탄소 나노튜브 함유량이 Solderable 등방성 및 이방성 도전성 접착제의 접합 특성 변화에 미치는 영향

임병승* · 윤희준** · 이정일** · 김종민**,†

*강원대학교 공학대학 기계시스템공학부

**중앙대학교 공과대학 기계공학부

Influence of Carbon Nanotube Concentration on the Interconnection Properties of Solderable Isotropic and Anisotropic Conductive Adhesive

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

*School of Mechanical System Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do, 25913, Korea

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

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

(Received March 30, 2020 ; Revised April 14, 2020 ; Accepted April 20, 2020)

Abstract

In this paper, two types of multi-walled carbon nanotube (MWCNT)-filled solderable electrically conductive adhesive (SECA) systems were formulated, a solderable isotropic conductive adhesive (SICA) containing 40 vol% of low melting point alloy (LMPA), and a solderable anisotropic conductive adhesive (SACA) with 20 vol% of LMPA, with different MWCNT contents (0, 0.03, 0.5 and 2 wt%). A quad flat package (QFP) interconnection test was conducted for each SECA system to investigate the influence of the MWCNT concentration on the interconnection properties of the SICA and SACA systems. The results indicated that the interconnection properties (i.e., electrical and mechanical properties) of each SECA were enhanced at low MWCNT concentration, due to the reinforcing effects of the MWCNT. However, the interconnection properties of each SECA joint deteriorated with increasing MWCNT concentration over 0.5 wt% because of defects in the conduction path, such as entrapped MWCNT-filled polymer (SICA), or reduction of the conduction path area (SACA) due to increased polymer viscosity and diminished molten LMPA mobility.

Key Words : Anisotropic conductive adhesive, Defect, Interconnection properties, Isotropic conductive adhesive, Low melting point alloy, Multi-walled carbon nanotube

1. 서 론

저융점 합금 입자 (Low melting point alloy: LMPA)와 고분자로 구성되는 solderable 도전성 접착제 (Solderable electrically conductive adhesive: SECA)는 미세 피치 대응력, 공정 간소화 및 낮은 공정 온도, 환경 친화성과 폭넓은 재료에 대한 적용 가능성 등의 장점으로 인해 활발한 개발이 진행되고 있는

상용 ECA의 기계적/물리적 접착에 의한 도전 경로 형성 방식에서 나타나는 낮은 전기적, 열적 전도도와 높은 불안정한 접착 저항, 낮은 접합 강도 등의 문제점을 개선하기 위하여 개발된 접합 재료로, Fig. 1에 나타낸 바와 같이, 환원특성으로 기능화 된 고분자 내부에 등분산된 용융 LMPA의 유동 및 융합 거동과 전극 단자에 대한 젖음 거동에 의해 금속학적 도전 경로를 형성하여 매우 우수한 전기적/기계적 접합 특성을 확보한다¹⁾. 이와 같은 SECA는 전자 디바이스에 대한 적용 방

Fig. 1 Schematic of interconnection mechanism of solderable electrically conductive adhesive (SECA)

식에 따라 solderable 등방성 도전성 접착제 (Solderable isotropic conductive adhesive: SICA)와 solderable 이방성 도전성 접착제 (Solderable anisotropic conductive adhesive: SACA)로 나눈다. 일반적으로 SICA 접합 방식은 패키지의 주변으로 복수개의 전극 단자가 평행하게 나열된 SOP, SOJ, QFP 등의 주변형 전자 디바이스의 전극 단자 상에 국부적으로 공급되며, 국부적 공급에 상응하는 넓고 안정적인 도전 경로의 형성을 위하여 높은 체적율 (40~50 vol%)의 LMPA를 혼합하여 균일 분산시킨다. 이에 반하여, SACA 접합 방식은 ACA가 갖는 선택적 도전 경로 형성 특성으로 인하여 BGA, CSP, WLP 등의 면 정렬형 전자 디바이스에 대한 적용에 적합하며, 전극 단자 간의 미세 선폭으로 인해 페이스트 인쇄가 어려운 경우에서도 효과적으로 접합부를 형성할 수 있다. SACA를 이용한 접합 공정에서는 전극 단자를 포함하는 접합부의 전체 영역에 SACA를 일괄 도포하고, 리플로우하여 용융 LMPA의 유동, 융합 및 전극 단자에 대한 선택적 젖음 거동에 의해 도전 경로를 형성한다. 따라서 SACA 접합 공정 시에 발생할 수 있는 인접 단자 간의 단락의 위험을 방지하기 위하여 합성된 고분자 내부에 포함되는 LMPA의 체적율은 SICA 방식에서의 체적율보다 상대적으로 낮은 비율 (20~30 vol%)로 합성된다. 이에 추가적으로 본 연구진은 앞선 연구에서 SECA의 접합 특성을 향상시키기 위하여 다중벽 탄소 나노튜브

(Multi-walled carbon nanotube: MWCNT)를 나노 강화기부로 적용한 MWCNT-filled SECA를 개발하였으며, MWCNT의 뛰어난 물리적 특성으로 인하여 SECA 접합부의 접합 특성이 향상됨을 확인하였다^{2,3)}.

본 연구에서는 SECA 내부에 적용된 MWCNT의 함유량이 SICA 및 SACA 방식으로 접합이 수행된 접합부의 접합 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 서로 다른 함유량의 MWCNT를 포함하는 SICA 및 SACA를 합성하고, QFP (Quad flat package) 시편에 대한 접합 테스트를 수행하여 MWCNT의 함유량에 따른 두 접합 시스템 간의 접합 특성 변화 경형을 비교 분석하였다.

2. 실험 재료 및 실험 방법

2.1 실험 재료

MWCNT-filled SECA의 합성을 위하여 에폭시계 열경화성 수지인 비스페놀 A가 기반재료인 바인더로 사용되었으며, BF₃MEA와 DDM이 촉매와 경화제로 각각 사용되었다. 또한, 고분자에 대한 플럭싱 기능을 부여하기 위하여 카르복실산이 환원제로 사용되었다. 고분자 내부에 분산된 MWCNT는 15~40nm의 직경과 30~50μm의 길이를 갖고, 고분자 내부에서의 균일한 분산을 위해 황산 (H₂SO₄)/질산 (HNO₃) 혼합 용액을 이용한 산처리를 통하여 화학적 표면 개질을 시행하였다⁴⁾. 평가에 적용된 SECA는 MWCNT의 함유량을 0, 0.03, 0.5, 2 wt%로 적용하였다. SECA 합성에 적용된 LMPA는 지름 45μm의 Sn-58Bi 공정솔더가 사용되었으며, SICA 및 SACA에 대하여 각각 40 vol%와 20 vol%로 적용하였다. SECA 접합 테스트를 위하여 사용된 QFP는 14 × 14 × 2.7mm 크기로 44개의 Sn이 도금된 Cu 리드가 1.0mm 리드피치로 형성되어 있다. SECA 접합부의 전기적 특성을 평가하기 위하여 QFP와 PCB (Printed circuit board)에는 각각 데이 지체인을 형성하였다.

2.2 SECA 접합 테스트

MWCNT 함유량이 SICA 및 SACA 방식 접합 시스템의 접합 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 QFP를 이용한 접합 테스트를 수행하였다. SICA 방식의 접합 공정에서는 PCB 상에 형성된 전극 단자의 형상과 동일하게 가공된 메탈 마스크를 세정이 완료된 PCB 상에 정렬하고 스쿼지 방식에 의해 SICA (LMPA: 40 vol%)를 전극 단자 상에 선택적으로 공급하였다. SICA의 공급이 완료된 후 QFP를 실장하고 접합 장비를 사용하

여 온도 프로파일에 따라 리플로우를 시행하였다. 또한, SACA 방식의 접합 공정에서는 전극 단자를 포함하는 접합부의 전체 영역에 SACA를 일괄 도포하고 QFP를 실장한 후 리플로우를 시행하였다. 접합에 적용된 리플로우 프로파일은 상온에서부터 LMPA의 용점보다 약 20℃ 높은 160℃ 까지 가열한 후 20초간 유지하여 LMPA의 용융, 유동과 인접 LMPA 간의 접촉에 의한 융합 그리고 전극 단자에 대한 젖음 거동에 의해 금속학적 도전 경로를 형성하고, 180℃ 까지 가열한 후 80초간 유지하여 고분자의 경화가 완료되도록 설정하였다.

접합이 완료된 후, 접합부의 전기 저항을 측정하고, QFP 리드에 대한 45° 인장 테스트를 수행하여 기계적 접합 강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MWCNT 함유량에 따른 SICA/SACA의 접합 특성 평가

MWCNT의 함유량이 SICA 및 SACA 접합부의 접합 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 전기 저항 측정 및 45° 인장 테스트를 수행하였다. SECA 접합 시편에 대한 전기 저항 측정결과인 Fig. 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, SICA 및 SACA 모두에서 낮은 함량의 MWCNT를 포함 (0.03 wt%)하는 접합 시편에서 MWCNT를 포함하지 않는 경우와 비교하여 미소하게 향상된 전기적 특성을 나타내었다. 이와 같은 전기적 특성의 향상은 접합부 내부에 존재하는 MWCNT의 전기 전도도에 기인된 것으로 판단된다. 그러나 MWCNT의 함유량이 증가함에 따라 전기 저항은 SICA 및 SACA 방식 모두에서 증가하는 경향을 나타내었다.

또한, SECA 접합 시편에 대한 45° 인장 테스트 결

Fig. 2 Electrical resistance of the quad flat package (QFP) assembly for MWCNT-filled SICA and SACA with different MWCNT contents

Fig. 3 45° lead pull strength of the quad flat package (QFP) assembly for MWCNT-filled SICA and SACA with different MWCNT contents

과인 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이, SICA 및 SACA 방식 모두에서 MWCNT를 포함하지 않는 경우와 비교하여 낮은 함량의 MWCNT를 포함하는 접합 시편에서 향상된 기계적 접합 강도를 나타내었다. 이와 같은 강도 향상 효과는 도전 경로의 외부에 감싸는 경화가 완료된 고분자 내부에 분포하는 MWCNT 고유의 뛰어난 기계적 특성 및 MWCNT의 가교역할에 의한 응력 분산효과에 기인한 것으로 판단된다⁵⁾. 본 연구에서는 고분자 내부에서의 MWCNT의 양호한 분산을 위해 산처리통하여 MWCNT에 대한 화학적 표면 개질을 시행하였다. 산처리에 의해 MWCNT의 표면에 형성되는 카르복실기 (-COOH)의 극성 반발력에 의해 MWCNT는 고분자 내부에서 균일한 분산 상태를 확보하게 된다⁶⁾. 또한, MWCNT 표면에 형성된 카르복실기 그룹은 고분자 체인과 공유 결합을 형성하여⁵⁾ 고분자의 기계적 특성 (강도, 강성, 인성 등)을 향상시키며, 고분자 내부에서의 균열 전파 시에 고분자와 공유 결합한 MWCNT는 균열 전파에 저항하여 가교에 의한 분기 (Bifurcation)에 의해 응력을 주변의 고분자 영역으로 분산 시킨다⁷⁾.

그러나 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 MWCNT의 함유량이 증가함에 따라 SICA 및 SACA 방식 모두에서 기계적 접합 강도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3.2 MWCNT 함유량에 따른 SICA/SACA의 도전 경로 형상 평가

MWCNT의 함유량 증가에 따른 SICA 및 SACA 접합 시편의 접합 특성 감소의 원인을 규명하기 위하여 단면 가공을 통한 접합 시편의 도전 경로 형상 및 파면 분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있는 바와 같이, SICA의 접합부는 모든 MWCNT 함유량 조건에서 용융 LMPA의 양호한

Fig. 4 Morphology of the conduction path between QFP lead and conduction path of substrate and the fracture surface on the substrate for MWCNT-filled SICA and SACA with different MWCNT contents

융합 및 젖음 거동에 의해 대향하는 단자 간을 금속학적으로 연결하는 넓고 안정적인 도전 경로를 형성하였으며, MWCNT의 함유량 변화에 따른 도전 경로 면적의 변화는 크게 발생하지 않았다. 그러나 45° 인장 테스트 후의 파면 분석 결과에서 나타낸 바와 같이 MWCNT의 함유량이 증가함에 따라 도전 경로 내부에 검정색의 결함이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결함은 도전 경로 형성 시에 도전 경로 외부로 빠져나오지 못한 MWCNT 함유 고분자로 확인되었다. 이에 반하여, SACA의 접합부는 MWCNT 함유량이 증가함에 따라 접합부를 구성하는 도전 경로의 면적이 감소함을 확인할 수 있다. MWCNT의 함유량 증가에 따른 접합 시편의 도전 경로 형상 변화는 MWCNT 함유량 증가에 따른 고분자의 점도 증가⁸⁾ 및 이에 따른 고분자 내부에서의 용융 LMPA의 유동성, 융합 및 젖음 거동 특성 감소에 기인하는 것으로 판단할 수 있으나, SICA 및 SACA 접합 방식 각각에서 확연히 다른 형상의 도전 경로 약화 경향을 나타내었다. 이와 같은 MWCNT의 함유량 증가에 따른 SICA 및 SACA 접합 방식에서의 도전 경로의 형상 차이는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 접합부에 대한 SECA의 공급 방식 및 각각의 SECA 내부에 포

Fig. 5 Comparison of pad coverage and distance between the LMPA fillers within the polymer for the (a) SICA and (b) SACA systems

합된 LMPA 함유량에 따른 도전 경로 형성 방식 차이에 있는 것으로 판단된다. SICA 접합 방식의 도전 경로 형성은 접합 초기 전극 단자 상에 국부적으로 공급된 좁은 공급 영역 내에서의 높은 체적율을 갖는 용융 LMPA의 융합 및 젖음 거동에 의해 이루어지며, 고분자 내부에서의 용융 LMPA의 유동은 도전 경로 형성에 있어서 주요한 요인으로서는 작용하지 않는다. 이에 따라, 좁은 공급 영역 내에 존재하는 많은 양의 밀집된 용융 LMPA에 기인한 용융 LMPA 간의 접촉 기회 증가 및 이로 인한 융합, 젖음 거동의 증가로 인하여 넓고 안정적인 도전 경로를 형성하였으며, MWCNT의 함유량 증가에 따른 점도 증가에 의한 외부 도전 경로 면적의 감소는 나타나지 않았다. 그러나 MWCNT의 함유량 증가함에 따른 SICA 공급 영역 내에서의 국부적 점도 증가에 의한 고분자의 유동성 감소로 인하여 도전 경로 외부로 빠져 나오지 못하고 도전 경로 내부에 갇힌 MWCNT 함유 고분자 형태의 결합이 증가되었다. 이에 반하여, SACA 접합 방식의 도전 경로 형성은 전극 단자 및 기판 영역을 포함하는 넓은 공급 영역 내에 존재하는 낮은 체적율의 용융 LMPA에 의한 유동 및 융합, 젖음 거동에 의해 이루어진다. 넓은 영역에 존재하는 적은 양의 LMPA 간의 접촉에 의한 융합의 기회는 LMPA 입자 간의 먼 거리로 인해 줄어들게 된다. 그러므로 고분자 내부에서의 용융 LMPA의 유동 특성은 도전 경로의 형성을 위한 인접한 용융 LMPA 간의 접촉 기회 확보를 위하여 매우 주요한 요인으로 작용한다. 따라서 고분자의 점도는 SACA 방식에서의 도전 경로의 형성에 큰 영향을 미치게 되며, MWCNT의 함유량 증가에 따른 고분자 내부의 LMPA의 유동성 감소와 이에 따른 용융 LMPA 간의 접촉 기회 감소로 인한 융합 거동의 감소로 인하여 SACA 접합부의 외부 도전 경로 면적은 MWCNT의 함유량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 MWCNT 함유량 증가에 따른 실효한 도전 경로 면적의 감소로 인하여 SICA (내부 결합 증가) 및 SACA (도전 경로 면적 감소) 접합 방식 모두에서 전기적/기계적 접합 특성이 감소는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 SECA 내부에 적용된 MWCNT의 함유량이 SICA 및 SACA 방식으로 접합이 수행된 접합부의 접합 특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 서로 다른 함유량의 MWCNT를 포함하는 SICA 및 SACA를 합성하고, QFP 시편에 대한 접합 테스트를 수행하여 MWCNT의 함유량에 따른 두 접합 시스템 간의 접

합 특성 변화 경향을 비교 분석하였다. 평가 결과를 통하여, 낮은 함유량의 MWCNT가 적용된 경우에는 SICA 및 SACA 접합 방식 모두에서 MWCNT의 물리적 특성에 기인한 전기적/기계적 접합 특성의 향상이 나타나지만, MWCNT의 함유량이 증가함에 따른 고분자의 점도 증가로 인한 도전 경로의 실효한 접합 면적 감소로 인하여 접합 특성은 감소하는 경향을 나타내었다. 이때에 접합부에 대한 SECA의 공급 방식 및 LMPA 함유량에 따른 도전 경로 형성 메커니즘의 차이로 인하여 SICA 및 SACA 접합에서의 MWCNT의 함유량 증가에 따른 도전 경로 형상 악화는 서로 다른 경향을 나타내었다. 본 연구를 통하여 얻은 보강제의 첨가나 다른 원인에 의한 고분자의 점도변화에 따른 SICA 및 SACA의 도전 경로 형성 경향에 대한 결과들은 향후 관련 연구들에 유용한 자료로 사용될 것이라 판단된다.

후 기

본 논문은 2017년도 정부 (미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 (No. 2017R1C1B5076997)으로 연구되었으며 관계자 여러분께 감사드립니다.

ORCID: Byung-Seung Yim: <http://orcid.org/0000-0002-9181-3845>

ORCID: Jong-Min Kim: <http://orcid.org/0000-0001-9206-0382>

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, *J. Korean Weld. Join. Soc.* 27 (3) (2009) 23-31.
<https://doi.org/10.5781/KWJS.2009.27.3.023>
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.
<https://doi.org/10.1007/s10854-014-2290-7>
3. B. S. Yim, J. I. Lee and J. M. Kim, Reliability Properties of Carbon Nanotube-filled Solderable Anisotropic Conductive Adhesives, *J. Weld. Join.* 35 (2017) 15-20.
<https://doi.org/10.5781/jwj.2017.35.3.3>
4. Y. Hwang, M. Kim and J. Kim, Role of Direct Covalent Bonding in Enhanced Heat Dissipation Property of Flexible Graphene Oxide-Carbon Nanotube Hybrid Film, *Thin Solid Films*, 545 (2013) 116-123.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.07.051>
5. 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.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.073>
6. H. Jiang, M.J. Yim, W. Lin and C.P. Wong, Novel Non-conductive Adhesives/Films with Carbon Nanotubes for High Performance Interconnects, *IEEE Trans. on Compon. Packag. Technol.* 32 (2009) 754-758.
<https://doi.org/10.1109/tcapt.2009.2014742>
7. M. Shtein, R. Nadiv, N. Lachman, H. D. Wagner and O. Regev, Fracture Behavior of Nanotube-polymer Composites: Insights on Surface Roughness and Failure Mechanism, *Compos. Sci. Technol.*, 87 (2013) 157-163.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.07.016>
8. W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, A Review and Analysis of Electrical Percolation in Carbon Nanotube Polymer Composites, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 1486-1498.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.06>