

레이저에 의한 실리콘 표면의 습윤성 향상과 구리 패터닝

Laser Copper Patterning by wettability improvement of Silicon

김동용*, 이경철, 이 천

(Dong-Yung Kim*, Kyoung-Cheol Lee, Cheon Lee)

Abstract

In this paper, we have studied with regard to the use of lasers for modifying the surface properties of silicon in order to improve its wettability and adhesion characteristics. Using an Nd:YAG pulse laser, the wettability and adhesion characteristics of silicon surface have been developed by an Nd:YAG pulse laser. It was found that the laser treatment of silicon surfaces modified the surface energy. In the result of wetting experiments, by the sessile drop technique using the distilled water, wetting characteristic of silicon after the laser irradiation shows a decreased value of the contact angle. In case of the laser treated silicon surface, laser direct writing of copper lines has been achieved by pyrolytic decomposition of copper formate films($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), using a focused Ar⁺ laser beam ($\lambda = 514.5\text{nm}$) on the silicon substrates. The deposited patterns were measured by energy dispersive X-ray(EDX), Scanning Electron Microscopy(SEM) and surface profiler(α -step) to examine the cross section of deposited copper lines and linewidth.

Key Words : wettability, contact angle, adhesion, surface treatment, Nd:YAG laser, Ar⁺ laser

1. 서 론¹⁾

레이저 직접 쓰기(laser direct writing; LDW) 기술은 반도체 소자 주문 공정, repair prototyping 및 package application에 적합한 기술로 기대된다 [1]. 이 중에서 금속 유기 전구체(organometallic precursor)를 사용한 금속(Cu, Al)의 증착에 대한 연구가 활발하다[2]. 레이저를 이용한 금속의 증착은 수 마이크로미터의 선폭을 갖는 선택적 미세

증착이 가능하고, 국소 부분에 대한 온도 상승이 빠르다는 레이저 빔의 특성으로 증착 속도가 빨라 공정시간을 단축할 수 있고, 여타의 고진공 장치가 필요하지 않기 때문에 비용을 절감할 수 있다 [3].

본 연구에서는 구리 전구체로 copper(II) formate($\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)를 사용하고, 기판은 실리콘 기판을 사용한다. 펄스 레이저로 실리콘 기판을 조사했을 때와 조사하지 않았을 때의 구리 증착을 특성과 표면의 습윤성을 비교해 보고, 표면 처리에 의한 실리콘 기판의 습윤성 향상이 copper(II) formate의 접착성(adhesion)을 증가시키는지 알아보려고 한다.

* 인하대학교 전기공학과
(인천광역시 남구 용현동 인하대학교,
Fax: 032-863-5822
E-mail: samchukman@inha.ac.kr)

2. 이론

2.1. 접촉각과 습윤성

습윤성(wettability)이 향상되기 위해서는 접촉각이 90° 보다 작아야 하고, 접촉각이 90° 보다 커지게 되면 접착력(adhesion)은 감소하게 된다[4]. 접촉각 θ 는 고체와 액체의 표면에너지(γ_{sv} , γ_{lv}), 고체/액체의 계면에너지(γ_{sl})에 의해 식 (1)과 같다.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

고체 표면 액체의 접착에너지(the work of adhesion) W_{ad} 는 Young-Dupre 방정식에 의해 식 (2)와 같다.

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (2)$$

접촉각은 기판표면의 거칠기(roughness)에 큰 영향을 받는데 이것은 표면의 거칠고 등근 흠에 의한 것이다[5]. 기판의 표면 거칠기와 접촉각 사이의 관계는 식 (3)과 같이 Wenzel' s equation에 의해 표현된다.

$$r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) = \gamma_{lv} \cos \theta_w \quad (3)$$

r 은 거칠기 인자(roughness factor), θ_w 는 표면의 접촉각을 말한다.

3. 실험

3.1 시료의 제작

본 실험에서는 구리 전구체로 안정적이고 취급이 간단한 분말상태의 copper(II) formate를 상온에서 약 50°C 정도의 증류수에 녹여 포화용액으로 만들었다. 구리 증착을 하기 위한 기판은 실리콘을 사용하였으며 4고조파의 Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$) 레이저를 이용하여 표면처리를 한 후에 copper(II) formate 포화용액을 떨어뜨려 히터에서 70-90°C로 5분간 가열하여 수분을 증발시켜 기판 위에 젤 상태의 얇은 막을 형성하였다.

3.2 실험 장치

본 실험에 사용된 레이저는 표면처리 용 4고조파 성분 Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$) 레이저와 패터닝 용 아르곤 이온 레이저($\lambda=514.5\text{nm}$)를 사용하였다. 레이저 빔을 스캔하기 위하여 X-Y 2축으로 이동 가

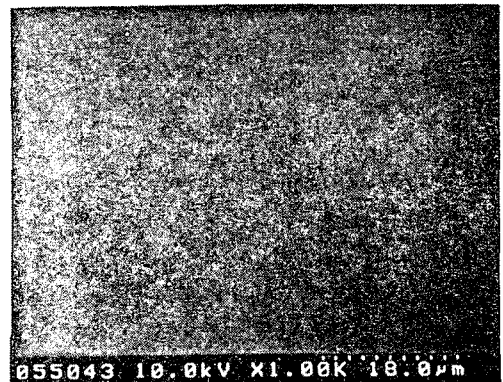
능한 스테이지와 콘트롤러를 이용하였다. 먼저 4고조파의 Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$) 펄스 레이저로 실리콘 기판을 일정한 주사 속도로 표면 처리를 하였다. 이 때의 레이저 출력은 0.8~0.9W 이다. 표 1은 표면 처리되지 않은 실리콘 기판과 펄스 레이저로 표면처리 된 기판의 접촉각을 나타낸다. 이 두 기판의 접촉각을 측정 한 후 아르곤 이온 레이저($\lambda=514.5\text{nm}$)를 사용하여 실리콘 표면 위에 구리 패터닝을 하였다. 패터닝 구리의 증착 특성과 표면 형상, 표면 성분의 변화를 관측하기 위해 각각 EDX, SEM과 α -step을 사용하여 관측하였다.

표 1. Nd:YAG 레이저 표면처리 전과후의 접촉각
Table 1. Measured contact angle values for the silicon before and after 4th harmonic Nd:YAG laser treatment.

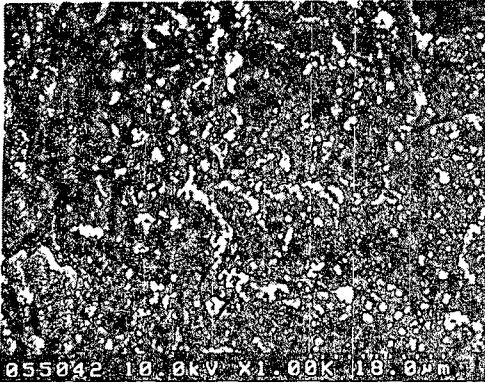
	접촉각, θ (증류수 2 μl)
표면처리 전	47° ($\pm 1^\circ$)
표면처리 후	0° ~ 22° ($\pm 1^\circ$)

4. 결과 및 고찰

레이저 빔에 의한 구리 패터닝의 증착 원리는 열분해로 증착이 이루어진다[6]. 본 실험에서는 아르곤 이온 레이저($\lambda=514.5\text{nm}$)빔이 기판에 국부적으로 온도를 상승시켜 copper(II) formate막을 열분해시킨다. 그림 1의 (a) 와 (b)는 4고조파의



(a)



(b)

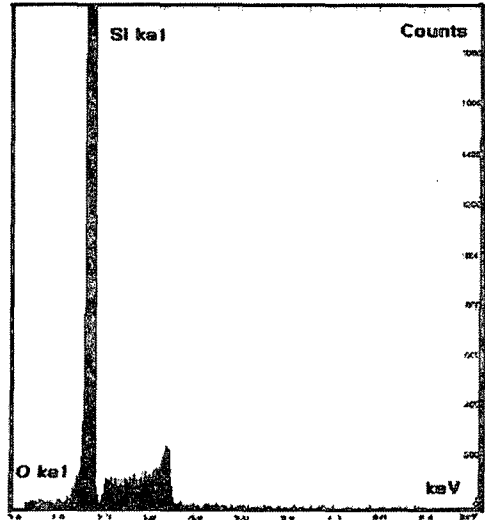
그림 1. 실리콘 기판의 표면 형상((a)표면처리 전, (b)표면처리 후)

Fig. 1. SEM images of the Si substrate before (a) and after (b) laser irradiation, respectively.

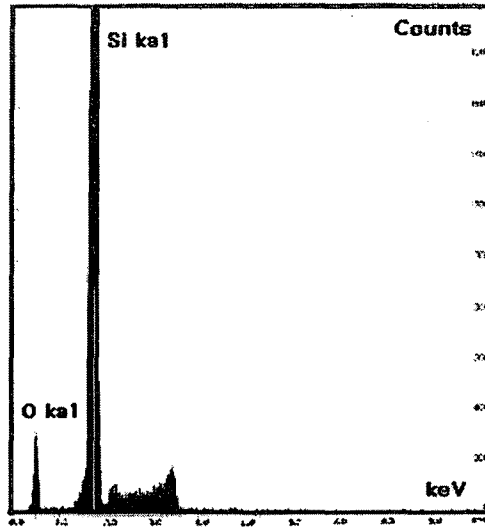
Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$) 펄스 레이저로 실리콘 기판을 표면 처리하기 전과 표면 처리한 후의 SEM 표면 형상을 나타낸다. 표면 처리한 후의 실리콘 기판이 상대적으로 표면 거칠기가 크게 증가했음을 알 수 있다. 표 2는 실리콘 기판의 표면처리 전과 후의 표면 산소 함유량을 나타낸 것이다. 모든 물질의 표면 산소 함유량 증가는 습윤성(wettability) 향상의 원인이 되어 표면의 접착성(adhesion)을 증가시킨다[7,8]. 따라서 표면 처리하기 전과 표면 처리한 후의 표면 산소 함유량을 EDX로 측정해 보면 그림 2에서 볼 수 있듯이 표면 처리하기 전과 표면 처리한 후의 산소 피크점이 거의 6 배정도 증가했음을 볼 수 있는데, 이것은 표면이 친수성(hydrophilic)을 보여 습윤성(wettability)이 향상되기 때문이다. 이에 의해 표면의 접착성(adhesion)도 상대적으로 크게 증가함을 알 수 있다.

표 2. 실리콘 표면처리 전과 후의 산소 함유량.
Table 2. Surface oxygen content of the silicon before and after 4th harmonic Nd:YAG laser irradiation.

원소	표면처리 전(Atomic %)	표면처리 후(Atomic %)
O	3.59	21.08
Si	96.41	78.92



(a)



(b)

그림 2. (a) 표면처리 전의 EDX spectrum, (b) 표면처리 후의 EDX spectrum

Fig. 2. (a) EDX spectrum before (a) and after (b) surface treatment,

그림 3은 Nd:YAG 펄스 레이저($\lambda=266\text{nm}$)로 표면 처리된 실리콘 기판에 아르곤 이온 레이저(출력:1W, 주사속도:4 $\mu\text{m/s}$)로 중착시킨 구리 패턴 형성 사진이다. Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$)펄스 레이저로 표

면 처리하지 않은 실리콘 기판과 구리와와의 접착성이 좋지 않기 때문에 구리 박막의 증착을 기대할 수 없다. 그림 4는 표면처리 된 실리콘 기판에 증착된 구리 패턴 형상의 단면을 surface profiler(α -step)로 나타낸 것이다. 단면은 레이저 빔의 가우시안(Gaussian)은도 분포로 인하여 분화구 모양을 나타내고 있다.

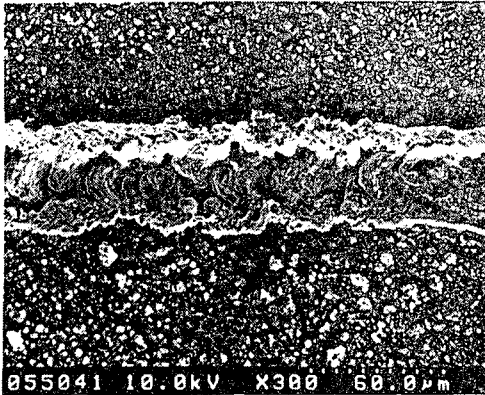


그림 3. Nd:YAG 레이저(출력: 0.8W, 주사속도:100 $\mu\text{m/s}$)로 표면처리 된 실리콘 기판에 증착된 구리 패턴 사진.(출력: 1W, 주사속도: 4 $\mu\text{m/s}$)

Fig. 3. SEM image of patterned Cu line on the surface treated silicon.(power: 1W, scan speed: 4 $\mu\text{m/s}$)

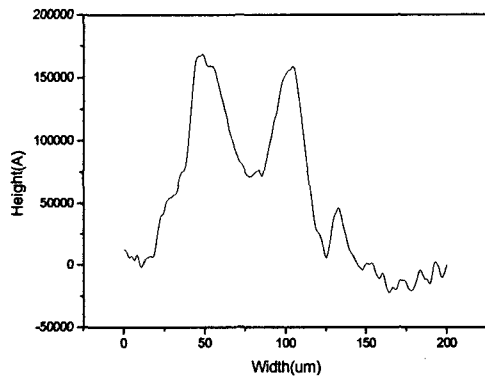


그림 4. surface profiler를 사용한 구리 패턴 단면.
Fig. 4. Cross section image of Cu pattern on silicon using the surface profiler.

5. 결론

실리콘 표면을 4고조파 Nd:YAG($\lambda=266\text{nm}$) 펄스 레이저로 표면처리 하면 실리콘 표면의 습윤성(wettability)이 향상되어 표면처리 하지 않은 실리콘 기판에 비해 구리 패턴이 잘 형성된다. 이것은 표면처리 된 실리콘 기판은 표면의 습윤성(wettability) 향상 때문인데, 그 원인은 표면 처리된 실리콘은 표면의 거칠기가 증가하고, 표면에서의 산소 함유량이 증가되어 뛰어난 접착성을 가지게 된다. 따라서 표면처리 하지 않은 실리콘 기판에서의 구리 증착은 어렵지만 표면 처리된 실리콘 기판은 접착성(adhesion)향상으로 구리 패턴을 형성할 수 있다.

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. Kolev, A. Jadin, S. Benbakoura, L. D. Laude, "Excimer laser-induced modification in PMMA/Ni-acetylacetonate films for selective metallization", Appl. Surf. Sci., 38-139, pp. 434-438, 1999.
- [3]. G. Breackelmann, et al, "Chemical vapor deposition of copper from Cu hexafluoroacetate trimethylvinylsilane for ultralarge scale integration applications", J. Vac. Sci. Technol., B14(3), p. 1139, 1996.
- [4]. F. M. Fowekes, Ind. Eng. Chem. 56, pp. 40-52. 1964.
- [5]. R. N. Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28, pp. 988-994, 1936.
- [6]. Jea-Kwon Kim, Se-Ki Park, Cheon Lee, "Direct Laser Metallization with Thin Copper Formate Films", Journal of the Korean physical society, pp. 426-430, 1999.
- [7]. M. Ueki, M. Naka, I. Okamoto, J. Mater. Sci. Lett. 5, p. 1261, 1986.
- [8]. J.G. Li, Rare Met. 2, p. 84, 1993.