

UV 레이저를 이용한 Cr 박막의 어블레이션

윤경구*, 이성국*, 김재구*, 최두선*, 황경현*, 정재경**, 장원석***, 나석주***

The UV Laser Ablation of Cr film on Glass Substrate

Kyung-Ku Yoon*, Seong-Kuk Lee*, Jae-Gu Kim*, Doo-Sun Choi*, Kyung-Hyun Whang*,
Jae-Kyoung Jung**, Won-Suk Jang***, Suck-Joo Na***

ABSTRACT

In order to understand the removal mechanism and seek the optimal conditions, KrF excimer laser ablation of Cr films on glass substrates is investigated. The surface morphology of the laser-irradiated spot is examined by SEM. The measured single-shot ablation rate is found to be about two times the result of numerical analysis based on a surface vaporization model and heat conduction theory. Surface morphology examination indicates that the Cr film is removed by the sequence of melting-surface vaporization-melt expulsion by plasma recoil, and that the outmost ripple of the diffraction pattern gives a strong effect on the morphology of molten Cr during the melting and vaporization processes. To seek the optimal process parameters for micro patterning, morphological investigation is carried out experimentally on samples having different chromium film thicknesses. Optimal processing conditions are determined to enhance the accuracy and quality of thin film removal for micro patterning.

Key Words : KrF excimer laser(엑사이머 레이저), Cr film(Cr 박막), Ablation(어블레이션), Removal mechanism (제거 메카니즘), Surface morphology(표면 형태), Optimal condition(최적 상태), Micro patterning (미소 패터닝)

1. 서론

엑사이머 레이저는 CO₂와 Nd:YAG 레이저에 비해서 재료가공을 위한 응용 역사는 짧지만 최근들어서 빔의 개선과 신뢰성의 향상에 힘입어 광범위한 분야에서 활용범위를 넓혀가고 있다. 이와 같이 산업 및 과학분야에서 엑사이머 레이저가 효과적으로 적용되는 이유는 높은 침투출력을 갖는 자외선 영역의 펄스를 짧은 시간에 방출하기 때문에 우수

한 정밀도를 가지면서도 열적인 손상이 거의 없이 재료가공이 가능하기 때문이다⁽¹⁾. 짧은 펄스폭과 높은 침투출력은 ns에서 μ s내에 재료를 가열, 용융, 증발시킨다.

금속박막의 엑사이머 레이저가공은 회로 패터닝, 마스크제작 및 수정⁽²⁾과 같은 응용을 목적으로 미소전자 및 미소기계분야의 학자들의 관심을 끌고 있다. 금속박막의 엑사이머 레이저 가공은 여러 가지 파장, 에너지밀도, 기판에 대해서 연구가 이루어

* 한국기계연구원 자동화연구부
** 한국과학재단 인턴연구원
*** 한국과학기술원

지고 있으며, 레이저가 조사된 표면형상을 전자현미경을 이용하여 관찰하거나 고속카메라를 이용하여 제거과정을 직접 관찰한 결과를 바탕으로 지금까지 세가지의 제거 메카니즘; (1) 박막-기판 계면에서 형성되는 압력에 의한 폭발 메카니즘⁽³⁾, (2) 박막 표면으로부터의 순수 증발 메카니즘⁽⁴⁾, (3) 표면 증발과 용융물 분출에 의한 이상 제거 메카니즘^(5~7)이 각각 제시되고 있지만 세부적으로는 용융물의 거동의 해석에 있어서 의견을 달리하는 부분이 있다.

본 연구에서는 유리위에 증착된 크롬박막의 제거 메카니즘의 파악을 위하여 여러 가지 에너지밀도와 0.1~0.3 μm 두께의 크롬박막에 대해서 실험을 진행하였다. 레이저 조사에 의한 박막과 기판의 온도, 용융지속시간 및 증발률의 계산을 위하여 온도 의존 열적-물리적 상수는 물론 용융과 증발을 고려한 일차원 열전달 계산을 수행하였으며, 또한 엑사이머 레이저에 의한 가공의 제거품질을 알아보기 위한 여러 측정들을 실시하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

유리위에 증착된 0.1~0.3 μm 두께의 크롬박막을 대기중에서 KrF 엑사이머 레이저(Lumonics EX888)의 싱글펄스로 조사하였다. 크롬박막제거실험에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 사각형의 마스크를 통과한 레이저빔 중앙부의 균일한 부분을 빔 감쇄기, 빔 형상조절기, 마스크를 통과시킨 후 5개의 렌즈로 구성된 이미징 렌즈($\leq 2\mu\text{m}$ 결상도, back focal length=136.85mm)를 이용하여 컴퓨터로 제어되는 x-y-z- θ 스테이지에 위치한 시편의 표면에 마스크의 축소 이미지를 투영시켰다. 마스크 패턴 축소투영 시스템의 축소율은 4:1로 고정하였으며, 마스크는 200 $\mu\text{m} \times 3\text{mm}$ 의 사각형의 통과 창을 갖는 것을 사용하였으며, 에너지밀도는 가변 감쇄기를 이용하여 0~1.7J/cm²의 범위로 변화시켰다. 크롬의 반사율은 거울표면 반사율 측정법을 적용하여 측정된 결과 0.37인 것으로 나타났다. 레이저 펄스의 시간적 형태는 포토다이오드(Scientec, 301020R)와 오실로스코프(HP54522C)를 이용하여 측정된 결과 FWHM(Full Width Half Maximum)은 22ns로 나타났다. 마스크의 패턴이 축소역상으로 형성되는 결상면에서의 공간적 세기분포를 알기 위해서 제거율이 에너지밀도에 비례하는 특성을 갖는 폴리이미드의

표면에 펄스를 조사하고 제거표면의 프로파일을 스타일러스를 이용하여 측정하였다. Fig.2에 보여지는 측정 결과 축소 역상은 패턴 경계 바로 안쪽에서 약 25%의 세기 증가를 갖는 회절 리플이 형성되는 전형적인 프레넬 회절패턴이 형성되는 것으로 밝혀졌다.

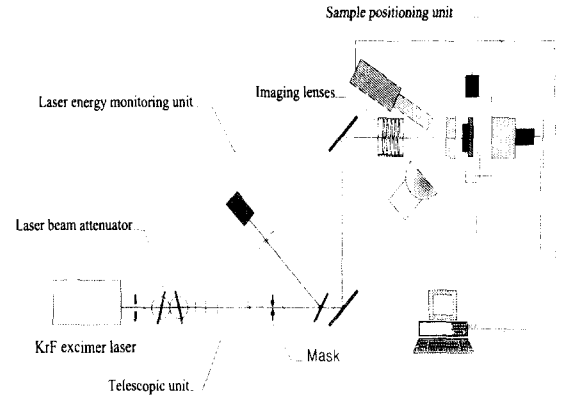


Fig. 1 Experimental setup for Excimer laser ablation

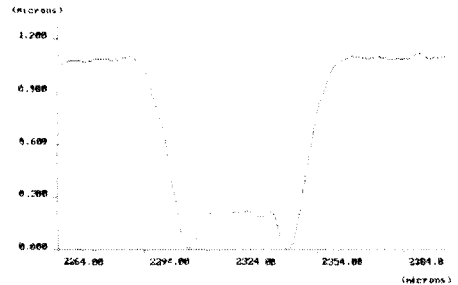


Fig. 2 Ablated polyimide surface profile measured by stylus

3. 수치해석

엑사이머 레이저에 의해 조사된 크롬박막의 온도는 열전도이론에 기초하여 계산하였으며 계산을 단순화하기 위하여 다음과 같은 가정을 도입하였다: i)레이저 조사면적에 비해서 박막의 두께는 매우 얇으므로 열은 일차원적으로 전달된다. ii)펄스 지속시간이 짧기 때문에 박막표면에서의 열손실은 무시한다. iii)용융상태의 표면은 원래의 표면을 유지한다.

박막과 기판에서의 레이저빔 에너지의 흡수와

열전달은 다음과 같이 표현된다.

$$\text{Film : } (\rho c)_f \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_f \frac{\partial T}{\partial x} \right] + a \cdot I(z, t)$$

$$\text{Substrate : } (\rho c)_s \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[K_s \frac{\partial T}{\partial z} \right] \quad (1)$$

$$\text{초기조건 : } T(z, 0) = 0, T(\infty, t) = 0$$

$$\text{경계조건 : } K_f \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{z=d} = K_s \frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{z=d}$$

여기서 T, t, K, ρ, c, a 는 온도, 시간, 열전도도, 밀도, 비열 및 레이저빔의 선형감쇠계수(흡수계수)이다. $I(z, t)$ 는 크롬박막의 깊이 z 에서의 레이저 세기이며, 균일한 흡수 매체의 경우에는 다음과 같이 주어진다.

$$I(z, t) = I_0(t) \cdot (1 - R) \cdot \exp(-az) \quad (2)$$

여기서의 $I_0(t)$ 는 레이저빔의 시간적 세기분포를 나타내며 R 은 반사율을 나타낸다. 레이저 펄스의 시간적 변화 $I_0(t)$ 는 측정결과를 바탕으로 다음과 같은 삼각파로 단순화하였다.

$$\begin{aligned} I_0(t) &= (E_d/t_p)(t/t_m) ; 0 \leq t \leq t_m \\ &= (E_d/t_p)((t_d - t)/(t_d - t_m)) ; t_m \leq t \leq t_d \\ &= 0 ; t \geq t_d \end{aligned} \quad (3)$$

여기서 E_d 는 입사 레이저 에너지밀도, t_p 는 펄스의 FWHM, t_d 는 펄스지속시간, t_m 는 펄스의 피크가 나타나는 시간을 나타낸다. 유한차분법을 이용하여 계산을 수행하였으며, 해는 $0.6\mu\text{m}$ 의 깊이까지는 $\Delta z = 0.005\mu\text{m}$ 의 스텝으로 진행하고 $5\mu\text{m}$ 의 깊이까지는 $\Delta z = 0.1\mu\text{m}$ 의 스텝으로 계산을 수행하였다.

4. 실험결과 및 토의

4.1 크롬박막 제거특성

Fig. 3은 $0.1\mu\text{m}$ 두께 박막을 에너지밀도를 변화시키면서 싱글펄스를 조사했을 때의 표면형상을 보여준다. $0.095\text{J}/\text{cm}^2$ 의 에너지밀도에서는 Fig. 3(a)와 같이 용융의 흔적은 없이 단지 크랙킹이 발생하였으며, 두 개의 검은 띠는 프래틀 회절패턴의 최외각 리플의 위치를 나타낸다. Fig. 3(b)에 보여지는 $0.22\text{J}/\text{cm}^2$ 의 조건에서는 용융이 개시되었으며, 용융 과정이 균일하게 진행되지 않고 회절패턴의 위치에서부터 진행되었음을 보여주고 있으며, 용융된 크롬의 표면장력에 의해 유리의 표면이 노출되고 있다. 에너지밀도를 더욱 증가시키면 Fig. 3(c),(d)에서

와 같이 표면형상은 그물망 모양(서로 연결된 불규칙한 긴 띠 모양으로 균일하게 분포된 미크론 크기의 작은 드롭렛 모양)으로 변화함을 볼 수 있다. 따라서 제거과정의 초기에는 순수증발에 의해서 박막이 제거되고 있음을 알 수 있다. 더욱 에너지밀도를 증가시키면 표면형상은 Fig. 3(e)와 같이 내부의 일부영역을 제외하고는 드롭렛이 급격히 제거되었음을 볼 수 있으며 경계층을 따라서 플라즈마 반충 압력(recoil force)에 의한 용융크롬의 분출 흔적을 관찰할 수 있다. 에너지밀도가 $0.74\text{J}/\text{cm}^2$ 의 조건까지 증가하면 Fig. 3(f)와 같이 거의 모든 드롭렛이 사라지고 깨끗한 제거면이 형성됨을 보여주는데 고화된 경계층의 폭과 제거 스팟의 폭은 에너지 밀도가 증가할수록 커짐을 알 수 있다. $0.2\mu\text{m}$ 와 $0.3\mu\text{m}$ 두께 박막의 경우에도 표면형상의 변화(크래킹-용융-증발-용융물 분출)는 거의 비슷하였으며, 단지 용융물 분출에 의해서 형성된 드롭렛들이 두께가 증가할수록 비조사면의 영역으로 멀리까지 분포함을 보였다.

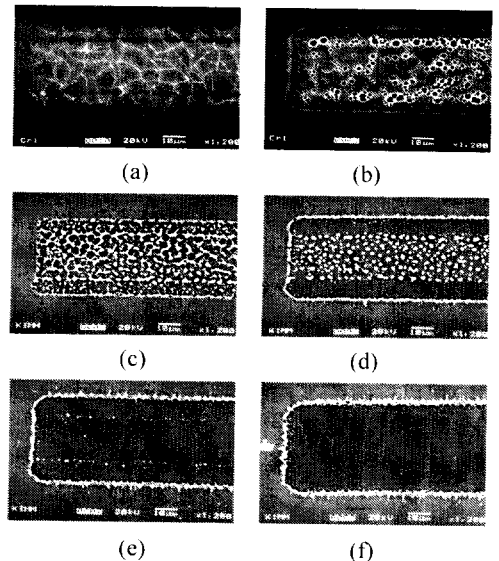


Fig. 3 The surface morphologies of $0.1\mu\text{m}$ thick Cr films irradiated at various laser fluences: (a) $F=0.095\text{J}/\text{cm}^2$, (b) 0.22, (c) 0.31, (d) 0.51, (e) 0.67, (f) 0.74

이와 같은 형상관찰에 의하면 크롬박막은 표면 증발과 용융물 분출의 연속적인 메카니즘에 의해서

제거됨을 알 수 있는데 이를 자세히 살펴보면 다음과 같다. 제거과정의 첫번째는 용융된 크롬표면으로부터의 순수증발이다. 두 번째 단계는 플라즈마 반충압력에 의한 용융물의 분출이다. 레이저 펄스에 의한 증발은 주위 대기에 의해서 표면영역에 구속되는 고온 고압의 증기층이 형성되고, 레이저빔의 흡수는 증기의 온도와 압력을 더욱 증가시켜 결국에는 플라즈마를 형성시키게 된다. 이 증기층에서의 플라즈마의 형성은 고온표면에서의 전자의 방출과 증기에 의한 나광자 흡수에 기인한다. 플라즈마가 형성되면 뱅창이 일어나면서 주위대기와의 관계에 의해서 순간적으로 용융물에 압력을 작용시키고 그 결과로 용융물이 바깥으로 밀려나게 된다.

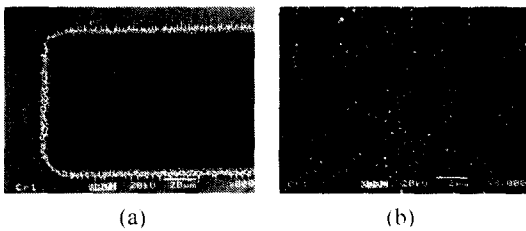


Fig. 4 The surface morphology showing the glass surface covered with small droplets : (b) is magnified image of (a)

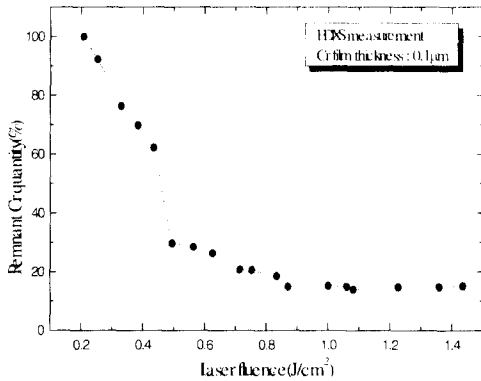


Fig. 5 The result of EDXS analysis showing the change of remnant Cr quantity

레이저 에너지밀도가 $1.18\text{J}/\text{cm}^2$ 까지 증가하면 Fig. 4와 같이 제거면의 표면형상은 급격히 달라지는데 노출된 유리는 $10\sim 30\text{nm}$ 크기의 작은 드롭릿으로 덮이면서 흐트러지게 된다. 전자현미경의 후방

산란 전자 이미지(back-scattered electron image)에 의하면 작은 드롭릿의 성분은 크롬인 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 유리의 용융에 기인하는 것으로 해석된다. 높은 에너지밀도에서 유리의 표면은 연화되고 용융된 크롬 드롭릿의 일부가 유리에 과분하게 된다. 따라서 플라즈마에 의해서 제거될 때 일부분이 제거되지 못하고 남아있게 된 결과로 해석된다.

레이저 조사면에 잔류하는 크롬의 양을 전자현미경의 EDXS 해석을 통해 측정하였는데 완전제거 영역에서도 Fig. 5에서 보는 바와 같이 약 14%의 크롬이 잔류하며, 유리손상의 영역에서는 약 15%까지 증가하는 것으로 나타났다.

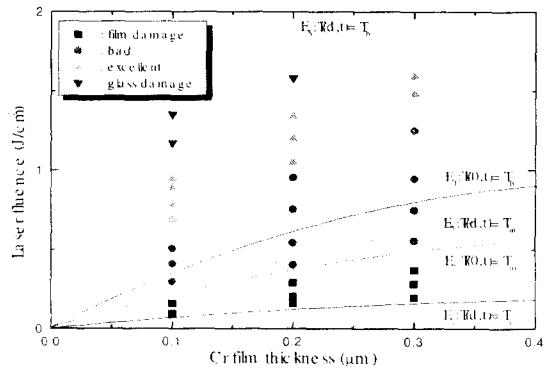


Fig. 6 The comparison of experimental results and computed threshold fluences

4.2 실험과 이론해석 결과 비교

크롬박막과 유리를 일정온도, 즉 유리의 연화온도 E_1 , 표면용융 E_2 , 완전용융 E_3 , 표면증발 E_4 , 완전증발 E_5 까지 가열하는데 요구되는 레이저 에너지밀도를 이론해석을 통해 계산하고 그 결과를 표면형상 관찰결과와 함께 Fig. 6에 나타내었다. 계산 결과는 표면증발까지는 관찰결과와 일치함을 보이지만 완전제거영역이 E_4 와 E_5 사이에서 시작되는 불일치를 보이고 있으며, 이론값과 실험적으로 결정된 제거임계값의 차이는 박막의 두께가 증가할수록 커짐을 볼 수 있다. 이와 같은 불일치는 플라즈마 반충 압력에 의해서 크롬이 용융상태로 제거되고 또한 작은 드롭릿의 형태로 일부 크롬이 잔류하기 때문이다. 이와 같은 결과는 제거 메커니즘이 순수 증발과 용융물의 분출에 의해 제거가 일어난다고

하는 그레 제거 메카니즘을 뒷받침한다.

Fig. 7은 여러 가지 에너지밀도로 조사되는 0.2 μm 두께의 박막에 대한 온도계산의 결과로서 시간의 경과에 따른 온도의 감소는 표면증발에 의해서 용융층 두께가 감소한 결과로 해석된다. 비록 고온의 플라즈마의 영향은 고려되지 않았지만 이 결과로부터 증발과 용융물의 제거는 이와 같은 짧은 시간내에 이루어짐을 예측할 수 있다.

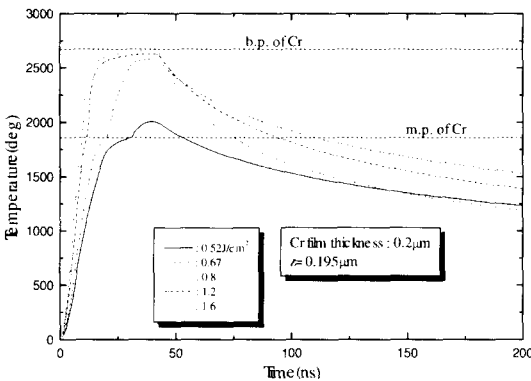


Fig. 7 Temperature evolution with time for the 0.2 μm thick Cr film at the indicated laser fluences and depth

4.3 제거품질평가

4.3.1 패턴 치수 정도(精度)

Fig. 8은 레이저 펄스에 의해서 형성되는 패턴의 크기에 대한 에너지밀도, 크롬박막 두께와 같은 가공변수들의 영향을 알아내기 위하여 200 $\mu\text{m} \times 3\text{mm}$ 의 크기를 갖는 슬리트 마스크를 사용하고 4:1로 시편에 축소 투영한 후 가공된 패턴의 크기를 전자현미경 사진을 이용하여 측정하고, 그 측정값을 이론적으로 계산된 패턴 크기(마스크상의 크기를 축소투영 광학계의 축소율로 나눈 값)로 뺀 값을 크롬 박막의 두께와 에너지밀도의 함수로 나타낸 것이다. 패턴의 크기는 에너지밀도가 증가하면서 커지는 경향을 보이고, 크기오차는 에너지밀도에 따라 증가하여, 완전제거가 개시되는 임계 에너지밀도보다 높은 영역에서 크기 오차가 가장 작으며, 크롬박막의 두께가 두꺼워져도 같은 경향을 보인다. 따라서 박막의 두께는 오차의 크기에 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다. 이와 같은 크기변화는 회절패턴을 갖는 축소 투영된 레이저빔의 가장

자리영역에서의 에너지밀도 증가에 따른 용융면적의 확대와 에너지밀도가 증가할수록 증기구름의 밀도와 반충압력도 증가하게 되고 그 결과로 박막으로 밀려나는 용융물의 흐름은 더욱 가속되기 때문에 제거부의 크기는 점점 증가하게 된다.

Fig. 9는 패턴의 크기가 크기오차에 미치는 영향을 파악하기 위하여 네 가지의 마스크(50, 100, 150, 200 $\mu\text{m} \times 3\text{mm}$)를 사용하여 실험을 진행하고 크기오차를 측정된 결과로서 패턴의 크기는 오차에 영향을 미치지 않음을 볼 수 있으며 단지 펄스의 에너지밀도에 의존함을 확인하였다.

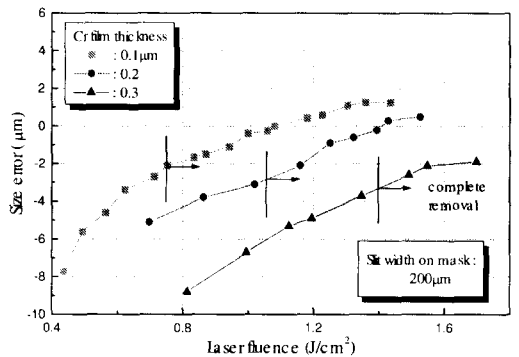


Fig. 8 Removed size dependence on laser fluence

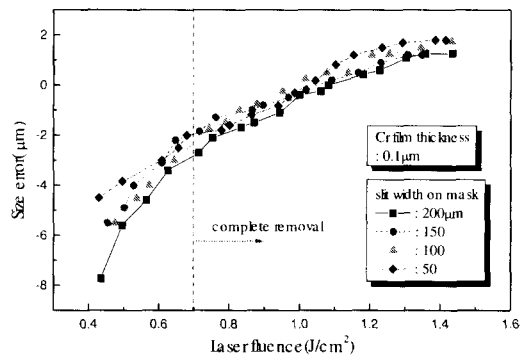


Fig. 9 Removed size dependence on pattern size

4.3.2 코너부 라운드

엑사이머 레이저 펄스에 형성된 패턴의 코너는 라운드를 가지며, 코너부의 라운드는 에너지밀도가 증가할수록 커지는 것으로 나타나고 있으며, 대략적으로 R3~5 μm 정도의 라운드가 형성되었다. 이와

같이 라운드가 형성되는 원인은 앞장의 유한 요소 해석의 결과에서도 알 수 있었듯이 경계부를 따라서 온도구배가 존재하기 때문이다. 코너부의 경우에는 2 방향의 열전도가 일어나지만 다른 부분에는 한 방향의 열전도가 일어나므로 큰 온도구배를 갖는 코너부는 가장 큰 냉각속도를 가지므로 온도가 가장 낮다. 따라서 경계부에 도달하는 용융물은 코너부에서 가장 먼저 응고되므로 코너부에는 라운드가 형성되게 된다.

4.3.3 잔류 크랙

엑사이머 레이저 펄스 조사에 의한 크롬박막의 제거 메카니즘은 용융-증발-용융물 제거로 이루어지므로 레이저 조사에 의해서 형성된 패턴의 경계를 따라서 항상 크랙이 존재하고 있다. Fig.10은 서로 다른 두께의 시편에 형성된 크랙을 비교한 것으로 0.1 μm 크롬박막의 경우 크랙은 경계에 수직인 방향으로 짧게 진행하지만, 0.2와 0.3 μm 크롬박막에서는 크랙의 진행거리가 길고 모자이크 형상의 크랙이 존재하고 부분적으로 크랙의 가상자리에서 박리가 진행되었음을 보여준다.

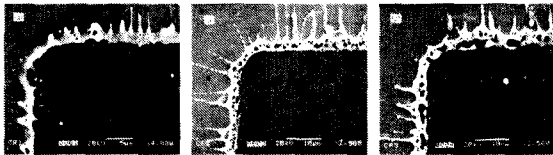


Fig.10 The surface morphologies of laser irradiated Cr films show cracks along the boundary: (a) 0.1 μm , $F=1.58\text{J}/\text{cm}^2$, (b) 0.2 μm , $F=1.6\text{J}/\text{cm}^2$, (c) 0.3 μm , $F=1.7\text{J}/\text{cm}^2$

5. 결론

엑사이머 레이저를 이용한 Cr 박막의 어플리케이션을 이론적으로 고찰하고, 실험을 통하여 검토하였으며, 제거품질 평가를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 엑사이머 레이저에 의한 크롬박막의 제거는 순수 표면증발과 플라즈마에 의한 용융물의 분출의 복합적인 메카니즘에 의해서 이루어지며, 150ns이내의 짧은 시간에 이루어질 것으로 예측된다.

- 레이저로 조사된 크롬박막의 표면형상은 에너지 밀도의 함수로 박막손상, 불완전 제거, 완전 제거, 유리손상의 영역으로 나누어진다.
- 크롬박막의 두께가 두꺼울수록 용융물에 의한 가공품질의 저하가 뚜렷하며 크랙의 진행길이가 길고, 이들이 서로 연결되어 있어 박리가 쉽게 일어날 가능성이 높다.
- 에너지밀도가 높아질수록 크기오차가 증가한다. 제거실험범위 내에서의 최적가공조건으로 0.1 μm 두께의 크롬박막, 0.7~1.1J/cm²의 에너지밀도를 최적가공조건으로 결정하였다.

후기

이 연구는 산업자원부와 과학기술부가 주관하는 초소형 기계 선도기술개발 사업의 연구비 지원에 의한 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- T.A.Zontis, Solid State Technol, Vol. 29, No. 99, 1986.
- J.C.Miller(Ed.), "Laser Ablation, Principles and applications," Springer Series in Material Science, Vol. 28, pp. 1~9, 1994.
- J.E.Andrew, Appl.Phys.Lett., Vol. 43, No. 11, p.1076, 1983.
- V.P.Veiko, J.Phys.D, Vol. 13, p. 1565, 1980.
- X.Zhang, S.S.Chu, Appl.Phys.A, Vol. 64, p. 543, 1997.
- Z.Toth, Appl.Phys.A, Vol. 60, No. 5, P. 431, 1995.
- Abe, "Machine Tool Series: Laser Processing," Taiga Press, pp. 135~142, 1990.
- A.K.Jain, Appl.Phys., Vol. 25, p. 127, 1981.