

## 폴리(비닐피리딘-co-메틸메타아크릴레이트) 기반 열안정성 유기솔더보존제의 합성 및 평가

부 반 티엔 · 최호석<sup>†</sup> · 서충희\* · 장영식\* · 허익상\*

충남대학교 바이오응용화학과  
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220  
\*(주)휴브글로벌  
150-700 서울시 영등포구 문래동3가 82-29 우리벤처타운 1201호  
(2010년 9월 6일 접수, 2010년 9월 27일 채택)

## Synthesis and Evaluation of Thermo-stable Organic Solderability Preservatives Based Upon Poly(vinyl pyridine-co-methylmethacrylate)

Tien Van Bui, Ho-Suk Choi<sup>†</sup>, Chung-Hee Seo\*, Young-Sic Jang\* and Ik-Sang Heo\*

School of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,  
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

\*HubeGlobal Co., 1201, Woori Venture Town II, 82-29, 3rd St., Munrae-dong, Youngdeungpo-gu, Seoul 150-700, Korea

(Received 6 September 2010; accepted 27 September 2010)

### 요 약

최근 모바일 전자 제품의 많은 사용으로 인하여 전자 기관의 기계적 충격에 대한 기준이 강화되고 있다. 따라서, 전자 기관의 패키징 공정에서 칩과 기판 사이 솔더 볼의 접합방법은 제품의 안정성과 신뢰성 확보를 위하여 기존의 금속간 화합물을 사용하는 방식에서 유기 솔더 보존제(OSP)를 사용하는 방법으로 전환되고 있다. 그러나 기존의 OSP들은 공정상에서의 열안정성 등의 여러 가지 단점이 발견되어 이를 보완하기 위한 새로운 OSP의 개발이 요구되고 있다. 본 연구에서는 폴리(비닐피리딘-co-메틸메타아크릴레이트) 기반 열안정성 OSP를 개발하여 구리 박막에 적용, 분석 및 평가함으로써 구리 박막에 대한 산화방지성, OSP의 열 안정성 및 후용해 공정 시 산 또는 알코올 수용액에 의해서 쉽게 용해되는 특성 등을 조사하였다. 그 결과 합성된 공중합체는 구리 시편과의 접착성이 우수하며 산 또는 알코올 성분에 쉽게 용해되고, 높은 열 안정성 및 산화방지 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 기존의 알릴아민이나 아크릴아마이드 함유 공중합체에 비하여 가격, 취성, 흡습성 면에서 더 좋은 특성을 보여주었다.

**Abstract** – Recent popularity in mobile electronics requires higher standard on the mechanical strength of electronic packaging. Thus, the method of soldering between chip and substrate in electronic packaging process is changing from conventional method using intermetallic compound to a new method using organic solderability preservatives (OSP) in order to improve the stability and the reliability of final product. Since current OSPs have several serious problems like thermo-stability during packaging process, however, it is necessary to develop new OSPs having thermo-stability. The main purpose of this study is to develop various thermo-stable OSPs based upon poly(vinyl pyridine-co-methylmethacrylate) and to evaluate their anti-oxidation property protecting Cu pad, thermo-stability and solubility to acid- or alcohol-containing aqueous solution during pos-fluxing. All OSPs showed not only good anti-oxidation property, thermo-stability and solubility but also more advantages like low cost, less odor, and less hygroscopic.

Key words: Organic Solderability Preservatives, Fluxing, Thermo-Stability, Solubility, Anti-Oxidation

### 1. 서 론

최근 집적회로가 경박단소화 및 고용량화됨에 따라 BGA(ball grid array), CSP(chip scaled package), PGA(pin grid array), BOC (board

on a chip), SIP(system in package), SOC(system on a chip) 등 각종 마이크로전자패키지 모델들이 등장하고 있다. 이중 마이크로전자패키지의 솔더 패드의 역할은 칩과 기판의 전기적인 신호를 전달하고 안정적인 계면특성을 확보하여 기계적 신뢰성을 증가시키는 것에 있다[1-5]. 기존의 마이크로전자패키지 공정에서는 솔더 패드에 니켈(Ni), 금(Au), 납(Pb) 등의 도금 층을 습식도금에 의해 도포하여 사용하였으나, 이 경우 도금 층의 니켈 또는 금 등과 솔더에 합

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hchoi@cnu.ac.kr

\*이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

유된 주석이 상호 작용하여 금속간화합물(intermetallic)을 형성하게 된다. 특히 금을 포함한 금속간 화합물은 외부충격에 대한 저항성이 매우 낮아서, 솔더와 솔더 패드 사이에 상기 금속간 화합물이 형성되면 솔더링 후에 외부로부터 충격이 인가되는 경우 니켈/금 도금층 또는 니켈/팔라듐/금 도금층과 솔더의 계면에서 크랙이 발생하게 되므로 솔더가 솔더 패드로부터 떨어진다는 문제점이 있었다[6].

종래의 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 계면코팅 방법으로서, 솔더가 부착되는 솔더 패드에 대한 표면 처리 과정을 니켈/금 등의 도금 층 대신에 유기솔더보존제(OSP: organic solderability preservatives)를 이용하는 방법이 사용되어 왔다[7-9]. OSP는 기존의 솔더 패드에 코팅되어왔던 니켈, 금, 납 등의 습식도금을 대체할 수 있는 소재로 머더보드(mother board)를 중심으로 응용되어 왔으나, 최근 OSP가 도포된 마이크로전자패키지 기판의 제작 방법이 개발되는 등 그 응용분야가 마이크로전자패키지 기판으로 확대되고 있다[10].

이때 기존의 OSP를 이용한 마이크로전자패키지 공정에 있어서, 솔더 패드가 형성되는 구리(Cu) 도금 층에 도포된 OSP는 인라인 프로세스 또는 백-엔드 프로세스를 거치는 과정에서 변색 및 산화와 같은 열적ダメージ를 입게 되며, 특히 175도 이상의 고온에서 수행되는 백-엔드 프로세스의 포스트 몰드 경화 과정에서 치명적인 열적ダメージ를 입게 된다. 즉, 마이크로전자패키지 기판의 솔더 패드가 형성되는 구리 도금 층에는 상기 인라인 공정 또는 백-엔드 공정 동안에 열적ダメージ를 받아서 과경화된 OSP가 제거되지 않고 잔류하게 된다. 특히, 기존의 이미다졸계통 OSP는 외부 열에 쉽게 영향을 받으므로 솔더 패드에 잔류하는 정도가 심하였으며 이에 따라 후유해(post-flux)에 의해서도 제거되지 않는 단점이 있었다. 열적ダメージ를 입은 OSP가 솔더 패드에 잔류하는 경우, 상기 OSP는 본딩 패드를 구성하는 구리와 솔더에 함유된 주석의 금속 간 상호 작용을 방지하여 금속간화합물의 형성을 방해함으로써, 솔더가 도금층에 접촉되지 않거나 또는 외부 충격에 의하여 쉽게 떨어지게 하는 등의 솔더면 non-wetting zone 형성, 계면 특성 감소 등의 신뢰성을 저하시킨다는 문제점이 발생하였다. 따라서, 열에 대한 안정성이 높아 인라인 공정 또는 백-엔드 공정에서 열적 손상에 의한 과경화가 일어나지 않고, 용해제에 대한 반응성이 높아 용해제에 의해 쉽게 제거될 수 있는 고분자형 OSP가 개발되었다[11].

그러나, 이 OSP는 4-비닐피리딘(4-vinylpyridine)과 알릴아민(allylamine) 또는 아크릴 아마이드(acryl amide)의 공중합체로 이루어져 있고, 이중 알릴아민 또는 아크릴 아마이드의 경우 가격이 비쌌 뿐만 아니라 아민이나 아마이드를 함유하고 있어서 작업 시 악취가 심하며, 친수성을 갖고 있어 합성 후 대기 중의 수분을 흡수하게 되어 보관상에 어려움이 있는 등 여러 가지 문제점이 발견되었다. 따라서 알릴아민이나 아크릴아마이드를 대체하여 상기 문제점을 해결할 수 있는 새로운 OSP의 개발이 요구되었다. 따라서, 본 연구에서는 구리와 같은 금속과 강한 접착력을 갖는 폴리비닐피리딘을 사용하면서[12], 상기의 문제점을 해결할 수 있도록 메틸메타아크릴레이트를 공중합용 모노머로 사용하여 새로운 공중합체를 합성하고, 합성된 공중합체를 함유하는 OSP 조성액을 조제하여 구리 박막에 적용, 분석 및 평가함으로써 구리 박막에 대한 산화방지성, OSP의 열안정성 및 용해제 공정 시 산 또는 알코올 수용액에 의해서 쉽게 용해되는 특성 등을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 재료

4-비닐 피리딘(VP : 4-vinyl pyridine, Aldrich, 95.0%)과 메틸메타아크릴레이트(MMA : methyl methacrylate, Aldrich, 99.0%)는 정제를 하여 합성에 사용하였다. 개시제로 사용된  $\alpha, \alpha'$ -아조비스(이소부티로니트릴) (AIBN :  $\alpha, \alpha'$ -azobis (isobutyronitrile), Aldrich, 98.0%)은 5에서 메탄올을 용매로 재결정화를 통하여 정제하였다. 중합된 고분자의 분자량을 조절하기 위하여 2-머캅토에탄올(2-mercaptoethanol, Aldrich, 99.0%)을 분자량 조절제로 사용하였고, 폴리(4-비닐피리딘-co-알릴아민)(PVP-AA:poly(4-vinyl pyridine-co-allylamine))는 이전 연구에서 합성한 것을 사용하였다[13,14]. 기타 시약들은 추가적인 정제 없이 사용하였다.

### 2-2. 공중합체의 합성

폴리(4-비닐피리딘-co-메틸메타아크릴레이트)(PVP-MMA: poly(4-vinyl pyridine-co-methylmethacrylate))는 AIBN을 개시제로 사용하여 자유라디칼공중합으로 합성하였다(Fig. 1). 비교를 위하여 폴리(4-비닐피리딘)(PVP : poly(4-vinylpyridine))도 같은 방법으로 합성하였다. 별도의 용매를 사용하지 않고 모노머 자체를 용매로 사용하여 중합하는 벌크중합과 메탄올을 용매로 사용한 용액중합을 모두 사용하여 합성된 제품들의 품질을 비교하였다. VP와 MMA를 냉각장치가 장착된 100 ml 삼구플라스크에 넣고 AIBN을 개시제로 첨가한 후, 질소 분위기 하에서 60 °C에서 24 시간 반응시켰다. 중합된 혼합물은 감압 농축 후 과량의 차가운 에테르에 침전시켰다. 침전물은 여과 및 분리하여 진공 하에서 건조하여 최종 생성물인 PVP-MMA를 얻을 수 있었다. 한편, VP와 MMA 단량체의 농도를 조절하여 다양한 물비의 공중합체를 합성하였고, 분자량의 조절을 위하여 2-머캅토에탄올을 적정량 추가하여 반응시켰다. 합성 결과는 <sup>1</sup>H-NMR(JNM-AL400, JEOL Ltd.)과 FT-IR(NICOLET Spectrometer)을 이용하여 확인하였다. 또한 공중합체의 내부 구성 단량체의 조성은 <sup>1</sup>H-NMR 분석과 적정법을 사용하여 결정하였다.

### 2-3. 금속 시편의 전처리

코팅 및 열안정성 시험을 위하여 두께 0.1 mm인 구리 시편을 크기 50×50 mm로 잘라서 사용하였다. 각 시편 표면의 산화 막 제거를 위해서, 사용 전 1% 묽은 염산 용액에 각 시편들을 1분 동안 담근 후, 에탄올 용액에서 초음파 세척 및 증류수 린스를 하고, 질소 기체로 블로잉(blowing)하여 건조한 후 더 이상의 보관 없이 다음 시험에 바로 사용하였다.

### 2-4. OSP 용액의 조제 및 용해도 시험

OSP 용액을 조제하기 위해서는 우선 합성된 공중합체가 안정적으로 용해될 수 있는 적합한 용매 혼합물을 찾아야 한다. 우선 증류수와 이소프로필알콜(IPA : isopropyl alcohol) 혼합액에 대한 용해도

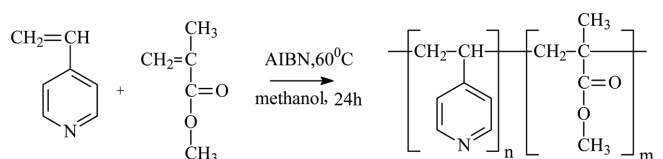


Fig. 1. Synthesis of poly(4-vinylpyridine-co-methylmethacrylate).

시험을 실시하였다. 다양한 조성비의 용매 혼합액 2.0 g에 고분자 0.1 g을 용해시켜 상온에서 24시간 동안 보관한 후 유관 관찰을 통하여 고분자가 용해되기 시작하는 용매 혼합액의 조성인 구름 점(cloud point)을 각 합성된 공중합체의 모노머 비율에 따라서 측정하였다. 두 번째로는 증류수와 개미산(formic acid)의 혼합액에 대한 용해도 시험을 실시하였다. 이 경우에는 0.5 wt%와 1.0 wt% 고분자 용액 혼합물들을 우선 조제한 후, 각 합성된 공중합체의 모노머 비율에 따른 용해 여부를 관찰하여 용해도 시험을 실시하였다.

## 2-5. 고분자 코팅 및 접촉각 측정

OSP 용액은 고분자 합성물 1 g을 이소프로필알콜과 물의 50:50 혼합용액에 녹여서 1 w/v% 용액으로 조제하였다. 조제한 OSP 용액을 앞서 전 처리한 구리 시편 위에 코팅을 하기 위해서 스핀 코터(SPIN-1200D, MIDAS SYSTEM Co., Korea)를 사용하였다. 우선 과량의 OSP 용액을 시편 위에 놓고, 시편위에 고르게 퍼지도록 500 rpm에서 20초 동안 스핀 코팅을 하고, 이후 5,000 rpm에서 60초 동안 스핀 코팅하여 용매를 제거하였다. 이후 증류수로 린스하고 질소가스로 블로잉하여 표면을 건조시켰다. 모든 시편들은 표면 특성을 측정하기 전에 진공 데시케이터 내에서 24시간 동안 보관하였다.

표면 코팅된 시편의 표면 특성을 조사하기 위하여 접촉각 측정기(drop shape analyzer, Krüss DSA 100, Germany)를 사용하였다. 증류수로 각 시편 당 무작위로 선정된 최소 6곳의 지점에서 접촉각을 측정하여 그 평균값을 시편의 물 접촉각(WCA : water contact angle)으로 정하였다.

## 2-6. 열안정성 시험

OSP용 고분자의 열적 특성분석을 위해 시차주사열량계(DSC : differential scanning calorimeter, DSC 2910, TA Co., USA)를 사용하여  $T_g$ 를 측정하였고, 열중량분석기(TGA : thermogravimetric analyzer, TGA2950, TA Co., USA)를 사용하여 열분해온도를 측정하였다. 한편, 구리 시편위에 코팅된 OSP의 산화방지막으로써 기능과 열안정성을 시험하기 위하여 OSP를 코팅한 구리 시편을 200 °C 오븐(SCEF-301, Shinsaeng, Korea)에 넣어 시간에 따라 시편을 채취하여 구리 시편 표면의 산화정도를 광학현미경(BX60, Olympus, Japan) 관찰(배율 10X)을 통하여 확인하였고, 측정된 이미지 사진은 IPlab3.6(Scanalytics Inc., USA)을 사용하여 분석하였다.

Table 1. The yield of bulk co-polymerization

No	Sample name	VP content (mole %)	MMA content (mole %)	AIBN (mole %)	Methanol (ml)	Yield (%)
#1	PVP-MMA10	90	10	1	0	84
#2	PVP-MMA20	80	20	1	0	59
#3	PVP-MMA40	60	40	1	0	71.9
#4	PVP-MMA50	50	50	1	0	80

\*All the content of reagents were given by feed content

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 공중합체 합성

VP와 MMA로 합성된 공중합체는 구리 표면과의 접합성과 자체의 열안정성이 높은 것으로 알려져 있다[15,16]. 본 공중합체는 용매의 사용여부와 상관없이 자유라디칼중합이나 이온중합과 같은 여러 가지 중합법으로 합성이 가능하다. 본 연구에서는 AIBN을 개시제로 사용하여 벌크중합과 용액중합을 모두 수행하여 신개념 OSP에 적합한 후보 물질을 얻고자 하였다. VP와 MMA 단량체의 반응도 비(reactivity ratio)는 각각 0.77과 0.57로써 그 곱이 0과 1 사이에 있으므로 random 공중합체가 합성될 것으로 예측이 되었다[17]. Table 1과 2에 정리된 바와 같이 반응에 사용된 단량체들의 몰 비를 조절하여 다양한 조성의 공중합체를 합성하였고, 분자량 조절제를 사용하여 저 분자량의 고분자를 합성하였다. 모두 반응성이 좋아서 벌크 및 용액 중합 모두에서 50% 이상의 높은 수율을 보여주었다. 합성된 공중합체의 화학조성과 구조를 검증하기 위하여 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여 분석하였다. Fig. 2는 합성된 (a) PVP와 (b) PVP-MMA의 FT-IR 스펙트럼을 보여주고 있다. PVP는 1600과 1558 cm<sup>-1</sup>에서 각각 피리딘 기의 C=C와 C=N stretching mode로 인한 흡수 띠를 나타내고 있고, PVP-MMA는 1,600과 1,730 cm<sup>-1</sup>에서 각각 피리딘 기의 C=C와 메틸메타아크릴레이트 기의 C=O stretching mode로 인한 흡수 띠를 보여주었다. VP/MMA 비율을 달리하여 합성한 공중합체들의 IR 스펙트럼을 분석한 결과, MMA 함량이 증가할수록 카르보닐 기의 상대적인 세기가 증가함을 관찰할 수 있었다. 한편 OH 기와 관련된 띠가 관찰된 것으로 보아 공중합체에 극성기가 수분의 흡착을 유도한 것으로 사료된다. 원하는 공중합체의 성공적인 합성여부를 검증하기 위하여 PVP와 PVP-MMA 각각을 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여 분석하고 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. VP와 MMA 내에 존재하는 수소함유 관능기들의 분석 결과, PVP-MMA 공중합체의 성

Table 2. The yield of solution co-polymerization

No	Sample name	VP content (mole %)	MMA content (mole %)	Chain transfer agent (wt %)	AIBN (mole %)	Methanol (ml)	Yield (%)
#5	PVP-MMA10	90	10	0	3	20	77.5
#6	PVP-MMA20	80	20	0	3	20	87.6
#7	PVP-MMA40	60	40	0	3	20	60
#8	PVP-MMA50	50	50	0	3	20	62
#9	PVP-MMA70	30	70	0	3	20	87.6
#10	PVP-MMA10	90	10	2	3	20	80
#11	PVP-MMA20	80	20	2	3	20	82
#12	PVP-MMA40	60	40	2	3	20	50
#13	PVP-MMA50	50	50	2	3	20	76
#14	PVP-MMA70	30	70	2	3	20	78

\*All the content of reagents were given by feed content

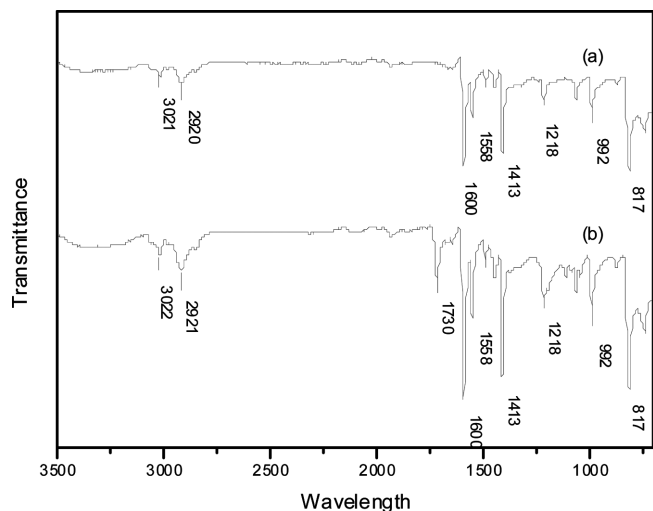
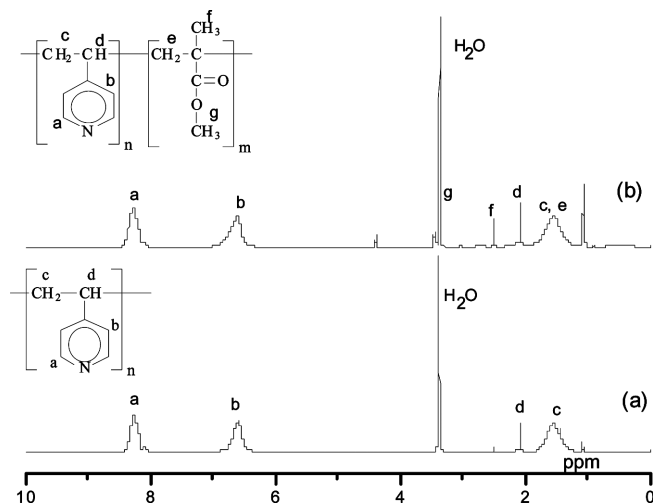


Fig. 2. FT-IR spectra of (a)PVP and (b)PVP-MMA.

Fig. 3. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (a) PVP and (b) PVP-MMA.Table 3. The composition of PVP-MMAs obtaining from <sup>1</sup>H-NMR spectra

Polymer	Monomer Feed Ratio		Polymer Composition Ratio	
	VP	MMA	VP	MMA
Solution polymerization				
PVP-MMA10	0.9	0.1	0.63	0.37
PVP-MMA20	0.8	0.2	0.61	0.39
PVP-MMA40	0.6	0.4	0.51	0.49
PVP-MMA50	0.5	0.5	0.49	0.51
PVP-MMA70	0.3	0.7	0.3	0.7
Bulk polymerization				
PVP-MMA10	0.9	0.1	0.67	0.33
PVP-MMA20	0.8	0.2	0.64	0.36
PVP-MMA40	0.6	0.4	0.51	0.49
PVP-MMA50	0.5	0.5	0.43	0.57

공적인 합성을 확인할 수 있었고, 합성된 공중합체는 예측한 것처럼 random 공중합체 구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 VP/MMA 비율을 달리하여 합성한 공중합체들의 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 통하여 공중합체 내부의 실제 VP의 조성을 다음 식을 사용하여 결정하였고, 그 결과를 Table 3에 도시하였다.

$$C_{4-VP} = \frac{P_{4-VP}}{P_{4-VP} + P_{MMA}}$$

여기서,  $P_{4-VP}$ 는 a 위치 대응 피크 세기,  $P_{MMA}$ 는 g 위치 대응 피크 세기를 의미한다. Table 3에 보는 것처럼 벌크 중합과 용액 중합 모두에서 초기 반응물의 VP/MMA 조성비가 감소함에 따라서 합성된 중합체 내부의 VP/MMA 조성비도 함께 감소함을 알 수 있었다.

### 3-2. MMA 함량이 OSP의 용해도에 미치는 영향

전자패키지 공정에서 솔더볼의 부착을 위해서 이용되는 OSP는 기존의 구리 패드 위에 고르게 코팅되어 구리 패드와 솔더볼 사이의 접촉특성을 향상시키고 동시에 고온 공정에서 구리 패드의 산화 방지성, 열안정성 및 후용해 공정에서 산 또는 알코올 성분에 의해서 쉽게 용해 및 제거되는 특성을 가져야 한다. 따라서, 알코올이나 산 수용액에 대한 합성된 공중합체의 용해도는 가장 중요한 공정 인자 중의 하나이다. 본 실험에서는 이소프로필 알콜 수용액과 개미산 수용액을 대표 용매로 선정하여 각각에 대한 합성된 공중합체의 용해도 시험을 수행하여 그 결과를 각각 Fig. 4와 Table 4에 도시하였다. Fig. 4는 합성된 공중합체의 MMA 함량 변화에 따른 IPA/Water 용액에

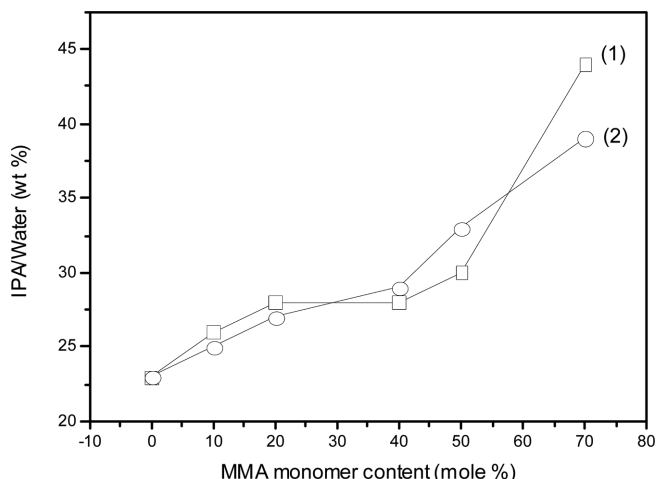


Fig. 4. Cloud point of co-polymer synthesized (1) without and (2) with chain transfer agent in IPA/water mixture as solvent.

Table 4. Solubility of PVP and PVP-MMAs in formic acid aqueous solution

No	Samp	MMA content (mole %)	Chain transfer (wt%)	0.5 wt% formic acid solution	1.0 wt% formic acid solution
	PVP	0	0	+	+
#10	PVP-MMA10	10	0	+	+
#11	PVP-MMA20	20	0	-	+
#12	PVP-MMA40	40	0	-	+
#13	PVP-MMA50	50	0	-	+
#14	PVP-MMA70	70	0	-	+
#16	PVP-MMA10	10	2	+	+
#17	PVP-MMA20	20	2	+	+
#18	PVP-MMA40	40	2	+	+
#19	PVP-MMA50	50	2	-	+
#20	PVP-MMA70	70	2	-	+

+ means that polymer can be dissolved in the solvent

- means that polymer cannot be dissolved in the solvent

대한 용해도를 구름 점(cloud point)으로 도기한 것으로써, VP보다 소수성인 MMA의 함량이 증가할수록 고분자의 용해도는 감소함을 보여주었다. 그러나, 합성된 모든 시료들이 적어도 50 wt% 이상의 IPA 수용액에서 용해되었다. 따라서, 합성된 고분자물질들은 향후 필수적인 공정인 fluxing공정에서의 적용가능 적합성을 보여주었다. 또한 Table 4에서 보는 바와 같이 여러 가지 조성의 PVP-MMA들도 묽은 개미산 수용액에서 좋은 용해도를 보여주었다. 거의 모든 합성된 고분자들이 1 w/v% 개미산 수용액에서 쉽게 용해되었다. 한편, Fig. 4에서 보듯이 분자량 조절제를 사용하여 합성한 PVP-MMA가 사용하지 않고 합성한 PVP-MMA보다 MMA 함량 증가에 따라서 더욱 선형적으로 용해도가 증가하여 합성된 공중합체의 용해특성의 신뢰성을 높일 수 있었고, 합성 시 사용된 MMA 함량이 40, 50%인 경우를 제외하고는 두 용매에 대체로 더 쉽게 용해됨을 알 수 있었다. 또한 Table 4의 0.5 wt% 개미산 수용액에 대한 용해여부에서도 분자량 조절제를 사용하여 합성한 경우에 주입 MMA 함량이 40%로 증가하여도 용해도를 보여줌을 알 수 있었다. 이는 분자량 조절제를 사용함으로써 합성된 고분자의 길이가 감소하여 더 쉽게 용해된 것으로 사료된다.

### 3-3. OSP의 코팅 특성

합성된 OSP 용액 조성물의 함량에 따른 코팅층의 표면특성 변화 시험은 OSP의 나노피막 형성여부를 파악하는 가장 손쉬운 방법이다. 즉, 합성된 고분자물질이 구리 표면 위에 안정된 피막을 형성하는지 여부를 판단할 수 있다. Fig. 5에서는 MMA함량에 따른 코팅층의 접촉각의 변화를 도기한 그림으로써 코팅되지 않은 구리 표면의 접촉각은 86°이지만 코팅 후에는 약 60° 정도의 접촉각을 나타내었고, MMA함량이 증가함에 따라서 접촉각은 약간씩 증가하였다. 이는 소수성인 MMA의 증가로 인하여 접촉각이 증가한 것으로 사료된다. 또한, 분자량 조절제를 사용한 경우에 그렇지 않은 경우보다 대개 더 높은 접촉각을 보여주었다. Fig. 6은 PVP-MMA의 함량 변화와 고분자 용해에 사용된 용매의 종류에 따른 코팅 후 형성된 나노피막의 접촉각 변화를 도기한 그림이다. 먼저 모든 경우에 대체로 용액조성물중의 고분자의 함량이 증가할수록 표면 접촉각은 약간 감소하는 경향을 보여주었다. 사용된 용매가 chloroform인 경우에 비하여 IPA/water인 경우가 형성된 나노피막의 표면 접촉각이 더 낮게

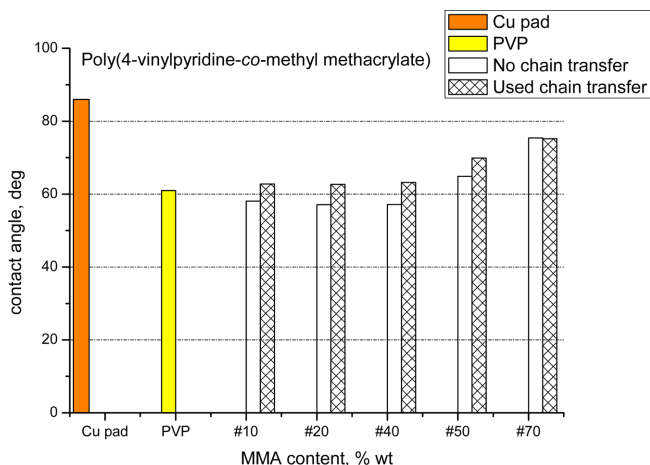


Fig. 5. WCA change of copper surface before and after coating PVP or PVP-MMA.

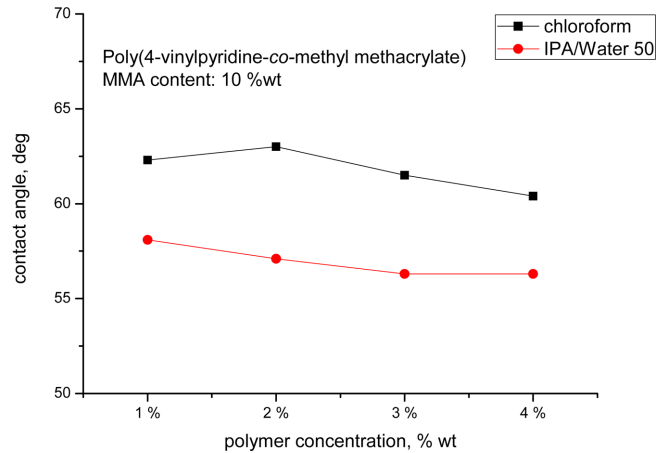


Fig. 6. WCA change of OSP-coated copper surface with respect to the amount of PVP-MMA in OSP solution.

측정되었다. 이는 사용 용매의 종류에 따라서 합성된 고분자의 용해도가 차이가 남으로 인하여 표면에 형성된 고분자 피막 층의 나노구조의 차이가 유발되었기 때문으로 사료되며, IPA/water를 용매로 사용한 경우 더 낮은 표면접촉각을 나타낸 것으로 보아 소수성인 MMA기가 구리 표면 쪽으로 더 많이 분포하는 것으로 사료된다. 따라서, 같은 고분자 물질이라도 사용 용매의 종류 및 함량에 따라서 구리 표면에 형성된 고분자 피막의 구조에 영향을 줄 수 있음을 알 수 있었다.

### 3-4. 열안정성 시험

반도체 패키징 공정에 사용되는 OSP 물질은 공정 중에 수차례 열 이력을 겪게 된다. 현재 OSP 공정에서는 최대 200 °C에서 5 시간 정도 열 이력을 겪게 되는 공정이 있는데, 사용되는 OSP 물질은 이 공정조건에서 열적으로 안정해야 한다. 우선 DSC 및 TGA 분석을 통하여 합성된 공중합체 물질의 기본적인 열 특성을 조사하였다. DSC는 벌크 고분자의 흡/발열반응 정보를 TGA는 온도 증가에 따른 질량 감소에 대한 정보를 제공한다. Fig. 7은 10 mol%의 MMA로 합

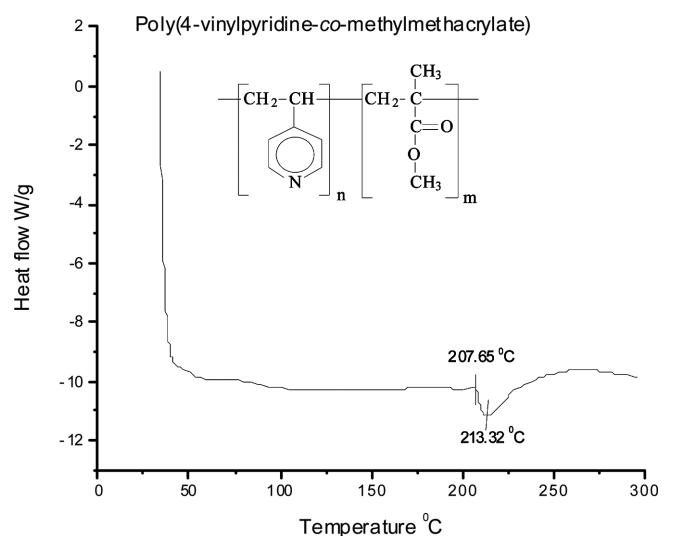


Fig. 7. DSC diagrams of PVP-MMA with 10 mol% MMA feed monomer content.

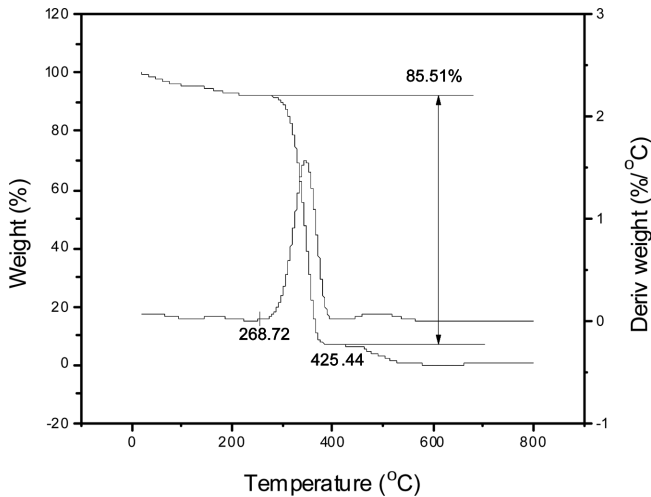


Fig. 8. TGA diagrams of PVP-MMA with 10 mol% MMA feed monomer content.

성된 PVP-MMA의 DSC 결과를 대표적으로 도시한 그림이다. 그 결과 합성된 공중합체는 213 °C 정도에서 녹는점을 보여주었다. Fig. 8은 동일한 PVP-MMA의 TGA 결과를 대표적으로 도시한 그림이다. 그 결과 열분해는 대략 268 °C 정도에서 시작되어 425 °C에서 85% 이상이 열 분해되었다. 따라서, 합성된 공중합체는 기본적으로 200 °C 이상에서 높은 열안정성을 보여주어 반도체 패키징 공정의 수차례

Samples	0h	5h	7h	20h
# Copper pad				
# PVP-AA coating				
# PVP-MMA10 Chain transfer				
# PVP-MMA20 Chain transfer				
# PVP-MMA40 Chain transfer				
# PVP-MMA50 Chain transfer				
# PVP-MMA70 Chain transfer				
# PVP-MMA10 No chain transfer				
# PVP-MMA20 No chain transfer				
# PVP-MMA40 No chain transfer				
# PVP-MMA50 No chain transfer				
# PVP-MMA70 No chain transfer				

Fig. 9. Optical microscope pictures of copper surface before and after coating various OSPs.

열 이력에 견딜 수 있는 가능성을 보여주었다.

한편, 반도체 패키징의 고온 공정 하에서 합성된 공중합체로 제조한 OSP의 코팅 층이 구리 시편에 대한 산화 방지 막으로써 역할을 시험하기 위하여, 구리 시편 위에 스핀 코팅 방법으로 상기의 용액 조성물을 코팅하고, 건조된 샘플 시편들을 200 °C 오븐 내에서 각각 5, 7, 20 시간 동안 가열한 후 구리 시편의 표면을 광학현미경을 통하여 표면 색변화를 관찰하였다. Fig. 9에서 보는 것처럼 OSP의 보호막이 없는 구리 시편의 경우 불과 2시간 만에 표면산화로 인하여 검은 색으로 변화되는 것을 관찰하였다. 기존의 PVP-AA OSP의 경우, 산화 방지막으로써 역할을 어느 정도의 시간까지는 하지만 7시간 이후에는 점차로 색의 변화가 관찰되었다. 이와 달리 본 연구에서 합성된 고분자(PVP-MMA)를 코팅한 표면의 경우에는 대부분의 경우 20 시간까지 검은색으로의 색변화가 관찰되지 않은 것으로 보아 안정된 산화방지능력을 갖고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

다양한 조성을 갖는 PVP-MMA 공중합체를 성공적으로 합성하여 OSP용 코팅제로서의 열적 또는 산화방지 특성을 평가하였다. 본 연구에서 합성된 MMA함유 공중합체는 구리 시편과의 접착성이 우수하며 산 또는 알코올 성분에 쉽게 용해되고, 높은 열 안정성 및 산화 방지 특성을 갖고 있을 뿐만 아니라 기존의 알릴아민이나 아크릴아마이드 함유 공중합체에 비하여 가격, 취성, 흡습성 면에서 더 좋은 특성을 보여주어 현재의 마이크로패키징 공정에서 요구하는 OSP로써의 충분한 특성을 갖고 있는 것으로 사료된다.

#### 감 사

본 논문은 유승곤 교수님 정년기념논문으로 제출합니다. 본 논문은 2009년도 중소기업청지원 산학연공동기술개발 콘소시엄사업(과제관리번호 2009-1193)의 지원에 의한 것으로 이에 감사사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. Tummala, R., Rymaszewski, E. J. and Klopfenstein, A. G., *Microelectronic Packaging Handbook*, International Thompson Publishing, Vol. 2, 2nd Edition, New York(1997).
2. Tummala, R., "SOP: Microelectronic Systems Packaging Technology for the 21st Century," *Advancing Microelectronics*, **26**(3), 29(1999).
3. Tee, T. Y., Luan, J., Pek, E., Limb, C. T. and Zhong, Z., *Electronic Components and Technology Conference*, 1088(2004).
4. Zhang, X., Tee, and T. Y., *Electronic Components and Technology Conference*, 593(2004).
5. Tee, T. Y., Ng, H. S., Lini, C. T., Pck, E. and Zhong, Z., *Electronic Components and Technology Conference*, 121(2004).
6. Denis, V. and Gilles, C., *Electronic Manufacturing Technology Symposium, 18th IEEE/CMPT International.*, 101(1995).
7. Watanabe, Y., *International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 165(2001).
8. Lee, D.-J. and Lee, H.-S., "Major Factors to the Solder Joint Strength of ENIG Layer in FC BGA Package," *Microelectronics Reliability*, **46**, 1119-1127(2006).

9. Chang, D., Bai, F., Wang, Y. P. and Hsiao, C. S., *Electronics Packaging Technology Conference*, 149(2004).
10. Lee, H. S., Huh, H. and Park, S. E., "Method for Manufacturing BGA Package Using Organic Solderability Preservatives," Korea Patent No. 547,352(2006).
11. Choi, H. S., Lee, C. S., Huh, K. M., Lee, H. J., Im, J. H., Lee, H. S. and Kim, C. H., "Organic Solderability Preservatives on Solder Pad for Microelectronic Package Applications and Preparation Method Thereof," Korea Patent No. 762,961(2007).
12. Malynych, S., Luzinov, I. and Chumanov, G., "Poly(Vinyl Pyridine) as a Universal Surface Modifier for Immobilization of Nanoparticles," *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1280-1285(2002).
13. Im, J. H., Lee, H. J., Huh, K. M., Kim, C. H., Lee, H. S., Lee, C. S. and Choi, H. S., "Preparation and Evaluation of Poly(vinyl pyridine) Copolymers for Organic Solderability Preservatives," *Polymer(Korea)*, **30**(6), 519-524(2006).
14. Lee, J. W., Kim, C. H., Lee, H. S., Huh, K. M., Lee, C. S. and Choi, H. S., "Effect of MeOH/IPA Ratio on Coating and Fluxing of Organic Solderability Preservatives," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK NONGHAK)*, **46**(2), 402-407(2008).
15. Kim, D. H. and Jo, W. H., "Studies on Polymer-Metal Interfaces. 2. Competitive Adsorption between Oxygen- and Nitrogen-Containing Functionality in Model Copolymers onto Metal Surfaces," *Macromolecules*, **33**, 3050-3058(2000).
16. Lee, L. H., "Molecular Bonding and Adhesion at Polymer-Metal Interphases," *J. Adhesion*, **46**, 15-38(1994).
17. Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York(1989).