탄소 나노튜브 함유 Solderable 이방성 도전성 접착제의 신뢰성 특성에 관한 연구

임 병 승* · 이 정 일* · 김 중 민*,†

*중앙대학교 공과대학 기계공학부

Reliability Properties of Carbon Nanotube-filled Solderable Anisotropic Conductive Adhesives

Byung-Seung Yim*, Jeong Il Lee*, and Jong-Min Kim*,†

*School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

†Corresponding author : 0326kjm@cau.ac.kr

(Received May 29, 2017 ; Revised June 9, 2017 ; Accepted June 15, 2017)

Abstract

In this paper, two types of assemblies using CNT-filled SACAs (with 0.03 wt% CNTs and without CNT) were prepared to investigate the influence of carbon nanotubes (CNTs) on the reliability properties of solderable anisotropic conductive adhesives (SACAs) with a low-melting-point alloy (LMPA). Two types of reliability test including thermal shock (TS: -55 to 125 °C, 1000 cycles) and high-temperature and high-humidity (HTHH: 85 °C, 85% RH, 1000 h) tests were conducted. The SACA assemblies with and without CNTs showed stable electrical reliability properties due to the formation of wide and stable metallurgical interconnection between corresponding metallizations by the molten LMPA fillers. Although the mechanical pull strength of CNT-filled SACA assemblies was decreased after thermal aging (because of the excessive layer growth and planarization of the IMCs), the CNT-filled SACA with 0.03wt% CNTs showed enhanced mechanical reliability properties compared with the SACA assemblies no CNTs. This enhancement in mechanical performance was due to the reinforcement effect of the CNTs. These results demonstrate that CNTs within the CNT-filled SACAs can improve the reliability properties of CNT-filled SACAs joints due to their superior physical properties.

Key Words : Anisotropic conductive adhesive, Intermetallic compound, Low-melting-point alloy, Multi-walled carbon nanotube, Reliability, Wettability

1. 서 론

Solderable 이방성 도전성 접착제 (Anisotropic conductive adhesive: SACA)는 저온 공정, 미세 피치 대응력, 공정 간소화 등의 장점으로 인해 활발한 개발이 진행되고 있는, 상용 ACA의 대향 단자간의 기계적/물리적 접촉 방식에 의한 도전경로 형성 방식에서 나타나는 높고 불안정한 접촉저항, 낮은 열 전도도와 낮은 충격 및 접합강도 등의 문제점들을 개선하기 위하여 개발된 단자 간 접촉 재료로써, 환원특성을 가지는

기능성 고분자 복합소재 내부에 분산된 저 융점 합금입자 (Low-melting point alloy: LMPA)의 용융-유동-융합 거동 및 전극단자에 대한 선택적 젖음 거동에 의하여 상하부 전극단자 사이에 금속학적 도전경로를 형성함으로써 뛰어난 전기적/기계적 접합특성을 확보한다¹⁾. 이에 추가적으로 본 연구진은 선행 연구에서 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 SACA의 접합특성을 향상시키기 위하여 탄소 나노튜브 (Carbon nanotubes: CNTs)를 강화기구로 적용한 CNT-filled SACA를 개발하였으며, CNT 고유의 뛰어난 물리적 특성으로 인해 SACA 접합부의 기계적 접합특성이 향상됨을 검증하였다²⁾. CNT-

Fig. 1 Schematic of interconnection mechanism using the CNT-filled SACA with LMPA fillers and CNTs

filled SACA 접합부의 기계적 강도 향상 효과는 도전 경로의 외부를 감싸는 고분자 복합소재 내부에 분포하는 CNT의 가교역할에 의한 응력분산효과에 기인한다.

본 연구에서는 SACA 내부에 적용된 CNT가 SACA 접합부의 열-기계적 장기신뢰성 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 CNT의 유무에 따른 두 종류의 CNT-filled SACA에 의해 접합된 QFP (Quad flat package) 시편에 대한 열 충격 (Thermal shock: TS) 및 고온고습 (High temperature and high humidity: HTHH) 테스트를 수행하였으며, 신뢰성 테스트 동안의 전기저항 변화 및 테스트 전과 후의 기계적 인장강도를 비교 분석하였다.

2. 실험 재료 및 실험 방법

2.1 실험 재료

CNT-filled SACA의 합성을 위하여 고분자 복합재료의 기반재료인 바인더로는 비스페놀 A가 사용되었으며, 경화제와 촉매제로 DDM과 BF_3MEA 가 각각 사용되었다. 또한, LMPA와 전극단자의 외부 산화막을 제거하기 위해 카르복실산이 환원제로 사용되었다. 실험에 적용된 LMPA는 $45\mu\text{m}$ 의 지름을 갖는 Sn-58Bi 공정솔더가 사용되었다. 고분자 복합소재 내부에 분산된 CNT는 지름 $15\sim 40\text{nm}$, 길이 $30\sim 50\mu\text{m}$ 를 갖는 Multi-walled CNT (MWNT)가 사용되었으며, 고분자 내부에서의 균일한 분산을 얻기 위해 산처리를 통한 화학적 표면 개질을 시

행하였다. CNT의 산처리를 위해 황산 (H_2SO_4)과 질산 (HNO_3)을 혼합한 용액에 0.5g의 CNT를 첨가한 후 70°C 의 온도조건에서 12시간 동안 교반을 수행한 후 탈이온수 (Deionized water)를 이용한 반복적인 필터링을 수행하였다. 평가에 적용된 CNT-filled SACA는 CNT의 함유량을 0, 0.03wt%, LMPA의 함유량을 20vol% (64wt%)로 설정하여 합성하였다. 신뢰성 테스트를 위해 사용된 QFP는 $14 \times 14 \times 2.7\text{mm}$ 크기에 리드피치 1.0mm로 44개의 입/출력 단자를 가지고 있으며, Cu 리드는 Sn으로 도금되어있다. 신뢰성 테스트 동안의 전기적 특성 변화를 평가하기 위하여 QFP와 PCB에는 각각 데이지체인이 설계되어있다.

2.2 실험 방법

2.2.1 테스트 시편 제작

신뢰성 테스트를 위한 QFP 접합시편 제작을 위하여 세정이 완료된 PCB 기판 상에 메탈 마스크를 정렬시키고, CNT의 유무에 따른 CNT-filled SACA를 스쿼지 방식을 통해 전극단자 상에 선택적으로 도포하였다. SACA의 도포가 완료된 후 PCB상에 QFP를 실장한 후 접합장비를 사용하여 온도 프로파일에 따라 리플로우를 시행하였다.

2.2.2 신뢰성 테스트

CNT-filled SACA 접합부의 신뢰성 평가를 위하여 QFP 접합시편에 대하여 가속수명 테스트인 TS와 HTHH 테스트를 수행하였다. TS 테스트는 열 충격 챔버에 의해 수행되었으며, $-55\sim 125^\circ\text{C}$ (JESD22-A106B C condition) 조건으로 1000cycle 동안 진행되었다. 각 온도 영역에서의 유지시간 (Dwell time)은 30분, 저온과 고온 간의 전이시간 (Transition time)은 10초로 적용하였으며, 가열 및 냉각 속도는 약 $18^\circ\text{C}/\text{sec}$ 로 적용되었다. HTHH 테스트에서는 항온 항습기가 사용되었다. 테스트조건은 온도조건 85°C , 상대습도 (Relative humidity: RH) 85% (JESD22-A101C)로 유지하였으며, 테스트 유지시간은 1000시간으로 적용하였다. 신뢰성 평가에 따른 CNT-filled SACA 접합부의 파단 유무 및 전기적 신뢰성을 평가하기 위하여 접합시편에 대한 전기저항 측정을 실시간으로 수행하였으며, 기계적 특성 변화를 평가하기 위하여 신뢰성 테스트 전과 후의 QFP 리드에 대한 45° 인장 테스트 (JIS Z 3198-6)를 수행하였다.

2.2.3 접합계면 미세구조 분석

각각의 신뢰성 테스트에 따른 CNT-filled SACA 접

합부의 계면 미세구조를 분석하기 위하여 단면 분석을 수행하였다. 접합계면의 미세조직은 전계방사형 전자주사 현미경 (Field emission scanning electron microscope: FE-SEM) 에 의해 분석되었으며, 후방산란전자 (Backscattered electron detector: BSD) 모드로 촬영을 진행하였다. 또한 접합부에 형성된 금속간 화합물 (Intermetallic compound: IMC)의 조성 분석을 위하여 에너지 분산형 X-ray 분광분석기 (Energy dispersive X-ray spectrometer: EDS)가 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CNT-filled SACA 접합부의 신뢰성 특성

본 논문에서는 CNT의 존재 유무가 SACA 접합부의 열-기계적 장기신뢰성 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 CNT의 유무에 따라 합성된 CNT-filled SACA를 적용한 QFP 접합시편에 대하여 TS와 HTHH 테스트를 수행하였다. 신뢰성 테스트 전의 QFP 접합시편의 도전경로 형상 및 45° 인장 테스트에 의한 파단면 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 신뢰성 테스트 전의 도전경로 형상인 Fig. 2(a), (c)에서 확인할 수 있는 바와 같이 CNT-filled SACA에 의한 접합부는 용융 LMPA의 유동, 융합 및 전극단자에 대한 선택적 젖음 거동에 의해 형성된 금속학적 도전경로 영역과 도전경로의 외부를 감싸는 고분자 영역으로 구성된다. 또한, 45° 인장 테스트 후의 파단면 형상인 Fig. 2(b), (d)에서 나타난 바와 같이, 파단면은 CNT의 유무에 관계없이 유사한 접합 면적을 나타냄을 확인할 수 있다.

TS와 HTHH 테스트 동안의 CNT-filled SACA 접합시편의 전기저항 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 모든 CNT-filled SACA 접

Fig. 2 Morphologies of the conduction path between the QFP lead and the metallization of the PCB and fracture surfaces after 45° pull testing for (a), (b) SACAs with no CNTs and (c), (d) CNT-filled SACA

Fig. 3 Electrical resistance shift of CNT-filled SACAs assemblies with and without CNT during (a) TS and (b) HTHH test

합시편은 전체 테스트 기간 영역에 대하여 매우 균일하고 안정적인 전기저항을 나타내었다. 이와 같은 장기 열적 시효 동안의 안정적인 전기적 특성은 대항하는 전극단자간에 형성된 넓고 안정적인 금속학적 접합에 기인하는 것으로 사료된다. 이와 같은 결과를 통하여 CNT-filled SACA 접합시편은 용융 LMPA에 의한 금속학적 접합부 형성으로 인하여 TS 및 HTHH 테스트에서 적용된 가혹 조건 하에서 CNT의 함유 유무에 관계없이 안정적인 전기적 신뢰성을 확보함을 확인할 수 있다.

신뢰성 테스트 전과 후의 기계적 접합강도 변화 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 두 종류의 신뢰성 테스트를 마친 접합시편들은 신뢰성 테스트 전의 초기 인장강도와 비교하여 감소된 결과를 나타내었으며, CNT를 함유하는 CNT-filled SACA 접합부의 접합강도는 용융 LMPA의 금속학적 결합 및 CNT의 보강 효과에 의해 확보된 높은 초기 접합강도에 기인하여 신뢰성 테스트 전과 후 모두에서 CNT를 포함하지 않는 접합시편의 초기 접합강도보다 향상된 기계적 신뢰성을 나타내었다. 이와 같은 CNT-filled SACA 접합부의 기계적 신뢰성 특성 향상 효과는 Fig. 5에 나타난 바와 같이 도전경로의 외부를

Fig. 4 Mechanical pull strength shift of CNT-filled SACAs assemblies with and without CNT before and after reliability tests

Fig. 5 Distribution of CNTs in the QFP joint using CNT-filled SACA with CNT

감싸는 경화가 완료된 고분자 영역 내부에 분포하는 CNT의 가교역할에 의한 응력분산효과에 기인하는 것으로 판단된다. 앞에서 상술한 바와 같이 본 연구에서는 합성된 고분자 복합소재 내부에서의 CNT의 양호한 분산상태를 확보하기 위해 CNT에 대한 화학적 표면 기능화를 수행하였다. 산처리를 통해 표면에 카르복실기 (-COOH)가 형성된 CNT는 극성기 (Polar group)에 의한 반발력을 발생시켜 고분자 내부에서의 균일한 분산상태를 확보하게 된다³⁾. 뿐만 아니라, 산처리에 의해 CNT의 표면 및 끝 단에 형성된 카르복실기 그룹은 에스테르 결합 (Ester bond, -COO-) 및 수산기 (-OH)

그룹 형성의 결과로 인해 에폭사이드 (Epoxide, C-C-O)의 개환 반응에 참여하며 공유결합을 형성한다⁴⁾. 이와 같이 형성된 고분자 체인과 CNT 간의 공유결합은 고분자 복합소재 및 CNT 간의 응력분산에 중요한 역할을 한다⁵⁾. 이와 같은 결과를 통하여 CNT-filled SACA에 적용된 CNT는 그것이 갖는 뛰어난 기계적 물성 및 응력분산 효과로 인하여 CNT-filled SACA의 기계적 신뢰성을 향상시킨다는 사실을 확인하였다.

3.2 접합계면 미세구조

CNT-filled SACA 접합부의 기계적 신뢰성 감소 원인을 규명하기 위하여 각각의 신뢰성 테스트에 따른 CNT-filled SACA 접합부의 계면 미세구조 분석을 FE-SEM을 사용하여 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, 신뢰성 테스트 전의 CNT-filled SACA 접합계면에는 Cu와 Sn의 화학 반응에 의하여 scallop 형상의 Cu_6Sn_5 IMC가 형성되었으며, IMC의 두께는 약 $2\mu\text{m}$ 로 나타났다. 반면, TS 테스트 후의 IMC는 높은 온도의 신뢰성 테스트 환경과 주기적인 온도 변화로 인한 계면 잔류응력 발생에 기인한 계면 원자 간 확산 및 반응 증가로 인하여 초기 IMC 두께에 비하여 두껍고 평탄화된 형상으로 성장하였으며, Cu_6Sn_5 와 Cu 계면에서의 화학 반응으로 인해 두 번째 IMC 층인 Cu_3Sn IMC가 형성되었다. HTHH 테스트에서의 IMC 층의 변화는 등온 테스트 환경의 영향으로 인해 TS 테스트와 비교하여 전체 IMC 층의 성장은 크게 나타나지 않았으나, 초기 IMC와 비교하여 IMC 중 Cu_3Sn 층의 비중이 눈에 띄게 증가하였다. 극단적인 IMC 층의 성장은 IMC의 높은 취성과 CTE, 탄성계수, 계면 격자 크기 불일치 등의 요인들로 인하여 접합부의 기계적 특성을 저하시킨다. 또한 IMC의 성장에 따른 IMC 층의 평탄화는 접합부의 전단 하중에 대한 저항력을 감소시켜 접합부의 수명을 감소시키는 요인으로 작용한다⁶⁾. 따라서, 본 연구에서 나타난 신뢰성 테스트 후의 CNT-filled SACA 접합부의 접합강도 감소는 극단적인 IMC의 성장 및 평탄화에 기인하는 것이라 판단할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 SACA 접합부의 열-기계적 장기신뢰성 특성에 미치는 CNT의 영향을 평가하기 위하여 CNT의 유무에 따른 두 종류의 CNT-filled SACA에 의해 접합된 QFP에 대하여 신뢰성 테스트를 수행하고 그

Fig. 6 Interfacial microstructure of QFP joints using CNT-filled SACAs with and without CNTs before and after reliability testing

결과를 비교 분석하였다. CNT-filled SACA에 의해 접합된 접합시편은 용융 LMPA에 의한 대향 단자간의 금속학적 접합부 형성에 기인하여 CNT의 유무에 관계없이 전체 신뢰성 테스트 동안 안정적인 전기적 특성을 나타내었다. 비록 접합계면의 극단적인 IMC 성장 및 평탄화로 인해 신뢰성 테스트 후 모든 CNT-filled SACA 접합시편에서 기계적 강도가 감소하는 현상을 나타내었으나, CNT가 0.03wt% 함유된 CNT-filled SACA는 CNT의 보강 효과에 의해 확보된 높은 초기 접합강도에 기인하여 신뢰성 테스트 전과 후 모두에서 CNT를 포함하지 않는 접합시편의 초기 접합강도 보다 향상된 기계적 신뢰성을 나타내었다. 이와 같은 결과들을 통하여 CNT-filled SACA 내부에 분산된 CNT는 그것이 가지는 뛰어난 물리적 특성으로 인해 CNT-filled SACA 접합부의 신뢰성 특성을 향상시킬 수 있다는 사실을 확인하였다.

후 기

본 논문은 2014년도 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (2014007164) 및 중소기업청의 이천기술개발사업 (S2332832)의 지원을 받아 연구되었으며 관계자 여러분께 감사를 드립니다.

References

1. B. S. Yim, S. H. Jeon and J. M. Kim, Electrically Conductive Adhesive using Low-melting-point Alloy and Bonding Process using Them, *Journal of KWJS*, 27 (3) (2009), 23-31 (in Korean)
2. B. S. Yim, B. H. Lee, J. Kim, J. M. Kim, Effect of Dispersion Condition of Multi-Walled Carbon Nanotube (MWNT) on Bonding Properties of Solderable Isotropic Conductive Adhesives (ICAs), *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 25 (2014), 5208-5217

3. H. Jiang, M.J. Yim, W. Lin and C.P. Wong, Novel Nonconductive Adhesives/Films with Carbon Nanotubes for High Performance Interconnects, *IEEE Trans. on Compon. Packag. Technol.* 32 (2009) 754-758
4. M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson and G. Thompson, The Effect of Interfacial Chemistry on Molecular Mobility and Morphology of Multiwalled Carbon Nanotubes Epoxy Nanocomposite, *Polymer* 48 (2007) 5662-5670
5. A. Eitan, K. Jiang, D. Dukes, R. Andrews and L.S. Schadler, Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes, Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites, *Chem. Mat.* 15 (2003) 3198-3201
6. J. H. Bang, D. Y. Yu, Y. H. Ko, J. Won Yoon and C. W. Lee, Lead-free Solder for Automotive Electronics and Reliability Evaluation of Solder Joint, *J. of Welding and Joining* 34 (1) (2016) 26-34 (in Korean)