

Ni-P 합금의 전기전도도와 경도에 대한 도금 조건의 영향

김남길¹ · 선용빈^{2,†}

¹Mitsubishi Diamond Industrial Korea Co, Ltd.

²경기대학교 공학대학원 SDM 전공

Effect of Electroplating Parameters on Conductivity and Hardness of Ni-P Alloy

Nam-Gil Kim¹, and Yong-Bin Sun^{2,†}

¹Mitsubishi Diamond Industrial Korea Co, Ltd., 243, Pyeongcheon-ro, Bupyeong-gu, Incheon 21315, Korea

²SDM Program, Graduate School of Engineering, Kyonggi University 154-42, Gwanggyosan-ro
Yeongtong-gu, Suwon-si, Kyeonggi-do 16222, Korea

(Received September 13, 2017: Corrected September 21, 2017: Accepted September 28, 2017)

Abstract: Pulse electroplating of Ni-P alloy was studied to fulfill the material requirement to the advanced vertical probe tip in wafer probe card. The major concerns are for the electrical conductivity and yield strength. Plating parameters such as current density, duty cycle and solution components were examined to obtain the nanocrystal structure and proper percentage of phosphorus, leading to how to control the nanocrystal grain growth and precipitation of Ni₃P after heat treatment. Among the parameters, the amount of phosphorus acid was the main factor affecting on the grain size and sheet resistance, and the amount of 0.1 gram was appropriate. Since hardness in Ni-P alloy is increased by as-plated nanocrystal structure plus precipitation of Ni₃P, the concentration of P less than 15 at% was better choice for the grain coarsening without minus in hardness value. The following heat treatment made grain growth and dispersion of precipitates adjustable to meet the target limit of resistance of 100 mΩ and hardness number of over 1000Hv. The Ni-P alloy will be a candidate for the substitute of the conventional probe tip material.

Keywords: Ni-P alloy, pulsed electroplating, electrical conductivity, hardness, nanocrystal

1. 서 론

웨이퍼 테스트를 위한 입출력 단자의 피치가 40 μm 수준을 향해 가면서 수직형 프로브 기술이 필요하게 됨에 따라 프로브 카드의 향상된 물성이 요구되고 있다. 특히 테스트에 소요되는 시간이 제품 원가 경쟁력에 많은 부분을 차지하므로 테스트 시간을 줄이고 사용 횟수를 늘리기 위해서는 프로브 팁의 전기 전도도와 더불어 항복 강도의 향상이 우선시 되고 있다.

테스트 프로브 팁의 스펙 개발의 범위는 입출력 단자의 피치가 40 μm인 경우에 프로브 팁의 직경은 20 μm 수준이며, 전기적인 특성으로는 전기저항 100 mΩ, 전류용량 1A, 그리고 접촉 저항은 접촉 금속의 일함수가 클수록 좋다. 기계적인 특성으로는 x-y 평면에서 접촉력 2gf와 스크립 마크 15 μm의 환경 하에서 1 백만번 이상의 터치다운에도 정렬도가 5 μm, 평탄도 2 μm 이하를 유지할

수 있어야 한다. 이러한 인성과 강성을 가지려면 기존에 프로브 팁에 사용되는 재료인 Be-Cu, Ni-Pd, Ni-Co 등을 대체할 수 있는 새로운 재질이 필요하며 이의 후보로 Ni-P 합금이 연구의 대상이 되어 왔다. 기존의 재질은 전기 저항 특성을 확보하는 범위 내에서 고용체 강화에 의해 강도를 확보하여 프로브 팁의 경도는 500Hv가 일반적이었으나, Ni-P는 석출물 강화에 의해 800~1000Hv의 경도를 확보할 수 있기 때문이다. 연구결과에 따르면 경도는 항복강도와 선형적인 관계를 보이고 있다.¹⁾

Ni-P 프로브 팁은 전기도금으로 제작되는데 도금 박막의 농도 변화는 도금액 내의 아인산의 양과 전류밀도에 의해 조절가능하며^{2,3)} 펄스 모드의 도움으로 과포화도를 증대시킬 수 있다.⁴⁾ Ni-P의 전기도금은 인의 농도를 증가시킬수록 Ni-P 합금의 결정성이 나노 크기의 결정질을 거쳐 비정질로 변화하는데 인의 몰농도가 4~16 at%의 범위에서는 1~10 nm 크기의 결정구조를 얻었고, 그 보다 낮

[†]Corresponding author
E-mail: ybsun@kgu.ac.kr

© 2017, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 농도에서는 10 nm 이상의 미세 결정구조를, 높은 농도에서는 비정질의 조직상태를 얻었다.⁵⁾

Ni-P 합금은 후속되는 열처리 이력에 따라 1 wt% P의 경우 400°C, 20분에서 가장 높은 경도를 나타냈으며,⁴⁾ 이는 도금 직후의 조직에서 Ni₃P가 석출하는 시작온도가 나노 크기의 결정입자가 성장하는 시작온도보다 낮기 때문에⁶⁾ 열처리 이력에 따라 결정립 미세화를 유지하면서 동시에 석출물을 형성하는 두 가지 강화기구에 의한 것으로 볼 수 있다.

본 논문에서는 웨이퍼 프로브 카드의 수직형 프로브 팁에 요구되는 전기전도도와 항복강도를 만족시킬 수 있는 Ni-P 합금의 전기도금에 대한 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

실리콘 웨이퍼에 산화막을 형성하고 티타늄과 니켈을 각각 100 nm의 두께로 스퍼터링 증착한 시편에 10 × 10mm²의 넓이로 전기도금을 하였다. 전기도금액은

NiSO₄·6H₂O 15 g, NiCl₂·6H₂O 5 g, H₃PO₄ 5 g, 그리고 H₃PO₃(아인산)은 0.5, 0.3, 0.1 g으로 나누어 100ml의 용액을 만들었다. 전류밀도 100 mA/cm², 75 mA/cm², 50 mA/cm²의 3 조건과, 사용률(duty cycle) 70%, 50%, 30%의 3 조건으로 용액의 온도 60°C에서 박막의 두께 2 μm를 얻은 ‘전류밀도100 mA/cm²-사용률50%-도금시간4분’을 기준으로 모든 도금 조건의 전류량이 일정하도록 도금 시간을 산정하였다. 펄스 주파수는 Keithley 220 Programmable을 이용하여 100Hz로 설정하였다.

전기도금 이후 Ni-P 화합물 석출과 결정립 성장에 의한 강도 변화를 보기 위하여 N₂분위기의 튜브로에서 7°C/min 으로 승온하여 400°C에서 20분간 유지한 후에 튜브로 내에서 냉각하였다.

이 샘플 데이터의 두께, 조성, 경도, 결정립 크기, 저항 등의 값을 측정하기 위하여, SEM(JSM 6500F), EDS(INCA X-sight 7557), 나노 인텐터(DUH-211), 3D 고분해능 X선(Empyrean), 면저항 측정기가 각각 사용되었다. 나노 인텐터는 20그램을 사용하였고, 3D 고분해능 X선은 입사각 1°

Table 1. Electroplating conditions and measured data.

No.	H3PO3 (g)	CD(mA/cm ²)	DC(%)	Thk.(μm)	P(at%)	Ga(nm)	Hb(Hv)	Ha(Hv)	Rb(10 ⁻¹ Ω/□)	Ra(10 ⁻¹ Ω/□)
1	0.5	100	70	2.1	23.8	118	756	737	55.7	5.3
2	0.5	100	50	2.2	26.1	105	644	755	46.4	5.5
3	0.5	100	30	2.2	28.4	84	663	754	33.4	6.6
4	0.5	75	70	2.3	24.6	87	746	733	6.0	5.2
5	0.5	75	50	2.3	29.1	75	751	841	41.6	6.0
6	0.5	75	30	2.3	32.6	65	670	981	19.5	7.4
7	0.5	50	70	2.4	28.8	77	665	1023	19.5	5.7
8	0.5	50	50	2.3	34.8	81	680	949	14.8	8.2
9	0.5	50	30	2.0	38.4	76	660	969	20.5	11.5
11	0.3	100	70	2.0	20.7	142	828	905	2.4	5.5
12	0.3	100	50	1.9	21.9	123	838	957	5.2	5.5
13	0.3	100	30	2.3	23.4	96	747	829	6.5	5.4
14	0.3	75	70	1.9	21.0	127	833	979	3.6	5.2
15	0.3	75	50	2.1	22.0	114	830	1090	3.9	4.7
16	0.3	75	30	2.9	24.3	97	722	827	4.6	5.0
17	0.3	50	70	2.4	23.1	99	807	1148	4.9	4.5
18	0.3	50	50	3.0	25.5	88	669	1004	5.2	0.1
19	0.3	50	30	2.7	30.9	76	666	1110	12.9	5.8
21	0.1	100	70	1.9	14.6	199	737	1007	2.6	3.5
22	0.1	100	50	2.0	15.5	214	771	964	2.4	4.2
23	0.1	100	30	1.8	16.5	204	843	1052	2.3	4.4
24	0.1	75	70	2.0	15.5	234	686	922	1.4	3.4
25	0.1	75	50	2.2	16.1	217	731	833	2.4	3.7
26	0.1	75	30	2.3	16.2	203	802	944	2.1	3.7
27	0.1	50	70	2.5	16.0	213	788	927	2.0	3.3
28	0.1	50	50	2.7	16.9	167	725	936	1.7	4.1
29	0.1	50	30	2.3	18.6	117	845	1086	2.1	4.1

를 사용하였다.

R 프로그래밍 언어는 도금 조건에 따른 측정 결과에 미치는 여러 인자의 효과를 다원배치 분산 분석이 가능하여 미니탭이나 엑셀의 이원배치 분석과 더불어 통계 소프트웨어 개발과 자료 분석에 널리 사용되고 있으며 프리웨어로 인터프리터 언어이다.^{7,8)} 도금 조건에 따른 측정 결과에 미치는 여러 인자의 효과를 R 프로그램으로 다원배치 분산 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

도금 조건에 따른 측정값은 Table 1과 같으며, CD는 전류밀도를, DC는 사용률(duty cycle)을, Thk.는 두께를, P는 인의 농도를, Ga는 열처리 후의 결정립 크기를, Hb와 Ha는 각각 열처리 전과 후의 비커스 경도를, Rb와 Ra는 각각 열처리 전후의 면저항을 나타낸다.

아인산의 양, 전류밀도, 그리고 사용률을 독립변수로 하고, 결정립 크기, 경도, 그리고 면저항을 종속변수로 하여 R 프로그램의 다원배치 분산분석(multiway ANOVA)을 한 결과, 결정립 크기와 면저항은 아인산 양의 효과가 가장 컸으며, 경도는 아인산의 양과 전류밀도의 영향이 있었으며, 교호작용은 없었다.

3.1. 박막의 두께와 조성

SEM으로 단면을 측정된 결과, 평균 두께는 2.26 μm , 표준편차는 0.29 μm 로 나노 인텐터로 신뢰성 있는 경도 측정에 안전한 수준이었고, 면저항 측정의 결과치에 박막의 두께를 곱하여 비저항을 산출하는데 사용하였다.

Fig. 1과 같이 인의 몰농도는 14.6~38.4 at%의 분포를 보였으며, 아인산의 농도가 높을수록, 사용률이 적을수록 그리고 전류밀도가 낮을수록 P의 농도가 증가하는 것을 알 수 있다.

3.2. 열처리에 따른 결정립 크기의 변화

도금된 박막에 대한 3D 고분해능 X선 분석은 도금 직후의 박막에서는 분해능의 한계로 나노 결정의 크기를 산출할 수가 없었으며, 열처리 후에는 Fig. 2와 같이 결정립

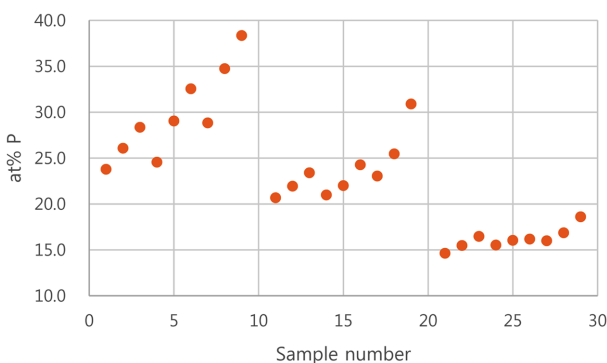


Fig. 1. The concentration of P according to the plating conditions.

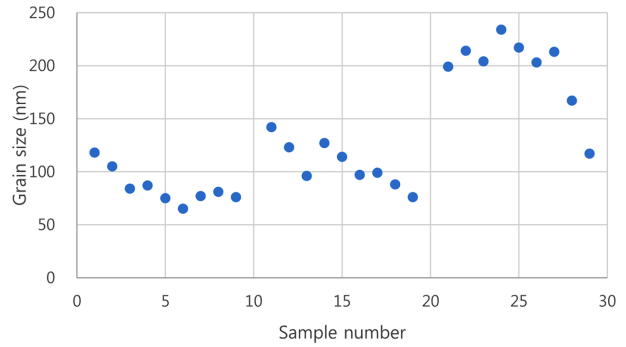


Fig. 2. Crystal grain sizes after heat treatment, according to the plating conditions.

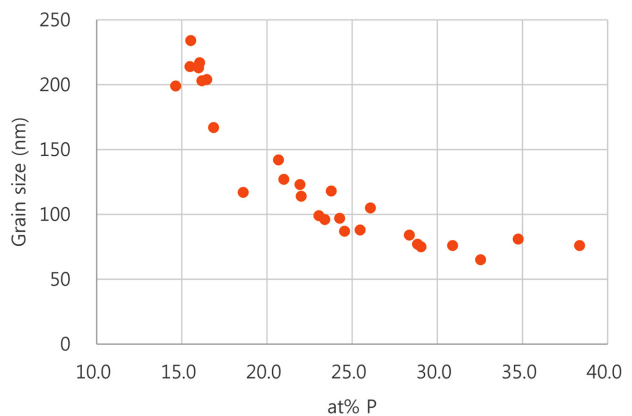


Fig. 3. Crystal grain sizes after heat treatment, according to at% P.

크기는 65~234 nm의 분포를 보였다. 결정립 성장은 아인산의 농도가 낮을수록, 사용률이 클수록 그리고 전류밀도가 높을수록 결정립 성장이 증대되는 경향을 보이고 있다. 그러나, 시편 번호 #21~#27 등이 보여주는 결정립 성장의 크기는 Fig. 3의 P농도와 결정립 성장에 대한 그래프에서 볼 수 있듯이 P의 농도 25 at% 부근에서 결정립의 성장에 대한 기울기가 변화하는 경향이 나타나는 것은 나노 결정과 비정질이 혼재하는 농도 구역이라고 볼 수 있다. P 농도 15 at% 부근에서 20 at% 부근의 결정 크기의 2배로 성장한 것은 도금된 박막 조직이 나노 결정이어서 후속 열처리에 의해 결정성장이 비교적 수월했던 것으로 볼 수 있다. 반면에 나머지 P농도 25 at% 이상의 시편은 열처리를 거치면서 비정질 상태에서 시작되는 결정립 성장이므로 P농도의 증가에 따라 결정성장이 늦추어 진다는 것을 알 수 있다.

3.3. 열처리에 따른 경도의 변화

Fig. 4에서 열처리 전의 경도는 644~845Hv의 분포를 보이는데, P 농도 15 at% 부근에서의 700Hv가 넘는 높은 경도는 나노 결정에 의한 것으로 보여진다. P의 농도가 더 증가하면서 높은 한계치를 유지하다가 박막의 조직이 비정질이 되는 P의 농도 25 at%를 지나면서 낮은 한계치

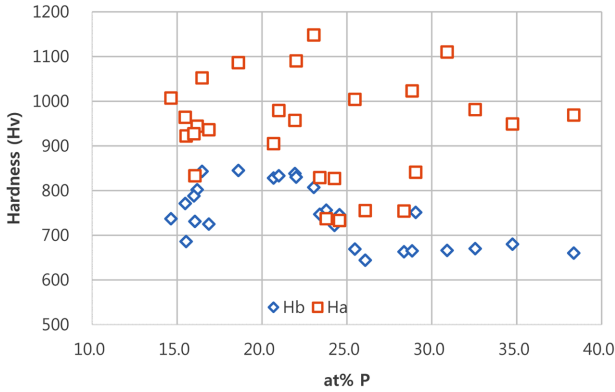


Fig. 4. Hardness values before and after heat treatment, according to at% P.

를 보여주고 있는데 이는 과포화 P에 의한 고용체 강화로 보여진다. 범례의 Hb는 열처리의 전의 정도이고, Ha는 열처리 후의 정도이다.

열처리 후의 정도는 733~1148Hv의 분포를 보이는데, P의 농도 25 at% 이상인 경우에 정도의 증가 폭이 큰 이유는 Ni₃P의 석출과 더불어 도금된 비정질 박막의 나노 결정화로 볼 수 있다.

따라서, 본 실험으로 얻은 정도 결과와 참고문헌⁶⁾에서 언급된 석출물 형성 시작온도와 결정 성장 시작온도의 차이를 이용한 열처리 이력으로 결정립 크기의 조절과 더불어 높은 정도, 즉 항복강도를 얻을 수 있었다.

3.4. 열처리에 따른 면저항의 변화

Fig. 5에서 열처리 전의 면저항은 $1.4\sim 55.7 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 의 분포를 보이며, P 농도 25 at% 이하에서는 평균 $6.0 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 의 낮은 값을 보였으며, 그 이상의 농도에서는 비정질로 인한 최고 $55.7 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 의 높은 면저항을 보였다. 그러나, 열처리 후의 면저항은 $0.1\sim 11.5 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 의 분포를 보이며, P 농도가 증가함에 따라 점점 면저항의 값이 높아지는 것을 알 수 있었다.

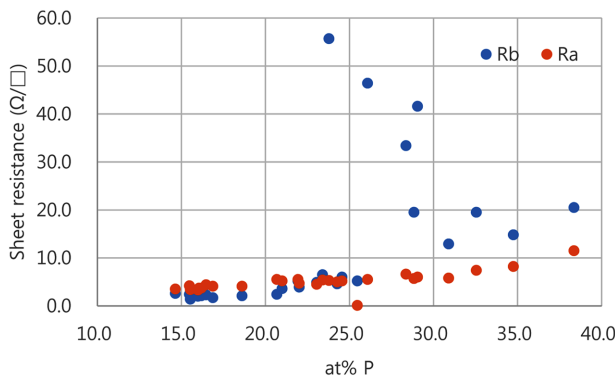


Fig. 5. Sheet resistance values before and after heat treatment, according to at% P.

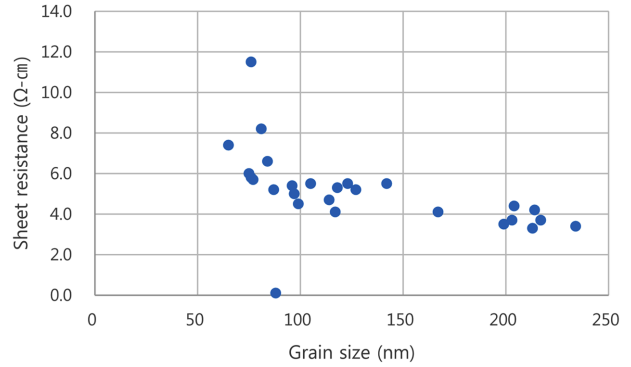


Fig. 6. Sheet resistance values after heat treatment, according to grain size.

Fig. 6에서 열처리 후의 결정립 크기에 따른 면저항은 결정립의 크기가 234 nm에서 작아지면서 면저항의 크기가 점진적으로 증가하다가 100 nm 부근을 지나면 면저항 증가가 가파르게 변하는 것을 알 수 있어 열처리 이력을 조절하여 결정립 크기가 100 nm 보다 크게 박막의 결정립 크기를 유지하는 것이 바람직할 것이다.

시편 번호 #21의 비저항을 산출해 보면 면저항 $3.5 \times 10^{-1} \Omega/\square$, 박막의 두께가 1.9 μm 이므로, 비저항은 $3.5 \times 10^{-1} \times 1.9 = 6.65 \times 10^{-1} \Omega\cdot\mu\text{m}$ 로 벌크 니켈의 69.3 nΩ·m보다 10배의 값이나, 프로브 팁의 타겟 저항치인 100 mΩ을 만족할 수 있으므로 기존의 재질을 대체할 수 있을 것이다.

4. 결 론

웨이퍼 프로브 카드의 수직형 프로브 팁에 요구되는 새로운 재질로 Ni-P에 대한 항복강도와 전기 전도도의 향상을 가져올 수 있는 펄스 도금에 관한 연구를 진행하였다.

결정립 크기와 면저항에 대한 아인산 양의 효과가 가장 크나, 본 실험에서 다루어진 P 농도의 범위는 열처리 후에 높은 정도를 얻는데 미치는 영향이 적으므로 결정립 크기와 면저항을 향상시키는 것에는 아인산 0.1 g이 가장 적절한 양이었다.

Ni-P 합금의 정도 증가의 요인은 Ni₃P의 석출과 더불어 나노 결정화로 볼 수 있고, 나노 도금이 열처리를 통한 결정립의 성장에 도움이 되고 결정의 크기를 크게 하여 저항을 낮추는 것이 바람직하므로 P의 농도는 15 at%이하로 하는 것이 바람직하다.

Ni-P 합금은 열처리 이력으로 결정립 크기와 석출물의 분산을 조절할 수 있어 열처리 후의 정도는 1000Hv 이상을 확보할 수 있어 높은 항복강도를 얻을 수 있고, 프로브 팁의 타겟 저항치인 100 mΩ 이하를 만족시킬 수 있어 기존의 재질을 대체할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2015학년도 경기대학교 학술연구비(일반연구과제) 지원에 의하여 수행되었음

References

1. P. M. Rice, and R. E. Stoller, "Correlation of nanoindentation and conventional mechanical property measurements", MRS Proc. Cambridge University Press, 649, Q7(11), 1 (2000).
2. Y. B. Sun, "Effects of Electroplating Current Density and Duty Cycle on Nanocrystal Size and Film Hardness", J. of the Semiconductor & Display Technology, 14(1), 67 (2015).
3. U. Erb, and K. T. Aust, "Electrodeposited Nanocrystalline Metals, Alloys, and Composites, Nanostructured Materials", In C.C. Koch, 2nd Eds., Nanostructured Materials: Processing, Properties, and Applications, New York: William Andrew Inc., 235 (2007).
4. M. S. Chandrasekar, and M. Pushpavanam, "Pulse and Pulse Reverse Plating-Conceptual, Advantages and Applications", Electrochimica Acta, 53, 3313 (2008).
5. G. McMahon, and U. Erb, "Structural Transitions in Electroplated Ni-P alloys", J. of the Materials Science Letters, 8, 865, (1989)
6. K. Lu, W. D. Wei, and J. T. Wang., "Grain growth kinetics and interfacial energies in nanocrystalline Ni-P alloys", J. of the Appl. Phys., 69(10), 7345 (1991).
7. Wikipedia, Wikipedia Foundation Inc. Aug. (2017) from [https://en.wikipedia.org/wiki/R_\(programming_language\)](https://en.wikipedia.org/wiki/R_(programming_language))
8. J. H. Ahn, "Data Analysis for Beginners", Hannarae Publishing Co., (2011).