

플립칩 본딩용 접착제 특성에 미치는 촉매제의 영향

민경은*^{***} · 이준식* · 유세훈* · 김목순** · 김준기*[†]
*한국생산기술연구원 용접접합기술센터/마이크로조이닝센터
**인하대학교 금속공학과

Effects of Catalysts on the Adhesive Properties for Flip Chip Bonding

Kyung-Eun Min*^{***}, Jun-Sik Lee*, Sehoon Yoo*, Mok-Soon Kim** and Jun Ki Kim*[†]

*Advanced Welding & Joining Technology Center, KITECH, Incheon, Korea

**School of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(2010년 11월 5일 접수 : 2010년 11월 12일 최종수정 : 2010년 11월 17일 채택)

Abstract The application of flip chip technology has been growing with the trend of miniaturization of electronic packages, especially in mobile electronics. Currently, several types of adhesive are used for flip chip bonding and these adhesives require some special properties; they must be solvent-free and fast curing and must ensure joint reliability against thermal fatigue and humidity. In this study, imidazole and its derivatives were added as curing catalysts to epoxy resin and their effects on the adhesive properties were investigated. Non-isothermal DSC analyses showed that the curing temperatures and the heat of reaction were dependent primarily on the type of catalyst. Isothermal dielectric analyses showed that the curing time was dependent on the amount of catalysts added as well as their type. The die shear strength increased with the increase of catalyst content while the Tg decreased. From this study, imidazole catalysts with low molecular weight are expected to be beneficial for snap curing and high adhesion strength for flip chip bonding applications.

Key words flip chip bonding, epoxy adhesive, imidazole catalyst, curing behavior.

1. 서 론

전자패키징 기술은 패키지의 저가격화, 고성능화, 소형화 등을 위해 접속피치가 미세화되는 방향으로 발전해왔다.^{1,2)} 플립칩기술은 와이어본딩 기술에 비해 미세피치 접속이 가능하고 패키지의 실장밀도 및 전기적 특성이 우수하여 모바일 전자기기 등에 적용이 증가하고 있다. 플립칩 공법은 리플로우 오븐을 사용하는 C4 공법과 플립칩본더를 사용하는 칩본딩 공법으로 대별되며 다양한 종류의 접착소재가 사용되고 있다.

플립칩 전기접속용 접착제는 레진에 함유된 전도성 필러의 함량에 따른 전기전도 특성에 따라 등방전도성 접착제(ICA, isotropic conductive adhesive), 이방전도성 접착제(ACA, anisotropic conductive adhesive), 비전도성 접착제(NCA, non-conductive adhesive) 등이 있으며 제품형태에 따라 필름과 페이스트로 구분된다.^{2,3)}

ACA와 NCA를 이용하는 칩본딩 공법에서는 실리콘 다

이가 하나씩 픽업되어 기판에 열압착되는 동안 접착제의 경화가 이루어진다. 따라서 칩본딩 공법의 생산성을 향상시키기 위해서는 ACA와 NCA에 속경화 성능이 요구된다.

에폭시 접착제의 경화속도는 일반적으로 접착제 내에 혼합된 촉매제 성분에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁴⁾ 에폭시 촉매제로는 이미다졸(imidazole), 3급 아민(tertiary amine), TPP (triphenylphosphine) 등이 주로 사용되는데 이중 3급 아민과 TPP는 가사시간이 짧아 플립칩 본딩용 일액형 접착제로는 부적합하다.

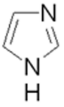
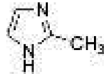
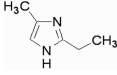
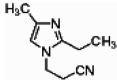
이미다졸은 3급 아민이나 TPP에 비해 다양한 유도체를 가지고 있으며 가사시간이 비교적 길고 빠른 경화가 가능하다는 장점을 가지고 있다.^{5,6)} 그러나 수초 정도의 경화시간이 요구되는 플립칩 본딩용 접착제에 있어서 이미다졸의 종류와 첨가량이 경화속도에 미치는 영향에 대해서는 보고된 바가 거의 없다.

본 연구에서는 전자패키징 용도로 널리 사용되고 있는 에폭시 레진-산무수물 경화제 시스템에 대하여 촉매제로서 첨가되는 이미다졸 및 이미다졸 유도체가 접착제의 경화기구 및 경화속도와 Tg, 접합강도 등의 접합부 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : jkim@kitech.re.kr (J. K. Kim)

Table 1. Chemical properties of imidazole and its derivatives used as epoxy catalyst.

Chemical name	Abbreviation	Chemical structure	Molar mass (g/mol)	Melting point (°C)	CAS No.	Supplier
imidazole	Z		68.1	88~92	288-32-4	Samchun
2-methylimidazole	2MZ		82.1	137~145	693-98-1	Shikoku
2-ethyl-4-methylimidazole	2E4MZ		110.2	41	931-36-2	Shikoku
1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole	2E4MZ-CN		163.2	~30	23996-25-0	Shikoku

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 이미다졸 및 이미다졸 유도체의 종류와 화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 2MZ는 이미다졸 골격에 메틸기가 결합되어 있는 유도체이고 2E4MZ는 에틸기와 메틸기가, 2E4MZ-CN은 시아노에틸기, 에틸기, 메틸기가 결합되어 있는 유도체들로 결합된 반응기에 따라 분자량이 증가한다.

에폭시 레진으로는 비스페놀-A형이면서 에폭시 당량이 184~190 g/eq이고 상온에서 점도가 11.5~13.5 Pa·s인 국도화학의 YD-128을 사용하였다. 경화제 성분으로는 분자량이 168.19 g/mol이고 상온에서 저점도 액체인 MHHPA (methyl hexahydrophthalic anhydride)를 사용하였다. MHHPA의 첨가량은 레진과의 에폭시 당량비를 80phr로 고정하였다.

이미다졸의 종류 및 첨가량을 변화시킨 접착제 샘플의 주요 성분의 배합비를 Table 2에 나타내었다. 4종류의 이미다졸 및 이미다졸 유도체의 첨가량은 레진과 경화제를 합한 총중량에 대해 각각 5, 10, 15phr로 하였다. 이들 주요 성분 이외에 실란 커플링제를 레진과 경화제 총중량의 0.55phr 첨가하였다.

제조된 접착제 샘플에 대한 열분석은 TA사의 Q-100 모델을 사용하여 수행하였다. 온도에 따른 경화반응을 조사하기 위한 non-isothermal DSC (differential scanning

calorimetry)는 40~250°C 범위에 대해 10°C/min의 승온 속도로 수행하였다. 경화시작온도는 DSC 곡선에서 최대 피크의 10% 발열량에 해당되는 온도로서 측정하였다. 상 변화시의 열용량의 변화를 통해 Tg를 측정하기 위한 modulated DSC는 5°C/min의 승온속도로 40~200°C 온도범위에 대해 수행하였다.

촉매제에 따른 접착제의 경화속도는 일반적인 ACA 및 NCA 플립칩 본딩온도인 180°C에 대하여 DEA (dielectric analysis)를 이용하여 측정하였다. DEA는 경화되는 접착제의 유전손실률 변화를 통해 시간에 따른 경화도를 측정하는 방법으로 isothermal DSC에 비해 빠른 경화속도에 대한 정확한 측정이 가능하다.⁷⁾ DEA 측정은 Agilent사의 E4991A impedance analyser를 사용하여 1MHz의 주파수로 수행하였다.

촉매제에 따른 접합강도의 비교평가를 위해 솔더레지스트가 없는 두께 0.5 mm의 FR-4 재질 PCB 기판 위에 소량의 접착제를 도포한 다음 두께 0.7 mm, 면적 5.3 × 7.3 mm의 더미 실리콘칩을 180°C의 본딩온도와 10N의 가압력으로 열압착하여 제작한 접합시험편에 대해 다이전단시험을 수행하여 단위면적당 전단강도를 측정하였다. 실리콘칩과 기판 사이의 간격은 두께 100 μm의 폴리이미드 필름을 이용하여 일정하게 유지하였다.

열압착본딩은 Panasonic사의 FCB-3 플립칩본더를 사용

Table 2. Formulations of epoxy adhesive samples (unit : phr).

Ingredient		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12
resin	YD-128	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
hardener	MHHPA	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
catalyst	imidazole	5	10	15									
	2MZ				5	10	15						
	2E4MZ							5	10	15			
	2E4MZ-CN										5	10	15

하여 PCB 기판 예열온도 70°C, 히팅틀 온도 180°C, 본딩시간 60s의 등온열압착 방식으로 수행하였다. 기판과 실리콘칩은 열압착본딩 직전에 PVA Tepla사의 마이크로웨이브 플라즈마장치를 이용하여 O₂ 400 mL/min, N₂ 1500 mL/min, 출력 700W의 조건으로 4분간 전처리를 수행하였다. 다이전단시험은 Dage 4000 모델을 사용하여 test load 100 kg, max test load 100 kg, land speed 167 μm, shear height 75 μm, overtravel 100 μm의 조건으로 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경화온도

접착제의 경화거동에 대한 기본적인 조사는 DSC 분석을 통해 이루어진다.^{8,9)} DSC 분석은 시료의 온도변화에 따른 열의 흡수 및 방출을 측정하는 것으로 접착제의 경우 경화반응시 발생하는 반응열을 측정함으로써 경화반응의 진행정도를 알 수 있다.

이미다졸 촉매제들에 대하여 첨가량에 따른 non-isothermal DSC 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구의 이미다졸 촉매제들은 DSC 곡선에서 단일 경화피크가 나타나는 유사한 경화거동을 보이는 것을 알 수 있다.

Fig. 1로부터 측정된 이미다졸 촉매제들의 첨가량에 따른 경화시작온도와 경화피크온도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이미다졸 촉매제의 첨가량이 증가함에 따라 경화시작온도와 경화피크온도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 촉매제의 첨가량이 증가할수록 촉매반응기 수가 증가하여 동일 온도에서 보다 많은 양의 반응이 진행되고 이에 따라 경화반응의 종료시점이 앞당겨진 결과로 생각된다.

Fig. 2에서 이미다졸 종류에 따른 경화시작온도 및 경

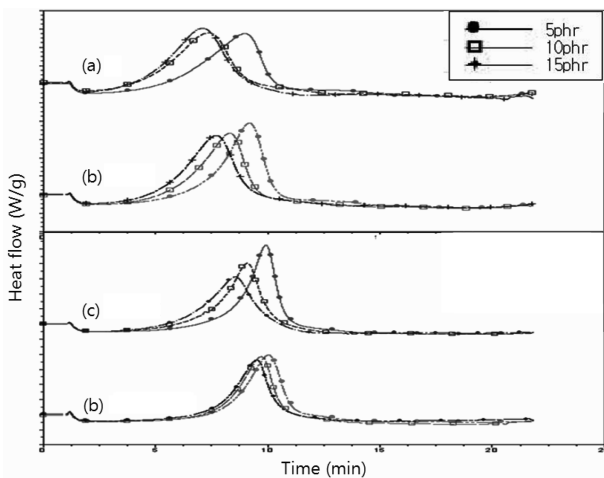


Fig. 1. Non-isothermal DSC curves for the various amount of imidazole and its derivatives. (a) Z, (b) 2MZ, (c) 2E4MZ and (d) 2E4MZ-CN.

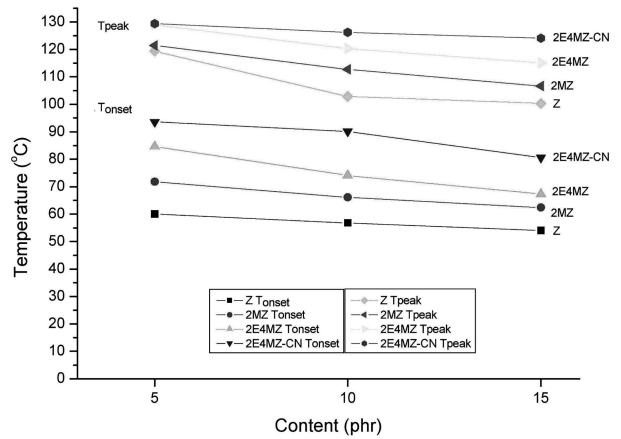


Fig. 2. Variations of cure temperatures as a function of the amount of imidazole catalysts.

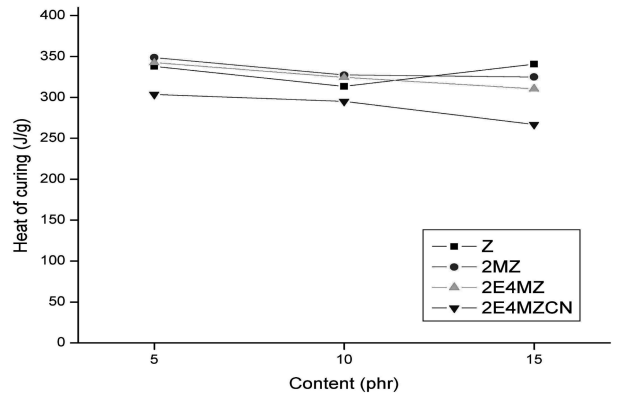


Fig. 3. Variations of heat of reaction as a function of the amount of imidazole catalysts.

화피크온도의 차이는 촉매제 첨가량의 증가에 의한 변화보다 큰 것을 볼 수 있다. 이들 경화온도는 2E4MZ-CN, 2E4MZ, 2MZ, Z의 순으로 낮아지는 것을 알 수 있는데, 이는 일정 중량의 촉매제를 첨가함에 있어서 분자량이 작을수록 반응기의 블로킹이 적고 첨가되는 분자의 수가 많아져 경화반응을 촉진하는 촉매반응기의 수가 증가된 데에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 1로부터 측정된 이미다졸 촉매제들의 첨가량에 따른 경화반응열의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 경화시 발열량은 이미다졸 촉매의 종류나 첨가량에 따라 큰 변화를 보이지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 에폭시기의 경화반응에 있어서 촉매제는 반응을 활성화시키지만 크로스링크를 형성하지는 않기 때문으로 생각된다.

3.2 경화속도

2MZ 촉매제를 첨가한 에폭시 접착제에 대하여 180°C에서 isothermal DEA로 시간에 따른 유전손실률을 측정하고 이를 적분하여 경화도로 변환한 그래프를 Fig. 4에

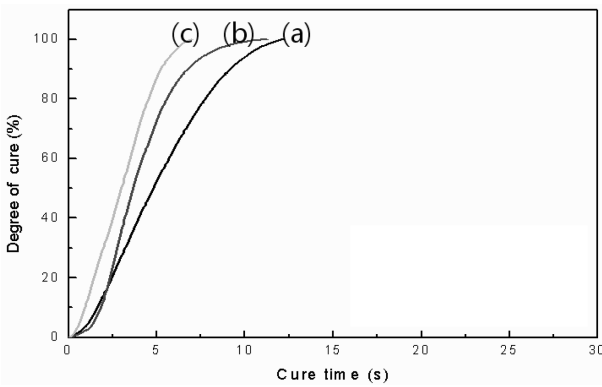


Fig. 4. Degree of cure curves for the various amount of 2MZ measured by DEA method. (a) 5phr, (b) 10phr and (c) 15phr.

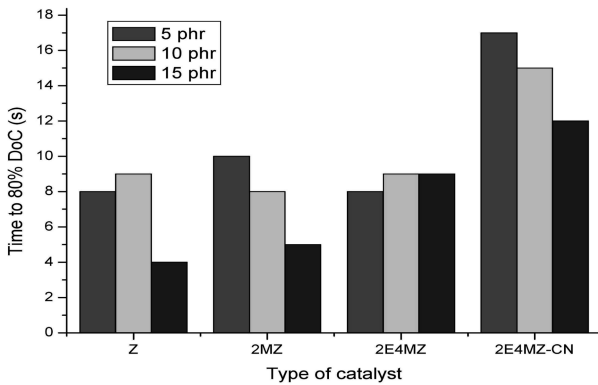


Fig. 5. Curing time to 80% degree of cure for the various imidazole catalysts.

나타내었다. 2MZ의 첨가량이 증가함에 따라 기울기가 급해지면서 일정 경화도에 이르는 경화시간이 짧아지는 것을 볼 수 있다.

DEA를 이용하여 측정된 경화도 곡선은 Fig. 4의 15phr 2MZ와 같이 직선에 가까운 거동을 보이는 경우도 있고 10phr 2MZ와 같이 S-커브에 가까운 거동을 보이는 경우도 있는데 이는 DEA 측정시 접착제의 도포량 차이에 기인한 오차로 생각된다. DEA 측정시 경화도가 80%에 도달하면 접착제가 고체화되고 색상이 변화되는 현상이 관찰되었으며 접착제 도포량 차이에 의한 영향은 거의 없었다.

촉매제 종류 및 첨가량에 따른 접착제의 경화속도를 비교하기 위해 측정된 경화도 80% 도달시간을 Fig. 5에 나타내었다. 2E4MZ의 경우에는 첨가량에 따른 경화속도의 변화가 거의 없었지만 다른 촉매제들은 첨가량이 증가할수록 경화속도가 현저하게 빨라지는 것을 알 수 있다. 이것으로 보아 촉매제의 첨가량은 경화시작온도 및 경화피크온도보다는 경화속도에 있어서 보다 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

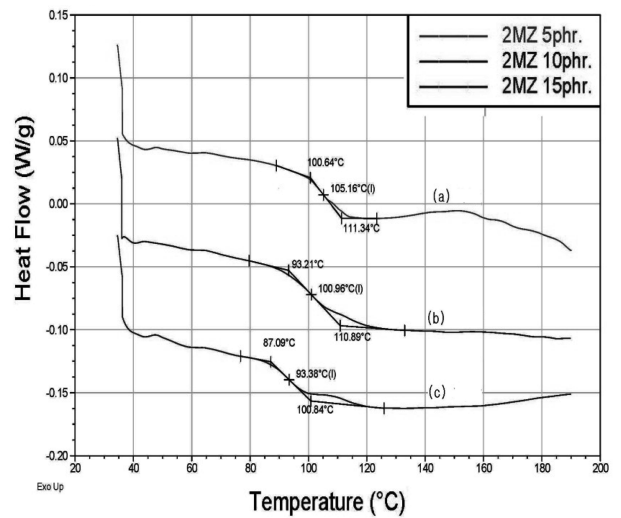


Fig. 6. Modulated DSC curves for the various amount of 2MZ. (a) 5phr, (b) 10phr and (c) 15phr.

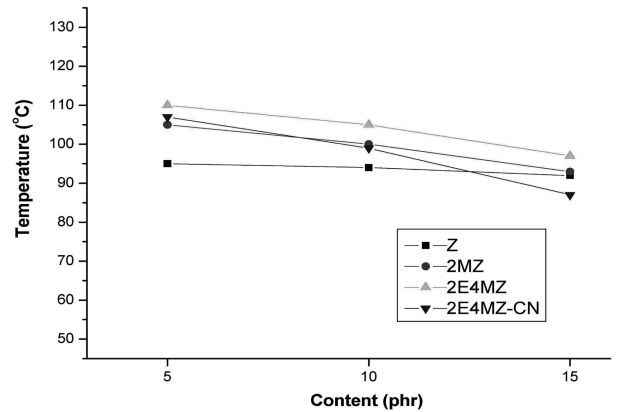


Fig. 7. Tg of the various imidazole catalysts measured from modulated DSC curves.

3.3 유리전이온도(Tg)

에폭시를 포함한 모든 비결정질 고분자에서 나타나는 유리전이온도(Tg)는 고분자가 가열됨에 따라 열팽창계수, 열용량, 모듈러스 등이 불연속적으로 변화하면서 고분자의 성질이 유리상태에서 고무상태로 변화하는 온도를 의미한다.⁸⁻⁹⁾ Tg는 접착제의 조성, 경화조건 등에 의해 영향을 받으며 경화도, 결합구조의 건전성 등을 평가하는 지표로 사용된다.

본 연구에서는 1차 DSC 스캔 후 접착제가 경화된 상태에서 modulated DSC 방법으로 2차 스캔을 하여 경화물에 대한 Tg를 측정하였다. 2MZ를 첨가한 경우에 대하여 측정된 modulated DSC 곡선과 여기에 Tg를 인덱스한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이러한 방법으로 측정된 촉매제 종류 및 첨가량에 따른 접착제 경화물의 Tg를 Fig. 7에 나타내었다.

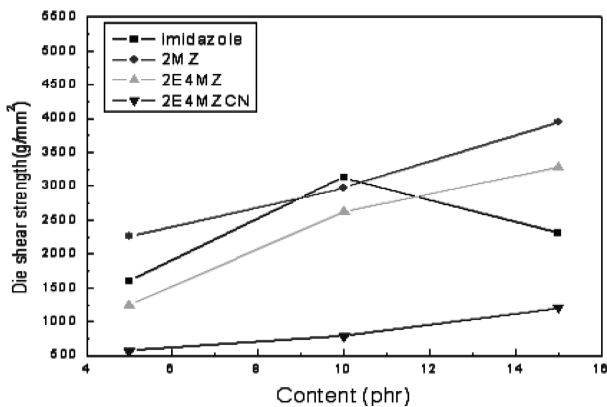


Fig. 8. Die shear strength as a function of the amount of imidazole catalysts.

Fig. 7에서 촉매제의 첨가량이 증가함에 따라 Tg가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 이는 촉매제의 첨가량이 증가할수록 크로스링크 형성에 참여하지 않는 촉매제 분자의 비율이 증가함에 따라 결합구조의 건전성이 저하된 데에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig 7에서 Z, 2MZ, 2E4MZ에 따른 Tg를 비교하여 보면 이미다졸 촉매제의 분자량이 클수록 Tg가 높은 것을 알 수 있다. 이는 동일한 중량을 첨가하였을 때 촉매제의 분자량이 클수록 접착제 경화물 내에 잔류하고 있는 촉매제 분자의 수가 적으면서 분자간 약한 상호작용에 의한 결합력이 크기 때문에 결합구조의 건전성을 저하시키는 효과가 작아 상대적으로 높은 Tg를 유지한 것으로 생각된다.

3.4 접합강도

실리콘 다이를 PCB 위에 접착한 다음 다이전단시험을 통해 측정한 이미다졸 촉매제들의 첨가량에 따른 접합강도를 Fig. 8에 나타내었다. 전반적으로 촉매제의 첨가량이 증가할수록 접합강도가 증가하는 경향을 볼 수 있으며 분자량이 작은 촉매제일수록 높은 접합강도를 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 촉매제의 분자량 및 첨가량에 따른 접합강도의 증가와 Fig. 7에 나타난 촉매제 첨가에 따른 Tg의 감소를 비교하여 보면 이미다졸계 촉매제는 에폭시 레진과 피착재 간의 결합력을 증대시키는 효과가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 8에서 Z의 경우 15phr 첨가시 접합강도가 급격히 저하되었으며 2E4MZ-CN은 다른 첨가제에 비해 현저하게 낮은 접합강도를 보이는 것을 알 수 있다. 2E4MZ-CN의 경우에는 Fig. 3에 나타난 경화반응열이 다른 촉매제에 비해 적었고 Fig. 7에서 분자량이 가장 크에도 불구하고 낮은 Tg를 보인 것으로 보아 다른 이미다졸계 촉매제들에 비해 경화기구에서 차이가 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

경화 촉매제로서 이미다졸 및 이미다졸 유도체를 첨가한 에폭시 접착제의 열분석 및 다이전단강도 시험을 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 에폭시 접착제의 경화시작온도 및 경화피크온도는 이미다졸계 촉매제의 첨가량보다는 촉매제의 종류에 의존하였으며, 촉매제 분자량이 작을수록 반응기의 블로킹이 적고 첨가되는 분자의 수가 많아져 경화온도가 낮아지는 것으로 나타났다.

2. 에폭시 접착제의 경화시간은 촉매제의 종류와 함께 첨가량에 의존하는 것으로 보아 이미다졸계 촉매제에 있어서 접착제의 경화속도는 촉매제 반응기의 밀도에 의해 영향을 받는 것으로 생각된다.

3. 이미다졸계 촉매제의 첨가량이 증가함에 따라 Tg는 감소하는 반면 접합강도는 증가하는 것으로 보아 이미다졸계 촉매제의 첨가는 에폭시 레진과 피착재 간의 결합력을 증대시키는 효과가 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 2008 전략기술개발사업(과제번호 10031690)과 한국생산기술연구원의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- L. K. Teh, E. Anto, C. C. Wong, S. G. Mhaisalkar, E. H. Wong, P. S. Teo and Z. Chen, *Thin Solid Films*, **462-463**, 446 (2004).
- P. S. Ho, G. Wang, M. Ding, J. -H. Zhao and X. Dai, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 719 (2004).
- D. Lu and C. P. Wong, *Materials for Advanced Packaging*, p.719, Springer, USA (2008).
- E. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*, p.85-109, McGRAW-HILL, USA (2005).
- M. J. Yim and K. W. Paik, *Int. J. Adhesion. Adhesive.*, **26**, 304 (2006).
- Y. R. Ham, D. H. Lee, S. H. Kim, Y. J. Shin, M. Yang and J. S. Shin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**(5), 728 (2010).
- G. Sun, H. Sun, Y. Liu, B. Zhao, N. Zhu and K. Hu, *Polymer*, **48**(1), 330 (2007).
- T. W. Tamulevich and V. E. Moore, *The Significance of Glass Transition Temperature on Epoxy Resins for Fiber Optic Applications*, p.2-3, Epoxy Technology, Inc., USA (1980).
- J. Rieger, *Polymer Test.*, **20**, 199 (2001).