

플립칩용 에폭시 접착제의 저온 속경화 거동에 미치는 경화제의 영향

최원정*** · 유세훈* · 이효수* · 김목순** · 김준기*†

*한국생산기술연구원 용접접합기술센터/마이크로조이닝센터, **인하대학교 금속공학과

Effects of Hardeners on the Low-Temperature Snap Cure Behaviors of Epoxy Adhesives for Flip Chip Bonding

Won-Jung Choi***, Se-Hoon Yoo*, Hyo-Soo Lee*, Mok-Soon Kim** and Jun-Ki Kim*†

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

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

(2012년 6월 12일 접수 : 2012년 8월 3일 최종수정 : 2012년 8월 6일 채택)

Abstract Various adhesive materials are used in flip chip packaging for electrical interconnection and structural reinforcement. In cases of COF(chip on film) packages, low temperature bonding adhesive is currently needed for the utilization of low thermal resistance substrate films, such as PEN(polyethylene naphthalate) and PET(polyethylene terephthalate). In this study, the effects of anhydride and dihydrazide hardeners on the low-temperature snap cure behavior of epoxy based non-conductive pastes(NCPs) were investigated to reduce flip chip bonding temperature. Dynamic DSC(differential scanning calorimetry) and isothermal DEA(dielectric analysis) results showed that the curing rate of MHPA(hexahydro-4-methylphthalic anhydride) at 160°C was faster than that of ADH(adipic dihydrazide) when considering the onset and peak curing temperatures. In a die shear test performed after flip chip bonding, however, ADH-containing formulations indicated faster trends in reaching saturated bond strength values due to the post curing effect. More enhanced HAST(highly accelerated stress test) reliability could be achieved in an assembly having a higher initial bond strength and, thus, MHPA is considered to be a more effective hardener than ADH for low temperature snap cure NCPs.

Key words flip chip bonding, epoxy adhesive, NCP(non-conductive paste), snap cure.

1. 서 론

전자패키징 기술은 실장밀도의 증가에 따라 접속피치가 미세화되는 방향으로 발전해왔다.¹⁻²⁾ 플립칩 패키징에 있어서 솔더 범프를 접속재료로 사용하는 C4(controlled collapsible chip connection) 공법이 주로 사용되어 왔지만 접속피치 미세화에 따라 접착제를 이용하는 칩본딩 공법의 사용이 증가되고 있다.

플립칩 본딩용 접착소재로는 이방전도성 접착필름(ACF, anisotropic conductive film)과 비전도성 접착페이스트(NCP, non-conductive paste)가 대표적이다. ACF에 비해 NCP는 도전입자를 함유하지 않고 칩의 범프와 기판의 패드가 직접 접촉하기 때문에 보다 미세한 접속피치에 대응이 가능하다.³⁾

NCP의 적용이 요구되고 있는 COF(chip on film) 패

키지의 경우 기판소재로 PI(polyimide)가 사용되고 있으나 비용절감을 위해 PEN(poly[ethylene naphthalate]), PET(poly[ethylene naphthalate]) 등의 저렴한 소재가 검토되고 있다.³⁾ 이러한 PEN, PET 소재는 PI에 비해 내열성이 낮기 때문에 이들이 실용화되기 위해서는 보다 낮은 온도에서 신속하게 경화되는 NCP가 필요하다.

NCP에 사용되는 에폭시 레진의 경우 경화온도 및 경화시간은 경화제와 촉매제에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁵⁾ 에폭시의 경화제로는 아민(amine), 머캡탄(mercaptan), 페놀(phenol), 산무수물(anhydride), 디하이드라지드(dihydrazide) 등이 있으며, 이중에서 산무수물과 디하이드라지드(dihydrazide)의 경우 일액형 접착제를 위한 잠재성과 함께 신속한 열경화가 가능한 경화제로 알려져 있다.

산무수물 경화제는 이미다졸, 3급 아민 등의 촉매제와 함께 사용되는 것이 일반적이며, 에폭시-산무수물 촉매반응에 의해 경화가 진행되는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 디하이드라지드(dihydrazide)도 단독으로는 경화온도가 높기 때

†Corresponding author

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

문에 촉매제와 함께 사용되는 경우가 많으며, 에폭시-활성수소 반응에 의해 경화가 진행되는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

본 연구에서는 저내열성 기판소재의 플립칩 본딩을 위한 저온 속경화 NCP 포물레이션 설계를 위하여 산무수물과 디하이드라지드(dihydrazide) 경화제 첨가가 에폭시 접착제의 경화거동 및 패키지의 고온 고습 신뢰성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 접착제 포물레이션

NCP 포물레이션에 사용된 에폭시 레진, 경화제, 촉매제의 종류와 주요 물성을 Table 1에 나타내었다. 베이스 레진으로는 에폭시 당량(EEW, equivalent epoxy weight)이 170 g/eq인 DGEBF를 사용하였으며, 강인화제(toughening agent)로는 EEW 230 g/eq의 우레탄 변성레진(UME, urethane modified epoxy)을 사용하였다.

산무수물계 경화제로는 분자량이 168 g/mol인 MHHPA (methyl hexahydrophthalic anhydride)를 사용하였고, dihydrazide계 경화제로는 ADH(adipic dihydrazide)를 사용하였다. 이들 경화제에 대한 촉매제로는 이미다졸계인 2E4MZ를 사용하였다.

본 연구에서 제조된 NCP 샘플의 성분 배합비를 Table 2에 나타내었다. MHHPA와 ADH 경화제는 에폭시 당량에 대해 각각 0.8 mol과 0.5 mol의 비율로 첨가하였다. 2E4MZ 촉매제는 MHHPA와 ADH의 반응성을 고려하여

각각 5.6 phr, 8.9 phr 비율로 첨가하였다. 강인화제인 UME를 첨가한 경우에는 베이스 레진과의 중량비를 60:40으로 하였다.

원료성분의 혼합은 대화테크사의 진공 공자전 믹서를 사용하여 진공에서 공전 1000 rpm, 자전 400 rpm으로 5분 동안 수행하였다. 혼합이 완료된 접착제는 실험에 사용되기 전까지 경화반응이 진행되지 않도록 -40°C 냉동고에서 보관하였다.

2.2 접착제 경화거동

에폭시 접착제 포물레이션에 따른 경화기구와 경화온도를 조사하기 위해 TA Instruments사의 Q-100 모델을 사용하여 온도범위 30~250°C, 승온속도 10°C/min로 dynamic DSC(differential scanning calorimetry) 분석을 수행하였다.

저온 플립칩 본딩온도로 설정한 160°C에 대한 NCP의 경화속도는 DEA(dielectric analysis) 방법을 이용하여 측정하였다. DEA는 접착제의 유전손실을 변화를 통해 경화도를 측정하는 방법으로, isothermal DSC에 비해 매우 빠른 경화속도의 측정이 가능하다.⁷⁾ DEA 측정은 Agilent사의 E4991A impedance analyser를 사용하여 1MHz의 주파수에서 수행하였다.

2.3 플립칩 본딩

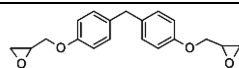
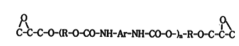

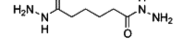

NCP 포물레이션의 160°C 플립칩 본딩 적용시 경화거동을 조사하기 위해 5.2×7.2×0.65 mm 치수의 실리콘 칩과 132×30×1 mm 치수의 FR-4 PCB를 제작하였다. 실리콘 칩의 범프는 면적 100×100 μm, 높이 15 μm로 스퍼터 Au finish하였고, PCB의 패드는 Sn finish하였다. 플립칩의 접속피치는 200 μm였으며 접속부의 전기저항 측정을 위해 Kelvin 구조를 형성하였다.

플립칩 본딩은 Pannasonic FCB-3 플립칩 본딩기를 사용하여 수행하였다. NCP 플립칩 본딩 프로파일을 Fig. 1에 나타내었다. 스테이지 온도 90°C, 본딩온도 160°C, 가

Table 2. Formulations of NCP samples (unit: phr).

		#1	#2	#3	#4
Resin	DEGBF	100.0	100.0	60.0	60.0
	UME	-	-	40.0	40.0
Hardener	MHHPA	78.0	-	78.0	-
	ADH	-	11.5	-	11.5
Catalyst	2E4MZ	5.6	8.9	5.6	8.9

Table 1. Chemical properties of epoxy adhesive ingredients.

Ingredient	Chemical name	Abbreviation	Molar mass (g/mol)	Chemical structure	Form
Resin	Diglycidyl ether of bisphenol F	DGEBF	340		liquid
	Urethane modified epoxy resin	UME	460		liquid
Hardener	Hexahydro-4-methylphthalic anhydride	MHHPA	168		liquid
	Adipic dihydrazide	ADH	174		solid
Catalyst	2-ethyl-4-methylimidazole	2E4MZ	110		solid

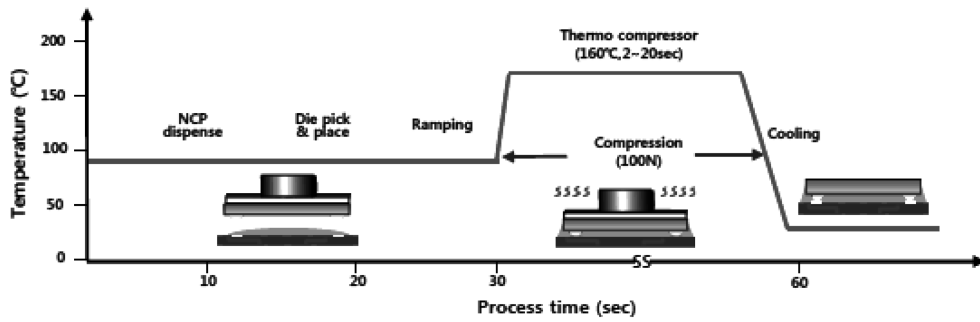


Fig. 1. Flip-chip bonding process using NCP.

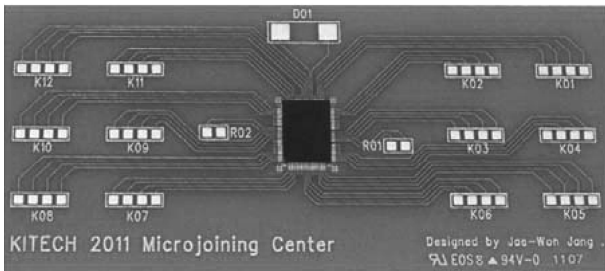


Fig. 2. NCP bonded COB flip-chip package.

압력 100 N의 조건에서 본딩시간을 2초부터 20초까지 수행하였다. 기판과 실리콘칩은 열압착본딩 직전에 마이크로웨이브 플라즈마장치를 이용하여 N₂ 1000 mL/min, O₂ 400 mL/min, 출력 700 W의 조건으로 3분간 전처리를 수행하였다. 본딩된 COB(chip on board) 패키지는 Fig. 2에 나타내었다.

플립칩 본딩 후 접합강도를 평가하기 위한 다이 전단 시험은 Dage 4000 모델과 100 kg 카트리지를 사용하여 land speed 167 μm/s, shear height 75 μm의 조건으로 수행하였다.

2.4 HAST 신뢰성

NCP 포물레이션과 플립칩 본딩조건에 따른 패키지의 신뢰성은 HAST(highly accelerated stress test)를 통해 평가하였다. HAST 신뢰성시험의 각 조건별 샘플사이즈는 10개였으며, 121°C, 100%R.H.의 분위기에서 96시간 까지 24시간마다 4-point probe를 이용하여 접촉저항을 측정하였고 접촉저항 100 mΩ을 고장기준으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경화온도

경화제에 따른 에폭시 접착제 포물레이션의 DSC 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. MHHPA와 ADH 경화제 모두 DGEBF 단독레진 및 DGEBF/UME 복합레진에 대해 플립칩 본딩온도인 160°C에서 경화반응이 완료되는

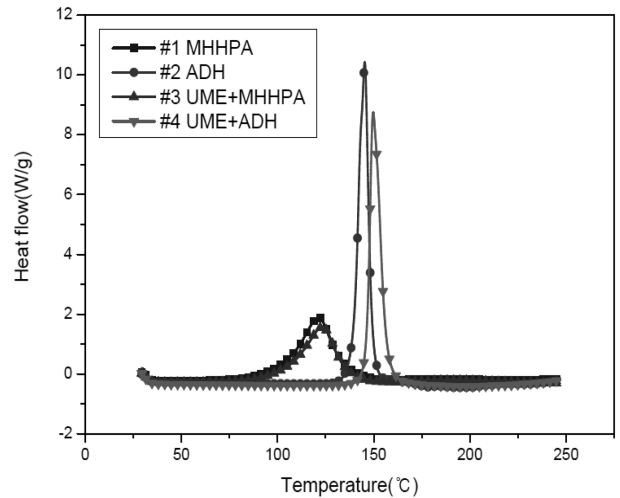


Fig. 3. Dynamic DSC curves of NCP samples.

것을 확인할 수 있다.

Fig. 3에서 MHHPA를 경화제로 첨가한 포물레이션은 ADH 첨가에 비해 낮은 경화 시작온도와 경화 피크온도를 갖는 것을 알 수 있다. ADH의 경우 경화시작온도가 127°C로 상당히 높고 경화반응이 빠른 것을 알 수 있는데, 이는 ADH의 용점이 175~182°C로 높아 에폭시 수지에 용해되지 않고 있다가 일정온도 이상에서 에폭시 수지에 용해되면서 급격히 경화반응이 진행되는 것으로 생각된다.

강인화제로서 UME의 첨가는 MHHPA 경화제의 경우 별다른 변화를 보이지 않으나, ADH 경화제에 있어서는 경화온도를 증가시키는 현상을 볼 수 있다. 이는 UME 첨가가 고상경화제인 ADH가 레진에 고용되는 온도를 증가시키는 효과로 생각된다.

3.2 DEA 경화속도

DEA를 이용하여 측정한 160°C에서 시간에 따른 DoC (degree of cure)를 Fig. 4에 나타내었다. DGEBF 단독레진에 MHHPA와 ADH를 첨가한 경우 DoC 100% 도달시간은 각각 11.2와 17.5초이며, DGEBF/UME 복합레

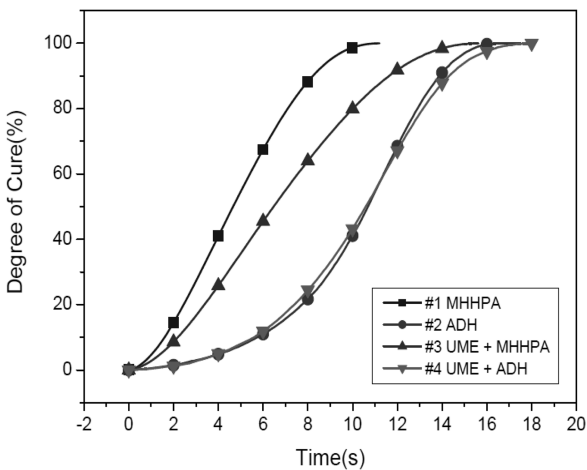


Fig. 4. Degree of cure curves of NCP samples measured from DEA at 160°C.

진의 대해서도 각각 15.6초와 18초에 경화가 완료되는 것을 알 수 있다.

Isothermal 방식의 DEA로 측정된 경화속도는 MHPA 첨가가 ADH 첨가에 비해 빠른 것으로 나타났으나, UME 첨가는 MHPA의 경화속도를 지연시키는 것으로 나타났다. 에폭시 레진의 경화속도는 반응기 개수 및 농도, 분자량, 입체장해 등에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다.⁸⁾ 이를 고려하면 UME의 분자량이 DGEGBF에 비해 크기 때문에 경화속도가 빠른 MHPA첨가에 대하여 경화 반응의 지연효과를 보인 것으로 생각된다.

3.3 다이 전단강도

NCP 포물레이션의 160°C 플립칩 본딩 시 본딩시간에 따른 다이 전단강도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. DEGBF 단독레진에 MHPA 첨가 시 6초~12초 본딩시간에서는 전단강도가 급격하게 증가하다가 12초 이후에서 포화되

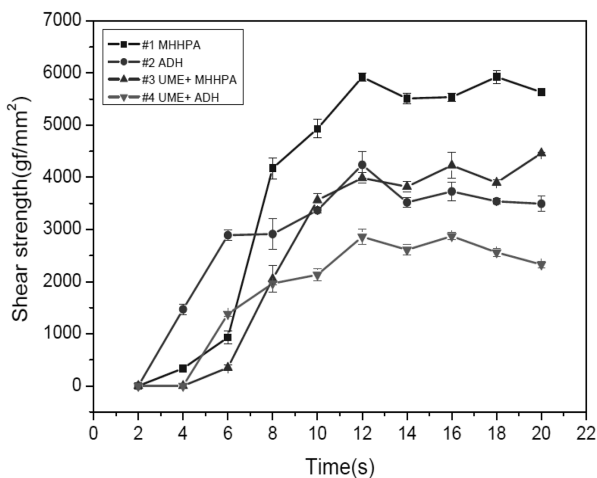


Fig. 5. Die shear strength measured as a function of bonding time for NCP samples.

는 것을 볼 수 있다. ADH 첨가의 경우에는 2초~6초 사이에서 전단강도가 급격히 증가하고 8초 이후에 포화되는 것으로 나타났다. ADH는 Fig. 4의 DEA 분석에서 MHPA보다 느린 경화속도를 나타내었으나, Fig. 5의 다이 전단강도에서는 MHPA보다 짧은 본딩시간에 전단강도가 포화되는 것을 볼 수 있는데, 이는 ADH 첨가의 경우 플립칩 본딩시간 동안 ADH가 에폭시 레진에 고용되어 본딩종료 후 상온에서도 경화가 지속적으로 진행된 결과로 생각된다.

Fig. 5에서 UME 첨가 레진은 DEGBF 단독레진에 비해 느린 경화속도와 낮은 전단강도값을 보이는 것을 알 수 있다. 일반적으로 구조용 접착제에 있어서 강인화제인 UME의 첨가는 접합강도를 증가시키는 것으로 알려져 있으나,⁹⁾ 경화시간이 매우 짧은 경우에 있어서는 고분자량에 의한 경화속도 지연효과만 있을 뿐 접합강도 향상효과를 거의 없는 것으로 분석되었다.

3.4 HAST 신뢰성

DEGBF 단독레진에 MHPA와 ADH 첨가 포물레이

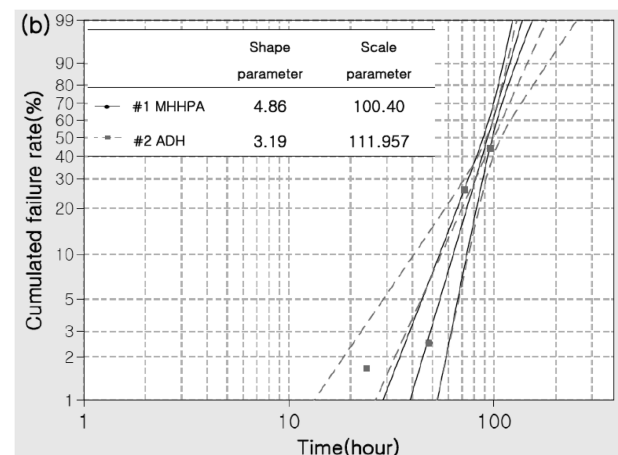
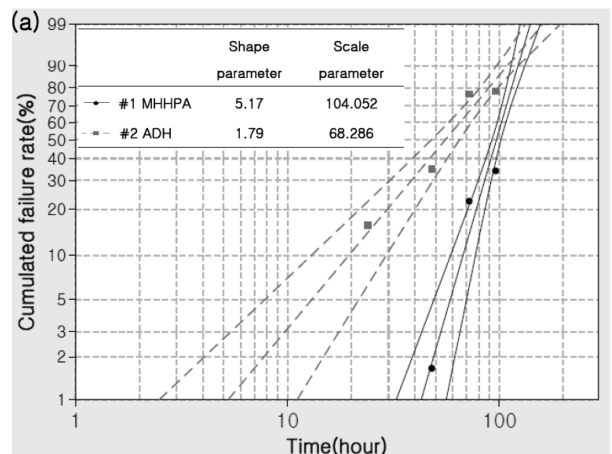


Fig. 6. Weibull plots of HAST reliability for bonding times of (a) 8 s and (b) 12 s.

선에 대하여 각각 8초와 12초 본딩한 플립칩 패키지의 HAST 신뢰성 결과를 Fig. 6에 와이블 분포로 나타내었다. 8초와 12초 모두 MHPA 첨가 시 형상모수가 ADH보다 큰 것으로 보아 MHPA 경화제가 보다 안정적인 신뢰성을 나타내는 것을 알 수 있다.

누적고장률 63.2%에 해당되는 척도모수에 있어서 Fig. 5에서 가장 낮은 전단강도를 보였던 ADH 첨가 8초 본딩은 68 h로 다른 조건들이 100~112 h인 것에 비해 낮은 것으로 나타났다. 반면 Fig. 5에서 가장 높은 전단강도를 보였던 MHPA 첨가 12초 본딩은 보다 낮은 전단강도를 보였던 MHPA 첨가 8초 본딩과 ADH 첨가 12초 본딩에 비해 다소 작은 척도모수를 나타내었다. 이것으로 보아 속경화형 NCP가 우수한 HAST 신뢰성을 나타내기 위해서는 일정 수준 이상의 접합강도가 필요한 것으로 생각된다.

4. 결 론

저내열성 기판소재의 플립칩 본딩을 위한 저온 속경화에폭시 접착제의 경화제로서 MHPA와 ADH의 첨가실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 플립칩 본딩과 같은 isothermal 경화조건에서는 상대적으로 경화 시작온도 및 경화 피크온도가 낮은 MHPA가 ADH에 비해 속경화에 유리한 것으로 분석되었다.
- 2) 강인화제인 UME의 첨가는 경화반응이 빠른 경우에 있어서 분자량 효과로 인해 경화속도를 지연시키는 반면 접합강도 향상효과가 거의 없어 속경화에 적합하지 않은 것으로 분석되었다.
- 3) MHPA보다 경화속도가 느린 ADH는 플립칩 본딩 시 보다 빠른 시간에 포화 전단강도값에 도달하였는데, 이는 본딩시간 동안 고용된 ADH가 본딩종료 후에도 경화

를 진행시킨 데에 기인하는 것으로 분석되었다.

4) 우수한 HAST 신뢰성을 나타내기 위해서는 일정 수준 이상의 접합강도가 필요한 것으로 보아 짧은 본딩시간에서 보다 높은 전단강도를 나타내는 MHPA가 ADH에 비해 속경화형 NCP의 경화제로서 유리한 것으로 분석되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 국가플랫폼기술개발사업(과제번호 10033493)과 한국생산기술연구원의 연구지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. P. S. Ho, G. Wang, M. Ding, J. -H. Zhao and X. Dai, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 719 (2004).
3. D. Lu and C. P. Wong, *Materials for Advanced Packaging*, p.719, Springer, NY, USA (2008).
4. K. E. Min, J. S. Lee, S. Yoo, M. S. Kim and J. K. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(12), 681 (2010) (in Korean).
5. S. J. Lee, S. H. Yoo, C. W. Lee, J. H. Lee and J. K. Kim, *J. Microelectron. Packag. Soc.*, **16**(3), 25 (2009) (in Korean).
6. E. M. Petrie, *Epoxy Adhesive Formulations*, p.99, McGraw-Hill, USA (2006).
7. J. Rieger, *Polymer Test.*, **20**, 199 (2001).
8. I. Ogura, *Electronics Application of Epoxy resin*, p.23, Information Technology Association, Japan (2005) (in Japanese).
9. M. S. Kim, H. Y. Kim, S. H. Yoo, J. H. Kim and J. K. Kim, *J. Kor. Welding Soc.*, **29**(4), 54 (2011) (in Korean).