

◆ 특집 ◆ 차세대 반도체 패키징 기술

Temporary Bonding and Debonding 공정용 UV 경화형 접착 소재의 코팅 두께에 따른 물성 및 경화거동

Properties and Curing Behaviors of UV Curable Adhesives with Different Coating Thickness in Temporary Bonding and Debonding Process

이승우¹, 이태형¹, 박지원¹, 박초희¹, 김현중^{1,✉}
Seung-Woo Lee¹, Tae-Hyung Lee¹, Ji-Won Park¹, Cho-Hee Park¹, and Hyun-Joong Kim^{1,✉}

¹ 서울대학교 접착과학 및 바이오복합재료 연구실 (Lab. of Adhesion and Bi-composites, Program in Environmental Materials Science, Research Institute for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University)
✉ Corresponding author: hjokim@snu.ac.kr, Tel: +82-2-880-4794

Manuscript received: 2014.8.27 / Revised: 2017.9.19 / Accepted: 2014.9.22

UV curable adhesives with different acrylic functionalities were synthesized for temporary bonding and debonding process in 3D multi-chip packaging process. The aim is to study various factors which have an influence on UV curing. The properties and curing behaviors were investigated by gel fraction, peel strength, probe tack, and shear adhesion failure temperature. The results show that the properties and curing behaviors are dependent on not only acrylic functionalities of binders but also UV doses and coating thickness.

Key Words: UV curable adhesives (UV 경화형 접착제), Curing behaviors (경화거동), Temporary bonding and debonding process (임시 가고정 공정)

1. 서론

최근 스마트폰, 태블릿 PC와 같은 소형 전자기는 사용자 측면에서 바라볼 때 무게 면에 있어서는 경량화, 크기 면에 있어서는 소형화, 두께 면에 있어서는 박형화의 특징을 우선시하고 있다. 이를 위해서는 반도체 칩의 박형화, 집적화, 고속 처리화가 요구되며 실리콘 관통 전극(through-silicon vias, TSVs)을 이용한 3차원 패키징 기술이 주목할 만한 차세대 기술로 각광받고 있다(Fig. 1).^{1,2}

초박형 디바이스 웨이퍼를 제조하기 위해서는 회로가 형성되어 있는 디바이스 웨이퍼 상단면에 전극을 형성하고 범프(bump)를 형성한 후 박형 웨이퍼를 핸들링하기 위해 캐리어 웨이퍼(carrier wafer) 상에 임시 가고정형 접착소재(temporary bonding & debonding adhesives, 이하 TBDB 접착소재)를 이용하여 접착하게 된다. 이후 백그라인딩(back-grinding) 및 패시베이션(passivation) 공정을 거치고 디본딩(debonding) 공정으로 이어지게 된다(Fig. 2).^{1,3-5} 따라서 적용되는 접착소재는 공정

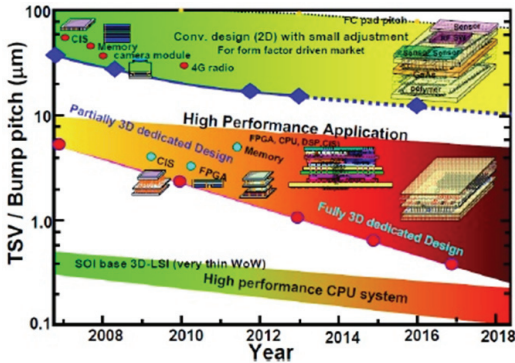


Fig. 1 TSV & Bump pitch (zycube roadmap)

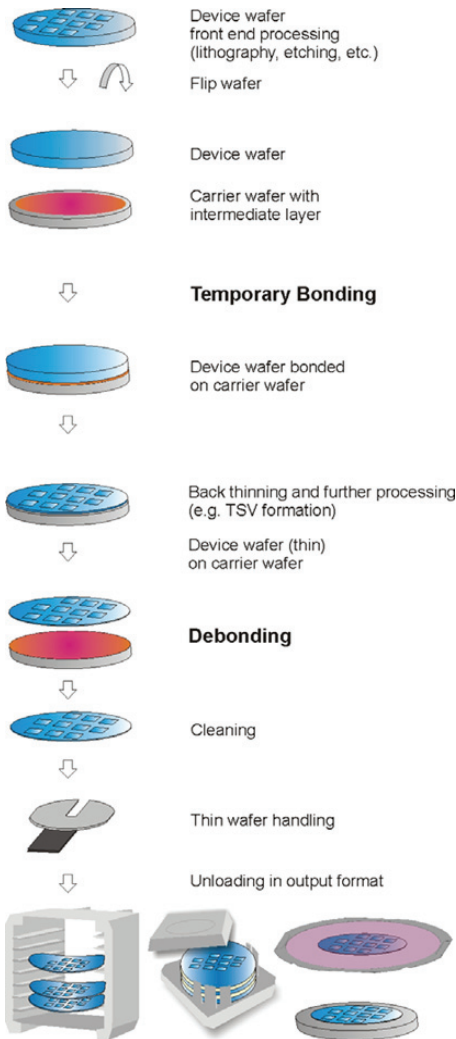


Fig. 2 Temporary bonding & debonding process (EVG, Brewer science)

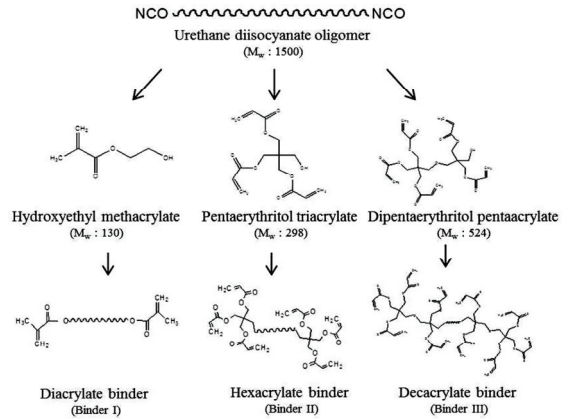


Fig. 3 Synthesis of multifunctional acrylate binder I-III

온도에 견딜 수 있는 내열성과 백그라인딩(back-grinding) 공정 중 웨이퍼의 파손을 발생시키지 않기 위한 접착강도, 디본딩(debonding) 시 웨이퍼에 크랙(crack) 및 잔사를 남기지 않아야 하는 특징을 가져야 한다. 하지만 안타깝게도 이러한 접착소재의 연구 및 개발은 해외에서는 활발하게 진행 중이지만 국내에서는 전무한 실정이다.

본 논문에서는 TBDB 공정용 접착소재 측면에 주안점을 두고 UV 경화형 아크릴계 바인더(binder)를 합성하였으며 UV 조사에너지 및 도포 두께에 따라 다르게 나타나는 기본적인 경화 거동 및 접착 물성을 평가해보고자 하였다.

2. 본론

2.1 재료 및 실험

사용된 재료는 우레탄 디이소시아네이트 올리고머(urethane diisocyanate oligomer, 분자량: 약1500)와 1관능 아크릴레이트 (hydroxyethyl methacrylate, Sigma Aldrich, Republic of Korea), 3관능 아크릴레이트 (pentaerythritol triacrylate, Sigma Aldrich, Republic of Korea), 5관능 아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate, Sigma Aldrich, Republic of Korea)를 각각 우레탄 반응을 이용하여 합성하여 2관능(Binder I), 6관능(Binder II), 10관능(Binder III)의 UV경화형 아크릴레이트 바인더(binder)를 얻었으며 (Fig. 3) 반응 촉매로는 dibutyltin dilaurate (Sigma Aldrich, Republic of Korea)이 사용되었다. 광개시제로는 hydroxydimethyl acetophenone (Micure HP-8, Miwon specialty chemical Co., Ltd, Republic of Korea)이 사용

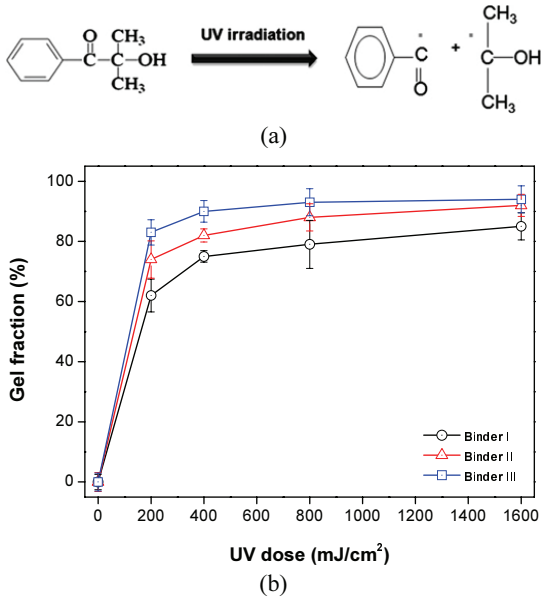


Fig. 4 (a) Cleavage of hydroxydimethyl acetophenone as the photo-initiator in presence of UV light (b) Gel fraction on UV doses with different binders

되었고 개시제에 의한 개시 반응 메커니즘은 Fig. 4와 같다.⁶

2.2 Gel fraction

UV 조사에 의한 경화거동을 간접적으로 평가해보기 위하여 젤분율(gel fraction)을 측정하였다. 다관능성 아크릴계 고분자 소재의 경우, 경화 반응이 진행될수록 가교(cross linking)에 의해 젤화(gelation)가 진행된다. 측정 방법은 샘플을 상온에서 톨루엔(toluene)에 24시간동안 침지시킨 후 침지 전후의 무게를 측정하여 비율을 계산하게 된다. 수식은 다음과 같다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = W_{24} / W_0 \times 100$$

$$W_{24} = \text{24시간 침지 후 샘플의 무게(g)}$$

$$W_0 = \text{침지 전 샘플의 무게(g)}$$

Fig. 4는 UV조사량에 따른 합성된 바인더(binder)의 젤분율(gel fraction)을 측정된 결과이다. 일반적으로 UV조사량이 증가할수록 UV경화는 더욱 진행되고 가교밀도(crosslinking density)는 증가하게 된다.^{7,8} 아크릴계 UV 경화시스템에 있어서 물성을 조절할 수 있는 주된 인자로는 광개시제의

종류 및 함량, 다관능성 모노머 및 올리고머의 종류 및 함량 그리고 UV조사량 등을 들 수 있다.^{9,10} 지금까지는 주로 광개시제의 종류 및 함량, 다관능성 모노머의 종류 및 함량과 UV조사량에 따른 경화 정도를 측정하고 평가하는 연구^{11,12}가 주로 진행되었다면 본 논문에서는 1차적으로 합성된 우레탄 다이소시아네이트 올리고머의 양 말단에 다관능성 모노머를 2차 우레탄 반응을 통해 도입(end-capping)함으로써 최종적으로 2관능, 6관능, 10관능의 다관능 아크릴레이트 올리고머와 UV조사량에 따른 경화 거동을 살펴보고자 하였다. 따라서 기존 선형 구조의 아크릴계 광경화성 고분자가 아닌 우레탄 기반의 내열성과 물성이 개선된 소재를 다관능 구조로 합성함으로써 TBDB 공정에 적용할 수 있는 접착 소재로 활용하고자 하였다.

그래프에서 볼 수 있듯이 바인더(binder) I - III 모두 초기에는 젤분율(gel fraction)이 급격하게 증가하지만 UV 조사에너지가 증가할수록 증가폭이 감소하다가 일정해지는 경향을 살펴볼 수 있다. 가교반응을 진행할 수 있는 반응사이트가 더 많은 경우 동일한 조사량에서 더 높은 젤분율을 나타내었고, 바인더(binder) 모두 젤분율은 UV조사량 400 doses까지는 급격하게 증가하였다. 하지만 UV 조사에너지의 계속적인 증가에도 불구하고 젤분율(gel fraction)이 100%에 다다르지 않는 결과를 확인할 수 있다. 이는 기존의 논문^{13,14}에서 연구된 바와 같이 젤분율의 증가로 인한 T_g의 상승으로 반응성이 저하되어 추가적인 경화반응이 진행되지 않는 것으로 해석할 수 있다.

2.3 Peel strength

접착제의 박리강도는 texture analyzer (TA-XT 2i, Micro Stable Systems, UK)를 이용하여 측정하였다. 시편 제작은 먼저 PET 필름(SK HAAS, Republic of Korea) 위에 접착소재를 코팅한 후 stainless steel (SUS304)에 25 mm의 폭으로 2kg 고무롤러를 이용하여 2회 반복하여 라미네이션(lamination)을 진행한다. 이후 상온에서 24시간 방치한 후 ASTM D3330 규격에 의해 180 °C 방향으로 300 mm/min의 속도로 박리를 진행하고 강도를 측정한다.

Fig. 5(a)-(c)는 UV조사량에 따른 코팅 두께별 바인더(binder)의 박리강도를 측정된 결과이다. UV 조사에 따른 경화율 상승으로 인해 박리강도는 모두 감소하게 된다. 앞서 언급한 젤분율(gelfraction)과 마찬가지로 초기의 급격한 경화 진행으로 인해

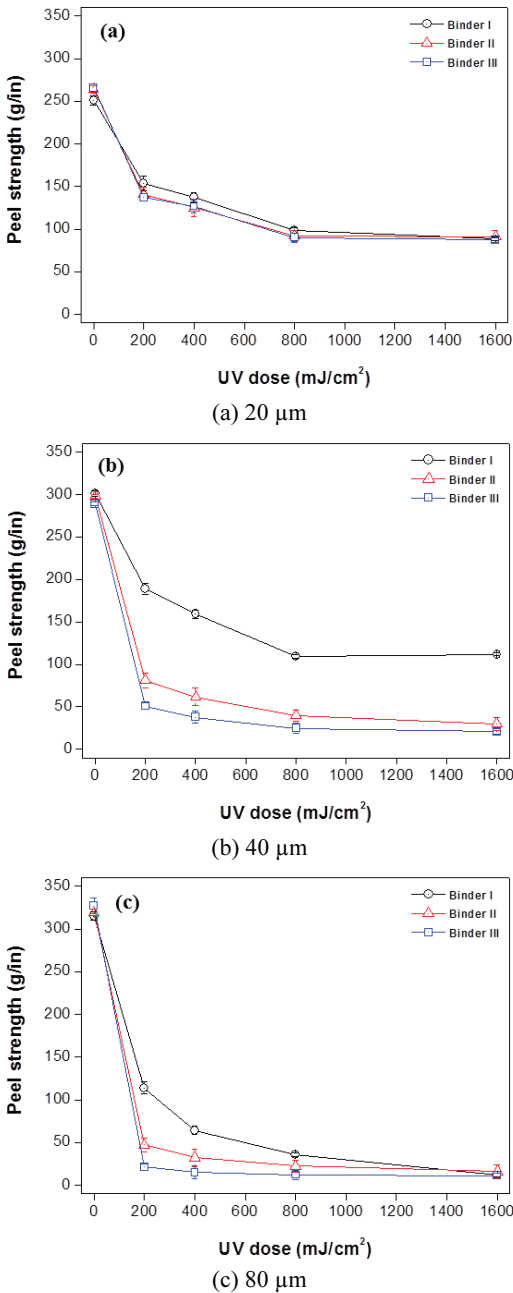


Fig. 5 Peel strength on UV doses with different coating thickness

박리강도는 UV조사량 200 doses까지 바인더(binder) I-III 모두 급격하게 감소하다가 이후 완만해 진다. TBDB 공정에 있어서 접착소재는 스펀코팅(spin coating)을 통해 웨이퍼 위에 도포된다. 스펀코팅

(spin coating) 시 접착 물성에 영향을 끼칠 수 있는 요소는 스펀코팅(spin coating) 속도, 도포량, 점도 등을 들 수 있으며 이러한 인자들을 활용하여 코팅 두께를 조절할 수 있게 된다. Fig. 5(a)의 경우, 바인더(binder)에 따른 박리강도 차이가 그리 크지 않음을 알 수 있다. 이는 박막 코팅의 경우, 관능기에 따른 물성 차이가 크지 않음을 의미하며 따라서 관능기 개수에 따른 바인더(binder) 조절보다 UV조사량으로 박리강도를 조절하는 것이 바람직하다는 결과를 얻을 수 있다. Fig. 5(b)의 경우, 바인더(binder)의 관능기 수와 코팅 두께 증가에 따라 경화율이 증가하며 그 결과 박리강도는 낮아지는 결과를 얻을 수 있으며 Fig. 5(c)의 경우, 도포 두께에 따른 반응 사이트의 급격한 증가로 인해 관능기 개수에 따른 바인더(binder)의 박리강도 차이가 Fig. 5(b)의 결과보다는 크지 않음을 알 수 있다.

2.4 Probe tack

바인더(binder)의 tack측정을 통해 경화에 의한 거동을 간접적으로 평가해보고자 하였다. Probe tack은 texture analyzer (TA-XT 2i, Micro Stable Systems, UK)를 이용하였으며 상온에서 5 mm 직경의 stainless steel cylinder probe를 이용하였다. Probe 속도는 0.5 mm/s이며 100 g/cm²의 하중으로 1초간 접촉하였다. Probe의 디본딩(debonding) 시 최고값을 tack값으로 측정하였다.

Fig. 6(a)-(c)는 UV조사량에 따른 코팅 두께별 바인더(binder)의 tack 값을 측정한 결과이다. 앞서 언급한 peel strength와 마찬가지로 tack은 바인더(binder)의 분자량, 경화율, 젖음성 등으로부터 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{15,16} 그래프를 통해 알 수 있는 바와 같이 코팅 두께에 관계없이 UV 조사량 400 doses 이상부터는 거의 일정한 값을 가지는 것으로 나타났으며, 코팅 두께를 기준으로 비교한다면 모든 조건에서 바인더(binder) I-III사이의 차이가 크지 않다는 것을 알 수 있었다. 이는 바인더(binder)의 관능기 수 보다 UV조사에 의한 초기 경화가 tack에 보다 큰 영향을 끼치는 것으로 해석할 수 있다.

2.5 Shear adhesion failure temperature (SAFT)

바인더(binder)의 내열성을 평가하기 위하여 shear adhesion failure temperature를 측정하였다. 시편은 stainless steel (SUS304) 기재 위에 1 x 1 in² 면적으로 코팅한 후 2kg 고무롤러를 이용하여 라미네

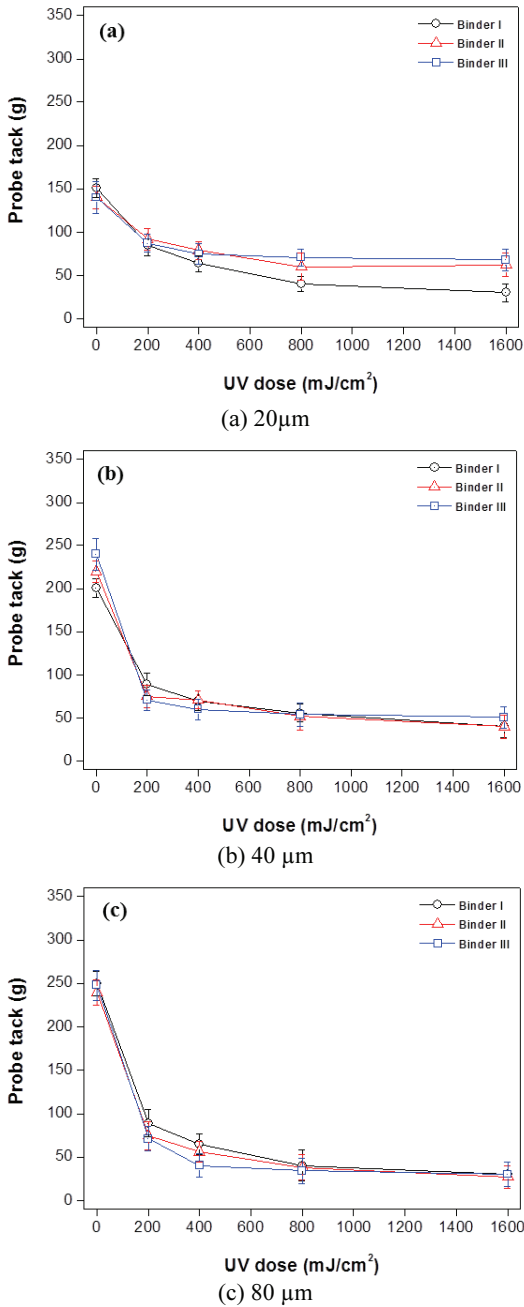


Fig. 6 Probe tack on UV doses with different coating thickness

이선(lamination)을 진행하였다. 시편은 상온에서 24 시간 방치된 후 0.5kg 추를 연결하여 0.4 °C/min 의 속도로 승온시키며 기재에서 떨어지는 온도를 측정하였다.

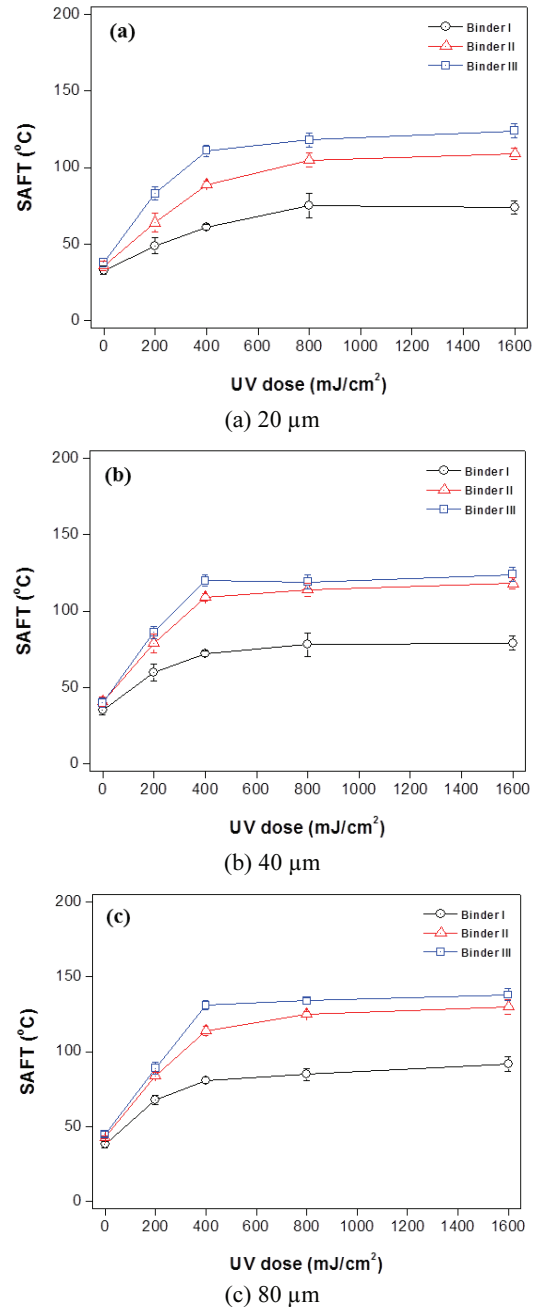


Fig. 7 Shear adhesion failure temperature on UV doses with different coating thickness

Fig. 7(a)-(c)는 UV조사량에 따른 코팅 두께별 바인더(binder)의 shear adhesion failure temperature를 측정한 결과이다. TBDB 공정에 있어서 공정 온도 상승에 대한 소재의 내열성은 간과할 수 없는 중

요한 요인이다.¹⁷ 따라서 합성한 바인더(binder)의 UV조사량과 코팅 두께에 따른 내열 온도는 TBDB 공정 온도를 조절하기 위한 피드백으로 활용될 수 있다. 그래프에서 보여지는 바와 같이 내열 온도는 코팅 두께에 관계없이 모두 바인더(binder)의 관능기 수의 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. Fig. 7(a)의 경우, UV 조사에너지 증가에 따라 내열 온도가 완만하게 증가하다가 일정해지는 반면 Fig. 7(b)-(c)에서는 초기에 급격하게 증가하다가 완만해지는 거동을 보이게 된다. 이는 내열성 증가에 있어서는, 코팅 두께와 더불어 바인더(binder)가 가지는 관능기 수가 함께 영향을 미치며 특히 경화 초기에 보다 큰 영향을 미친다는 사실을 확인할 수 있다. 결국, 앞서 제시한 경화 초기에 나타나는 급격한 겔분율(gel fraction)의 증가, 즉 가교 밀도(crosslinking density)의 증가에 따라 내열성이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.^{18,19}

3. 결론

그 동안 반도체 산업의 발달에 힘입어 반도체 공정 장비에 대한 연구 및 기술 개발은 국내 대기업을 중심으로 활발하게 진행되어 왔다. 하지만 반도체 공정용 접착소재의 경우, 국내 기술이 세계 최고 수준에 비해 아직 걸음마 수준이고 특히 TBDB 공정용 접착소재의 경우 국내에서의 연구 개발이 전무한 실정이다. 소재에 대한 기술 개발은 비단 소재에서 끝나는 것이 아니라 맞춤형 장비를 제작하고 공정을 결정짓게 하며 이후 설비 구동 시 다시 해당 소재에 의존하게 된다는 점에서 매우 파급효과가 크다고 볼 수 있다. 따라서 TBDB 공정에 적용 가능한 UV경화형 접착 소재를 합성하고 물성 조절 인자(코팅 두께, 바인더(binder)의 관능기 수, UV조사량) 등을 달리하여 물성을 평가해 보는 것은 매우 중요한 작업이라 볼 수 있다. 요컨대 본 연구는 TBDB공정용 접착제 설계에 있어서 중요한 기초 데이터로 활용되리라 본다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부/산업기술연구회 융합연구사업(과제번호 OD0120) 및 BK21플러스사업(목질계 바이오매스 첨단소재화학기술 창의인재양성사업팀)의 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. Lee, S.-W., Park, C.-H., Park, J.-W., Lim, D.-H., Kim, H.-J., et al., "Temporary Bonding & Debonding Adhesives for 3D Multichip Packaging," *Polym. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 3, pp. 277-284, 2013.
2. Lee, S.-W., Park, J.-W., Lee, S.-H., Lee, Y.-J., Bae, K.-R., et al., "Adhesion Performance of UV-curable Debonding Acrylic PSAs with Different Thickness in Thin Si-wafer Manufacture Process," *J. Adhesion and Interface*, Vol. 11, No. 3, pp. 120-125, 2010.
3. Bilenberg, B., Niesen, T., Clausen, B., and Kristensen, A., "PMMA to SU-8 Bonding for Polymer Based Lab-on-a-chip Systems with Integrated Optics," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 14, No. 6, pp. 814-817, 2004.
4. Puligadda, R., Pillalamarri, S., Hong, W., Brubaker, C., Wimlinger, M., and Pargfrieder, S., "High-Performance Temporary Adhesives for Wafer Bonding Applications," *MRS Proceedings*, Vol. 970, pp. 239-252, 2007.
5. Moore, J., Smith, A., Nguyen, D., and Kulkarni, S., "High Temperature Resistant Adhesive for Wafer Thinning and Backside Processing," *CS MANTECH*, Vol. 8, pp. 810-812, 2004.
6. Chattopadhyay, D. K., Panda, S. S., and Raju, K. V. S. N., "Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Acrylate/methacrylates UV Cured Coatings," *Prog. Org. Coat.*, Vol. 54, No. 1, pp. 10-19, 2005.
7. Lee, S.-W., Park, J.-W., Park, C.-H., Kwon, Y.-E., Kim, H.-J., et al., "Optical Properties and UV-curing Behaviors of Optically Clear PSA-TiO₂ Nanocomposites," *Int. J. Adhes. Adhes.*, Vol. 44, pp. 200-208, 2013.
8. Do, H.-S., Park, Y.-J., and Kim, H.-J., "Preparation and Adhesion Performance of UV-crosslinkable Acrylic Pressure Sensitive Adhesives," *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 13, pp. 1529-1545, 2006.
9. Kajtna, J., Likozar, B., Golob, J., and Krajnc, M., "The Influence of the Polymerization on Properties of an Ethylacrylate/2-ethyl hexylacrylate Pressure-sensitive Adhesive Suspension," *Int. J. Adhes. Adhes.*, Vol. 28, No. 7, pp. 382-390, 2008.
10. Kajtna, J., Golob, J., and Krajnc, M., "The Effect of Polymer Molecular Weight and Crosslinking

- Reactions on the Adhesion Properties of Microsphere Water-based Acrylic Pressure-sensitive Adhesives,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, Vol. 29, No. 2, pp. 186-194, 2008.
11. Lee, S.-W., Park, J.-W., Kim, H.-J., Kim, K.-M., Kim, H.-I., and Ryu, J.-M., “Adhesion Performance and Microscope Morphology of UV-Curable Semi-interpenetrated Dicing Acrylic PSAs in Si-wafer Manufacture Process for MCP,” *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 26, No. 1-3, pp. 317-329, 2012.
 12. Ryu, C.-M., Pang, B.-L., Kim, H.-I., Kim, K.-M., Lee, S.-W., et al., “Effect of Side Chain on Wettability and Adhesion Performance of Acrylic Pressure-sensitive Adhesives on Thin Silicon Wafer,” *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 27, No. 10, pp. 1136-1145, 2013.
 13. Park, Y.-J., Lim, D.-H., Kim, H.-J., Park, D.-S., and Sung, I.-K., “UV- and Thermal-curing Behaviors of Dual-curable Adhesives Based on Epoxy Acrylate Oligomers,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, Vol. 29, No. 7, pp. 710-717, 2009.
 14. Lee, S.-W., Park, J.-W., Park, C.-H., Lim, D.-H., Kim, H.-J., et al., “UV-curing and Thermal Stability of Dual Curable Urethane Epoxy Adhesives for Temporary Bonding in 3D Multi-chip Package Process,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, Vol. 44, pp. 138-143, 2013.
 15. Zosel, A., “Adhesion and Tack of Polymers: Influence of Mechanical Properties and Surface Tension,” *Colloid Polym. Sci.*, Vol. 263, No. 7, pp. 541-543, 1985.
 16. Zosel, A., “Effect of Cross-linking on Tack and Peel Strength of Polymers,” *J. Adhesion*, Vol. 34, No. 1-4, pp. 201-209, 1991.
 17. Garrou, P., Bower, C., and Ramm, P., “Handbook of 3D Integration: Technology and Applications of 3D Integrated Circuits,” Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 27-28, 2008.
 18. Czech, Z., “Synthesis and Cross-linking of Acrylic PSA System,” *J. Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 7, pp. 625-635, 2007.
 19. Czech, Z. and Wojciechowicz, M., “The Crosslinking Reaction of Acrylic PSA Using Chelate Metal Acetylacetonates,” *Eur. Polym. J.*, Vol. 42, No. 9, pp. 2153-2160, 2006.