

연구논문

액상에서의 엑시머 레이저 실리콘 미세가공

장덕석, 김동식

포항공과대학교 기계공학과

Excimer laser micromachining of silicon in liquid phase

Deoksuk Jang and Dongsik Kim

Department of Mechanical Engineering, POSTECH

ABSTRACT

Laser micromachining is a promising technique to fabricate the micro-scale devices. However, there remains important challenges to reduce the redeposition of ablated materials around the laser irradiated zone and to get a smooth surface, especially for metal and semiconductor materials. To achieve the high-quality micromachined devices, various methods have been developed. Liquid-assisted micromachining can be a good solution to overcome the previously mentioned problems. During the laser ablation process, the liquid around the solid sample dramatically changes the ablation characteristics, such as ablation rate, surface profile, formation of debris, and so on. In this investigation, we conducted the laser micromachining of Si in various liquid environmental conditions, such as liquid types, liquid thickness. In addition, using nanoscale time-resolved shadowgraphy technique, we observed the ablation process in liquid environments to understand the mechanism of liquid-assisted laser micromachining.

Key Word : Excimer Laser, Micromachining, Silicon, Liquid Phase, Visualization

1. 서론

펄스 레이저를 이용한 미세 가공 기술은 가공 단계가 기존의 MEMS 제조 기법에 비해서 매우 간단하며 가공 재료의 제약이 적어, 적용가능 분야가 매우 넓다. 그러나 레이저 어블레이션 시에 다량의 잔해(debris)가 발생하고 세라믹 및 실리콘(Si)과 같은 반도체 재료 가공 시, 가공 표면이 거칠고 가공 효율이 낮아 실질적인 응용에 제약이 따른다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 다양한 레이저 가공 기법이 연구되었으며, 액체 보조 레이저 가공 기술은 기존의 펄스 레이저 가공 기술에서 발생하는 문제점을 극복할 수 있는 유용한 기법 중 하나이다. 펄스 레이저 빔을 액상에

담근 고체 재료에 조사하여 재료를 가공할 시에 레이저 유기 플라즈마, 충격파, 유체역학적 현상 등이 기존의 대기상태에서 나타나는 것과는 크게 달라지며, 금속 및 세라믹과 같은 고체 재료의 어블레이션 량이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁻⁵⁾ 액상에서 재료를 레이저로 가공할 때에는 대기 중에서 가공한 결과물에 비해 가공 정밀도가 매우 높고 가공 주변부의 잔해 생성이 현저히 감소한다. 이러한 가공 특성을 이용하여 LMJ (Laser MicroJet)과 같은 가공 기술이 개발되어 응용되고 있고 있으나,⁶⁾ 액상 가공 시에 발생하는 현상 및 가공 특성의 변화 정도에 대한 정확한 물리적 이해가 매우 부족한 실정이다. 본 연구에서는 다양한 반도체 산업 및 MEMS 구조물

에 응용 가능한 Si 재료를 대상으로 하여, 수백 μm 수준의 두께를 가지는 액막 하에서 레이저 가공에 관한 기초 연구를 수행하고, 일반적인 대기 상에서 가공하였을 때와 비교하여 잔해 생성, 가공 표면, 어블레이션 량과 같은 가공 특성의 변화를 관찰하였다. 또한 ns의 펄스 폭을 가지는 레이저 빔을 이용한 레이저 가공 시에 발생하는 빠른 유체역학적 현상을 ns 수준 시간 해상도를 가지는 가시화 장비를 이용하여 관찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험 장치의 개략도이다. 본 연구에서 사용된 레이저는 KrF 타입의 엑시머 레이저(Lambda Physik, model: COMPex 201)로 25 ns의 펄스폭, 248 nm의 파장과 640 mJ의 최대 펄스 에너지를 가진다. 본 실험에서는 하나의 렌즈를 이용하여 마스크 모양의 레이저 빔을 Si 표면에 조사하는 projection 기법을 사용하였으며, 레이저의 플루언스는 $1\sim 10\text{ J/cm}^2$ 의 범위에서 조절하였다. 1 μm 수준으로 조절되는 정밀 스테이지를 이용하여 가공 재료의 위치를 조절하였다. Si 웨이퍼를 수백 μm 수준의 두께(h)를 가지는 증류수, 에탄올, 메탄올, IPA 와 같은 다양한 액체 속에 담근 이후 레이저 빔을 조사하여 레이저 가공을 수행하였다. 가공된 샘플은 광학 현미경, 주사전자현미경(SEM), X선 분광기(EDX) 및 간섭식 표면측정기를 이용하여 분석하였다. 레이저 가공 공정은 레이저 선풍사진법을 이용하여 가시화하였으며, 질소 레이저에 의해 여기되는 색소 레이저(파장 : 440 nm, FWHM : 4 ns)와 CCD 카메라를 이용하였다. 엑시머 레이저 조사 시점과 색소 레이저의 조사시점을 변화시키면서 반복실험을 수행하여 수 나노초 단위의 시간 정밀도를 가지는 선풍사진을 획득하였다. 본 연구에 이용된 가시화 방식은 기존의 다른 연구에서 이용된 것과 유사하다.^{7,8)}

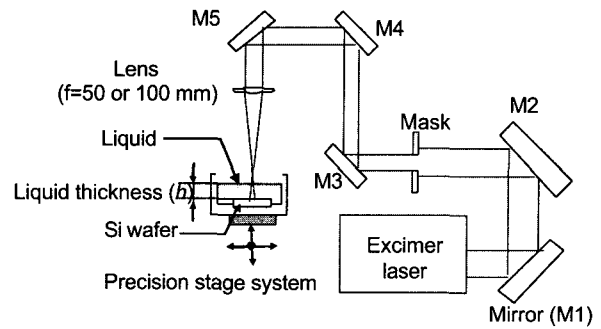


Fig. 1 Experimental setup for liquid-assisted laser micromachining.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 대기상과 액상에서 Si 재료를 레이저 가공하였을 때 가공부 및 주변부의 모습이 나타나 있다. 레이저 가공은 원형과 사각형 형태의 마스크 모양을 재료의 표면에 압축(5~10배) 조사하는 기법을 이용하였다. 조사되는 레이저의 플루언스(F)가 낮을 때에는 ($F = \text{약 } 3\text{ J/cm}^2$ 이하) Fig. 2 (a), (b)에서 볼 수 있듯이 액막이 존재할 때 좀더 거친 가공 표면이 얻어지는 것으로 나타났다. 그러나, Fig. 2 (c)~(f)에 나타나 있듯이 높은 레이저 플루언스($F = 5\text{ J/cm}^2$ 이상)에서는 대기상에 비하여 액상에서 가공을 수행하였을 때 표면 거칠기가 매우 낮음을 볼 수 있다. 대기 상에서는 레이저 가공 시, 시편에 조사되는 레이저 플루언스가 일정 값을 넘어서게 되면 가공 표면의 거칠기가 현저히 증가하지만, 액상에서는 가공 표면의 거칠기가 레이저 플루언스에 의존하지 않고 일정하게 유지되었으며 본 실험에서는 약 2 μm 수준의 최대 거칠기를 보였다. 본 연구에서는 실리콘 재료를 흐르지 않는 액상 하에서 가공하였다. 이러한 조건에서 레이저를 조사할 때에는 많은 기포가 발생하여 가공면으로 입사되는 레이저 빔의 전달을 방해하여 가공 특성을 나쁘게 하는 현상이 발생하는데, 이러한 문제점은 액체를 흐르게 하여 어느 정도 해결할 수 있다고 알려져 있다.⁹⁾ 대기 상에서는 높은 플루언스 영역에서는 가공 주변부에 다량의 잔해가 발생하

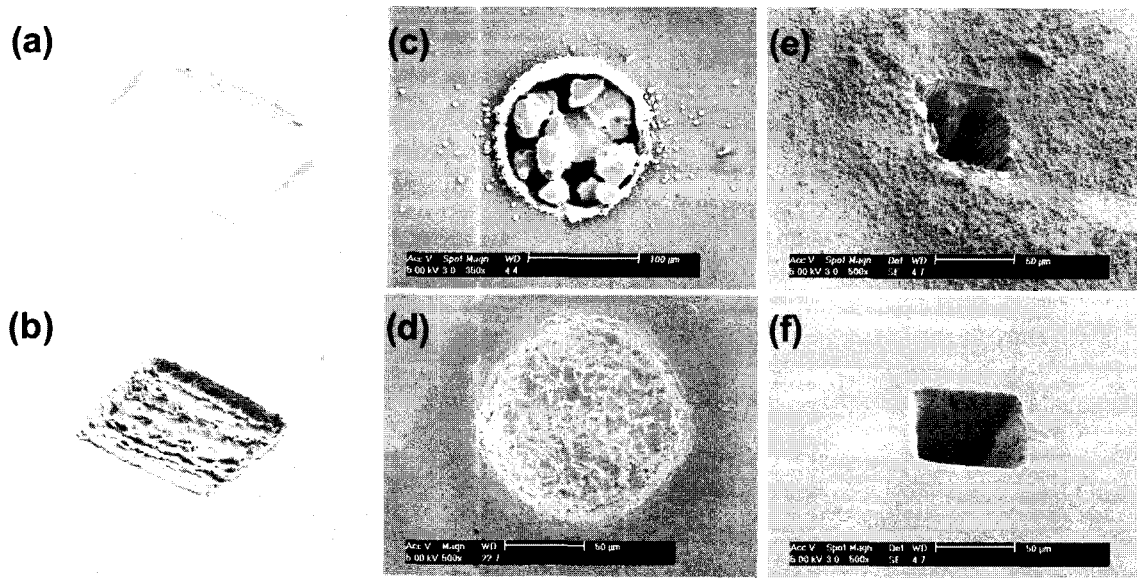


Fig. 2 Examples of laser micromachining in; (a) air, (b) DI water with 100 pulses at laser fluence (F) = 3 J/cm², (c) air, (d) DI water with 100 pulses at F = 5 J/cm², (e) air and (f) DI water with 1000 pulses at F = 5 J/cm².

며, 조사되는 레이저 펄스 수가 증가할수록 생성된 잔해의 양은 가공 주변부에 누적된다. 그러나 액상에서 레이저 가공 시에는 가공 주변부의 잔해 형성도 없음을 SEM 측정사진을 통해서 확인할 수 있다.

레이저 가공 이후 가공 주변부의 조성을 EDX를 통하여 분석한 결과, 크게 산소(O)와 Si으로 구성되며 두 물질의 질량비는 가공 조건에 의해서 크게 변화하는 것으로 나타났다. 대기 중과 액상에서 레이저 가공을 수행하였을 때, 조사된 레이저 빔의 횟수에 의한 산소 함량의 변화가 Fig. 3에 나타나 있다. 레이저 가공 이후 산소의 질량비가 크게 변화하는 영역은 가공 영역에서 수백 μm 부근 이었으며, 가공 부위에서 약 100 μm 떨어진 곳에서 성분 분석을 수행하였다. 대기 중에서 레이저 가공 시에는 시편에 조사되는 레이저 펄스의 수가 증가할수록 산소의 성분이 점차 증가하는데 반해, 액상에서 가공할 때에는 산소의 질량비가 펄스 수에 관계없이 거의 변화가 없었다. 액상에서의 일정하게 유지되는 산소와 Si의 질량비는 가공하지 않은 벌크(bulk) Si 과 동일한 값을 가졌다. 이는 대기 중에서 레이저 빔

을 조사할 때에 다량의 산화가 발생함을 나타내며, 이러한 산화 현상은 레이저 가공 시에 발생하는 고온의 플라즈마에 의해 발생하거나 또는 가공 영역으로부터 발생한 산화물이 가공 주변부에 축적됨을 의미한다. 그러나, 액상에서 레이저 가공을 할 때에는 가공 시에 발생한 산화물이 액체에 포집되어 가공 주변부에 오염이 방지되며, 플라즈마 발생으로 인한 산화 현상이 발생하지 않음을 나타낸다. 따라서 레이저 가공 결과물의 성능을 크게 향상시킬 수 있게 된다.

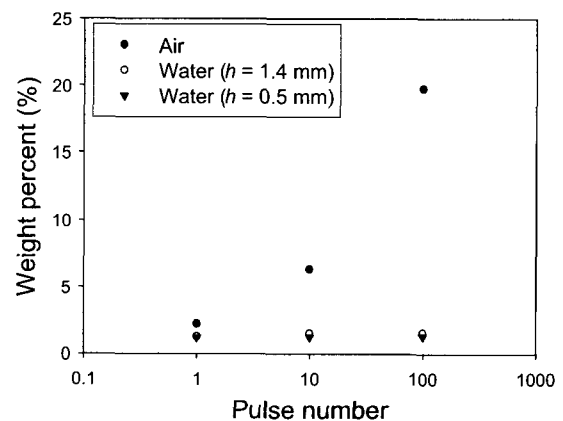


Fig. 3 Oxygen contents change around the processing area.

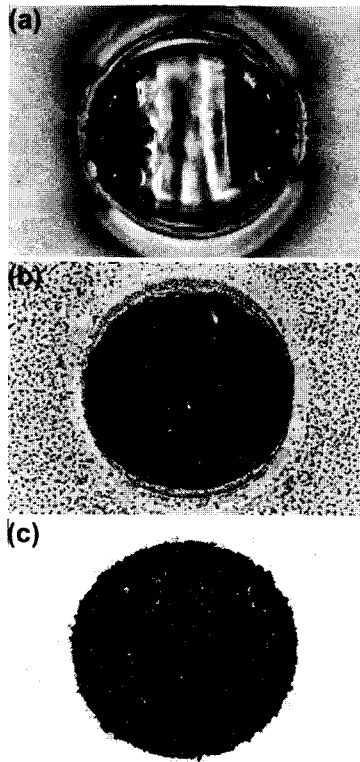


Fig. 4 Optical microscope images (a) in air (F : 4.2 J/cm^2 , 20 pulses), (b) under thin liquid film (F : 4.2 J/cm^2 , 20 pulses, thickness: $\sim \mu\text{m}$) and (c) in bulk liquid film (F : 4.7 J/cm^2 , 5 pulses, h : 0.6mm).

그러나 액체의 두께가 얇은 경우, 가공 주변부에 일부 잔해가 남아 있는 것이 관측되었다. Si 재료 표면에 수증기를 분사하여 응축시키고 수십 ms 이후 레이저 빔을 조사하여 가공한 결과, Fig. 4(b)에서 보는 것과 같이 대기상에서 가공한 Fig. 4(a)에 비해 다량의 입자 형태의 잔해가 남게 된다. 일반적으로 증기 분사 이후 응축을 통한 방법은 시편의 표면에 μm 수준의 두께를 가지는 액막을 형성하는 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 액막의 두께가 매우 얇은 상태에서 가공을 수행할 때에는 대기 중에서 보다 높은 어블레이션 양이 얻어진다. 액막의 두께가 충분히 두꺼울 때에는 생성된 어블레이션 플룸(plume) 및 입자들이 액체에 포집되나, 액막의 두께가 얇은 경우에는 액막이 증발한 이후 가공 주변부에 그대로 잔존하기 때문에 이와 같은 결과가 나타나게 된다. 그러나 대

기 중에서 레이저 가공을 할 때 흔히 발생하는 주변부의 필름형태의 잔류물(Fig. 4(a))은 얇은 액막 조건 하에서도 사라지는 것으로 나타났다. 이는 대기상에서 레이저 빔 조사 시에 발생하는 플라즈마에 의한 가공 주변부의 열적 손상은 얇은 액막 형성을 통해서도 막을 수 있음을 나타내 준다. Si 재료를 액체 속에 수백 μm 정도의 깊이로 담근 이후 레이저 가공을 할 때에는 가공 주변부의 검은 필름 형태의 열적 손상 및 입자 형태의 잔해가 모두 사라지며, Fig. 4(c)에서 보는 것과 같이 매우 깨끗한 가공 결과물이 얻어졌다. 액막의 두께를 약 $100 \mu\text{m}$ 수준까지 감소시키며 가공 실험을 수행한 결과 대부분 가공물이 Fig. 4(c)와 같은 결과를 얻을 수 있었다. 실리콘 재료를 액체에 담글 때 액체의 표면장력으로 인하여 $100 \mu\text{m}$ 이하의 두께로 만드는 것은 어려워, 레이저 액막 가공 시 입자형태의 잔해로 오염되는 것을 막는 최소 두께를 측정하지는 못하였다.

Si 웨이퍼를 액체의 종류와 액체의 두께(h)를 변화시키면서 레이저 가공할 때, 가공표면의 변화 및 어블레이션 양이 Fig. 5에 나타나 있다. 액체의 두께는 약 $100 \mu\text{m}$ 에서 1.5 mm 까지 변화시켰으며, 증류수, 메탄올, 에탄올과 50% 로 희석된 IPA 의 4가지 액체에 대해서 가공 표면 및 어블레이션 양의 변화를 살펴보았다. Fig. 5 (a), (b)에는 증류수와 에탄올의 두께의 변화에 따른 가공 표면의 측정 결과가 나타나 있다. 대기상에서 레이저 가공을 수행할 때 흔히 발생하는 주변부의 림(rim)은 본 실험에 사용된 액체의 종류에 상관없이 현저히 감소하는 것으로 나타났으며, 액체의 종류에 따른 가공 표면의 상태는 크게 변화하지 않았다. Fig. 5 (c)에는 4종류의 액체에 대해 액막의 두께 변화에 따른 어블레이션 양의 변화율이 대기상에서의 어블레이션 량과 함께 나타나 있다. 모든 종류의 액체에 대하여, 액막의 두께가 $300\sim 400 \mu\text{m}$ 수준까지 감소함에 따라서 어블레이션 되는 량이 증가하는 것으로 나타났다.

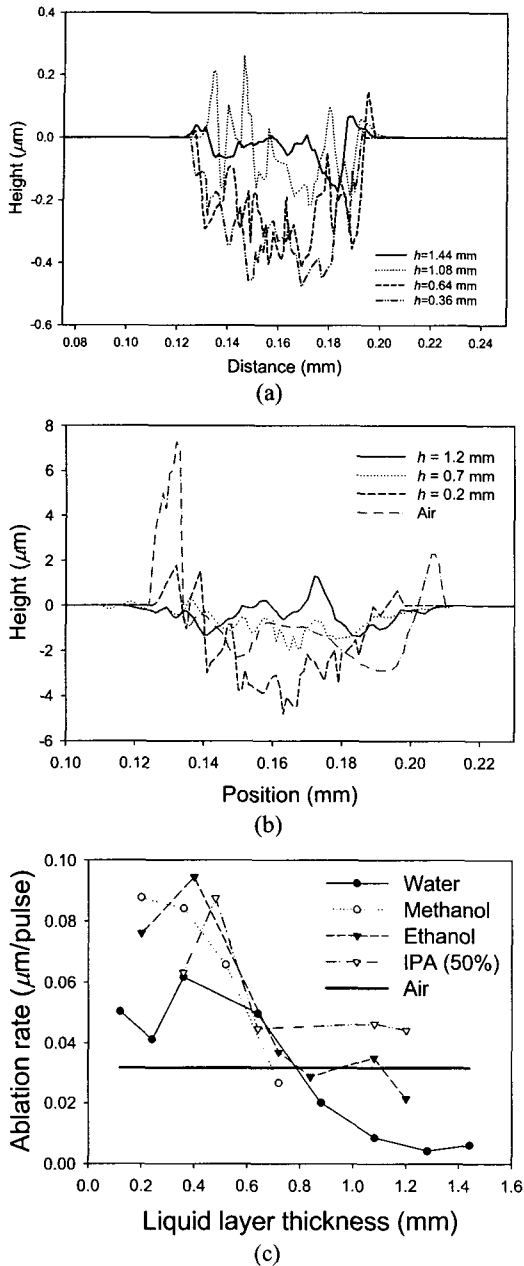


Fig. 5 Profiles of the ablated region of Si in (a) water, (b) ethanol for various liquid thicknesses, and (c) ablation rate change ($F = 6.1\text{J}/\text{cm}^2$).

그러나 액막의 두께가 약 $200\ \mu\text{m}$ 이하로 얇아질 때, 어블레이션 량은 다시 감소하였다. 대기 중에서 동일 플루언스에서의 어블레이션 량과 비교해 보면 액체의 두께가 약 1 mm 수준에서는 액상에서 어블레이션 량이 적은 경우도 나타나며, 약 $300\sim 400\ \mu\text{m}$ 부근의 두께에서는 대기상에서의 어블레이션 량보다 에탄올의 경우 약 3배 정도의 증가를 보였다.

그러나 어블레이션 량은 액막의 두께가 증가함에 따라서 점차 감소하며 Fig. 5(c)에서 물의 경우 액막의 두께가 0.8mm 이상일 때에는 어블레이션 량이 대기 중에서의 어블레이션 량에 비해서 더 낮은 값을 가진다. 이러한 어블레이션 감소 현상은 그 정도는 다르지만 다른 4종류의 액체에 대해서도 동일하게 나타났다. 레이저 재료가공 시에는 수 J/cm^2 라는 높은 에너지 밀도로 레이저 빔이 액체 내부를 통과하여 재료의 표면에 도달한다. 엑시머 레이저 빔에 대한 물의 굴절률(n)은 $1.416 + 1.158 \cdot 10^{-8} i$ 로 이론적 투과율은 99 %에 이르지만 높은 에너지 밀도 조건에서 실질적으로 재료의 표면에 도달하는 레이저 에너지는 크게 달라질 수 있다. 레이저 빔이 고밀도로 집광되어 액상을 투과할 때 에너지 투과 정도를 살펴보기 위하여 석영(quartz) 기판 위에 일정 두께를 가지는 액막(증류수)을 형성하고 레이저 투과 실험을 수행하였다. 석영 기판은 본 실험에 사용된 248 nm의 엑시머 레이저 빔에 대하여 높은 투과성을 가지며 투과 실험 후에도 표면에 손상을 입지 않았다. 따라서 투과 실험 수행 중, 석영 기판에 의한 레이저 에너지 흡수는 없으며, 측정된 레이저 에너지의 변화는 액막의 존재에 의한 것이다. Fig. 6에는 액막 두께에 따른 투과되는 에너지(E)와 액막이 존재하지 않을 때의 에너지(E_0)의 비가 나타나 있다. 이론적인 투과율은 99 % 이상으로 계산되나 높은 에너지 밀도로 집광된 레이저 빔에 대해서는 액막의 존재가 레이저 에너지의 투과 정도를 크게 감소시키는 것을 알 수 있다. 따라서 액막이 존재할 때, 실질적으로 재료 표면에 도달하는 레이저 에너지는 액막의 두께에 따라서 변화하며 대기상에서 측정된 값에 비해 낮아지게 된다. 에너지의 감소 정도는 액막의 두께가 2 mm 일 경우 약 60 % 수준까지 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 레이저 에너지의 감소는 고밀도로 집광된 레이저 빔이 액상에서 일정량 흡수되거나 또는 액상에서 유기 플

라즈마가 발생함을 나타낸다. 따라서 Fig. 5(c)에 나타난 어블레이션 량이 액막의 두께가 증가함에 따라서 감소하는 현상이 실질적으로 Si 표면에 도달하는 레이저 에너지의 감소에 기인한 것임을 알 수 있다.

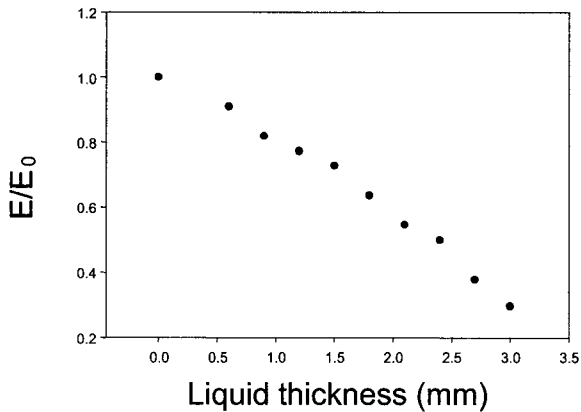


Fig. 6 Energy transmission as a function of liquid film thickness.

어블레이션 양은 약 300~400 μm 에서 최대값을 가지며 액막의 두께가 더 얇아질 경우에는 다시 감소한다. 이는 액상에서 레이저 어블레이션의 증가를 야기하는 요인 중의 하나인 유기 플라즈마의 압축에 의한 플라즈마의 온도 및 압력 상승 효과가 얇은 액막 조건 하에서는 감소하여 어블레이션 량이 감소할 수 있다고 알려져 있다.⁴⁾

액상(증류수)에 Si 이 위치할 때, 레이저 빔 (=248 nm)의 흡수율은 대기 중에 비하여 0.33에서 0.4로 약 20% 정도 증가하며, 이러한 효과가 어블레이션 량의 증가를 유도할 것으로 추측된다. 그러나 이러한 다소의 흡수율 증가는 2~3배에 이르는 어블레이션 량의 증가를 설명하기에는 부족하다. 액상에서 레이저 어블레이션 증가 현상을 설명하기 위하여 플라즈마 압축, 강한 충격파 생성, 캐비테이션 효과, 유체역학적 효과 등을 고려하여 다양한 가설이 제시되고 있으나, 명확한 원인을 알기가 어려운 실정이다. 액상에 위치한 샘플에 ns 수준의 펄스 빔이 조사될 때 발생하는 현상은 짧은 시간 구간 내에 이루어지며, 액상이라는 환경 조건에 의해서 실질적 관찰이

어려워 현재까지 이와 관련된 직접적 규명이 이루어지지 못한 상태이다. 본 연구에서는 ns 수준의 시간 정밀도를 가지는 가시화 실험 기법을 도입하여, 어블레이션 과정을 직접 관찰해 보았다. Fig. 7(a), (b)는 각각 0.56 mm, 0.16 mm의 두 가지 액막 두께에 대해서 레이저 가공을 수행할 때 발생하는 충격파 및 기포의 발생을 보여주고 있다. 액막의 두께에 상관없이, 레이저 조사 이후 수십 ns 의 시간 구간 내에서 충격파 및 기포가 생성되어 주변으로 전파된다. 수면에 도달한 충격파는 이후 다시 반사되어 가공 표면에 다시 부딪히는 현상이 반복된다. 이러한 충격파의 반복적인 충돌 현상은 액막의 두께에 따라 달라진다. Fig. 7 (a)와 (b)를 비교할 때, 액막의 두께가 작은 경우(Fig. 7(b)) 단위 시간당 충격파가 시편의 표면과 충돌하는 횟수가 증가한다. 레이저 유기 충격파는 표면에 충돌할 시에 가공 면에 일정량의 힘을 가할 수 있으며 어블레이션 시에 발생하는 플룸의 제거, 또는 잔해의 제거 및 어블레이션 량의 변화를 유도할 것으로 추측된다.

4. 결 론

본 연구에서는 Si 재료에 대하여 액상에서 레이저 가공을 수행할 때 나타나는 가공 특성에 대하여 분석하였다. 대기 중에서는 레이저 플루언스가 높아짐에 따라서 가공 표면 거칠기가 현저히 증가하는데 반해서 액상에서의 가공 시에는 가공 표면의 거칠기가 레이저 플루언스에 크게 의존하지 않고 일정하게 유지되는 것으로 나타났다. 펄스 레이저를 이용한 재료 가공 시, 가공 주변부(약 수백 μm 구간)에 다량의 산화물이 축적되며 레이저 펄스 수가 증가함에 따라서 산화물의 량도 함께 증가한다. 그러나 수백 μm 정도의 두께를 가지는 액막 하에서 레이저 가공을 수행할 때에는 가공 주변부에 산화물이 거의 발생하지 않는다. 다만, 액막의 두께가 수 μm 수준으로

얇은 경우 가공 주변부에 입자형태의 잔해가 다량으로 생성된다. 액상에서 레이저 가공 시, Si의 어블레이션 량은 액체에 깊이에 따라서 변화하며, 액막의 두께가 mm 수준에서 약 300~400 μm 수준까지 감소함에 따라서 점차 증가하다 다시 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 액체 환경 내에서 레이저 가공을 수행할 시에는 어블레이션 량의 증진 및 잔해 형성을 최소화 할 수 있게 적절한 액막의 두께(본 연구조건에서는 약 300~400 μm 수준)를 조절하여야 가공속도를 증진시킬 수 있으며 가공 품질을 향상 시킬 수 있음을 알 수 있다. 레이저 에너지 투과 실험 결과 수 J/cm^2 수준으로 집광된 레이저 빔은 액상에서 일정 부분 흡수되거나 유기 플라즈마를 생성하여 재료 표면으로의 레이저 에너지 전달을 막으며 이는 액막의 두께가 두꺼워짐에 따라서 어블레이션 량이 감소하는 현상을 잘 설명하여 준다. 설파 사진법을 통하여 가공 과정을 살펴본 결과, 액상에서 레이저 가공 시에 수십 ns 의 시간 내에서 충격파 및 기포가 형성된다. 생성된 충격파는 구형으로 전파되다 수면에 도달하고 이후 반사되어 시편에 다시 도달하는 현상을 반복한다. 이러한 기포 생성 및 충격파의 다중 반사 효과는 가공부위에 일정량의 기계적 힘을 가하므로, 어블레이션 증가를 야기하는 하나의 요인이 될 수 있다고 추측된다.

후 기

본 연구는 첨단레이저 응용 미세가공기술 개발 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) J. Ren and M. Kelly, L. Hesselink: Laser Ablation of Silicon in Water with Nanosecond and Femtosecond Pulses, *Opt. Lett.*, 30 (2005), 1740-1742.
- 2) D. Kim, B. Oh and H. Lee: Effect of Liquid Film on Near-Threshold Laser Ablation of a Solid Surface, *Appl. Surf. Sci.*, 222 (2004), 138-147.
- 3) D. Kim and H. Lee: Enhanced Ablation and Photoacoustic Excitation in Near-Threshold Laser Ablation of Liquid-Coated Surface, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001), 5703-5706.
- 4) S. Zhu, Y.F. Lu, M.H. Hong and X.Y. Chen: Laser Ablation of Solid Substrates in Water and Ambient Air, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001), 2400-2403.
- 5) M. Geiger, W. Becker, T. Rebhan, J. Hutfless and N. Lutz: Increase of Efficiency for the XeCl Excimer Laser Ablation of Ceramics, *Appl. Surf. Sci.*, 96-98 (1996), 309-315.
- 6) D. Kray, S. Hopman, A. Spiegel, B. Richerzhagen, G.P. Wileke: Study on the Edge Isolation of Industrial Silicon Solar Cells with Waterjet-Guided Laser, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 191 (2007), 1638-1644.
- 7) D. Kim and J. Lee: On the Physical Mechanisms of Liquid-Assisted Laser Cleaning, *J. Appl. Phys.*, 93 (2003), 762-764.
- 8) D. Jang, J. Hong, D. Kim and S-H. Choa: Bubble Dynamics Induced by Pulsed-Laser Evaporation of Ink as a Method to Develop Novel Print Heads, *J. Imaging Sci. Tech.*, 50 (2006), 173-180.
- 9) K. H. Oh, M. K. Lee and S. H. Jeong: Design and Fabrication of a Metallic Micro-Heat Pipe Based on High-Aspect-Ratio Micro-channels, *Heat Transfer Eng.*, 28 (2007), 772-778.
- 1) J. Ren and M. Kelly, L. Hesselink: Laser Ablation of Silicon in Water with Nanosecond and Femtosecond Pulses, *Opt. Lett.*, 30 (2005),