

전해질 용액내의 실리콘 단결정 표면에서 레이저로 유기되는 구리 침착

유지영 · 안창남 · 이상수

한국과학기술원 물리학과

(1991년 11월 20일 받음)

마스크를 사용하지 않고 레이저(CW Ar⁺ laser, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$) 광속을 이용하여 불산 용액이 첨가된 황산구리 전해질 용액내의 실리콘(Si, 100) 단결정 표면에 구리(Cu)를 침착시켰으며, 이들 사이에서 일어나는 화학 반응식을 도금에서와 같이 양극 반응(anodic reaction)과 음극 반응(cathodic reaction)으로 구분 하여 제안하였다. 또한 침착 되는 구리점의 직경을 전해질 용액에 첨가되는 불산(HF) 용액의 양, 레이저 광속의 조사 시간과 광속의 세기에 따라 측정 분석하였다. p형 실리콘 단결정의 경우, 연속형 Ar⁺ 레이저를 조사하였을 때 구리 침착이 일어나고 펄스형 레이저 광속(Nd:YAG 레이저에 KDP결정을 사용하여 얻은 2차 고조파, $\lambda = 530 \text{ nm}$, $\tau = 25 \text{ nsec}$)을 조사하였을 경우에는 침착이 일어나지 않았다. 그와는 반대로 n형 실리콘 단결정의 경우, 연속형 Ar⁺ 레이저를 조사하였을 때는 구리 침착이 일어나지 않았으나, 펄스형 레이저 광속을 조사시켰을 경우에는 구리 침착이 일어남을 관찰하였다.

I. 서 론

레이저를 이용하여 미세 구조를 가공하거나 수정하는 방법으로서 레이저 유기 미세가공(laser-induced micro-fabrication)이 최근에 많은 관심을 끌고 있다. 마스크를 사용하지 않고 반도체 표면에 레이저를 이용하여 금속을 침착시키는 방법은 광속 크기(beam size)나 조사시간을 조정하여 침착되는 금속 패턴의 공간해상도 조절이 용이하고, 국부영역의 반응을 이용하므로 반응 속도가 크다. 보통의 리소그래피(lithography) 방법이 여러 단계의 공정을 거치는 반면에, 레이저 유기 미세 가공은 한 단계 공정이라는 것이 장점이다.

전기도금에 레이저를 이용하여 미세한 금속 패턴을 얻은 것은 1979년 R. J. von Gutfeld^[1] 등이 처음이며, 1981년 R. H. Micheels^[2] 등과 1983년 T. L. Rose^[3] 등은 p형 반도체(Si, GaAs)를 전극으로 사용하여 구리, 니켈, 카드뮴등의 금속 패턴을 얻었다. 그 후 1989년 L. Nanai^[4] 등은 외부 전극을 사용하지 않고 금속염을 포함한 전해질 용액에 미량의 불산(HF)을 첨가한 후 펄스형 구리증기 레이저를 이용하여 n형의 Si와 GaAs 표면에 구리와 금의 미세 패턴을 얻는데 성공하였다.

본 실험에서는 불산을 첨가한 황산구리 전해질 용액 내에서 외부 전극을 사용하지 않고 n형과 p형 Si 단결정

기판에 레이저로 유기되는 구리 패턴을 얻었으며, 이에 관련된 침착 원리에 대하여 고찰하였다.

II. 실리콘 기판에 레이저로 유기되는 구리 침착

전해질 용액에 반도체 기판을 넣으면 반도체와 전해질 용액 계면에 포텐셜 차이가 생기는데, 이를 Galvanic 포텐셜^[5]이라 부른다. 포텐셜 차이는 그림 1과 같이 세 영역으로 나누어 지는데, 이온이 흡착된 흡착이온층(ionic double layer; Helmholtz layer), 반도체 표면에 존재하는 공간전하층(space-charge layer) 그리고 반도체 표면에 접한 전해질 용액내에서 이온이 밀집된 확산이온층(diffuse part of the double layer; Gouy layer)이 그것이다. 흡착이온층은 반도체 표면에 바로 붙어 있으며, 그 두께는 흡착된 이온의 반지름에 의해서 결정되는데 약 1 \AA 단위이다. 확산이온층과 공간 전하층의 전하 분포는 이온과 자유전하의 밀도를 불균일하게 만드는 전기장과 이들의 밀집에 의한 확산에 의하여 이들의 분포가 결정되는데, 이는 Poisson 방정식으로부터 알 수 있다.

불산(HF) 용액을 첨가한 황산구리 전해질 용액 내의 실리콘 기판에 레이저 광속을 조사하였을 때, 이들 사이의 화학 반응은 외부 전극을 사용한 전기도금(plating)에서와 같이 음극 반응(cathodic reaction)과 양극 반응(anodic

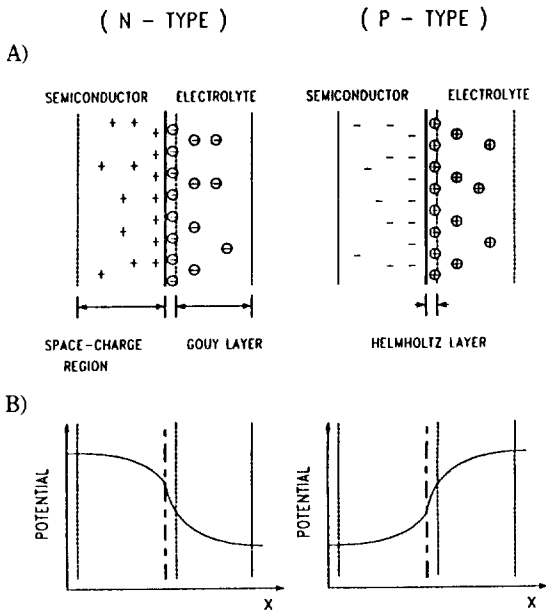
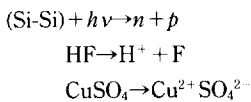


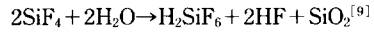
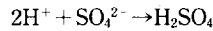
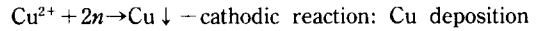
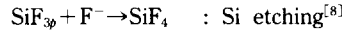
Fig. 1. Structure of the double layer(a) and distribution of the potential(b) at the n- and p-type Semiconductor-electrolyte interface.

reaction)으로 나눌 수 있다. 여기서 음극 반응은 전해질 용액내의 구리이온(Cu^{2+})이 실리콘 기판으로부터 전자를 받아서 일어나는 구리 침착 반응이고, 레이저 광속을 실리콘 기판에 조사하면 전자-정공 쌍이 생성(electron-hole pair creation)되는데 양극 반응은 전자를 잃은 실리콘 원자와 불소이온(F^-)이 결합하는 실리콘 에칭 반응^[6,7]이다. 이 두가지 상반되는 반응은 실리콘 기판과 전해질 용액에서 전하 중성 조건(charge neutrality condition)을 만족시켜야 하므로 계면에서 균형을 이루고 있다.

레이저 광속을 불산이 첨가된 황산구리 전해질 용액내의 기판에 조사하면, 기판 표면의 실리콘-실리콘 결합(Si-Si bond)에서 전자-정공 쌍이 생성된다. 전자(n)와 정공(p), 수소이온(H^+)과 불소이온(F^-) 그리고 구리이온(Cu^{2+})은 반도체 표면의 에너지 띠의 휨(energy band bending)에 의한 전기장에 의해 이동하면서 음극 반응과 양극 반응에 참여하게 되는데, 그 화학 반응식은 다음과 같이 표현할 수 있다.



$\hookrightarrow SiF_3 + p \rightarrow SiF_3^-$: anodic reaction



위 화학 반응식에서 양극 반응은 불소와 결합한 실리콘 기판 표면의 불소화합물들(SiF , SiF_2 , SiF_3)이 불소이온과 결합하는 과정을 간단하게 표시한 것이다. SiF_3 은 기판 표면의 실리콘과 SiF_3 의 결합에서 레이저 광속을 받아 전자를 잃고 그 결합이 느슨해진 상태를 표시한다. 이때 불소이온(F^-)과의 반응이 용이해져 실리콘 에칭 반응이 잘 일어나게 된다. 화학 반응식에서 알 수 있듯이 실리콘 원자가 두개의 불소 이온과 결합할 때 구리 원자 한개가 생성되면 전하 중성 조건은 만족된다.

III. 실험

실리콘 기판 위에 미세한 구리 패턴을 얻기 위한 방법으로 황산구리 5수화물($CuSO_4 \cdot 5(H_2O)$) 전해질 용액속에서 레이저 광을 집속하여 조사하였을 경우 실리콘의 도핑, 연속형과 펄스형 레이저 이용에 따른 미세 구리 패턴의 침착 여부와 침착 기구에 대하여 실험하였다.

기판으로 사용한 실리콘 웨이퍼는 DNS사 제품으로서 p형인 경우 붕소 도핑(boron doped, $D_a \sim 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)된 것으로 비저항은(결정방향 100인 경우) $1.72 \sim 2.58 \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, n형인 경우는 인 도핑(phosphorous doped, $D_d \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)된 것으로 비저항(결정방향 100인 경우)은 $3.5 \sim 6.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 두께는 모두 $300 \sim 500 \mu\text{m}$ 였다.

실험에 사용한 레이저는 COHERENT INNOVA 90 Ar^+ 레이저이며 파장 $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ (약 2.4 eV)에서 최대 출력은 2.7 W이다. 펄스형 레이저 광속은 Nd:YAG 레이저 광속에 KDP 결정을 비선형 매질로 사용하여 만든 2차 고조파(파장 $\lambda = 530 \text{ nm}$, 약 2.3 eV)로 펄스폭은 25 nsec였고, 펄스간 간격은 약 3초였다. 실험 장치는 그림 2와 같다.

레이저 광속은 편광되어 있어 레이저 광의 세기를 조절하는 데에는 감쇄기(attenuator)로서 편광판(polarizer)을 사용하였다. 감쇄기를 지난 광속은 반사거울을 지나서 집속 렌즈(초점거리 $f = 45 \text{ mm}$)에 의해 기판에 집속되었다. 스크린은 구리가 형성될 때 반사되는 광을 관찰하거나 초점을 맞추는데 이용되었다. 집속된 광속의 직경은 scanning knife edge 방법으로 측정하였는데, 광의 세기가 $1/e^2$ 로 작아지는 점을 광의 직경으로 정할 때 $8 \mu\text{m}$ 였다.

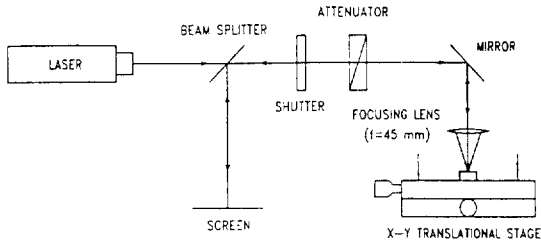


Fig. 2. Experimental setup to deposit copper spots on Si substrate by using laser.

p형 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용할 경우 광원으로 연속형 레이저를 사용하였다. 용액에 첨가되는 불산(HF)의 양, 레이저 광속의 조사시간과 광속의 세기에 따라 기판에 침착되는 구리점의 직경을 측정하였다. n형 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용할 경우 광원은 펄스형 레이저를 사용하였으며, 이때 펄스 power는 약 10 KW였다.

실험에 사용한 전해질 용액은 0.2 M과 0.4 M 황산구리 전해질 용액이며, 전해질 용액 100 ml당 첨가되는 불산 용액(H₂O:HF(98%)= 10:1 희석 용액)을 0.14, 0.2, 0.4 ml로 각각 조절하였다. 준비된 전해질 용액 2.5 ml를 플라스틱 반응 용기에 넣고 x-y stage위에 놓고 광속의 조사 위치를 조절하였다.

IV. 실험 결과 및 논의

그림 3의 (a)는 p형 실리콘 기판에 조사되는 광속의 세기를 증가시켰을 경우, (b)는 n형 실리콘 기판에 조사되는 펄스 횟수를 증가시켰을 경우에 침착된 구리점을 현미경(배율 100)으로 찍은 사진이다. 이미 제시한 실리콘 기판과 전해질 용액 사이의 화학 반응식에서 알 수 있듯이 광속이 조사된 영역에서 구리 침착 반응인 음극 반응(cathodic reaction)이 일어나도록 광속의 세기, 첨가되는 HF의 양, 광속의 조사시간, 전해질 용액의 농도 등을 적절히 조절해 주어야 미세한 구리 패턴을 얻을 수 있게 된다. p형 실리콘의 경우 그림 1에서 알 수 있듯이 전기장이 실리콘에서는 전사가, 전해질 용액에서는 양이온이 계면으로 모이는 방향으로 형성되어 있고, 연속형 레이저 광속을 연속적으로 조사하면 계면에서 전하 밀도가 증가되어 음극 반응의 속도를 더욱 빠르게 한다.

n형 실리콘의 경우 계면에서 전기장은 실리콘에서는 성공이, 전해질 용액에서는 음이온이 계면으로 모이는 방향으로 형성되어 있기 때문에 광속을 연속적으로 조

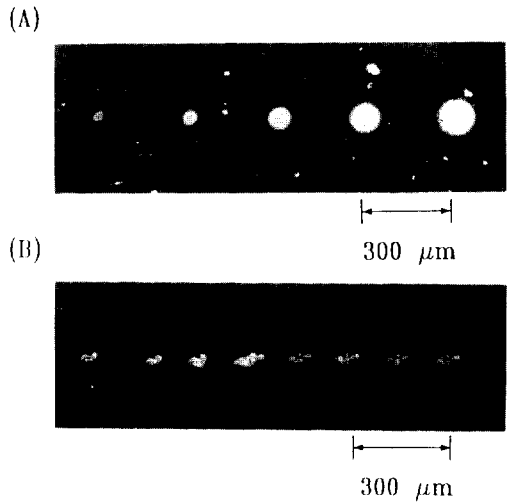


Fig. 3. Optical micrograph of Cu pattern deposited on (a) p-Si, (b) n-Si in liquid copper sulfate solution.

사할 경우 양극 반응인 실리콘 에칭 반응이 더욱 빠르게 일어나 광속이 조사된 부분에서 구리 침착 반응은 일어나지 않게 된다. 그러나 펄스형 레이저를 n형 실리콘 기판에 조사할 경우 음극 반응인 구리 침착 반응이 일어나게 된다. 이에 대한 구리 침착 원리는 분명하게 밝혀지지 않았지만, 이는 펄스형 레이저를 n형 실리콘 기판에 조사하면 포텐셜은 계면에서 음극반응이 일어나는 방향으로 변화하게 됨을 예측할 수 있다.

그림 4는 p형 실리콘 기판에 침착되는 구리점의 직경 변화를 0.2 M 황산구리 전해질 용액(100 ml)에 불산 용액 0.14 ml 첨가한 후 광속의 세기와 조사시간에 대하여 측정 한 결과이다. 조사하는 광속의 세기가 0.08 mW와 0.34 mW일 경우에는 광속의 조사시간이 증가되면서 침착되는 구리점의 크기가 계속 증가됨을 관찰할 수 있었다. 그러나 광속의 세기가 0.8 mW, 1.43 mW일 경우 각각 6초, 4초까지 구리점의 직경이 증가하다가 작아지는 현상이 나타난다. 이런 현상은 광 조사에 의해 기판의 온도가 상승되면서 기판 표면에서 양극 반응인 실리콘 에칭 반응이 더 중요하게 됨을 나타낸다. 따라서 실리콘 기판에 침착되는 구리점은 처음에 광적인 효과에 의해서 커지다가 레이저 광의 세기가 상해되고 시간이 경과함에 따라 기판의 온도 상승에 의한 열적 효과인 에칭 반응이 중요하게 되어 작아진다.

그림 5는 전해질 용액에 첨가되는 불산의 양을 0.2 ml로 증가시켰으며 다른 조건은 그림 4의 경우와 같다. 광 조사시간이 2초 일때 침착되는 구리 점은 그림 4의

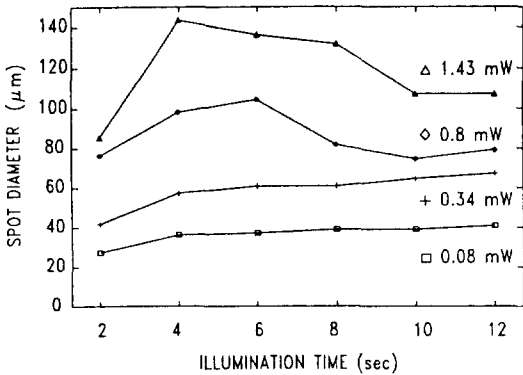


Fig. 4. Dependence of the diameter of Cu spots, deposited on p-Si in 0.2 M copper sulfate solution (100 ml) with HF solution ($H_2O:HF=10:1$, 0.14 ml) on illumination time for CW Ar^+ laser powers.

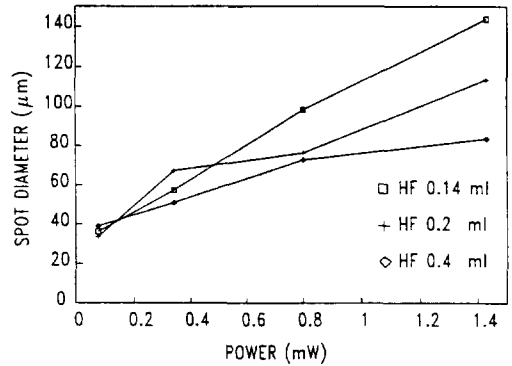


Fig. 6. Dependence of the diameter of Cu spots, deposited on p-Si in 0.2 M copper sulfate solution (100 ml) on CW Ar^+ laser power for different HF concentration.

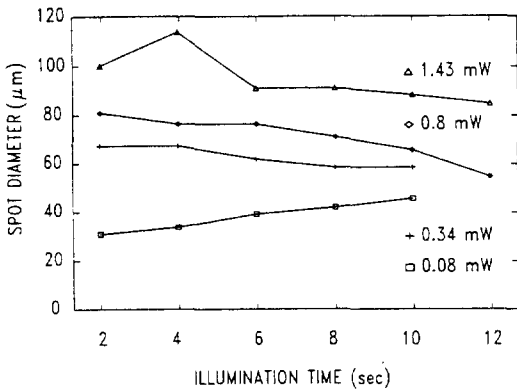


Fig. 5. Dependence of the diameter of Cu spots, deposited on p-Si in 0.2 M copper sulfate solution (100 ml) with HF solution ($H_2O:HF=10:1$, 0.2 ml) on illumination time for CW Ar^+ laser powers.

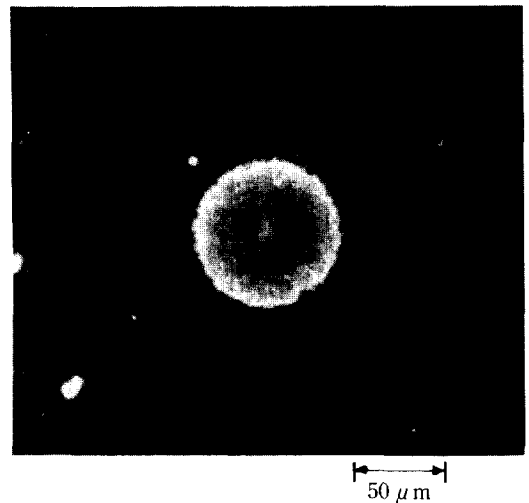


Fig. 7. Optical micrograph of volcano typed Cu spot, deposited on p-Si in liquid copper sulfate solution.

경우보다 크게 나타났으며, 조사시간을 증가시키에 따라 광의 세기가 0.08 mW인 경우만 지속적으로 증가하였고, 그 외의 높은 세기에서는 감소되는 경향을 보였다. 광 조사시간이 짧은 경우에 그림 4의 경우보다 구리점의 직경이 크게 나타나는 것은 불소 이온의 증가로 실리콘 표면에서 에칭 반응이 증가되고, 광속이 조사된 부분에서는 이에 상응하는 만큼의 구리 침착이 일어나기 때문이다. 그러나 조사시간이 증가하면서 광속이 조사된 부분에서는 온도가 증가함에 따라 에칭반응이 주요하게 되어 구리점의 크기는 더 감소되어 나타난다. 실리콘 기판과 전해질 용액사이의 화학 반응식에서 구리 침착

반응과 실리콘 에칭 반응은 전하 중성 조건(charge neutrality condition)을 만족해야 하므로 실리콘 에칭에 직접 관여하는 불산의 양을 증가시키면, 그만큼 구리 침착도 증가하게 되는 것이고, 광속이 조사된 영역에서 구리 침착 반응이 일어나게 해야하는 것이다.

침착되는 구리점의 크기를 광속의 세기와 불산의 양에 관하여 나타내면 그림 6과 같다. 광의 세기를 증가시킬 경우 구리점은 지속적으로 증가하였으나 불산의 양이 증가하면 직경의 증가율은 감소함을 볼 수 있다. 전해질

용액에 첨가되는 불산의 양을 더 증가시켰을 경우에는 구리점이 화산 모양으로 형성되는데 이는 조사된 광속의 초점에서 에칭 반응이 구리 침착 반응 보다 더욱 빨리 일어나기 때문이다. 그림 7은 0.2 M의 황산구리 수용액 (100 ml)에 불산 용액 0.4 ml를 첨가했을 때 나타난 화산 모양의 구리점을 현미경으로 확대하여 찍은 사진으로 직경이 약 80 μm 이다.

실리콘 기판의 구리점 침착은 레이저를 이용한 미세 가공 분야로 미세구조를 가공하거나 수정하는 방법의 하나이다. 그러나 이 경우 구리 침착 반응은 광적 반응으로 낮은 기판 온도와 낮은 에너지 밀도에서 반응이 가능하다는 장점이 있는 반면, p형 실리콘의 경우 가장 작은 구리점의 직경이 약 25 μm 로 낮은 분해능을 갖는다는 것이 단점으로 지적된다.

V. 결 론

p형과 n형 실리콘 기판에 각각 연속형과 펄스형 레이저를 이용하여 불산(HF)이 첨가된 황산구리 전해질 용액내에서 구리패턴을 침착시켰다.

실리콘 기판과 전해질 용액 사이의 화학 반응식을 크게 구리 이온이 전자를 받아 금속 구리로 생성되는 음극 반응과 불소 이온에 의하여 실리콘이 에칭되는 양극 반응으로 구분하였다. 실리콘 기판에 구리 침착은 전해질 용액과 경계면에서의 Galvanic 포텐셜에 의해서 일어나

고, 레이저 광속이 조사된 영역에서는 전자의 공급이 활성화되어 음극 반응이 더 빠르게 일어났다. p형 실리콘 기판에 침착시킨 구리점의 직경은 조사되는 광속의 power밀도가 커질수록 증가하였고, 광속의 조사시간을 증가시키면 첨가되는 불산의 양이 증가함에 따라 감소하였다.

참 고 문 헌

- [1] R. J. von Gutfeld, E. E. Tynan, R. L. Melcher and S. E. Blum, *Appl. Phys. Lett.* **35**, 651 (1979).
- [2] R. H. Micheels, A. D. Darrow, II and R. D. Rauh, *Appl. Phys. Lett.* **39**, 418 (1981).
- [3] T. L. Rose, D. H. Longendorfer and R. D. Rauh, *Appl. Phys. Lett.* **42**, 193 (1983).
- [4] L. Nanai, I. Hevesi, F. V. Bunkin, B. S. Lukyanchuk, M. R. Brook, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 736 (1989).
- [5] V. A. Myamlin and Y. V. Pleskov, *Electrochemistry of Semiconductors*, Plenum Press, (1967).
- [6] F. G. Vieweg-Gutberlet and P. F. Siegesleitner, *J. Electrochem. Soc.* **1792** (1979).
- [7] F. A. Houle, *Appl. Phys.* **A41**, 315 (1986).
- [8] F. A. Houle, *Laser-Controlled Chemical Processing of Surface*, North-Holland (1983).
- [9] Cotton and Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd. ed., Interscience (1972).
- [10] 박영재, 석사 학위 논문 (KAIST, 1990).

Continuous and Pulsed Laser Induced Copper Deposition on Silicon(Si) from Liquid Electrolyte

Ji Young Yoo, Chang Nam Ahn and Sang Soo Lee

*Department of Physics, Korea Advanced Institute of Science and Technology
373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon, Korea*

(Received: November 20, 1991)

Maskless deposition of copper onto n-doped and p-doped Si in an aqueous copper sulfate solution is investigated. On p-doped Si substrates, microscopic (~10 μm) copper spots are deposited by illuminating continuous wave Ar⁺ laser beam of wavelength 514.5 nm. Copper deposition on n-doped Si substrates is also achieved by shinning second harmonic pulses (pulse width ~25 nsec, $\lambda = 530$ nm) of a passively Q-switched Nd:YAG laser. The observed deposition is attributed to the electric field resulting from the Galvanic potential of a semiconductor-electrolyte junction.