

카르복실산계 환원제를 통한 저융점 솔더입자가 포함된 이방성 전도성 접착제의 젖음 특성 향상 연구

김효미 · 김주현[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2009년 9월 7일 접수, 2009년 10월 7일 수정, 2009년 10월 16일 채택)

Enhancement of Wetting Characteristics for Anisotropic Conductive Adhesive with Low Melting Point Solder via Carboxylic Acid-based Novel Reductants

Hyo-Mi Kim and Joo-Heon Kim[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received September 7, 2009; Revised October 7, 2009; Accepted October 16, 2009)

초록: 고 신뢰도와 높은 물성을 갖는 이방성 전도성접착제(anisotropic conductive adhesive, ACA)용 레진 개발을 위하여, 환원특성을 갖는 카르복실산을 포함한 bisphenol F계열의 에폭시 레진에 저융점 솔더입자(low melting point alloys, LMPA)를 분산시켜 제조하였다. LMPA의 용접에서의 에폭시 레진의 경화특성 및 온도에 따른 유변학 특성을 동적 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)와 레오미터(rheometer)로 측정하여 최적화된 ACA 접합 공정을 설계하였다. 접합 공정시 LMPA 표면에 생성되는 산화막을 제거하여 높은 전기전도도와 안정적인 전기적 특성을 얻을 수 있도록 세가지 종류의 카르복실산을 환원제로 사용하여 각각의 젖음(wetting) 특성을 확인하였다. 부틸 카르복실산은 28°의 낮은 젖음각을 나타내었으나, 경화반응 중 다량의 기포가 발생하는 문제가 있었다. 그러나, 이관능성 카르복실산(1,3-bis(2-carboxypropyl)tetramethyl disiloxane(2-CTMS)) 및 1,3-bis(3-carboxypropyl)tetramethyl disiloxane(3-CTMS))의 경우, 기포의 발생 없이 각각 18°와 20.3°의 매우 우수한 젖음 특성을 보였다.

Abstract: The low viscous epoxy resin(bisphenol F) with carboxylic acid as the reductants was introduced for high performance and reliability in the ACA with a low melting point alloy filler system. The curing characteristics of the epoxy resin and temperature dependant viscosity characteristic of epoxy resin at the melting temperature of LMPA were investigated by dynamic mode of differential scanning calorimetry (DSC) and rheometer, respectively. Based on these thermo-rheological characteristics of epoxy resin and LMPA, the optimum process system was designed. In order to remove the oxide layer on the surface of LMPA particle, three different types of carboxyl acid-based reductant were added to the epoxy resin. The wetting angles were about 18° for carboxypropylsiloxane, and 20.3° for the carboxy-2-methylethyl-siloxane, respectively.

Keywords: low melting point alloys(LMPA), anisotropic conductive adhesive(ACA), wetting, thermo-rheological property.

서론

21세기에 들어서면서 정보통신기기의 진보에 따라 반도체 패키지의 고집적화, 고성능화, 저비용화, 소형화가 가속화되고 있다. 또한, 최근 차세대 디스플레이로 주목받고 있는 e-paper와 같은 플렉서블 디스플레이는 우수한 굴곡성을 가져 접거나 말 수 있는 특징을 가지고 있어 장착될 마이크로 부품의 안정적인 전기적/기계적 특성과 고집적화에 대한 연구가 급속히 진행되고 있다.¹

이러한 전자 패키지 기술 중 솔더링 기술은 납이 가지는 우수한 특성으로 Sn-37Pb 공정 솔더를 이용한 기술이 폭넓게 이용되어왔다.² 그러나, 최근 Sn-37Pb 공정 솔더가 인체와 환경에 대한 악영향과 오존층 파괴 등 심각한 환경적 문제와 국제적인 환경규제로 인해 공정 솔더를 대체할 새로운 접합재료로 각종 무연 솔더(Pb-free solder) 및 친환경 도전성 접착제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4} 무연 솔더 중 대표적으로 사용되고 있는 솔더는 Sn/Ag($T_m=217\text{ }^\circ\text{C}$)과 Sn/Ag/Cu($T_m=221\text{ }^\circ\text{C}$) 등을 들 수 있다. 그러나, 이들 솔더는 기존의 공정 솔더에 비해 상대적으로 높은 융점을 가짐으로써 공정 온도의 고온화 및 높은 공정 비용과 같은 많은 문제를 야기한다.⁵

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

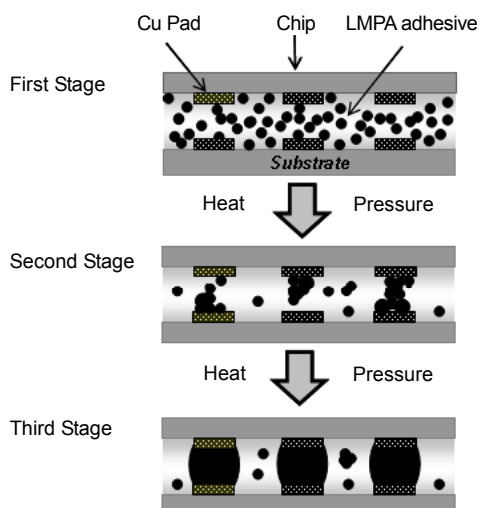


Figure 1. Process of low melting point alloy adhesive application.

반면에, Sn/ 52In($T_m=118\text{ }^\circ\text{C}$)와 Sn/58Bi($T_m=139\text{ }^\circ\text{C}$)의 경우, 낮은 융점의 특성 때문에 일반 솔더에 비해 저온 프로세스가 가능하며, 환경친화적(무연, 독성 금속 미함유)이며, 플렉스와 세척공정의 불필요 등으로 인해 프로세스 간이화가 가능할 뿐 아니라 솔더링이 불가능한 재료에도 사용 가능하다. 또한, 미세피치 대응 및 열피로 특성 향상과 같은 장점을 또한 가지고 있다.⁶

일반적인 도전성 접착제(anisotropic conductive adhesives, ACAs)는 폴리머 레진과 도전 솔더 입자로 이루어져 있다. 이러한 도전성 접착제는 상용화된 이방성 전도성 접착제의 도전 메커니즘은 Figure 1에 나타난 바와 같이 폴리머 내부에 포함된 솔더 입자가 상하 단자에 구속되어 기계적·물리적 접촉에 의해 도전이 이루어지는 방식으로 이루어진다. 그러나, 프로세스 과정 중 솔더 입자 주변에 생성되는 산화막으로 인해 야기되는 불안정한 접촉저항으로 인해 낮은 도전성과 접합강도 및 불안정한 전기적 특성 등의 커다란 단점을 가지고 있다.^{4,7,8} 이러한 단점들을 해결하기 위해 카르복실산을 환원제로 이용하여 솔더간의 젖음(wetting)에 의한 금속학적 결합을 형성시켜 전기적 특성을 향상시키는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,9,15,16}

본 연구에서는 프로세스 상의 점도 조절 및 높은 유연성을 갖는 ACAs 재료를 제조하기 위하여 실록산 개질 에폭시(epoxy terminated siloxane oligomer: ETSO)를 bisphenol F와 공중합하였으며, 이에 세 종류의 카르복실산을 에폭시 레진에 블렌드하여 에폭시 레진과 저융점 솔더 입자(low melting point alloys, LMPA)의 상용성 및 젖음현상을 확인하기 위하여 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. 또한, LMPA를 포함한 bisphenol F의 열적, 유변학적 현상을 기반으로 최적화된 접합 공정을 설계하였다.

접합 공정

Figure 2는 본 연구에서 개발한 LMPA를 함유한 에폭시 레진을 이용한 단자간 접촉방법 및 반도체 장비의 실장방법을 나타내고 있다.^{10,11} 이때, 본 실장방법은 크게 3단계로 구성된다.

첫 번째 단계(T_0)에서 LMPA를 포함하는 에폭시 레진을 기판과 칩 사이에 도포되고, 기판과 칩은 대항하는 전극에 대하여 정렬된다. 정

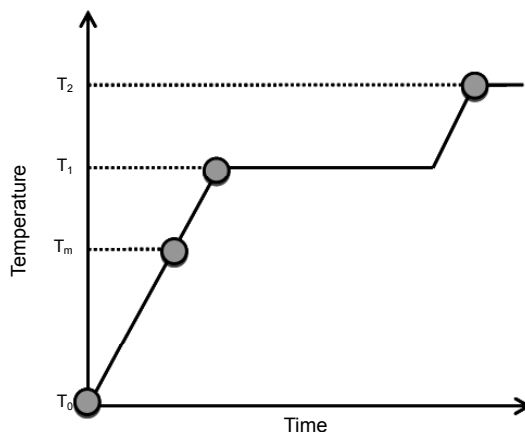


Figure 2. B stage of the ACA using the temperature.

렬이 완료된 ACA에 대하여 열을 가하게 되면 에폭시 레진의 화학적 반응으로 인하여 점성이 천천히 낮아지게 된다. 두 번째 단계(T_1)는 LMPA의 융점(T_m)보다 높고, 에폭시 레진의 경화가 완료되지 않는 범위이다. 이 단계에서는 온도가 LMPA의 융점에 이르게 되면 용융이 되어 상하부 단자의 높이 변화에 의해 에폭시 레진 내부에서 유동이 발생된다. 이 유동은 용융된 LMPA의 유동에 대한 추진력으로 작용하게 되어 주변의 용융된 LMPA와 결합하며 전도 패스를 형성하게 된다. 마지막 단계(T_2)는 에폭시 레진을 경화시키는 경화 단계로써, 가열온도가 에폭시 레진의 경화온도까지 이르게 된다. 이때에는 에폭시의 경화에 의하여 대항하는 단자를 고착시키며, 인접 전도 패스 간의 절연성도 확보하게 된다.

접합 공정 동안에 요구되는 사항은 용융 입자가 젖음과 융합을 진행하는 동안 용융 입자의 유동을 방해하지 않도록 에폭시 레진이 낮은 점성을 가져야 한다는 점과 에폭시 레진이 도전 입자의 융합과 젖음을 방해하는 용융 입자 주변에 생성되는 산화막을 제거해야 한다는 점이다.^{10,12} 산화막 제거를 위해 카르복실산을 포함한 새로운 환원제를 이용하여 솔더간의 젖음에 의한 금속학적 결합을 형성시켜 전기적 특성을 향상시키는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다.^{5,9} 여러 연구에서 이미 잘 알려진 바와 같이 카르복실산은 수화반응 메커니즘을 따라 용융 입자의 표면에 생성된 산화막을 제거한다.¹⁰⁻¹³ 이때, 카르복실산을 포함한 환원제는 에폭시 레진의 높은 경화 특성의 발현을 위해 분자단위에서의 혼합인 높은 상용성을 가져야 하며, 동시에 경화반응 중 문제가 될 수 있는 기포의 생성이 최소화되어야 한다.¹³

실 험

실험재료. 본 실험에 사용된 에폭시수지는 선형 이관능성 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol F (DGEFBF, YD-170(국도화학))가 사용되었으며, 에폭시 당량은 166 g/eq를 기준으로 하였다. 에폭시 수지는 진공오븐 속에서 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기 용제 등을 2시간 이상 제거한 후 즉시 사용하였으며, 경화제로는 대칭성 방향족 아민인 4,4-diaminodiphenylmethane (DDM, TCI-Korea)과 양 말단에 에폭시가 도입된 실록산 올리고머(KF-105, 신에즈 실리콘)를 사용하여 별도의 정제 과정없이 경화제 공중합체를 만들었다. 새로운 환원제 제조를 위해 1, 1, 3, 3-tetramethylsiloxane,

5, 5, 7, 7-tetramethyl-5, 7-disila-6-oxa-undecanedinitrile, 1, 3-bis-(3-cyanopropyl)-tetramethyldisiloxane 그리고 methacrylic acid 등을 Aldrich사로부터 구입하여 별도의 정제없이 사용하였으며, 환원제 합성을 위한 촉매로는 백금촉매(SYL-OFF 4000; dow corning)가 사용되었다. 폴리머 내부에 포함된 자용점 솔더 입자는 지름 760 μm 를 갖는 Sn/58Bi ($T_m=141$ $^{\circ}\text{C}$, Senju Industrial Company)가 사용되었다.

ETSO-DDM 합성 및 DGEBF 레진과의 블렌딩. 에폭시 수지와 실록산 올리고머의 상용성을 높이기 위하여 양 말단에 에폭시 그룹을 갖는 실록산 올리고머(epoxy terminated siloxane oligomer, ETSO)와 DDM을 사용하여 ETSO-DDM 공중합체를 합성하였다. 40 phr (parts per hundred resin by weight)의 ETSO와 계산된 양의 DDM을 질소 분위기하에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 반응시켜 ETSO-DDM 공중합체를 합성하였다. 합성된 ETSO-DDM 공중합체와 DGEBF를 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 교반하여 실온의 진공오븐에서 생성된 기포를 제거하였다.

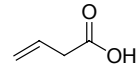
1,3-Bis(3-carboxypropyl)tetramethyldisiloxane(3-CTMS) 합성. 교반기가 장착된 질소 분위기 하의 플라스크에 0.037 mol의 5, 5, 7, 7-tetramethyl-5, 7-disila-6-oxa-undecanedinitrile과 50 mL의 염산을 넣고 15시간 동안 환류 냉각시켰다. 반응 후 생성물을 드라이 아이스를 이용하여 급속냉각시켜 결정화된 1,3-bis(3-carboxypropyl)tetramethyldisiloxane (3-CTMS)를 얻을 수 있었다.¹⁴

1,3-Bis(2-carboxypropyl)tetramethyldisiloxane(2-CTMS) 합성. 교반기가 장착된 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 1 mol의 1,1,3, 3-tetramethyldisiloxane, 2 mol의 methacrylic acid와 백금촉매를 넣고, 353 K에서 24시간 동안 환류 냉각시켰다. 반응 후 남아있는 미반응물을 제거하기 위하여 여과와 증발을 실시하였다. 그 결과 최종 생성물인 어두운 노란색의 1,3-bis(2-carboxypropyl)tetramethyldisiloxane (2-CTMS)를 얻을 수 있었다.

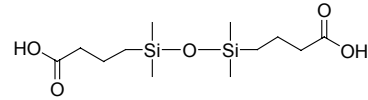
FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 분석. 합성된 ETSO-DDM, 3-CTMS 및 2-CTMS의 구조 확인을 위하여 FT-IR (Magna 75, Nicolet, USA)을 이용하여 ETSO-DDM 공중합체의 분자 구조를 400-4000 cm^{-1} 범위에서 분석하였다. $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼은 Varian사의 Gemini 2000을 이용하여 실온에서 CDCl_3 을 용매로 ETSO-DDM 공중합체의 분자 구조를 파악하였다.

열적-유변학적 특성 분석. 합성된 에폭시 복합재료의 열적-유변학적 특성을 조사하기 위하여 시차 주사 열량계(Q100, TA instruments, USA)와 레오미터(RMS800, TA instruments, USA)가 사용되었다. 공정 조건하에서의 에폭시 레진의 최대 발열 온도 및 경화 특성과 LMPA의 용점을 알아보기 위해 동적 조건의 DSC를 사용하여 관찰하였다. 동적 DSC 분석은 질소 분위기 하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 30~300 $^{\circ}\text{C}$ 범위 내에서 이루어졌다. 합성된 에폭시 복합재료의 온도에 따른 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 50 mm의 지름을 갖는 원형판 위에 에폭시 레진을 올리고 1 Hz의 주파수를 사용하여 DSC 분석과 동일한 가열속도로 실온에서부터 250 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하며 점도변화를 측정하였다.

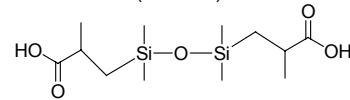
젖음 테스트(Wetting Test). LMPA의 젖음 실험을 위해 20 mm \times 20 mm FR-4 기판상에 16 mm \times 16 mm \times 18 μm 의 크기를 갖는 Au 전극 표면을 제작하였다. 전극의 표면처리는 1분간 아세톤



3-butenoic acid (BA)



1,3-bis(3-carboxypropyl) tetramethyldisiloxane (3-CTMS)



1,3-bis(2-carboxypropyl) tetramethyldisiloxane (2-CTMS)

Scheme 1. Chemical structure of the carboxylic acid used in this study.

초음파 세척을 한 뒤 증류수로 세척한 후 건조시켜 표면처리 하였다. Au 기판 위에 760 μm 의 지름을 갖는 LMPA 입자를 실장하고 Scheme 1에 명시된 카르복실산의 종류에 따른 젖음 정도를 측정하기 위하여 각각의 카르복실산을 에폭시 레진에 블렌딩한 후, 공정 조건에 맞게 경화시켰다. 경화가 끝난 기판은 단면을 연마 가공하여 솔더의 젖음각을 광학현미경(VHX-100; KEYENCE Co.)으로 측정하였다.

결과 및 토론

ETSO-DDM 구조 분석. 본 연구에서 합성한 ETSO-DDM의 구조 확인을 위한 FT-IR 스펙트럼과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 ETSO와 ETSO-DDM 모두에서 1020~1100 cm^{-1} 부근의 Si-O-C 피크와 1015 cm^{-1} 에서 Si-O-Si 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러나, ETSO와는 달리 ETSO-DDM 공중합체의 경우, 3400~3500 cm^{-1} 부근에서 아민 결합에 의한 O-H 피크를, 1640~1650 cm^{-1} 부근에서 N-H 피크를 각각 관찰할 수 있었다. 또한, 1360 cm^{-1} 대에서 C-H 피크를 관찰함으로써 ETSO-DDM이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

합성한 ETSO-DDM의 보다 정확한 분자구조확인을 위하여 수행한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 분석 결과 역시 상기 FT-IR 분석 결과와 동일한 결과를 나타내고 있는데, Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 $\delta=6.9$ 와 $\delta=6.5$ 에서 방향족 C-H 피크와 $\delta=4.0$ 에서 N-H 피크, $\delta=3.8$ -3.5에서 C-H 피크와 히드록시기에 의해 옮겨진 C-H $\delta=3.5$ -3.0 및 $\delta=0.5$ 에서 Si-CH₃ 피크를 관찰함으로써 ETSO-DDM의 합성을 확인할 수 있었다.

3-CTMS 및 2-CTMS 구조 분석. 본 연구를 통해 새로이 합성된 분자량이 동일한 두 종류의 이관능성 카르복실산의 구조 분석을 위하여 FT-IR 스펙트럼과 $^1\text{H-NMR}$ 분석 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 3-CTMS와 2-CTMS 모두에서 1075 cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 피크와 1710 cm^{-1} 와 3000 cm^{-1} 카

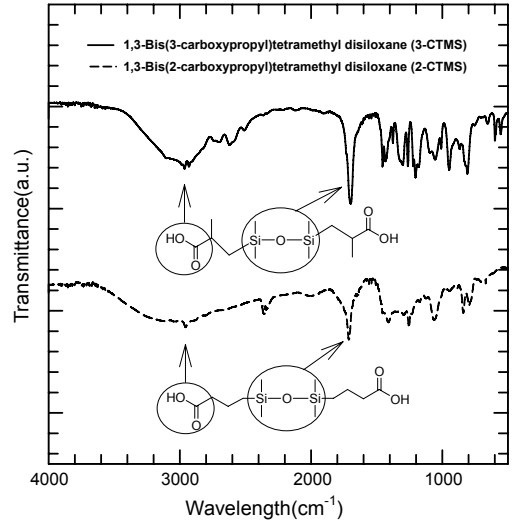
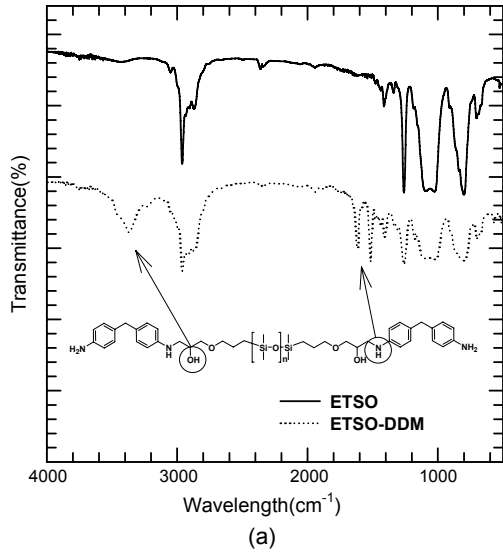


Figure 4. FT-IR spectra of dicarboxylic acids.

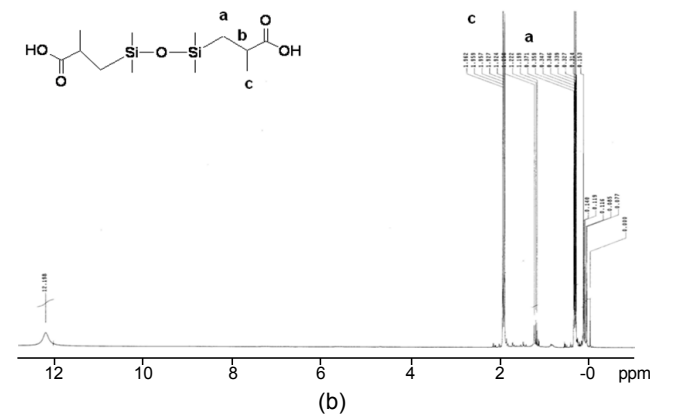
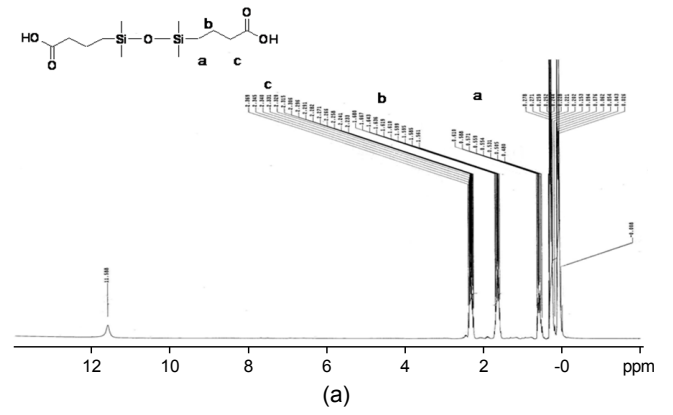
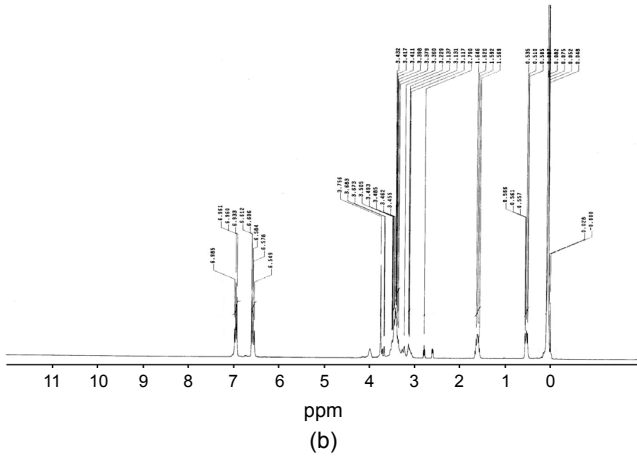


Figure 5. ¹H-NMR spectrum of dicarboxylic acid: (a) 3-CTMS; (b) 2-CTMS.

Figure 3. FT-IR spectra (a) and ¹H-NMR spectrum (b) of newly synthesized ETSO-DDM.

르복실산을 나타내는 C=O기와 O-H기를 각각 확인함으로써 환원 특성을 가진 카르복실계 작용기가 실록산의 말단기에 올바르게 붙어 있음을 확인할 수 있었다. 두 종류의 이방성 카르복실산간에 미세하게 존재하는 구조적 차이를 관찰하기 위하여 ¹H-NMR 스펙트럼 분석을 시행하였으며, 이를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 3-CTMS, 2-CTMS에서 모두 $\delta=0.278-0.359$ 부근에서 Si-CH₃ 피크와 $\delta=11.588$ 에서 카르복실산 피크가 나타났다. 그러나, 3-CTMS(Figure 5(a))에서는 2-CTMS(Figure 5(b)) 달리 $\delta=0.48-0.61$ 과 $\delta=1.61$ (a, b)에서 C-H 피크 및 $\delta=2.233-2.369$ (d)에서 카르복실산기에 의해서 옮겨진 C-H 피크가 관찰된 반면, 2-CTMS은 Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 $\delta=1.95$ (a, b) 부근에서 C-H 피크와 결과지로 붙은 CH₃ 피크가 $\delta=1.199-1.258$ (c)에서 각각 관찰됨으로써 3-CTMS와 2-CTMS의 미세한 구조적 차이를 확인할 수 있었다.

열적-유변학적 특성. ACA 용 레진 내 솔더의 유동성에 영향을 미치는 LMPA (Sn/58Bi) 입자의 용융점 (T_m)에서의 ETSO-DDM/DGEBF의 경화 특성과 온도에 따른 유변학적 특성을 관찰하여 이를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타낸 바와 같이 Sn/Bi 솔더 입

자의 용융점 (T_m)은 140 °C 그리고 레진의 경화온도 (T_c)는 195 °C 부분에서 관찰되었으며, 솔더의 용융점과 레진 경화온도 사이에서 ACA 레진의 경화도는 0.5를 나타내고, 점도는 34.8 cps로 매우 낮은 점도로 유지됨을 확인할 수 있는데, 이를 통해 솔더 입자의 융점에서 입자가 완전히 용융되어 뭉침과 응집을 통한 interconnection을 형성한 뒤 레진의 경화에 의해 고정된 구조를 형성하기 위해 충분한

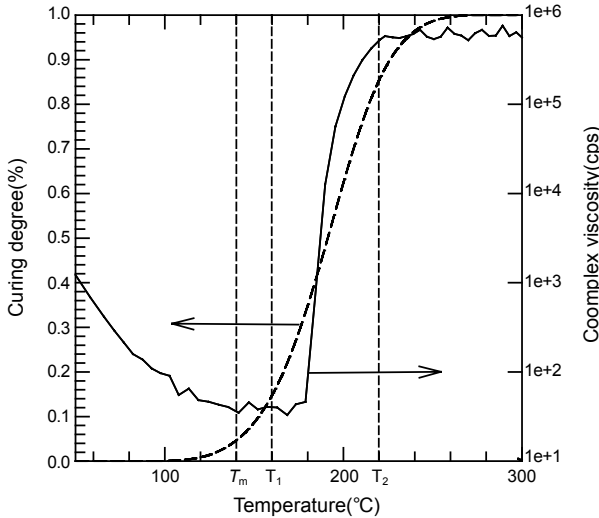


Figure 6. Curing rate and rheological spectrum at a heating rate of 10 °C/min for the epoxy resin and LMPA filler.

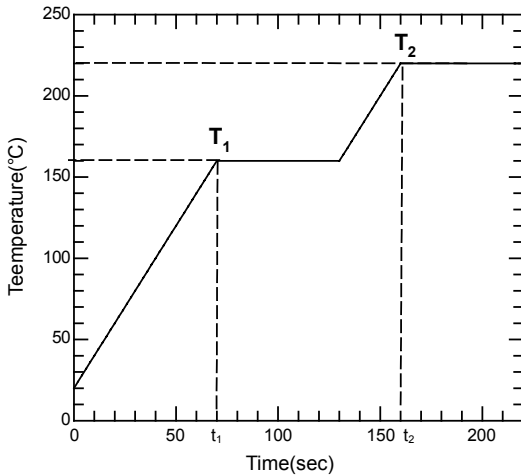


Figure 7. Temperature profiles of epoxy resin with a LMPA filler.

유동성을 확보하고 있음을 알 수 있다. Figure 7은 DSC 및 레올로지 분석 결과를 바탕으로 ETSO-DDM/bisphenol F 레진의 B-stage 공정 조건을 나타내고 있다.

앞에서 설명된 바와 같이 ACA 레진의 B-stage는 솔더 입자가 충분히 용융되어 젖음 및 용융 현상이 일어나는 솔더 반응 영역(solder process stage)과 에폭시 레진의 경화에 의하여 접합이 완료되는 경화 영역(curing stage)으로 구성된다. 솔더 반응 영역에서는 ACA 레진 내부에서 용융된 LMPA가 유동, 융합 및 젖음 현상을 나타낼 수 있도록 LMPA의 용점보다 20 °C 정도 높은 약 160 °C에서 60초간 유지하였으며, 이 단계에서 에폭시 레진이 낮은 경화도 및 점도를 나타냄으로써 에폭시 내부에서 용융된 LMPA는 안정적인 전도 패스(path)를 형성하였다. 이렇게 패스를 형성된 레진은 솔더 반응 영역을 지나면 다시 2 °C/sec의 승온 속도로 220 °C까지 가열한 후 60 초간 등은 상태로 유지함으로써 안정된 경화구조를 형성하게 된다(경화영역). 이때, 안정적인 접촉 저항 및 접합 강도 특성을 나타내기 위해서 에폭시 레진의 경화도는 0.8 이상을 유지하였다.

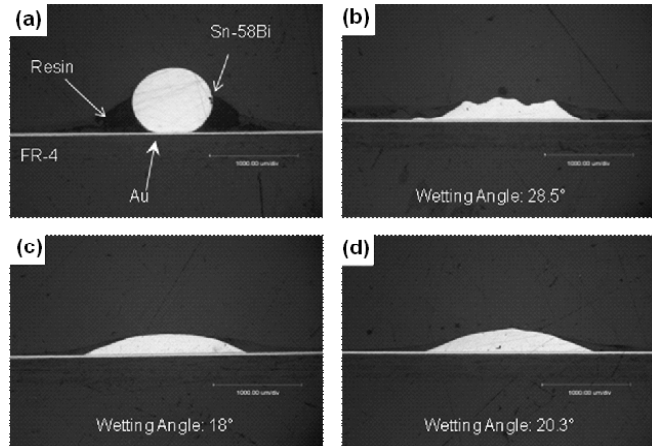


Figure 8. Optical cross-section micrograph of eutectic Sn/Bi LMPA filler in (a) epoxy resin only; (b) epoxy resin with BA; (c) epoxy resin with SBA; (d) epoxy resin with SMA.

솔더 입자의 젖음 실험. 카르복실산의 종류에 따른 환원특성이 ACA 레진 내에서 LMPA의 젖음 특성에 어떤 영향을 미치는지 살펴 보기 위해 Scheme 1에 제시된 카르복실산을 ACA 수지에 블렌드하여 LMPA와 기판 표면의 젖음각을 관찰하였다. 기판 위에서 솔더 입자의 산화막이 올바르게 제거되었음을 확인하기 위해서는 기판의 표면과 솔더 입자 사이의 젖음각이 90° 보다 작아야 한다. 또한, 카르복실산과 솔더 입자의 표면에 존재하는 산화막과의 화학 반응으로 생성되는 물이나 잔류용매에 의해 생성되는 기포가 최소한으로 발생되어야 ACA가 올바른 특성을 보이게 된다. 따라서, 카르복실산을 포함한 환원제는 최소한의 용매를 함유해야 하며, 이는 역시 접합공정 이전에 모두 제거되어야 한다.

Figure 8은 카르복실산의 종류의 다른 Sn/58Bi 입자의 젖음 현상을 알아보기 위하여, (a) 순수 에폭시 레진과 (b) BA, (c) 3-CTMS 및 (d) 2-CTMS 환원제를 각각 블렌드한 에폭시 레진의 젖음 테스트 후의 형상을 비교 관찰하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 (a)를 제외한 (b), (c) 및 (d)의 서로 다른 환원제에 있어 모든 경우에 뚜렷한 환원 특성을 보였는데, 이때, 용융된 솔더의 젖음각은 각각 28.5°, 18°과 20.3°로 세 개 환원제 모두에서 젖음각이 90° 이하의 우수한 환원 특성을 보였다. 이러한 결과는 이전의 연구에 비해 현저히 낮은 젖음각 수치로써, 사용된 환원제의 환원특성이 매우 뛰어난 것을 알 수 있다.^{15,16} 그러나, 이러한 높은 환원특성에도 불구하고 BA (Figure 8(b)) 환원제를 포함한 에폭시 시스템은 각각 3-CTMS (Figure 8(c))와 2-CTMS (Figure 8(d)) 포함한 에폭시 시스템에 비해 접합 공정 중 발생하는 다량의 기포로 인해 접합 형상이나 또는 접합면이 고르지 못하고 기포가 내포된 채로 경화됨으로 인한 단선 등의 문제점을 가지는 구조 가짐을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 BA의 낮은 분자량에 기인한 낮은 끓는점(169 °C)으로 인한 물질의 기화 현상과 공정과정 중 생성되는 수분에 의한 것으로 해석될 수 있다. 그러나, BA에 비하여 본 연구에서 합성된 3-CTMS와 2-CTMS는 상대적으로 높은 분자량으로 인해 높은 끓는점을 나타내며, 체인에 실록산기를 도입함으로써 수분의 생성을 감소시킬 수 있음으로 인해 기포의 발생을 최소화할 수 있었다. 이러한 결과로부터 3-CTMS

및 2-CTMS를 포함한 ACA 수지의 경우, BA에 비해 LMPA와 전극 표면 사이에서 매우 뛰어난 젖음 특성을 보임과 동시에 높은 전기전도 신뢰성을 가지게 됨을 확인할 수 있었다.

결론

도전성 접착제가 갖는 우수한 특성들로 인해 응용 범위가 점차 확대되어가고 있고 그 시장 규모 또한 증가하는 추세에 있다. 본 연구에서 기존의 ACA의 단점을 극복하기 위하여 무연 솔더인 LMPA를 포함한 새로운 ACA 시스템을 도입하였으며, ACA 프로세스의 문제점인 레진의 고점도를 해결하기 위하여 비스페놀 F계 에폭시에 저점도의 실록산 레진을 중합함으로써 희석제를 필요로 하지 않는 새로운 ACA용 레진을 개발하였다. 또한, ACA용 솔더의 산화막으로 인한 접합 특성 저하를 해결하기 위해 새로운 카르복실산계 희석제를 합성하여 본 연구의 ACA 시스템에 적용하였다.

새롭게 개발된 환원제를 포함한 ACA 레진은 카르복실산의 뛰어난 환원 특성에 의하여 접합 공정시 LMPA 표면에 생성되는 산화막을 제거시켜, 용융 입자 고유의 용융과 젖음에 의한 자기조직화 접합특성에 의하여 전도 패스를 형성하였다. 카르복실산의 종류에 따른 LMPA 입자의 젖음 실험을 한 결과, 두 개의 이관능 카르복실산(1,3-bis(3-carboxypropyl)tetramethyl disiloxane, 및 1,3-bis(2-carboxypropyl)tetramethyl disiloxane) 환원제를 포함한 레진에 있어서는 경화시 기포 생성 없이 각각 18°와 20.3°의 우수한 젖음각을 나타내었다. 따라서, 이러한 낮은 젖음각으로부터 LMPA의 용융에 의한 급속적 결합이 형성되게 되어 결과적으로 매우 안정적인 ACA 시스템을 형성하게 된다. 또한, 본 연구에서는 LMPA를 함유한 ACA 레진의 열적, 유변학적 특성을 DSC와 레오미터를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 기반으로 B-stage의 접합 공정을 설계하였다. 이러한 새로운 접합 공정으로 인해 응용된 LMPA의 우수한 젖음 특성과 더불어 이를 통한 유동 및 용융 현상으로 인해 ACA 단자간의 우수한 접합 특성을 기대할 수 있다.

참고 문헌

1. J. Liu, *Conductive Adhesives for Electronics Packaging*, Electrochemical Publications Ltd., Port Erin, UK, 1999.
2. M. Abtew and G. Selvaduray, *Mater. Sci. Eng.: R Rep.*, **27**, 95 (2000).
3. K. Suganuma, *Science*, **5**, 55 (2001).
4. J. C. Jagt, P. J. M. Beris, and G. F. C. M. Lijten, *IEEE Trans. CPMT-Part B*, **18**, 292 (1995).
5. Y. Li, K. S. Moon, H. Li and C. P. Wong, *Proc. 54th Electronic Components and Technology Conference*, Las Vegas, NV, United States, 2004.
6. J. M. Kim, *J. Kor. Weld. Joining Soc.*, **25**, 133 (2007).
7. Z. Lai and J. Liu, *IEEE Trans. CPMT*, **19**, 647 (1996).
8. M. A. Uddin, M. O. Alam, Y. C. Chan, and H. P. Chan, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 505 (2004).
9. R. D. Gamota and M. C. Melton, *IEEE/CPMT Transactions International Electronics Manufacturing Symposium*, Seattle, WA, 1996.
10. J. M. Kim, K. Yasuda, and K. Fujimoto, *J. Electron. Mater.*, **34**, 600 (2005).
11. K. Fujimoto, K. Yasuda, and J. M. Kim, JP 3869688 (2006).
12. J. M. Kim, K. Yasuda, M. Rito, and K. Fujimoto, *Mater. Trans.*, **45**, 157 (2004).
13. M. A. Uddin, M. O. Alam, Y. C. Chan, and H. P. Chan, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 505 (2004).
14. R. Ardeleanu, N. Voiculescu, M. Marcu, G. Roman, C. Buchidau, L. Scarescu, and G. Sacarescu, *Macromol. Rap. Comm.*, **18**, 739 (1997).
15. Y. S. Eom, J. W. Baek, J. T. Moon, J. D. Nam, and J. M. Kim, *Microelectron. Eng.*, **85**, 327 (2008).
16. J. M. Kim, K. C. Yang, S. B. Lee, S. H. Lee, Y. E. Shin, K. H. Chang, J. G. Han, Y. S. Eom, J. T. Moon, J. W. Baek, and J. D. Nam, *Mat. Sci. For.*, **580**, 217 (2008).