

단분산 가교고분자 미립자 및 그의 무전해 니켈도금체의 기계적 물성 연구

김동욱[†] · 진정희 · 손원일 · 오석현

한화석유화학 중앙연구소

(2006년 4월 27일 접수, 2006년 7월 19일 채택)

Mechanical Properties of Monodisperse Polymer Particles and Electroless Ni 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 April 27, 2006; accepted July 19, 2006)

초록 : 무유화제중합으로 제조된 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 시드 고분자 미립자에 가교단량체인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), 1,6-hexanedioldiacrylate (HDDA) 또는 그 혼합액을 흡수시키고, 이를 중합하여 단분산 가교고분자 미립자를 제조할 시 1) 흡수된 가교단량체와 시드 고분자 미립자의 중량비(흡수율) 변화, 2) 가교단량체 혼합액에서의 EGDMA의 함량비 변화 및 3) 중합개시제의 사용량 변화 등에 따라 제조된 단분산 가교고분자 미립자 및 그의 무전해 니켈도금체의 기계적 물성인 탄성복원율, 압축탄성률, 파괴강도 및 파괴변형률의 변화를 micro compression test (MCT)를 사용하여 측정하였다. 이번 연구를 통해 흡수율의 증가는 파괴강도에만 큰 영향을 미쳤으나, EGDMA의 증가, 중합개시제의 중량 및 무전해 니켈도금 실시 등은 압축탄성률 및 파괴강도에 동시에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract : Monodisperse polymer particles were prepared via one-step seeded polymerization using PMMA seed particles and HDDA (or EGDMA) as crosslinking monomer. For the study, the effects of 1) the ratio of the absorbed monomer or monomer mixture to the seed polymer particles (swelling ratio), 2) the ratio of EGDMA in absorbed monomer mixture, 3) the dosage of initiator, and 4) electroless Ni plating on the variation of mechanical properties of monodisperse 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 monomer swelling ratio influenced only breaking strength, but EGDMA ratio in monomer mixture, dosage of initiator and electroless Ni plating affected both K-values and breaking strength.

Keywords : monodisperse polymer particle, swelling ratio, seeded polymerization, molecular weight, mechanical property.

서 론

최근의 전자부품 패키징 산업에서의 큰 두 가지 흐름은 소형화와 친환경문제이다. 이러한 측면에서 볼 때 소형화와 환경에 문제가 되는 soldering 및 underfill encapsulation 등을 대신할 수 있는 ACF (anisotropic conductive film)를 사용하는 패키징 기술의 개발은 현대 전자부품 패키징 산업의 흐름에 잘 부합된다고 할 수 있으며, 현재 평판 디스플레이모듈 등에서의 TCP interconnection,¹ chip-on-glass(COG)² 및 chip-on-film(COF) 등의^{3,4} 패키징 기술에 사용되고 있으며 최근에는 flip-chip의⁵⁻¹⁰ 실장분야에

까지 응용이 확대되고 있다.

이러한 ACF는 Figure 1에서와 같이 에폭시와 같은 접착성 유기재료 속에 도전성을 가진 입자들을 잘 분산시킨 필름 형태로 제조된 것으로 칩과 기판전극 사이에 존재하게 되어 이들의 통전을 가능하게 하는 구실을 한다.¹¹⁻¹³ 이때 도전성 입자는 주로 무기 또는 유기재료의 절연 코아 입자에 도전층으로 니켈층이 도금되어 있으며, 또한 이의 산화 방지 및 도전신뢰성 향상을 위해 금이 추가로 도금되어 있는 이중 코팅 구조로 이루어져 있다. 특히 최근에는 코아 입자로 일정한 탄성을 지닌 고분자 재료가 주로 사용되고 있는데 이는 칩전극과 기판전극 사이에 ACF를 위치시키고 열압착을 하는 과정에서 도전성 입자와 전극 사이의 접촉면적이 증대될 수 있어 접촉불량 해소와 실장공정의 단순화를 이룰 수 있기

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

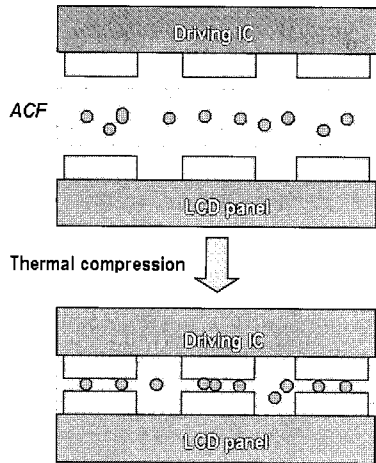


Figure 1. Schematic of the ACF bonding process.

때문이다. 따라서 이러한 코아 고분자 재료의 기계적 물성을 체계적으로 연구하는 것은 ACF기술 발전에 매우 중요한 일이나 다른 분야의 연구에 비해 아직까지 절대적으로 부족한 실정이고 다만 특허자료들만을¹⁴⁻¹⁶ 통하여 대략적인 내용과 발전추이를 알 수 있을 뿐이다. 본 논문에서는 이러한 코아 고분자 재료의 특성변화 및 무전해 니켈도금에 따른 기계적 물성변화를 체계적으로 연구하기 위해 우선 기계적 물성 평가 항목을 특허자료에¹⁴⁻¹⁶ 언급되어 있는 탄성복원율, 10% 압축탄성률(K_{10}), 20% 압축탄성률(K_{20}), 파괴강도 및 파괴변형률로 국한시키고, 무유화제중합법으로 시드 고분자 미립자를 제조하고, 이에 가교단량체인 EGDMA, HDDA 또는 그들의 혼합액을 흡수시키고 중합하여 1) 흡수된 가교단량체와 시드 고분자 미립자의 중량비(흡수율) 변화, 2) 가교단량체 혼합액에서의 EGDMA의 함량비 변화, 및 3) 중합개시제의 사용량 변화 등에 따른 코아 고분자 재료를 제조하고 또한 이에 무전해 니켈도금을 실시하여 이들의 기계적 물성 변화를 MCT를 사용하여 체계적으로 관찰하였다.

실 험

시약 및 재료 이번 연구에 사용된 주요 시약들은 다음과 같다. 무유화제중합을 통해 PMMA 시드를 합성하기 위해 MMA (methyl-methacrylate, Junsei)를 진공증류 과정을 거쳐 냉장고에 보관하면서 사용하였다. 개시제로는 potassium persulfate (KPS, Junsei)를 사용하였으며 분자량 조절제로 1-octanethiol (Aldrich)을 사용하였다. 또한 가교중합반응을 위하여 가교단량체로 HDDA를 Alfa Aesar에서, EGDMA를 Aldrich에서 각각 구입하여 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO, Lancaster)를, 단량체의 유화작업시에 유화제로는 sodium laurylsulfate (SLS, 동경화성)를, 가교중합 반응시 분산제로 poly (vinyl alcohol) (PVA, M_w : 85000~146000)를 사용하였다. 가교고분자 미립자의 무전해 도금을 위해서는 니켈소스로 Nickel (II) sulfate (Acros)를 사용하였고 환원제로 sodium hypophosphite (Aldrich)를 사용하였다. 또한 도금조의 안정성 유지를 위해

lead(II) nitrate (Aldrich)을 미량 사용했으며 착화제로는 glycine (Aldrich)를 사용하였다.

고분자 중합반응. 무유화제중합에 의한 PMMA 시드 고분자 미립자의 합성은 다음과 같이 진행하였다. 우선 Table 1에 나타난 조성물을 500 mL의 반응기에 투입한 다음 조성물이 완전히 섞일 때까지 교반해 주면서 질소 퍼징을 한 시간 실시하여 용존 산소를 최대한 제거하면서 반응기의 온도를 서서히 올리고 70 °C가 되면 개시제를 투입하여 반응을 진행시키고 이를 8시간 동안 유지한 다음 반응기를 냉각시켜 PMMA 시드 고분자 미립자를 합성하여 원심분리기에 의하여 시드 입자를 분리하고 메탄올로 3회 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다. 이번 연구를 위해 제조된 시드 고분자의 물성은 Table 2와 같다. 그리고 가교중합반응은 앞서 발표한 논문¹⁷ 밝힌 과정을 그대로 실시하였다.

무전해 도금. 가교고분자 미립자의 무전해 도금 방법은 문헌을 통해 널리 잘 알려진 통상적인 방법을 사용하였다.¹⁸⁻²⁰ 구체적으로 5 g의 가교고분자 미립자를 통상적인 방법인¹⁸ 크롬산으로 표면 에칭을 실시한 후 SnCl₂를 사용한 민감화 과정과 PdCl₂를 사용한 활성화 과정을 통해 전처리를 실시하고 pH와 온도가 조절되는 수조에 설치한 도금조(50 °C, pH=5)에 투입하고 이에 니켈소스와 환원제를 연속적으로 소량씩(1 mL/min) 투입하는 방법으로 무전해 도금을 실시하였고 이때 구체적인 무전해 니켈도금의 조건은 Table 3과 같다. 그리고 무전해 니켈도금층의 두께를 측정하기 위해서는 볼밀을 사용하여 무전해도금층을 파괴하고 이를 SEM을 통해 관찰하여 도금층의 두께를 직접적으로 측정하였다.

기계적 물성 측정. 탄성회복률, K_{10} , K_{20} , 파괴강도 및 파괴변형

Table 1. Standard Recipe for the Preparation of Seed Polymer Particles by Soap Free Polymerization

Chemicals	Amount (g)
MMA	40
1-Octanethiol	0.5
KPS	0.3
Water	690

Table 2. Physical Properties of PMMA Seed Particles

Diameter (μm)	C_v^*	M_w
0.85	5.2	18000

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

Table 3. Electroless Plating Bath Composition and Conditions

Dispersion Solution
H ₂ O : 1000g
PVP (K-30) : 0.1g
Dodecyltrimethylammonium bromide : 0.1 g
lead(II) nitrate : 0.001 g
Dropping Solution A
Nickel(II) sulfate : 1 mol
Glycine : 1 mol
Dropping Solution B
Sodium hypophosphite : 3 mol

를 등의 가교고분자 미립자의 기계적 물성은, 각 미립자 종류 별로 10개의 미립자를 취하고, 각 미립자 한 개에 대하여 Figure 2와 같이 MCT(micro compression test, Fischer H100C)를 사용하여 측정하여 평균값을 취하였으며, 각 각의 측정방법은 다음과 같다.

탄성복원율(R_r) : Figure 3(a)에서와 같이 직경이 D 인 각 미립자 한 개에 대하여 1 mN/sec의 속도로 부하를 가하여 변위를 일으키고 이때 하중치가 0.1 gf에서부터 1 gf에 이르기까지의 변위를 측정하여 L_1 이라 칭하고 이를 기점으로 하여 다시 동일한 속도로 하중치가 0.1 gf에 이르기까지 하중을 제거하면서 회복된 변위를 측정하여 L_2 라 칭하면 탄성복원율은 아래와 같이 정의되며, 이는 미립자가 압축변형 후 다시 회복되는 정도를 표현하는 것이다.

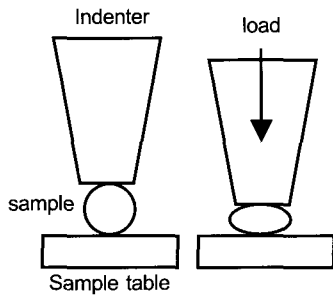


Figure 2. Schematic of the micro compression test.

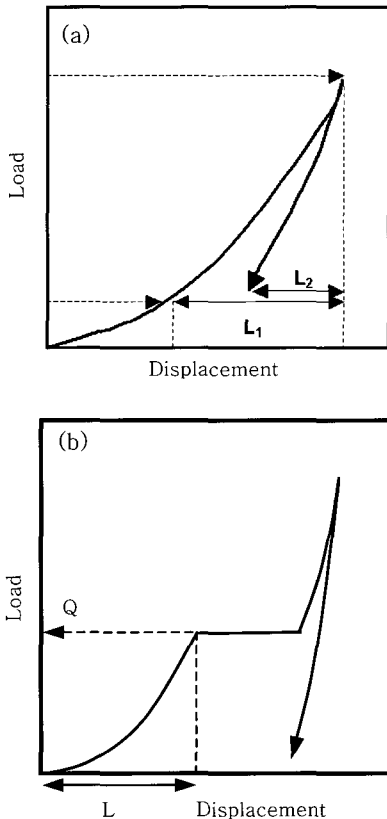


Figure 3. Plots of test force versus compression displacement for monodisperse polymer particle for the determination of R_r (a) and S_0 (b).

$$R_r = [L_2/L_1] \times 100 \tag{1}$$

10%, 20% 압축탄성률(K_{10}, K_{20}) : Figure 3(b)에서와 같이 반지름이 R 인 각 미립자 한 개에 대하여 0.67 mN/sec의 속도로 부하를 가하면서 압축변위가 미립자 직경의 10% 또는 20%가 되는 순간의 하중치(F)와 압축변위(S)를 측정하여 식 (2)에 의해 구하며, 이들은 입자의 압축변형에 대한 경도를 표현하는 것이다.

$$K = (3/2^{1/2}) F \cdot S^{-3/2} R^{-1/2} \tag{2}$$

파괴강도(S_0) : Figure 3(b)에서와 같이 직경이 D 인 각 미립자 한 개에 대하여 0.67 mN/sec의 속도로 부하를 가하면서 파괴가 일어날 때의 하중치(Q)를 측정하여 식 (3)에 의해 구하며, 이는 입자의 압축변형에 의한 파괴시의 강도를 나타낸다.

$$S_0 = 2.8 Q / \pi D^2 \tag{3}$$

파괴변형률(F_r) : Figure 3(b)에서와 같이 직경이 D 인 각 미립자 한 개에 대하여 0.67mN/sec의 속도로 부하를 가하면서 파괴가 일어날 때의 변위를 측정하고 이를 L 이라 칭하면 파괴변형률 식 (4)와 같이 나타내며, 이는 압축변형에 의한 파괴시의 최대변위 값을 나타낸다.

$$F_r = (L/D) \times 100 \tag{4}$$

결과 및 토론

가교단량체 흡수율의 영향. 시드중합법으로 제조된 가교고분자 미립자는 궁극적으로 선형고분자인 시드입자에 가교단량체를 흡수시켜 가교고분자 반응을 일으키는 것으로 semi-IPN 구조로 되어 있다고 할 수 있다. 따라서 이와 같은 구조의 가교고분자 미립자의 기계적 물성은 선형고분자와 가교고분자와의 비율 즉 가교단량체의 흡수율 변화 및 가교고분자 부분의 가교밀도 등에 의해 큰 영향을 받을 것이다.

따라서 개시제 BPO(2 wt%) 사용 하에서 가교단량체의 흡수율 변화에 따른 가교고분자 미립자의 기계적 물성변화를 관찰하기 위해 Table 2에서와 같은 PMMA 시드에 가교단량체(HDDA) 흡수율을 50배에서 150배까지 변화시켜 가며 단분산 가교고분자 미립자를 제조하였으며, AccuSizer™ 740A(PSS.NICOMP, USA)를 통하여 각 미립자의 직경을 측정하였다. 측정된 각 미립자의 직경은 흡수율의 증가에 따라 증가하였으며 각 시료의 측정 C_v 값도 6% 이내로 높은 단분산도를 유지하였다. 그리고 이를 전자현미경을 통해 Figure 4와 같이 확인하였다. 이는 가교단량체의 흡수율(50~150배) 증가에 관계없이 가교단량체가 시드입자에 비교적 잘 흡수되었음을 의미한다.

이와 같이 제조된 가교고분자 미립자를 MCT를 사용하여 기계적 물성을 측정하였으며 이를 Table 4에 나타내었다. 우선 탄성복원율과 파괴변형률의 경우에는 가교단량체 HDDA의 흡수율 변화에 따라 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 그리고 압축탄성률의 경

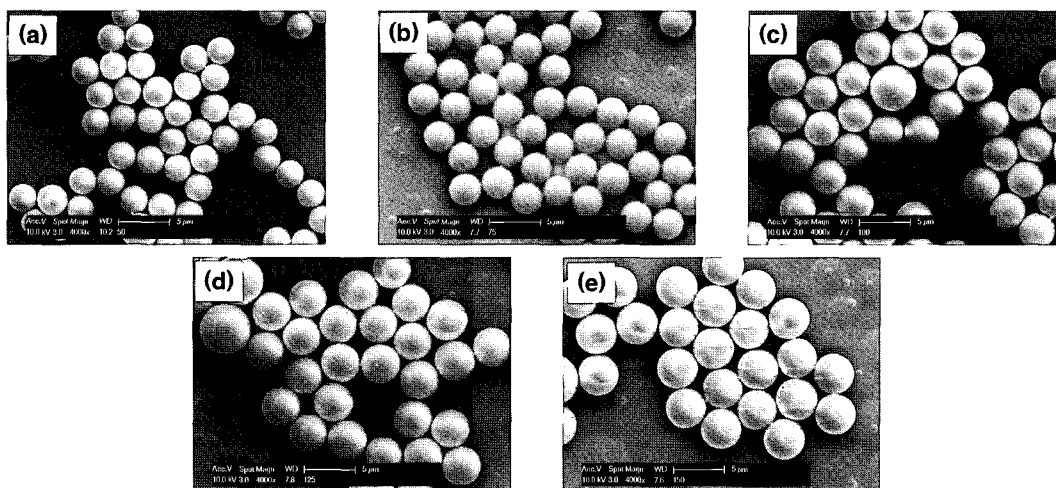


Figure 4. The SEM photographs of the PMMA/HDDA polymer particles with different swelling ratios : (a) 50, (b) 75, (c) 100, (d) 125, and (e) 150(×4000 magnification).

Table 4. Variation of Mechanical Properties of PMMA/HDDA Polymer Pparticles with Swelling Ratio

S/R	D_n (μm)	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_r (%)
50	3.2	63	1430	1098	672	54
75	3.7	63	1518	1271	741	51
100	4.0	64	1554	1257	804	54
125	4.2	61	1531	1228	882	53
150	4.3	56	1436	1206	1003	60

우 K_{10} , K_{20} 모두 흡수율 100까지는 약간씩 증가하다가 그 이후로 다시 감소하는 경향을 보였다. 그러나 증가 및 감소폭이 그다지 크지 않아 HDDA만을 가교단량체로 사용한 경우에는 흡수율 50~150까지의 범위 내에서는 기계적 물성변화가 크지 않음을 알 수 있었다. 다만 파괴강도의 경우에는 흡수율에 비례하여 꾸준히 증가하는 경향을 보여 semi-IPN 구조의 가교고분자 미립자에서 선형고분자와 가교고분자와의 비율(흡수율) 변화에 가장 민감하게 반응하는 경향을 보여주었다. 그러나 위와 같이 관찰된 기계적 물성 변화 경향은 시드 고분자의 분자량 변화에 따라 다소 다른 경향을 나타낼 가능성이 존재하므로 앞으로 이에 대한 연구가 더 진행되어야 할 것이다.

EGDMA의 영향. 개시제 BPO(2 wt%) 사용 하에서 앞서 가교단량체로 사용된 HDDA에 flexible spacer의 길이가 짧은 EGDMA를 일정량 첨가하여 가교단량체의 분자구조 변화에 따른 가교고분자 미립자의 기계적 물성 변화를 관찰하였다. Table 5는 이의 결과를 나타낸 것으로 우선 탄성복원율, 파괴강도 및 파괴변형률의 경우는 EGDMA의 비율 증가에 감소함을 알 수 있다. 그러나 압축탄성률의 경우 K_{10} 및 K_{20} 는 EGDMA의 비율이 75 wt%까지 증가함에 따라 각각 113% 및 119%씩 뚜렷이 증가하여 가교고분자 미립자의 경도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 가교단량체에서 flexible spacer의 길이가 짧은 EGDMA의 비율이 증가할수록 가교고분자 미립자의 가교밀도 증가를 유발하기 때문인 것으로 판단된다.

개시제 사용량의 영향. 가교중합반응에 사용되는 개시제인 BPO

Table 5. Variation of Mechanical Properties of Polymer Particles with EGDMA Ratio (S/R : 100)

EGDMA (%)	D_n (μm)	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_r (%)
0	4.0	64	1554	1257	804	54
34	3.9	57	2274	1926	780	53
50	4.0	56	2775	2270	700	51
75	3.8	47	3316	2759	600	46

Table 6. Variation of Mechanical Properties of Polymer Particles with the Amount of Initiator (S/R : 100)

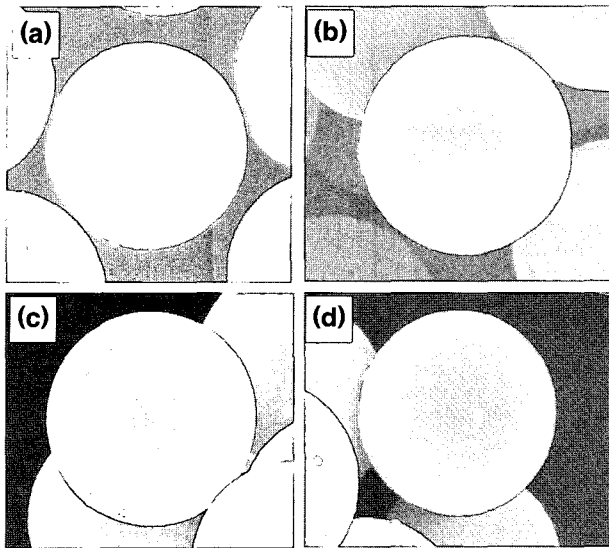
Initiator (wt%)	D_n (μm)	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_r (%)
0.2	4.2	63	1165	925	891	56
1.0	3.9	63	1528	1288	872	55
2.0	4.0	64	1554	1257	804	54
6.0	4.0	63	1655	1361	662	51

의 사용량에 따른 고분자 미립자의 기계적 물성 변화를 관찰하여 이를 Table 6에 나타내었다. 우선 탄성복원율과 파괴변형률은 개시제의 사용량 증가에 따라 변화가 거의 없거나 미소하게 감소하였으나 파괴강도의 경우는 개시제 사용량의 증가에 따라 조금씩 감소하다가 6%에 이르러 크게 감소하였다. 이러한 기계적 물성변화 추이는 앞의 EGDMA의 영향 실험에서 관찰한 바와 같이 가교고분자 미립자의 경도가 증가할 때 나타나는 현상인데, 압축탄성률의 경우에서도 K_{10} 및 K_{20} 모두 개시제의 사용량에 따라 증가하는 경향을 보여주어 이를 확인하였다. 따라서 위와 같은 현상은 개시제의 증량 사용으로 인하여 입자 내에서 가교반응을 일으키는 활성 라디칼의 수와 중합반응의 속도가 증가하고 이로 인해 단일 삼차원 가교구조의 가교고분자 미립자를 만들기 보다는 IPN 구조를 형성하여 상대적으로 물리적인 가교밀도를 증가시킨 때문이라고 생각할 수 있다.

무전해 도금층의 영향. 가교고분자 미립자가 최종적으로 ACF 등에 사용되는 도전성 입자화되기 위해서는 무전해도금에 의한 금

Table 7. Variation of Mechanical Properties of Ni Plated Polymer Particles with the Plating Time

Time (min)	Ni plating thickness (nm)	R_f (%)	K_{10} (MPa)	K_{20} (MPa)	S_0 (MPa)	F_f (%)
0	0	64	1554	1257	804	54
30	11	58	1668	1300	831	55
60	60	55	1960	1504	772	53
90	101	53	2622	1628	692	51
120	122	50	3294	1680	653	49

**Figure 5.** The SEM photographs of the Electroless Ni plated PMMA/HDDA polymer particles with different plating times : (a)30 min, (b)60 min, (c)90 min, and (d)120 min($\times 15000$ magnification).

속층을 코팅해야 하는데, 따라서 가교고분자 미립자 자체의 기계적 물성 이외에도 니켈층을 도금한 후의 기계적 물성 변화도 중요시 된다. Table 7에는 무전해도금 시간에 따른 니켈층의 두께와 기계적 물성 변화를 나타내었다. 또한 Figure 5는 이들의 표면을 SEM으로 관찰한 것이다.

Table 7에 따르면 니켈 도금층의 두께 증가에 따라 압축탄성률의 증가가 관찰되는데 이는 상대적으로 경도가 높은 니켈층이 가교고분자 미립자의 표면에 도금됨으로 인한 당연한 결과이다. 그러나 120분 도금 후 K_{10} 의 증가 폭이 112%로 K_{20} 의 34% 보다 매우 큰데, 이점이 EGDMA를 첨가한 가교고분자 미립자의 기계적 물성 변화 추이와 큰 차이점인 것 같다. 즉 코아(고분자)부분의 경도를 증가하지 않은 상태에서 도금층의 두께만을 증가시키는 경우에는 K_{10} 만이 크게 증가할 뿐 K_{20} 는 상대적으로 증가 폭이 작아지는 것이다. 이는 압축변위를 미립자 직경의 20%까지 가한 상태에서 측정하는 K_{20} 의 경우에는 압축변위 중에 도금층의 물리적인 파괴가 일어나기 때문에 K_{20} 의 증가 폭이 상대적으로 K_{10} 보다 낮게 측정되는 이유라고 생각된다.

그러나 탄성복원율, 파괴강도 및 파괴변형률은 도금두께 증가에 따라 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타내어 앞서의 EGDMA 영향 등에서 경도 증가 시에 관찰되는 물성변화와 동일한 경향을 나타내었다.

결론

이번 연구에서는 시드중합법으로 제조한 semi-IPN 구조의 단분산 가교고분자 미립자를 제조함에 있어 가교단량체의 흡수율, 가교단량체의 조성 및 사용 개시제 양에 따른 기계적 물성 변화를 관찰하였다. 가교단량체로 HDDA만을 사용할시 탄성복원율, 압축탄성률 및 파괴변형률은 흡수율의 변화에 민감한 반응을 보이지 않았으나 파괴강도는 흡수율의 증가에 따라 뚜렷한 증가 경향을 나타내었다.

가교단량체에서 HDDA보다 짧은 flexible spacer를 갖는 EGDMA의 함량 증가에 따라서는 가교밀도의 증가 효과로 인해 탄성복원율, 파괴강도 및 파괴변형률은 감소하였고, 압축탄성률 K_{10} 및 K_{20} 모두가 크게 증가하는 경향을 보였다. 중합개시제의 증량에 따라서는 탄성복원율 및 파괴변형률은 대체로 일정했으나 파괴강도는 감소하였으며, 압축탄성률은 뚜렷이 증가하는 경향을 보여 EGDMA 첨가의 경우와 비슷한 기계적 물성 변화를 나타내었다. 또한 무전해 니켈도금에 의해 도금층의 두께증가에 의해서는 압축탄성률의 경우 K_{10} 은 크게 증가했으나 K_{20} 는 상대적으로 증가폭이 작았으며 탄성복원율, 파괴강도 및 파괴변형률은 감소하였고 특히 파괴강도의 감소가 두드러졌다. 이번 연구를 통해 가교고분자 미립자를 포함하여 이의 니켈도금체 및 니켈도금층 두께변화에 따른 기계적 물성 변화를 체계적으로 관찰할 수 있었으며 이는 도전성 입자 연구에 기본이 되는 귀중한 자료가 될 것이다.

참고 문헌

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. Process. 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, *Microelectronics International*, **37**, 55 (1995).
12. D. C. Whalley, S. H. Mannan, and D. J. Williams, *Assembly Autom.*, **17**, 66 (1997).
13. C. N. Oguiibe, 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, and S. H. Oh, *Polymer(Korea)*, **30**, 50 (2006).
 18. C. D. Iacovangelo, *Plating & Surface Finishing*, Sept. 77 (1995).
 19. K. Hagiwara, J. Watanabe, and H. Honma, *Plating & Surface Finishing*, April. 74 (1997).
 20. I. Motizuki, K. Izawa, J. Watanabe, and H. Honma, *Trans. IMF*, **77**, 41 (1997).