

무전해 (니켈/금) 도금 처리된 단분산 가교고분자 미립자의 기계적 물성 연구

김동옥[†] · 진정희 · 손원일 · 오석현

한화석유화학 중앙연구소

(2007년 5월 7일 접수, 2007년 7월 10일 채택)

Study for Mechanical Properties of Electroless (Ni/Au) Plated Monodisperse Polymer Particles

Dong Ok Kim[†], Jeong Hee Jin, Won Il Shon, and Seok Heon Oh

Hanwha Chemical Research & Development Center,

6, Shinsung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-804, Korea

(Received May 7, 2007; Accepted July 10, 2007)

초록 : 무유화제중합으로 제조된 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 시드 고분자 미립자에 가교단량체인 HDDA (1,6-hexanediol diacrylate), triEGDMA [tri(ethylene glycol) dimethacrylate] 또는 triEGDMA와 EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate)의 혼합액을 흡수시키고, 이를 중합하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조할 시 1) 흡수된 가교단량체와 시드 고분자 미립자의 중량비(흡수율) 변화, 2)가교단량체의 변화, 3)무전해 니켈도금 및 4) 무전해 (니켈/금)도금에 따른 단분산 가교고분자 미립자의 기계적 물성인 탄성복원율, 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 변화를 MCT(micro compression test)를 사용하여 측정하였다. 이번 연구를 통해 가교단량체의 흡수를 증가하는 가교고분자 미립자의 파괴강도에만 큰 영향을 미쳤으나, 가교고분자 미립자의 무전해 도금은 도금분체의 탄성복원율 및 파괴강도는 감소시키나, 파괴변형률의 경우에는 거의 영향을 미치지 않으며, 압축탄성률의 경우는 K_{10} 및 K_{20} 는 크게 증가시키나, K_{30} 이후에는 거의 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다.

Abstract : Monodisperse polymer particles were prepared via one-step seeded polymerization using PMMA as seed particles, and HDDA, triEGDMA or EGDMA as crosslinking monomer. For the study, the effects of 1) the ratio of the absorbed monomer to the seed polymer particles (swelling ratio), 2) the characteristics of crosslinking monomer, 3) electroless Ni plating, and 4) electroless Au plating on the variation of mechanical properties of polymer particles, such as recovery rate, K -values, breaking strength and breaking displacement were investigated by using MCT (micro compression test). It was observed that swelling ratio of polymer particles influenced only on breaking strength of polymer particles, while electroless plating did on recovery rate, K -values (K_{10} and K_{20}) and breaking strength of electroless plated polymer particles. However, breaking displacement and K -values ($K_{30} \sim K_{50}$) were more or less insensitive to electroless plating.

Keywords : monodisperse polymer particle, swelling ratio, seeded polymerization, electroless plating, mechanical property.

서론

최근 전자제품의 경량화 및 소형화를 위해, 각종 전자부품 및 소자의 경량화 및 소형화를 위한 노력뿐만 아니라, 이의 실장 및 패키징 기술도 비약적으로 발달하고 있는데, 이의 대표적인 것이 기존의 와이어본딩 등을 대신할 수 있는 ACF(anisotropic conductive film)를 사용하는 패키징 기술의 개발이다. 현재 이 기술은 평판 디스플레이 모듈 등에서의 TCP interconnection,¹ chip-on-glass(COG)² 및 chip-on-film(COF) 등의^{3,4} 패키징 기술에 사용되고 있으며, 최

근에는 flip-chip의⁵⁻¹⁰ 실장분야에까지 응용이 확대되고 있다.

이와 같은 ACF의 구조 및 작용원리 등은 기존의 여러 문헌을¹¹⁻¹³ 통해 잘 알려져 있는데, 주로 도전성 입자들을 접착성 유기재료 속에 잘 분산시킨 형태의 구조로 이루어져 있다. 그리고 도전성 입자들은 주로 니켈 등의 금속입자나 가교고분자 미립자 등과 같은 코어 입자에 금속층을 일차 또는 이차에 걸쳐 코팅한 도금입자를 주로 사용하나, 현재는 단분산의 도전성 입자를 제조하기 위해 코어입자로 일정한 기계적 물성을 지닌 수 마이크로 크기의 단분산 가교고분자 미립자가 여러 가지 방법으로 합성되어 널리 사용되고 있다. 또한 이때 사용되는 가교단량체들의 조성 및 분자구조 조절을 통하여 다양한 영역의 기계적 물성을 가진 코어입자의 제조가 가능하여, 여러 패키징 공정

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdongok@hanwha.co.kr

의 특성에 적합한 최적의 기계적 물성을 갖는 도전성 입자의 제조를 가능하게 한다.

따라서 단분산 가교고분자 미립자 및 그의 도금액 각각의 기계적 물성에 대한 연구는 높은 성능의 ACF를 제조하기 위해 필수적이다. ACF의 패키징 공정 조건 및 신뢰성 평가 등의 다른 분야 연구에 비해서는 절대적으로 부족한 실정이고, 다만 일부 특허자료들만을¹⁴⁻¹⁶ 통하여 매우 기본적인 내용과 대략의 발전추이만을 알 수 있을 뿐이다. 이에 당 연구팀은 앞서 발표한 논문들¹⁷ 통하여 여러 가교단량체의 흡수율 변화에 따른 단분산 가교고분자 미립자의 기계적 물성 변화에 관한 연구결과를 발표하였으나, 가교고분자 미립자와 그의 도금 분체에 대한 비교 연구결과는 미미하였다.

따라서 이번 논문에서는 무유화제 중합으로 제조한 PMMA 시드 고분자 미립자에 HDDA, triEGDMA 또는 triEGDMA와 EGDMA의 혼합액을 one-step으로 흡수시킨 뒤 중합하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조하여 1)가교단량체의 변화, 2)무전해 니켈도금, 및 3) 무전해(니켈/금)도금에 따른 단분산 가교고분자 미립자의 기계적 물성인 탄성복원율, 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 변화를 MCT를 사용하여 체계적으로 관찰하였다

실 험

시약 및 재료. 단분산 가교고분자 미립자의 합성과 그의 무전해 니켈도금에 사용된 주요 시약들은 앞서 발표된 논문들^{17,18} 사용된 것과 동일하다. 그러나 이에 추가적으로 가교중합반응을 위한 가교단량체로 triEGDMA를 Aldrich에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 무전해(니켈/금)도금을 위해, 금의 소스로 PGC (potassium gold cyanide, 회성금속)을 사용하였고, EDTA-4Na (ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt dehydrate, Acros), potassium cyanide(J. T. Baker), L-ascorbic acid(Kanto Chemicals) 등을 무전해 금도금조의 주요 성분으로 사용하였다.

고분자 중합반응. 무유화제중합에 의한 PMMA 시드 고분자 미립자의 합성 및 가교중합 반응도 앞서 발표한 논문들¹⁷ 밝힌 과정을 그대로 실시하였으며, 특히 이번 연구를 위해 제조된 시드 고분자의 물성은 Table 1과 같다.

무전해 도금. 가교고분자 미립자의 무전해 도금 방법은 기존의 문헌들¹⁹⁻²¹ 통해 널리 알려진 통상적인 방법을 사용하였고, 일차적으로 니켈층을 도금하고, 이에 이차적으로 금층을 도금하는 이 단계의 도금방법을 사용하였다. 구체적인 무전해 니켈도금 방법은 앞서 발표한 논문들^{17,18} 밝힌 과정을 그대로 실시하였고, 이로서 제조된 니켈 도금체를 증류수로 세척한 뒤, 금도금조(50 °C, pH=5)에 투입하여, 통상적인 치환도금 방법에 의해 무전해(니켈/금)도금을 실시하였다. 구체적인 무전해 니켈도금조의 조성 및 각 도금층의 두께를 측정하는 방법은 앞서 발표한 논문들^{17,18} 밝힌 과정을 그대로 실시하였고,

Table 1. Physical Properties of PMMA Seed Particle

Diameter (μm)	C_v	M_w
0.86	5.6	19500

$C_v(\%) = \sigma/D_n \times 100$ (σ : standard deviation of diameter, D_n : number average diameter).

Table 2. Compositions of Electroless Au Plating Bath

Chemicals	Amounts (g/L)
EDTA-4Na	30
Ammonium citrate	10
Citric acid	5
L-ascorbic acid	0.1
Potassium cyanide	0.5
Potassium gold cyanide	2.5

무전해 금도금조의 조성은 Table 2와 같다.

시료 분석 및 기계적 물성 측정. 시드 고분자 미립자 및 단분산 가교고분자 미립자의 입경분석은 AccuSizerTM 740A (PSS, NICOMP, USA)를 이용하였고, 탄성복원율(R_p), 압축탄성률(K_{10} ~ K_{50}), 파괴강도(S_p) 및 파괴변형률(F_p) 등의 가교고분자 미립자의 기계적 물성은, 각 미립자 종류 별로 10개의 미립자를 취하고, 각 미립자 한 개에 대하여 MCT(micro compression test, Fischer H100C)를 사용하여 측정하여 평균값을 취하였으나, 각 Figure에는 이들 중 대표적인 값만을 보였다. 또한 각 기계적 물성의 물리적인 의미와 측정방법 및 조건은 앞서 발표한 논문들¹⁷ 자세히 밝혔다.

결과 및 토론

가교단량체의 영향. 최근에 기계적 물성의 조절이 용이한 가교고분자 미립자를 코아 입자로 사용하여 제조한 도전성 입자가 ACF에 널리 이용됨에 따라, ACF를 사용한 패키징 기술이 TCP, COG, COF 등의 다양한 분야로 적용이 확대되고 있는 추세이다. 따라서 이러한 도전성 입자들은 물성에 따라 몇 개의 그룹으로 나눌 수 있는데, 이때 가장 중요한 요소는 코아 입자로 사용된 가교고분자 미립자의 기계적 물성이다. 특히 시드 중합법으로 이러한 가교고분자 미립자를 제조함에 있어서 물성 조절은 시드 고분자의 종류, 분자량, 흡수시키는 가교단량체의 분자구조와 시드 고분자와의 중량비(swelling ratio : S/R) 및 상용성 등의 조절로 가능하다. 이번 연구에서는 적절한 구조를 갖는 가교단량체의 선정에 의해 서로 상이한 물성을 가진 가교고분자 미립자를 제조하였다.

Figure 1(a)는 가교단량체로 HDDA를 사용하여 제조한 가교고분자 미립자의 탄성복원율의 측정을 위한 MCT의 측정결과를 나타내며, Figure 1(b)는 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 측정을 위한 MCT의 측정 결과를 나타낸다. 이들로부터 계산된 기계적 물성들은 Table 3에 정리하여 나타내었다.

그리고 Figure 2(a)는 가교단량체로 triEGDMA를 사용하여 제조한 가교고분자 미립자의 탄성복원율의 측정을 위한 MCT의 측정결과를 나타낸 것이며, Figure 2(b)는 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 측정을 위한 MCT의 측정 결과를 나타낸다. 이들로부터 계산된 기계적 물성들은 Table 4에 정리하여 나타내었다. 또한 이번 연구에서는 전구간의 압축변위에서 압축탄성률의 변화거동을 조사하기 위해 K_{10} 및 K_{20} 이외에도 각 가교고분자 미립자($S/R:100$)의 K_{30} , K_{40} 및 K_{50} 를 추가로 계산하여 Table 5에 나타내었다.

Tables 3 및 4의 결과에 의하면 두 가교미립자 모두 가교단량체의 흡수율 변화에 따라 파괴강도만이 큰 영향을 받을 뿐, 그 외의 기

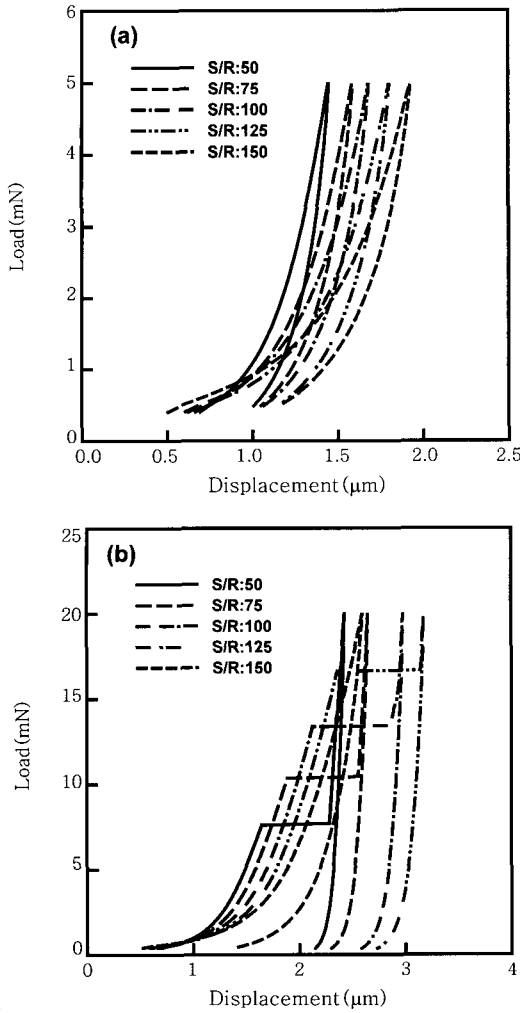


Figure 1. Plots of load versus displacement for (a) recovery rate measurement and for (b) K -values, breaking strength and breaking displacement of poly(MMA-HDDA) particle with different swelling ratio.

Table 3. Variation of Mechanical Properties of Poly(MMA-HDDA) Particles with Swelling Ratio

S/R	$D_h(\mu\text{m})$	$R_r(\%)$	$K_{10}(\text{MPa})$	$K_{20}(\text{MPa})$	$S_0(\text{MPa})$	$F_T(\%)$
50	3.2	63	1430	1098	670	54
75	3.7	63	1518	1271	743	51
100	4.0	64	1554	1257	804	54
125	4.2	61	1531	1228	881	53
150	4.3	56	1436	1206	1002	60

계적 물성들은 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과는 앞서의 연구결과와도¹⁷ 잘 일치하는 것이다. 또한 Tables 3 및 4에 나타난 결과를 비교하면, 우선 가교분자 밀립자의 경도를 나타내는 K_{10} 및 K_{20} 는 triEGDMA의 경우가 HDDA의 경우와 비교하여 S/R 100에서 각각 29%, 12% 높은 값을 보여주었다. 그러나 Table 5에서 나타낸 K_{30} 부터는 값의 크기가 역전되었고, K_{50} 에 이르러서는 HDDA의 경우가 triEGDMA에 비교하여 37% 정도 높은 값을 나타

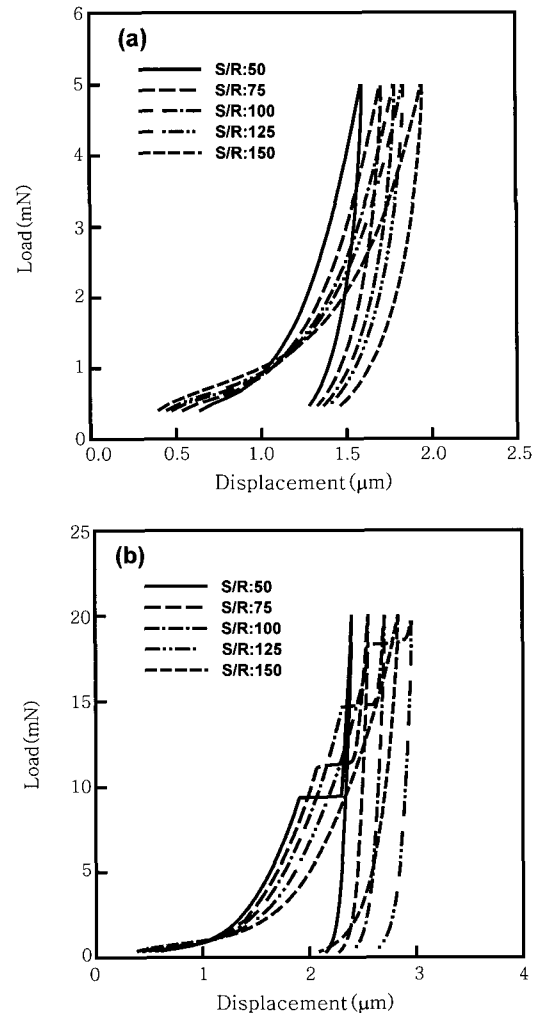


Figure 2. Plots of load versus displacement for (a) recovery rate measurement and for (b) K -values, breaking strength and breaking displacement of poly(MMA-triEGDMA) particle with different swelling ratio.

Table 4. Variation of Mechanical Properties of Poly(MMA-triEGDMA) Particles with Swelling Ratio

S/R	$D_h(\mu\text{m})$	$R_r(\%)$	$K_{10}(\text{MPa})$	$K_{20}(\text{MPa})$	$S_0(\text{MPa})$	$F_T(\%)$
50	3.1	34	2185	1421	856	62
75	3.4	35	2066	1428	825	59
100	3.9	35	2012	1406	874	60
125	4.1	34	2182	1493	1002	64
150	4.4	33	2445	1603	-	-

Table 5. Variation of K-values of Poly(MMA-HDDA) and Poly(MMA-triEGDMA) Particles

S/R	Crosslinking monomer	$K_{10}(\text{MPa})$	$K_{20}(\text{MPa})$	$K_{30}(\text{MPa})$	$K_{40}(\text{MPa})$	$K_{50}(\text{MPa})$
100	HDDA	1554	1257	1544	2832	5397
100	triEGDMA	2012	1406	1412	2254	3936

내었다. 또한 탄성복원율의 경우는 S/R 100에서 HDDA가 triEGDMA보다 83% 정도 높은 값을 나타내어 두 가교분자 밀립자의 물성이 크게 차이를 나타낸다. 이와 같은 가교단량체의 분자구조에 따른 기

계적 물성의 변화의 원인에 관해서는 앞서 발표한 논문에서¹⁷ 자세히 언급한 바 있다. 따라서 이번 연구에서는 이와 같이 기계적 물성의 차이가 큰 두 가교고분자 미립자에 무전해 도금이 미치는 영향에 대해 추가로 조사하였다.

무전해 도금의 영향. HDDA와 triEGDMA를 가교단량체로 한 두 가지의 가교고분자 미립자(S/R: 100)를 무전해 니켈도금하고, 이에 다시 무전해 금도금을 실시하여 이중 도금 구조의 도전성 입자를 준비하였다. Figure 3(a)는 HDDA를 사용한 가교고분자 미립자의 무전해 니켈도금체를 SEM으로 관찰한 것이고 Figure 3(b)는 이에 무전해 금도금을 실시하여 얻은 것을 SEM으로 관찰한 것이다. Figure 3(a)의 니켈도금체의 표면과 Figure 3(b)의 금도금체의 표면이 각기 치밀하게 잘 도금이 되어 있고, 또한 두 표면의 형상이 확연히 차이가 나는 것으로 보아 이중 도금 구조가 잘 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 그리고 이를 확인하기 위해 FIB-SEM을 이용하여 도전성 입자를 절단하여 횡단면을 관찰하였고 각 층의 두께도 측정

하였는데, 이를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 5(a)는 triEGDMA를 사용한 가교고분자 미립자의 무전해 니켈도금체를 SEM으로 관찰한 것이고, Figure 5(b)는 이에 무전해 금도금을 실시하여 얻은 것을 SEM으로 관찰한 것이다. HDDA의 경우와 마찬가지로 Figure 5(a)의 니켈도금체의 표면과 Figure 5(b)의 금도금체의 표면이 각기 치밀하게 잘 도금이 되었고, 또한 FIB-SEM으로 이를 확인하였다. 이를 토대로 가교고분자 미립자의 무전해(니켈/금) 도금체의 물성을 Table 6에 정리하였다.

Figure 6(a)는 HDDA를 사용한 가교단량체의 무전해 니켈도금체

Table 6. The Characteristics of Each Plated Layer of Poly(MMA-HDDA) and Poly(MMA-triEGDMA) Particles (S/R: 100)

Crosslinking monomer	Ni (wt%)	Ni thickness (nm)	Au (wt%)	Au thickness (nm)
HDDA	35.8	100	21.6	20
triEGDMA	36.5	100	19.1	17

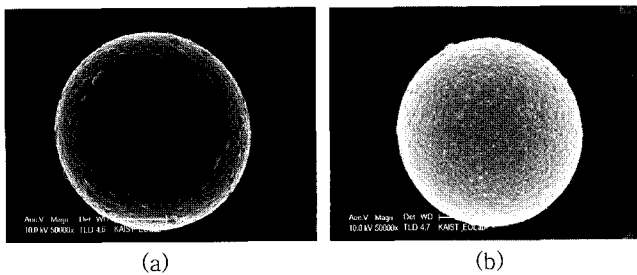


Figure 3. The SEM photographs of the electroless plated poly (MMA-HDDA) particles: (a) Ni and (b) Ni/Au(50000× magnification).

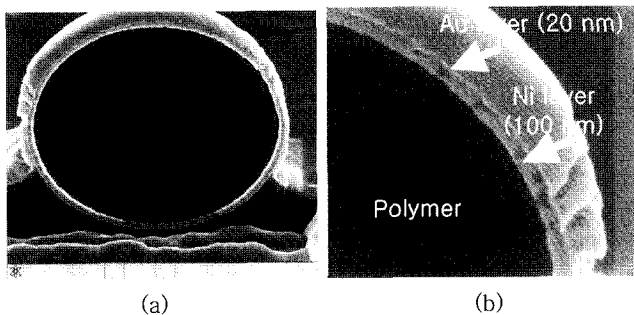


Figure 4. The cross sectional SEM photographs of the electroless Ni/Au plated poly (MMA-HDDA) particles : (a) 50000× magnification and (b) 100000× magnification.

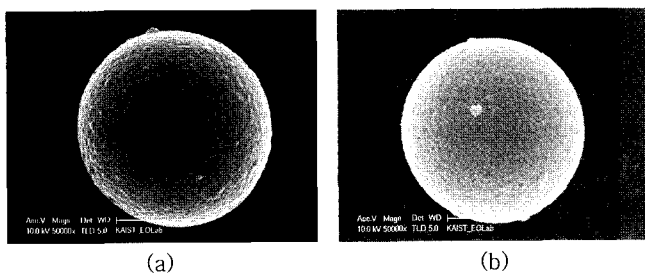


Figure 5. The SEM photographs of the electroless plated poly (MMA-triEGDMA) particles : (a) Ni and (b) Ni/Au (50000× magnification).

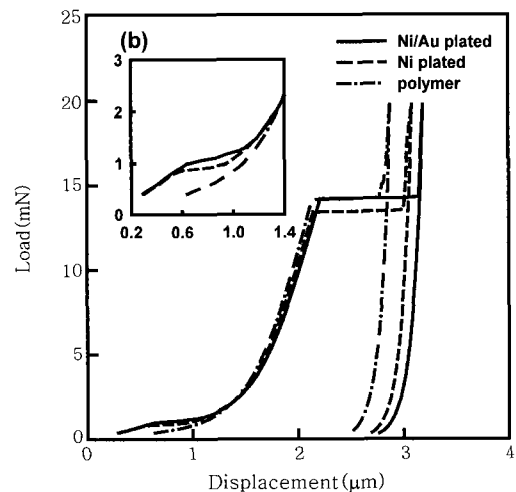
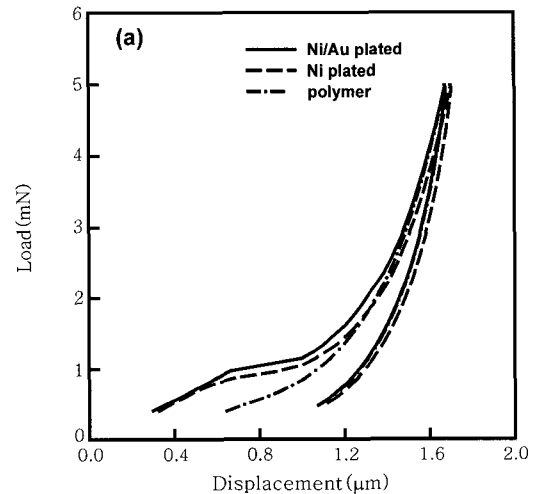
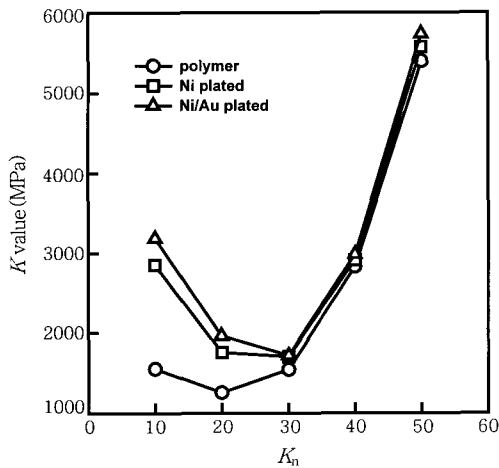


Figure 6. Plots of load versus displacement for (a) recovery rate measurement and for (b) *K*-values, breaking strength and breaking displacement of electroless plated poly (MMA-HDDA) particle.

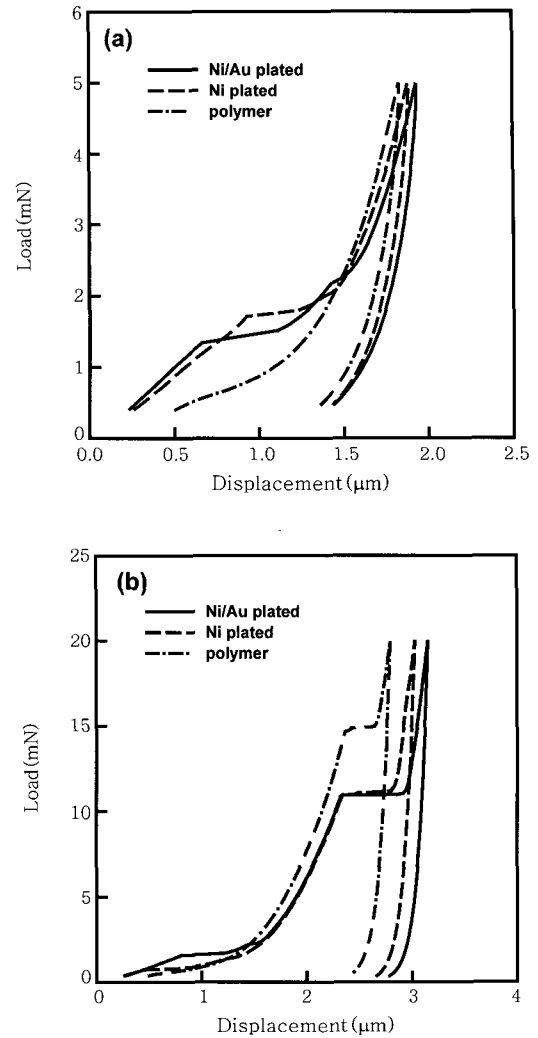
Table 7. Variation of Mechanical Properties of Poly(MMA-HDDA) Particles with Electroless Plating ($S/R : 100$)

Particle	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_f (%)
Polymer bead	64	1554	1257	800	54
Ni plated bead	48	2855	1756	660	51
Ni/Au plated bead	50	3189	1966	760	54

**Figure 7.** Plots of K -values for electroless plated poly (MMA-HDDA) particle.

및 무전해(니켈/금) 도금체의 탄성복원율의 측정을 위한 MCT 측정 결과이고, Figure 6(b)는 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 측정을 위한 MCT 측정 결과이다. Figure 6에 의하면 무전해 도금에 의한 기계적 물성의 영향은 초기 압축변위 가장 뚜렷하게 나타나는데, 즉 Figure 6(b)의 inset에 의하면 약 1.4 마이크로미터 정도의 압축변위까지는 무전해 도금체에 걸리는 하중값이 가교고분자 미립자의 하중값보다는 월등히 높으나, 그 이후로는 압축변위에 대한 하중값이 거의 일치하였고 각 입자들의 파괴점도 큰 변화가 없었다. 따라서 이로부터 가교고분자 미립자의 무전해 도금은 초기 압축변위 과정에서 측정된 기계적 물성(K_{10} 및 K_{20})에만 큰 영향을 미친다는 사실을 추측할 수 있다. Figure 6으로부터 계산된 각 도금분체들의 기계적 물성은 Table 7에 나타내었다. Table 7에 의하면 무전해 니켈도금으로 인해 탄성복원율 및 파괴강도의 경우 각각 약 25, 18% 정도 감소하였으나, 압축탄성률인 K_{10} 의 경우는 약 86%, K_{20} 의 경우는 약 40%가 증가하였다. 그러나 파괴변형률의 경우는 거의 변화가 없었다. 또한 전구간의 압축변위에서 측정된 압축탄성률을 정리한 Figure 7을 살펴보면, 앞서 Figure 6(b)에서 추측한 바와 같이 K_{30} 이후로는 무전해 니켈도금에 의한 압축탄성률의 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. 그리고 이를 통해 무전해 도금층이 30%의 압축변위에 이르러서는 완전히 파괴됨을 알 수 있다.

가교단량체로 triEGDMA를 사용한 경우에도 HDDA의 경우와 같은 과정을 거쳐 무전해 도금을 실시하여 기계적 물성 변화를 측정하였다. Figure 8(a)의 경우는 탄성복원율 측정을 위한 MCT 측정 결과이고, Figure 8(b)는 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률 측정을 위한 MCT 측정 결과이다. 또한 이들로부터 계산된 기계적 물성들은 Table 8 및 Figure 9에 나타내었다. triEGDMA 경우도 무

**Figure 8.** Plots of load versus displacement for (a) recovery rate measurement and for (b) K -values, breaking strength and breaking displacement of electroless plated poly (MMA-triEGDMA) particle.**Table 8. Variation of Mechanical Properties of Poly(MMA-triEGDMA) Particles with Electroless Plating ($S/R : 100$)**

Particle	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_f (%)
Polymer bead	35	2012	1406	874	60
Ni plated bead	26	3540	2321	530	54
Ni/Au plated bead	29	3515	1976	510	53

전해 도금으로 인해 초기 압축변위에서 가교고분자 미립자에 비해 높은 하중값을 나타내는 등, 전반적으로 HDDA의 경우와 매우 유사하였으나, 무전해 도금체들의 파괴점에서의 하중값이 가교고분자 미립자의 경우보다 크게 감소하여, 무전해 니켈도금체의 경우 파괴강도가 약 39% 정도 감소하였다. 이는 HDDA 경우(18%)와 비교하여 두 배 이상 높은 값인데, 이는 가교고분자 미립자를 무전해 도금하기 앞서 실시하는 표면 에칭 공정이 가교단량체의 분자구조 차이로 인해

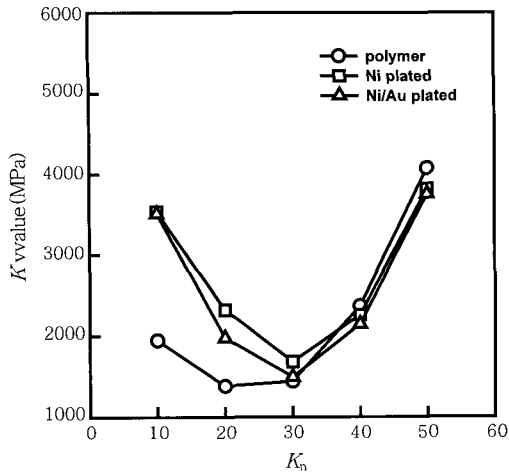


Figure 9. Plots of K -values for electroless plated poly(MMA-triEGDMA) particle.

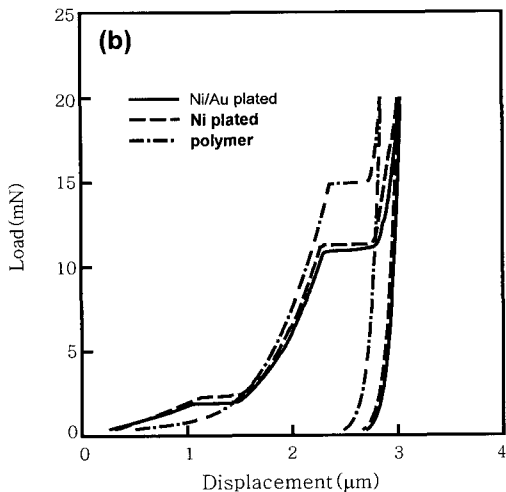
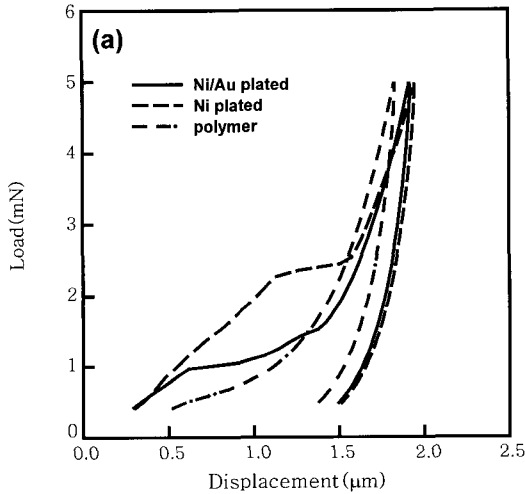


Figure 10. Plots of load versus displacement for (a) recovery rate measurement and for (b) K -values, breaking strength and breaking displacement of electroless plated poly(MMA-triEGDMA/EGDMA) particle.

Table 9. Variation of Mechanical Properties of Poly(MMA-triEGDMA/EGDMA) Particles with Electroless Plating ($S/R : 100$)

Particle	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_r (%)
Polymer bead	39	1845	1261	759	57
Ni plated bead	23	3701	2724	542	53
Ni/Au plated bead	28	3840	2845	503	54

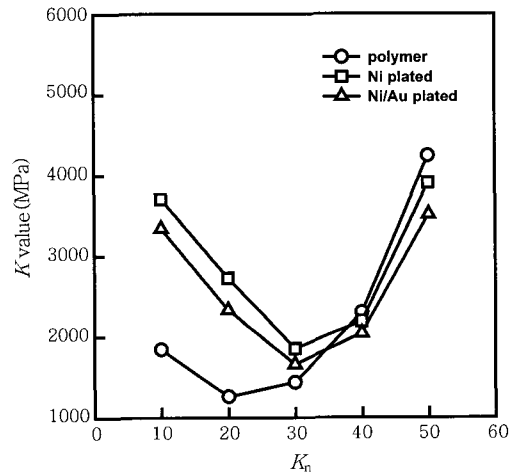


Figure 11. Plots of K -values for electroless plated poly(MMA-triEGDMA/EGDMA) particle.

상대적으로 triEGDMA의 경우 기계적 물성에 더 큰 부정적 영향을 미치기 때문이라 추측된다.

EGDMA의 첨가 효과. 앞서 발표된 논문¹⁷ 의하면, EGDMA의 첨가는 EGDMA의 상대적으로 짧은 단량체 분자길이에서 기인한 강직성으로 인하여 poly(MMA-HDDA) 가교고분자 미립자의 압축탄성률을 크게 증가시키는 것으로 보고되었다. 따라서 이와 같은 기계적 물성변화 경향을 triEGDMA의 경우에도 확인하기 위해, triEGDMA (75 wt%)에 EGDMA (25 wt%)를 혼합하여 가교고분자 미립자 ($S/R : 100$)를 제조하고, 같은 방법으로 무전해 도금을 실시하여, 앞서 얻은 가교고분자 미립자의 결과(Table 8)와 비교하였다. Figure 10은 이의 MCT 결과를 나타내며, 이를 통해 계산된 기계적 물성값을 Table 9 및 Figure 11에 나타내었다.

Table 8과의 비교에 의하면 EGDMA의 첨가는 poly(MMA-triEGDMA)의 압축탄성률에 거의 영향을 미치지 못하고 오히려 소폭 감소시켰다. 그러나 앞서의 경우와 유사하게 무전해 도금에 의한 초기 압축변형에 의한 하중치가 크게 증가함으로써 K_{10} 및 K_{20} 가 크게 증가하는 동일한 경향을 나타내었다. 또한 파괴강도의 경우도 무전해 니켈도금으로 인해 29%가 감소하여, triEGDMA의 경우에서 관찰한 바와 같은 표면 에칭 과정에 의한 파괴강도의 감소(39%)를 재확인하였으나, 감소폭이 다소 감소하여 EGDMA의 첨가가 표면 에칭에 의한 파괴강도의 감소를 줄이는데 다소 긍정적인 효과가 있음이 관찰되었다.

결론

이번 연구에서는 PMMA 시드 고분자 및 가교단량체를 사용한 시

드 중합법으로 제조한 semi-IPN 구조의 단분산 가교고분자 미립자를 제조함에 있어, 가교단량체의 변화, 무전해 니켈도금 및 무전해(니켈/ 금) 도금에 따른 단분산 가교고분자 미립자의 기계적 물성변화를 MCT를 사용하여 체계적으로 관찰하였다.

가교고분자 미립자의 경우, 가교단량체 HDDA와 비교하여 triEGDMA의 사용 경우에는 탄성복원율만 상대적으로 크게 감소하였을 뿐, 그 외의 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률은 모두 증가하였다.

또한 가교단량체를 무전해 도금한 도금입자의 경우는, HDDA 및 triEGDMA 모두가 무전해 도금으로 인해 압축탄성률이 크게 증가하고 탄성복원율 및 파괴강도는 감소하였다. 그러나 압축탄성률의 경우에는 두 무전해 도금체가 모두 K_{30} 이후에는 가교고분자 미립자의 값과 거의 일치하여, 무전해 도금은 초기 압축탄성률(K_{10} 및 K_{20})에만 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 그리고 triEGDMA의 경우, 무전해 도금으로 인한 파괴강도의 감소가 HDDA의 경우보다 두 배 이상 커서, 무전해 도금을 위한 표면 에칭 공정에 상대적으로 더 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 또한 이러한 경향은 EGDMA(25 wt%)를 첨가한 가교고분자 미립자의 경우에서도 재확인할 수 있었다. 이번 연구를 통해 가교고분자 미립자의 기계적 물성이 무전해 니켈도금 및 무전해(니켈/금) 도금을 통해 어떻게 변화하는지 체계적으로 관찰할 수 있었다. 이는 향후 도전성 입자 및 ACF의 연구에 기본이 되는 귀중한 자료가 될 것이다.

참 고 문 헌

1. I. Watanabe, T. Fujinawa, M. Arifuku, M. Fujii, and Y. Gotoh, *9th Int'l Symposium on Advanced Packing Materials*, 2004.
2. R. Joshi, *Microelectr. J.*, **29**, 343 (1998).
3. S. Chang, J. Jou, A. Hsieh, T. Chen, C. Chang, Y. Wang, and C. Hung, *Microelectron. Reliab.*, **41**, 2001 (2001).
4. M. Rizvi, Y. Chan, and A. Sharif, *Solder. Surf. Mt. Tech.*, **17**, 40 (2005).
5. G. Sarkar, S. Mridha, T. Chong, W. Yuen, and S. Kwan, *J. Mater. Proc. Tech.*, **89-90**, 484 (1999).
6. Y. Chan and D. Luk, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1185 (2002).
7. Y. Chan and D. Luk, *Microelectron. Reliab.*, **42**, 1195 (2002).
8. Y. Wu, M. Alam, Y. Chan, and B. Wu, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 295 (2004).
9. A. Seppala and E. Ristolainen, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 639 (2004).
10. M. Uddin, M. Alam, Y. Chan, and H. Chan, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 505 (2004).
11. J. M. Goward, D. C. Whalley, and D. J. Williams, *Microelectr. Int.*, **37**, 55 (1995).
12. D. C. Whalley, S. H. Mannan, and D. J. Williams, *Assembly Autom.*, **17**, 66 (1997).
13. C. N. Oguibe, S. H. Mannan, D. C. Whalley, and D. J. Williams, *IEEE T. Compon. Pack B*, **21**, 235 (1998).
14. K. Saiuchi, M. Kohara, K. Yamada, and K. Kanki, US Patent 5,486,941 (1996).
15. K. Saiuchi, M. Kohara, K. Yamada, and K. Kanki, US Patent 5,615,031 (1997).
16. J. K. Park and P. M. Chung, Korea Patent 10-2004-002183 (2004).
17. D. O. Kim, J. H. Jin, W. I. Shon, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **30**, 332 (2006).
18. D. O. Kim, W. I. Shon, J. H. Jin, and S. H. Oh, *Polymer (Korea)*, **31**, 184 (2007).
19. C. D. Iacovangelo, *Plating & Surface Finishing*, Sept., p.77 (1995).
20. K. Hagiwara, J. Watanabe, and H. Honma, *Plating & Surface Finishing*, April, p.74 (1997).
21. I. Motizuki, K. Izawa, J. Watanabe, and H. Honma, *Trans. IMF*, **77**, 41 (1997).