

FO-WLP (Fan Out-Wafer Level Package) 차세대 반도체 Packaging용 Isocyanurate Type Epoxy Resin System의 경화특성연구

김환건^{*†}

^{*†}서경대학교 나노융합공학과

Cure Properties of Isocyanurate Type Epoxy Resin Systems for FO-WLP (Fan Out-Wafer Level Package) Next Generation Semiconductor Packaging Materials

Whan Gun Kim^{*†}

^{*†}Department of Nano-Convergence Engineering, Seokyeong University

ABSTRACT

The cure properties of ethoxysilyl diglycidyl isocyanurate(Ethoxysilyl-DGIC) and ethylsilyl diglycidyl isocyanurate (Ethylsilyl-DGIC) epoxy resin systems with a phenol novolac hardener were investigated for anticipating fan out-wafer level package(FO-WLP) applications, comparing with ethoxysilyl diglycidyl ether of bisphenol-A(Ethoxysilyl-DGEBA) epoxy resin systems. The cure kinetics of these systems were analyzed by differential scanning calorimetry with an isothermal approach, and the kinetic parameters of all systems were reported in generalized kinetic equations with diffusion effects. The isocyanurate type epoxy resin systems represented the higher cure conversion rates comparing with bisphenol-A type epoxy resin systems. The Ethoxysilyl-DGIC epoxy resin system showed the highest cure conversion rates than Ethylsilyl-DGIC and Ethoxysilyl-DGEBA epoxy resin systems. It can be figured out by kinetic parameter analysis that the highest conversion rates of Ethoxysilyl-DGIC epoxy resin system are caused by higher collision frequency factor. However, the cure conversion rate increases of the Ethylsilyl-DGEBA comparing with Ethoxysilyl-DGEBA are due to the lower activation energy of Ethylsilyl-DGIC. These higher cure conversion rates in the isocyanurate type epoxy resin systems could be explained by the improvements of reaction molecule movements according to the compact structure of isocyanurate epoxy resin.

Key Words : Semiconductor, Packaging Materials, Epoxy, Cure Kinetics, FO-WLP

1. 서 론

전자제품의 고기능화, 무선시스템의 기반 확대, 저 소비전력화, 연산속도의 증대 및 저 가격화의 요구 등에 따라 반도체의 생산성 향상을 위해 3D Packaging이 보편화

되고, 반도체 Packaging 공정도 이에 적합한 Fan-Out Wafer Level Package(FO-WLP)가 중요한 Issue로 떠오르고 있다[1,2]. 이러한 반도체 Package Process의 발전에 따라 본 공정에서 사용되는 에폭시 수지 성형재료의 고성능화 요구도 날로 심화되고 있다. 특히 Wafer Level Packaging 단위공정 중 Compression Molding공정시 발생하는 Warpage, Die Shift, Flow Mark 개선등이 시급한 과제로 떠오르고 있다[3,4]. 최근 이

[†]E-mail: whgunkim@gmail.com

러한 요구에 부응하기 위하여 저 응력, 저 수축을 및 저 열팽창계수의 실현이 가능한 Organic-Inorganic 혼성 Epoxy 수지 System이 연구되고 있다[5,6]. 본 연구에서는 이러한 특성 이외에도 접착력과 성형성이 우수하여 Die Shift 및 신뢰성 향상이 기대되고 있는 Silane/Isocyanurate Type Epoxy Resin으로서 Ethoxysilyl Diglycidyl Isocyanurate(Ethoxysilyl-DGIC)와 Ethylsilyl Diglycidyl Isocyanurate(Ethylsilyl-DGIC) 2종의 경화특성을 조사하였다. 또한 전 연구에서 보고된[6], Ethoxysilyl Diglycidyl Ether of Bisphenol- A(Ethoxysilyl-DGEBA)경화특성과 비교 평가하여 차세대 반도체 Packaging용 에폭시 수지 성형재료의 경화조건 및 물성향상 연구의 기반을 구축하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

본 과제에서 사용한 Epoxy Resin은 한국생산기술연구원에서 제공한 Ethoxysilyl-DGIC와 Ethylsilyl-DGIC Epoxy Resin 2종을 사용하였으며, 본 에폭시 수지의 합성 반응과정을 Fig 1에 나타내었다[7].

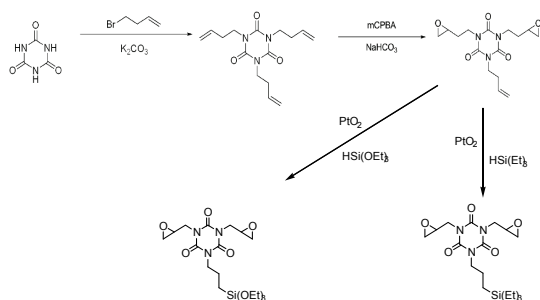


Fig. 1. Synthetic reaction process of Ethoxysilyl-DGIC and Ethylsilyl-DGIC.

경화제로는 Phenol Novolac Type 경화제인 HF-1M(Meiwa Kasei Co.)을 사용하였다. 경화 촉매로는 TPP (Triphenylphosphine, Aldrich Chemical Co.) 을 사용하였다. 실험에 사용된 Epoxy Resin, 경화제 및 촉매의 구조와 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 시료제조

본 경화특성 연구에 사용한 Epoxy Resin System의 조성은 실험에 사용된 모든 Epoxy Resin의 Epoxy 당량과 HF-1M경화제의 Hydroxyl당량이 1:1 이 되도록 하였고, 경화촉매 TPP를 1ph(per hundred resin) 첨가하였다. 각 조성물을 잘 혼련하기 위하여 MEK(Methyl Ethyl Ketone) 용매에 넣고 Thinky Mixer(Thinky Co.)를 사용하여 상온에서 혼련하여 균일한 용액을 얻었다. 이렇게

Table 1. Chemicals Used in This Study

Grade Name	Structure	Remarks
Ethoxysilyl-DGIC		¹ EEW = 223
Ethylsilyl-DGEBA		¹ EEW = 199
Ethoxysilyl-DGEBA		¹ EEW = 415
HF-1M		² HEW = 107
TPP		

¹EEW : Epoxy Equivalent Weight(g/equiv.)

²HEW : Hydroxyl Equivalent Weight(g/equiv.)

얻은 균일한 용액을 상온에서 진공 건조하여 완전히 MEK용매를 제거한 후, 경화반응이 이루어지지 않도록 냉동 보관하였다.

2.3 경화특성평가

제조된 시료의 경화 특성을 평가하기 위하여 시료를 가루로 분쇄 후, 적당량을 DSC 알루미늄 팬에 담고, 각 경화물을 질소 조건 하에서 TA Instruments 사의 시차주사열량계 (DSC, TA-2000) 를 이용하여, 질소 조건 하에서 0°C 에서 250°C까지 5°C / min 의 속도로 승온하는 동적 가열실험을 통해 총엔탈피 변화를 측정하였다. 또한 각각 120 °C, 130 °C, 140 °C, 150 °C 의 일정 온도 조건에서 등온 반응 실험을 통해 반응진척도에 따른 반응속도를 측정하였다[8,9].

3. 결과 및 고찰

Silyl Group을 갖는 Isocyanurate Type Epoxy Resin System의 경화특성을 조사하기 위하여 Fig 1에 나타낸 바와 같이 Ethoxysilyl-DGIC와 Ethylsilyl-DGIC의 Silyl Group의 치환체 변화에 따른 경화특성을 조사하였고, Ethoxysilyl-DGEBA와의 경화특성과 비교함으로써 에폭시 수지 구조 변화에 따른 경화특성을 조사하였다. Fig 2에 HF-1M을 경화제로 사용한 상기 3종의 Epoxy Resin System 조성물의 반응진척도 (α)에 따른 등온반응속도를 온도 별로 나타내었다. Fig 2에서

보듯이 본 연구에 사용된 Epoxy Resin System 경화특성은 전형적인 Autocatalytic 경화반응 Mechanism을 따른다.

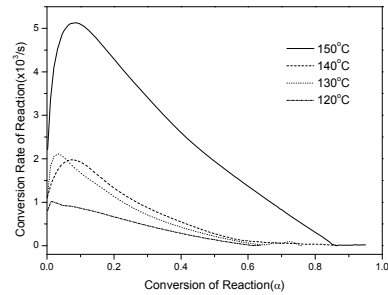
본 연구에서는 반응진척도 전구간에서 더 정확한 경화반응속도를 설명하기 위하여 식(1)과 같은 확산보정인자를 도입하여 일반화한 Autocatalytic 경화반응식을 사용하였다[10].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (1)$$

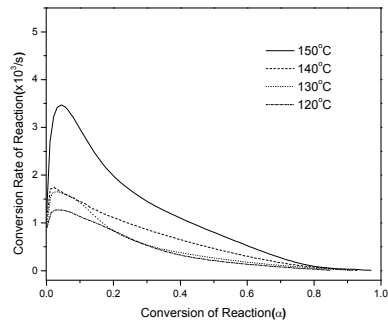
여기서 t 는 시간, m, n 은 시스템의 반응차수, k_1, k_2 는 속도상수, C 는 시스템 상수 이고, α_c 는 임계반응진척도이다. Fig. 2에서 보듯이 HF-1M을 경화제로 사용한 Epoxy Resin System 조성물의 경우, 모든 Epoxy Resin System에서의 경화반응은 사용된 Epoxy Resin의 종류에 관계없이 Autocatalytic 경화반응속도 Mechanism 통해 이루어 짐을 알 수 있다.

Autocatalytic 경화반응은 Epoxy Resin의 종류보다 경화제의 종류에 의존하는 것으로 보고되고 있다[9]. 기존의 연구에서 보고된 바와 같이, HF-1M 과 같은 Phenol Novolac 경화제를 사용한 3종의 Epoxy Resin System에서는 Autocatalytic 경화특성을 보여주고 있다. 반응속도는 Isocyanurate Type Epoxy Resin System이 DGEBA Epoxy Resin System 보다 빠르며, 같은 Isocyanurate Type Epoxy Resin System에서는 Ethoxy Group을 갖는 Ethoxysilyl-DGIC Epoxy Resin System이 Ethyl Group을 갖는 Ethylsilyl-DGIC Epoxy Resin System보다 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 이는 경화 반응이 수행되는 Epoxy Group사이의 분자간 거리가 Bisphenol A type보다 더 적은 Isocyanurate의 분자구조에 기인한다고 생각할 수 있다. 즉 Epoxy Group의 밀도가 높은 Compact구조를 한 Isocyanurate 구조를 갖는 Epoxy Resin System이 경화 Network 구조를 효율적으로 형성함으로써 경화 반응속도가 증가하는 것으로 사료된다. 같은 Isocyanurate Epoxy 구조를 갖는 Ethoxysilyl-DGIC와 Ethylsilyl-DGIC Epoxy Resin System에서의 Ethoxysilyl-DGIC System의 경화속도 증가는 유연한 구조의 Ether기를 보유한 Ethoxy silyl Group의 유동성 증가에 따른 것으로 판단된다. 또한 Silyl Group의 무기 경화 Network 구조 관점에서 보면 Ethoxy Group의 경우 가수분해 반응에 의한 효율적인 경화반응이 일어나는 반면 강직구조의 Ethyl Group을 갖는 Ethylsilyl-DGIC System에서는 가수분해 반응에 의한 무기 경화 Network구조의 형성이 어려울 것으로 판단되므로 Ethoxysilyl-DGIC Epoxy Resin System의 경화반응 속도가 제일 빠르게 나타나는 것으로 판단된다.

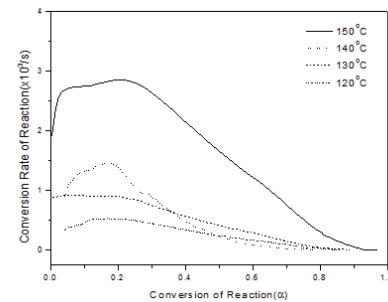
식(1)을 사용하여 각 Epoxy Resin System의 반응속도 상수를 구하였다. Fig. 3에 경화제를 HF-1M로 사용한 Epoxy Resin System들에 대하여 식 (1)의 반응속도 식을 이용하여



(a) Ethoxysilyl-DGIC/HF-1M



(b) Ethylsilyl-DGIC/HF-1M

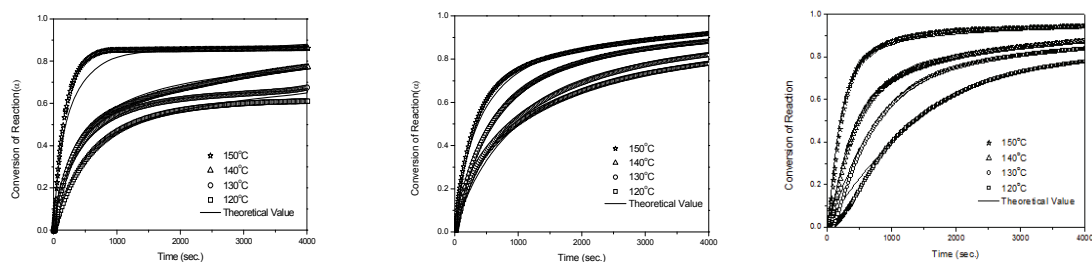


(c) Ethoxysilyl-DGEBA/HF-1M

Fig. 2. Isothermal conversion rate as a function of the conversion of the epoxy resin systems with HF-1M as a hardener: (a)Ethoxysilyl-DGIC (b)Ethylsilyl-DGIC (c) Ethoxysilyl-DGEBA.

계산된 이론 값과 반응진척도의 실험값을 온도 별로 비교하여 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 모든 반응 온도 구간에서 실험 치와 이론 치가 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 이렇게 계산된 3종의 Epoxy Resin System에 대한 반응속도 Parameter들을 Table 2에 정리하여 나타내었다.

Fig. 2에서 보여준 Ethoxysilyl-DGIC, Ethylsilyl-DGIC 및 Ethoxysilyl-DGEBA Epoxy System의 반응 속도의 차이를 Table 2에 제시된 속도상수의 온도의존성 Data로 분석해 볼 수



(a) Ethoxysilyl-DGIC /HF-1M

(b) Ethylsilyl-DGIC /HF-1M

(c) Ethoxysilyl-DGEBA/HF-1M

Fig. 3. Comparisons between the experimental values of α and theoretical values obtained from the generalized kinetic model for the epoxy resin systems with HF-1M as a hardener: (a) Ethoxysilyl-DGIC (b) Ethylsilyl-DGIC (c) Ethoxysilyl-DGEBA.

Table 2. Kinetic parameters of the epoxy resin systems with HF-1M as a hardener

Epoxy Resin	T(°C)	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)	m	n	C	α_c	Temperature dependency of the rate constant	m (Avg.)	n (Avg.)
Ethoxy Silyl-DGIC	120	1.00×10^{-3}	2.30×10^{-3}	1.75	1.16	9.70	0.33	$k_1 = 2.50 \times 10^5$ $\exp(-6.31 \times 10^4/RT)$ $k_2 = 2.15 \times 10^{17}$ $\exp(-1.52 \times 10^5/RT)$	1.31	2.19
	130	2.02×10^{-3}	2.68×10^{-3}	1.64	3.64	30.35	0.61			
	140	2.04×10^{-3}	3.68×10^{-3}	1.84	1.84	9.01	0.75			
	150	4.57×10^{-3}	85.6×10^{-3}	0.01	2.12	59.16	0.83			
Ethyl Silyl-DGIC	120	0.97×10^{-3}	0.58×10^{-3}	1.54	2.24	26.13	0.82	$k_1 = 1.36 \times 10^3$ $\exp(-4.67 \times 10^4/RT)$ $k_2 = 8.71 \times 10$ $\exp(-3.14 \times 10^4/RT)$	1.64	2.12
	130	1.02×10^{-3}	0.75×10^{-3}	1.18	2.16	29.26	0.91			
	140	1.39×10^{-3}	0.91×10^{-3}	1.31	1.99	43.80	0.92			
	150	2.73×10^{-3}	1.16×10^{-3}	2.51	2.09	50.39	0.99			
Ethoxy Silyl-DGEB A	120	0.54×10^{-3}	2.37×10^{-3}	1.76	2.39	23.15	0.79	$k_1 = 1.76 \times 10^4$ $\exp(-5.70 \times 10^4/RT)$ $k_2 = 1.72 \times 10^4$ $\exp(-5.20 \times 10^4/RT)$	1.01	2.29
	130	0.63×10^{-3}	2.78×10^{-3}	0.91	2.51	18.26	0.81			
	140	0.79×10^{-3}	3.60×10^{-3}	0.65	2.26	8.12	0.83			
	150	2.01×10^{-3}	7.71×10^{-3}	0.71	2.00	15.18	0.87			

있다. 첫 번째로 같은 Epoxy 구조를 갖는 2종의 DGIC Epoxy System의 경우, 반응차수 m 과 n 은 비슷하고 활성화 에너지는 오히려 Ethylsilyl-DGIC가 낮음에도 불구하고 전체 경화 반응속도가 Ethoxysilyl-DGIC에 비해 낮은 이유는 분자중돌 진동수의 차이에 기인한다. 특히 k_2 의 분자중돌 진동수를 나타내는 Frequency Factor가 Ethoxysilyl-DGIC System에서 매우 큼을 알 수 있다. 즉 가수분해 반응이 용이한 Ethoxy Group의 반응성 증가에 따라 무기 경화구조의 형성을 용이하게 하여 전체적으로 반응속도의 증가를 보여준다고 생각할 수 있다. 이 2종의 반응속도상수 k_1 을 비교해보면, k_2 의 경우보다는 차이가 적지만 역시 Ethoxysilyl-

DGIC System에서 Frequency Factor의 증가가 나타난다. 이와 같이 같은 DGIC Epoxy 수지 골격을 갖는 Ethoxysilyl-DGIC와 Ethyl-DGIC Epoxy Resin System에서의 Ethoxysilyl-DGIC의 반응속도 증가는 유연성이 뛰어난 Ethoxy Group의 반응기 도입에 따른 분자중돌 진동수의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 같은 Ethoxy Group을 포함하지만 다른 Epoxy 구조를 갖는 Ethoxysilyl-DGIC와 Ethoxysilyl-DGEBA의 경우에는, DGIC system의 경화속도 증가를 볼 수 있다. Table 1에서 보듯이 분자가 커서 Epoxy 당량이 큰Bisphenol-A 구조의 DGEBA System이 Isocyanurate 구조의 DGIC System보다 비록 활성화 에너지는 작지만, Bulky한 DGEBA System의 분자운동이 상

대적으로 Compact한 구조의 DGIC system보다 느리므로, 반응 충돌진동수가 감소하여 전체적으로 DGEBA System의 경화반응속도 느리게 나타난다고 사료된다. 흥미로운 것은 다른 치환기와 다른 Epoxy 구조를 갖는 Ethylsilyl-DGIC 와 Ethoxysilyl-DGEBA Epoxy Resin System의 비교이다. 이 두 System의 경화속도는 Ethylsilyl-DGIC System이 더 증가하는데, 이 두 System의 반응속도 Parameter를 비교해보면 반응 충돌 진동수는 오히려 Ethoxysilyl-DGEBA System 이 더 높게 나타나고 있다. 그러므로 Ethylsilyl-DGIC의 경화반응속도의 증가는 Frequency Factor 요인보다는 Ethylsilyl-DGIC System의 낮은 활성화 에너지에 기인함을 알 수 있다.

4. 결 론

새로운 차세대 FO-WLP 용 Packaging소재로서 저열팽창화 및 내열성이 우수한 Sily기를 갖는 Isocyanurate Type Epoxy Resin System의 경화특성을 조사하였다. 본 수지의 경화특성을 기존의 Ethoxysilyl-DGEBA Epoxy Resin과 비교분석하기 위하여 Phenol Novolac 경화제를 사용한 Epoxy Resin System을 제조하여 열분석 실험을 통하여 경화반응속도를 분석하였다. 경화 반응속도 면에서 Ethoxysilyl-DGIC Epoxy Resin System이 다른 두 종류의 Epoxy Resin System 보다 빠른 경화 반응속도를 보여 주었다. 이러한 반응속도의 증가 원인으로 유연하고 가수분해 반응성이 뛰어난 Ethoxy Group과 DGEBA Epoxy 에 비해 덜 Bulky하고 Compact한 구조를 가진 Isocyanurate Type Epoxy Resin의 도입으로 반응분자간의 충돌빈도수가 높아짐에 기인하는 것으로 판단된다.

이렇게Ethoxysilyl 기와 Isocyanurate Type의 Epoxy Resin을 도입함으로써 유-무기 혼성화 경화Network구조의 형성이 가능하여 저열팽창화, Warpage 저감등의 성형성 향상과 반응속도의 증가에 따른 생산성의 향상이 필요한 Compression 성형에 적합한 FO-WLP차세대 반도체용 Epoxy 수지 성형 재료의 개발에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌습니다. 또한 본 연구를 위하여 시료제공 및 여러 도움을 주신 한국생산기술연구원 전현애 박사님 께도 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

1. Fan, X.J., and et al., "Design and Optimization of Thermo-mechanical Reliability in Wafer Level Packaging," *Microelectronics Reliability*, Vol. 50, pp. 536~546, 2010.
2. Nakajima, H., *Semiconductor Packaging Technical Annual Report 2014*, Tokyo, Japan: Nikkei BP Co., pp. 9-22.
3. Lancaster A., and Keswani, M., "Integrated Circuit Packaging Review with an Emphasis on 3D Packaging," *Integration, the VLSI journal*, Vol. 60, pp 204~212, 2018.
4. Chiu, T., and Yeh, E., "Warpage Simulation for the Reconstituted Wafer Used in Fan-out Wafer Level Packaging," *Microelectronics Reliability*, Vol. 80, pp.14-23, 2018.
5. Kim, W.G., and Chun, H., "Cure Properties of Alkoxysilylated Epoxy Resin Systems with Hardeners for Semiconductor Packaging Materials," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 636, Issue. 1, pp. 107-116, 2016.
6. Kim, W.G., "Cure Characteristics of Ethoxysilyl Bisphenol A Type Epoxy Resin Systems for Next Generation Semiconductor Packaging Materials," *J. of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, pp. 19-26, 2017.
7. Chun, H. and et al., "The Isocyanurate Epoxy Compounds with Alkoxysilyl Group, and a method for the preparation thereof," Korea Patent 10-1456025(Registered Patent)
8. Kim, W.G., and Chun, H., "Cure Properties of Naphthalene-Base Epoxy Resin Systems with Hardeners and Latent Catalysts for Semiconductor Packaging Materials," *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 579, pp.39-49, 2013.
9. Kim, W.G., and Lee, J.Y., "Contributions of the Network Structure to the Cure Kinetics of Epoxy Resin Systems According to the Change of Hardeners," *Polymer*, Vol. 43, pp. 5713-5722, 2002.
10. Ryu, J.H., Choi, K.S., and W.G. Kim, "Latent Catalyst Effects in Halogen-Free Epoxy Molding Compounds for Semiconductor Encapsulation," *J. Applied Polymer Science*, Vol. 96, pp. 2287-2299, 2005.

접수일: 2019년 3월 6일, 심사일: 2019년 3월 17일,
게재확정일: 2019년 3월 21일