

전자패키지용 가교성 접착소재

수원대학교 신소재공학과 장건수

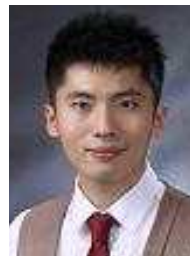
1. 서론

전자패키징 고분자 소재에는 칩과 기판, 칩과 칩, 기판과 기판을 접합시키는 접착소재와 완료된 접합부품의 보호용 에폭시 몰드 컴파운드 (EMC)용 소재가 있다. 특히, 칩의 사이즈가 작아지고 집적되면서, 고분자 접착소재의 중요성이 대두되고 있다. IBM이 발견한 이래[1], reflow 공정 뿐만 아니라, 플립칩본딩 기술이 휴대폰, 웨어러블 장치 등에 널리 이용되고, 미세구조화 되면서, 그 중요성은 더욱 부각되고 있다.[23] 서로 다른 칩 혹은 기판과의 전기인터커넥션을 이루기 위해서는, 산화막제거제를 이용해, 금속 혹은 솔더 전극/범프의 산화막을 제거해야한다. 이 산화막제거제를 flux, fluxing agent, 혹은 deoxidizing agent라고 일컫는다.[4-6] 이 flux는 주로 용제로 희석시켜 이용되는데, 이 flux 용액을 전기적 인터커넥션 직전에 기판과 칩에 도포하고 금속/솔더 산화막이 제거 및 용제가 증발되고 나면, 열을 가해 접합시킨다.[6] (그림 1 참조) 하지만, 솔더가 접합되고 칩 (3-5 ppm/°C)과 기판 (15-20 ppm/°C)의 열팽창계수 차이에 의해 joint failure 혹은 작동 중 부서지는 경우가 있다. 따라서, 열적 fatigue를 감소시키고, 기계적 물성을 향상시키기 위해, 추가적인 underfill (칩과 기판 사이의 빈공간을 열경화성 수지로 모세관 현상을 통해 채움) 공정이 필요한 응용분야가 많다. 최근에 범프 피치와 갭이 좁고 작아지면서, 모세관 공정에 제약을 주고, 추가적인 진공 공정이 필요해졌다. 이런 복잡한 멀티스텝을 줄이기 위해 no-flow fluxing underfill (NFU) 접착페이스트 및 접착필름이 개발되어졌다.[4,6] NFU는 에폭시 수지, 경화제, 산화막제거제, 첨가제를 모두 지니고 있어, flux 도포와 세척공정을 없애고, one-step process로 간결하고 신속한 공정이다. NFU는 접합공정 중에 산화막 제거 기능과 레진 경화 기능이 동시에 일어나, 생산효율을 증가시킨다.

칩/칩, 칩/기판, 기판/기판 사이의 전기적 인터커넥션

을 위해 솔더링 (soldering)은 필수적이다. 솔더링에는 금속솔더가 이용되고 있다.[7-9] 다양한 솔더들 중에서, 주석(Sn) 기반 솔더가 가장 많이 이용되고 있다. 그 이유는 주석이 지니고 있는 여러 장점; 저용융점, 타금속과의 좋은 상용성, 우수한 연성, 저가 때문이다. Sn/Bi58 (용점: 139도), SAC305 (Sn96.5/Ag3.0/Cu0.5; 용점: 219도), Sn-Pb (Sn63/Pb37, 산업계에서는 기피, 군사용으로 이용) Sn/Ag, Sn/Cu, Sn/Zn, Sn/Bi/Cu 등이 인터커넥션용 솔더로 이용된다.[10-12] 특히, SAC305, Sn/Ag, Sn/Bi 등이 산업적으로 많이 이용되고 있다. 하지만, 주석 기반 솔더의 큰 단점은 귀금속이 아니라 쉽게 산화가 된다는 점이다. 따라서, 접합공정 직전에 산화막제거 공정이 반드시 수반되어야만 한다.

주로 많이 이용되는 산화막제거제는 카르복실산 (carboxylic acid), 알코올 (alcohol), 할라이드염 (halide salt), 아민류가 있다. 강력한 산화막제거 기능을 요구하는 응용분야에는 카르복실산과 할라이드염이 효과가 크다.[6,13,14] 로진의 주성분과 흡사한 카르복실산에는 abietic acid, dehydroabietic acid, dihydroabietic acid 등이 있으며, 어느정도 경화반응에 도움을 주면서 환원성을 향상시키길 원할 때 pimelic acid, glutaric acid, succinic acid, adipic acid, fumaric acid, glutaric acid, 등이 있다. 수용성 용액에 잘 용해되는 분야에는 citric acid, glutamic acid, malic acid 등이 유리하다. 경화가 잘 일어나지 않아야 하는 응용분야에는 phthalic acid, stearic



장 건 수

(ksjang@suwon.ac.kr)

한국전자통신연구원 선임연구원

삼성SDI/롯데케미칼 책임

Case western reserve university 고분자공학과 박사학위

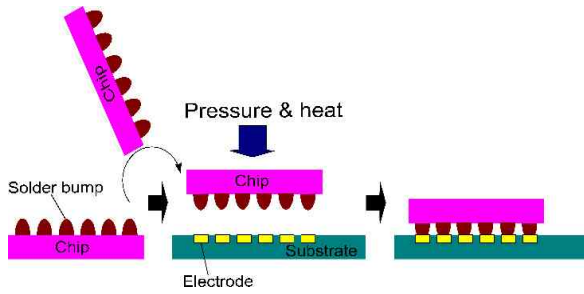


그림 1. 칩과 기판 사이에 전기적 인터컨넥션을 위한 플립칩 본딩 공정[6]

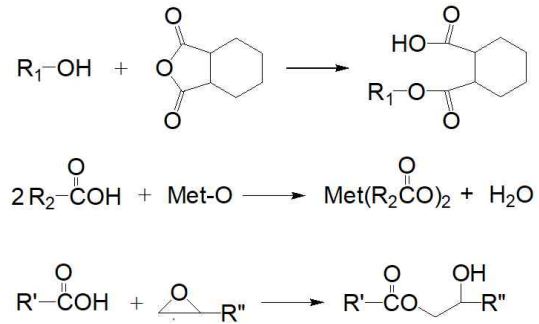


그림 2. 히드록실, 안하이드라이드, 카르복실산, 금속산화막, 에폭사이드 간의 반응 메커니즘.[6]

acid가 좋으며, shelf life, pot life가 추가적인 중요 요인이라면, benzoic acid가 효과가 좋다. 경화반응성에 큰 영향을 끼치지 않는 산화막제거제로는 myristic acid, palmitic acid, ascorbic acid, fumaric acid, aconitic acid, salicylic acid, propionic acid가 추천된다. 색상변화가 일어나도 괜찮다면, 환원성이 우수한 halide salt가 추천된다. Dimethylamine hydrochloride, diethylamine hydrobromide, aniline hydrochloride, pyridine hydrobromide, ethanolamine hydrochloride 계통이 우수하다. 다만 shelf life가 단축되는 단점이 있다. 접착소재는 대부분 저점도를 선호한다. 이런 분야에는, 상기 환원성 산화막제거제에 알코올 혹은 글라이콜 (glycol) 종류를 혼합해 주면 점도 저하에 도움이 된다.

에폭시 레진은 우수한 접착력, 낮은 수축률, 낮은 유전상수, 우수한 기계적/열적 물성 때문에 다양한 전자패키징 분야에 이용되고 있다.[15-17] 특히, 에폭시 기반 접착소재는 전자패키징의 전기적 인터컨넥션 기술에 많이 이용되고 있다. 주로 비스페놀 계통의 에폭시 바인더와 아민, 안하이드라이드 (특히 사이클릭 안하이드라이드) 경화제, tertiary amine, 이미다졸, trifluoroboron monoethyl amine (BF₃MEA) 등의 촉매 혹은 경화촉진제를 함께 이용한다. 촉매는 경화반응을 촉진시켜 주어, 공정온도 및 시간을 단축시켜 주는 장점은 있으나, pot life, shelf life를 단축시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해, 캡슐형 촉매, 인계 염형태 촉매, 잠재적 (latent) 경화제 등을 이용하기도 한다.[18-27]

2. 본론

2.1 산화막 환원성 하이브리드 경화접착제

NFU 혼합물을 제조하기 위해서는 3원계인 에폭시 바인더, 경화제, 환원제가 필수적으로 구성되어져 한다.

대표적인 안하이드라이드, 카르복실산, 히드록실기, 금속산화막, 에폭사이드 사이의 반응관계를 그림 2에서 확인할 수 있다. 에폭시 바인더는 단량체보다는 올리고머 형태 (repeating unit: 1.1 - 10)를 많이 이용하기 때문에 세컨더리 히드록실기가 바인더 수지에 치환되어 있으며, 경화가 진행되면서도, 옥시레인 그룹이 깨지면서, 세컨더리 히드록실기를 생산한다. 이 히드록실기는 안하이드라이드와 반응하여, 에스테르와 카르복실산을 생성시킨다. 생성된 카르복실산은 금속산화막을 환원시키는데 이용된다. 동시에 에폭사이드 그룹과 반응하기도 한다. 히드록실 그룹은 고온에서 에폭사이드 그룹과 반응하기도 한다. 이와 같이 에폭시 반응은 etherification과 esterification 반응이 경쟁구도에 놓이면서 복잡한 구조를 가지게 된다. 또한, 3원계 시스템에서는 유리전이온도, Young's modulus 등 열적/기계적 물성이 감소하는 경향이 있다. 따라서, 여기서 소개할 내용은 에폭시 바인더와 환원성 경화제 2종만 이용해서 경화와 환원(산화막 제거)을 동시에 이루는 2원계 시스템 기술에 대해 소개한다. 에폭시 바인더는 에폭사이드 그룹이 2개가 있는 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)를 이용하고, 환원성 경화제로는 aliphatic diacid를 이용한다. Aliphatic acid의 메인체인 수가 증가하면서, differential scanning calorimetry (DSC), Fourier transformation infrared (FTIR)와 rheometer (Rheo.) 를 통한 경화반응의 시작점 (oc), 피크 (peak), 종료점 (cc), 솔더볼의 산화막제거에 의한 젖음성 (wetting)에 대한 결과이다. Oxalic acid와 malonic acid를 제외하고는 우수한 wetting 을 보이며, aliphatic 체인 개수가 증가할수록 경화반응이 고온에서 일어나는 경향을 확인할 수 있다. 이 epoxy-diacid 시스템의 공정온도를 낮추기 위해 다양한 촉매를 이용해 보았다. (그림 3) ED7 은 epoxy-pimelic acid를 의미하며, A, B, C, D, E, F 는 dimethyl benzyl amine (DMBA), pyridine, 1-methyl

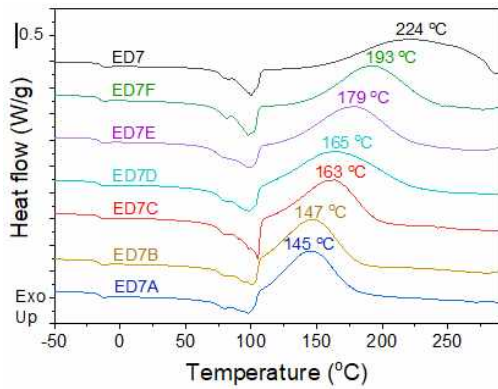


그림 3. 에폭시/diacid 시스템에서 촉매 효과[5]

imidazole (1-MI), BF₃MEA, KOH, triethyl amine (TEA) 을 각각 의미한다. 경화촉진 효과는 DMBA, pyridine, 1-MI, BF₃MEA, KOH, TEA 순서로 나타났다.

2.2 에폭시/페녹시/안하이드라이드 하이브리드 환원성 접착필름

에폭시/diacid 시스템 뿐만 아니라, 에폭시/안하이드라이드 시스템도 이원계 접착제로서 이용이 가능하다. 이러한 시스템들은 페이스트 형태로서, 필름형태 (no flow underfill film, NFUF)를 선호하는 특정 응용분야에는 적합하지가 않다. 필름화 시키기 위해서는 크게 두 가지 방법이 존재한다. 열경화성 페이스트 소재를 B-stage화 시키는 방법과 열가소성 고분자를 매트릭스로서 열경화성 수지와 혼합시키는 방법이 있다. B-stage는 에폭시 바인더와 경화제를 적당히 경화시켜 놓아 유리전이온도를 상온 근처로 증가시켜 필름화를 이루는

것이다. 열가소성 수지와 열경화성수지를 혼합하는 방법은 그림 4에서와 같은 메커니즘을 가진다. 열가소성 수지 매트릭스는 다른 첨가물질들과 반응할 수 있는 관능기를 지니고 있는 물질이 유리하다. 반응종료 후 매트릭스는 다른 물질들과 함께 3차원 네트워크 구조를 이루게 되어 기계적, 열적 물성 하강을 막아준다. 그림 4에 삽입되어져 있는 scanning electron microscopy (SEM) 사진은 반도체패키징 칩과 기판 사이에 에폭시/페녹시/안하이드라이드 하이브리드 접착필름을 놓아 솔더의 산화막을 제거하고 동시에 경화반응까지 유도해 접합공정을 이루어 냈다. 이로써, 상판과 하판은 전기적 신호를 공유할 수 있게 된다.

2.3 산화막제거력 (환원성) 정량화

산화막제거력을 확인하기 위해서는 여러 방법이 있다. 그림 5a와 같이 접착소재와 금속기판 사이에 솔더볼을 위치해 두고 솔더의 용융점 이상 가열하여, wetting 유무를 통해 산화막 제거력 (환원성)을 검증할 수 있다. 하이브리드 접착소재가 환원성을 보유하고 있다면, 그림 5c,e와 같이 솔더의 용융점 이상에서는 wetting이 발생한다. 하지만, 환원성이 없는 에폭시 바인더의 경우 그림 5g와 같이 wetting이 되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 산화막제거력을 정량화시키기 위해서 FTIR 분석법을 통해 가능하다. 그림 6처럼, acid에 해당되는 1716 cm⁻¹의 피크면적을 정량화시켜, 특정 수치화된 값 (그림 6b의 점선) 이상일 때, 산화막이 효과적으로 제거되어 그림 5c,e와 같이 wetting이 일어나게 된다. 따라서, 그 정량화된 값 이상일 때, wetting 테스트를 해 보지 않고도, wetting이 발생할 것이라고 예측

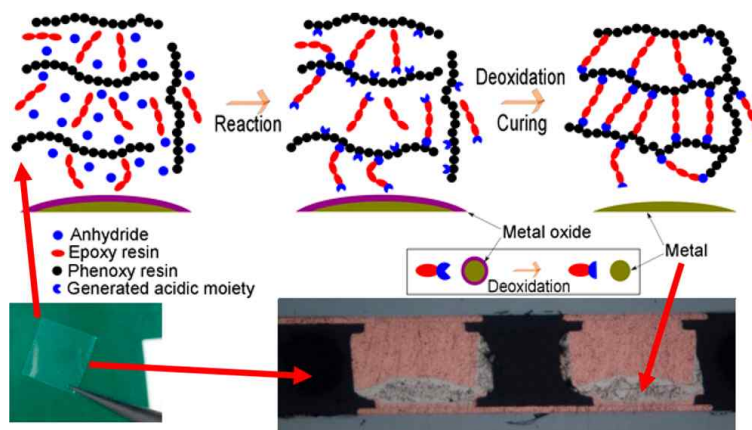


그림 4. 에폭시/페녹시/안하이드라이드 접착필름 반응 및 산화막제거 메커니즘[4]

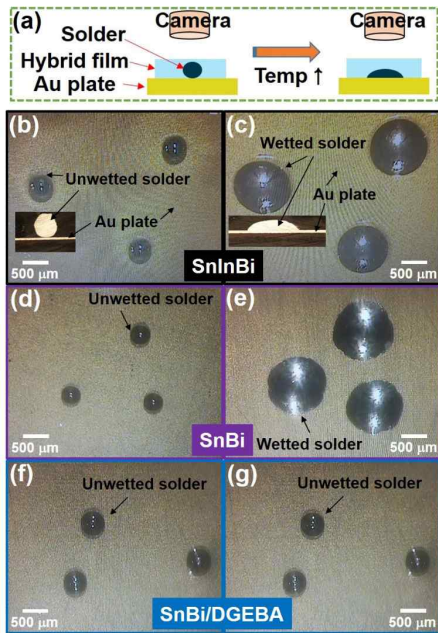
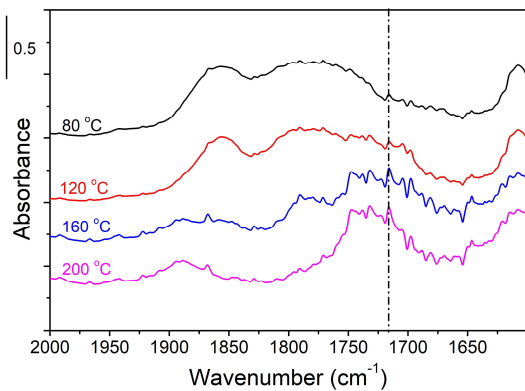
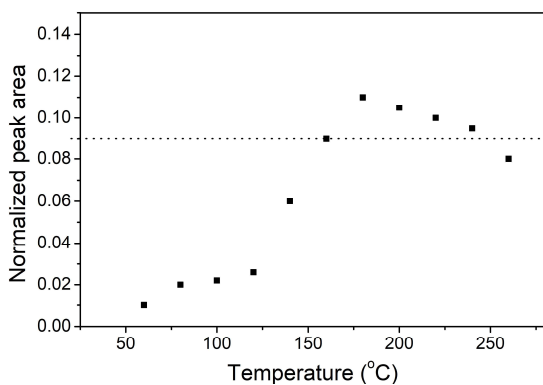


그림 5. Sn/In27/Bi54/하이브리드 접착필름, Sn/Bi58/하이브리드 접착필름, Sn/Bi58/에폭시 바인더 wetting test[4]



(a)



(b)

그림 6. 접착소재의 FTIR 스펙트라 (a) 및 acid 피크 (1716 cm^{-1})의 정량화 (b)[6]

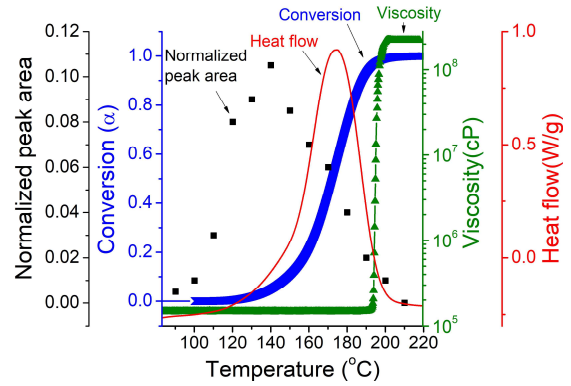


그림 7. 승온 중에 산화막 제거력, 경화거동, 단량체-고분자 변환률, 점도 변화 그래프[6]

이 가능해진다. 또한, 경화정도가 높아지면, 경화반응에 의해 소멸된 acid 관능기들 양이 증가해, 환원력이 약해져, 금속산화막이 제거 및 wetting이 이루어지지 못하게 된다.

Wetting이 효율적으로 이루어지기 위해서는, 산화막 제거능력, 경화거동, 단량체-고분자 변환률, 점도를 고려해야 한다 (그림 7). 금속 산화막을 제거할 수 있는 acidic moieties가 많아도 경화가 급하게 진행되고, 점도가 향상되게 되면, 산화막이 제거된 금속/솔더가 전기적 신호를 연결하기 위한 금속범퍼들을 찾아가지 못하고, 에폭시 수지에 고립되어 wetting이 발생하지 못하게 된다. 따라서 경화거동과 산화막제거력의 상관관계를 잘 고려해서 접착소재를 디자인 해야한다.

3. 결론

반도체패키징용 에폭시 기반 접착소재는 금속 산화막 제거 능력과 경화 성질을 동시에 구현될 때, 원스텝 접합공정이 가능해진다. 이를 위해, 에폭시, 아민, 안하이드라이드, 카르복실산 등이 많이 이용되고 있다. 하이브리드 접착필름 제조를 위해서는 에폭시 바인더를 B-stage화 시켜 제조하는 방법과 열가소성수지와 열경화성수지를 블렌드 시키는 방법이 있다. 열가소성수지는 열경화성수지와 함께 반응 할 수 있는 페녹시 수지, 변성 폴리이미드수지 등을 이용하면, 열적/기계적 물성 감소를 최소화 시킬 수 있다. 금속 산화막 제거 능력은 FTIR을 통해 정량화 시킬 수 있으며, 효율적인 wetting을 실현시키기 위해서는 산화막 환원력, 경화거동, 점도, 고분자 변환율 등을 잘 고려하여, 접착소재를 디자인 해야한다.

참고문헌

1. E. M. Davis, W. E. Harding, R. S. Schwartz, and J. J. Corning, *IBM J. Res. Dev.* **8**, 102 (1964).
2. J. H. Lau and T. G. Yue, *Microelectron. Reliab.* **52**, 2660 (2012).
3. J.-M. Kang, J.-W. Kim, J.-H. Choi, D.-H. Kim, and H.-K. Kwon, *Microelectron. Reliab.* **49**, 1231 (2009).
4. K.-S. Jang, Y.-S. Eom, K.-S. Choi, and H.-C. Bae, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 7181 (2018).
5. K.-S. Jang, Y.-S. Eom, K.-S. Choi, and H.-C. Bae, *Polym. Int.* **67**, 1241 (2018).
6. K.-S. Jang, Y.-S. Eom, K.-S. Choi, and H.-C. Bae, *J. Appl. Polym. Sci.* **135**, 46639 (2018).
7. M. Lu, D.-Y. Shih, P. Lauro, C. Goldsmith, and D. W. Henderson, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 211909 (2008).
8. S. C. Yang, C. E. Ho, C. W. Chang, and C. R. Kao, *J. Mater. Res.* **21**, 2436 (2006).
9. A. A. Telang, T. T. Bieler, S. Choi, and K. K. Subramanian, *J. Mater. Res.* **17**, 2294 (2002).
10. J. Zhou, Y. Sun, and F. Xue, *J. Alloys Compd.* **397**, 260 (2005).
11. J. W. Morris, J. L. F. Goldstein, and Z. Mei, *JOM* **45**, 25 (1993).
12. J. Zhao, L. Qi, X. Wang, and L. Wang, *J. Alloys Compd.* **375**, 196 (2004).
13. Kwang-Lung Lin and Ya-Te Liu, *IEEE Trans. Adv. Packag.* **22**, 580 (1999).
14. C. Du, J. Zhao, Y. Du, F. Chen, and H. Zhao, in *2009 16th IEEE Int. Symp. Phys. Fail. Anal. Integr. Circuits* (2009), pp. 790–793.
15. F. F. López, E. C. V. Barreiro, A. Jover, J. M. M. Ageitos, E. Rodríguez, and J. V. Tato, *Polym. Int.* **66**, 1928 (2017).
16. M. Sangermano, N. Razza, G. Graham, I. Barandiaran, and G. Kortaberria, *Polym. Int.* **66**, 1935 (2017).
17. O. Korychenska, D. Guzmán, À. Serra, X. Ramis, and J. V. Grazulevicius, *React. Funct. Polym.* **116**, 107 (2017).
18. Y.-S. Chiu, Y.-L. Liu, W.-L. Wei, and W.-Y. Chen, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **41**, 432 (2003).
19. J. Wang, Y. Z. Xu, Y. F. Fu, and X. D. Liu, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
20. T. Yin, L. Zhou, M. Z. Rong, and M. Q. Zhang, *Smart Mater. Struct.* **17**, 015019 (2007).
21. T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and G. C. Yang, *Compos. Sci. Technol.* **67**, 201 (2007).
22. Y. R. Ham, D. H. Lee, S. H. Kim, Y. J. Shin, M. Yang, and J. S. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.* **16**, 728 (2010).
23. S. Xing, J. Yang, Y. Huang, Q. Zheng, and J. Zeng, *Mater. Des.* **85**, 661 (2015).
24. M. J. Shin, Y. J. Shin, S. W. Hwang, and J. S. Shin, *J. Appl. Polym. Sci.* **129**, 1036 (2013).
25. Y.-J. Xu, L. Chen, W.-H. Rao, M. Qi, D.-M. Guo, W. Liao, and Y.-Z. Wang, *Chem. Eng. J.* **347**, 223 (2018).
26. C. Li, J. Tan, J. Gu, Y. Xue, L. Qiao, and Q. Zhang, *Compos. Sci. Technol.* **142**, 198 (2017).
27. Y. J. Shin, M. J. Shin, and J. S. Shin, *Polym. Int.* **66**, 795 (2017).