

전자부품용 에폭시 접착제의 계면 파괴 거동 연구

강병언^{1*}

¹인하공업전문대학 화공환경과

Interfacial Fracture Behavior of Epoxy Adhesives for Electronic Components

Byoung-Un Kang^{1*}

¹Department of Chemical and Environmental Technology, Inha Technical College

요약 모바일 IT기기 등의 전자부품 분야에서 다기능, 고용량 메모리를 가능하게 하는 패키지의 중요성이 점차 증대되고 있다. 이러한 목적으로 여러개의 칩을 하나의 패키지에 실장하여 다기능, 고용량을 구현하는 Multi Chip Package(MCP)가 활용되고 있다. 이러한 MCP에서 칩과 칩간 접합 혹은 칩과 지지부재(substrate)간 접합을 구현하기 위해 에폭시계 필름형 접착제가 사용되고 있다. 에폭시, 아민, 머캡탄, 아이소시아네이트 등의 유기 반응기를 가진 실란 커플링제를 적용하여 에폭시계 필름형 접착제에 대한 점착성과 신뢰성을 확인하였다. 결과로부터 에폭시계 반응기를 가진 실란커플링제를 적용한 시료의 점착성과 필특성이 가장 뛰어났으며, 내습 테스트에서 계면파괴가 억제되어 가장 좋은 신뢰성을 나타내었다.

Abstract In the field of the entire electronic component industry including mobile IT products, the importance of a versatile package with the multifunctional or high capacity memories is gradually increased. Multi Chip Package which has several chips in a single package is frequently used for that purpose. In MCP, epoxy adhesive films play a major role in adhesion between the chips or between chip and substrate. A series of silane coupling agents with a functional group such as epoxy, amine, mercaptan, and isocyanate were applied to the epoxy adhesives and material properties such as wettability and reliability of the adhesives were investigated. From the results, the silane coupling agent with an epoxy functional group showed highest wettability and peel strength in epoxy adhesive. For those reasons, it lead to a superior reliability in the epoxy adhesive against interfacial fracture behaviors through moisture resistance test.

Key Words : Electronic component, Package, Epoxy adhesive, Wettability, Reliability, Epoxy-Functionalized Silane, Interfacial fracture

1. 서론

스마트폰, 디지털 카메라, MP3 플레이어, 태블릿 PC, 메모리카드 등의 모바일 IT기기에 저장장치로 적용되는 NAND Flash Memory는 기존의 하드디스크를 대체하는 Solid State Disk (SSD)에 적용되며 사용량이 급격히 늘어나고 있다. 또한, mobile기기의 특성에 맞추어 얇고 좁은 휴대용 기기의 내부에 다기능/고용량/저전력 등의 다

양한 요구 기능을 하나의 집적된 칩으로 구현하고자하는 노력이 시도되고 있다. 이러한 목적으로 하나의 칩에 다 기능 혹은 고용량 특성을 구현할 수 있는 System-On-Chip(SOC)기술이 궁극적으로 연구되고 있다. 하지만, SOC를 통한 메모리 개발은 막대한 설비 투자에 따른 비용 문제가 발생하며, 제품 설계로부터 생산, 출시까지의 긴 시장진입시간(Time-to-Market)이 필요하기 때문에 수요와 기업 환경이 급변하는 모바일 기기의 초기 시장 선

본 논문은 2009학년도 인하공업전문대학 교내연구비지원에 의하여 연구되었음.

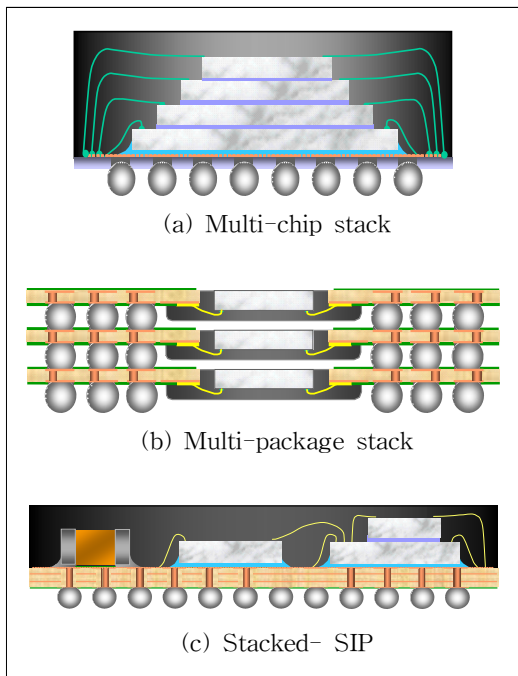
*교신저자 : 강병언(kangbu@inhac.ac.kr)

접수일 10년 12월 01일

수정일 (1차 11년 02월 09일, 2차 11년 02월 21일)

게재확정일 11년 03월 10일

점 및 대응에 어려움을 초래한다. 이러한 문제에 대한 대안적 접근 방법으로 하나의 칩에 다양한 기능 및 많은 용량을 집적하는 SOC 방식이 아닌, 하나의 Package에 다양한 기능의 여러 칩들을 공간적으로 배치하고 실장(package)함으로써 설계로부터 제품 출시까지 빠른 시간 내에 적은 비용으로 다양한 특성을 구현할 수 있는 System-In-Package(SIP) 혹은 Multi-Chip-Package(MCP) 기술이 각광을 받고 있다[1-5]. 효율적인 공간 활용과 경박단소한 모바일 메모리의 특성에 맞도록 반도체칩을 SIP에 적용하기 위해서 30마이크로미터 이하 두께로 얇게 칩을 가공한다. 가공된 칩은 2개에서 10개 이상의 칩이 하나의 Package안에 입체적으로 배열되어 용량의 증대 혹은 기능의 다변화 특성을 구현한다. 그림 1은 이러한 반도체 패키지에 대한 사례를 보여준다.



[그림 1] 멀티칩 모듈(Multichip Module) [5]

위와 같은 다양한 칩의 공간적 배치를 위해서는 반도체칩과 칩간의 동종 재료간 접합이 중요하며, 또한 연성 회로기판(PCB), 리드프레임 등의 지지부재(substrate)와 칩 사이의 이종 재료간 접합이 이루어져야한다. 동종 혹은 이종 재료간 접합을 위해서는 재료 계면에서의 우수한 접착성(tackiness) 혹은 젖음 특성(wettability)과 강한 접착력을 갖추어야 한다. 보다 더 중요하게 재료에게 요구되는 조건으로는 반도체 분야에서 요구되는 높은 수준의 신뢰성을 만족시킬 수 있어야 한다는 점이다. 이러한

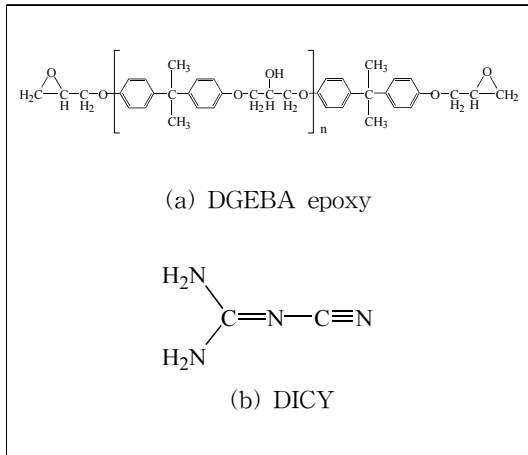
신뢰성은 반도체 패키지의 내습 테스트(Moisture Resistance Test)를 통해 판별한다[6-9]. 즉, 무연 솔더의 용융점인 260℃의 최대 온도 프로파일을 갖는 Solder Reflow공정에서도 재료내부에 흡수된 수분이 수증기로 기화되며 팽창할 때, 재료내 접착 계면 사이에서 파괴를 일으키는 반도체의 Pop Corn 현상이 나타나지 않는 내습성을 가져야 한다[3, 6-9]. 또한 -65℃~150℃에서의 온도 범위에서 500회 이상의 냉각과 가열 주기를 반복하는 Temperature Cycle Test에서 파괴되지 않으며, 주어진 스트레스에 대해 견딜 수 있는 강인성(toughness)이 반도체용 접착재료에 요구된다[10]. 이러한 목적을 달성하기 위하여 젖음성 및 점접착특성이 우수하며, 가공성이 뛰어난 유기접착제가 주로 사용된다. 에폭시 수지는 금속, 무기물, 유기물에 대해 접착 및 접착 특성이 좋으며, 경화전 흐름 특성이 뛰어나 타 재료에 비해 반도체를 포함한 전자소재 분야에 많이 사용된다[3, 7-9, 11-15]. 하지만, 에폭시 수지는 수분에 취약하며, 강인성이 떨어진다는 단점으로 인해 개질없이 사용하는 경우, 전자부품의 신뢰성에 큰 문제를 야기한다. 에폭시 수지의 내습성 및 강인성을 보완해 주기 위하여 연성(ductility)을 지닌 고분자 재료를 에폭시 주사슬에 도입하거나, 신뢰성 향상을 위한 강인화제를 첨가제로 투입한다[11]. 에폭시 수지의 대표적인 액상 강인화제로 사용되는 Carboxyl Terminated Butadiene Acrylonitrile Rubber(CTBN)는 부타다이엔-아크릴로나이트릴 고무의 고분자 사슬 말단에 카르복실기가 존재한다. 에폭시-CTBN분자간 반응을 통하여 강한 공유 결합을 형성함으로써 크랙 말단에서의 재료내 응력을 완화하여 벌크 에폭시 수지의 강인성을 극대화시킨다[16, 17]. 하지만, 에폭시 접착제와 피착제의 계면을 약화시키는 부작용이 발생할 수 있음이 앞서의 연구를 통해 밝혀진 바 있다[18]. 이러한 약한 계면층의 역제는 에폭시 Matrix의 강인성을 높이기 위한 재료 설계에 있어 반드시 고려해야될 대상이 된다. 따라서, 액상 강인화제를 사용하는 경우, 피착제와의 계면에 약한 계면층을 형성하지 않는 강인(tough)한 재료에 대한 분자 수준의 설계와 Matrix와의 조성 최적화에 대한 연구가 필요하다. 본 연구는 전자부품에 적용되는 강인화된 유기 접착 재료의 계면특성을 파악하고, 전자부품에서의 신뢰성을 확보할 수 있는 에폭시 기반의 접착 시스템을 개발하는데 있다[19]. 이를 위하여 CTBN으로 대표되는 액상 강인화제로 개질된 에폭시 수지를 모체(Matrix)로 하는 재료 시스템을 도입하고, 결합 촉진제(adhesion promoter)인 다양한 실란커플링제(silane coupling agent)로 처리하였을 때 개질화된 에폭시 수지의 내습성 및 접착성 등의 계면 특성을 변화시켜 그 파괴 거동을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 물질

2.1.1 에폭시 및 경화제

에폭시 단량체는 국도화학의 YD128, YD011 및 YP50의 서로 다른 에폭시 당량 (epoxy equivalent weight, EEW)을 가지는 액상 및 고상의 Diglycidyl ether Bisphenol A(DGEBA) 에폭시 수지를 사용하였다.

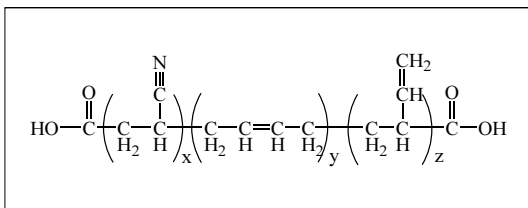


[그림 2] 에폭시 및 경화제

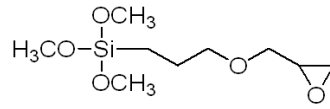
에폭시 수지의 고상 경화제로 시그마알드리치사의 dicyandiamide(DICY)를 별도의 정제없이 사용하였으며, 또한 고상 경화제의 반응 촉매로서 azine계 경화촉진제를 사용하였다[11, 13].

2.1.2 첨가제

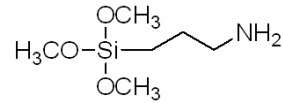
에폭시 수지에 대한 대표적 액상 강인화제로 알려진 carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymer (CTBN)은 아크릴로나이트릴 함량이 27%인 BF Goodrich사의 Hycar CTBN 13을 사용하였다. 흐름 특성과 기계적 물성의 보안을 위하여 실록산으로 표면처리된 실리카 입자인 Cabot사의 TS720을 무기 충전제로 사용하였다.



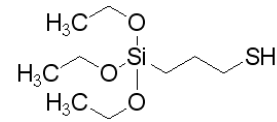
[그림 3] CTBN 13 고무



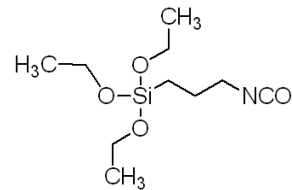
(a) E-silane



(b) A-silane



(c) M-silane



(d) I-silane

[그림 4] 대표적인 실란커플링제

3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane(E-silane), (3-Aminopropyl)trimethoxysilane(A-silane), 3-Mercaptopropyl)triethoxysilane(M-silane), (3-triethoxysilyl)propylisocyanate(I-silane)와 같이 에폭시, 아미노, 머캡토, 아이소시아네이트의 반응성기를 가진 실란커플링제를 사용하여 접착제를 개질하였으며, 경화전 접착성 및 경화후 접착특성, 신뢰성을 확인하였다.

2.1.3 피착제

접착 물질이 부착되는 피접착물질을 피착제(adherend) 혹은 지지부재(substrate)라 한다. 유기 물질과 무기 물질이 혼재하는 다양한 계면의 반도체 소자의 경우, 그 특성을 대변할 수 있는 소재를 피착제로 선택하였다. 40 μ m 두께의 일본 Ube사 Polyimide 필름과 Bismaleimide Triazine(BT) 내층 수지와 AUS305의 Solder mask로 이루어진 PCB(printed circuit board)를 유기계 피착제로 사용하였다. 또한 칩에 대한 대응 특성을 모사하기 위하여 반

도체 웨이퍼의 후면을 무기계 피착제로 사용하거나, 파괴 거동에 대한 현미경 관찰이 용이도록 투명한 슬라이드 글라스를 잘라 칩 대용으로 사용하였다.

2.2 시편 준비 및 측정

2.2.1 시편 준비

시편에 사용한 에폭시 접착제의 조성은 에폭시 수지와 경화제의 총량을 100으로 하고, 이를 기준하여 첨가제의 함량을 part per hundred resin(phr)의 단위로 표 1과 같이 취하였다.

[표 1] 접착제 조성표

	조성						
	에폭시		경화제	첨가제			
물질명	YP50	YD128	YD011	DICY	CTBN13	TS720	실란
함량	15	40	41	4	15	8	1

단위: phr

표 2는 실험에 사용된 시료들을 정리한 것으로 에폭시를 의미하는 E 명칭 뒤에 사용한 실란커플링제의 종류를 의미하는 ES, AS, MS, IS를 각각 붙여 표기하였다.

[표 2] 실란 커플링제에 따른 샘플 Code

	Code			
	E	E	E	E
첨가제	E-silane	A-silane	M-silane	I-silane
실란의 유기 작용기	에폭시	아민	머캡탄	아이소시아네이트
샘플명	EES	EAS	EMS	EIS

필테스트를 위한 시편 준비를 다음의 순서로 진행하였다. 필름 성형을 위하여 doctor blade를 사용하여 실록산 이형제로 표면처리된 PET 필름위에 50 μ m두께의 필름이 형성되도록 접착제를 도포하였다. 해당 필름을 2.54cm×2.54cm의 폭이 되도록 절단하고 PI 피착제의 표면에 배치하여 간이 bonder를 사용하여 1차 부착하였다. 이형 필름 제거 후 PCB 피착제를 올려놓고 2차로 최종 부착하여 경화전 시편을 준비하였다. 부착을 위한 압착 조건은 표 3에 나타내었다. 경화전 시편을 170℃, 1시간 경화 후 상온으로 냉각시켜 필테스트용 시편을 준비하였다.

표면 점착성 테스트용 시편 준비는 다음의 순서로 진행하였다. 이형 필름위에 도포된 접착 필름을 준비하여

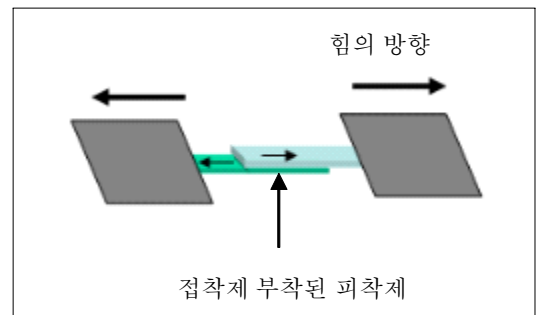
피착제에 1차 부착시킨 후 이형필름을 제거하였다. 이후 탈착면이 탐침면을 향해 마주보도록 배치된 판(plate) 위에 접착 필름을 고정시켜 준비하였다.

[표 3] 압착 조건

부착 순서	압착부 온도(℃)		압착 시간 (s)	압력 (MPa)
	하부	상부		
1차	160	상온	2	1.7
2차	170	170	2	1.7

2.2.2 테스트 및 측정

Imada사의 push-pull guage를 사용하여 접착력에 대한 필테스트를 시행하였다. 준비된 필테스트용 시편에서 PCB 지지부재를 guage의 하부에 고정배치하였으며, PI 지지부재는 테스트 장비의 이동 part에 고정하여 분당 10mm 속도로 시편을 분리되었을 때 나타나는 필값을 측정하였다. 그림 3은 필테스트 방법을 모사한 개략도이다.



[그림 5] 필테스트법

Rhesca사 점착성 측정기(Tackiness tester)를 사용하여 시편의 점착 특성을 확인하였다. 테스트 방법으로 Constant Load method을 사용하였다. 이 방법은 탐침면을 샘플면에 대해 일정 힘으로 눌러 접촉시킨 후 다시 반대 방향으로 일정한 속도로 분리할 때 탐침에 부착되어 있으려는 재료 표면 및 내부 힘의 세기를 측정하여 점착력으로 정의하는 것이다. 점착성 측정을 위한 조건은 다음과 같이 시행하였다.

- 재료에 대한 탐침의 진입속도 (Immersion speed) : 120mm/min
- 접촉 후 분리 속도 (Test speed) : 120mm/min
- 테스트 직전 시편에 가하는 힘 (Preload) : 400gf

- 테스트 직전 탐침접촉 시간
(Press time) : 5sec
- 거리(Distance) : 1mm
- 온도(Temperature) :
Plate (25℃고정),
Probe(탐침 온도 : 30, 60, 80, 100℃)

신뢰성 실험을 위한 시편은 칩 혹은 glass와 폴리이미드 필름 사이를 개질된 접착제 종류별로 부착시켜 준비하였다. 이 시편들은 국제반도체공학 표준협회기구(JEDEC)에서 정한 내습성 테스트(Moisture Resistance Test)규정에 근거하여 흡습 조건을 정한 후 신뢰성 테스트를 진행하였다[6]. 이에 따라 시편들은 85℃/85% 상대습도 상태에서 1일, 2일, 3일, 4일, 7일간 항온항습기에서 각각 흡습시켰다. 흡습 완료된 시편들은 최대 온도가 260℃인 솔더 리플로우(Reflow)기를 통과시켰다. 테스트 완료된 시편들은 재료 내부에서 수증기 발생에 따른 접착계면의 들뜸 또는 파괴 현상이 발생하였는지를 입체현미경(Olympus SZ61)을 사용하여 재료간 파괴 거동의 차이를 관찰, 비교하였다.

3. 결과 및 토의

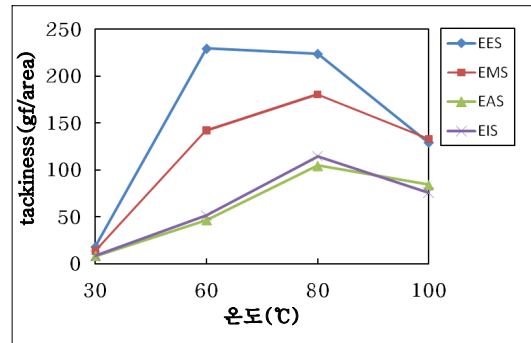
3.1 물성

실란커플링제 종류별 처리에 따른 에폭시 접착제의 점착성 결과는 다음과 같다.

[표 4] 실란 커플링제 처리별 점착성 비교
단위 gf

구분	탐침 온도			
	30℃	60℃	80℃	100℃
EES	17.75	229.38	223.74	129.16
EMS	13.70	142.16	180.51	133.18
EAS	8.19	46.70	104.66	84.15
EIS	8.79	51.30	114.68	75.91

A-실란 및 I-실란의 경우, E-실란 및 M-실란에 비해 동일 온도간 비교 혹은 서로 다른 온도별 비교 결과에서 점착성이 상대적으로 떨어지는 경향을 볼 수 있다.

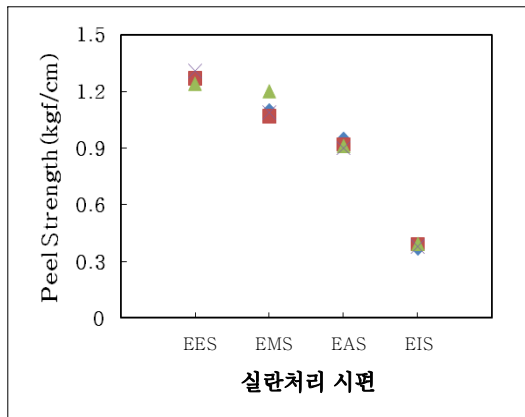


[그림 6] 실란처리별 점착성 변화

탐침의 온도가 30℃일 때 실란커플링제로 처리된 4가지 시료 모두 전반적으로 점착성이 낮은 현상을 나타내고 있다. 이에 대한 이유는 30℃의 탐침면이 재료에 접촉할 때 DGEAB 에폭시 수지의 연질화가 이루어지지 않았으며, 이에 따라 탐침면에 대한 에폭시 재료면의 젖음성(wettability)과 점착성(tackiness)이 충분히 발휘되지 않았기 때문이다. 따라서 접촉되었던 탐침이 점착성 측정을 위하여 반대 방향으로 이동하였을 때 재료와의 분리가 쉽게 발생하였다. 이후 탐침의 온도가 증가함에 따라 DGEAB 에폭시 수지와 탐침과 접촉한 재료의 연질화가 충분히 이루어지며, 점착성이 점차 향상됨을 볼 수 있다. 반면 80℃를 기점으로 100℃의 탐침온도에서 점착성이 감소하는 현상이 나타났다. 이는 80℃이상 온도에서 탐침면과 재료면간 젖음성은 빠르게 증가함에 비해, 높은 온도에 따른 재료내부의 연질화가 진행되어 에폭시-에폭시 시간 물리적 결합력(cohesion) 혹은 에폭시-첨가제간 물리적 결합력이 상대적으로 약화되었기 때문이다. 즉, 접촉된 탐침이 측정을 위하여 재료 부착면에 대해 반대 방향으로 이동함에 따라 DGEAB 에폭시 재료 내부에 응력(stress)이 발생하며, 이를 견뎌내는 재료 자체의 물리적 결합력이 약화되었기 때문에 접착제 내부에서의 파괴(cohesive failure)가 발생한 것으로 여겨진다. 60-80℃ 탐침 온도 구간에서 점착성이 최대를 보이는 현상은 해당 온도에서 DGEAB 에폭시 재료의 내부 결합력의 감소는 크지 않은 반면 탐침에 대한 재료의 젖음성은 극대를 이룬 상태로 최적화되었기 때문으로 판단된다. 4가지 실란 커플링제간 비교에서는 E-실란을 적용한 접착제에서 가장 큰 점착성을 보여주고 있다. 이는 E-실란이 DGEAB 에폭시 수지 내부 물질간 결합력 향상과 탐침에 대한 젖음성 증가에 대해 다른 실란 커플링제들에 비해 가장 효율적이었기 때문으로 여겨진다.

경화 후 점착성을 나타내는 필테스트 결과는 그림 7에 나타났다. 가장 최적화된 점착성을 나타낸 E-실란을 사

용하였던 시료에서 가장 큰 필값을 보였으며, 상대적으로 접착성이 낮았던 I-실란처리 시편에서 가장 작은 필값을 나타내었다. 표 4의 접착성 결과에서 A-실란처리 접착제는 I-실란처리 접착제와 유사한 낮은 값을 보였으나, 경화 후 접착성을 나타내는 필값은 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 A-실란처리 재료에서 경화가 진행됨에 따라 활성화된 A-실란의 아민기와 에폭시 수지, PI 지지부재간 반응에 기인하여 접착력이 I-실란처리 시편에 비교하여 크게 증가하였기 때문으로 판단된다 [20].



[그림 7] 실란처리별 필특성

3.1.2 신뢰성

실란커플링제 종류에 따른 신뢰성 결과를 표 5에 나타내었다.

[표 5] 실란커플링제 종류별 신뢰성

흡습일자(日) ^a	Code			
	EES	EMS	EAS	EIS
1	6/6 ^b	6/6	1/6	0/6
2	6/6	5/6	0/6	0/6

a: 85°C/85%상대습도에서 흡습된 경과일

b: IR reflow신뢰성 통과 시편수/총 테스트 시편수

표 5에서 나타난 각 항목의 숫자는 실란 커플링제 시편으로 준비된 6개의 시편에 대해 신뢰성테스트를 통과한 시편의 개수를 비율로 나타낸 것이다. 테스트 시편 모두에 대해 통과된 경우, 즉 6/6의 경우를 성공으로 간주하며, 0/6에서 5/6까지를 실패로 간주한다. 테스트 결과, 신뢰성은 E-실란처리 시편의 경우가 가장 우수하였으며,

M-실란처리 시편이 다음의 순서로 나타났다. 반면 A-실란과 I-실란처리 시편이 가장 취약한 신뢰성을 나타내었다. 이는 A-실란 및 I-실란처리 시편에서의 접착성 혹은 젖음성과 필특성이 상대적으로 좋지 않았던 앞의 결과와 연관되는 특징이다.

위의 결과로부터 접착성과 필특성으로 나타난 접착력, 그리고 실란커플링제별 신뢰성을 토대로하여 최적의 특성을 보인 E-실란을 선택하여 그 함량에 따른 DGEBA 에폭시 시편의 신뢰성 변화를 살펴보았다. 이를 위하여 에폭시 수지에 E-실란을 0, 0.5, 1, 2, 4 phr을 각각 투입하고 신뢰성 테스트를 실시하였다. 테스트 시료에 대한 표기는 E-실란처리된 에폭시 수지를 나타내는 code인 EES 명칭에 대하여 E-실란 함량을 의미하는 숫자를 뒤에 첨부하여 표시하였다. 표 6은 E-실란 함량별 신뢰성 테스트 결과이다.

[표 6] E-실란 함량별 신뢰성

흡습일자(日) ^a	Code				
	EES0	EES0.5	EES1.0	EES2.0	EES4.0
1	0/6 ^b	6/6	6/6	3/6	1/6
2	0/6	6/6	6/6	4/6	4/6
3	0/6	6/6	6/6	3/6	5/6
4		4/6	6/6		
7		4/6	5/6		

a: 85°C/85%상대습도로 흡습된 경과일

b: IR reflow신뢰성 통과 시편수/총 테스트 시편수

E-실란 함량에 따른 신뢰성 변화는 E-실란 1.0 phr의 경우에서 가장 좋은 신뢰성을 나타내었다. E-실란 함량이 많아지는 경우, 신뢰성이 감소하는 결과는 다음과 같은 이유에 기인한 것으로 판단된다. 일정량의 실란 첨가에 따라 시료와 지지부재간 점접착력은 향상되나, 그 이상의 과잉 실란이 첨가된 경우 흡습 테스트시 미반응된 잉여의 실란과 수분에 의해 저분자 물질들이 발생하는 것으로 알려져 있다[20-22]. 이러한 물질들은 신뢰성에 치명적인 재료의 내습성을 약화시키는 요인이 된다. 즉, 재료 내부에 축적된 미반응된 저분자 물질 및 흡착된 수분 그리고 그에 따른 부산물이 고온의 무연 솔더 리플로우(solder reflow) 공정에 의한 가열 과정을 거쳐 기화되며, 이러한 물질들이 방출되는 통로로써 접착제와 지지부재간 약한 계면층을 따라 파괴를 일으킨다[9, 23]. E-실란 함량별 내습성 및 내열성을 확인하기 위해 Reflow기의 최대 peak 온도를 달리하여 측정된 실험 결과를 표 7에 나타내었다. 이 결과에서도 1.0 phr의 E-실란 함량에서

가장 좋은 신뢰성을 보여주고 있음을 알 수 있다.

[표 7] Reflow온도별 신뢰성

최대온도(°C) ^a	Code				
	EES0	EES0.5	EES1.0	EES2.0	EES4.0
260	0/6 ^b	6/6	6/6	3/6	1/6
265	0/6	6/6	6/6	1/6	3/6
270	0/6	6/6	6/6	0/6	2/6
275		2/6	5/6		

a: 85°C/85%, 1일 흡습 후 IR reflow시 peak점 온도

b: IR reflow 신뢰성 통과 시편수/총 시편수

3.2 파괴 거동

표 8은 접착제별 실란처리에 따른 칩(혹은 glass)과 접착제, 그리고 PI 계면에서의 파괴 양상을 입체 현미경을 통해 살펴본 것이다.

[표 8] 실란커플링제 종류별 파괴계면

흡습일자(日) ^a	Code			
	EES	EMS	EAS	EIS
2				NA ^b
파괴계면	-	PI-접착제	PI-접착제	NA

a: 85°C/85%상대습도로 흡습된 경과일

b: NA - not available

가장 취약한 젖음성을 나타내었던 EIS의 경우, glass 부착시에 이미 void가 과다하여 신뢰성 테스트를 진행할 수 없었다. EMS와 EAS는 흡습 후 신뢰성 결과 PI면과 접착제 계면에서의 파괴가 발생하여, 내습성과 신뢰성을 가지기에 충분한 접착력과 점착력을 가지지 못하였음을 알 수 있다. 반면, 가장 좋은 점착성과 접착성을 보여주었던 E-실란으로 처리된 EES의 경우, 계면 파괴 현상이 나타나지 않았으며, 현재의 개질화된 재료 조건에서 가장 좋은 내습성과 신뢰성을 나타낸 것으로 판단된다. 표 9는 E-실란의 함량을 달리하여 처리한 EES에 대해 진행한 신뢰성 실험의 결과에 대해 계면에서의 파괴 현상을 나타낸 것이다.

[표 9] Solder Reflow 최대온도별 파괴계면

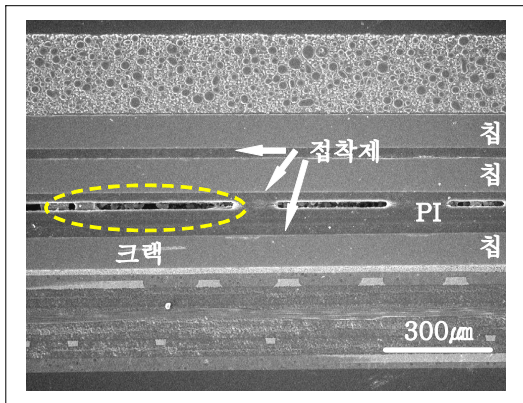
최대온도(°C) ^a	Code				
	EES0	EES0.5	EES1.0	EES2.0	EES4.0
260					
265	-			-	-
파괴계면	Glass-접착제	-	-	PI-접착제	PI-접착제

a: 85°C/85%, 1일 흡습 후 IR reflow시 peak점 온도

실란 처리가 되지 않은 EES0의 경우, Glass면과 접착제 계면에서 파괴가 발생하였다. 반면, EES0.5이상에서는 Glass면과의 파괴가 발생하지 않았음을 볼 수 있다. 이 결과는 E-실란 처리를 함으로써 약한 계면층이었던 Glass (또는 칩)과 접착제간 계면이 흡습에 따른 파괴에 저항할 정도로 강화되었음을 보여준다. 이는 DGEBF형 에폭시-이미다졸 접착제에서 E-실란 처리 유무에 따라 경화전 die shear 접착력이 다소 증가된 사례와 일치한다 [14]. 이에 비해 E-실란이 1.0phr보다 과도하게 처리되는 경우, 상대적으로 PI와 접착제 계면이 파괴되는 결과를 보여주고 있다. 이는 과잉의 실란으로 인해 칩 혹은 glass 면과 접착제 계면 강화효과 보다 유기피착제인 PI와 접착제 계면 강화효과의 정도가 상대적으로 크지 않았음을 알 수 있다. E-실란 함량을 1.0 phr를 사용한 DGEBA 에폭시 접착제 시스템은 칩을 대용한 glass와 접착제 계면, 그리고 PI와 접착제 계면 양쪽에서 파괴가 나타나지 않는 가장 좋은 내습성과 신뢰성을 나타내었다.

이상의 결과로부터 수분에 취약하였던 Glass와 접착제 계면은 E-실란처리에 따라 상대적으로 강화되었음을 알 수 있다. E-실란처리되지 않은 경우, Glass-접착제 계면 특성에 비해 우수하였던 PI-접착제 계면간 접착 특성은 E-실란처리후 Glass-접착제간 계면 강화효과에 비해 상대적으로 낮아진 것으로 나타났다. 잉여의 E-실란커플링제가 투입된 경우, PI-접착제 계면에 약한 경계층을 형성하여 신뢰성 테스트시 Pop-corn 현상을 발생시키는 반도체 패키지의 crack propagation이 이루어지는 통로가 됨을 알 수 있다.

그림 8은 2phr의 E-실란이 적용된 EES2.0를 사용하여 실제 3개 칩을 적층하여 반도체 패키지에 적용하였을때의 신뢰성을 살펴본 것이다.



[그림 8] EES2.0에 따른 실장 파괴

PI면을 경계로 50µm의 EES2.0을 각각 적용하였으며, 상부 칩과 칩 사이에도 EES2.0 접착제를 적용하였다. 앞서 표 9에서의 결과와 같이 PI면과 접착제 계면에서 들뜸 및 파괴가 발생하였음을 알 수 있다. 반면에 칩과 접착제가 붙어 있는 상부 및 하부 적층 구조의 계면에서는 들뜸 및 파괴가 발생하지 않았다.

이상의 결과들은 SIP 혹은 MCP와 같은 전자부품 실장에 에폭시 접착제를 적용하기 위해서는 에폭시 수지의 개질이 필요함을 보여준다. 이를 달성하기 위하여 에폭시 접착제와 유기 혹은 무기계 재료에 대한 점착성 및 점착력의 향상과 내습성 확보를 통한 신뢰성 향상이 동시에 필요하다. 적층형 반도체칩 실장에 다양한 무기 필러를 다량 첨가하였을 때의 효과를 살펴본 여러 연구들이 현재 진행되고 있다[15, 24-26]. 이러한 연구들의 한계는 흐름성에 영향을 크게 미치는 무기 필러의 함량을 변화시키는데 중점을 둔 것으로 이러한 경우, 계면 점착력의 약화가 수반된다. 본 연구에서 silica 8phr과 CTBN13으로 개질된 DGEBA 에폭시 수지에 대하여 E-실란이 첨가되지 않았던 EES0의 경우에서 가장 신뢰성이 좋지 않았으며, 점착성과 점착성의 조절이 필요하였음을 볼 수 있었다. 이러한 결과는 무기 필러에 비해 미세한 함량 조절로 신뢰성에 큰 영향을 미치는 에폭시 실란의 도입 및 최적화가 전자부품용 에폭시 접착제의 파괴거동의 조절과 재료 설계에 필요함을 보여준다.

4. 결론

SIP 혹은 MCP에서 칩부착 및 적층에 많이 사용되는 에폭시계 접착제에 다양한 실란을 처리하여 점착성 혹은 젖음성 및 신뢰성의 특징을 살펴보았다. 아미노실란 및

아이소시아네이트 실란의 경우, 점착 특성이 취약하여 필 특성의 저하를 초래하였다. 이러한 취약한 점착성 및 필 특성으로 인하여 신뢰성 테스트시 피착제 표면에서 수분 팽창에 의한 파괴가 진행되는 통로(path)인 약한 계면층(weak boundary layer)을 형성하였다.

에폭시 실란과 머캡토 실란의 경우, 우수한 젖음 특성과 필특성을 나타내었으며, 특히 에폭시 실란을 적용한 접착제에서 가장 좋은 점착 특성과 신뢰성을 보여주었다. 이러한 이유로는 에폭시 실란 첨가에 따라 점착 특성의 강화로 피착제 표면에서의 void 형성 및 전개가 억제되었으며, 무연 솔더 공정의 온도변화에도 점착 및 내습 특성을 유지하였기 때문으로 여겨진다. 에폭시 실란의 조성 변화에 따른 실험을 통하여 에폭시 실란 1 phr로 처리된 에폭시 접착제 샘플에서 내습 및 내열 특성이 최적화된 점착 특성을 나타내었다.

참고문헌

- [1] 김진형, “반도체 패키지 기술동향”, 전자정보센터, 3월, 2007.
- [2] 이철동, “SIP 기술동향”, 전자정보센터, 9월, 2006.
- [3] C. A. Garper, “Electronic Packaging and Interconnection Handbook”, New York, McGraw-Hill, Chapter 8, 2005.
- [4] (주)유오씨, “반도체 Package관련 기술, 기업, 특허의 최근동향”, 전자정보센터, 10월, 2009.
- [5] ATK, “ATK Technology Road Map”, 2004.
- [6] JEDEC, “Joint IPC/JEDEC Standard for Moisture/Reflow Sensitivity Classification for Nonhermetic Solid State Surface-Mount Devices”, March, 2008.
- [7] J. T. Huneke, R. Chu, J.-O. Choi, H. Yun and H. Wu., “Film vs. Paste: Die attach options for stacked die applications”, Global SMT & Packaging, November, 2007.
- [8] J. J. Licari and D. W. Swanson, “Adhesives Technology for Electronic Applications”, New York, William Andrew Publishing, pp. 30-31, 2005.
- [9] L. K. Teh, M. Teo, E. Anto, C. C. Wong, S. G. Mhaisalkar, P. S. Teo, and E. H. Wong, “Moisture-Induced Failures of Adhesive Flip Chip Interconnects”, IEEE Trans. Compon. Packag. Technol., Vol. 28, No. 3, pp. 506-516, 2005.
- [10] M. Huang, J. Gandhi, S. Luo, and Tom Jiang, “Die-Attach Materials for High-Density Memory Stacked Die Packaging”, Electronic Components and

- Technology Conference, pp. 1569, 2008.
- [11] A. F. Lewis, "Epoxy Resin Adhesive. in Epoxy Resins:Chemistry and Technology", C. A. May, Ed., Marcel Dekker, NewYork, Chap.7, 1988.
- [12] 이정화, "21세기 IT를 위한 고분자재료화학", 삼광출판사, pp. 115-119, 2001.
- [13] M. G. Pecht, R. Agarwal, P. McCluskey, T. Dishongh, S. Javadpur and R. Mahajan, "Electronic Packaging", CRC, pp. 62-64, 1998.
- [14] J. Park, and J. Osenbach, "Processability and reliability of epoxy adhesive used in microelectronic devices linked to effects of degree of cure and damp heat aging", Microelectronics Reliability, Vol.46, pp. 503-511, 2006.
- [15] L. Zhai, G. Ling, J. Li, and Y. Wang, "The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive", Materials Letters, Elsevier, Vol. 60, pp. 3031-3033, 2006.
- [16] R. A. Pearson and A. F. Yee, "Influence of particle size and particle size distribution on toughening mechanism in rubber-modified epoxies", J. Mater. Sci., Vol. 26, pp. 3828-3844, 1991.
- [17] R. A. Pearson and A. F. Yee, "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies, Part3", J. Mater. Sci., Vol. 26, pp. 2571-2580, 1989.
- [18] B. U. Kang, "Effect of the phase separation on fracture behavior of rubber-modified epoxy adhesives", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 20, pp. 375-379, 2001.
- [19] Q. Yao, J. Qu, J. Wu, and C. P. Wong., "Characterization of Underfill/Substrate Interfacial Toughness Enhancement by Silane Additives", manuscript in preparation, 2003.
- [20] E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York pp. 39-45, 1982.
- [21] E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York pp. 75-108, 1982.
- [22] E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, pp. 146-152, 1982.
- [23] C.-T. Kuo, M.-Chuen. Yip, and K.-N. Chiang, "Time and temperature-dependent mechanical behavior of underfill materials in electronic packaging application", Microelectronics Reliability, Vol.44, pp. 627-638, 2004.
- [24] C.-K. Chung and K.-O. Paik, "Nonconductive Films(NCFs) with Multifunctional Epoxies and Silica Fillers for Reliable NCFs Flip Chip on Organic Boards(FCOBs)", IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact., Vol. 32, No. 2, pp 65-73, 2009.
- [25] P. L. Teh, M. Jaafar, H. M. Akil, K. N. Seetharamu, A. N. R. Wagiman and K. S. B도, "Thermal and mechanical properties of particulate fillers filled epoxy composites for electronic packaging application", Polym. Adv. Technol., John Wiley and Sons, Ltd., Vol. 19, pp. 308-315, 2008.
- [26] 이충희, 이효연, 김형일, 유종민, 김경만, "Bonding & Debonding 고분자 접착소재 및 다이스택용 접착제 특성 평가", 한국정밀공학회 춘계논문집, pp.653-654. 2010.

강 병 언(Byoung-Un Kang)

[정회원]



- 1993년 2월 : 서울대학교 공과대학원 공업화학과 (공학사)
- 2000년 8월 : 서울대학교 공과대학원 공업화학과 (공학박사)
- 2000년 12월 : KIST 선임연구원
- 2009년 2월 : LS전선(舊 LG전선)/LS엠프론 수석연구원
- 2009년 3월 ~ 현재 : 인하공업전문대학 화공환경과 교수

<관심분야>

전자재료, 신재생에너지 소재