

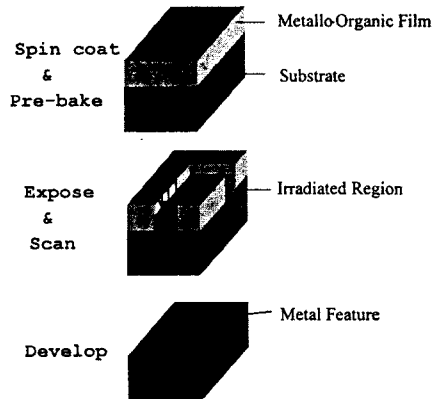
레이저 유도 증착법을 이용한 Cu의 패터닝 및 특성에 관한 연구

김재권, 이천  
인하대학교 전기공학과

A Study on Patterning and Property of Cu Using Laser-Induced Deposition

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

**Abstract** - Copper films have been deposited on glass substrate via a thermal decomposition of copper(II) formate using a focused Ar<sup>+</sup> laser emitting at 514 nm. The growth kinetics of these Cu films was investigated as a function of laser power and scan speed which varied in the range of 70-150 mW and 0.1-20 mm/s, respectively. The resistivity of the copper films was a factor of about 20 higher than that of bulk value, but the resistivity decreased due to changes in morphology and porosity of the deposit after annealing at 300 °C, 5 min. and was about 10 μΩcm.



1. 서 론

레이저 직접 쓰기법(laser direct-write process)은 그림 1과 같이 레이저의 조사에 의해 금속을 함유한 유기 화합물을 광화학적 또는 열화학적으로 분해하여 마스크나 포토 레지스트 없이 간단하게 금속을 증착할 수 있는 방법으로 photolithographic mask의 결함 repair나 chip의 modification 등에 응용되어 왔다[1].

copper(II) formate는 구리 전구체 중에서 가장 간단하며, Cu와 H, C, O 만을 포함하고 있어 열 분해시 부산물(byproduct)도 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등으로 환경에 전혀 무해하다[2]. 또한 기존의 CVD 전구체에 비해 가격도 저렴하고 고체이므로 다루기 쉽다는 이점이 있다. 따라서 본 연구에서는 copper(II) formate를 이용한 레이저 유도 증착법[3]에 의해 구리 패턴을 제조하고 레이저 출력과 빔 주사속도에 따른 구리 박막의 증착 특성을 관찰한다. 또한 열처리에 의한 구리 박막의 물리적 전기적 특성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1. 실험방법

구리 증착을 위한 전구체(precursor)는 copper (II) formate (Cu(HCOO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O) 분말을 약 50 °C의 증류수에 녹여 상온에서 포화시킨 용액을 사용하였다. 증착 전 세정을 거친 glass기판 위에 copper formate 용액을 스포이드로 1~2 방울 떨어뜨린 다음, 저항 가열식 히터로 70 ~ 80 °C로 약 5분 동안 가열하여 수분을 증발시켜 수 μm 두께의 copper formate 막을 기판 위에 입힌다. 이와 같이 제조된 시편은 스테이지 위에 올려 놓고 빔의 초점을 맞춘 후, 레이저 빔을

Fig. 1. Schematic of the laser direct-write process in metallo-organic films.

조사하여 구리 패턴을 형성하였다. 한편, 시료의 열처리는 200 °C와 300 °C의 온도에서 각각 5분간 행하였으며, 표면의 morphology의 변화를 SEM과 AFM을 통해 관찰하였다. 또한 열처리 후 박막의 비저항값의 변화도 살펴보았다.

본 실험에서 사용한 레이저 유도 증착 장치는 그림 2와 같다.

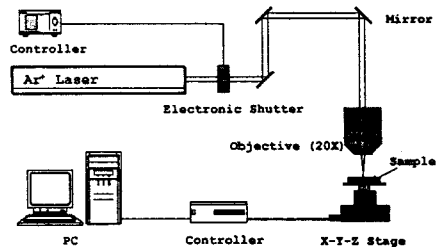


Fig. 2. Schematic of experimental setup for laser-induced deposition.

2.2 결과 및 고찰

그림 3은 X-Y 이동 스테이지를 이용한 빔의 주사에 의해 구리 박막 패턴을 형성한 것이다. 복잡한 패턴의 경우에는 스테이지 컨트롤러와 PC를 인터페이스하여 프

로그를 이용하여 실현한다. 그림에서 보는 바와 같이 레이저 빔이 조사된 부분만 Cu가 증착되므로 마스크나 포토레지스트 없이 직접 패터닝이 가능하다.

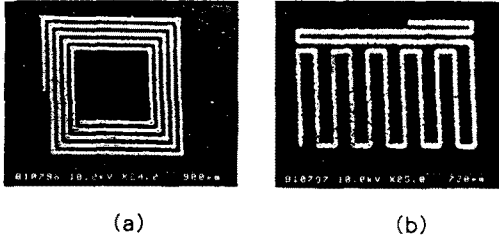


Fig. 3. SEM micrographs of Cu patterns (Laser power : 80 mW, scan speed : 200  $\mu\text{m/s}$ )

### 2.2.1 레이저 출력과 주사속도에 따른 증착 특성

구리 박막의 증착은 기판에 집속 조사된 레이저 빔에 의해 국부적으로 발생하는 열에 의해 copper(II) formate 막이 분해되는 과정을 통해 이루어진다. 따라서 레이저 출력과 주사속도의 변화는 기판의 온도 상승에 영향을 주어 구리 박막의 증착 특성이 변화될 것으로 기대된다. 그림 4는 레이저 출력과 빔 주사속도에 따른 구리 박막 패턴의 폭 변화를 나타내고 있다.

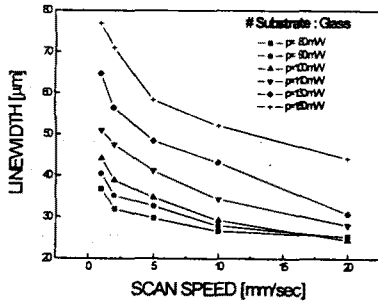


Fig. 4. Linewidth as a function of laser p and scan speed.

패턴의 폭은 레이저 출력에 따라 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 레이저 출력이 클수록 기판에서 흡수하는 에너지가 커지므로 온도 상승 및 확산 영역이 넓어져 copper(II) formate가 분해되는 영역이 증가함을 의미한다. 반면에 주사속도가 증가함에 따라 패턴의 폭이 감소하는 이유는 주사속도가 빠를수록 한 지점에 빔이 머무르는 시간(dwel time)이 짧아지므로 흡수하는 에너지가 감소하기 때문이다.

그림 5는 레이저 출력과 빔 주사속도에 따른 구리 박막의 두께 변화를 나타낸 것이다. 레이저 출력이 80 mW, 주사속도가 1 mm/s 인 조건에서 증착된 구리 박막의 경우에는 두께가 약 4  $\mu\text{m}$  정도였으며, 주사속도가 증가할수록 막의 두께는 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 80 mW의 작은 출력에서는 기판의 온도 상승 작용이 주사속도가 증가함에 따라 급격히 감소하므로, 구리박막의 형성반응이 저하되기 때문이라고 생각된다. 그러나 90 mW 이상의 레이저 출력에 대해서는 빔의

주사속도에 따라 큰 차이 없이 나타났는데, 이 경우에는 레이저 출력이 커짐에 따라 빔의 중심 부분에서의 온도가 매우 높아 증착된 구리 박막이 재용융 또는 증발되었기 때문이다.

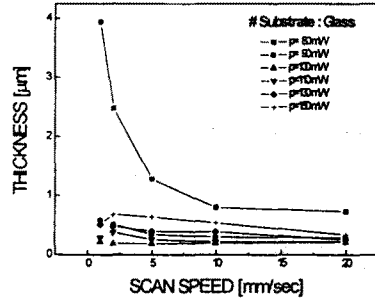


Fig. 5. Thickness as a function of laser p and scan speed.

### 2.2.2 증착율

레이저 프로세스에서 박막의 증착율은 빔 머무름 시간에 대한 박막의 두께로 정의되며, 국부적인 영역에 대한 순간적인 증착 속도이므로 그 단위가 mm/sec 로 표현된다. 그림 6은 레이저 출력 밀도와 주사속도에 대한 증착율의 변화를 나타낸 것이다. 레이저 출력이 80~100 mW 인 범위에서는 레이저 출력이 증가할수록 증착율이 급격히 감소하는 경향을 보이며, 그 이상의 레이저 출력에 대해서는 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 레이저 출력에 따른 증착율의 증가는 주사속도가 빠를수록 현저하게 나타났다. 왜냐하면 100 mW 이상의 레이저 출력에서 빔 주사속도에 따른 실질적인 박막의 두께 차이가 크지 않으나, 빔 머무름 시간이 짧아지기 때문에 증착율이 상대적으로 증가한 것이다.

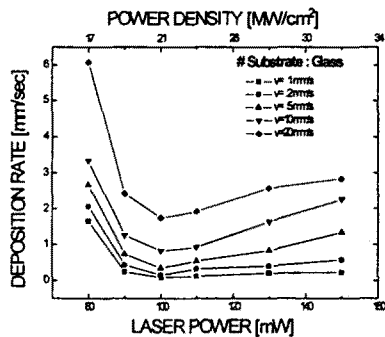


Fig. 6. Deposition rate as a function of laser and scan speed.

### 2.2.3 열처리에 의한 표면 morphology의 변화

증착된 박막은 copper(II) formate막의 열 분해 과정에서 발생하는 기체들의 방출로 인해 표면이 상당히 거칠고 미세한 기공을 가지며, 또한 반응 생성시간이 매우 짧으므로 표면 입자의 크기가 매우 작은 비정질 상태

이므로 양호한 비저항 특성을 기대할 수 없다. 따라서 레이저 증착 후 열처리하여 박막의 미세구조를 개선하여 비저항의 감소를 도모하였다.

열처리 전후 표면의 morphology의 변화를 그림 7에 나타내었다.

(참 고 문 헌)

- (1) G. J. Fisanick, M. E. Gross et al., "Laser-i-microchemistry in thin films : Development o types of periodic structure", J. Appl. Phys., 1139 (1985)
- (2) M. J. Mouche, J. L. Mermet, M. Romand a Charbonnier, "Metal-organic chemical deposition of copper using hydrated copper form a new precursor", Thin Solid Films 262, pp. 1-6
- (3) A. Gupta and R. Jagannathan, "Laser writ copper lines from metalorganic films", Appl. Lett. 51(26), pp. 2254-2256, 1987

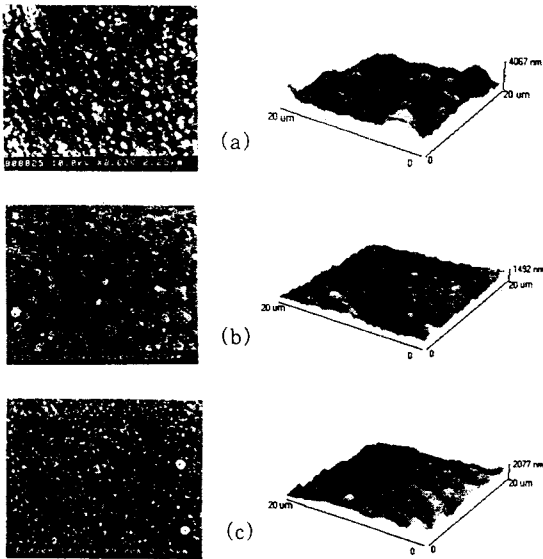


Fig. 7. Morphology of Cu films as a funct annealing temperature.  
(a) before annealing, (b) 200 °C, (c) 300

그림에서 보는 바와 같이 열처리 후 박막의 미세구조의 변화는 열처리 온도가 200 °C인 경우, 비정질의 구리 입자들이 서로 엉기고 하나로 뭉쳐져 점점 커지는 형태를 보이며 기공이 거의 보이지 않는다. 300 °C의 온도에서는 표면 입자의 크기가 더 증가하고 박막의 결정성이 향상되는 것을 볼 수 있다. 또한 표면 거칠기도 열처리 온도에 따라 보다 완만해지는 것을 AFM을 통해 확인할 수 있었다.

열처리 전 박막의 비저항은 약 30~50 μΩcm로 상당히 큰 값을 보였으나, 300 °C에서 5분간 열처리 후에는 약 10 μΩcm으로 벌크 상태의 비저항값(1.7 μΩcm)에 비해 약 6배 정도로 낮아졌다. 이는 열처리에 의한 표면 morphology의 향상으로 인한 것이다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 고체의 copper(II) formate 막을 전구체 (precursor)로 사용하여 레이저 유도 증착에 의해 미세 패터닝된 구리 박막을 제조하였다. 레이저 출력과 주사속도의 변화에 따라 증착된 박막의 선 폭과 두께는 특성적으로 변화하였으나, 박막의 표면 미세구조는 큰 변화가 없었다. 열처리 전 박막의 비저항은 약 30~50 μΩcm 값을 보였으나, 열처리 후 열처리 온도에 따른 입자 크기의 증가로 인해 표면의 morphology가 향상되었기 때문에 비저항값도 약 10 μΩcm으로 상당히 감소되었다.