

반도체 봉지재용 EMC의 점도거동 특성 - 한 종류의 구형 실리카 포함

김 인 범 · 이 명 천[†] · 이 의 수

동국대학교 화학공학과
(1999년 8월 13일 접수, 1999년 11월 10일 채택)

The Characteristics of Viscosity Behavior of EMC for Semi-conductor Encapsulant - Containing One Kind of Spherical Silica

In Beom Kim, Myung Cheon Lee[†], and Euy Soo Lee

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received August 13, 1999; accepted November 10, 1999)

요약: 반도체 봉지재용 epoxy molding compound(EMC)에는 고함량의 충전제가 함유되어 있어 충전제의 함량이 유변학적 거동에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 반도체 봉지재용 EMC의 점도거동을 충전제 함량과 주파수(frequency)의 변화에 따라 조사하였다. 또한 주파수변화에 따른 점도거동을 전단율(shear rate)의 함수로 변환하기 위해 Cox-Merz 식과 modified Cox-Merz 식을 적용해 보았다. 이 결과 고함량에서 전단박화현상(shear thinning)과 항복강도(yield stress)가 관찰되었으며 전단율의 함수로의 변환은 Cox-Merz식을 적용하였을 때는 고농도에서 변형을 변화에 따른 점도값 차이 때문에 적용될 수 없었다. Modified Cox-Merz식을 적용하였을 때는 고농도/고변형률에서는 측정장치의 한계 때문에 오차를 보이기는 하지만 각 변형률에 따른 점도값들이 한 개의 마스터곡선으로 일치되는 경향을 보였다.

Abstract: The rheological properties of highly filled epoxy molding compound(EMC) for semi-conductor encapsulants are greatly affected by the content of filler loaded. In this study, the change of viscosity of EMC for semi-conductor encapsulants with the filler content was investigated. Also, both of Cox-Merz and modified Cox-Merz equations were applied to convert the viscosity change as a function of frequency to that of shear rate. It was observed that shear thinning and yield stress occurred at high filler contents and that the Cox-Merz equation could not be applied at high filler contents because of the difference of viscosity according to the various strains. When the modified Cox-Merz equation was applied, the all the curves having different strain tend to be represented by one master curve, even though some deviation was observed at high filler content and strain.

Keywords: EMC, viscosity, encapsulant, Cox-Merz rule, semi-conductor

1. 서 론

충전제가 함유되어진 고분자 유체의 경우나 고분자 블렌드 또는 고체 입자가 포함되어진 현탁액들은 플라스틱이나 식품 등의 산업에 있어서 여러 가지 응용 분야로서 이용되어지고 있는데, 이들에 대한 공정상의 흐름 특성들을 파악하고 예측하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 대부분 위와 같은 시스템의 유동학적 거동 특성에 영향을 미치는 인자들로는 고분자 수지의 점도, 충전제의 기하학적 형태, 충전제의 분산정도, 함량, 크기, 크기분포, 표면 처리 여부 등 매우 다양하다고 할 수 있다[1-5]. 반도체 봉지재로 사용되고 있는 epoxy molding compound(EMC)는 에폭시 수지와 실리카 충전제가 대부분을 차지하고 있는데, 보통 충전제의 함량이 85 wt % 이상을 차지하고 있으며[6,7], 충전제 이외에 촉매, 윤활제, 카본 블랙 등의 여러 첨가제들이 포함되어 있다. 사용되어지는 충전제는 크기와 형상에 따라 여러 종류들이 혼합되어 사용되고 있기 때문에 EMC의 점도 거동을 단순히 예측한다는 것은 매우 어려운 일이며, 높은 충전제 함량으로 인해 EMC의 점도 거동은 에폭시 수지보다

는 충전제들에 의한 영향이 크다. 그러므로, 고농도의 충전제 함유 고분자들의 거동 변화를 파악하는데는 대부분 경험적이거나 반경험적인 수식들을 적용하여 사용하고 있다. 일반적으로 높은 탄성 유체와 고분자 용융 유체의 경우는 낮은 전단율에서의 정적전단점도를 측정하는 것이 매우 어렵다. 특히 영점전단율(zero shear rate)에서의 점도를 구하기 위해서는 전단율에 따른 점도 변화를 구한 후 얻어진 결과들을 외삽하여 구할 수 있는데, 이를 위해서는 우선적으로 주파수에 따른 점도 변화 값을 측정하여 전단율에 따른 점도 변화 값으로 변환해야 한다. 이러한 전단점도(shear viscosity)를 예측하는데 유용한 경험식들이 제안되어졌는데, 그 중에 많이 사용되어지는 것이 Cox-Merz 식으로 다음의 식 (1)과 같이 표시되어진다[8,9].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \quad (1)$$

여기에서 $\dot{\gamma}$ 는 전단율, η^* 는 복합점도(complex dynamic viscosity), ω 는 주파수이다. 이 식은 cone-and-plate나 parallel plate를 사용하는 레오미터로 유동 특성을 파악하게 되는 경우에는 낮은 범위의 전단율에서의 정적전단점도(steady shear viscosity), η 를 측정하는 것이 어렵기 때문에 실험에 의해 용이하게 측정할 수 있는

[†] 주 저자 (e-mail: leemc@cakra.dongguk.ac.kr)

주파수 범위 내에서 복합점도, η^* 를 결정하여 정적전단점도, η 로 전환하는 유용한 경험식이다. 하지만, 이 식은 점도변화가 변형에 무관한 순수 수지에 있어서는 적용이 가능하지만, 수지가 커다란 측쇄를 포함한다거나 고농도의 충전제가 포함되어 있는 경우에는 변형율의 변화에 따라 점도 거동이 달라지기 때문에 잘 맞지 않는다고 알려져 있다[8]. 그러므로, 높은 함량으로 충전된 물질에 대해서는 정적전단점도를 유효전단율(effective shear rate), $\gamma_m\omega$ 의 함수로 표시한 modified Cox-Merz 식이 제안되었으며, 이 관계식은 다음의 식 (2)와 같이 표시된다[9,10].

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta^*(\gamma_m\omega) \quad (2)$$

여기에서 γ_m 은 최대변형율이다. Doraiswamy[10] 등은 충전제가 고농도로 충전된 계에서 복합점도, η^* 가 유효전단율, $\gamma_m\omega$ 의 함수로 결정됨을 수식으로 유도하였으며 이 식을 이용하여 주파수가 낮은 경우와 높은 경우 각각에 대하여 η vs. $\dot{\gamma}$ 의 값들이 η^* vs. $\gamma_m\omega$ 의 값들과 같아질 수 있음을 증명하였다. 또한 이 결과를 실험으로 검증하는데 실리콘입자가 70 vol %의 고농도로 충전된 폴리에틸렌계에 대하여 최대변형율값을 3, 20, 50%로 변화시켜가며 동적점도값을 주파수의 함수로 측정후 동적점도값을 주파수의 함수로 나타내었을 때는 서로 다른 변형율에 대해서는 곡선이 일치하지 않았지만 주파수에 최대변형율을 곱한 $\gamma_m\omega$ 의 함수로 나타내었을 때는 세 경우의 곡선들이 잘 일치함을 보여주었다.

본 연구에 있어서는 반도체 봉지재용 EMC의 충전제 함량과 주파수의 변화에 따른 유동학적 거동 특성을 조사하였고, 주파수변화에 따른 점도거동을 전단율의 함수로 변환하기 위해 Cox-Merz 식과 modified Cox-Merz 식을 각각 적용하여 modified Cox-Merz 식이 적용되는 충전제 농도범위를 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1. 시료

본 연구에 사용되어진 에폭시 수지는 반도체 봉지재에 보편적으로 사용되어지고 있는 노블락계 수지로서 수평균분자량이 660이며 Nippon Kayaku Co. LTD.의 제품이다. 충전제는 평균 입자 크기가 29 μm 인 구상 실리콘이로서 용융되어 제조되었으며, 일본의 Hitachi Co.회사의 제품을 사용하였다.

2.2. 시료의 제조

에폭시 수지에 대하여 실리콘 충전제를 44, 52, 58, 63, 68 vol %의 다섯 가지 함량으로 혼합한 후 이 시료를 Brabender 혼련기를 사용하여 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 10분간 혼련하여 제조하였다. 이렇게 얻어진 시료는 분쇄기를 사용하여 분말로 제조하였다. 점도 측정을 위해서 제조된 분말은 몰드를 사용하여 직경 25 mm, 높이 2 mm의 원통형의 시료로 제조하였다.

2.3. 점도의 측정

제조되어진 시료의 유변학적 특성을 측정하기 위해 직경 25 mm의 parallel-plate가 부착되어진 RMS(Rheometric Mechanical Spectrometer, RMS-800)를 이용하여 변형율을 1%, 5%, 10%, 50%로 변화함에 따른 점도거동을 주파수의 함수로 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 함량별 시료에 대하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

실리카 충전제에 대하여 함량 및 주파수 변화에 따른 점도 거동

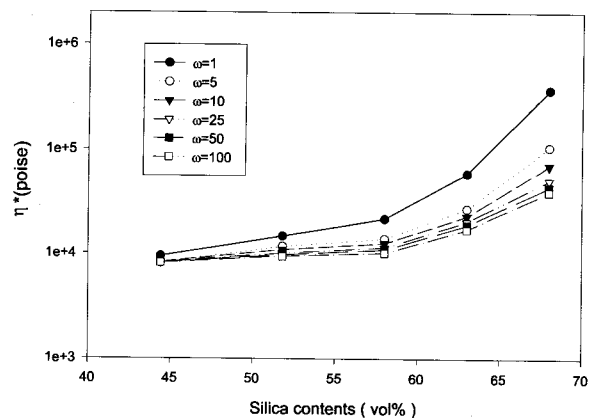


Figure 1. Viscosity changes with silica concentration at various frequencies.

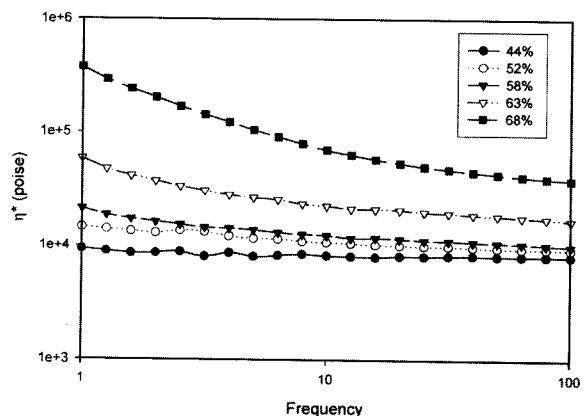


Figure 2. Viscosity changes with frequency at various concentration of silica (strain 1%).

변화를 RMS를 사용하여 변형율 1%에서 실험한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 이 그림에서 보면 충전제의 함량이 증가함에 따라서 점도의 상승이 지수 함수적으로 증가함을 알 수 있는데 낮은 부피분율에서는 상대적으로 서서히 증가하다가 부피분율이 커질수록 점점 크게 증가함을 볼 수 있다. 이는 낮은 부피분율에서는 입자간의 마찰에 의한 점도상승 효과가 적다가 높은 부피분율로 갈수록 기하급수적으로 입자간의 마찰빈도수가 커지기 때문으로 판단된다. 한편, 주파수가 1 s^{-1} 인 경우는 주파수가 5~100 s^{-1} 인 경우에 비해 상대적으로 충전제 농도에 따른 점도 상승이 큰데 그 이유는 주파수가 아주 작은 1 s^{-1} 에서는 전단회박 효과가 아주 적지만 5 s^{-1} 이상에서는 그 효과가 커져서 점도값이 수렴하기 때문이다. 그러한 모습은 Figure 2에서도 볼 수 있다. Figure 2에서는 주파수 값에 따른 EMC의 점도변화를 변형율 1%에 대해 나타내고 있는데 고농도일수록 전단회박 효과가 크고 저농도로 갈수록 그 효과가 작아져서 저농도에서는 뉴튼흐름의 특성을 보임을 알 수 있다. 또한 이 그래프에서 보면 충전제 함량이 60 vol % 이상일 때 주파수 증가에 따라 초반에는 전단회박 효과가 크다가 나중에는 서서히 그 효과가 작아짐을 볼 수 있다. 이러한 현상은 일반적으로 항복(yielding)으로 불리는데 고농도로 충전제가 충전되어 있을 때 흔히 나타나는 현상이며 주파수가 커짐에 따라 입자로 형성되는 가구조(pseudostructure)가 파괴되기 때문인 것으로 알려져 있다[12]. 한편 Figure 2에서 각 충전제 농도의 경우 변형율을 변화시키면 점도 거동이 어떻게 바뀌는지 알아보기 위하여 변형율을 1, 5, 10, 50%로 변화시켜가며 점도를 측정하여 보았다. 이 결과는

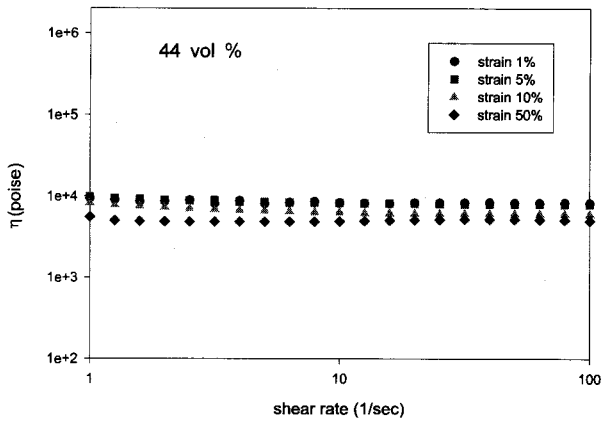


Figure 3. Viscosity changes of EMC containing 44 vol % of silica with frequency and shear rate (when the Cox-Merz rule is applied) at various strains.

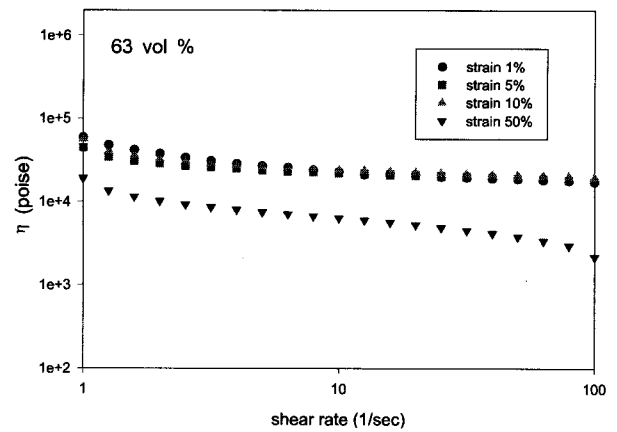


Figure 6. Viscosity changes of EMC containing 63 vol % of silica with frequency and shear rate (when the Cox-Merz rule is applied) at various strains.

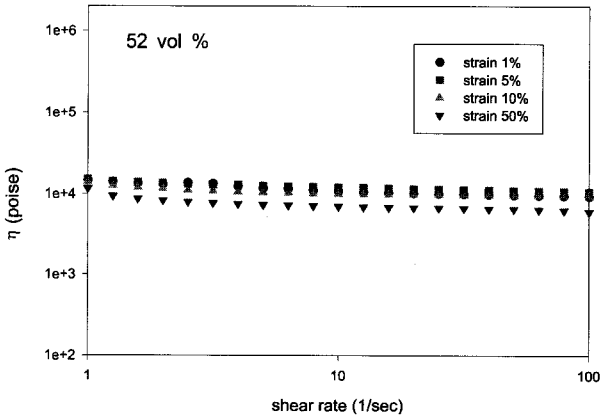


Figure 4. Viscosity changes of EMC containing 52 vol % of silica with frequency and shear rate (when the Cox-Merz rule is applied) at various strains.

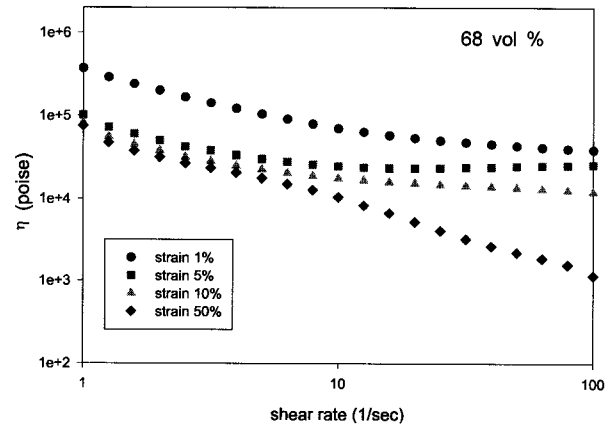


Figure 7. Viscosity changes of EMC containing 68 vol % of silica with frequency and shear rate (when the Cox-Merz rule is applied) at various strains.

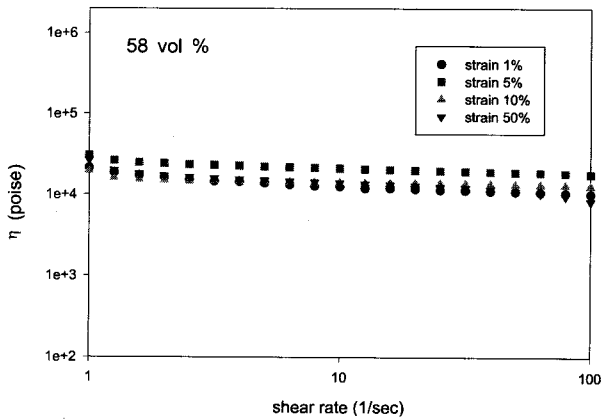


Figure 5. Viscosity changes of EMC containing 58 vol % of silica with frequency and shear rate (when the Cox-Merz rule is applied) at various strains.

Figure 3~7에 나타내었는데 충전제의 농도 값이 44, 52, 그리고 58 vol %까지는 변형율을 변화시켜 보아도 점도값은 큰 변화가 없었는데, 63 vol %에서는 점도 변화가 변형율 1, 5, 10%에서는 큰 차이가 없었으나 50%에서 점도가 크게 낮아졌다. 한편 충전제

농도가 68 vol %에서는 변형율이 5%일 때 1%인 경우보다 점도 값은 크게 떨어졌으나 변형율 10%와 50%에서는 5%의 경우에 비해 더 이상 큰 점도 값의 차이는 없었다. 그러나, 변형율이 50%의 경우 주파수가 어느 정도 커지면 점도가 급작스럽게 떨어지는데 이는 충전제가 고농도로 함유되어 있고 높은 변형율 및 높은 주파수에서 나타나는 현상으로 재료 자체의 현상보다는 시료와 측정장치의 원판 사이의 미끄럼 때문에 일어나는 현상으로 판단된다. 이러한 미끄럼 현상은 68 vol %보다 더 큰 충전제 농도에서는 변형율이 커질수록 측정값이 아주 불안해지고 점도 값의 급락이 더욱 뚜렷하게 나타난다. 따라서, 이러한 미끄럼 현상이 나타날 때의 점도 값은 실제 점도 값과의 오차가 크다고 할 수 있다.

한편, 현재까지 알려진 바로는 Cox-Merz식은 순수한 선형 고분자 수치에는 잘 맞는 식이지만 충전제가 포함되어 있거나 비선형 고분자 수치일 경우에는 잘 맞지 않는다고 서론에서 언급한 바가 있다. 본 연구에서는 Cox-Merz식과 modified Cox-Merz식이 적용될 수 있는 충전제의 농도범위를 조사해 보았다. 우선 실험치를 이용하여 Figure 3부터 Figure 7까지 충전제의 농도가 각각 44, 52, 58, 63, 68 vol %인 경우에 대해 점도를 주파수의 함수로 표시하였다. 이 그림들에서 x축은 주파수에 대해 나타내었지만 (1)식, 즉 Cox-Merz식을 적용하면 주파수값과 같은 값의 전단율에 대해서도 같은 점도값을 가져야 한다. 만약 Cox-Merz 식이 잘 맞는다면 한

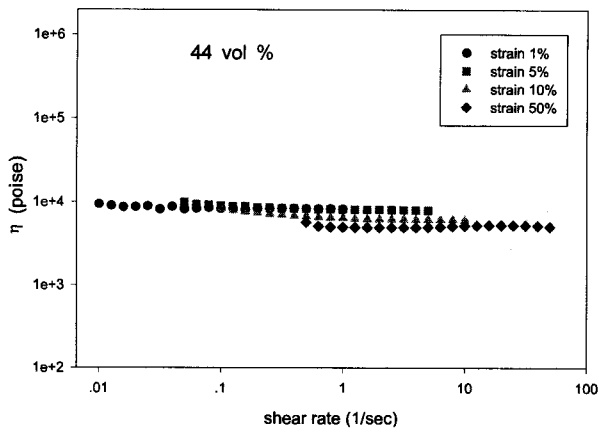


Figure 8. Viscosity changes of EMC containing 44 vol % of silica with shear rate when the modified Cox-Merz rule is applied.

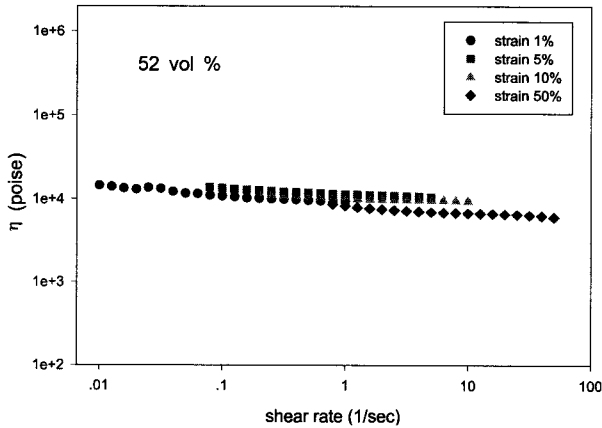


Figure 9. Viscosity changes of EMC containing 52 vol % of silica with shear rate when the modified Cox-Merz rule is applied.

그래프 안의 모든 선들이 최대변형율값에 상관없이 모두 일치해야 하는데 충전제 농도가 58 vol % 정도까지는 어느 정도 일치하는 모습을 보이지만(Figure 3~5) 충전제 농도가 63 vol % 이상으로 커지면 최대변형율값의 변화에 따른 선들이 잘 일치하지 않아 Cox-Merz식이 잘 맞지 않음을 보여주고 있다(Figure 6~7). 충전제가 고농도로 포함된 고분자 수지의 경우 서론에서 언급한 바와 같이 Cox-Merz식보다는 modified Cox-Merz식이 적용되어야 하는데 그 결과를 Figure 8~12에 나타내었다. Modified Cox-Merz식을 적용하는 방법은 주파수의 함수로 나타낸 점도값을 전단율, $\dot{\gamma}$ 의 함수로 전환하여 하는데 이때 전단율은 주파수값에 최대변형율을 곱한 $\dot{\gamma} \equiv \gamma_m \omega$ 의 식을 이용하면 된다. 예를 들면 변형율이 1%이고 주파수가 10 s^{-1} 인 경우 modified Cox-Merz식을 적용하면 전단율값은 0.1 s^{-1} 이 된다. 이 그림들에서 보면 modified Cox-Merz식을 적용하였을 때 전단율의 범위가 최대변형을 만큼 왼쪽으로 이동하였으므로 $1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 에서 $0.01 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 의 범위로 더 넓어졌고 서로 다른 최대변형율에서 측정된 값들이 이 전단율 범위에서 한 개의 마스타곡선으로 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 이 마스타곡선을 이용하면 전단율에 따른 점도 변화 예측식을 보다 넓은 전단율 범위에서 결정할 수 있다. 충전제 함량이 작을 때는 변형율에 따른 점도 차이가 크지 않기 때문에 modified Cox-Merz식을 적용하였을 때 변형율에 따른 점도곡선이 한 개의 마스타곡선으로 일치하는 효과를 뚜렷이 보기는 힘들지만 충전제 함량이 클 때는 이 효과를 볼 수 있다(Figure 11, 12). 그러나, 충전제

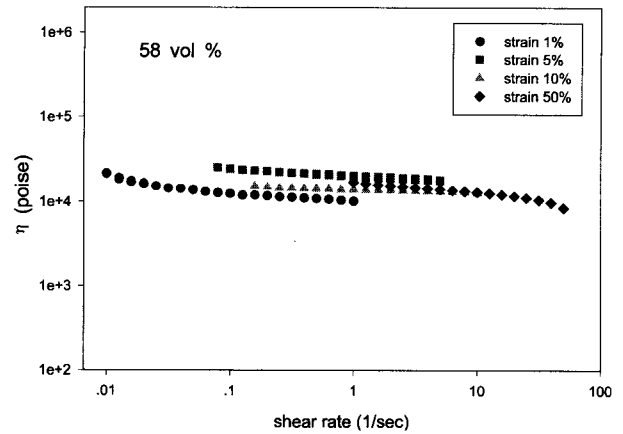


Figure 10. Viscosity changes of EMC containing 58 vol % of silica with shear rate when the modified Cox-Merz rule is applied.

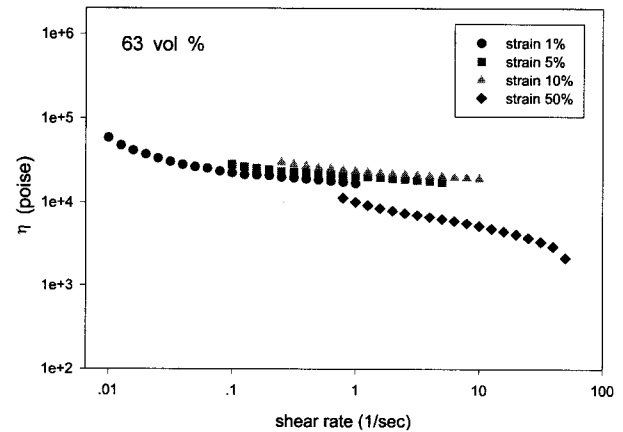


Figure 11. Viscosity changes of EMC containing 63 vol % of silica with shear rate when the modified Cox-Merz rule is applied.

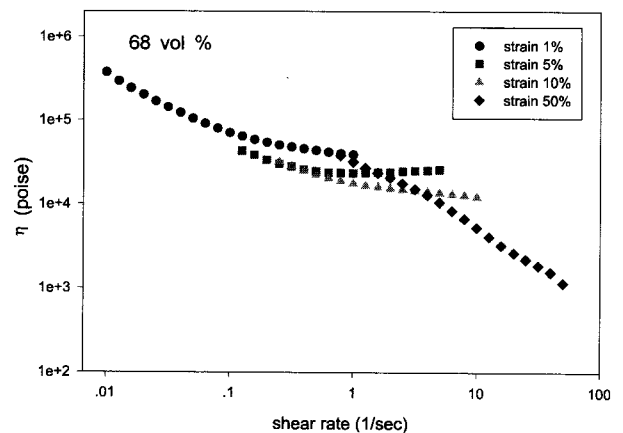


Figure 12. Viscosity changes of EMC containing 68 vol % of silica with shear rate when the modified Cox-Merz rule is applied.

함량이 63 vol % 이상 높아질 경우 50%의 높은 변형율일 때, Figure 12에서와 같이 한 개의 마스타곡선에서 이탈하여 아주 급격한 점도 감소가 보이는데 이것은 앞에서 언급한 것처럼 시료 표

면과 RMS의 원판과의 미끄러짐에 의한 것이기 때문이다. 또한 이 그림들에서 보면 충전제의 함량이 증가할수록 전단율 증가에 따른 점도 감소, 즉 전단박화 현상이 두드러지게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

반도체 봉지재용 EMC에 있어서 충전제로 사용된 실리카의 함량이 60 vol % 이상의 고농도에서 점도상승이 급격히 일어났으며 점도상승의 정도는 변형율값이 적을수록 컸다. 주파수값에 따른 점도의 변화는 주파수값 증가에 따른 고농도에서의 전단박화와 항복 현상이 뚜렷했으며 저농도에서는 뉴튼유체에 가까운 모습을 보였다. 한편, 주파수값에 따른 점도변화를 전단율의 함수로의 변환시키려 할 때 Cox-Merz식을 적용하였을 때 44~58 vol %의 저농도에서는 변형율에 따른 점도변화가 크지 않아 큰 문제는 없었으나 63과 68 vol %일 때는 변형율에 따른 점도차이가 커져 Cox-Merz식이 적용될 수 없었다. 그러나, modified Cox-Merz식을 적용하였을 때는 고농도/고변형율에서는 측정장치에 의한 오차를 보이기는 하지만 실험한 모든 농도값에 대해 보다 넓은 전단율 범위에서 각각 한 개의 마스타곡선으로 나타내 질 수 있음을 보였다.

참 고 문 헌

1. D. M. Bigg, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 512 (1982).
2. J. B. Jansma and S. Qutubuddin, *J. Rheol.*, **39**, 161 (1995).
3. J. Kaschta and H. Munstedt, "Proceedings 12th International Congress on Rheology", 568, Quebec, Canada (1996).
4. H. NG and I. Manas-Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 211 (1993).
5. P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, and R. P. Chhabra, "Rheology of Polymeric Systems; principles and applications", 329, Hanser/Gardner Publications, Cincinnati (1997).
6. M. G. Pecht, L. T. Nguyen, and E. B. Hakim, "Plastic Encapsulated Microelectronics; materials, process, quality reliability, and application", 55, John Wiley & Sons, New York (1995).
7. R. R. Tummula, E. J. Rymaszewski, and A. G. Klopfenstein, "Microelectronics Packaging Handbook-semiconductor packaging", part II, 2nd ed., 407, Chapman & Hall, New York (1997).
8. J. Dealy and K. Wissbrun, "Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing-Theory and Applications", 173, Van Nostrand Reinhold, New York (1990).
9. P. Hally, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 95 (1997).
10. D. Doraiswamy, A. N. Mujumdar, and A. B. Metzner, *J. of Rheology*, **35**, 647 (1991).
11. A. B. Metzner, *J. of Rheology*, **29**, 739 (1985).
12. P. Gondret, L. petit, and G. Bossis, Proc. XIIth Int. Congr. on Rheology, August, Quebec City, Canada, 554 (1996).