

레이저 유도 화학반응을 이용한 fluorocarbon 수지표면 위의 선택적 구리핵의 형성

이 홍 규, 이 경 철, 안 민 영, 이 천
인하대학교

Selective nucleation of copper on fluorocarbon-resin surface by Nd:YAG laser-induced chemical reaction

Lee Hong Kyu, Lee Kyoung Cheol, Ahn Min Young, Lee Cheon
Inha University

Abstract - Photochemical defluorination and substitution of fluorocarbon-resin surfaces using a pulsed Nd:YAG laser(266 nm) and copper-sulfate(CuSO₄) aqueous solution were discussed. Interface of copper nuclei and fluorocarbon-resin was chemically bonded through oxygen which was photodissociated from water in copper-sulfate aqueous solution under the laser irradiation. The reaction mechanism for chemical surface modification is discussed on the basis of x-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscope analyses.

1. 서 론

Polytetrafluoroethylene(PTFE)와 fluorinated ethylene prophylene(FEP)으로 대표되는 fluorocarbon 수지는 주로 C-F 결합으로 이루어져 있기 때문에 화학적으로 대단히 안정하고 내열성 및 내마모성이 뛰어나다.[1-2]

최근에 이 수지의 높은 절연성 및 낮은 유전체손의 특징 때문에 고주파용 인쇄기판에의 응용이 기대되고 있고 산업적 응용의 범위가 넓기 때문에 많은 주목을 받고 있으나, 수지가 화학적으로 안정된 상태로 있기 때문에 표면에 구리와 같은 금속막을 증착시키는 등의 가공은 매우 어렵다.[3-4] 근래에는 습식식각 등의 화학처리 후 수지를 x-ray, electron beam, 또는 KrF excimer 레이저를 이용하여 선택적으로 수지를 용해하는 연구가 발표된바 있다.[5]

본 논문에서는 Nd:YAG 레이저($\lambda = 266$ nm)와 fluorocarbon 수지의 광화학반응을 이용하여 fluorocarbon 수지 표면에서 불소(F)기의 제거와 황산구리(CuSO₄) 수용액으로부터 Cu 치환에 대한 연구를 하였다. 또한 레이저 조사 후 C-F 결합에서 분해된 불소(F)기와 황산구리(CuSO₄) 수용액에서 광분해된 수소원자와 결합하여 수용액 속에 H-F로 존재하므로 수지표면에서 불소(F)기의 효과적인 제거와 Nd:YAG laser(266 nm) 조사시 구리핵과 fluorocarbon 수지의 경계부분의 관측을 통해서 광해리된 산소원자가 fluorocarbon 수지 표면의 탄소와 구리의 상호결합에 미치는 영향에 대해서 알아보려고 한다.

수지표면 위의 선택적인 구리핵 형성은 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 AFM(atomic force microscope)를 이용하여 관찰하였으며, 수지표면 위에 균일한 구리핵 형성과 레이저에 의한 표면손상을 최소화할 수 있는 최적의 공정조건(레이저 에너지밀도와 반복율 등)을 확립하고자 하였다.

2. 실 험

본 연구에서는 fluorocarbon 수지의 일종인 fluorinated ethylene prophylene(FEP) 필름을 사용하였으며 두께는 약 500 μ m 정도이다. 시료를 황산구리 수용액(17 wt % CuSO₄·5H₂O)위에 띄워 놓고 Nd:YAG 레이저를 시료에 조사시킨 뒤 수용액과 접촉하는 면에서의 반응을 관측했다.

그림1은 본 연구에서 사용한 실험장치의 개략적인 그림이다. Nd:YAG 레이저(반복율=10 Hz)의 제 4고조파($\lambda = 266$ nm)를 사용하여 주사속도(10, 30, 50, 100, 200 μ m/s)를 가변하면서 시료를 황산구리 수용액 위에 띄워놓고 빔을 필름 위에 조사하였다. 주사속도의 변화를 준 이유는 film위에 조사되는 레이저 펄스수를 조절하기 위함이며 레이저의 에너지밀도는 7.28 J/cm²~17.67 J/cm²로 변화를 주면서 필름 위에 조사하였다. 필름 위에 레이저빔을 주사하기 위해 3축 이동이 가능한 X-Y-Z 스테이지와 controller를 이용하고 스테이지 위에 필름을 고정시켜 이동하였다. 또한 필름 위에 구리핵을 치환시키기 위해 후처리공정으로 40 - 60 $^{\circ}$ C로 가열된 구리수용액에 5 - 10분 가량 담가놓았다.

실험 후의 시료의 표면변화를 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)와 AFM(Atomic force microscope)를 사용하여 관찰하였다.

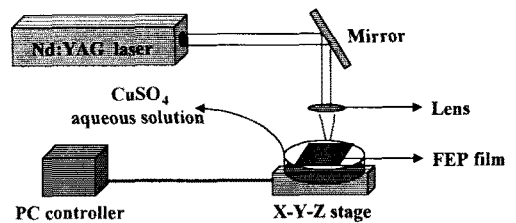


그림 1. 실험장치의 개략도

Fig.1. A schematic diagram of experimental system

3. 결과 및 고찰

3.1 광화학반응을 이용한 표면변화의 메커니즘

FEP 필름의 표면변화를 이루기 위해서는 필름에서 화학적으로 안정을 이루고 있는 C-F 결합 끊기 위한 충분한 광에너지 공급이 필요하다. 그림2는 레이저를 이용한 광화학반응의 표면변화 메커니즘을 나타낸다.

표면변화의 메커니즘의 원리는 화학적으로 안정하게 결합되어 있는 C-F결합을 끊을 수 있는 충분한 광에너지(5.08 eV이상)를 공급하여(그림2.(A)) 표면에서 불소(F)기를 끊어낸다.(그림2.(B)) 표면의 결합에서 끊어진 불소(F)기는 레이저조사로 인해 황산구리 수용액에

서 광해리된 수소원자와 결합한다.(그림2.(C)) 이때 레이저의 반복을 또는 power가 클수록 탈불소화가 많이 될 것으로 기대되며, 황산구리 수용액이 광해리 될 때 활성화된 산소원자는 필름과 구리가 결합하는 데에 중요한 역할을 하는 것으로 생각된다.

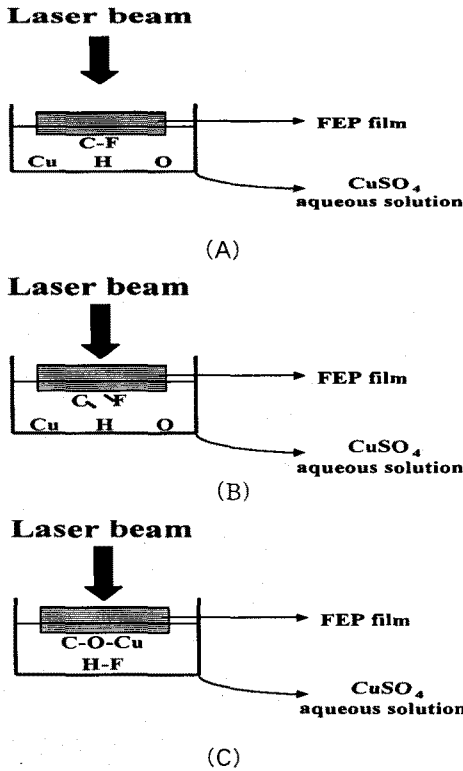


그림 2. FEP film 표면 위의 광화학반응 메커니즘
Fig.2. A schematic diagram photochemical reaction mechanism on FEP film

3.2 FEP film 표면 위의 구리 치환의 특징 관찰

그림 3은 XPS로 관측한 FEP 필름의 불소(F) 스펙트럼의 intensity peak로부터 주로 탄소(C)와 불소(F)로 구성되어 있고 본 실험에서 사용된 필름은 주로 $CF_2=CF_2$ 결합으로 이루어진 것을 알 수 있다. 그림 4는 주사속도 $30 \mu\text{m/s}$, 8.32 J/cm^2 의 레이저 에너지밀도로 가공된 FEP 필름의 단면을 AFM으로 관찰한 것이다. AFM으로 관측한 단면으로부터 정확한 구리핵의 모양은 알 수 없었지만, 표면의 변화로부터 레이저조사에 의한 광화학 반응이 발생했다는 것을 알 수 있었다. 이것은 충분한 광에너지 (244 nm 이하)와 충분한 반복율을 가진 레이저의 사용으로 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 그림 5는 주사속도를 $200 \mu\text{m/s}$ 에서 $10 \mu\text{m/s}$ 로 줄여가면서 film 표면을 XPS로 관측한 결과다. 그림 5로부터 주사속도가 감소(필스수 증가)함에 따라 불소(F)는 C-F 결합이 끊어짐으로써 수소와 결합하여 수지 표면에서 감소하고, 산소(O)기가 수지 표면에서 점차 증가하다 다시 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 레이저의 과조사에 의해서 필름표면의 손상에 기인한 것으로 보인다. $50 \mu\text{m/s}$ 까지 주사속도를 줄이면서 필름 위에 레이저를 조사할 때, 필름표면에서 산소가 지배적인 것을 알 수 있다. 이것으로 구리가 광화학반응에 의해서 필름 위에 치환될 때, 산소의 역할에 의해 필름의 결합구조가 주로 C-O-Cu의 결합으로 될 것으로 예상된다.

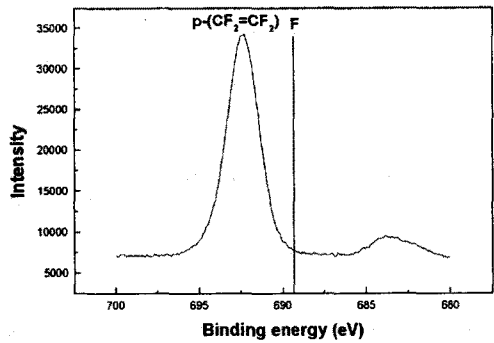


그림 3. FEP 필름의 불소(F)의 XPS 스펙트럼
Fig. 3. An F(1s) XPS spectra of FEP film

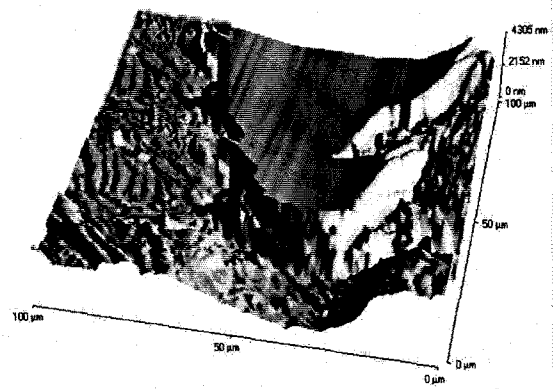


그림 4. 레이저 에너지밀도 8.32 J/cm^2 , 주사속도 $30 \mu\text{m/s}$ 일 때 FEP 필름의 AFM 단면
Fig. 4. An AFM image on the FEP film (8.32 J/cm^2 laser fluence, $30 \mu\text{m/s}$ scan speed)

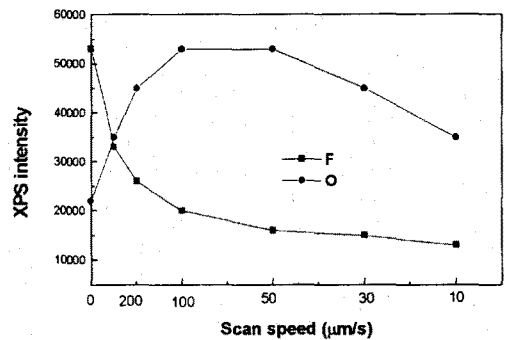


그림 5. 8.32 J/cm^2 레이저 에너지밀도에서 주사속도의 변화에 따른 FEP 필름의 XPS스펙트럼
Fig. 5. An XPS peak intensity of O and F as a function of scan speed at 8.32 J/cm^2 laser fluence

4. 결 론

본 연구는 Nd:YAG 레이저(266 nm)를 이용하여 8.32 J/cm²의 레이저 에너지밀도로 조사 할 때 fluorocarbon 수지 위에 선택적으로 구리를 입힐 수 있다는 가능성을 확인할 수 있었다. 레이저에 의한 광화학 반응을 이용하여 fluorocarbon 수지 위에 금속패턴을 형성하는 방법은 대기 중에서 주위 환경의 영향 없이 가 공할 수 있다. 244 nm 이하의 충분한 광에너지와 높은 반복율을 가지는 레이저를 사용할 경우, 더 작은 레이저 에너지밀도로 수지 표면에 손상을 입히지 않고 구리막을 선택적으로 형성할 수 있기 때문에 미세 회로기판이나 MEMS 에의 응용이 가능 할 것으로 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Okoshi and M. Murahara, "Area-selective nucleation of copper on fluorocarbon-resin surface using ArF excimer laser-induced chemical modification", Appl. Phys. Lett., 72, p.2616, 1998
- [2] P.E.Dyer, "Photochemical Processing of Electronic Materials", Academic Press, 1992, p.359
- [3] Karoly Revesz, Bela Hopp, and Zsolt Bor, "Excimer laser induced surface photochemical reaction of 1,2-diaminoethane with polytetrafluoroethylene", Langmuir, 13, p.5593, 1997
- [4] J. Heitz, H. Niino, and A. Yabe, "Chemical surface modification on polytetrafluoroethylene films by vacuum ultraviolet excimer lamp irradiation in ammonia gas atmosphere", Appl. Phys. Lett., 68, p.2648, 1996
- [5] H. Niino and A. Yabe, "Chemical surface modification of fluorocarbon polymers by excimer laser processing", Appl. Surf. Sci., 96-98, p.550, 1996