

논문 13-11-14

집속 아르곤 이온 레이저 빔을 이용한 레이저 유도 직접 구리 패터닝

Laser-Induced Direct Copper Patterning Using Focused Ar⁺ Laser Beam

이홍규*, 이경철, 안민영, 이 천

(Hong-Kyu Lee, Kyoung-Cheol Lee, Min-Young Ahn, Cheon Lee)

Abstract

Laser direct writing of micro-patterned copper lines has been achieved by pyrolytic decomposition of copper formate films (Cu(HCOO)₂ · 4H₂O), as a metallo-organic precursor, using a focused CW Ar⁺ laser beam (λ = 514 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 (α-step) and atomic force microscopy (AFM). The electrical resistivities of the patterned lines were also investigated as a function of laser parameters using probe station and semiconductor analyzer. We compared resistivities of the patterned copper lines with these of the Cu bulk. Resistivities decreased due to changes in morphology and porosity of the deposit, which were about 3.8 μΩcm and 12 μΩcm on PCB and glass substrates after annealing at 300 °C for 5 minutes.

Key Words : laser direct writing, metallo-organic precursor, copper, PCB, glass

1. 서론

레이저 직접 쓰기(laser direct writing; LDW) 기술에 대한 연구가 과거 수년간 꾸준히 연구되어오고 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.[2-4] 특히 레이저의 광화학적(photochemical) 또는 열화학적(photothermal) 반응

을 이용한 선택적인 금속화 공정에 대한 연구가 수년 전부터 활발히 진행되고 있으며 이중에서 금속 유기 전구체 (metallo-organic precursor)를 사용한 금속(Cu, Al)의 증착에 대한 연구가 크게 각광 받고 있다.[5] 레이저를 이용한 금속패턴 형성의 방법으로 레이저 직접 쓰기 이외에 LCVD(Laser-induced Chemical Vapor Deposition), LIFT(Laser-Induced Forward Transfer), copper plating following laser assisted area-selective seeding으로 분류된다 [6-8]. 하지만 위에 열거한 공정방법은 비용이 비싸고 진공장치가 필요하기 때문에 복잡하고(LCVD, LIFT), 증착과정이 여러 단계이며(seeding+plating), 유해한 용액(LCVD)이 필요한 단점이 있다. 이런 이유로 비용을 절약할 수 있는 비교적 간단한 공정인 레이저 직

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

2000년 8월 26일 접수, 2000년 10월 24일 심사완료

접 쓰기에 관한 연구가 계속 진행되어오고 있다.

High-density packaging에서의 on-chip metallization 과 ULSI(ultra large-scale integrated) 소자에서 구리(copper)는 기존에 사용되고 있는 알루미늄(Al)에 비해 우수한 electromigration 내성특성 및 낮은 전기비저항값(electrical resistivity; $\rho = 1.67 \mu\Omega\text{cm}$)을 가지고 있기 때문에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.[9] 레이저를 이용한 금속 증착의 경우 기존의 공정(CVD)에 비해 금속 유기 전구체가 충분하지 못하다는 단점을 가지고 있지만, 수 마이크로미터의 선폭을 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.[10] 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.

2. 실험

2.1 시료의 제작

본 실험은 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 전에 기판의 유기물질을 제거하기 위해 isopropyl alcohol에서 5분간 초음파 세척 후, 증류수로 세척한 후 N_2 가스로 건조 시켰다. 위의 과정을 거친 기판 위에 copper(II) formate 포화용액을 떨어뜨려 전기로에서 $70\text{--}80^\circ\text{C}$ 로 5분간 가열하여 수분을 증발시켜 기판 위에 균일하게 입혔다. 이때 온도가 높거나 가열 시간이 길어질 경우 copper(II) formate막의 결정화가 일어나서 표면이 거칠어져 균일한 막을 얻을 수 없다.

2.2 실험장치

본 실험에 사용된 장치로는 514.5 nm 로 연속 발진하는 아르곤 이온 레이저를 사용하여 copper(II) formate의 열분해원으로 사용하였다. 빔의 전달 및 집속을 위해서 3개의 dielectric mirror와

N.A(numerical aperture)가 0.4인 대물렌즈($20\times$)를 갖춘 광학현미경(OLYMPUS Optical Co., LTD.)을 사용하였다. 또한 빔의 on/off 스위칭을 하기 위하여 전자 셔터(electronic shutter)를 레이저 빔의 경로 중간에 설치하여 셔터 컨트롤러로 제어하였다. 그림 1은 본 실험에서 사용된 실험장치의 개략도이다.

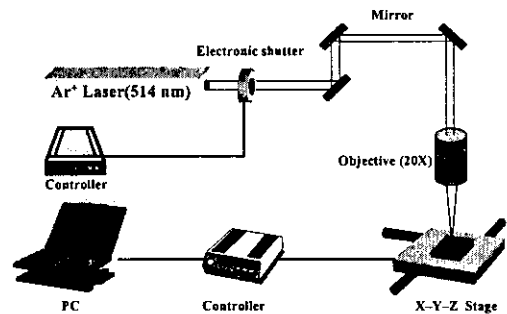


그림 1. 실험 장치의 개략도

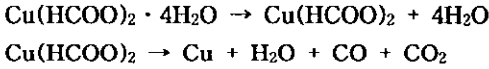
Fig.1. The schematic diagram of experimental system

기판 위에 레이저 빔을 스캔하기 위하여 X-Y-Z 3축 이동이 가능한 스테이지와 controller를 이용하여 PC를 인터페이스 하여 프로그램을 사용하여 주사속도를 $120 \mu\text{m/s}$ 에서 $200 \mu\text{m/s}$ 로 가변 하였으며, 이때 레이저 출력은 70 mW 에서 300 mW 까지 변화시켜 실험하였다. 패턴된 구리패턴의 증착특성을 관측하기 위하여 SEM, AFM과 α -step을 사용하여 관측하였다. 또한 구리 패턴의 전기비저항을 측정하기 위하여 semiconductor analyzer와 probe station을 사용하였으며, 전기로를 사용하여 5분간 300°C 로 열처리하여 전기적 특성의 변화를 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착 메커니즘

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[11], 본 실험에서는 514 nm 의 파장을 갖는 연속발진 아르곤 이온 레이저 빔의 흡수에 따른 기판의 국부적인 온도 상승에 인한 copper(II) formate막의 열분해로 설명할 수 있다. 레이저 빔의 온도 상승으로 인한 열분해 과정(증착 온도 범위 $190 - 210^\circ\text{C}$)은 다음과 같다.[1]



레이저에 의한 copper(II) formate막의 열분해는 레이저 빔에 의한 막의 온도상승과 조사시간의 이력에 의해 좌우되는데, 이것은 레이저의 출력과 주사 속도를 가변 함으로서 조절할 수 있다. 그림 2는 레이저 빔을 열원으로 한 copper(II) formate의 열분해 과정의 모식도이다.

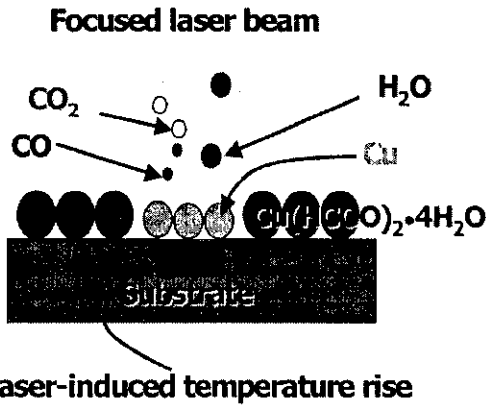


그림 2. Copper(II) formate의 열분해 과정 모식도
Fig. 2. The Schematic of pyrolytic decomposition of copper(II) formate

3.2 레이저 주사속도에 따른 증착 특성

그림 3은 레이저의 주사속도(80 - 200 $\mu\text{m}/\text{s}$)를 변화시켜서 기판 위에 증착된 구리패턴의 선폭 (linewidth)을 α -step으로 측정된 결과이다. 그림 2 (a) 와 (b)는 레이저 출력이 증가할수록 glass 및 PCB 기판 모두 선폭이 증가하는 경향을 보였다. 이는 출력이 증가할수록 copper(II) formate막을 열분해하는 온도가 증가하기 때문이다. 반면, glass 기판에서의 선폭은 주사속도의 변화에 따라 큰 변화를 보이지 않지만 PCB 기판 위에 증착된 구리는 주사속도가 180 $\mu\text{m}/\text{s}$ 까지 감소하는 경향을 보이다가 그 이상의 주사속도에서는 다시 증가하였다. 주사속도 180 $\mu\text{m}/\text{s}$ 이하에서 감소하는 이유는 레이저 빔의 머무름 시간(dwel time)과 관계가 있는데 주사속도가 증가할수록 빔 머무름 시간이 작아져 온도상승분포가 작아지기 때문이다. 180 $\mu\text{m}/\text{s}$ 이상에서는 폴리리미드 표면의 분자간의 결합이 끊겨 표면을 동요시키고 copper(II) formate 막을 열분해시킬 수 있는 충분한 온도상승이 이루어지지 않기 때문에 구리가 완전히 증착되지 않고 metallic islands나 copper(II)

formate에서 bubble의 형성으로 인하여 상대적으로 증착된 구리의 선폭이 증가된 것이라 생각된다.

그림 4는 레이저 주사속도 변화에 따른 기판 위에 증착된 구리 패턴의 두께를 측정된 결과이다.

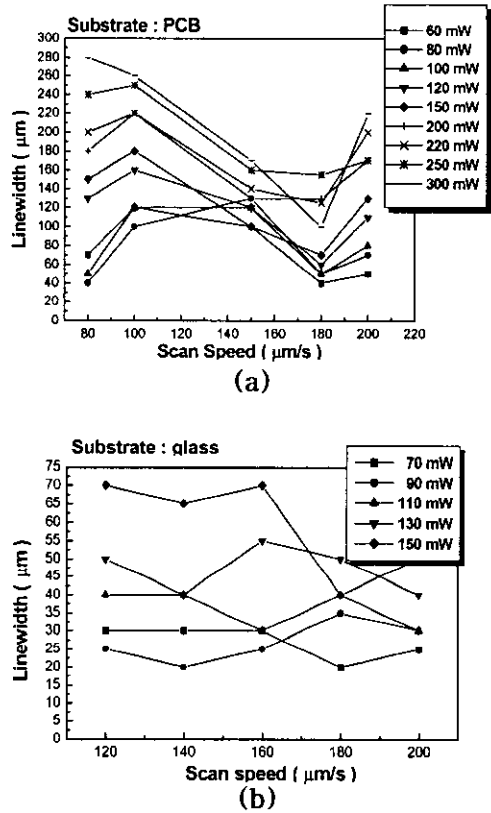


그림 3. 레이저 주사속도의 변화에 따른 구리 패턴 선폭의 변화((a):PCB기판, (b):glass 기판)

Fig. 3. Linewidth of Cu patterns as a function of scan speed on (a) PCB and (b) glass substrates

PCB 기판의 경우 주사속도가 증가할수록 증착된 구리패턴의 두께가 증가하는 경향을 보이지만, glass 기판의 경우에는 레이저 출력이 150 mW에서만 주사속도가 증가할수록 두께가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 각 기판의 열전도도의 차이에 의한 것으로 유리기판이 PCB 기판에 비해 열전도도가 작기 때문에 PCB 기판의 온도상승폭이 커져 증착된 두께가 높게 나타난다. 반면, glass 기판의 경우 PCB 기판 보다 높은 온도 상승이 필요하기 때문에 낮은 레이

저 출력에서는 증착된 두께의 변화가 보이지 않았다. 주사속도의 변화에 따라 두께가 변화하는 것은 주사속도가 작을수록 빔의 머무름 시간이 커져 빔의 중심부분에서 가열된 온도가 너무 커져 오히려 증착된 부분이 다시 재용융이나 증발되어 두께가 감소된다고 생각된다.

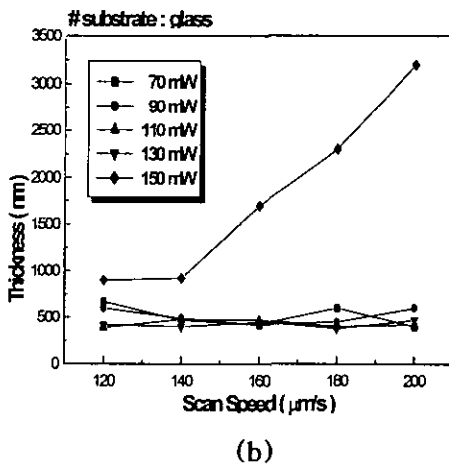
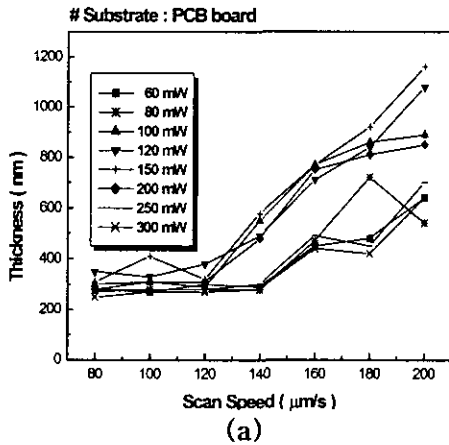


그림 4. 레이저 주사속도의 변화에 따른 구리 패턴 두께의 변화((a): PCB기판, (b): glass기판)

Fig. 4 Thickness of Cu patterns as a function of scan speed on (a) PCB and (b) glass substrates

3.3 기판의 종류에 따른 증착 특성

그림 5는 레이저 출력 150 mW, 주사속도 200 μm/s 일 때의 glass 기판과 레이저 출력 80 mW, 주사속도 200 μm/s에서의 PCB 기판 위에 증착된 구리패턴의

결과를 나타낸 SEM 사진이다.

Glass 기판 위에 증착된 구리패턴의 선폭은 약 150 μm, PCB 기판의 경우는 약 120 μm 정도로 기판의 종류에 따라 선폭의 차이가 약 2배 이상의 차이가 나타났다. 부착(adhesion)상태도 glass 기판이 더 양호하였다. 이와 같이 glass 기판 위에 증착된 선폭이 PCB 기판보다 좁은 이유는 기판의 열전도도 차이 때문인 것으로 사료된다. 즉, glass 기판이 PCB 기판보다 열전도도가 적어 더 적은 면적에 대해 온도 상승이 큰 반면에 PCB 기판은 온도 상승이 더 넓은 범위에 발생하기 때문이라 생각된다.

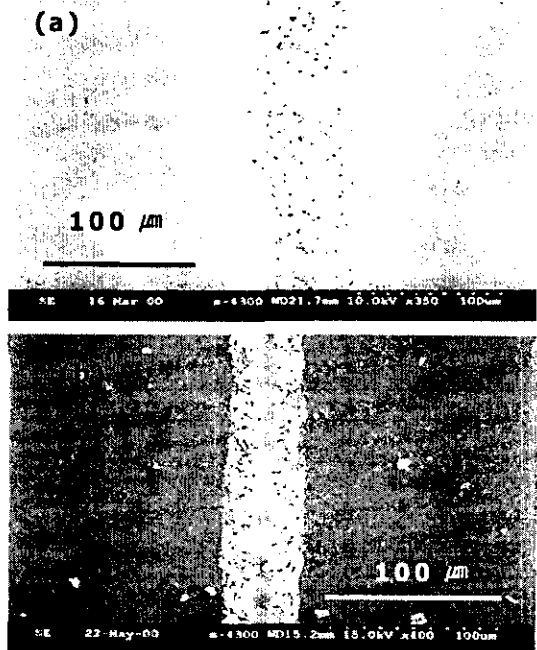


그림 5. 증착된 구리패턴의 SEM 사진

- (a) PCB 기판 - 150 mW, 200 μm/s
- (b) glass 기판 - 80 mW, 200 μm/s

Fig. 5 SEM images of Cu line patterns

- (a) PCB substrate - 150 mW, 200 μm/s
- (b) glass substrate - 80 mW, 200 μm/s

3.4 Volcano effect

증착된 구리 패턴에서 빔의 중심부분에 해당하는 부분이 증발하여 분화구 모양의 형태가 나타나는 것을 volcano effect라 하며, 레이저 빔의 가우시안(gaussian)형태의 온도 분포로 인한 중심부의 온도가 너무 커져 증착된 부분의 재용융이나 증발이 발생한 것으로 보인다. 그림 6은 volcano effect가 발생한 부분의 AFM 사진이다. 특히, 이와 같은 volcano

effect는 glass 기판에서 보다 PCB 기판 위에 증착된 패턴에서 더 많이 발생하였는데, polyimide로 이루어진 PCB 기판의 경우 레이저 빔에 의하여 폴리머 분자간의 결합이 끊어짐으로 표면이 동요되어 metallic island 등이 생성되었기 때문이라 생각된다.

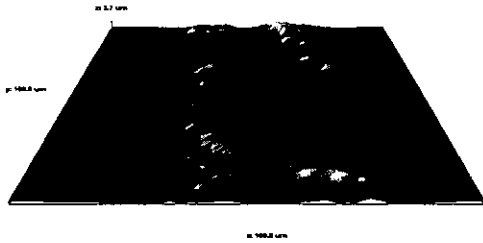
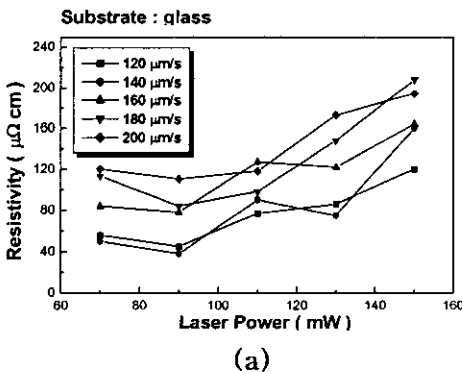


그림 6. 증착된 구리 패턴의 AFM 사진
Fig. 6 An AFM image of Cu line pattern

3.5 증착된 구리의 전기비저항 측정

그림 7은 probe station과 semiconductor analyzer를 이용하여 측정한 전기비저항값을 레이저 출력에 따라 나타낸 결과이다. (a)와 (b)는 glass 기판과 PCB 기판에서의 각각 열처리하기 전의 전기비저항 측정값을 나타내었다. 측정된 결과에서 빠른 주사속도에 비해 낮은 주사속도에서 보다 향상된 전기비저항값이 나타났으며, 레이저 출력이 증가할수록 전기비저항값은 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였다. 낮은 주사속도에서 향상된 전기비저항값을 갖는 것은 빔 머무름시간(dwel time)이 증가하여 온도상승의 효과가 커지기 때문에 패턴된 구리의 결정 및 표면의 거칠기가 향상되었기 때문이다.



(a)

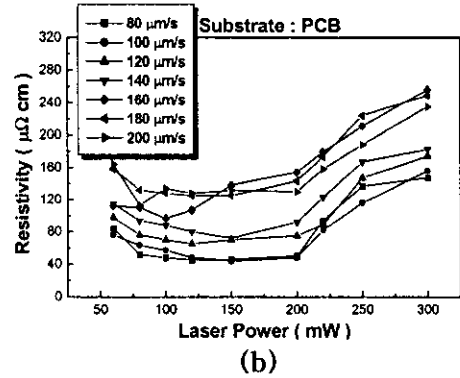


그림 7. 레이저 출력의 변화에 따른 구리 패턴의 전기 비저항의 변화((a) glass 기판, (b)PCB 기판)

Fig. 7 Resistivity vs. power of Cu from copper formate on (a) glass and (b) PCB substrates

또한, 레이저 출력이 증가할수록 감소하다 증가하는 이유는 레이저 출력증가에 따른 온도상승이 커져 오히려 패턴된 구리의 표면이 재용융 및 증발에 의한 volcano effect의 영향으로 표면의 거칠기가 나빠졌기 때문으로 생각된다. PCB 기판의 경우 레이저 출력이 100 mW까지 감소한 후 일정한 값을 유지하다 200 mW이상의 출력에서는 전기비저항값이 다시 증가하였다. PCB 기판의 경우는 중간정도의 레이저 출력인 100 - 200 mW의 출력에서 가장 양호한 전기비저항값을 얻었음을 확인하였다.

그림 8은 패턴된 구리를 전기로에서 5분간 300 °C로 열처리 한 후 전기비저항값을 측정한 결과이다. 열처리하기 전 시료의 최소 전기비저항값은 glass 기판이 38 μΩ cm, PCB 기판이 44 μΩ cm로 벌크(bulk) 상태 구리의 전기 비저항값($\rho = 1.67 \mu\Omega \text{ cm}$)에 비해 각각 약 23배와 26배 이상의 값을 얻었다. 이처럼 비저항값이 큰 이유는 증착된 구리패턴 구조의 다공성(porosity) 및 비정질성(amorphous)등을 들 수 있다. 즉, 증착된 박막은 copper(II) formate막의 열분해 과정에서 발생하는 기체들의 배출로 인해 표면이 상당히 거칠고 미세한 기공을 가지며, 또한 반응생성시간이 짧으므로 표면 입자의 크기가 매우 작은 비정질 상태이므로 양호한 전기비저항 특성을 기대할 수 없기 때문이다. 반면, 열처리한 시료의 경우는 최소값이 각각 3.8 μΩ cm와 12 μΩ cm로 열처리하기 전보다 약 10배와 3.6배 향상됨을 알 수 있

다. 이것은 열처리를 통하여 박막의 미세 기공이 점점 사라지고 증착된 구리패턴의 결정성이 향상되었으며 표면의 거칠기 역시 열처리 후 많이 완만해졌기 때문이라고 생각된다. Glass 기판 위에 증착된 구리 패턴의 전기비저항값이 PCB 기판의 패턴보다 우수한 이유는 앞에서 설명했듯이 각 기판의 열전도도의 차이에 의한 것과 관계가 있다고 생각된다.

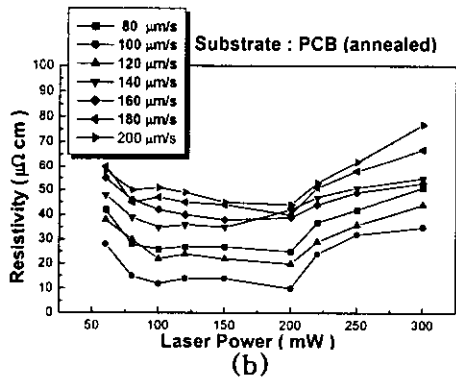
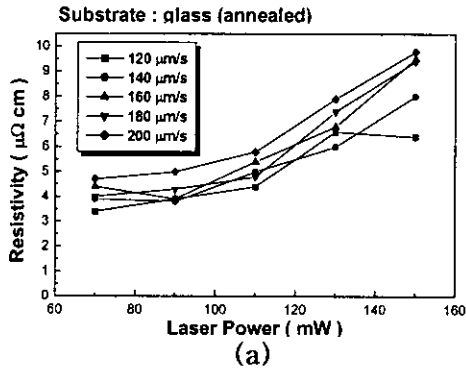


그림 8. 300 °C에서 5분간 열처리 후 레이저 출력의 변화에 따른 구리 패턴의 전기 비저항의 변화((a) glass 기판, (b)PCB 기판)

Fig. 8 Resistivity vs. power of Cu from copper formate on (a) glass and (b) PCB substrate after annealing

그림 9는 열처리 전과 열처리 후의 증착된 구리의 morphology 변화를 나타낸 것으로 (a)는 PCB 기판 위에 증착된 패턴이고, (b)는 glass 기판 위에 증착된 패턴의 미세기공 및 결정상태를 SEM으로 측정 한 결과이다. 그림과 같이 열처리 후 증가된 구리의 미세구조변화는 열처리 전의 경우 비정질 구리 입자들이 서로 엉기고 하나로 뭉쳐져 점점 커지는 형태

를 보이는 것에 비해, 열처리한 경우는 표면 입자의 크기 및 결정성이 향상된 것을 확인할 수 있다. 또한, 표면의 거칠기 역시 많이 완만해진 것을 확인하였다. Glass기판 위에 증착된 패턴의 전기 비저항이 PCB 기판의 경우보다 약 3배 이상 향상된 이유는 glass기판 위에 증착된 구리패턴의 미세구조가 PCB 기판 위의 구리패턴에 비해 패턴의 결정성이 훨씬 향상되었기 때문이다.

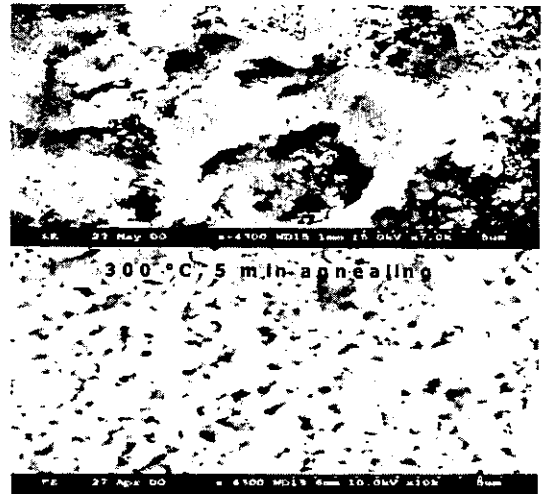


그림 9. 열처리 온도에 따른 구리패턴의 morphology 변화 ((a): glass 기판, (b): PCB 기판)

Fig. 9 Morphology of Cu pattern as a function of annealing temperature on (a) glass and (b) PCB substrates

증착된 구리 패턴을 집적회로의 배선으로 이용할 경우 박막의 표면 거칠기 값이 크거나 비정질 상태가 되면 박막의 전기적 특성을 저하시키는 원인이 되므로 열처리 과정을 통한 미세구조의 변화는 박막 증착에 있어 중요한 인자가 된다.

4. 결론

본 연구에서는 아르곤 이온 레이저빔에 의한 국부적인 온도상승으로 인한 copper(II) formate 막의 열분해로 구리 패턴을 얻을 수 있었다. 기판으로 glass와 PCB를 사용하여 구리 패턴을 증착한 결과 각 기판의 열전도도 차이에 의하여 glass 기판에서 약 2배 이상 가는 선폭을 갖는 다른 증착특성이 발생하였다. 패턴된 구리의 전기 비저항을 측정된 결과, 열처리 전의 PCB 기판에서의 전기비저항값은 $44 \mu\Omega$ cm, glass 기판에서의 전기비저항값은 $38 \mu\Omega$ cm로 벌크 상태 구리의 값에 비해 매우 컸으나, 300°C 5분간 열처리 후에는 각각 $12 \mu\Omega$ cm와 $3.8 \mu\Omega$ cm로 열처리 전에 비해 각각 3.6배와 10배 향상된 값을 얻을 수 있었다. 이는 표면의 거칠기 향상 및 기공이 열처리에 의해 사라지고 결정성이 향상되었기 때문이라 생각된다. 레이저 빔의 가우시안 온도 분포로 인한 빔 중심부의 높은 온도상승으로 분화구 형태의 volcano effect가 발생하였는데, 이는 증착된 구리 패턴의 물리적, 전기적 특성을 저하시키는 요인이 되므로 레이저 빔의 주사 회수를 증가시킴으로써 보다 향상된 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 정보통신부 정보통신 우수대학원 지원사업에 의거 1999년도 인하대학교 교수연구진흥비로 수행하였음.

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, pp. 149-155, 1999
- [3] 박세기, 이 천, 김무성, "CFC 대체물질을 이용한 GaAs의 레이저 유도에칭", *한국전기전자재료학회 논문지*, 제 9 권 제 3 호, pp. 240-245, 1996
- [4] 이경철, 이 천, "Mn-Zn 페라이트의 레이저 유도 열화학 습식식각", *한국전기전자재료학회 논문지*, 제 10 권 제 7 호, pp. 668-673, 1997
- [5] 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
- [6] K. Korás, L. Nánai, G. Galbács, A. Uusimäki, S. Leppävuori, K. Bali, "Reaction dynamics of CW Ar⁺ laser induced copper direct writing from liquid electrolyte on polyimide substrates", *Appl. Surf. Sci.*, 158, pp. 127-133, 2000
- [7] Michel Meunier, Ricardo Izquierdo, Maleck Tabbal, Stéphane Evoy, Patrick Desjardins, Marie-Hélène Bernier, Joan Bertomeu, Nada Elyaagoubi, Marc Suys, Edward Sacher, Arthur Yelon, "Laser induced deposition of tungsten and copper", *materials science & engineering B*, B45, pp. 200-207, 1997
- [8] J. Remes, H. Moilanen, S. Leppävuori, "Enhancing IC repairs by combining laser direct-writing of Cu and FIB techniques", *microelectronics reliability*, 39, pp. 997-1001, 1999
- [9] 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
- [10] 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
- [11] 안민영, 이경철, 이홍규, 이상돈, 이 천, "레이저 빔에 의한 PDP 격벽 재료의 식각", *한국전기전자재료학회 논문지*, 제 13 권 제 6 호, pp. 526-532, 2000