

에폭시 수지에 따른 언더필의 특성에 관한 연구

노보인 · 이종범 · 정승부*

성균관대학교 신소재공학부

Characteristic of Underfill with Various Epoxy Resin

Bo-In Noh, Jong-Bum Lee and Seung-Boo Jung*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University
Suwon, 440-746, Korea

초 록: 다양한 에폭시 수지를 함유한 언더필의 열적 특성을 시차주사열량측정법, 열중량측정법, 동적-기계적 분석법, 열적-기계적 분석법과 같은 열 분석법을 이용하여 분석하였다. 또한, 언더필과 FR-4기판 사이의 접합 강도를 측정하였다. Cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유한 언더필의 유리 전이 온도가 cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유하지 않은 언더필의 유리 전이 온도보다 낮음을 확인할 수 있다. 대기로부터 유입된 산소와 열화된 폴리머 사이의 화학적 반응으로 인하여 언더필의 열적 감소 반응이 두 번 발생하는 것을 확인할 수 있다. Cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유한 언더필의 열팽창 계수가 cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유하지 않은 언더필의 열팽창 계수보다 높음을 확인할 수 있다. 과도한 경화 온도는 에폭시 수지의 경계면을 약하게 하여 에폭시 수지의 기계적 특성의 변화를 초래하게 되고 언더필과 FR-4 기판 사이의 접합 특성을 저하시키게 된다.

Abstract: This study was investigated the thermal properties of underfill with various epoxy resins using thermal analysis methods such as differential scanning calorimetry (DSC), thermo gravimetry analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and thermo-mechanical analysis (TMA). And, the adhesion strength of the underfills/FR-4 substrate was evaluated. The glass transition temperature (T_g) of underfill which was composed the cycloaliphatic epoxy resin was lower than that of underfill which was not composed the cycloaliphatic epoxy resin. The thermal degradation of underfill was composed of two processes, which involved chemical reactions between the degrading polymer and oxygen from the air atmosphere. The coefficient of thermal expansion (CTE) of underfill which was composed the cycloaliphatic epoxy resin was higher than that of underfill which was not composed the cycloaliphatic epoxy resin. The excessive curing temperatures caused a weak boundary layer of epoxy resin, which resulted in a deterioration of mechanical properties in the epoxy resin and thus led to poor adhesion property between the underfill/FR-4 substrate.

Keywords: Underfill, Epoxy resin, Thermal property, Adhesion strength

1. 서 론

현재 소형화, 경량화, 고기능화를 필요로 하는 노트북이나 휴대전화 등 정보 통신기기는 급속히

발전하고 있다. 이 흐름을 지원하는 핵심 기술로 고밀도 실장기술을 들 수 있다. 이에 따라, 플립칩 (flip chip)과 ball grid array (이하 BGA)와 같은 고 밀도 면실장 패키지는 많은 수의 핀 카운트 (pin

*Corresponding author
E-mail: sbjung@skku.ac.kr

count)로 구성되어 있고, 동시에 빠른 전기적 동작 신호의 이동이 가능하므로 전자 부품의 패키지 기술로서 그 사용 빈도수가 증가되고 있다. 특히 클럭 주파수 (clock frequency)가 증가하게 되면 고주파 신호의 지연, 노이즈의 발생과 같은 문제도 발생할 가능성이 매우 높으므로 플립칩과 BGA를 패키지 기술에 적용하기 위해서 솔더 접합부의 신뢰성이 중요한 관심사가 되었다.¹⁾ 동시에 솔더 접합부 신뢰성의 감소는 리플로우 후의 자기 정렬 현상 또는 열팽창 계수 차이에 의한 혼합 변형 (응력, 압축, 전단 등)으로 인하여 발생되며 그 대책으로 언더필 (underfill)이 사용되고 있다.²⁾

언더필은 전자 패키지에서 실리콘 칩 (silicon chip)의 열팽창 계수 $-2.8 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 과 유기체 기판 (FR-4의 열팽창 계수 $-20\sim 30 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) 사이에 위치하여 칩과 기판 사이의 열팽창 계수 (coefficient of thermal expansion) 차이로 발생하는 응력과 변형을 재분배하는 역할은 물론 습기나 다른 모듈에 끼치는 전기적, 자기적 환경의 영향을 최소화하는 역할을 한다.³⁾ 또한, 솔더와 언더필, 기판과 언더필 사이의 우수한 접합 강도 (adhesion strength)는 패키지의 신뢰성을 향상시키기 위해 필요한 요인이다.

언더필의 주된 재료로 에폭시 수지와 경화제가 사용되고 있다. 에폭시 수지는 가장 일반적으로 접착제 및 코팅제로 산업 현장에 사용되는 열경화성 수지이다. 에폭시 수지는 가교 결합제와 반응할 때 불용성의 열경화성 폴리머가 된다. 에폭시 수지는 우수한 열적 특성, 전기적 특성과 기계적 특성을 가지고 있지만 부서지기 쉬운 특성을 가지고 있기 때문에 균열 전파에 대한 저항성이 약하다는 단점을 가지고 있다. 이와 같은 이유로 필러, 희석제 등과 같은 변형제와 혼합하여 에폭시 수지의 단점을 보완하여 사용하고 있다.

경화된 에폭시 수지의 화학적 특성은 에폭시 수지의 구조와 경화 정도, 경화 온도 및 시간에 의존한다. 따라서 에폭시 수지의 적절한 적용을 위해서 에폭시 구조 사이의 관계를 이해하는 것이 필요하다. 에폭시 수지의 열적 특성을 분석하기 위해서 일반적으로 시차주사열량측정법 (differential scanning calorimetry, 이하 DSC), 열중량측정법 (thermo gravimetry analysis, 이하 TGA), 동적-기계적 분석법 (dynamic mechanical analysis, 이하

DMA), 열적-기계적 분석법 (thermal mechanical analysis, 이하 TMA)와 같은 열분석법이 사용된다. DSC는 온도의 함수로써 시료의 열 흐름을 측정하는 방법으로 다양한 열경화성 폴리머의 경화 동역학을 연구하는데 사용되며 TGA는 폴리머의 열적 안정성을 측정하는데 사용되는 방법이다. DMA는 외부 주파수와 온도의 함수로써 폴리머의 계수 (modulus)와 댐핑 특성 (damping property)을 측정하는데 사용되며 TMA는 온도의 함수로써 폴리머의 길이 변형 (length deformation)을 측정하는데 사용된다.

따라서, 본 연구에서는 에폭시 수지의 종류에 따른 언더필의 열적 특성과 언더필과 FR-4 기판 사이의 접합 강도에 대한 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

Table 1은 본 실험에서 사용된 세 종류의 언더필 조성을 나타낸다. 각각의 언더필의 에폭시 수지, 경화제, 실리카, 기타 첨가제의 함량은 동일하나, 에폭시 수지의 종류와 함량이 다르게 제조하였다. 시료 A 언더필은 BPA 에폭시 수지, BPF 에폭시 수지, aliphatic 에폭시 수지로 구성되어 있다. 시료 B와 C 언더필은 BPA 에폭시 수지, BPF 에폭시 수지, aliphatic 에폭시 수지와 cycloaliphatic 에폭시 수지로 구성되어 있으나, 시료 C 언더필의 cycloaliphatic 에폭시 수지의 함량이 시료 B 언더필보다 두 배 정도 높다는 것이 두 언더필의 차이점이다.

언더필의 유리 전이 온도 (glass transition temperature : 이하 Tg)는 DSC (Seiko Co., Japan)을 이용하여 $25\sim 250^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 질소 분위기에서 실시하였다. 언더필의 열화 특성 (thermal degradation)은 TGA (Seiko Co., Japan)를 이용하여 $25\sim 600^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 대기 분위기에서 실험을 실시하였다. 언더필의 댐핑 특성은 언더필을 150°C 온도에서 10분 동안 경화시킨 후 얇은 필름 형상 ($2 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$)으로 가공하여 DMA 실험 (Seiko Co., Japan)을 실시하였다. 실험 조건은 $25\sim 150^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 주파수를 10 Hz 로 질소 분위기에서 실험을 실시하였다. 언더필의 열팽창 계수는 DMA 실험과 동일한 형상으로 가공한 후 $25\sim$

Table 1. Chemical composition of underfills

	underfill A	underfill B	underfill C
Epoxy resin	80% (BPA, BPF, Aliphatic)	80% (BPA, BPF, Aliphatic, cycolaliphatic : 16%)	80% (BPA, BPF, Aliphatic, Cycolaliphatic : 32%)
Hardener	18.5%	18.5%	18.5%
Silica	1%	1%	1%
etc.	0.5%	0.5%	0.5%

160°C 온도 구간에서 승온 속도를 10°C/min로 TMA 실험 (Seiko Co., Japan)을 실시하였다. 이때 하중은 50 mN이며 대기는 질소 분위기를 유지하였다.

언더필과 FR-4 기판 사이의 접합 강도는 언더필을 기판에 도포한 후 탄탈 부품 (3 mm×3 mm×1.5 mm)을 장착하여 각각 120, 140, 160, 180°C 온도 구간에서 40분씩 경화 (180°C 온도 구간에서는 10분 경화) 시킨 후, 전단 속도 10 mm/min로 전단 시험을 실시하였다. 각 시험 조건에서 10번의 실험을 실시한 후 평균값을 구하였다. Fig. 1은 전단 시험의 개략도를 나타낸다.

3. 실험 결과

Fig. 2는 승온 속도 10°C/min의 조건에서 실시한 DSC 분석 결과이다. 시료 A, B, C 언더필의 유리 전이 온도는 각각 67.1°C, 65.3°C, 63.6°C임을 확인할 수 있다. 실험 결과에서 알 수 있듯이 cycolaliphatic 에폭시 수지가 첨가되지 않은 시료 A 언더필의 유리 전이 온도가 cycolaliphatic 에폭시 수지가 첨가된 다른 두 언더필 수치보다 높은

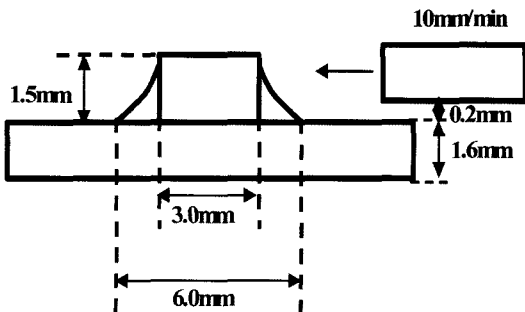


Fig. 1. Schematic of shear test

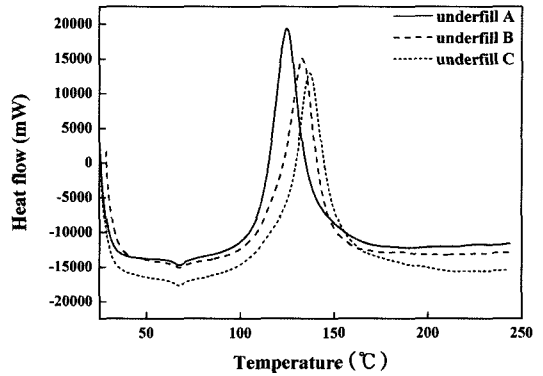


Fig. 2. The results of DSC for underfills

것을 확인할 수 있다. 또한, cycolaliphatic 에폭시 수지의 함량이 많은 시료 C 언더필의 유리 전이 온도가 시료 B 언더필보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 시료 C 언더필이 다른 두 언더필보다 낮은 온도에서 고무 상태 (rubbery state)로 변환할 수 있으며 리페어 특성 (repair property)이 다른 두 언더필보다 우수하리라 사료된다. 또한, cycolaliphatic 에폭시 수지가 언더필의 유리 전이 온도를 낮추는 역할을 하는 것으로 사료된다.

열경화성 폴리머의 반응 속도 (reaction rate)는 변환 함수 (function of conversion : α)와 온도 (temperature)로써 표현할 수 있다.⁸⁻⁹⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \frac{d\alpha}{dT} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

위 식에서 $f(\alpha)$ 는 변환 의존 함수 (conversion-dependent function)이고 $k(T)$ 는 Arrhenius 식에 의해 정의되는 반응률 상수 (rate constant)이다.

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (2)$$

$$k(T) = A \exp(-E/(RT)) \quad (3)$$

위 식에서 A는 지수 상수 (preexponential constant), E는 활성화 에너지 (activation energy)이고 R은 기체 상수 (gas constant)이다.

(1)식에 (2)와 (3)식을 대입하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = q \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = A(1-\alpha)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

(4)식을 온도와 변환 함수로 적분하면 아래와 같은 식을 얻을 수 있다.

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{AE}{qR} \int_\infty^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{qR} p(x)$$

$$p(x) = \int_\infty^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (5)$$

위 식에서 $x=E/RT$ 이다.

Kissinger는 동역학적 요소가 최대일 때의 온도를 이용하였고, $d(d\alpha/dt)/dt$ 가 0일 때 동역학적 요소가 최대이기에 아래와 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{qE}{RT_m^2} = An(1-\alpha)_m^{n-1} \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (6)$$

Fig. 3은 Kissinger 방법을 이용하여 언더필의 경화 구간 동안의 활성화 에너지를 구한 결과이다. Kissinger 방법으로 계산된 활성화 에너지는 시료 A 언더필의 경우 68.1 kJ/mol, B와 C는 각각 61.7 kJ/mol와 61.6 kJ/mol로 계산되었다. 활성화 에너지는 화학 반응에 필요한 에너지를 의미하고 그 값이 낮을수록 쉽게 반응하므로 시료 C와 B 언더필이 A 언더필보다 쉽게 에폭시 수지의 전이가 발생할 것으로 사료된다.

Fig. 4는 승온 속도 10°C/min의 조건에서 실시한 TGA 분석 결과이다. 이 결과로부터 A, B, C 언더필의 T_{10} (전체 무게에 대한 무게 손실이 10%될 때의 온도) 온도가 각각 355°C, 344°C, 317°C임을 확인할 수 있다. 이는 cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유하지 않은 언더필의 열화 특성이 cycloaliphatic

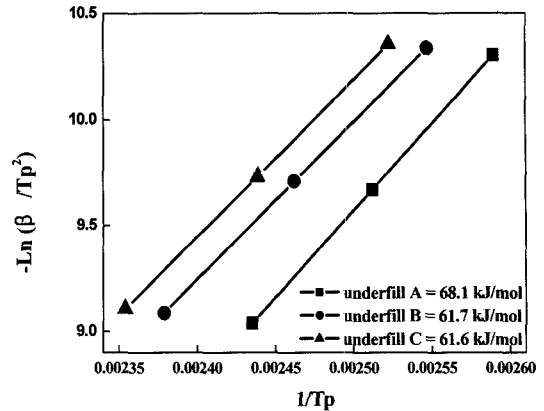


Fig. 3. Activation energy of underfills for curing reaction

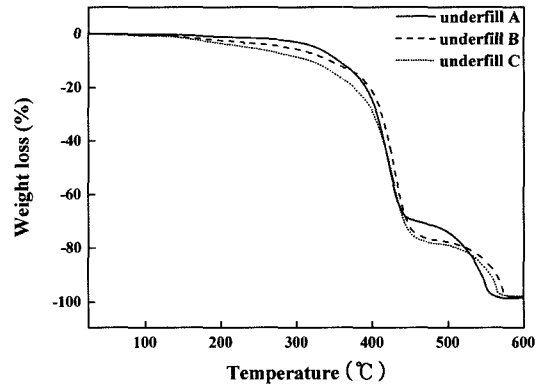


Fig. 4. The results of TGA for underfills

에폭시 수지를 함유한 언더필보다 우수하다는 것을 의미한다. 또한, 300~500°C 온도 구간에서 두 번의 상변태가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이는 대기 중에서 온도의 상승과 더불어 폴리머가 두 단계의 열화 과정¹⁰⁾을, 질소 분위기에서는 한 단계의 열화 과정¹¹⁾을 거친다는 타 연구자의 연구¹⁰⁻¹¹⁾와 일치하고 있다.

Fig. 5는 Kissinger 방법¹²⁻¹³⁾을 이용하여 언더필의 첫 번째 열화 반응 구간의 활성화 에너지를 구한 결과이다. Kissinger 방법으로 계산된 활성화 에너지는 시료 A 언더필의 경우 183.8 kJ/mol, B와 C는 각각 97.2 kJ/mol와 94.9 kJ/mol로 계산되었다. 이 결과로부터 동일한 온도에서 시료 C 언더필이 다른 두 언더필에 비해 열 분해가 쉽게 발생할 것이라 사료된다.

언더필의 주성분은 필러와 폴리머 수지로 구성

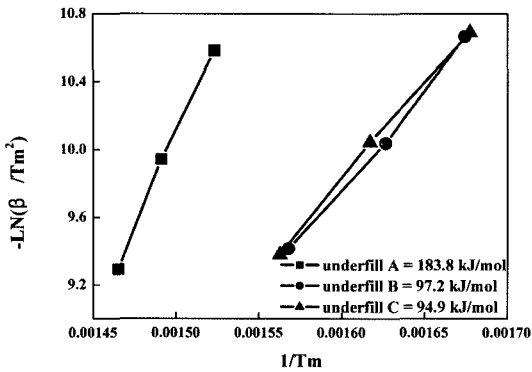


Fig. 5. Activation energy of underfills for 1st thermal degradation reaction

되어 있고 온도와 변형률 (strain rate)은 열적, 기계적 특성에 큰 영향을 미친다. 저장계수 (E')는 사이클당 변형에 대한 에너지의 저장량 (stored energy)을 나타내며 손실 계수 (loss modulus : E'')는 사이클당 변형에 대한 에너지의 손실량을 의미한다. 그리고 tan δ (댐핑 특성)는 온도와 주파수에 의존하는 물성으로 손실 계수에 대한 저장 계수의 비를 나타내는 값이다.

Fig. 6은 주파수 10 Hz의 조건에서 실시한 DMA 분석 결과이다. 이 결과로부터 tan δ의 최대 온도가 시료 C < B < A의 순서로 높은 값을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 외부 주파수에 대한 시료 A 언더필의 체인 결합 매트릭스 구조가 시료 B와 C 언더필에 비하여 강하다는 것을 의미한다. 또한, cycloaliphatic 에폭시 수지를

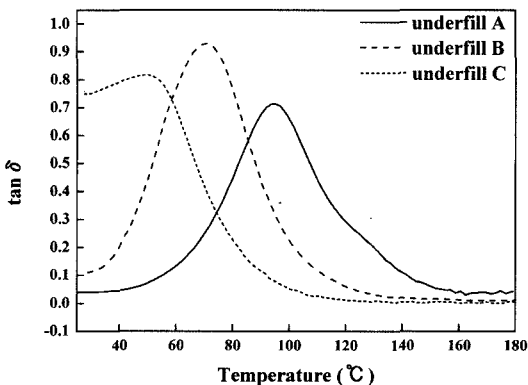


Fig. 6. The results of DMA for underfills

함유한 언더필의 체인 결합 매트릭스가 cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유하지 않은 언더필의 체인 결합 매트릭스보다 유동성이 있다는 것을 의미한다. 따라서, cycloaliphatic 에폭시 수지가 낮은 온도에서 폴리머의 가교 결합을 느슨하게 하거나 완화시키는 결과를 초래하는 것으로 사료된다. 유리 전이 온도 근처에서 폴리머의 손실 계수와 tan δ 값은 최대값을 나타내며 tan δ의 최대값에서 길이 변형을 또한 최대가 된다고 보고 되었다.¹⁴⁾ 언더필의 기계적 강성(stiffness)은 그 조성에 따라서 변화되고 그로 인하여 패키지의 접합 강도 또한 큰 영향을 받기 때문에 강성이 우수한 언더필을 사용한 패키지일수록 상대적으로 우수한 피로 특성을 나타낸다. 또한, 일반적으로 주파수가 증가할수록 tan δ의 영역은 필러와 필러, 필러와 폴리머 사이의 분해 에너지의 마찰로 인하여 넓어지고 필러의 불균일한 분배와 열응력은 tan δ의 특성에 영향을 주게 된다. 따라서, 주변의 높은 주파수는 필러와 필러, 필러와 폴리머 수치 사이의 분해 에너지를 증가시키고 길이 변형률을 증가시켜 유리 전이 온도 근처에서 수지의 구조가 최대로 완화되기에 길이 변형률이 최대가 되는 것을 의미하는 것이다.³⁾

Fig. 7은 승온 속도 10°C/min의 조건에서 실시한 TMA 실험 결과이다. 유리 전이 온도를 기준으로 두 개의 열팽창 계수값을 갖는 것을 확인할 수 있으며, 특히 유리 전이 온도 이후 에폭시 수지의 급격한 길이 변형이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이는 폴리머의 가교 결합이 유리 전이 온도를 기준으로 변화하였음을 나타내며, 유리 전이 온도

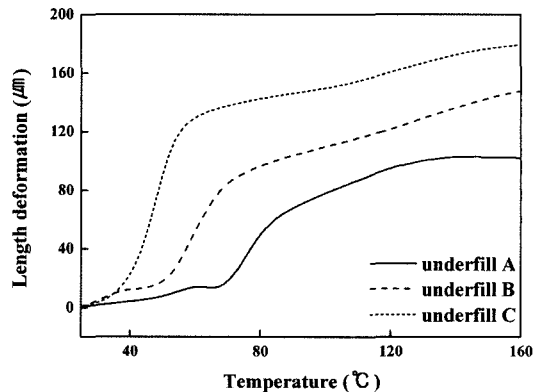


Fig. 7. The results of TMA for underfills

이후 폴리머의 가교 결합이 느슨해지는 것을 의미한다. 언더필 경화 후 50~160°C 온도 구간에서 유리 전이 온도 범위에 무관하게 시료 A < B < C의 순서로 길이 변형을 변화가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로부터 cycloaliphatic 에폭시 수지가 언더필의 길이 변형을 증가시키는 요인임을 확인할 수 있다. 또한, 열팽창 계수 차이가 작은 언더필이 열피로 특성이 우수하다는 결과가 보고되고 있다.⁴⁾

Fig. 8은 경화 온도에 따른 언더필과 FR-4 기판 사이의 접합 강도를 측정된 결과이다. 시료 A와 B 언더필의 경우, 160°C 경화 온도에서 최대 접합 강도값을 나타내었으며 시료 C 언더필의 경우, 140°C 경화 온도에서 최대 접합 강도값을 나타내었다. 이는 시료 C 언더필의 유리 전이 온도가 다른 두 언더필보다 상대적으로 낮기 때문이며, 고온에서 접합 강도가 감소하는 이유는 고온에 의한 에폭시 수지의 기계적 특성 감소와 폴리머의 가교 결합력의 약화에 의한 것이라 사료된다. 또한, cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유한 언더필의 접합 강도가 cycloaliphatic 에폭시 수지를 함유하지 않은 접합 강도보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 플립칩 및 BGA 패키지에서는 칩과 기판 사이의 열팽창계수 차이로 인하여 수축, 팽창 응력이 발생하게 된다. 이는 솔더 접합부의 신뢰성을 감소시킬 뿐만 아니라 균열 틈새에 습기를 축적시켜 패키지 내부에 열적, 기계적 응력을 가중시키게 된다. 습기는 언더필과 기판 사이의 수소 결합을 대신하게 되고

수소 반응을 통하여 이극성 상호 반응 (dipolar interaction)과 분산 상호 반응 (dispersive interaction)을 감소시킨다. 이로 인하여 언더필의 에폭시 수지는 팽창하게 되고 언더필과 기판, 언더필과 솔더 사이의 접합 강도를 저하시키게 된다.

4. 결 론

Cycloaliphatic 에폭시 수지를 언더필 에폭시 수지에 첨가함으로써 언더필의 유리 전이 온도와 열화 특성을 저하시키는 것을 확인할 수 있다. 또한, cycloaliphatic 에폭시 수지의 체인 결합력이 약하고 유동성이 있기에 길이 변형이 쉽게 발생하게 되어 높은 열팽창 계수를 갖고 언더필의 기계적 특성을 저하시키는 것을 확인할 수 있다. 이러한 특성으로 인하여 cycloaliphatic 에폭시 수지를 첨가한 언더필의 경우, 언더필과 FR-4 기판 사이에 상대적으로 낮은 접합 강도값을 갖는 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 지역 기술 개발 프로그램 (MOCIE : No.RTI04-03-04)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. Y.C. Chan, P. L. Tu, K. C. Hung, "Study of the self-alignment of no-flow underfill for micro-BGA assembly", *Microelectronics Reliability* (2001). 1867-1875
2. De-Shin Liu, Chin-Yu Ni, "A study on the electrical resistance of solder joint interconnections", *Micro-electronic engineering* (2002). 363-372
3. J. H. Lau, "Flip Chip Technologies", McGraw-Hill (1996). 123-153
4. Yi. He, Brian E. Moreira, Alan Overson, Stacy H. Nakamura, Christine Bider, John F. Briscoe, "Thermal characterization of an epoxy-based underfill material flip chip packaging", *Thermochemica Acta*, 1-8 (2000). 357-358
5. S.Gordeev, V. Heinzel, V. Slobodtechouk, "Features of convective heat transfer in heated helium channel flow", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48 (2005). 3363-3380

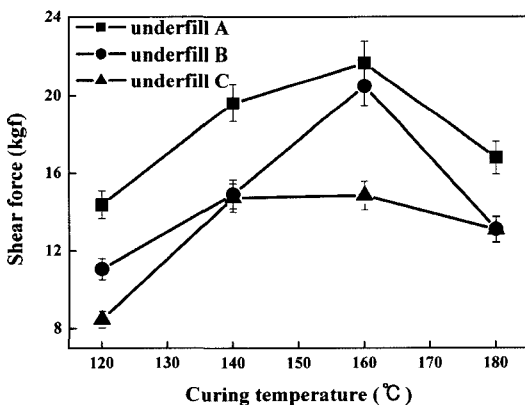


Fig. 8. The results of adhesion strength of underfill/FR-4 substrate

6. Jurgen Stabel, Mingmin Ren, "Fluid-structure -interaction for the analysis of the dynamics of fuel storage racks in the case of seismic loads", *Nuclear Engineering and Design*, 206 (2001). 167-176
7. K. Schroder, H. Gelbe, "Two-and three-dimensional CED-simulation of flow-induced vibration excitation in tube bundles", *Chemical Engineering and Processing*, 38 (1999). 621-629
8. Yi He, "DSC and DEA studies of underfill curing kinetics", *Thermochimica Acta*, 367-368 (2001). 101-106.
9. D. T. Hsu, H. K. Kim, F. G. Shi, H. Y. Tong, S. Chungpaiboonpatana, C. Davidson, J.M. Adams, "Curing kinetics and optimal cure schedules for underfill materials", *Microelectronics Journal* (2000). 271-275
10. Yeh-Fang Duann, Tsan-Min Liu, Kuo-Chung Cheng, W.-F. Su, "Thermal stability of some naphthalene- and phenyl-based epoxy resin", *Polymer Degradation and Stability* (2004). 305-310
11. Chin-Lung Chiang, Chen-Chi M. Ma, Feng-Yih Wang, Hsu-Chiang Kuan, "Thermo-oxidative degradation of novel epoxy containing silicon and phosphorus nanocomposite", *European Polymer Journal* (2003). 825-830
12. Young-Shin Cho, Mi-Ja Shim, Sang-Wook Kim, "Thermal degradation kinetics of PE by the kissinger equation", *Materials Chemistry and Physics* 52 (1998). 94-97
13. Chun Shan Wang, Ching Hsuan Lin, "Novel phosphorus-containing epoxy resin. Part II: curing kinetics", *Polymer* 41(2000). 8579-8586
14. J. H. Lau, "Low Cost Flip Chip Technologies : For DCA, WLCSF, and PBGA Assemblies", (2000). 183-222