$\frac{C(t)}{C_\infty} = \left[4 \left(\frac{Dt}{\pi} \right) \right] \left(\frac{C_\infty - C}{C_\infty} \right) + \left[1 - \exp \left\{ -7.3 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{0.75} \right\} \right] \left(\frac{C}{C_\infty} \right) \tag{3}$$

여기서, C(t)는 흡습율, C_∞은 포화흡습율, D는 확산계수, t는 시간, l은 시편두께이다.

2.4. 유리전이온도

시료의 경화특성을 조사하기 위하여 Tg(유리전이온도)를 측정하였다. 질소 Purging 하에서 TA Instruments사의 시차주사열량계(DSC, Model명: TA-2000)를 이용하여 측정하였으며, 승온조건은 0°C에서 250°C까지 10°C/min. 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 각 에폭시 수지 변화에 따른 흡습율 변화를 나타내었다. Fig. 2에 나타낸 이론 값은 식 (3)을 이용하여 나타낸 것이다. 확산계수는 이식을 이용하여 실험 값으로부터 구하였다. 그림에서 보듯이 이론 값과 실험치가 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 대략적으로 50 시간까지는 급격한 흡수율의 변화를 보이나 그 이

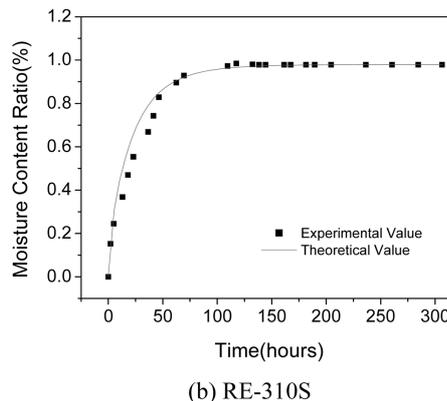
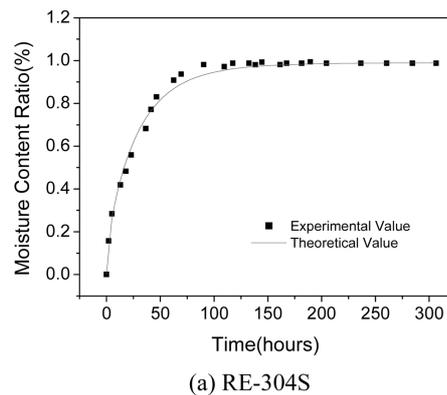


Fig. 2. Moisture absorption Properties of Epoxy Resin Systems with UFP 80 as filler content 40wt%; (a) RE-304S, (b)RE-310S.

상의 시간이 경과하면 흡수율의 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

이러한 각 충전된 액상 에폭시 수지 시스템의 유리전이온도와 식 (3)을 이용하여 계산한 확산계수 및 측정된 포화흡수율을 다음의 Table 2 및 Table 3에 정리하였다. Bisphenol F type 인 RE-304S를 에폭시 수지

로 사용한 시스템을 Table 2에, Bisphenol A type 에폭시 수지인 RE-310S를 사용한 시스템을 Table 3에 나타내었다. 본 실험에 사용된 에폭시 수지 성형재료의 경우 Table 2과 Table 3에서 보듯이 포화흡수율은 1% 내외에서 거의 변화가 없었으며 충전재의 함량변화에 대해서도 변화를 보여주지 않았다. 그러므로 포화흡수

Table 2. Moisture Absorption Properties and Glass Transition Temperature of Bisphenol F Type Epoxy Resin Systems with fillers

Filler	Filler Content (%)	T _g (°C)	Diffusion Coefficient (mm ² /hr)	Maximum Moisture Content Ratio (%)
UFP-30	60	94.6	0.028	1.00
	55	95.6	0.035	1.00
	50	96.3	0.064	1.00
	40	95.7	0.071	1.01
UFP-30 /UFP-80 (4:1)	60	84.7	0.021	1.00
	55	85.6	0.022	1.00
	50	83.5	0.023	1.00
	40	85.9	0.024	1.00
UFP-30 /UFP-80 (3:2)	60	78.7	0.011	1.00
	55	75.6	0.016	1.00
	50	74.7	0.016	1.00
	40	77.4	0.028	1.00
UFP-80	40	62.3	0.011	1.00

Table 3. Moisture Absorption Properties and Glass Transition Temperature of Bisphenol A Type Epoxy Resin Systems with fillers

Filler	Filler Content (%)	T _g (°C)	Diffusion Coefficient (mm ² /hr)	Maximum Moisture Content Ratio (%)
UFP-30	60	104.3	0.011	1.00
	55	105.3	0.018	1.00
	50	105.0	0.024	1.00
	40	105.6	0.032	1.00
UFP-30 /UFP-80 (4:1)	60	92.7	0.010	1.00
	55	93.5	0.015	1.01
	50	92.6	0.018	1.00
	40	91.9	0.021	0.99
UFP-30 /UFP-80 (3:2)	60	88.8	0.008	0.99
	55	87.7	0.013	0.99
	50	86.0	0.014	1.00
	40	86.4	0.015	1.00
UFP-80	40	71.0	0.010	1.00

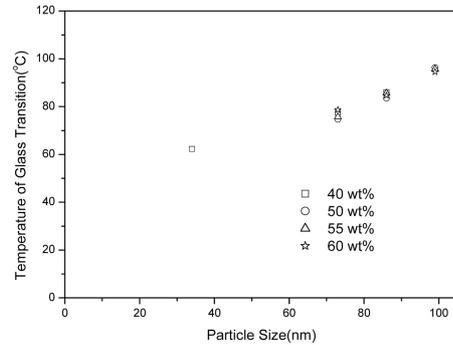
율은 충전재의 양과는 큰 관련이 없으며 에폭시 수지 종류에 관련된다고 사료된다. 본 실험에 사용된 RE-304S 및 RE-310S 에폭시 수지 모두 Bisphenol Type에 기반을 둔 에폭시 수지로서 포화흡습율에서는 큰 차이를 보여주지 않는다.

Fig. 3에 나노 실리카의 평균입도와 함량에 따른 에폭시 수지 시스템의 유리전이온도의 관계를 나타내었다. 평균입도 99nm의 UFP-30과 평균입도 34 nm의 UFP-80을 Table 2과 Table 3에 나타낸 바와 같이 중량 비율 4:1과 3:2로 혼합하여 평균입도 86 nm와 73 nm로 만들어 사용하였다. 일반적으로 입자의 크기가 작을수록 비표면적이 증가하여 충전재의 함량을 증가시키기 어렵다. 본 실험에서는 시편이 잘 제조될 수 있는 적정 충전재의 함량의 범위 내에서 실험을 진행하였다. 평균입도 99 nm의 UFP-30의 경우 충전재의 함량이 60wt%까지 제조가 가능하였으나, 평균입도 34 nm의 UFP-80의 경우 40 wt% 이상에서는 시편제조가 불가능하여 실리카 함량 40 wt% 만을 비교하였다.

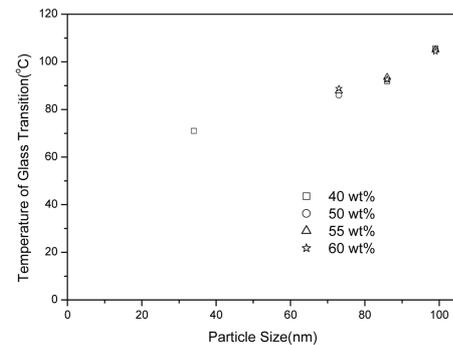
Fig. 3에서 보듯이 나노 실리카의 입자크기가 증가함에 따라 유리전이온도는 증가하나 실리카의 함량변화에 따른 유리전이온도의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 이는 나노 크기의 미세한 입자들이 에폭시 수지와 경화제 사이에 고르게 분포함으로써 경화반응에서의 열 전달 및 반응진행을 방해하는 것으로 생각할 수 있다. 유리전이온도는 에폭시 수지에 관련된 특성이므로 충전재의 함량이 증가하여도 유리전이온도는 거의 변화하지 않았다. Bisphenol A Type인 RE-310S를 사용한 수지성형재료의 유리전이온도가 Bisphenol F Type의 RE-304S를 사용한 시스템보다 높은 것은 Bisphenol A type의 Methyl Group에 의한 내열성 향상에 기인한다고 생각할 수 있다.

Fig. 4에 충전재의 입자 크기 변화에 따른 확산계수의 변화를 나타내었다. 입자 크기가 증가할수록 확산계수가 증가 함을 알 수 있다. 일반적으로 고분자 경화 시스템에서의 물질의 이동은 자유부피(Free Volume)와 연관 시킬 수 있다. Vrentas등은 glassy polymer-penetrant 시스템의 부피거동에 대한 모델을 제안 하였다 [12,13]. 이 모델에 의하면 고분자 시스템의 부피는 소위 van der Waals 부피라 할 수 있는 물질이 차지하고 있는 부피(Occupied Volume), 고분자 결합의 진동에너지에 기인하는 Interstitial Free Volume 및 부피 완화 (Volume Relaxation)와 고분자의 가열과 냉각에 발생한 Hole Free Volume으로 나눌 수 있다. 실제 물질의 이동에 관련된 부피는 Hole Free Volume으로 고분자 부피의 총 변화는 이것에 의해 좌우된다고 할 수 있다.

고무 상태의 고분자는 고분자 완화가 빨리 이루어지므로 평형부피를 얻을 수 있으나 유리상태의 고분자는 완화가 느리기 때문에 여분의 자유부피를 고분자 내에 포함시킬 수 있다.



(a) RE-304S



(b) RE-310S

Fig. 3. The Change of Glass Transition Temperature according to the particle size and content of nano-sized silica: (a) RE-304S, (b) RE-310S.

그러므로 일반적으로 유리전이온도가 높은 시스템이 더 많은 자유부피를 갖게 된다. 이러한 관점에서 생각하여 볼 때, Fig. 3에서 보듯이 본 시스템의 경우, 입자 크기가 증가할수록 유리전이온도가 증가한다. 그러므로 유리전이온도가 높을수록 자유부피가 증가하므로 확산계수가 증가한다고 설명할 수 있다. 이와 같은 현상을 유리전이온도가 낮은 Bisphenol F Type의 RE-304S에서 현저하게 관찰할 수 있다. 확산 계수는 유리전이온도와는 다르게 충전재의 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 충전재의 함량이 증가함에 따라 에폭시 수지 성분의 양이 감소함으로 상대적으로 자유부피의 비율이 감소함에 따른 확산계수의 감소로 생각 할 수 있다.

그러나 유리전이온도가 비교적 높은 RE-310S의 경

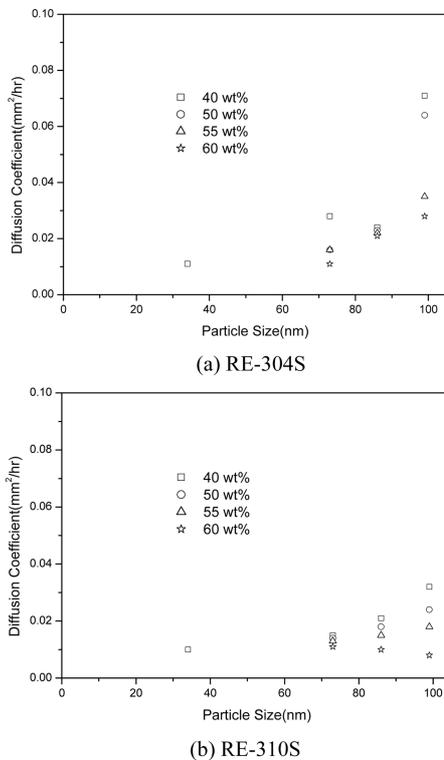


Fig. 4. The Change of Diffusion Coefficient according to the particle size and content of nano-sized silica: (a) RE-304S, (b) RE-310S.

우 충전재 함량이 60 wt%의 경우 확산계수의 차이는 적지만 오히려 입자의 크기가 증가함에 따라 유리전이 온도가 증가하여 자유부피가 증가함에도 불구하고 확산계수가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 충전재의 함량이 높은 경우, 단순히 에폭시 수지의 자유부피에 의한 확산 보다는 충전재 표면에 수분의 흡착이 현저하게 증가되므로 확산 Mechanism은 흡착에 좌우된다고 할 수 있다[14,15]. 그러나 RE-304S의 경우에는 이러한 경향이 나타나지 않으므로 자유부피에 의한 확산 Mechanism과 충전재 표면의 흡착에 의한 확산 Mechanism이 서로 상호작용하여 에폭시 수지의 종류와 충전재의 함량에 따라 변화하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

차세대 반도체 패키지로 주목을 받고 있는 CSP의 성형수지 등 향후 사용증가가 예상 되는, 나노크기의 실리카를 충전재로 사용한 액상 형태의 에폭시 수지 시스템의 흡습특성을 조사하였다. 액상 에폭시 수지로

Bisphenol A와 Bisphenol F Type의 RE-310S와 RE-304S 수지를 사용하였다. 내열성이 비교적 우수한 RE-310S에폭시 수지를 사용한 성형재료의 유리전이온도가 RE-304S를 사용한 수지성형재료보다 높게 관찰되었다. 나노 실리카의 입자 크기가 증가함에 따라 유리전이온도와 확산계수가 증가하였다. 이를 유리전이온도 증가에 따른 자유부피의 증가로 설명하였다. 이 현상은 충전재의 함량이 낮을 수록, Bisphenol F Type RE-304S를 사용한 에폭시 수지 시스템에서 현저하게 관찰되었다. 충전재의 함량이 높은 경우 확산계수가 약간 감소하는 현상을 Bisphenol A Type RE-310S를 에폭시 수지로 사용한 시스템에서 관찰 할 수 있었다. 이는 충전재의 표면을 통한 수분의 흡착에 의한 흡착지배 확산으로 확산계수가 감소하는 것으로 판단된다.

감사의 글

The author thanks Nippon Kayaku Co., and Denka for their generous supply of samples and fruitful discussions.

참고문헌

- Manziona, L.T., "Plastic Packaging of Microelectronics Devices," Van Nostrand Reinhold: New York, U.S.A., 1990.
- Ogata, M., "Technical Trends in Liquid Encapsulant for Semiconductor Devices", Hitachi Chemical Technical Report, Vol. 39, pp.7-12, 2002.
- Yoon, H.G. and Kim, W.G., "Polymer for Electronics", Moonundang, 2001.
- Rabindra, N., "Green Nanocomposites for Electronic Packaging", Electronic Components and Technology Conference, pp.793-800, 2009.
- Kim, W.G. and Nam, T.Y., "Curing Characteristics of o-Cresol Novolac Epoxy Resin Modified by Bismaleimide", J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem., Vol. 34, pp.957-962. 1996.
- Kim, W.G. and Ryu, J. H., "Physical Properties of Epoxy Molding Compound for Semiconductor Encapsulation According to the Coupling Treatment Process Change of Silica", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 65, pp.1975-1982, 1997.
- Kim, W.G. and Ryu, J.H., "The Change of Physical Properties of Epoxy Molding Compound According to the Change of Softening Point of o-Cresol Novolac Epoxy Resin", J. Korean Chem. Soc., Vol. 40(1), pp.81-86, 1996.

8. Ryu, J. H., Choi, K.S., and Kim, W.G., "Latent catalyst Effects in Halogen-Free Epoxy Molding Compounds for Semiconductor Encapsulation", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 96, pp.2287-2299, 2005.
 9. Kim, W.G., "Cure Properties of Self-Extinguishing Epoxy Resin Systems with Microencapsulated Latent Catalysts for Halogen-Free Semiconductor Packaging materials", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 113, pp.408-417, 2009.
 10. Crank, J.; "the Mathematics of Diffusion 2nd Ed.", Oxford University Press: N.J., U.S.A., 1975.
 11. Bastioli, C., and Romano, G., "Water sorption and mechanical properties of acrylic based composites", *J. Materials Sci.*, Vol. 22, pp.4207-4214, 1987.
 12. Vrentas, J.S., Duda, J.L., and Ling, H.C., "Antiplasticization and Volumetric Behavior in Glassy Polymers", *Macromolecules*, Vol.21, pp.1470-1475. 1988.
 13. Vrentas, J.S. and Vrentas, C.M., "Volumetric Behavior of Glassy Polymer-Penetrant Systems", *Macromolecules*, Vol.22, pp.2264-2266. 1989.
 14. Braun, T., Hausel, F., Bauer, J., Wittier, O., Mrossko, R., Bouazza, M., Becker, K.-F., Oestermann, U., Koch, M., Bader, V., Minge, C., Aschenbrenner, R., and Reichl, H., "Nano-Particle Enhanced Encapsulants for Improved Humidity Resistance", *Electronic Components and Technology Conference*, pp.198-206, 2008.
 15. Asaad, J., Gomaa, E., and Bishay, I.K., "Free-volume properties of epoxy composites and its relation to macrostructure properties", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 490, pp.151-156, 2008.
-
- 접수일: 2010년 5월 25일, 심사일: 2010년 6월 3일
게재확정일: 2010년 6월 15일