

플립칩 본딩용 비전도성 접착제의 속경화거동 평가기법

민 경 은* · 이 준 식** · 이 소 정** · 이 성* · 김 준 기**,*†

*포틀랜드주립대학교/기계공학과

**한국생산기술연구원 용접접합그룹/마이크로조이닝센터

***과학기술연합대학원대학교 희소소재 및 반도체패키징공학과

Evaluation Method for Snap Cure Behavior of Non-conductive Paste for Flip Chip Bonding

Kyung-Eun Min*, Jun-Sik Lee**, So-Jeong Lee**, Sung Yi* and Jun-Ki Kim**,*†

*Mechanical and Materials Engineering Department, Portland State University, Portland OR, USA

**Welding & Joining R&D Group/Micro-joining Center, KITECH, Incheon 21999, Korea

***Critical Materials & Semiconductor Packaging Engineering, KUST, Incheon 21999, Korea

†Corresponding author : jkim@kitech.re.kr

(Received August 26, 2015 ; Revised October 14, 2015 ; Accepted October 14, 2015)

Abstract

The snap cure NCP(non-conductive paste) adhesive material is essentially required for the high productivity flip chip bonding process. In this study, the accessibility of DEA(dielectric analysis) method for the evaluation of snap cure behavior was investigated with comparison to the isothermal DSC(differential scanning calorimetry) method. NCP adhesive was mainly formulated with epoxy resin and imidazole curing agent. Even though there were some noise in the dielectric loss factor curve measured by DEA, the cure start and completion points could be specified clearly through the data processing of cumulation and deviation method. Degree of cure by DEA method which was measured from the variation of the dielectric loss factor of adhesive material was corresponded to about 80% of the degree of cure by DSC method which was measured from the heat of curing reaction. Because the adhesive joint cured to the degree of 80% in the view point of chemical reaction reveals the sufficient mechanical strength, DEA method is expected to be used effectively in the estimation of the high speed curing behavior of snap cure type NCP adhesive material for flip chip bonding.

Key Words : Flip chip bonding, Flip chip adhesive, NCP(non-conductive paste), Curing rate, DEA (dielectric analysis), Isothermal DSC(differential scanning calorimetry)

1. 서 론

전자패키징 기술은 접속피치를 미세화하고 실장밀도 및 전기적 성능을 극대화하며 생산단가를 절감하는 방향으로 발전해 왔다¹⁾. 플립칩 패키징 기술은 와이어본딩 기술에 비해 전기적 특성 및 방열 특성이 우수하고, 실장밀도 및 I/O 개수가 증가하는 등의 장점으로 인해 특히 정보통신 전자기기 등에서 적용이 증가하고 있다²⁾.

플립칩 기술은 크게 리플로우 라인을 사용하는 C4 공법과 플립칩 본더를 사용하는 칩본딩 공법으로 나눌 수 있다. CoB(chip on board) 패키지의 제조에는 주로 C4 공법이 사용되며, CoF(chip on film) 패키지의 제조에는 주로 열압착 칩본딩 공법이 사용되고 있다. 이들 공법들은 모두 후공정으로 언더필 공정을 필요로 하고 있는데, 이들 공정은 미세피치 대응에 한계가 있기 때문에 최근 비전도성 접착제(non-conductive paste, NCP)를 이용한 칩본딩 공법에 대한 연구가 진행되고 있다³⁾.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Journal of Welding and Joining, Vol.33 No.5(2015) pp41-46

<http://dx.doi.org/10.5781/JWJ.2015.33.5.41>

NCP를 사용하는 칩본딩 공법은 실리콘칩을 기판에 하나씩 본딩하기 때문에 리플로우 공정을 통해 대량생산되는 C4 공법에 비해 생산성이 저하되는 단점이 있다. 이러한 칩본딩 공법의 생산성을 향상시키는 방안으로는 열압착 본딩시간을 단축시키는 방법이 있으며, 이를 위해서는 NCP의 속경화(snap cure) 특성이 요구된다.

접착제의 경화거동을 정량적으로 평가하는 방법으로는 dynamic DSC 기법으로 승온속도에 따른 Kissinger plot을 통해 활성화에너지를 측정하는 방법과 isothermal DSC 기법으로 일정온도에서 시간에 따른 발열량의 변화를 측정하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다⁴⁾. 이 중에서 Kissinger plot 방법은 DSC 장비의 승온속도 한계 때문에 초당 100°C 정도로 승온되는 플립칩 본딩에 대한 경화거동을 평가하기는 어렵다. 또한 isothermal DSC 방법은 경화온도로 승온시킨 챔버를 열어 시료를 넣고 챔버를 닫는 과정에서 온도의 변동이 발생하기 때문에 수초 이내에 경화가 완료되는 NCP의 경화거동을 정확하게 측정하기는 쉽지 않은 상황이다.

한편 접착제의 경화거동을 정량적으로 평가할 수 있는 또 다른 방법으로는 DEA(dielectric analysis)를 이용하는 방법이 있다^{5,6)}. 접착제의 구성물질은 각종 이온과 전기 쌍극자를 포함하고 있다. 전기장이 가해지면 이온은 전극방향으로 층을 형성하여 이동하고, 동시에 쌍극자는 전극방향에 따라 정렬하는 경향이 있다. 경화 전의 접착제는 점도가 낮은 상태로 이온과 쌍극자가 자유롭게 움직이는데, 교류 전기장에 대한 물질의 유전손실률은 이러한 움직임에 의한 결과이다. 경화반응이 진행됨에 따라 가교결합이 형성되면 이온의 모빌리티와 쌍극자의 회전 모빌리티가 감소되고, 이에 따라 물질의 유전손실률도 감소하게 된다⁷⁾. DEA 기법은 일정 온도에서 시간에 따른 접착제의 유전손실을 변화를 통해 경화반응의 진행정도를 판단하는 방법으로, 언더필과같이 경화속도가 비교적 느린 접착제의 경화거동 연구에 사용된 바가 있다⁸⁾.

본 연구에서는 이러한 DEA 방법을 이용하여 수초 이내에 경화가 완료되는 NCP의 속경화 거동을 정량적으로 평가할 수 있는 방법을 도출하고 isothermal DSC 방법과의 비교를 통해 평가결과를 검증하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 NCP 소재는 DEA 방법과 isothermal DSC 방법의 용이한 비교평가를 위해 단일

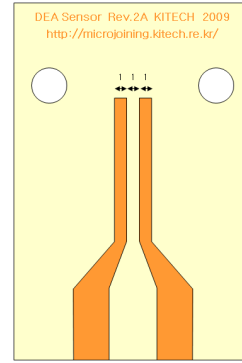


Fig. 1. DEA Sensor made with FR-4 PCB.

경화반응이면서 160°C에서 1분 정도의 경화시간을 갖도록 자체 포물레이션하여 제조하였다. 에폭시 레진은 국도화학의 YD-128을 사용하였으며, 경화촉매제로는 이미다졸계 2E4MZ-CN을 10phr 첨가하였다.

DSC 분석은 TA사의 Q-100 모델을 사용하여 Table 1에 나타난 조건으로 수행하였다. Dynamic DSC와 modulated DSC는 제조된 NCP 소재의 기본적인 경화반응기구, 경화온도, 발열량, 유리전이온도 등을 측정하기 위해 수행하였다.

비전도성 접착제의 isothermal DSC는 160°C로 예열된 챔버에 시료를 넣고 챔버를 닫은 다음 10분 동안 발열량의 변화를 측정하였다.

DEA 측정은 Fig. 1에 나타난 FR-4 PCB로 제작한 DEA 센서를 히팅블록 위에 놓고 160°C로 예열한 다음 접착제를 전극 위에 한 방울 떨어뜨린 후 Agilent E4991A 임피던스 분석기를 사용하여 1MHz의 조건으로 1분 동안 시간에 따른 유전 손실인자(dielectric loss factor, ϵ'')를 측정하였다.

Agilent E4991A 임피던스 분석기로 측정된 유전율 데이터는 복합 유전상수인 ϵ^* 로 표현되는데, ϵ^* 는 식 (1)과 표현된다.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \tag{1}$$

Table 1. Measurement conditions of DSC analyses.

Dynamic DSC	Ramping speed	10°C/min
	Temp. range	40°C ~ 240°C
Modulated DSC	Ramping speed	5°C/min
	Temp. range	40°C ~ 200°C
	Modulation	1°C/60sec
Isothermal DSC	Temperature	160°C
	Time range	10min

여기에서 ϵ' 은 양 전극 사이에서 측정되는 물질의 체적 유전율이고, ϵ'' 은 샘플의 에너지 손실 및 전도성과 관련되는 체적 유전 손실인자이다. ϵ'' 은 주파수 등의 다른 조건이 일정할 때 물질의 유전손실률과 정비례하므로 ϵ'' 은 접착제의 유전손실률을 나타내는 지표로 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1 NCP 접착소재의 경화반응

실험에 사용된 NCP 접착제의 경화거동을 확인하기 위한 dynamic DSC와 modulated DSC 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Dynamic DSC 분석은 온도에 따른 시료의 흡열 또는 발열을 측정하는 것으로, 접착제의 경우에는 경화온도와 함께 경화반응 시 발생하는 발열량을 측정할 수 있다⁹⁾.

Fig. 2(a)에 나타낸 NCP 접착제의 dynamic DSC 커브를 보면 승온속도 10°C/min 조건에서 단일 경화피크를 보이며, 경화시작온도는 133.64°C, 경화피크온도는 141.59°C이고, 경화반응열은 478.0J/g임을 알 수

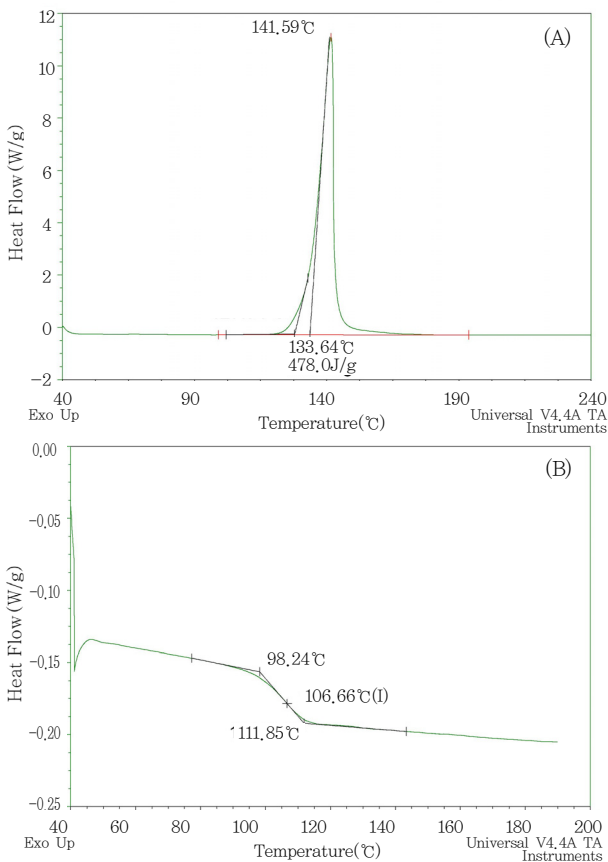


Fig. 2. DSC curves of NCP adhesive material; (A) 1st scan with dynamic DSC method and (B) 2nd scan with modulated DSC method.

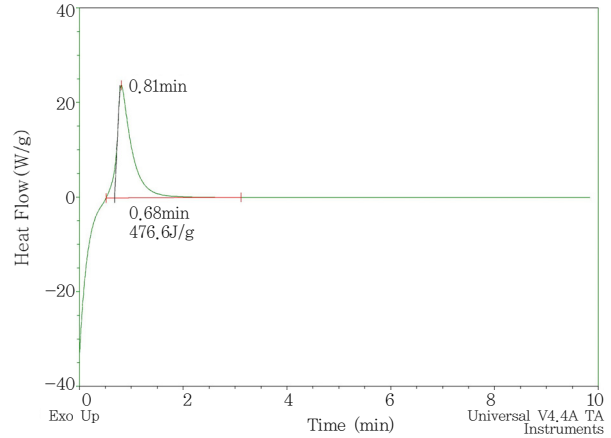


Fig. 3. Isothermal DSC curve of NCP material measured at 160°C.

있다. 일반적으로 단일 경화피크라고 해서 경화기구가 한 종류라고 단정할 수는 없지만 본 연구의 경우에는 경화촉매제로서 이미다졸만 첨가했기 때문에 이미다졸에 의한 단일 경화반응으로 볼 수 있다.

Fig. 2(b)에 나타낸 NCP 접착제의 2차 스캔 modulated DSC 커브를 보면 106.66°C에서 온도에 따른 열용량 거동이 변화되는 상변화가 있음을 알 수 있는데, 이는 접착제 경화물에 있어서 유리전이온도(T_g)를 의미한다¹⁰⁾.

3.2 Isothermal DSC 경화거동

NCP 접착소재에 대하여 160°C에서 10분간 측정된 isothermal DSC 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그래프에서 초반 약 30초 동안 흡열피크가 나타나는 것은 챔버를 열고 시료를 넣은 이후 시료의 온도가 설정온도에 도달하기까지 시료를 가열하기 때문이다. DSC 커브가 베이스라인과 만나는 지점을 시작점으로 하여 시간

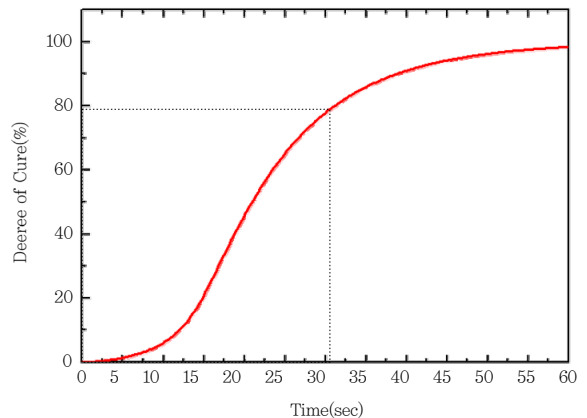


Fig. 4. Degree of cure curve calculated from isothermal DSC result.

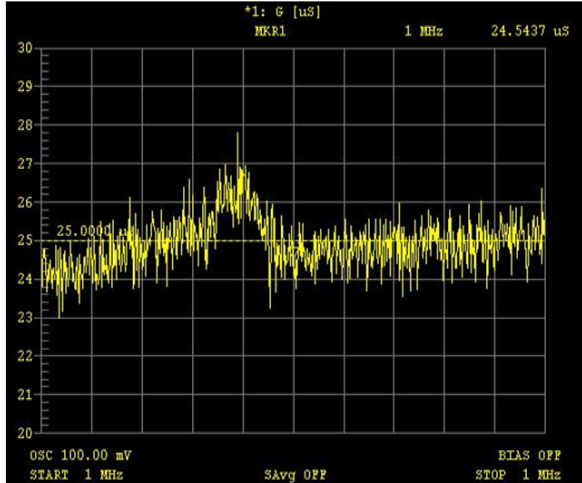


Fig. 5. Dielectric loss curve of NCP material measured at 160°C.

에 따른 발열량을 적분한 값은 476.6J/g으로 Fig.2(a)의 dynamic DSC에서 측정된 발열량 478.0J/g과 거의 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이는 시료가 가열되는 30초 동안에는 경화반응이 거의 진행되지 않았음을 의미한다.

DSC 커브가 베이스라인과 만나는 시작점부터 시간에 따른 누적 발열량 그래프를 Fig. 4에 나타내었다. 경화반응에 의한 발열량과 소진된 반응기 개수가 비례한다고 보면 Fig. 4의 그래프는 화학반응에 대한 경화도(DoC, degree of cure)를 표현한다고 볼 수 있다. Fig. 4로부터 본 연구에 사용된 NCP 접착소재의 화학반응에 대한 경화도 80%에 도달시간은 약 31초 정도임을 알 수 있다.

3.3 DEA 경화거동

DEA를 이용하여 측정한 160°C 등은 경화시간에 따

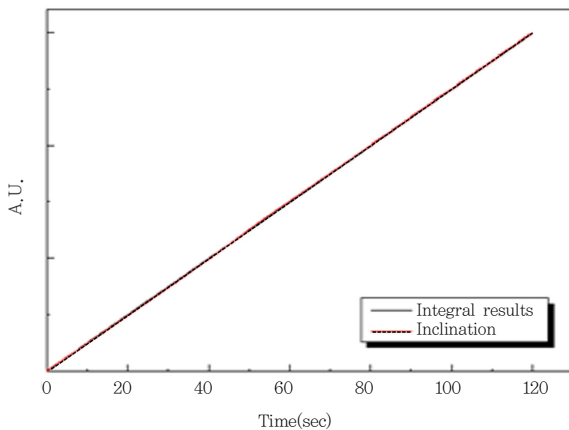


Fig. 6. Cumulative line of dielectric loss curve and its linear trend line.

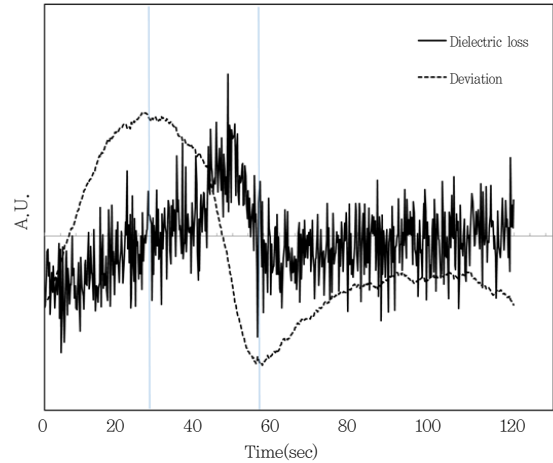


Fig. 7. Deviation of cumulative line of dielectric loss curve from its linear trend line

른 유전율 손실인자의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 경화커브가 감지되기는 하였지만 노이즈가 심하기 때문에 경화 시작점과 완료점을 정확히 특정하기 위한 처리가 필요한 것으로 판단된다.

DEA 그래프에서 경화의 시작점과 완료점을 특정하기 위한 과정으로서 먼저 시간에 따른 유전율 손실인자의 누적값과 이에 대한 직선 추세선을 Fig. 6에 나타내었다. 다음으로 시간에 따른 두 선분의 차이값을 도식화하면 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 두 개의 변곡점이 나타나는데, 이 두 지점을 경화의 시작점과 완료점으로 정하고, 전체 구간에 대한 누적값 대비 특정 시간까지의 누적값을 도식화하여 나타내면 Fig. 8과 같은 경화도 그래프를 얻을 수 있다. Fig. 8로부터 측정된 경화 완료시간은 약 31초임을 알 수 있다.

DEA 방법으로 측정된 경화도와 isothermal DSC 방법으로 측정된 경화도를 비교하기 위해 DEA 실험에

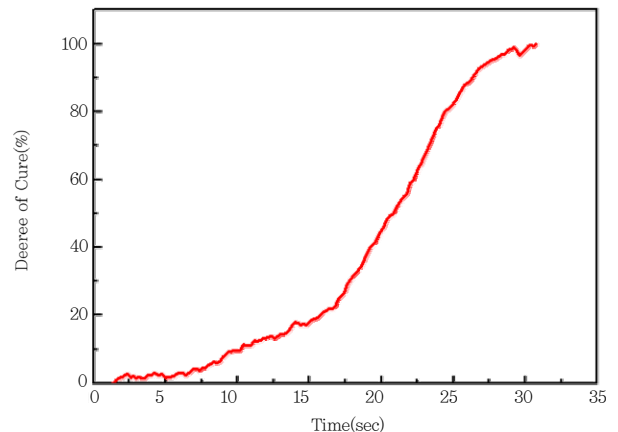


Fig. 8. Degree of cure by DEA.

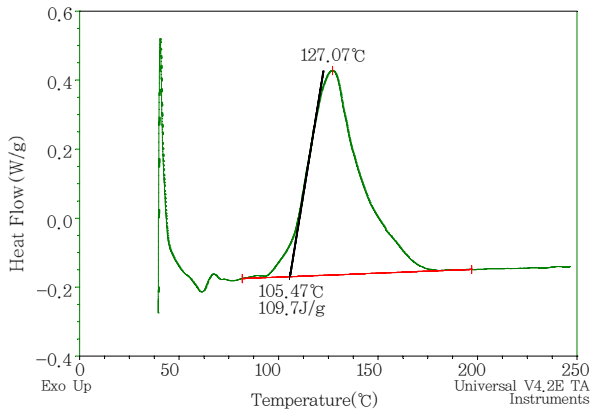


Fig. 9. Dynamic DSC curve of the NCP sample which reached 100% cure in DEA test.

서 경화완료 시간에 도달한 직후 샘플을 급속 냉각하여 더 이상의 경화를 방지한 다음 dynamic DSC 방법으로 측정된 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 측정된 발열량은 109.7J/g으로 Fig. 2(A)와 Fig. 3에서 측정된 NCP 접착소재 경화발열량의 23%에 해당되는 것으로 확인되었다. 이는 DEA 방법으로 측정된 경화도 100%는 DSC 방법으로 측정된 경화도의 77%에 해당한다는 것을 의미한다.

DEA 방법으로 측정된 경화도 와 DSC 방법으로 측정된 경화도가 차이가 나는 것은 이들 두 가지 방법의 측정원리가 다르다는 데에서 원인을 찾을 수 있다. 즉, 이온모빌리티에 의한 유전율 손실인자를 측정하는 DEA 방법의 경우 접착소재 내부에 존재하는 반응기의 77%가 가교결합을 형성하면 반응기 관련 이온모빌리티가 극히 저하되어 더 이상의 유전율 손실인자의 변화가 감지되지 않아 경화가 완료된 것처럼 보이는 것으로 생각된다.

DEA 방법으로 측정된 경화도 곡선에 0.77을 곱한 경화도 곡선을 isothermal DSC 방법으로 측정된 경

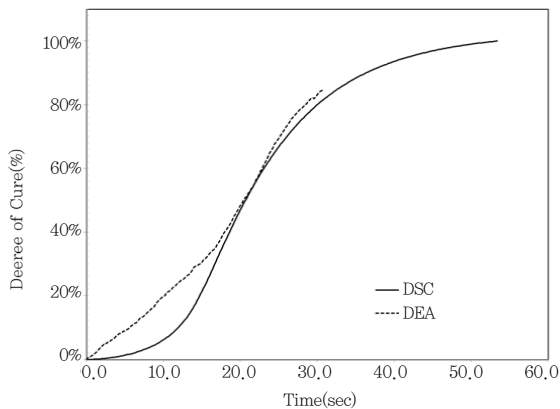


Fig. 10. Comparison of degree of cure curves measured

화도 곡선과 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 경화도가 급격히 상승하는 15초에서 20초 사이의 구간에서 두 곡선이 약간의 차이를 보이는 것은 측정원리의 차이에 의한 것으로 생각되지만, 경화도 77%에 도달하는데 소요되는 경화시간은 DEA와 isothermal DSC 모두 약 31초로 정확하게 일치하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 화학반응 기준 경화도 80% 정도까지는 DEA 방법을 통해 접착소재의 경화거동을 정확하게 평가할 수 있음을 의미한다. 일반적으로 화학반응 기준 경화도 80%에 도달하면 접착접합부가 충분한 기계적 강도를 나타내는 것으로 알려져 있다¹¹⁾ 따라서 DEA 방법은 플립칩 본딩용 속경화형 NCP 접착소재의 빠른 경화거동을 평가하는 데에 효과적인 방법이 될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

플립칩 본딩공정에 사용되는 속경화형 NCP 접착소재의 빠른 경화거동을 평가하기 위한 시험방법으로서 DSC와 DEA의 비교를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) DEA 방법으로 측정된 유전율 손실인자 그래프는 노이즈가 많았지만 데이터의 누적-편차 처리과정을 통해 경화 시작점과 완료점을 정확하게 특정할 수 있었다.
- 2) 접착소재의 유전율 손실인자의 변화를 통해 측정된 DEA 경화도는 경화반응에 의한 발열을 통해 측정된 DSC 경화도의 약 80% 수준에 해당되는 것으로 확인되었다.
- 3) 화학반응 기준 경화도 80%에서는 접착접합부가 충분한 기계적 강도를 나타내므로 DEA 방법은 플립칩 본딩용 속경화형 NCP 접착소재의 빠른 경화거동을 평가하는 데에 효과적인 방법이 될 수 있을 것으로 생각된다.

References

1. H. Quinones and A. Babiarz, Reliability statistics for flip chip and CSP interconnection, IMAPS Nordic, Helsinki, Finland, 1-8 (1999)
2. P. S. Ho, G. Wang, M. Ding, J. H. Zhao and X. Dai, Reliability issues for flip-chip packages, *Microelectronics Reliability*, 44 (5) (2004), 19-737
3. K. W. Paik and M. J. Yim, Anisotropic conductive film for flip chip package, *Journal of the KSME*, 45 (6) (2005), 57-63
4. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, Cure Kinetics of

- DGEBA/MDA/SN/HQ Thermosetting Matrix, 5, (1995) 667- 672
5. H. K. Kim and K. K. Char, Dielectric Changes During the Curing of Epoxy Resin Based on the Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA) with Diamine, *Journal of Bulletin of the Korean Chemical Society*, 20 (11) (1999), 1329-1334
 6. H. Preu and M. Mengel, Experimental and theoretical study of a fast curing adhesive, *International Journal of Adhesion and adhesive*, 26 (2007), 330-337
 7. Y. He, Chemical and diffusion-controlled curing kinetics of an underfill material, *Microelectronics Reliability*, 45 (2005), 689-695
 8. Y. He, DSC and DEA studies of underfill curing kinetics, *Journal of Thermochemica Acta*, (2001), 367-368, 101-106
 9. K. E. Min, J. S. Lee, S. H. Yoo, M. S. Kim, J. K. Kim, Effects of Catalysts on the adhesive properties for flip chip bonding, *Korean Journal of Materials Research*, 20 (12) (2010), 681-685
 10. S. Montserrat and I. Cima, Isothermal curing of an epoxy resin by alternating differential scanning calorimetry, *Journal of Thermochemica Acta*, 330 (1999), 189-200
 11. C. K. Chung and K. W. Paik, The effects of the degree of cure of anisotropic conductive films (ACFs) on the contraction stress build-up of ACFs and ACF joints stability for chip-on-flex (COF) applications, Electronic Components and Technology Conference, *ECTC 2009*. 59th (2009) , 161-167