칩온보드 플립칩 본딩용 비전도성 접착제의 열팽창계수와 보이드 거동에 미치는 미세 실리카 첨가의 영향

임다은^{*,**} · 정다훈^{*} · 이소정^{*} · 이태영^{*} · 유세훈^{*} · 박영배^{**} · 김준기^{*,†}

^{*}한국생산기술연구원 용접접합그룹 / 마이크로조이닝센터

^{**}국립안동대학교 신소재공학부

Effect of Fine Silica Filler Addition on the CTE and Void Behavior of Non-conductive Paste for CoB Flip Chip Bonding

Da-Eun Lim^{*,**}, Da-Hoon Jung^{*}, So-Jung Lee^{*}, Tae-Young Lee^{*}, Se-Hoon Yoo^{*},
Young-Bae Park^{**}, and Jun-Ki Kim^{*,†}

^{*}Welding & Joining R&D Group / Micro-Joining Center, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Incheon, 21999, Korea

^{**}School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong, 36729, Korea

[†]Corresponding author : jkim@kitech.re.kr

(Received June 9, 2017 ; Revised June 15, 2017 ; Accepted June 19, 2018)

Abstract

Non-conductive paste (NCP) formulation for chip-on-board (CoB) flip chip packages should contain a large amount of inorganic filler to achieve the low CTE (coefficient of thermal expansion) of cured joint and resultantly the reliability of overall packages. As the interconnection pitch decreases, the filler particle size should also be decreased because the particles trapped between bump and pad at the joint may deteriorate the joint reliability. In this study, effects of submicron-sized silica filler additions on the uncured and cured properties of NCP formulation and the void formation behavior at the flip chip joint were investigated. Two kinds of spherical fused silica fillers having particle size of 1 μm and 100 nm were used. The abrupt increase point of viscosity of NCP formulation was shorten in the finer silica addition due to the increased probability of agglomeration and collision of particles. It resulted in the maximum filler content of 60 wt% and 30 wt% for 1 μm and 100 nm silica, respectively. The addition of 100 nm silica showed lower effect on the CTE reduction and increased void formation at the flip chip joint compared to 1 μm silica. It was considered that the defects at the interface between epoxy resin and silica filler originated from the surface contaminants, such as moisture and adsorbed gases, of silica particles was mainly responsible for the bad effects of the finer silica particles on CTE reduction and void formation behaviors.

Key Words : Chip-on-board (CoB) package, Flip chip bonding, Non-conductive paste(NCP), Coefficient of thermal expansion (CTE), Inorganic silica filler

1. 서 론

플립칩은 실리콘 칩의 회로면이 기판과 마주보도록 실장하는 방법을 말하며, 기판의 재질에 따라 CoG(chip-

on-glass), CoF(chip-on-flim), CoB(chip-on-board) 패키지로 구분된다¹⁾. 일반적인 C4 공법이 아닌 칩본딩 공법으로 제조되는 CoB 패키지의 경우, PCB(printed circuit board)의 라인피치 제약으로 인해 적용이 지연되고 있다가 최근 ETS(embedded trace substrate)

제조공법이 개발되면서 미세피치 구현이 가능해짐에 따라 메모리모듈 제조에 CoB 플립칩 공정의 적용이 고려되고 있다²⁾.

미세피치 플립칩 접속부는 기계적 강도가 약하기 때문에 패키지 신뢰성 확보를 위해 접착제로 보강이 필요하다. 기존 C4 공법과 접속피치가 큰 칩본딩 CoB 패키지의 경우 접속부 형성 후 언더필을 충전하여 경화시키는 공법이 사용되어 왔다. 그러나 접속피치가 미세해지고 갭이 작아지면서 언더필의 침투가 어려워짐에 따라 NCP(non-conductive paste)의 적용이 필요한 상황이다³⁻⁵⁾.

NCP는 칩본딩용 접착소재의 하나로, 언더필과 같이 접속부를 보강하여 보호하는 역할을 하지만 기판에 선도포된다는 점과 실리콘칩을 가압한다는 점에서 언더필과 구분된다. NCP는 크게 속경화용 NCP와 후경화용 NCP로 구분될 수 있는데, 후경화용 NCP의 경우 칩본딩 후 별도의 후경화 공정을 필요로 하지만 보이드 배출시간을 확보할 수 있어 접합부 보이드 발생 억제에는 보다 효과적이다.

CoF용 NCP의 경우 FPC(flexible printed circuit) 기판이 유연하기 때문에 NCP의 경화 후 CTE (coefficient of thermal expansion) 조절을 위해 무기필러를 첨가할 필요가 없었지만, CoB의 경우에는 단단한 PCB가 사용되기 때문에 열응력 피로에 대한 패키지 신뢰성을 위해서는 레진보다 낮은 CTE를 갖는 무기필러를 다량 첨가하는 등의 방법을 통해 NCP의 CTE를 가능한 낮출 필요가 있다.

언더필의 경우 주성분인 에폭시 레진의 경화 후 CTE가 55 ppm/°C 정도로 크기 때문에 이를 감소시키기 위해 CTE가 0.55 ppm/°C인 구상 용융실리카가 일반적으로 첨가된다. Lee 등의 연구에 의하면^{6,7)} 평균입도 3 μm인 구상 용융실리카 45 vol% 첨가 시 약 30 ppm/°C까지 도달한 사례가 보고되어 있다. NCP의 경우에도

CTE 조절을 위해 구상 용융실리카가 첨가되지만, 언더필과 달리 NCP의 실리카 입자는 플립칩 본딩 시 범프 사이에 트랩되는 문제가 있기 때문에 1 μm 이하의 초미세 실리카가 사용되어야 한다.

본 연구에서는 미세피치 CoB 플립칩 본딩용 NCP에 있어서 CTE 저감을 위해 첨가되는 초미세 구상 용융실리카의 입도와 첨가량을 최적화하기 위하여, 평균입도 1 μm 이하인 미세 실리카의 첨가가 NCP의 제조특성 및 경화 후 물성과 플립칩 본딩 후 보이드 발생거동에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 NCP 제조

NCP 제조에 사용된 에폭시 레진, 경화제, 촉매제, 커플링제, 필러의 종류와 주요 물성을 Table 1에 나타내었다. 에폭시 레진은 일반적인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)로, 평균 에폭시당량(EEW, epoxy equivalent weight)이 187 g/mol인 국도화학사의 YD-128을 사용하였다.

경화제는 산무수물(anhydride)계로, 시그마알드리치의 MHHPA(methylhexahydrophthalic anhydride)를 사용하였고, 촉매제는 이미다졸계로 Shikoku사의 2E4MZ(2-ethyl-4-methyl imidazole)를 사용하였다. 커플링제는 ShinEtsu사의 KBM-403 (3-glycidioxypropyltrimethoxy silane)을 사용하였다.

미세 실리카 필러는 평균입도가 1 μm와 100 nm인 Tokuyama사의 실란 표면처리된 구상 용융실리카 제품 2종을 구입 후 별도의 후처리 없이 사용하였다. 실험에 사용된 구상 용융실리카의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 1 μm 실리카의 경우 입도가 균일하지 못한 것을 볼 수 있는데,

Table 1 Chemical properties of epoxy adhesive ingredients

Ingredient	Chemical type	Abbreviation	Mw (g/mol)	Chemical structure	Form
Resin	Bisphenol A epoxy	DGEBA	374		liquid
Hardener	Hexahydro-4-methylphthalic anhydride	MHHPA	168		liquid
Catalyst	2-Ethyl-4-methyl imidazole	2E4MZ	110		solid powder
Coupling agent	3-Glycidioxypropyl trimethoxysilane	Silane	236		liquid
Filler	Fused silica	Silica	-	100nm & 1μm	solid powder

Fig. 1 SEM images of fine silica filler particles; (a) 1 μm and (b) 100 nm

이러한 불균일성은 입자의 이동을 어렵게 하여 혼합물의 점도를 증가시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다⁸⁾.

NCP의 제조는 에폭시 레진 100 g에 대하여 경화제 90 phr(part per hundred resin), 촉매제 2 phr, 커플링제 0.1 phr를 첨가한 조성에 0~60 wt.%의 필러를 첨가하고, 균일한 분산상태를 얻기 위해 20,000 rpm 호모지나이저를 사용하여 5분간 균질화를 수행한 다음 대화테크의 진공 공차전 믹서를 사용하여 진공에서 400/200 rpm으로 10분간 혼합 및 탈가스하여 제조하였다.

2.2 NCP 물성 평가

NCP의 도포작업성에 영향을 미치는 점도와 척소비(thixotropic ratio)를 TA Instruments사의 AR-2000 레오미터와 2 mm plate type tool을 사용하여 상온에서 측정하였다. 척소비는 외력에 따른 접착제 점도의 변화 정도를 나타내는 값으로, 본 연구에서는 0.5 rpm과 5 rpm에서의 측정된 점도의 비로 나타내었다.

NCP의 열팽창계수는 NCP를 직경 7 mm의 팬에 담아 160℃ 오븐에서 1시간 동안 경화시킨 후 평평하게 연마한 다음, TA Instruments사의 Q-400 TMA(thermomechanical analyser)를 사용하여, 온도범

위 30~250 ℃, 승온속도 10 ℃/min의 조건으로 측정을 진행하였다.

2.3 NCP 플립칩 본딩공정

미세 실리카 첨가에 따른 NCP의 열압착 플립칩 본딩 후 접착 접합부 상태를 조사하기 위해, 두께 650 μm , 면적 4.4x4.4 mm 치수의 투명 글라스 칩과 높이 40 μm 의 PSR(photo solder resist) 스페이서를 형성한 두께 1.6 mm의 FR-4 기판을 사용하여 열압착 플립칩 본딩을 수행하였다.

플립칩 본딩은 Panasonic사의 FCB-3 플립칩 본더를 사용하여 Fig. 2에 나타낸 본딩 프로파일에 따라 수행하였다. 스테이지 온도 80 ℃, 본딩 톨온도 280 ℃, 본딩 가압력 5 N의 조건에서 8초 동안 본딩한 후 160 ℃ 오븐에서 1시간 동안 후경화를 수행하였다. 플립칩 본딩 접합부의 보이드 분율은 직경 100 μm 이상인 보이드의 면적을 합산하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 점도 및 척소비

미세 실리카 필러의 입도 및 첨가량에 따른 NCP의 점도 및 척소비 변화를 각각 Fig. 3과 4에 나타내었다. 제조된 NCP의 점도는 필러 함량이 증가함에 따라 증가하였는데, 보다 미세한 100 nm 실리카 필러의 경우 점도증가 효과가 큰 것을 볼 수 있다. 이는 점도 증가가 실리카 표면적 증가에 따른 레진과의 마찰 증가에 기인하기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig. 3에서 NCP의 점도는 실리카 첨가량 증가에 따라 서서히 증가하다가 특정 시점부터 급격히 증가하는

Fig. 2 Schematic of flip-chip bonding process using post cure type NCP

Fig. 3 Viscosity of NCPs with the addition of fine silica fillers

Fig. 4 Thixotropic Index of NCPs with the addition of fine silica fillers

거동을 보이는데, 이는 실리카 첨가량이 과도해짐에 따라 필러 간 응집 및 충돌이 발생하면서 점도가 급격히 증가되는 현상으로 알려져 있다⁸⁻¹⁰⁾. 이러한 필러 입자와 입자간의 상호작용에 의한 급격한 점도 증가로 인해 100 nm 실리카의 경우 최대 30 wt.%까지, 1 μ m 실리카의 경우 최대 60 wt.%까지 제조가 가능하였다.

Fig. 4에 나타낸 실리카 첨가에 따른 척소비를 보면, 미세 실리카의 입도와 첨가량은 NCP의 척소비에 유의미한 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이는 필러 간 상호작용 및 필러와 레진간 계면의 상태가 접착제의 척소거동에 별다른 영향을 미치지 않음을 의미하는 것이다. 일반적으로 수 nm 입도의 흙드 실리카는 레진의 흐름을 물리적으로 방해하는 역할을 하여 접착제의 척소성 조절제(thixotropic agent)로 사용되고 있지만, 이에 비해 본 연구에서 사용된 100nm 입도의 구형 실리카는 비교적 조대하기 때문에 척소성에 유의미한 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5 CTE of NCPs with the addition of fine silica fillers

3.2 열팽창계수

미세 실리카의 입도 및 필러 함량에 따른 에폭시 경화물의 열팽창계수 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 100 nm와 1 μ m 두 입도 모두 실리카 필러 함량이 증가할수록 경화물의 열팽창계수가 감소하는 것을 볼 수 있다. 100 nm 실리카의 경우 최대 첨가량인 30 wt.%에서 44.18 ppm/°C의 열팽창계수를 얻을 수 있었으며, 1 μ m 실리카의 경우 최대 첨가량인 60 wt.%에서 27.7 ppm/°C의 열팽창계수를 얻을 수 있었다.

일반적으로 기지상에 필러 첨가에 따른 열팽창계수 감소는 필러 첨가량과 함께 기지상과 필러간 접합계면의 성질에 의해서도 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{11,12)}. Fig. 5에서 실리카 입도에 따른 열팽창계수 감소효과를 비교해보면, 첨가량은 동일하지만 100 nm 실리카를 첨가한 NCP가 1 μ m 실리카 첨가 NCP에 비해 열팽창계수 감소효과가 낮은 것을 알 수 있다. 이는 실리카 필러의 입도가 미세해질수록 열팽창계수 예측모델의 예상값이 실제 측정값과 차이를 보인다고 보고한 Muler 등의 연구결과¹¹⁾와 일치하는 것으로, 부피분율은 동일하지만 100 nm와 1 μ m 실리카 첨가의 차이점인 레진과 접하는 표면적의 차이에 의한 효과로 생각할 수 있다.

NCP에서 실리카 표면과 에폭시 레진 사이의 결합이 이상적으로 견고하다면 경화물의 CTE 감소폭은 실리카 입도 및 접촉면적과 관계없이 실리카 첨가량에만 비례하는 거동을 보여야 한다. 그러나 보다 미세한 입도에서 CTE 감소폭이 작았다는 실험결과는 실리카 표면과 에폭시 레진의 결합이 이상적으로 견고하지 못하다는 것을 의미한다.

실리카 분말의 표면에는 수분 등이 흡착되어 있기 때문에 에폭시 레진 내에 적절하게 분산이 되었더라도 표

면 전체가 레진에 의해 완전히 웨팅되기는 현실적으로 매우 어려우며, 이와 같이 웨팅되지 못한 계면은 경화 후 보이드 또는 크랙과 같은 미결합 계면을 형성하게 된다. Hatta 등의 연구에 의하면¹³⁾ 레진 내부에 형성된 마이크로보이드는 온도에 따른 레진의 팽창을 완충하는 역할을 하여 CTE를 감소시키는 효과를 보이기도 하지만, 실리카와 에폭시의 계면에 위치한 보이드의 경우에는 레진 팽창에 대한 무기필러의 구속력을 발휘하지 못하게 함으로써 CTE 감소효과를 저하시키는 것으로 생각된다.

3.3 플립칩 접합부 보이드 거동

미세 실리카 첨가에 따른 보이드 거동을 평가하기 위하여 플립칩 본딩공정 후 글래스 칩 상단 광학이미지를 Fig. 6에 나타내었으며, 이로부터 측정된 미세 실리카

Fig. 6 Void formation of NCP flip-chip joints with the addition of fine silica fillers

Fig. 7 Void fraction of NCP flip-chip joints with the addition of fine silica fillers

함량에 따른 보이드 분율의 변화를 Fig. 7 나타내었다. Fig. 7에서 보이드 분율은 필러의 함량이 증가할수록 증가하는 거동을 보이는데, 100 nm 실리카를 첨가한 NCP의 경우 1 μ m 실리카 첨가 NCP에 비해 보이드 발생량이 많은 것으로 알 수 있다.

NCP 플립칩 본딩 후 관찰되는 보이드의 원인으로는 NCP가 칩과 기판의 표면을 웨팅(wetting)하지 못하여 기포가 트랩되어 형성된 보이드, 칩과 기판의 표면에 흡착되어 있던 수분에 의한 보이드, NCP 자체 내에 함유된 수분, 가스 등에 의한 보이드 등을 고려할 수 있다.

NCP의 점도는 본딩 시 접착제의 유동 및 웨팅 거동에 영향을 미쳐 보이드 트랩에 영향을 미치는 인자이다. Fig. 3에서 100 nm 실리카 20 wt.%와 30 wt.%는 각각 1 μ m 실리카의 40 wt.%와 50 wt.%와 동일한 수준의 점도를 갖는데, Fig. 7에서 보이드 발생량은 1 μ m 실리카의 경우가 동일 점도의 100 nm 실리카에 비해 보이드 발생량이 많은 것을 알 수 있다. 이는 NCP의 점도 이외에 보이드 발생에 미치는 인자가 있음을 의미한다.

Fig. 6에서 실리카 입도 및 첨가량에 따른 보이드의 발생위치와 형상을 비교하여 보면, 첨가량이 적은 경우에는 PSR 스페이서 부근에서 주로 보이드가 발생한 반면에 첨가량이 많은 경우에는 접합부 중앙부에서도 보이드가 발생된 것을 볼 수 있다. 이러한 중앙부 발생 보이드는 non-wetting에 의한 보이드는 아니며 칩 및 기판 표면에 흡착된 수분 또는 NCP 자체에 함유된 수분 및 가스에 의해 발생된 것으로 볼 수 있는데, 칩 및 기판의 상태는 일정하게 유지하였으므로 실리카 입도 및 첨가량에 따른 보이드 발생의 차이는 실리카 필러 첨가로 인해 NCP 자체에 함유되게 된 수분 및 가스에 의한 영향으로 생각된다.

4. 결 론

미세피치 CoB 플립칩 본딩을 위한 NCP에 있어서 미세 실리카 필러의 입도 및 첨가량 변화 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 제조된 NCP의 점도는 실리카 첨가량 증가에 따라 서서히 증가하다가 필러 간 응집 및 충돌이 심화되는 특정 시점에 이르러 급격히 증가하는 거동을 보였으며, 이로 인해 1 μ m 실리카의 경우 최대 60 wt.%까지, 100 nm의 경우에는 최대 30 wt.%까지 제조가 가능하였다.

2) 100 nm 실리카 첨가는 1 μ m 실리카에 비해 CTE 감소효과가 작은 것으로 나타났는데, 이는 입도가 미세

한 경우 실리카와 레진 계면에서의 보이드 또는 크랙이 증가하여 레진 팽창에 대한 실리카의 구속력을 발휘하지 못한 결과로 생각된다.

3) 플립칩 본딩 접합부에서 100 nm 실리카 첨가는 1 μm 실리카에 비해 보이드 발생을 증가시키는 것으로 나타났는데, 이는 실리카 입도가 미세할수록 표면적이 증가하여 실리카 표면에 잔류하는 수분, 흡착가스 등 오염물질의 영향이 증가한 데에 주로 기인하는 것으로 판단되었다.

ORCID: Jun-Ki Kim: <https://orcid.org/0000-0001-8543-9319>

References

1. Paul S. Ho, Guotao Wang, Min Ding, Jie-Hua Zhao, Xiang Dai, Reliability issues for flip-chip packages, *Microelectronics Reliability*, 44 (2004), 719-737
2. HANA Micron Inc., Private Communications, (2016)
3. L.K. Teh, E. Anto, C.C. Wong, S.G. Mhaisalkar, E.H. Wong, P.S. Teo, Z. Chen, Development and reliability of non-conductive adhesive flip-chip packages, *Thin Solid Films*, 462-463 (2004), 446-453
4. So-Jeong Lee, Se-Hoon Yoo, Chang-Woo Lee, Ji-Hwan Lee, Jun-Ki Kim, Study on the Reliability of COB Flip Chip Package using NCP, *Journal of the Microelectronics & Packaging Society*, 16 (3) (2009), 25-29
<https://doi.org/10.6117/kmeips>
5. Mu-Hsuan Chan, Huei-Nuan Huang, Chien-Feng Chan, Chun-Tang Lin, Ming-H. Yang and Jeng Yuan Lai, A study on the 3DIC interconnection using thermal compression bond with non conductive paste process, *7th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT)*, (2012), 274-276
6. W. S. Lee, I. Y. Han, Jin Yu, S. J. Kim and K. Y. Byun, Thermal characterization of thermally conductive underfill for a flip-chip package using novel temperature sensing technique, *Thermochimica Acta*, 455 (2007), 148-155
7. Woong Sun Lee and Jin Yu, Comparative study of thermally conductive fillers in underfill for the electronic components, *Diamond & Related Materials*, 14 (2005), 1647-1653
8. Tokuyama Ltd., Technical Data in Product Brochure and Private communication, (2016)
9. E. Guth, Theory of Filler Reinforcement, *J. of Applied Physics*, 16 (1) (1945), 21-25
10. Pongdhorn Sae-oui, Chakrit Sirisinha, Thanandon Watanana, Kannika Hatthapanit, Influence of silica loading on the mechanical properties and resistance to oil and thermal aging of CR/NR blends, *J. of Applied Polymer Science*, 104 (2007), 3478-3483
11. A. Muller, J.S. Jang, J. Suhr, R.F. Gibson, Influence of particle diameter on coefficient of thermal expansion of SiO₂/epoxy particulate composites, *International SAMPE Technical Conference*, (2010)
12. ZR. Xu, K.K. Chawla, R. Mitra and M.E. Fine, Effect of particle size on the thermal expansion of TiC/Al XDTM composites, *Scripta metallurgica et materialia*, 31 (1994), 1525-1530
13. Hiroshi Hatta, Takako Takei and Minoru Taya, Effects of dispersed microvoids on thermal expansion behavior of composite materials, *Materials Science and Engineering A*, 285 (2000), 99-110