

다이 스틱용 에폭시-산무수물 조성물의 경화 거동 및 실리카 첨가에 따른 특성 변화 연구

Cure Behavior of an Epoxy/Anhydride System and Silica Filler Effects for Die Stack

이흥희*, 김경만#

Chung Hee Lee*, Kyoung-Mahn kim# (kkmkim@kriect.re.kr)

한국화학연구원

Key words : epoxy/anhydride, cure behavior, silica filler, CTE

1. 서론

에폭시 수지는 반도체 등의 고기능 복합체 물질에 맞는 기계적, 열적 특성에 따라 다양한 첨가제 및 필러를 첨가하여 원가 절감, 경화 수축 감소, 발열 제어, 기계적 강도 증대, 내마모성 향상 및 CTE의 감소 등과 같은 물성을 조절한다. 경화된 에폭시 수지의 성질은 수지와 경화제의 화학 구조와 혼합비, 경화조건, 경화시키는 온도 및 승온 속도 등에 큰 영향을 받으므로 목적에 따라 다양한 경화제를 사용한다.^{1,5} 경화제로서의 산무수물은 가사시간(pot life)이 길고 점도가 낮으며 피부의 자극이 적고, 모든 종류의 에폭시 수지에 사용할 수 있다는 장점이 있다.

반도체 패키징용 접착제에는 전도성 입자를 함유하여 플립 칩의 솔더 범프와 기판 전극간 도전입자의 접촉에 의해 전기적 통전이 이루어지게 하는 전도성 접착제뿐만 아니라, 비전도성 입자를 사용하여 플립 칩 패키지에서 먼지나 흡습으로 인한 노이즈의 발생문제나 솔더 부분의 파손 및 부식에 의한 접합의 불량을 방지하고자 언더필(underfill)의 기능으로 사용되는 비전도성 접착제가 있다.⁶ 비전도성 접착제는 실리콘 칩과 유기체 기판 사이에서 경화되어 칩과 기판 사이의 CTE의 차이로 발생하는 응력과 변형을 분산 및 완화시키고 습기나 다른 모듈에 끼치는 전기적, 자기적 환경의 영향을 최소화 시키는 역할을 한다. 비전도성 접착제의 역할은 더욱 발전하는 미래의 40 μ m 이하의 미세피치 간극을 갖는 반도체 패키징시 전도성 입자에 의한 전기적인 불량을 막기 위해서 더욱 중요한 기술로서 요구되고 있다.⁷

필러로서 사용되는 실리카의 CTE는 0.5 ppm/oC 로서 실리콘 기판(2.5 ppm/oC)과 에폭시 수지(55-75 ppm/oC)와의 CTE 차이를 줄여서 불량을 막는 목적이 크므로 필러로서 실리카의 크기, 표면적, 표면의 성질 등이 중요한 인자이지만, 사용하는 실리카와 에폭시 수지간의 분산되는 상용성도 에폭시 수지의 물성에 큰 영향을 미친다.

본 연구에서는 반도체 패키징용 비전도성 접착제의 개발에 관한 기초연구로서 에폭시-산무수물 경화제에 대하여 경화반응의 거동을 조사하였고, 또한 에폭시 혼합물에 실리카 및 개질된 실리카를 분산하여 열적/기계적 특성을 알아보았다.

2. 실험

에폭시 화합물은 Bisphenol-A type과 Bisphenol-F Type을 국도 화학에서 제공받아 사용하였고, 산무수물계 경화제인 hexahydro-4-methylphthalic anhydride (HHMPA), 반응 촉진제인 ethylene glycol (EG), 경화 촉진제로 benzyldimethylamine (BDMA), 커플링제로 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (3-GPTMS)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 수지에 첨가할 필러는 fused silica (mega-sil 0020, 평균 직경 2.8 μ m, 비표면적 약 550 m²/g)를 한국반도체소재에서 제공받아 3-GPTMS를 사용하여 표면처리하여 사용하였다.

2.1. 에폭시-산 무수물 혼합 시료의 제조:

Bisphenol-A 타입 에폭시와 Bisphenol-F 타입 에폭시를 혼합하고, 동량의 HHMPA 경화제를 추가하고 상온에서 균일하게 혼합하고, EG와 BDMA를 각각 1.5 phr 를 가한 후 15분간 더 교반하여

균일한 액상의 에폭시 혼합물을 제조하였다. 제조된 에폭시-산 무수물 경화제 혼합물 총량에 대하여 fused silica를 첨가하여 기계적으로 30분간 교반하고 10분간 초음파 처리하여 혼합한 후 40 $^{\circ}$ C의 진공오븐에서 30분 동안 기포를 제거하여 미경화된 에폭시/산무수물 혼합시료를 제조하였다. DMA 시편용 몰드 (너비 \times 길이 \times 깊이 = 12 \times 60 \times 3 mm)와 TMA 시편용 몰드(5 \times 5 \times 50 mm)에 이형체를 몰드에 도포한 후 혼합된 에폭시-경화제-필러 혼합물 시료를 부어 130 $^{\circ}$ C로 유지된 건조오븐에서 30분간 경화를 실시하였다.

2.2. 경화 거동 분석:

시료의 경화 거동과 유리전이온도(Tg)는 시차주사열량계(DSC)를 이용하였다. 경화도를 측정하기 위하여 미경화된 에폭시/산무수물 혼합시료를 80, 100, 120, 140, 160, 180 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간씩 등온으로 1차 스캔하여 얻은 발열 커브 곡선으로부터 발열 면적의 양을 측정하여 경화도를 분석하였고, 1차 스캔하여 얻은 시료를 10 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 2차 스캔하여 Tg를 관찰하였다.

2.3. 열팽창 거동:

열기계분석기(TMA)를 이용하여 열팽창계수(CTE)를 측정하였다. 즉, 미경화된 에폭시/산무수물 시료를 기포를 제거하고, 몰드(너비 \times 길이 \times 깊이 = 5 \times 5 \times 50 mm)에 부은 후 130 $^{\circ}$ C에서 30분간 경화시켜 시편을 제작한 후, 질소분위기 하에서 expansion probe를 사용하여 load 0.05 N, 2 $^{\circ}$ C/min의 속도로 30-250 $^{\circ}$ C까지 열팽창 거동을 측정하였다.

2.4. 동역학 분석:

경화 시편의 동역학 거동은 동역학적 열분석기(DMA)를 이용하여 frequency는 1 Hz, amplitude 15 μ m, 2 $^{\circ}$ C/min 의 승온 조건으로 상온에서 250 $^{\circ}$ C까지 측정하였다.

2.5. 유변학 분석:

시료의 경화거동과 gelation 시간 및 온도를 알아보기 위해 stress rheometer 를 사용하여, frequency 1 Hz, parallel plate geometry, oscillation mode에서 80, 100, 120, 140, 160, 180 $^{\circ}$ C의 등온에서 각각 1시간씩 측정하였고, 또한 5, 10, 20, 40 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 30~250 $^{\circ}$ C까지 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화거동 관찰

DSC를 이용하여 미경화된 에폭시/산무수물 혼합시료에 대해 1차로 스캔하여 얻은 경화반응의 진행에 따른 발열 커브 곡선으로부터 발열 면적의 양을 측정하여 에폭시 수지의 총 경화 반응열은 대략 270 J/g이었다. DSC를 이용하여 5, 10, 20, 40 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 2차로 스캔하여 관찰한 Tg는 승온 속도가 5 $^{\circ}$ C/min일 때는 122 $^{\circ}$ C 부근이었으나, 20 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 2차로 스캔하였을 때는 125 $^{\circ}$ C, 40 $^{\circ}$ C/min 승온하였을 때에는 128 $^{\circ}$ C 부근으로 상승함을 확인하였다. 이는 온도가 상승하게 되면 경화 역시 빨리 일어나게 되어 가교구조를 형성하기 때문으로 판단되었다.

Stress rheometer로 탄성률을 5 $^{\circ}$ C/min의 승온 속도로 측정하여 gelation되는 온도를 관찰한 결과 gel point는 123 $^{\circ}$ C로 나타났으나, 승온 속도가 40 $^{\circ}$ C/min로 상승함에 따라 gelation 온도는 158 $^{\circ}$ C임을 확인하였다. 하지만 경화도는 승온 속도가 높을수록 점점

낮아지는 것을 확인하였다. 이는 승온 속도가 높을 때 급격하게 점도가 상승하여 분자간의 유동성이 떨어지게 되어 반응하지 못한 분자들이 더 많이 발생하여 경화도가 떨어진 것이라 판단되었다. Stress rheometer를 이용하여 100℃로 등온 경화 실험을 진행한 결과 시간에 따른 저장탄성률(G')이 급격하게 상승하여 손실탄성률(G'') 과 교차되는 지점인 gel point에서 tan δ 곡선 피크가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 등온 실험 결과 역시 총 반응열은 대략 270 J/g이었다. 하지만 다양한 승온 속도로 실험한 결과와 비슷한 양상을 보여 온도가 증가할수록 gelation이 일어날 때 경화도는 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 열 팽창거동 관찰

열팽창계수(CTE)는 유리전이온도(Tg) 전과 후의 선적 변화 영역의 기울기로부터 각각 결정하였다. 30 wt%의 실리카를 분산시켰을 때 열팽창계수가 40 ppm/℃로 실리카를 첨가하지 않은 에폭시 레진의 59.7 ppm/℃에 비해 약 33%의 감소하였다. 하지만 실리카의 함량이 늘어날수록 열팽창계수의 감소폭은 줄어드는 것을 알 수 있는데, 이것은 실리카의 함량이 많아질수록 실리카간의 응집 문제와 에폭시에 고르게 분산이 되지 않았기 때문이 시편 내부에 기공이 더 많아졌기 때문이라 생각된다.

Table 1. Summary of TMA results of epoxy composites

Filler content (wt%)	CTE (ppm/℃)	
	α 1 (below Tg)	α 2 (above Tg)
0	59.7	167.2
10	45.6	160.0
30	40.0	132.0

3.3. 동역학 성질에 미치는 필러의 영향

에폭시/산무수물 수지에 실리카를 함량별로 분산하여 제조한 복합재료의 동역학 분석을 실시하여 tan δ 값의 경향을 살펴본 결과 실리카의 함량이 증가할수록 유리영역(glassy region)에서의 G'은 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, tan δ 피크로부터 얻은 유리전이 온도는 약 138℃로 나타났으며, 실리카 함량에 따른 변화는 관찰되지 않았다. 또한 30℃ 온도를 선택하여 나타난 유리 영역에서의 순수한 에폭시 복합체의 저장탄성률이 2,377 MPa이고, 30wt%의 실리카가 분산된 에폭시 복합체는 3,824 MPa로써 약 60% 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 즉, 열팽창 계수가 실리카의 함량에 비례하게 감소하지 않았지만 탄성률 증가는 함량에 비례하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

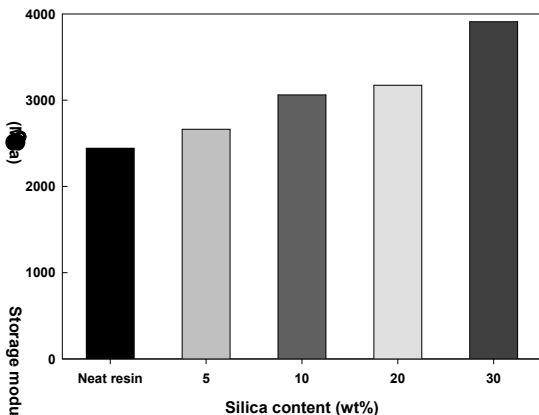


Fig. 1. Comparison of storage modulus at 30℃ for cured neat resin and resins with various filler contents.

표면을 개질하지 않은 실리카와 개질한 실리카를 필러로 사용

한 에폭시/산무수물 수지 경화물 시편들을 동역학 분석에 의해 저장탄성률을 비교하여 기계적 물성의 향상 여부를 관찰한 결과, 실리카 표면에 실란 커플링제를 처리하여 에폭시 수지에 분산시킨 복합체의 저장탄성률은 처리를 하지 않은 것보다 오히려 감소하였다. 실리카 표면 처리한 것과 처리하지 않은 실리카를 첨가한 에폭시 복합체의 파단면을 SEM을 이용하여 확인한 결과 표면 처리하지 않은 실리카는 비교적 고르게 분산이 되었고, 실리카 간 응집 또한 거의 없는 것을 알 수 있는 것을 확인할 수 있는 반면 표면 처리한 실리카는 분산이 잘 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있으며, 실리카가 매트릭스에서 떨어져 나온 흔적들을 관찰할 수 있었다. 이는 실리카 표면을 개질하는 과정에서 실리카끼리 반응을 하여 응집이 일어나 에폭시 수지와 잘 분산되지 않았고, 실리카끼리 응집된 내부의 기공들의 영향으로 계면 결합력이 약해져 기계적 물성 감소가 일어난 것으로 판단된다.

4. 결론

반도체용 접착제로서의 비전도성 접착제로서 에폭시/산무수물 경화제에 실리카를 필러로 사용하여 에폭시 접착제의 공정 및 경화거동 및 열팽창 거동, 기계적 성질을 알아보았다. DSC와 stress rheometer 실험에서 승온 속도를 증가시킬수록 에폭시 수지의 gelation 온도는 높아졌으나 경화도는 감소함을 확인하였다. 등온 조건에서는 경화 온도가 높아질수록 gelation되는 시간이 빨라졌으나, 경화도 역시 떨어짐을 알 수 있었다. 실리카가 첨가된 경화물의 열팽창계수를 측정된 결과 실리카를 30 wt% 첨가하였을 때 열팽창계수가 첨가하지 않은 수지에 비해 약 33%의 감소하여 40 ppm/℃임을 확인하였다. 동역학적인 물성은 필러를 첨가하지 않은 시편의 저장탄성률(2,377 MPa)에 비해 30 wt%의 실리카 함량이 첨가된 시편의 저장탄성률(3,909 MPa)은 약 60% 증가하였다. 하지만 실리카의 표면을 실란 커플링제로 처리한 시편의 경우 저장탄성률이 표면처리 하지 않은 시편과 비교했을 때 오히려 감소하였는데, 이는 실리카 간 결합으로 응집이 일어나 매트릭스와의 계면결합력이 떨어졌기 때문이라 판단된다.

후기

본 연구는 지식경제부, 산업기술연구회의 협동연구사업 일환인 "차세대 반도체 MCP 핵심기술 개발 사업"의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. N. Bouillon, J. P. Pascault, and L. Tighzert, J. Appl. Polym. Sci., 38, 2103 (1989).
2. S. Montserrat, C. Flaqure, M. Calafell, G. Andreu, and J. Malek, Thermochemica Acta 269/270, 213-229 (1995).
3. Z. Zhang, E. Beatty and C. P. Wong, Macromol. Mater. Eng., 288, 365-371 (2003).
4. Z. Zhang, T. Yamashita and C. P. Wong, Macromol. Chem. Phys., 206, 869-877 (2005).
5. W. H. Park and J. K. Lee, J. Appl. Polym. Sci., 67, 1101-1108 (1998).
6. J. H. Lau, Flip Chip Technologies, McGraw-Hill, 123-153 (1996).
7. J. F. J. M. Caers, X. J. Zhao, H. G. Sy, E. H. Wong, and S. G. Mhaisalkar, "Towards a predictive behavior of non-conductive adhesive interconnects in moisture environment," in Proc. Electron. Compon. Technol. Conf., Jun. vol. 1, pp. 106-112 (2004).