Polymer(Korea), Vol. 30, No. 6, pp 519-524, 2006

유기솔더 보존제용 폴리(비닐 피리딘) 공중합체의 합성 및 특성평가

임정혁 · 이현준 · 허강무† · 김창현* · 이효수 · 이창수 · 최호석**

충남대학교 바이오응용화학부 화학공학전공, *호남석유화학, **생산기술연구원

(2006년 7월 31일 접수, 2006년 11월 10일 채택)

Preparation and Evaluation of Poly(vinyl pyridine) Copolymers for Organic Solderability Preservatives

Jeong Hyuk Im, Hyun Jun Lee, Kang Moo Huh†, Chang Hyeon Kim*, Hyo Soo Lee, Chang Soo Lee, and Ho Suk Choi**

School of Applied Chemistry and Biological Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
**Daedeok Research Institute, Honam Petrochemical Co.,*
24-1, Jang-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-726, Korea
***Nano Material Team, Advanced Material Center,*
Korea Institute of Industrial Technology, Chungnam 330-825, Korea

(Received July 31, 2006;accepted November 10, 2006)

초록 : 나노피막을 형성하는 유기솔더 보존제의 주성분인 저분자 imidazole계 유기물을 대체할 수 있는 고분자 물질을 합성하였다. Cu와 같은 금속과의 접착성이 좋은 비닐 피리딘을 주요 단량체로 하였고, 물성 개질을 위한 공중합용 단량체로 아크릴아미드와 알릴아민을 사용하였다. 다양한 조성의 공중합체를 제조하여 코팅성, 용해도, 열적 특성, 산화방지 특성 등의 유기솔더 보존제로서의 특성을 평가하였다. 공중합체중 알릴아민을 함유한 공중합체의 경우 전반적으로 Cu pad에 대해 뛰어난 코팅능과 열적안정성을 보였고, 분자량 및 알릴아민 함유량에 따라 그 특성이 변화하였다. Oxygen induced temperature를 측정하여 시간에 따른 열 안정성을 확인해 본 결과 230 ℃까지는 70분 이상 동안 아무런 산화반응에 의한 열량 변화를 관찰할 수 없었고, 모든 알릴아민계 공중합체가 산소조건하에서 200 ℃에서 1시간 동안 무게감량의 변화가 거의 없었으므로 충분한 열적 안정성을 갖고 있는 것으로 확인되었다.

Abstract : Poly(4-vinyl pyridine)(PVP) and its copolymers, poly(4-vinyl pyridine-*co*-acrylamide) and poly(4-vinyl pyridine-*co*-allylamine), were synthesized and evaluated for application to organic solderability preservatives (OSP). The copolymers were synthesized by radical polymerization of vinyl pyridine in the presence of acrylamide or allylamine as a comonomer. Various kinds of polymers with different chemical composition were synthesized by varying the feed ratio of monomers and their low M_W polymers can be obtained by adding 2-mercaptoethanol as a chain transfer agent during polymerization. All the polymers showed good adhesion properties on Cu pad when they were spin-coated. Especially, allylamine-containing copolymers showed both good adhesion and solubility properties. Also, they exhibited better thermal stability than PVP homopolymer and such thermal properties were changed depending on the chemical composition and their M_W, which were evidenced by the measurement of oxygen induced temperature (OIT). From the OIT measurement, poly(4-vinyl pyridine-*co*-allylamine) was thermally stable up to 230 ℃ for 70 min in the 100% oxygen environment. As a result, allylamine-containing copolymers can be considered as a promising OSP coating material that has excellent thermal and adhesive properties applicable to the present microelectronic package processes.

Keywords : organic solderability preservatives, poly(vinyl pyridine), allylamine, thermal stability, solubility.

서 론

전자 패키지란 반도체 칩의 원활한 구동을 위하여 전기적으로 연결 및 물리적으로 보호를 해주기 위한 기술을 의미한다.[1,2] 반도체 칩의 사용분야가 폭 넓게 됨에 따라 전자 패키지의 중요성은 더욱 크게 되었다. 최근 휴대폰, PDA(personal digital assistants), portable network device 등 모바일용 마이크로 전자부품의 경박단소화가 급속히 진행됨에 따라 CSP(chip scaled package),

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: khuh@cnu.ac.kr

flip-chip BGA(ball grid array) 등의 SMT(surface mounting technology) 타입의 전자 패키지가 주를 이루고 있으며 모바일 제품으로 응용분야가 확대됨에 따라서 신뢰성 평가항목 중 drop test와 같은 충격테스트의 중요성이 커지고 있다.[3-5] 전자 패키지 부품은 솔더볼에 의하여 전기적, 열적으로 반도체 칩과 substrate 사이를 연결시키므로 솔더볼 계면에서의 신뢰성이 전자 패키지부품의 전체 신뢰성을 대변할 만큼 중요하게 고려되고 있다. 최근에 개발되는 반도체 부품들의 솔더볼 패드 직경이 300 μm이하(0.5피치 이하)로 극소화되면서 솔더 계면의 특성이 접합면적의 감소로 급속히 취약해졌고 특히 drop test와 같은 충격테스트에는 치명적으로 약한 특성을 나타낸다. 따라서 산업계에서는 이러한 단점을 극복하기 위하여 최근 기존의 볼 패드에 처리되고 있었던 Ni/Au 코팅의 대체 재료를 찾기 시작하였다.[6]

기존 Ni/Au 코팅은 Cu pad와 솔더볼 사이의 Ni_3Sn_4 또는 $(Ni-Au)_xSn_{4-x}$의 금속간 화합물을 형성시킨다. 그러나 $(Ni-Au)_xSn_{4-x}$의 취성으로 인하여 drop test 및 bending test와 같은 충격 신뢰성에서 계면파단 등의 특성 감소가 유발되므로 Cu pad의 새로운 표면처리 방법 또는 Cu pad와 솔더볼 사이에서 Au를 포함하지 않는 금속간 화합물이 형성될 수 있는 처리방법이 대두되고 있다.[7,8]

나노피막 유기솔더 보존제는 Ni/Au 코팅을 대체할 수 있는 획기적인 재료 및 처리방법이다. 유기솔더 보존제는 Cu pad위에 유기물질로 100~400 nm 두께로 코팅하여 패키지 공정 중에 Cu pad 산화방지, 오염방지 등의 역할을 하며 궁극적으로는 솔더볼 접합공정 중 Cu pad와 솔더볼 사이에 Au를 포함하지 않은 Cu_6Sn_5 및 Cu_3Sn의 금속간 화합물을 형성시킴으로써 모바일용 전자 패키지부품의 성능을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.[9] 그러나, 현재 사용되고 있는 Ni/Au 대체용 유기솔더 보존제는 모바일용 패키지로는 사용이 부적합한 것으로 인식되어 왔다. 이러한 원인은 전자 패키지공정 중 공정 온도에 의하여 조성의 변화가 발생하고 열적 안정성이 떨어지기 때문이며 그 결과로 Cu pad의 변색, 솔더볼 미접합, 계면파단 등의 패키지 공정불량을 초래한다. Cu pad에 나노 두께로 코팅된 유기솔더 보존제는 패키지 공정 중 장시간 동안 고온에 노출되어야 하며, 패키지 공정 동안 Cu pad에서 열적 충격에 강해야 하고, 또한 솔더볼 접착공정에서 post-flux에 의하여 쉽게 제거되어야 한다. 그러나 일반적으로 상용되고 있는 유기솔더 보존제는 최근의 이러한 요구조건에 충분히 만족되지 못하고 있으며, 패키지 공정 중 비젖음성, 벗겨짐, 잔사, pitting 등의 여러 가지 결함으로 인하여 전자패키지 부품 신뢰성 감소를 유발하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 나노피막을 형성하는 유기솔더 보존제의 주요성분인 저분자 imidazole계 유기물을 대체할 수 있고, Cu pad와 솔더볼 사이의 접착 특성을 향상함과 동시에 Cu pad의 산화 방지성, 열 안정성 및 Post-flux의 산 또는 알코올 성분에 의하여 쉽게 용해되는 특성을 갖는 고분자를 합성하고, 반도체 패키지용 나노피막제로서의 응용성을 평가하고자 하였다. 유기솔더 보존제용 유기고분자로는 Cu와 같은 금속과 강한 접착력을 갖는 폴리(비닐 피리딘)을[10,11] 사용하였고, 수용액 및 알코올계 용매에서의 용해도 특성을 조절하기 위해 알릴아민(allylamine)과 아크릴아미드(acrylamide)를 공중합용 단량체로 사용하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 단량체로서 4-vinyl pyridine(VP ; Aldrich, 95%)을 감압 증류하여 사용하였고, 공중합체 형성을 위한 단량체로서 acrylamide(AAm ; Aldrich, 99+%)와 allylamine (AA ; Aldrich, 98%)을 각각 사용하였다. 개시제로서 사용된 α,α'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN ; JUNSEI, 98.0%)은 메탄올에 1회 재결정하여 사용하였다. 용액중합을 위해 사용된 용매로는 methanol(J. T. Baker, 99.9%)을 증류하여 사용하였으며, 분자량 조절을 위해 2-mercaptoethanol(Aldrich)을 분자량 조절제(chain transfer agent)로서 사용하였다. 기타 시약들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

고분자의 합성. VP 3.44 g(32.7 mmol)와 AIBN 88.8 mg (0.54 mmol)을 15 mL의 메탄올이 들어있는 둥근 플라스크에 넣고 냉각장치를 장착했으며 질소를 기류시킨 뒤 60 ℃에서 24시간 동안 가열하여 중합하였다. 중합된 혼합물은 감압 농축 후 과량의 차가운 에테르에 침전시켰다. 침전물은 여과 및 분리하여 진공하에서 건조하여 최종 생성물인 PVP를 얻을 수 있었다(수율 : 56% 이상). 공중합체인 경우 아크릴아미드나 알릴아민을 일정비율로 추가하여 같은 조건에서 공중합 반응을 하였고, 저분자량의 고분자를 합성하기 위해서는 분자량 조절제인 2-mercaptoethanol을 적정량 추가하여 반응시켰다. 합성결과를 ^{1}H-NMR(JEOL Ltd, JNM-AL400)과 FTIR(NICOLET spectrometer)을 이용하여 확인하였고, 고분자의 분자량은 Shodex GPC KD-804 칼럼을 사용한 GPC(Agilent 1100 series)를 이용하여 분석하였다.

FTIR 분석(KBr, cm^{-1}). PVP: 3300-3500(N-H), 3050 (aromatic C-H), 2920(aliphatic C-H), 1690(C=N), 1600, 1415, 800(pyridine), 1230(C-N), P(VP-co-AAm): 3300-3500(N-H), 3050(aromatic C-H), 2920(aliphatic C-H), 1690(C=N), 2350-2450($-NH_2$), 1580-1650($-NH_2$), 1600, 1415, 800(pyridine), 1230(C-N), P(VP-*co*-AA): 3300-3500(N-H), 3050(aromatic C-H), 2920(aliphatic C-H), 1690(C=N), 1620-1680(C=O, $-NH_2$), 1600, 1415, 800 (pyridine), 1230(C-N).

고분자 코팅 및 접촉각 측정. 기질인 Cu pad를 초순수 질소를 이용하여 표면을 세척한 후 합성된 각 고분자 시료를 1 wt%로 물-메탄올 혼합용액에 녹인 후 스핀 코터(Midas system, Korea)를 이용하여 스핀 코팅하였다. 스핀 코팅은 2단계 조건(500 rpm, 20초; 5000 rpm, 60초)을 통해 수행하였다. 표면 성질은 sessile drop 방법을 이용한 접촉각 분석기(Drop shape analyzer, DSA 100, Krüss, Germany)를 이용하였다. 접촉각 측정 전에 모든 시료는 여러 번 세척을 한 후, 마지막으로 초순수 질소를 이용하여 깨끗한 표면을 얻은 후 분석을 하였다. 본 실험에서 측정된 값은 한 시료의 여러 곳을 측정(intra-variation)하였고 다른 시료를 3번 이상 측정(batch to batch variation)하여 그 평균값을 보고하였다.

고분자 열분석. 유기솔더 보존제용 고분자의 열적 특성분석을 위해 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter) (TA사, model DSC 2910)를 사용하여 T_g를 측정하였고 열중량 분석기(thermogravimetric analysis TA사, model autoTGA

2950)를 사용하여 질소 또는 산소 분위기하에서 열분해 온도를 측정하였다. 고분자의 열 안정성을 확인하기 위해 OIT(oxygen induced temperature)를 측정하여 시간에 따른 열 안정성을 확인해 보았다. OIT 분석은 Cu pan을 이용하여 실시하였고, Cu pan에 시료를 담아 측정온도까지 질소를 흘려주며 질소 분위기하에서 승온하였다. 원하는 온도가 되면 그 온도에서 약 5분간 등온상태에서 안정화를 시킨 후 산소를 흘려주어 시료의 산화반응에 의해 나타내는 발열량을 측정함으로써 열 안정성을 측정하였다. 또한 고분자를 Cu pad 위에 스핀 코팅한 후 200 ℃ 오븐에 넣어 시간에 따라 샘플을 채취하여 구리판의 산화 정도를 광학현미경(Olympus, Japan)을 통하여 확인하였고, 측정된 이미지 사진은 IPlab3.6 (Scananalytics, MD, USA)을 사용하여 분석하였다.

결과 및 토론

고분자 합성. 전자 패키지 부문에서 반도체 칩의 원활한 구동을 위해 이용되는 유기솔더 보존제용 고분자는 기존의 Cu pad 위에 코팅되는 Ni/Au를 대신하여 Cu pad와 솔더볼 사이의 접착 특성을 향상시킴과 동시에 Cu pad의 산화 방지성, 열 안정성 및 Post-flux의 산 또는 알코올 성분에 의하여 쉽게 용해되는 특성을 가져야 한다. 따라서, 본 연구에서는 염기성 및 반응성이 큰 피리딘 관능기를 지니고 있어 Cu pad와의 접착이 용이하며 산 또는 알코올 성분에 쉽게 용해되고, 저분자 imidazole계 유도체보다 높은 열 안정성 및 산화방지 특성을 가질 것으로 예상되는 다양한 조성의 VP 공중합체(Figure 1)를 합성하였다.

반응액내 단량체들의 조성비를 조절하여 Table 1에 정리된 바와 같이 다양한 조성의 공중합체를 합성하였고, 분자량 조절제를 이용하여 저분자량의 고분자를 합성하였다.

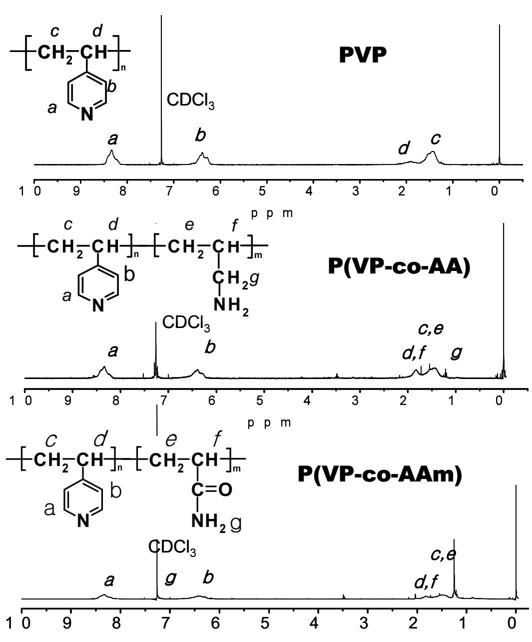

Figure 1. ^{1}H-NMR spectra of poly(4-vinyl pyridine), poly(4-vinyl pyridine-*co*-acrylamide), and poly(4-vinyl pyridine-*co*-allylamine).

고분자 코팅. Cu pad 위에 합성된 고분자들을 이용하여 스핀코팅에 의한 고분자 피막을 형성하였다. Cu pad 위에 고분자 피막이 균일하게 분포된 것을 관찰하였고 코팅된 샘플의 여러 부위에서의 접촉각 측정을 통하여 표면의 친수성 및 코팅의 균일성을 관찰하였다. Figure 2의 접촉각 측정결과에서 보여지듯이 일반적인 Cu pad 표면의 접촉각은 90도 정도로 관찰되었고, PVP로 코팅된 Cu pad의 접촉각은 55도로 친수성이 증가되었다. 공중합체의 경우 친수성 단량체인 아크릴아미드의 함량이 증가할수록 접촉각은 점점 감소하여 25도까지 내려가는 것을 관찰하였다. 일반적으로 수용성이 낮은 알린아민의 경우 그 함량에 크게 영향을 받지 않고 PVP와 비슷한 정도의 접촉각을 보였다. 모든 샘플에서 접촉각의 분포가 균일함을 통해 코팅이 균일하게 이루어졌음을 알 수 있었다.

일반적으로 유기솔더 보존제용 코팅액은 유기고분자 중합체 용액과 용매인 물, pH 조절제 및 기타 첨가제로 이루어진다. 따라서 사용될 고분자 물질은 알코올계 용매 및 Post-flux에 대한 용해도가 기본적으로 요구됨과 동시에 패키징 공정 중에 행해지는 수세공정에서의 안정성을 위해 낮은 수용해도가 필요하다. 스핀 코팅된 고분자의 수용액 내 안정성을 시험하기 위해 증류수에서 dipping처리하여 접촉각의 변화를 관찰한 결과 아크릴아미드를 함유한 고분자의 경우 공정을 번복할수록 접촉각이 증가함을 관찰하였다(sam-

Table 1. Chemical Composition of 4-Vinyl Pyridine Copolymers

Samples	Feed composition[a] (VP/AAm/AA)	[s]/[M][b] (wt%)	Yield (%)
#1. PVP	100/0/0	-	56
#2. P(VP-*co*-AAm)	93/7/0	-	57
#3. P(VP-*co*-AAm)	86/14/0	-	78
#4. P(VP-*co*-AAm)	50/50/0	-	59
#5. P(VP-*co*-AA)	94/0/6	-	75
#6. P(VP-*co*-AA)	50/0/50	-	51
#7. P(VP-*co*-AAm)	90/10/0	-	74
#8. P(VP-*co*-AAm)	70/30/0	2	59
#9. P(VP-*co*-AAm)	50/50/0	2	65
#10. P(VP-*co*-AA)	90/0/10	2	81
#11. P(VP-*co*-AA)	70/0/30	2	51
#12. P(VP-*co*-AA)	50/0/50	2	21

[a]Feed composition by weight. [b]Feed weight ratio between monomer and chain transfer agent.

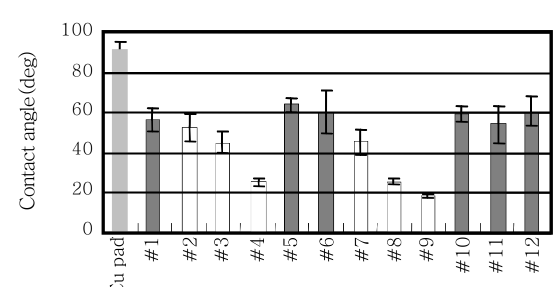

Figure 2. Contact angle measurements after spin coating on Cu pad.

ple #4에 대한 dipping 공정횟수에 따른 접촉각 변화: 1회–25도, 2회–47도, 3회–56도, 4회–60도, 5회–64도). 이는 고분자의 높은 친수성으로 코팅막이 서서히 용해되어 접촉각이 원래의 Cu pad와 비슷해지는 것으로 사료된다. 하지만 알릴아민계 공중합체는 수 차례의 dipping 공정 중에도 접촉각의 변화 없이 안정하게 코팅막을 유지하였다. 또한 Figure 3에서 보여지는 바와 같이 용해도 측정결과 P(VP-*co*-AA) 계열의 공중합체가 물–메탄올 혼합용액(40% 이상)에서 용해도가 뛰어나므로 유기솔더 보존제용 코팅제로서 보다 적합하였다.

고분자의 열적 특성 분석. 용해도 측정 및 코팅막 안정성 평가 결과 유기솔더 보존제용 코팅제로 적합한 알릴아민계 공중합체에 대해 열적 특성 및 열안정성 평가를 실시하였다. Figure 4는 합성한 공중합체의 DSC diagram를 나타낸다. 합성한 모든 공중합체에 있어서 용융점(T_m)은 관찰되지 않음으로 결정성이 없음을 확인하였고, 공중합에 사용된 알릴아민의 함량에 따라 T_g가 변화됨을 확인할 수 있었다. 알릴아민의 함량이 많을수록 T_g가 낮아짐을 확인할 수 있었는데, 이는 알릴아민의 경우 관능기인 아민 그룹이 피리딘 그룹보다 분자량이 작고 훨씬 유동성이 좋기 때문에 함량이 많을수록 T_g가 낮아진다. 분자량 조절제를 이용하여 중합한 #10의 경우 비슷한 알릴아민 함량으로 분자량 조절제를 사용하지 않은 #5보다 낮은 분자량으로 인해 약간 낮은 영역에서 T_g가 관찰되었고, 알릴아민 함량이 많고 분자량이 작은 #11의 경우 T_g가 현저히 낮아짐을 확인할 수 있었다(Figure 4).

합성된 고분자의 열적 분해온도를 열중량 분석기를 이용하여 측정한 결과 PVP는 약 395 ℃에서 열분해가 시작됨을 확인할 수 있었다(Table 2). 알릴아민계 공중합체의 경우 순수한 PVP와는 다른 열분해 온도를 나타냄을 확인할 수 있었는데, 알릴아민을 공중합체로 사용함으로써 열 안정성이 우수해짐을 확인할 수 있었다. 하지만 공중합체 #11의 경우 분자량 조절제인 2-mercaptoethanol을 첨가에 의한 낮은 분자량으로 열분해 온도가 현저히 낮아짐을 확인할 수 있었다. 공중합체 #10의 경우는 #6에 비해 알릴아민 함량이 적어 열분해 온도가 낮아진다고 볼 수 있으나 #1인 PVP보다 낮게 나온 것은 명확히 결론짓기 어려우나 분자량 조절제의 사용에 의한 영향일 것으로 사료된다.

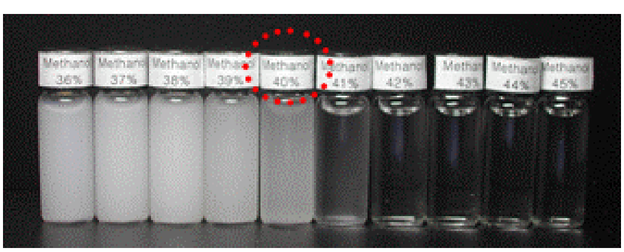

Figure 3. Solubility test of P(VP-*co*-AA) in the mixture solution of water and methanol(methanol content,%: 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, and 45 from left side).

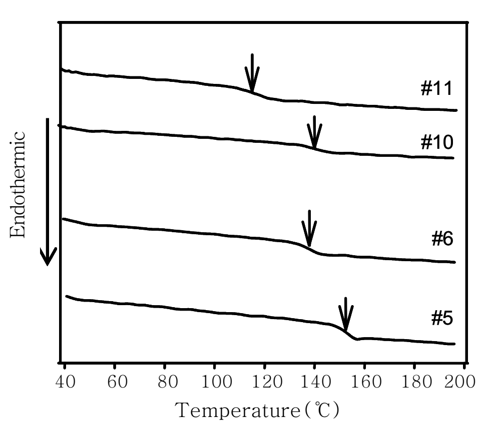

Figure 4. DSC thermograms of P(VP-*co*-AA).

Table 2. Thermal Properties of P(VP-*co*-AA)

No.	AA[a](wt%)	T_g[b](℃)	T_d[c](℃)	M_n[d](g/mol)
#1.	0	–	394.9	33000
#5.	6	154.0	395.0	49000
#6.	50	139.0	403.5	35000
#10.	10	137.8	385.4	30000
#11.	30	114.5	381.2	16000

[a]The weight ratio of allylamine. [b]Glass transition temperature. [c]Thermal degradation temperature. [d]Molecular weight determined by GPC.

본 합성고분자가 실제 반도체 패키징 공정에서 사용하게 될 경우, 질소 분위기가 아닌 산소 분위기에서 모든 공정에 필요한 열 이력(thermal history)을 받게 된다. 따라서 공중합체의 산소 분위기 조건에서의 열분해 특성을 확인하기 위해 산소 조건하에서 공중합체 #5의 열분해 온도를 측정한 결과 분해온도가 약 350 ℃ 정도로 질소를 흘려주었을 경우보다 훨씬 빠르게 분해반응이 진행됨을 확인할 수 있었다. 이것은 산소가 공중합체의 산화반응을 촉진함으로써 열분해가 보다 낮은 온도에서 진행될 수 있는 것으로 유추된다.

열적 안정성 평가. 반도체 패키징 공정에 사용되는 OSP 물질은 공정 중에 수 차례의 열 이력을 겪게 된다. 현재 OSP 공정에서는 최대 200 ℃에서 5시간 정도 열 이력을 겪게 되는 공정이 있는데, 사용되는 OSP 물질은 이 공정조건에서 열적으로 안정해야 한다. 본 실험에서 합성된 공중합체 물질의 열안정성을 확인하기 위해 OIT(oxygen induced temperature)를 측정하여 시간에 따른 열 안정성을 확인하여 보았다. 대표적으로 공중합체 #6의 OIT 분석 결과를 Figure 5에 나타내었다. 고분자샘플에 대해 200 ℃에서 250 ℃ 사이의 4가지의 온도 조건하에서 순수한 산소를 흘려주며 시험한 결과 230 ℃까지는 아무런 산화반응에 해당하는 열량 변화를 관찰할 수 없었고, 240 ℃부터 열량 변화가 감지됨을 확인할 수 있었다. 이로부터 본 실험에서 합성한 공중합체는 230 ℃까지는 산소 분위기에서 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

위와 같이 OIT 분석을 통해 일정 온도에서 시료의 시간에 따른 열안정성을 확인할 수 있었고, 다른 알릴아민계 공중합체 샘플들에 대해 200 ℃에서 OIT 분석을 통하여 시간에 따른 열안정성을 확인하였다. Figure 6에서 알 수 있듯이 합성된 공중합체의 경우 산소 분위기 조건, 200 ℃에서 1시간 이상 매우 열적으로 안정됨을 확인할 수 있었다. 따라서 일반적인 air 분위기에서는 5시간 이상 열적으로 안정할 것으로 유추되고, 반도체 패키징 공정에 사용

하더라도 열적으로 큰 문제가 없을 것으로 사료된다.

이러한 열적 안정성은 TGA 분석을 통해서도 관찰할 수 있는데, 250 ℃에서 시간에 따른 무게감량을 Figure 7에 나타내었다. 250 ℃에서 시간이 지남에 따라 열분해에 의한 무게감량이 확연히 나타남을 관찰할 수 있다. 일반적으로 알린아민의 함량이 작고, 분자량이 낮을수록 무게감량이 크게 나타남을 알 수 있었다.

앞서 설명한 바와 같이 현재 반도체 패키징 공정에서는 최대 200 ℃에서 5시간 동안 열적으로 안정된 OSP 물질이 요구되기 때문에, 본 실험에서 합성한 공중합체의 적합성을 평가하기 위해 해당 온도에서의 시간에 따른 열적 안정성을 관찰하였다. Figure 8에서와 같이 모든 알린아민계 공중합체가 순수한 산소 분위기 하에서 1시간 동안 무게감량의 변화가 0.5% 이내에 있음을 확인할 수 있었다. 이로부터 합성된 공중합체는 200 ℃에서 1시간 동안 산소 조건에서 열적 안정성을 보이며, 일반적인 air 분위기 하에서는 5시간 이상 해당온도에서 안정할 수 있을 것으로 유추할 수 있다.

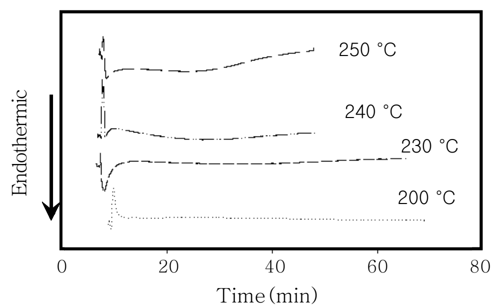

Figure 5. OST analytical diagram of P(VP−*co*−AA) under O_2 environment (#6).

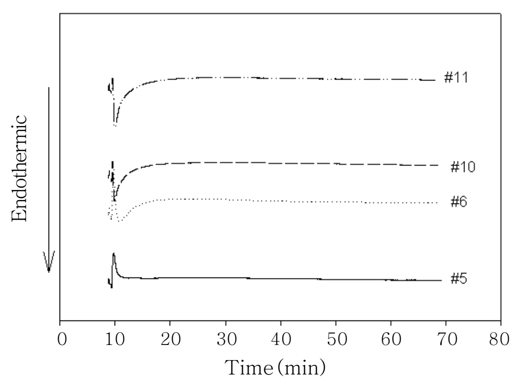

Figure 6. OST analytical diagram of P(VP−*co*−AA) at 200 ℃.

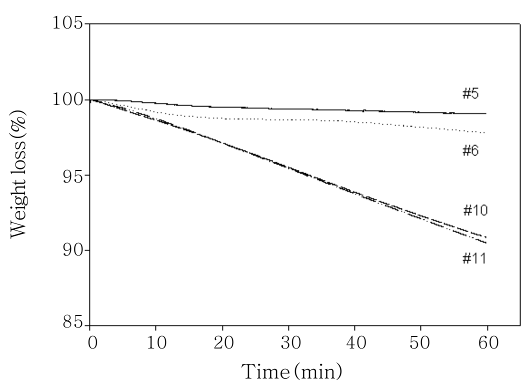

Figure 7. TGA measurements at 250 ℃ as a function of time under O_2 environment.

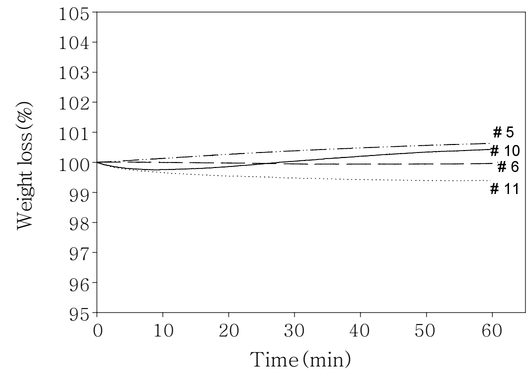

Figure 8. TGA measurements at 200 ℃ as a function of time under O_2 environment.

광학현미경을 통한 열안정성 평가. 합성한 공중합체를 이용하여 구리판 위에 스핀 코팅한 후 이들을 200 ℃ 오븐에 넣어 시간에 따라 샘플을 채취하여 구리판의 산화 정도를 광학현미경을 통하여 확인하였다. 광학현미경 관찰 시 배율은 5배로 하여 관찰하였고, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

OSP로 코팅하지 않은 구리판의 경우 시간이 지날수록 공기중의 산소에 의해 구리표면의 산화반응이 진행되어 표면이 어둡게 관찰됨을 확인할 수 있다. 이러한 구리판의 산화를 방지하기 위해 코팅하는 코팅물질로서 OSP 물질을 사용하는데, 현재 일반적으로 사용되는 common OSP의 경우에는 1시간 만에 변색이 눈에 띌 정도로 관찰되고 시간이 지나면서 OSP 물질의 산화도 같이 진행되며 매우 검게 나타남을 알 수 있다. Common OSP의 주물질로 알려져 있는 MBI(methylbenzimidazole)을 코팅한 경우에도 마찬가지로 시간이 지나면서 구리판의 산화가 확연히 진행됨을 알 수 있었다.

본 실험에서 합성한 공중합체 물질을 코팅한 경우에는 common OSP나 MBI를 코팅한 경우와는 달리 구리판의 산화가 매우 서서히 진행되는 것으로 보이며, 200 ℃에서 7시간 정도까지는 매우 안정하게 구리판의 산화를 방지하는 것을 확인할 수 있었다. 구리판의 산화 방지는 산화방지를 위한 코팅물질의 열안정성 및 코팅특성에 따라 매우 달라지는데 현재 사용되고 있는 common OSP나 MBI의 경우에는 단분자 물질로서 코팅이 균일하게 되지 않고 열안정성도 떨어져 구리판 산화방지 특성이 매우 취약함을 알 수 있다. 본 실험에서 합성한 공중합체의 경우에는 분자량이 상당히 큰 고분자 물질을 합성함으로써 구리판 전체에 고르게 코팅되어 산소의 투과를 방지하여 구리판의 산화를 방지하며, 앞서 TGA를 통한 코팅물질의 열안정성 테스트에서도 확인한 바와 같이 열적으로 매우 안정하여 매우 우수한 특징을 나타냄을 확인할 수 있었다. 특히 샘플 #11의 경우에는 21시간까지도 구리판의 초기 상태가 유지되는 것을 확인할 수 있어 코팅능력 및 열안정성이 매우 우수한 것으

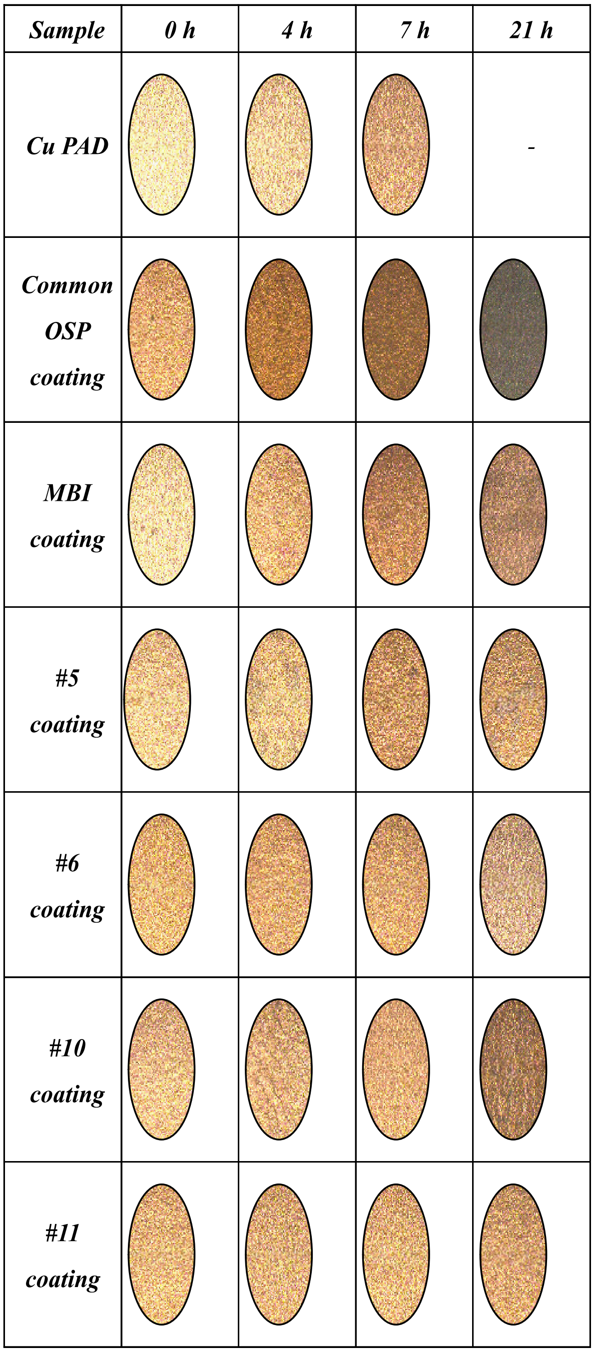

Figure 9. Optical microscopic pictures of Cu pad coated with a common OSP, MBI, and P(VP−*co*−AA)s (200 ℃).

로 판단된다.

따라서 합성된 알린아민계 공중합체는 현재의 반도체 공정에서 요구되는 충분한 열적 특성을 갖는다.

결　론

다양한 조성을 갖는 폴리(비닐 피리딘)계 공중합체를 합성하여 유기솔더 보존제용 코팅제로서의 열적 또는 산화방지 특성을 평가하였다. 본 연구에서 합성된 알린아민 함유 공중합체는 Cu pad와의 접착성이 우수하며 산 또는 알코올 성분에 쉽게 용해되고, 높은 열 안정성 및 산화방지 특성을 갖는 것으로 나타나 현재의 반도체 공정에서 요구되는 충분한 물리화학적 특성을 갖는다.

감사의 글 : 본 논문은 2005년도 산업기술평가원 신기술실용화 기술개발사업(과제번호 10023250) 연구비 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Tummala, E. J. Rymaszewski, and A. G. Klopfenstein, *Microelectronic Packaging Handbook*, International Thomp−son Publishing, Vol. 2, 2nd Edition, New York, 1997.
2. R. Tummala, *Advancing Microelectronics*, **26**, 29 (1999).
3. T. Y. Tee, J. Luan, E. Pek, C. T. Limb, and Z. Zhong, *2004 Electronic Components and Technology Conference*, 1088 (2004).
4. X. Zhang and T. Y. Tee, *2004 Electronic Components and Technology Conference*, 593 (2004).
5. T. Yan Tee, H. S. Ng, C. T. Lini, E. Pck, and Z. Zhong, *2003 Electronic Components and Technology Conference*, 121 (2004).
6. V. Denis and C. Gilles, *Electronic Manufacturing Technology Symposium, 18th IEEE/CMPT International*, 101 (1995).
7. Y. Watanabe, *2001 International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 165 (2001).
8. D.−J. Lee and H.−S. Lee, *Microelectronics Reliability*, **46**, 1119 (2006).
9. D. Chang, F. Bai, Y. P. Wang, and C. S. Hsiao, *2004 Electronics Packaging Technology Conference*, 149 (2004).
10. S. Malynych, I. Luzinov, and G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1280 (2002).
11. S.−K. Lee, J.−K. Lee, K.−M. Koo, I.−R. Jeon, and W.−S. Kim, *Polymer(Korea)*, **24**, 252 (2000).