

## 아르곤 이온 레이저를 이용한 Cu의 직접 쓰기 기술

### Laser direct writing from copper(II) formate using Ar<sup>+</sup> laser

이홍규, 이 천  
Lee Hong Kyu, Lee Cheon

#### Abstract

Laser direct writing of micro-patterned copper lines has been achieved by pyrolytic decomposition of copper formate films ( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), as a precursor, using a focused Ar<sup>+</sup> laser beam ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) on PCB boards and glass substrates. The linewidth and thickness of the lines were investigated as a function of laser power and scan speed.

The profiles of the lines were measured by scanning electron microscope (SEM), surface profiler ( $\alpha$ -step) and atomic force microscopy (AFM). The electrical resistivities of the patterned lines were also investigated as a function of laser parameter using probe station and semiconductor analyzer. we compared resistivities of the patterned lines with that of the Cu bulk, respectively.

**Key Words(중요용어) :** laser direct writing, deposition, copper, PCB board, glass

#### 1. 서론

레이저 직접 쓰기(laser direct writing; LDW) 기술에 대한 연구가 과거 수년간 꾸준히 연구되어 오고 있다. LDW는 반도체 소자 주문 공정, repair, prototyping 및 package application에 적합한 기술로 기대된다.[1] 이에 레이저는 재료의 가공 및 공정의 process에서의 부분광원 및 열원으로 부각되어 점점 중요성이 커지고 있다.[2] 특히 레이저의 광화학적(photochemical) 또는 열화학적(photothermal) 반응을 이용한 선택적인 금속화 공정에 대한 연구가 수년 전부터 활발히 진행되고 있다. 이 중에서 금속 유기 전구체(organometallic precursor)를 사용한 금속(Cu, Al)의 증착에 대한 연구가 크게 각광 받고 있다.[3] High-density packaging에서의 on-chip metallization 과 ULSI(ultra large-scale integrates)

소자에서 구리(copper)는 기존에 사용되고 있는 알루미늄(Al)에 비해 우수한 electromigration 내성특성 및 낮은 전기저항값(electrical resistivity;  $\rho = 1.67 \mu\Omega\text{cm}$ )을 가지고 있기 때문에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.[4] 레이저를 이용한 금속의 증착의 경우 기존의 공정(CVD)에 비해 금속 유기 전구체가 충분하지 못하다는 단점을 가지고 있지만, 수 마이크로미터의 선폴을 갖는 선택적 미세 증착이 가능하고, 국소 부분에 대한 온도 상승이 빠르다는 레이저 빔의 특성으로 증착 속도가 빨라 공정시간을 단축할 수 있으며 여타의 고진공장치가 불필요하기 때문에 비용의 절감이 기대된다.[5]

본 연구에서는 아르곤 이온 레이저( $\lambda = 514\text{nm}$ )를 사용하여 구리전구체로 copper(II) formate ( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하고, 기판(substrate)으로 폴리이미드(polyimide)가 주재료인 PCB 기판과 glass를 사용하여 레이저 조건(출력 및 주사속도)의 변화에 따른 증착 특성을 관측하고, 구리패턴의 전기적 특성 평가를 통하여 이의 응용 가능성을 확인하였다.

\* 인하대학교 전기공학과  
(인천광역시 남구 용현동 인하대학교,  
Fax: 032-863-5822  
E-mail : alaska@netsgo.com)

## 2. 실험

### 2.1 시료의 제작

본 실험에서는 구리 전구체로 안정적이고 취급이 간단한 분말상태의 copper(II) formate( $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )를 상온에서 약 50 °C 정도의 증류수에 녹여 포화용액으로 만들었다. 사용된 기판으로는 폴리이미드가 주재료인 PCB 기판과 슬라이드 글라스를 사용하였으며, 증착 전 기판의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에서 5분간 초음파 세척 후, 증류수로 세척한 후  $\text{N}_2$  가스로 건조 시켰다. 위의 과정을 거친 기판 위에 copper(II) formate 포화용액을 떨어뜨려 전기로에서 70-80 °C로 5분간 가열하여 수분을 증발시켜 기판 위에 균일하게 입혔다.

### 2.2 실험장치

본 실험에 사용된 장치로는 514.5 nm로 연속 발진하는 아르곤 이온 레이저를 사용하여 copper(II) formate의 열분해원으로 사용하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 실험장치의 개략도이다.

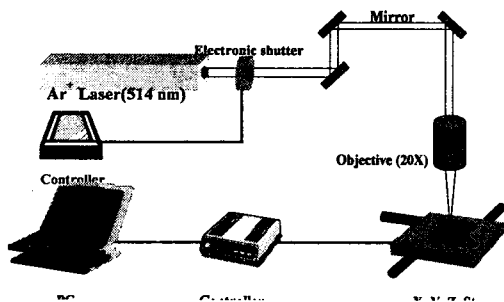


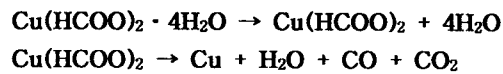
그림 1. 실험 장치의 개략도

Fig. 1. The schematic diagram of experimental system

기판 위에 레이저 빔을 스캔하기 위하여 X-Y-Z 3축 이동이 가능한 스테이지와 controller를 이용하여 PC로 제어하며 주사속도를 120  $\mu\text{m}/\text{s}$ 에서 200  $\mu\text{m}/\text{s}$ 로 가변하였으며, 이때 레이저 출력은 70 mW에서 300 mW까지 변화시켜 실험하였다. 패턴된 구리패턴의 증착특성을 관측하기 위하여 SEM, AFM 과  $\alpha$ -step을 사용하여 관측하였다. 또한 구리 패턴의 전기적 특성(전기 비저항)을 측정하기 위하여 semiconductor analyzer와 probe station을 사용하였으며, 5분간 300 °C로 전기로를 사용하여 열처리하여 전기적 특성의 변화를 관측하였다.

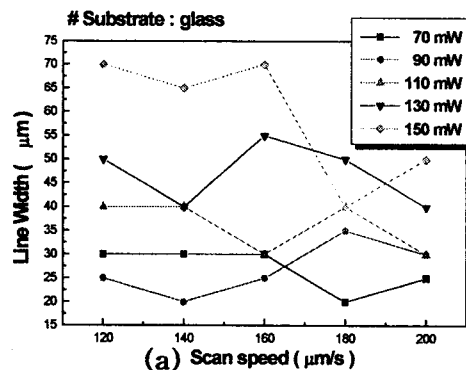
## 3. 결과 및 고찰

레이저 빔에 의한 구리 패턴의 증착 메커니즘은 레이저의 파장에 따라 3 eV 이상의 광에너지(photon energy)를 갖는 레이저는 광분해(photolytic reaction), 2 eV 이하의 광에너지를 갖는 레이저는 열분해(thermal reaction)로 증착이 이루어지며, 본 실험에서는 514 nm의 파장을 갖는 레이저 빔에 의한 기판의 국부적인 온도 상승에 인한 copper(II) formate막의 열분해로 설명할 수 있다. 레이저 빔의 온도 상승으로 인한 열분해 과정은 다음과 같다.



레이저에 의한 copper(II) formate막의 열분해는 레이저 빔에 의한 막의 온도상승과 조사시간의 이력에 의해 좌우되는데, 이것은 레이저의 출력과 주사속도를 가변함으로써 조절할 수 있다. 그림 2는 레이저의 주사속도(80  $\mu\text{m}/\text{s}$  - 200  $\mu\text{m}/\text{s}$ )를 변화시켜서 기판 위에 증착된 구리패턴의 선폭(linewidth)을  $\alpha$ -step으로 측정된 결과이다. 그림 2의 (a)와 (b)는 주사속도가 증가할수록 glass 및 PCB 기판 모두 선폭이 감소하는 경향을 보였다. 이는 주사속도가 작아질수록 레이저 빔의 머무름 시간(dwell time)이 커져 상승 온도 분포 중에서 copper(II) formate 막을 열분해할 수 있는 온도 영역이 증가하였기 때문이라고 기대된다.

그림 3은 레이저 출력 150 mW, 주사속도 200  $\mu\text{m}/\text{s}$  일때의 glass 기판과 레이저 출력 80 mW, 주사속도 200  $\mu\text{m}/\text{s}$  에서의 PCB 기판 위에 증착된 구리패턴의 SEM 사진이다.



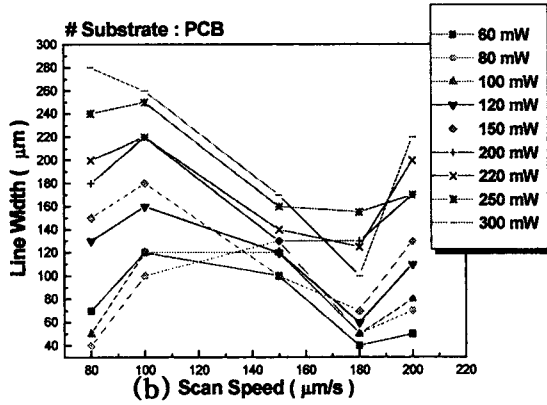


그림 2. 레이저 주사속도의 변화에 따른 구리 패턴 선폭의 변화 ((a) : glass 기판, (b) : PCB 기판)  
 Fig. 2. Linewidth of Cu patterns as a function of scan speed ((a):glass substrate, (b):PCB substrate)

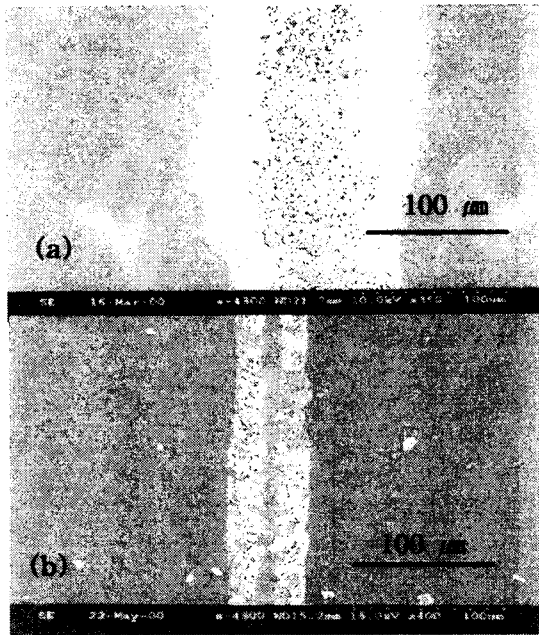


그림 3. 증착된 구리패턴의 SEM 사진  
 (a) PCB 기판 - 150 mW, 200 μm/s  
 (b) glass 기판 - 80 mW, 200 μm/s  
 Fig. 3. SEM images of Cu line patterns  
 (a) PCB substrate - 150 mW, 200 μm/s  
 (b) glass substrate - 80 mW, 200 μm/s

두 종류의 기판에 대해 선폭의 차이가 약 2배 이상 glass 기판이 더 좁은 이유는 기판의 열도도 차

이에 의한 것으로 사료된다. 즉, glass 기판이 PCB 기판보다 열전도도가 적기 때문에 더 적은 면적에 대해 온도상승이 발생하기 때문이다.

증착된 구리 패턴에서 빔의 중심부분에 해당하는 부분이 증발하여 분화구모양의 형태가 나타나는 것은 volcano effect라 하며, 레이저 빔의 가우시안 (gaussian)형태의 온도 분포로 인한 중심부의 온도가 너무 커져 그 부분의 재용융이나 증발이 발생한 것으로 보인다. 그림4는 volcano effect가 발생한 부분의 AFM 사진이다.

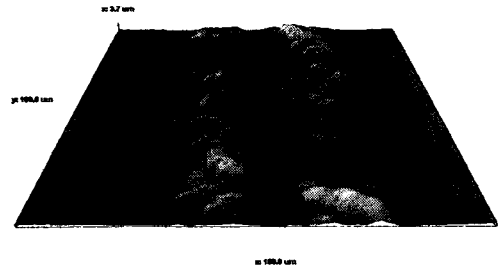


그림 4. 증착된 구리 패턴의 AFM 사진  
 Fig. 4. An AFM image of Cu line pattern

그림 5는 probe station으로 측정된 전기 비저항값을 레이저 출력에 따라 나타낸 결과이다. (a)와 (b)는 열처리 하기전의 기판이고, (c)와 (d)는 300 °C로 5분간 열처리한 후 측정된 결과이다. 열처리 하기전의 시료의 최소 전기 비저항값은 glass 기판이 38 μΩ-cm, PCB 기판이 44 μΩ-cm로 벌크(bulk) 상태 구리의 전기 비저항값(ρ=1.67 μΩ-cm)에 비해 각각 약 23배, 26배 이상의 값을 얻었다. 이처럼 비저항값이 큰 이유는 증착된 구리패턴 구조의 다공성 (porosity) 및 비정질성(amorphous)등을 들 수 있다. 반면, 열처리한 시료의 경우는 최소값이 각각 3.8 μΩ-cm, 12 μΩ-cm으로 열처리하기 전보다 훨씬 향상됨을 알 수 있다. 이것은 열처리를 통하여 박막의 미세 기공 및 표면 거칠기 등이 향상되었기 때문이다. 또한 레이저 출력이 증가할수록, 주사속도가 증가할수록 전기 비저항값은 증가하는 경향이 나타났다.

#### 4. 결론

레이저 직접 쓰기로 copper(II) formate 막을 열분해하여 구리 패턴을 얻을 수 있었다. 기판으로 glass와 PCB 기판을 사용하여 구리 패턴을 증착한 결과 기판의 열전도도 차이에 의하여 glass 기판에서 약

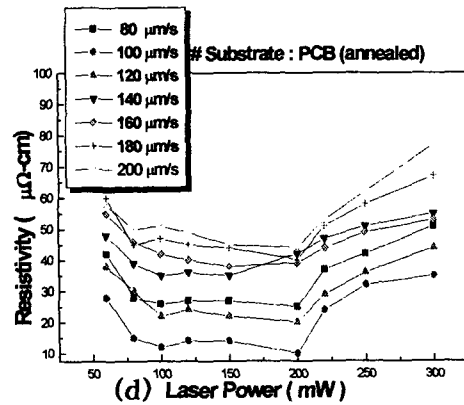
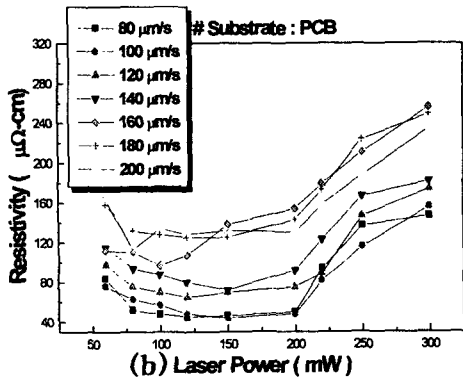
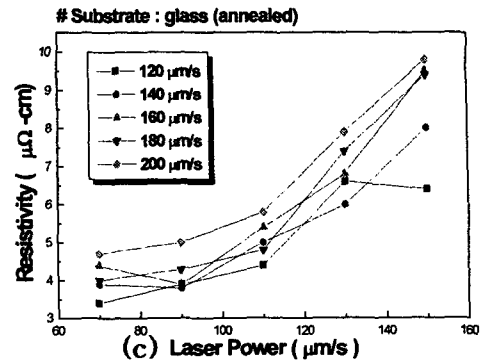
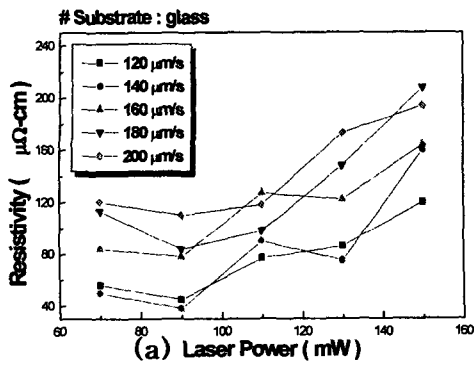


그림 5. 레이저 출력의 변화에 따른 구리 패턴의 전기 비저항의 변화

Fig. 5. Resistivity of Cu lines vs. laser scan speed

2배 이상 가는 선폭을 갖는 패턴을 증착 할 수 있었다. 레이저 출력이 증가할수록 주사속도가 감소할수록 기판 위에 증착된 패턴의 열에 대한 영향이 더 커지기 때문에 보다 선폭이 좁은 패턴을 얻을 수 있었다. 패턴된 구리의 전기 비저항을 측정된 결과 벌크 상태의 비저항값에 비해 매우 컸으나, 열처리 후 표면의 거칠기 향상 및 기공이 사라졌기 때문에 보다 향상된 비저항값을 얻을 수 있었다. 레이저 빔의 가우시안 온도 분포로 인하여 분화구 형태의 패턴이 나타났으며, 이는 레이저 빔의 주사 횟수를 증가시킴으로 향상될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 참고 문헌

[1]. Q. J. Chen, K. Imen, S. D. Allen, "Laser enhanced electroless plating of micro-scale copper wires", J. Electrochem. Soc., 147(4), pp 1418-1422, 2000

[2]. K. Kordás, K. Bali, S. Leppävuori, A. Uusimäki, L. Nánai, "Laser direct writing of palladium on polyimide surfaces from solution", Appl. Surf. Sci., 152, pp149-155, 1999

[3]. K. Kolev, A. Jadin, S. Benbakoura, L. D. Laude, "Excimer laser-induced modification in PMMA/Ni-acetylacetonate films for selective metallization", Appl. Surf. Sci., 138-139, pp 434-438, 1999

[4]. K. Kordás, K. Bali, S. Leppävuori, A. Uusimäki, L. Nánai, "Laser direct writing of copper on polyimide surfaces from solution", Appl. Surf. Sci., 154-155, pp 399-404, 2000

[5]. G. Breackelmann, et al, "Chemical vapor deposition of copper from Cu hexafluoroacetylacetonate trimethylvinylsilane for ultralarge scale integration applications", J. Vac. Sci. Technol., B14(3), pp 1139, 1996