

열가소성 액정고분자수지를 이용한 반도체 봉지재의 물성연구

홍윤우, 배종우, 황영훈, 김원호

부산대학교 화학공학과

(rubyman@hanmail.net)

The Study on Properties of LCP(Liquid Crystalline Polymer) Compounds for Microelectronic Packaging Materials

Y. W. Hong, J. W. Bae, Y. H. Hwang and W. Kim

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University

1. 서론

반도체 봉지재는 고속화가 필요한 시스템 즉, 슈퍼컴퓨터, 대형컴퓨터, 군사용 기기 등의 성능, 비용, 신뢰성을 결정하는데 있어서 항상 중요한 요인으로 작용한다. 반도체 봉지재는 반도체 chip의 기밀성을 유지시키고 온도, 습도 등 주변환경으로부터 부품을 보호하고 기계적 진동, 충격 등에 의한 파손과 특성변화를 방지하기 위해서 chip의 외부를 피복 봉지하여 외부의 해로운 영향을 차단하는 역할을 한다^[1-3]. 현재 반도체 봉지재는 열경화성 epoxy수지를 matrix로, silica를 filler로 사용하고 있으나 중요한 요구 물성 중 하나인 낮은 열전도도의 한계로 인하여 높은 열전도도를 가지는 AlN, SiC, BeO, alumina 등을 filler로 사용하고자 하는 연구가 진행중이다^[4-6].

열경화성 수지인 epoxy를 사용하여 packaging할 경우에는 주로 저압 트랜스퍼 몰딩법으로 성형을 하게 되는데, 이는 몰딩 후 후경화과정이 필수적으로 요구되기 때문에 연속생산에 응용하기는 힘들다^[3]. 또한, 열경화성 수지의 경우, 초기에는 낮은 분자량을 갖지만, 나중에는 화학적으로 서로가 결합을 하여 딱딱한 3차원적인 구조를 갖는다. 경화반응 동안 결합이 이루어지면, 열경화성 수지는 어떠한 열과 압력에도 녹거나 형태가 변하지 않는다.

최근에는 이러한 열경화성 수지의 단점을 해결하기 위해 열경화성 수지용 reactive injection molding machine의 사용에 관한 연구와 injection이 가능한 열가소성 수지에의 응용 등이 연구되고 있다^[3,4,7]. 열가소성 수지의 경우 성형시 화학적 결합을 일으키지는 않는 구조를 갖고 있다. 그리고, 고분자 구조가 일반적으로 긴 체인의 형태를 이루고 있어 열 경화성 수지에 비해 점도가 높은 성질을 가지고 있다. 분자들은 주로 van der Waals force와 수소결합과 같은 약한 2차 결합을 유지한다. 열가소성 기지재(matrix)의 장점은 장시간 동안의 보관성, 짧은 가공시간, 충격에 대한 높은 강성 및 재활용성 등이 있다. 반면에, 열가소성 수지는 에폭시수지에 비해 용제에 대한 견딜성이 약하고, 내열성이 나빠며 고온용 열가소성 수지를 사용할때에는 가공성이 나쁘다. 그래서, 본 연구에서는 내화학성, 내열성, 기계적 물성이 우수한 액정고분자(Liquid Crystalline Polymer)인 Vectra A950(Hoechst Celanese Co.)를 기지재로 선택하였다. 또한, 기존에 널리 사용하고 있는 fused silica와 높은 열전도도, 낮은 열팽창계수 등 열적특성이 우수하여 향후 고방열성, 내크랙성이 필요한 분야에서 봉지재로 쓰일 수 있는 AlN을 filler로 선정하였으며^[8], 이러한 재료를 사용하였을 때 injection molding을 통한 연속생산에의 적용성을 평가하고, 제조된 컴파운드의 물성을 기존의 봉지재와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 재료선정

본 연구에 사용된 열가소성 액정고분자 수지인 Vectra A950은 25 mol %의 2,6-hydroxynaphthoic acid(HNA) 와 75 mol %의 *p*-hydroxybenzoic acid(HBA)의 copolymer로 구성되어있다. [Fig. 1을

보시오] Vectra A950은 고기능성 고분자재료이며, 여러모로 뛰어난 특성을 가지고 있다. 즉, 높은 내열성, 우수한 내화학적성, 낮은 열팽창계수와 용융점도, 뛰어난 기계적 물성과 전기적 특성을 가지고 있다^[9-11]. 본 연구에서는 현재 봉지재로 사용되고 있는 filler인 fused silica와 열적특성이 우수하고 water resistant grade인 ART 사의 AIN (FX-50 (mean particle size; 13 μ m))를 사용하였으며 적절한 첨가제(additives)를 선정하여 사용하였다.

2. 2 LCP 컴파운드의 조성

Vectra A950을 matrix로 fused silica와 AIN을 filler로 사용하였을 때 LCP 컴파운드의 조성은 Table 1과 같다.

2. 3 LCP 컴파운드의 제조방법

가공전 예비 단계로 AIN은 120 $^{\circ}$ C에서 72시간, Vectra A950은 24시간 건조하여 moisture를 제거하였다. LCP 컴파운드는 Vectra A950과 filler에 커플링제, 분산제, 이형제, 개질제 등의 첨가물을 혼합한 후에 벌크 블렌딩(bulk-blending)을 하였다. 그 후에 Haake Rheocoder(Rheomix 600p, Germany)에서 high torque를 support 할 수 있는 Roller rotor를 이용하여 300 $^{\circ}$ C, 100RPM으로 10분간 충분히 혼련(mixing)하였다. 그후, 압축 성형기를 이용하여 시편을 제조하였다.

2. 4 물성 평가

2. 4. 1 Thermal conductivity

컴파운드의 열전도도는 disk형의 시편(10 ϕ ×2mm)을 이용하여 상온에서 laser flash method (Sinku-Riko Co., model TC-7000)를 이용하여 열확산도를 측정하였고, DSC (Perkin Elmer Co., USA, model Pyris 1)를 이용하여 비열(C_p)을 측정하였으며 밀도(ρ)는 밀도계를 이용하여 측정 한 후 다음 식으로부터 열전도도를 계산했다^[12].

$$k = a \cdot \rho \cdot C_p \quad \text{Eq. 1}$$

여기서, k: the thermal conductivity of the specimen, a: the thermal diffusivity of the specimen, ρ : the density of the specimen, C_p : the specific heat of the specimen.

2. 4. 2 Water absorption

ASTM D570에 의거하여, rectangular형의 시편(50mm×12mm×2mm)을 85 $^{\circ}$ C, 1차 증류수에 완전히 침지시킨 후, 일정시간 마다 시편을 꺼내어 마른 천으로 닦은 후 즉시 0.1mg까지 측정할 수 있는 저울을 이용하여 무게를 측정하였다. 다음 식으로부터 흡수량을 계산했다.

$$\text{Increase in weight, \%} = \frac{\text{wet weight} - \text{conditioned weight}}{\text{conditioned weight}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

2. 4. 3 Flowability

제조된 컴파운드의 유동성은 RDA를 이용하여 320 $^{\circ}$ C에서 shear rate를 0.05/s에서 80/s까지 변화시키면서 점도 변화(η)로 평가하였다. power-law model을 이용하여 아래 식으로부터 지수(n), 초기 점도(k)를 구한 후, 일반적으로 사출성형에 적용하는 shear rate 영역($10^3 \sim 10^4$ /s)에서 shear rate에 따른 점도 변화를 추정하였다^[13].

$$\eta = k\gamma^{n-1} \quad \text{Eq. 3}$$

$$\log \eta = \log k + (n-1) \log \gamma \quad \text{Eq. 4}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Thermal conductivity

fused silica와 AIN을 filler로 사용하여 제조한 LCP 컴파운드의 EMC에서 filler의 부피분율에 따른 열전도도 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 fused silica 충전 EMC의 경우 filler의 부피분율이 0.40일때는 에폭시 매트릭스가 barrier로 작용하는 영향을 크게 받아 열전도도가 낮지만 filler의 부피분율이 0.50이상에서는 filler

의 영향으로 열전도도가 증가하는 경향을 보였고, AIN 충전 EMC와 AIN 충전 LCP 컴파운드의 경우에는 filler를 0.60이상 충전시, fused silica를 사용한것보다 열전도도가 5~6배 이상 증가하는 경향을 보였다.

이것은 열전도도가 매우 낮은 matrix에 높은 열전도도를 가지는 filler를 충분히 투입하면 filler 입자의 연속적인 연결로 인하여 복합체의 열전도도가 급격히 증가하는 현상-관투현상-을 보인 것으로 생각된다^[8]. 또한, AIN을 충전하였을 때 LCP 컴파운드의 경우, EMC 보다 filler의 부피분율이 0.7에서 1.0 W/mK 정도 높은 것을 알 수 있는데 이것은 matrix로 사용된 Vectra A950의 결정화도가 매우 높기 때문으로 생각된다.

3.2 흡습성

filler의 부피분율을 0.65로 충전하였을 때 LCP 컴파운드와 EMC의 흡습정도를 측정하여 내습성을 평가하였다. 85℃, 1차 증류수에서 침지시간에 따른 흡습성을 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 AIN 충전 LCP 컴파운드의 경우 약 200시간이 경과하여도 수분 흡수가 0.05% 이하임을 알 수 있었다. 이것은 기존의 fused silica 충전 EMC 와 비교했을 때 8~10배정도 내습성이 우수한 것을 알 수 있었다. LCP 컴파운드의 수분흡수율이 매우 낮은 것은 Vectra A950 자체의 낮은 흡습율과 불과의 부반응(side reaction)이 없기 때문으로 생각된다.

3.3 유동성

shear rate 변화에 따른 점도거동을 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 polymer 용융물은 shear rate 증가에 따라 점도가 감소하는 shear thinning behavior를 보인다. Vectra A950의 경우 유동흐름 방향으로 배향이 되어 shear rate 증가에 따라 점도가 매우 낮았다. filler의 부피분율이 증가함에 따라 n값이 증가하는 경향을 나타내었다. Table 2에 n 값과 k 값을 정리하여 나타내었다. 위의 결과를 바탕으로 할 때, shear rate가 3000 /s 인 영역에서 filler의 부피분율이 0.7 일 때 고 점도 type의 봉지재가 가지는 점도 400 poise 보다 낮은것으로 추정된다.

4. 참고문헌

1. H. B. Bakoglu, *Circuits, Interconnections and Packaging for VLSI*, Addison-Wesley Publishing Company, 1990.
2. R. R. Tummala, *Microelectronics Packaging Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. L. T. Mansione, *Plastic Packaging of Microelectronic Devices*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
4. N. Iwase, A. Tsage, and Y. Sugiura, in *Proceedings of International Microelectronic Conference*, 180-185, May 1984.
5. A. J. Rothman, in *Ceramics for Advanced Technologies*, Ed., by J. E. Hove and W. C. Reiley, John Wiley and Sons, New York, 1965.
6. K. E. Howard, U. S. Patent 5,589,714, 1996.
7. L. T. Manzione, in *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*, 14, 2nd Eds., John Wiley and Sons, New York, 1988.
8. W. Kim et al., *Polym. Eng. Sci.*, 39, 756-765 (1999).
9. Vectra, Product Bulletin, Hoechst Celanese Co.
10. D. Acierno and A. A. Collyer, *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymer*, Chapman and Hall, London, 1996.
11. Y. Qin, D. L. Brydon, R. R. Mather and R. H. Wardman, *Polymer*, 34, 1203 (1993).
12. R. Byron bird, W. E. Stewart and E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*, John Wiley and Sons, 1960.
13. J. R. Fried, *Polymer Science and Technology*, Prentice-Hall, New Jersey, 1995.

Table 1 The basic formulation for LCP compounds.

Materials	wt (%)
Resin (Vectra A950)	15~38
Inorganic filler(AIN)	60~84
Coupling agent	0.5
Mold release agent	Max 0.5
Stress-relief agent	Max 0.4
Dispersant	0.25~1.0

Table 2 Power law parameters for experiment data.

Fraction of filler(AIN)	0	0.50	0.60	0.65	0.70
n	0.1	0.23	0.20	0.22	0.26
k (Pa s ⁿ)	6,400	80,000	120,000	140,000	160,000

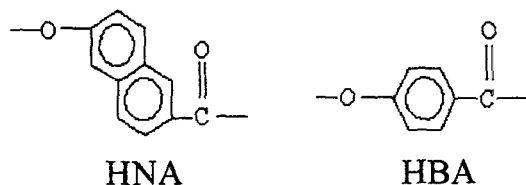


Fig. 1 Chemical structure of constituent blocks of Vectra A950.

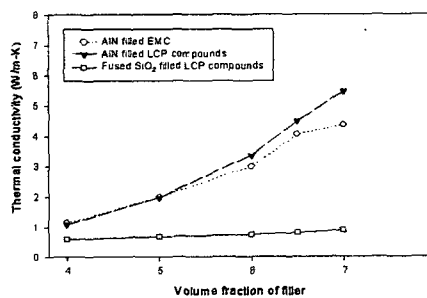


Fig. 2 The comparison LCP compound with EMC for thermal conductivity as a function of filler volume fractions.

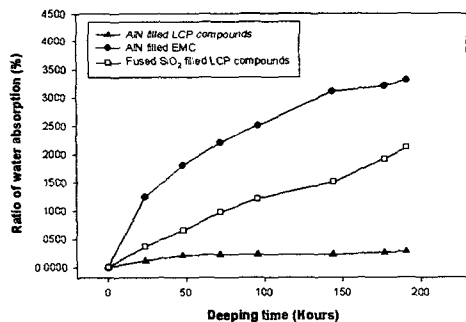


Fig. 3 The comparison LCP compound with EMC for water absorption ratio.

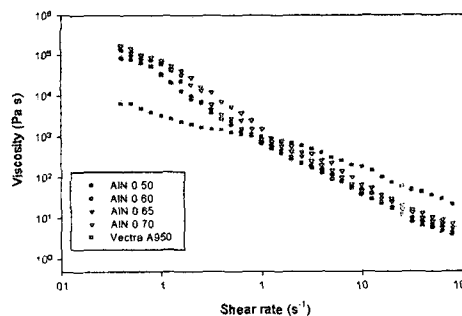


Fig. 4 Effect of filler (AIN) on melt viscosity.