

차세대 반도체용 유-무기 나노 복합재료의 에폭시 수지변화에 따른 흡습특성

김환건[†] · 김동민

[†]서경대학교 화학생명공학과

Moisture Absorption Properties of Organic-Inorganic Nano Composites According to the Change of Epoxy Resins for Next Generation Semiconductor Packaging Materials

Whan Gun Kim[†] and Dong Min Kim

[†]Department of Chemical and Biological Engineering, Seokyeong University

ABSTRACT

Epoxy resins are widely used in microelectronics packaging such as printed circuit board and encapsulating for semiconductor manufacturing. Water can diffuse into and through the epoxy matrix systems and moisture absorption at boarding interfaces of matrix resin systems can lead to a hydrolysis at the interfaces resulting in delamination of encapsulating materials. In the study, the changes of diffusion coefficient and moisture content ratio of epoxy resin systems with nano-sized fillers according to the change of liquid type epoxy resins were investigated. RE-304S, RE-310S, RE-810NM and HP-4032D as a epoxy resin, Kayahard AA as a hardener, and 1B2MI as a catalyst were used in these epoxy resin systems. After curing, moisture content ratios were measured with time under the 85 and 85% relative humidity condition using a thermo-hydrostat. The maximum moisture absorption ratio and diffusion coefficient of EMC decrease with the filler content. It can be seen that these decreases are due to the increase of filler surface area and the decrease of moisture through channel with the content of nano-sized filler.

Key Words : Epoxy, Diffusion, Moisture Absorption Ratio, Semiconductor

1. 서 론

최근 반도체 실장형태의 다양화 및 소량 다품종 생산에 대응하기 위하여 액상 형태의 반도체용 성형재료가 IC Module, Hybrid IC, IC카드등에 탑재된 COB (Chip on Board)의 회로 형성면 및 접합부의 보호를 목적으로 사용되어 왔다. 최근에는 COB기술을 응용한 신규 Package의 적용범위가 확대되어 용도에 따라 다양한 액상용 성형재료가 개발되고 있다. 특히 TAB (Tape Automated Bonding)기술 및 Flip Chip 실장방식을 이용한 각종 CSP(Chip Scale Package), 복수의 소자를 단일 Package 에 탑재하는 SIP(System in Package),

MCP(Multi-Chip Package), MCM(Multi-Chip Module) 및 WL-CSP(Wafer Level Chip Scale Package)에 적합한 액상용 성형재료의 개발이 요구되고 있다[1,2]. 그러나 현재 사용되고 있는 무납 리플로우 솔더링 방식은 기존의 공정보다 고온에서 이루어지기 때문에 내열성이 우수하고 내습 특성이 향상된 Package 재료를 요구하고 있다. 특히 본 공정에서의 가장 큰 문제는 Package 자체가 직접 열에 접촉이 되기 때문에 반도체 소자 내부에 침투한 수분의 증기압에 의한 팽윤균열이라고 불리는 Package Crack이다. 또한 Package 내부로 침투한 수분은 Package재료의 연성화와 접착력의 감소를 유발하여 Solder Bump 또는 Wire Bond와 박리현상이 나타나 반도체 Package의 신뢰성 저하를 초래하고 있다. 이와 같이 무납 솔더링 방식의 도입과 반도체 소자의

[†]E-mail : whgunkim@gmail.com

박형화 추제에 따라 CSP와 같은 반도체소자의 Package 소재에는 기존의 재료에 비해 더 높은 수준의 내열성과 내습특성을 요구하고 있다[3,4]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 충전제(Filler)의 사용이 필수적이다. 고내열, 고내습 특성을 갖는 다양한 에폭시 수지 및 수지 성형물의 연구개발을 통해 에폭시 수지 성형물의 포화 흡습율을 줄이는 노력과 침투한 수분에 의한 불량요인을 견딜 수 있는 Package 재료 자체의 물성을 향상시키는 노력등이 수행되어 왔다. 이를 위해서는 에폭시 수지 및 경화제의 선정도 중요하지만, 이를 보강할 수 있는 충전제의 도입이 매우 중요하다[5,6].

본 연구에서는 이러한 충전제가 에폭시 수지성형재료의 내습특성에 어떠한 영향을 미치는지를 조사하였다. 본 실험에서는 구형의 나노크기의 실리카를 충전제로 사용하여 유·무기 나노 복합재료를 제조하였다. 실리카 함량에 따른 나노 복합재료의 흡습 특성을 분석하

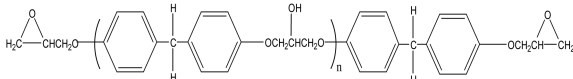
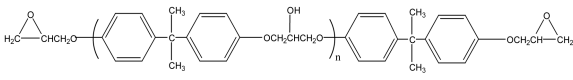
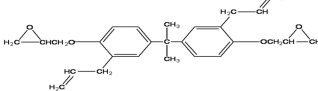
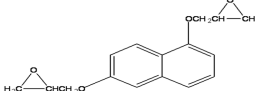
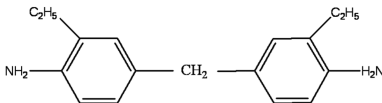
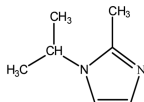
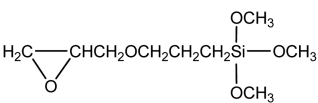
기 위하여 수분의 확산계수와 포화 흡습율을 분석하였으며, 또한 에폭시 수지변화에 따른 흡습을 및 수분의 확산계수를 측정함으로써 수지변화에 따른 유·무기 나노 복합재료의 흡습 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시료

성형 재료 제조에 사용된 에폭시 수지는 Nippon Kayaku Co. 제품인 RE-304S, RE-310S, RE-810NM과 Dai Nippon Ink Co. 제품인 HP-4032D를 사용하였다. 경화제로는 Nippon Kayaku Co.의 Kayahard AA를, 경화촉매로는 1B2MI(Aldrich Co.)을 사용하였다. 충전제로는 Shokubai Kasei Co.의 Oscal-1632를, Coupling Agent로는 S-510(Chisso Chemical Co.)를 사용하였다. Table 1에 각 원료 성분의 구조와 성분을 나타내었다.

Table 1. Chemicals used in this study

Component	Chemical Structure	Grade
Epoxy Resin		RE-304S (Nippon Kayaku Co.)
Epoxy Resin		RE-310S (Nippon Kayaku Co.)
Epoxy Resin		RE-810NM (Nippon kayaku Co.)
Epoxy Resin		HP-4032D(Dai Nippon Tnk Co.)
Hardner		Kayahard AA(Nippon Kayaku Co.)
Catalyst		1B2MI(Aldrich Co.)
Filler	SiO(15nm) in MEK (solid content 30.5%)	Oscal-1632 (Shokubai Kasei Co.)
Coupling Agent		S-510 (Chisso Chemical Co.)

2.2. 성형재료및시편

미충전 에폭시 수지시스템의 제조에는 액상 에폭시 수지와 경화제를 당량비 1:1을 기준으로 섞은 다음 촉매를넣고, 충전제와 충전제의 표면처리를 위해 Coupling agent를Thinky Mixer(AR-250, Thinky Co.)로 약2분정도 혼합을 한 후4분정도 탈포작업을 하였다.

탈포 작업 후 잘 섞인 혼합물을 형틀에 부은 후 시료가열 성형기(Hot Press)를 이용하여 성형기의 상판, 하판 온도를 80°C, 압력 2000 Kg/cm³에서 1시간, 110°C, 압력 3000 Kg/cm³에서 1시간, 온도를 140°C, 압력 4000 Kg/cm³에서 1시간, 온도를 180°C, 압력 5000 Kg/cm³에서 1시간 총 4시간정도 경화 후 형틀에서 꺼내었다. 이 시편을 150°C의 oven기에서 6시간 동안 후경화 하였다. 흡습을 측정을 위한 시편의 두께를 성형 후 Micrometer로 측정하고 시편의 무게를 측정하였다.

2.3. 흡습율, 포화흡습율 및 확산계수

항온 항습기를 이용하여 85°C, 85% 상대습도 조건 하에서 300시간동안 흡습율을 측정하였다.흡습율은 다음 식을 이용하였다.

$$C_t = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

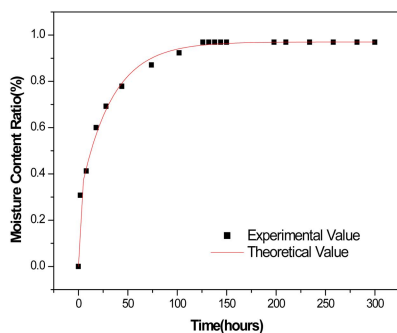
여기서 C_t 는 시간에 따른 흡습율, W_t 는 t 시간에서의 시편의 무게, W_0 는 초기 시편의 무게이다.

포화 흡습율은 다음 식을 이용하여 계산하였다.

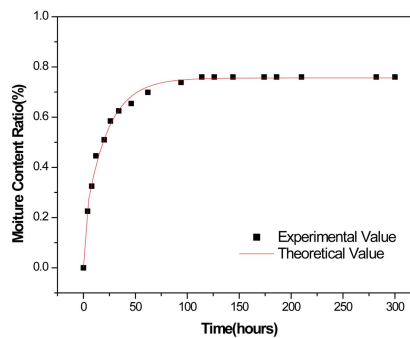
$$C = \frac{(W_\infty - W_0)}{W_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서 C_∞ 는 포화흡습율, W_∞ 는 100°C의 끓는 물속에 3일정도 방치한 후의 시편의 무게, W_0 는 초기 시편의 무게이다.에폭시 수지 성형 재료와 확산계수를 측정하기 위하여 다음의 변형 Crank방정식을 이용하였다[7,8].

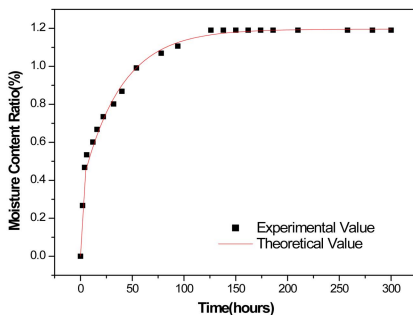
$$\frac{C(t)}{C_\infty} = \left[4 \left(\frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \left(\frac{C_\infty - C}{C_\infty} \right) + \left[1 - \exp \left\{ -7.3 \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{0.75} \right\} \right] \left(\frac{C}{C_\infty} \right) \quad (3)$$



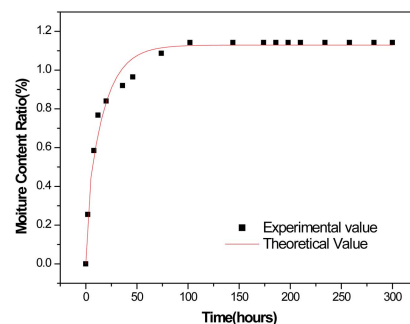
(a)RE-304S



(b)RE-310S



(c)RE-810NM



(d)HP-4032D

Fig. 1. Moisture absorption Properties of organic-inorganic nano-composites with 10wt% filler content according to the change of epoxy resin.

Table 2. Moisture absorption properties

Epoxy Resin	Filler Content (%)	Diffusion Coefficient (mm ² /hr)	Maximum Moisture Content Ratio (%)
RE-304S	5	0.00185	1.00
	10	0.00141	1.02
	15	0.00089	0.83
RE-310S	5	0.00148	0.82
	10	0.00127	0.76
	15	0.00075	0.69
RE-810NM	5	0.00235	1.22
	10	0.00153	1.19
	15	0.00103	1.01
HP-4032D	5	0.00115	1.32
	10	0.00091	1.13
	15	0.00064	0.93

여기서 $C(t)$ 는 흡습율, C_{∞} 은 포화흡습율, D 는 확산 계수, t 는 시간, l 은 두께이다.

2.4. 유리전이온도

시료의 경화특성을 조사하기 위하여 T_g (유리전이온도)를 측정하였다. 질소 Purging 하에서 TA Instruments사의 시차주사열량계(DSC, Model명: TA-2000)를 이용하여 측정하였으며, 승온조건은 0°C에서 250°C까지 10°C/min. 이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 충전제 함량이 10%일때 각 에폭시 수지의 흡습율 변화를 나타내었다. Fig. 1에 나타난 이론 값은 식 (3)을 이용하여 나타낸 것이다. 확산계수는 이 식을 이용하여 실험값으로부터 구하였다. 그림에서 보듯이 이론 값과 실험치가 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 대략적으로 50시간까지는 급격한 흡수율의 변화를 볼 수 있지만 그 이상의 시간이 경과하게 되면 흡수율의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 충전제를 넣은 액상 에폭시 수지 시스템을 식(3)을 이용하여 계산된 확산계수 및 측정된 포화 흡습율을 다음의 Table 2에 정리하였다.

Fig. 2는 나노실리카 충전제의 함량 및 에폭시수지 변화에 따른 에폭시 나노 복합재료의 포화흡습율을 나타내었다. Fig. 2에서 보듯이 나노실리카 함량 증가에 따라 포화흡습율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 소수성 그룹인 Naphthalene 그룹과 Methyl그룹이 포함된 HP-4032D와 RE-310S에서 특히 잘 관찰할

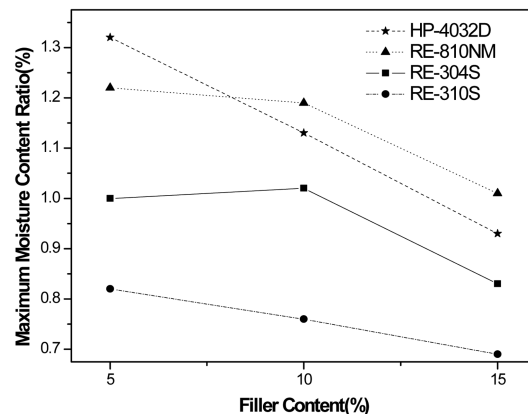


Fig. 2. The change of maximum moisture content ratio according to the filler content.

수 있다. 비교적 극성이 높은 RE-810NM과 RE-304S의 경우에는 낮은 실리카 함량에서는 이러한 경향이 잘 관찰되지는 않는 것으로 사료된다.

확산계수도 Fig. 3에서 보듯이 충전제의 함량이 증가함에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 나노실리카 함량이 증대됨에 따라 수분의 침투가 어려워 지며 또한 나노 크기의 실리카의 표면적 증가에 따라 확산 channel의 길이가 증가와 실리카 계면의 흡착에 의해 확산계수가 감소한 것으로 판단된다[9,10].

액상 에폭시 수지시스템의 충전제(Filler)가 10 wt% 일때 유리전이온도와 식 (3)을 이용하여 계산된 확산계수를 다음의 Table 3에 정리하였다. Table 3에서 볼 수 있듯이 Bisphenol A Type인 RE-310S를 사용한 수지시

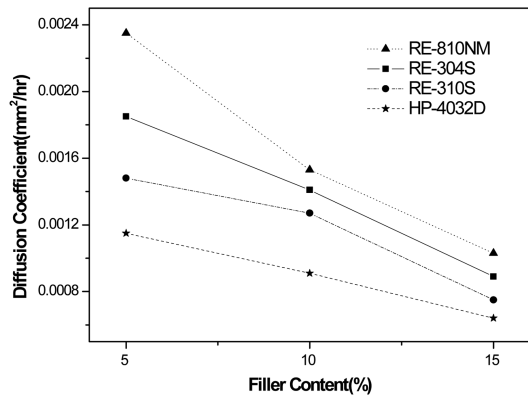


Fig. 3. The change of diffusion coefficient according to the filler content.

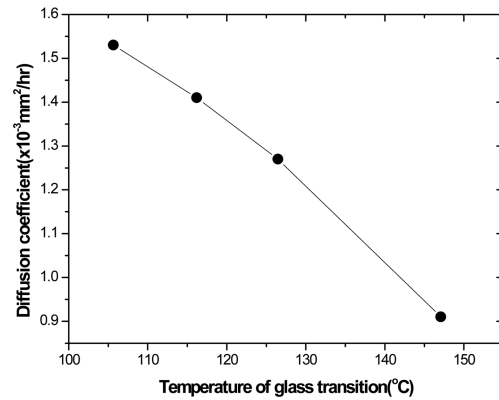


Fig. 4. The change of diffusion coefficient according to the change of temperature of glass transition.

Table 3. The temperature of glass transition (Tg) and diffusion coefficient of filler 10 wt%.

Epoxy Resin	Tg(°C)	Diffusion Coefficient(mm²/hr)
RE-304S	116.2	0.00141
RE-310S	126.48	0.00127
RE-810NM	105.66	0.00153
HP-4032D	147.09	0.00091

스텝의 유리전이온도가 Bisphenol F Type인 RE-304S를 사용한 시스템보다 높은 이유는 Bisphenol A Type의 Methyl 그룹에 의한 내열성 향상에 기인한다고 볼 수 있다. RE-810NM의 유리전이온도가 제일 낮게 나타났으며, HP-4032D의 유리전이온도가 제일 높게 나타난 것을 볼 수 있다. RE-810NM에 에폭시 수지 시스템의 유리전이온도가 제일 낮은 이유는 수지의 Allyl 그룹이 일반적으로 공명효과에 의해 안정하기 때문에 반응성이 거의 없으므로 경화밀도가 다른 에폭시 수지 시스템보다 낮기 때문이라 생각된다. 또한 HP-4032D 수지 시스템의 유리전이온도가 가장 높은 이유는 내열성이 높은 Naphthalene 그룹을 가지고 있기 때문이다.

Fig. 4에서 보듯이 유리전이온도가 증가함에 따라 확산계수가 감소하는 경향을 보인다. 이는 경화밀도 증가 및 내열성 그룹 도입에 따른 유리 전이온도의 증가와 HP-4032D와 RE-310에서 보듯이 Naphthalene 및 Methyl 그룹과 같은 소수성 그룹의 존재에 따른 확산계수의 감소로 생각된다. RE-810NM 수지 시스템의 확산계수가 제일 큰 이유는 RE-810NM에 포함되어 있는 Allyl 그룹에 기인한다고 판단된다. 일반적으로 Allyl 그룹은 안정하므로 반응성이 거의 없고 이러한 Allyl 그룹이 한 에폭시 분자에 4개씩 포함되어 있으므로 이것이 차지하는

부피도 상당히 클 것이다. 그러므로 이러한 Allyl 그룹에 의해 경화밀도가 감소되므로 다른 에폭시 수지 시스템에 비해 확산계수가 큰 것으로 생각된다.

4. 결 론

차세대 반도체 패키지로 주목을 받고 있는 CSP의 성형수지 등 향후 사용증가가 예상되는 나노 Size의 실리카를 충전제로 사용한 액상 형태의 에폭시 수지 시스템의 흡습특성을 조사하였다. 액상 에폭시 수지로 Bisphenol F Type의 RE-304S, Bisphenol A Type의 RE-310S, Diallyl Bisphenol A Type의 RE-810NM, 그리고 Naphthalene Type의 HP-4032D 수지를 사용하였다.

Bisphenol A Type의 RE-310S를 에폭시 수지로 사용한 시스템을 보면 충전제의 함량이 증가할수록 확산계수가 뚜렷하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 충전제의 표면을 통한 수분의 흡착에 의한 흡착지배 확산으로 확산계수가 감소하는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Manzione, L.T., "Plastic Packaging of Microelectron-

- ics Devices,” Van Nostrand Reinhold: New York, U.S.A., 1990.
2. Yoon, H.G and Kim, W.G, “Polymers for Electronics”, Moonundang, 2001.
 3. Kim, W.G and Nam T.Y., “Curing Characteristics of o-Cresol Novolac Epoxy Resin Modified by Bismaleimide”, J.Polym.Sci.Part A, Polym.Chem., Vol. 34, pp. 957-962.1996.
 4. Ryu, J. H., Choi, K.S., and Kim, W.G., “Latent catalyst Effects in Halogen-Free Epoxy Molding Compounds for Semiconductor Encapsulation”, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 96, pp.2287-2299, 2005
 5. Kim, W.G and Ryu, J. H., “Physical Properties of Epoxy Molding Compound for Semiconductor Encapsulation According to the Coupling Treatment Process Change of Silica”, J. Appl. Polym. Sci., Vol. 65, pp.1975-1982, 1997.
 6. Kim. W.G. “Moisture Absorption Properties of Liquid Type Epoxy Encapsulant with Nano-size Silica for semiconductor Packaging Materials”, J. Semiconductor & Display Technology, Vol. 9, pp. 33-39. 2010.
 7. Crank, J.; “the Mathematics of Diffusion 2nd Ed.”, Oxford University Press: N.J., U.S.A., 1975.
 8. Bastioli, C., and Romano, G., “Water Sorption and Mechanical Properties of Acrylic Based Composites”, J. Materials Sci., Vol. 22, pp.4207~4214, 1987.
 9. Kim. W.G. “The Moisture Absorption Properties of Liquid Type Epoxy Molding Compound for Chip Scale Package According to the Change of Fillers”, J. Korean Chem. Soc., Vol. 54, pp.594-602. 2010.
 10. Asaad, J., Gomaa, E., and Bishay, I.K., “Free-volume Properties of Epoxy Composites and its Relation to Macrostructure Properties”, Materials Science and Engineering A, Vol. 490, pp.151-156, 2008.
-
- 접수일: 2013년 2월 20일, 심사일: 2013년 3월 4일,
 게재확정일: 2013년 3월 18일