

Copper formate의 레이저 유도 열 분해에 의한 Cu 박막의 제조

김재권, 박세기, 이천
인하대학교 전기공학과

Formation of copper films from copper formate by laser-induced pyrolytic decomposition

Jae-Kwon Kim, Se-Ki Park, Cheon Lee
Dept. of Electrical Engineering, Inha University

Abstract - Direct writing of copper lines has been achieved by pyrolytic decomposition of copper formate films using a focused argon ion laser beam ($\lambda=514.5\text{nm}$) on a glass. The thickness and linewidth of the deposited copper films were considered as a function of laser power and scan speed. As the result from AES, there are no other elements except for copper after decomposition in the atmospheric ambient.

1. 서 론

근래에 와서 금속의 레이저 직접 쓰기 기술(laser direct writing technique)에 의한 증착법은 chip의 modification이나 customization, 혹은 lithographic mask의 repair 등의 응용을 위하여 많은 연구가 보고되고 있다[1]. 특히 낮은 비저항값과 우수한 electro migration 특성 때문에 초고집적 회로의 유망한 전기배선 재료로서 현재 광범위하게 연구되고 있는 Cu 박막의 경우, 여러 종류의 유기 금속화합물을 이용한 화학기상 증착법(CVD)에 관한 연구가 많이 진행되고 있으나[2], 복잡한 공정 및 고가의 장비 그리고 낮은 증착율 등 많은 해결해야 할 과제가 있다.

반면에 레이저 유도 증착법에 의한 금속화 공정은 IC 응용 분야에서 소자들간의 연결선(interconnects)을 마스크 없이 직접 형성할 수 있는 아주 유망한 기술로서 복잡한 진공장치가 필요 없어 공정이 간단하고 증착 속도가 상당히 빠르기 때문에 고밀도의 인쇄회로 기판이나 멀티 칩 모듈에서 비교적 큰 폭의 라인을 형성하는데 매우 유리하다[3-4].

본 연구에서는 copper formate ($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)막을 입힌 glass 기판 위에 아르곤 이온 레이저 광을 조사하여 선택적으로 copper formate막을 열 분해하는 방법으로 Cu 박막을 제조하였으며, 레이저 출력과 빔 주사속도에 따른 증착 특성의 변화를 살펴보았다.

2. 본 론

2.1 실험방법

그림 1에 레이저 유도 증착 장치를 개략적으로 나타내었다. 파장 514.5 nm, 최대 출력 6W를 갖는 아르곤 이온 레이저(Stabilite2017, Spectra-Physics)를 사

용하였으며, 레이저광은 반사경과 $20\times$ (N.A=0.4)인 대물렌즈를 갖춘 광학 현미경을 사용하여 X-Y-Z 축 방향으로 이동이 가능한 스테이지 위에 장착한 시료에 집중 조사하였다. 그리고 스테이지를 최대 $200\ \mu\text{m/s}$ 의 속도로 변화시키면서 레이저광의 주사(scanning)를 행하였다. 이러한 일련의 과정을 PC로 제어함에 따라 원하는 패턴을 프로그램화하여 용이하게 실현하였다.

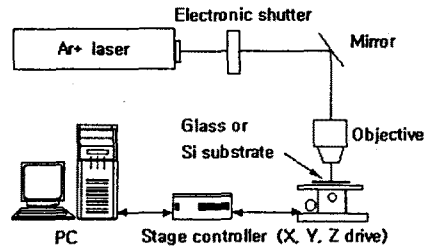


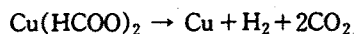
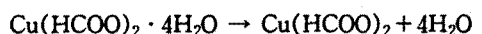
Fig. 1 Experimental setup for laser-induced deposition

2.1.1 시료의 제작

Cu 박막의 제조 기판으로 $75\times 25\ \text{mm}$ 의 slide glass를 사용하였으며 증착 전 표면의 불순물을 제거하기 위해 메탄올 용액에 담근 채로 5분간 초음파 세척을 하였다. Copper formate 수용액을 slide glass 기판 위에 스포이드로 1 ~ 2 방울 떨어뜨린 후, $70 \sim 75\ ^\circ\text{C}$ 의 온도로 기판을 가열하여 수분을 제거함으로써 얇은 $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 막을 얻었다.

2.1.2 집속 레이저광에 의한 Copper formate의 열 분해

Copper formate 막을 입힌 glass 기판에 집속한 레이저광을 조사하면 기판의 표면에서는 온도상승이 일어난다. 이 때, 국부적인 영역에서 발생한 열은 formate (HCOO)기를 아래의 반응을 통해 분해함으로써 최종적으로 Cu만이 기판의 표면에 남게 된다.



2.2 결과 및 고찰

그림 2와 3은 레이저 출력을 70~150 mW까지 변화하였을 때, 빔 주사속도가 각각 100 $\mu\text{m/s}$ 와 200 $\mu\text{m/s}$ 인 경우에 대해 형성된 Cu 박막의 두께와 선폭을 측정 한 결과를 나타낸 것이다.

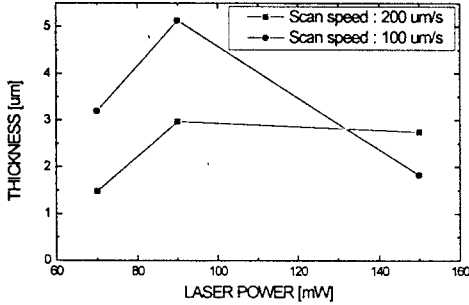


Fig. 2 Thickness of Cu lines as a function of laser power and scan speed.

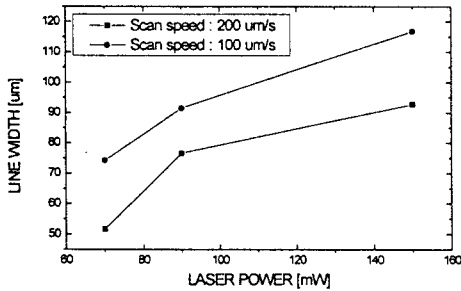


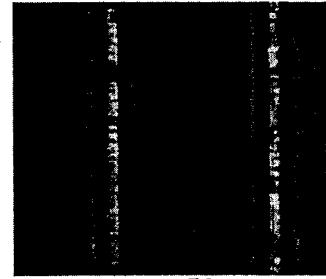
Fig. 3 Linewidth of Cu lines as a function of laser power and scan speed.

그림 2에서 증착된 박막의 두께는 \sim 수 μm 정도이며, 빔 주사속도가 100 $\mu\text{m/s}$ 인 경우, 레이저 출력에 따라 증가하다가 감소하는 경향이 나타나는데 이는 레이저광 자체의 Gaussian 분포 특성으로 인해 출력이 증가함에 따라 중앙 부분의 온도가 매우 높아져 오히려 증착된 Cu 박막이 증발되어 없어지기 때문에 두께의 평균값이 작게 측정되었다. 한편, 빔 주사속도가 200 $\mu\text{m/s}$ 인 경우에는 빠른 주사속도로 인해 기판에 빔이 머무르는 시간이 짧아짐에 따라 기판 표면의 온도 상승이 줄어들었다는 것을 알 수 있다.

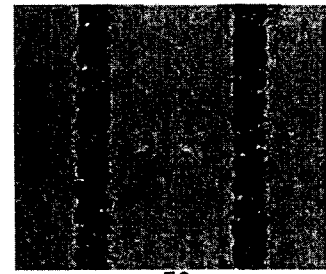
증착된 박막의 선폭의 변화는 그림 3에서 보는 바와 같이, 레이저 출력이 커짐에 따라 증가하는 경향이 나타났다. 이는 기판의 표면에서 발생한 열이 주위로 확산되어 copper formate 막이 열 분해되는 영역이 넓어짐을 의미한다.

그림 4는 레이저 출력이 70 mW일 때, 빔 주사속도가 각각 50 $\mu\text{m/s}$ 와 200 $\mu\text{m/s}$ 인 경우에 대한 광학현미경

사진이다. (a)의 경우, 앞서 언급한 이유로 인해 증착된 Cu 박막의 중앙 부분이 비어있는 것을 볼 수 있다. 반면에 (b)와 같이 빠른 속도로 레이저광을 주사하는 경우에는 비교적 매끄러운 Cu 박막을 얻을 수 있었다.



(a) scan speed : 50 $\mu\text{m/s}$



(b) scan speed : 200 $\mu\text{m/s}$

Fig. 4 Images of the deposited Cu lines. (at laser power : 70 mW)

그림 5는 70 mW의 레이저 출력에서 200 $\mu\text{m/s}$ 의 이동 속도로 레이저광을 주사하였을 때 얻어진 Cu 박막에 대해 AES 분석을 한 결과, C나 O 그리고 H와 같은 불순물이 표면에 전혀 존재하지 않는 것을 알 수 있다. 다시 말해서 formate 기가 완전히 열 분해되어 기체상태로 방출됨을 의미한다.

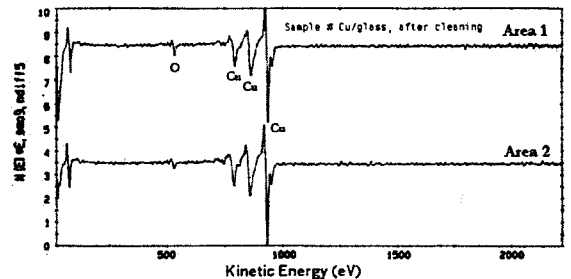


Fig. 5 Surface survey AES spectra of a copper film deposited on a glass. (Laser power : 70 mW, scan speed : 200 $\mu\text{m/s}$)

3. 결 론

공기 중에서 copper formate 막을 집속시킨 레이저 광에 의해 열 분해하는 방법을 이용하여 제조한 Cu 박막의 특성을 레이저 출력과 빔 주사속도에 대해 살펴본 결과, 주어진 빔 주사속도에 대해 레이저 출력이 증가하면 박막의 두께가 점차 증가하다가 기판 표면에서 발생하는 높은 열에 의해 Cu 박막이 증발하기 때문에 오히려 감소하였다. 그리고 미세한 선폭과 빠른 증착율을 실현하기 위하여 보다 빠른 빔 주사속도가 요구된다는 사실을 알 수 있었다. 한편, 공기 중에서 증착한 Cu 박막에 대해 AES 분석한 결과, 순수한 Cu 박막이 형성된다는 것을 알 수 있었다.

향후의 연구는 IC 회로의 interconnect로서의 응용을 위해 낮은 비저항을 갖는 Cu 박막을 실리콘 기판 상에 실현하는데 중점을 둔다.

(참 고 문 헌)

- [1] G. J. Fisanick, M. E. Gross et al., "Laser-initiated microchemistry in thin films: Development of new types of periodic structure", J. Appl. Phys., 57(4), pp.1139-1142, 1985
- [2] G. Braeckelmann et al., "Chemical vapor deposition of copper from Cu hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane for ultralarge scale integration applications", J. Vac. Sci. Technol., B 14(3), pp. 1828-1836, 1996
- [3] T. Kudas, M. Hampden-Smith, "The Chemistry of Metal CVD", VCH, pp. 321-324, 1994
- [4] Heinrich G. Müller, "YAG laser direct writing of copper from copper formate films", Appl. Phys. Lett., 56(10), pp.904-906, 1990