

입자 사이즈에 따른 Cu 필름의 에어로졸 성막 거동에 대한 연구

이동원¹, 오종민^{2,a}

¹ 한국산업기술시험원 재료기술센터

² 광운대학교 전자재료공학과

Study on Aerosol Deposition Behavior of Cu Films According to Particle Size

Dong-Won Lee¹ and Jong-Min Oh^{2,a}

¹ Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

² Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received February 13, 2017; Revised February 23, 2017; Accepted February 25, 2017)

Abstract: The effect of particle sizes on the aerosol deposition (AD) of Cu films is investigated in order to understand the deposition behaviors of metal powder during the AD process. The Cu coatings fabricated by using 2 μm Cu powders had a dense microstructure, a high deposition rate ($1.6 \pm 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$), and low resistance ($9.42 \pm 0.4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) compared to that from using Cu powder with a particle size greater than 5 μm . Also, from estimating the internal micro-strain of Cu films, the Cu coatings fabricated by using 2 μm Cu particles exhibited a high micro-strain value of 3.307×10^{-3} . On the other hand, the strain of Cu coatings fabricated with 5 μm particles was decreased to 2.76×10^{-3} . These results seem to show that the impacted Cu particles are compressed and flattened by shock waves, and that their bonding is associated with the high internal micro-strain caused by plastic deformation.

Keywords: Aerosol deposition, Copper film, Copper particle, Particle size, Deposition behavior

1. 서론

현재 디스플레이 및 모바일 전자기기의 소형화에 따른 각종 전자부품들의 소형화는 피할 수 없는 당면 과제이다. 이러한 부품의 소형화를 위해 디스플레이 및 반도체 산업 등에서 사용되는 금속/세라믹의 주된 코팅기술로는 물리기상증착법과 화학기상증착법 등이 있으나, 일반적으로 고진공 또는 고온처리가 필수적이며 수 마이크로미터 이상의 두께가 되면 균열이나 박리현상이 발생하는 문제점이 있다 [1].

최근 상온 및 수십 Torr의 저 진공에서 치밀한 금

속, 세라믹의 박막 또는 후막 성막이 가능한 에어로졸 데포지션(aerosol deposition, AD) 공정 기술에 대한 관심이 증가하고 있다 [2,3]. 또한, 이러한 AD 공정은 분당 수 마이크로미터 두께 이상의 고속 성막이 가능하며, 화학량론비의 제어 및 저 용점 재료와의 혼합막 형성이 매우 용이하기 때문에 마이크로 액추에이터, 내장형 수동소자, 광학소자, 광촉매, 리튬이온배터리, 연료전지 등과 같은 전자세라믹스 분야뿐만 아니라 내마모성/내부식성 코팅, 생체적합물질 코팅, 초소수성 코팅 등과 같은 표면 처리 분야로의 응용연구 또한 활발히 진행되고 있다 [4-8].

에어로졸 데포지션 법은 200~400 m/s의 분사속도로 수백 나노미터에서 수 마이크로미터 사이즈의 입자를 노즐로 가속시켜 기판에 충돌하여 코팅층을 형성하기 때문에, 출발 원료 입자의 크기와 기판의 기계적 특성이 성막 거동에 크게 영향을 주는 요인으로 알려

a. Corresponding author; jmOH@kw.ac.kr

져 있다. 이러한 에어로졸 코팅 박막 혹은 후막의 성장 메커니즘을 규명하기 위하여 실험 및 시뮬레이션 방법을 통한 연구가 진행되고 있다 [9-12].

현재까지 보고된 코팅막의 형성 메커니즘을 정리해 보면 분사된 세라믹 입자들이 기판 또는 형성된 코팅층에 충돌하면서 미세하게 분쇄되어 수~수십 나노미터 수준의 표면에너지가 높은 입자가 생성되고, 충돌 시 입자의 기계적인 운동에너지가 열에너지로 소산되면서 발생하는 수백도 수준의 온도로 인해 결합하고 반복되어 치밀화가 이루어진다고 볼 수 있다. 하지만, 이전 연구들은 주로 세라믹 코팅층에 대한 세라믹 입자들의 에어로졸 성막 거동을 규명하는데 치중되어 있으며, 최근 연구되고 있는 금속 입자의 성막 거동을 설명하기에는 어려움이 있다 [13].

본 연구에서는 금속 입자의 에어로졸 성막 거동을 설명하고 입자사이즈에 따른 성막 특성을 분석하기 위해, 입자사이즈가 다른 Cu 분말을 출발원료로 사용하여 Cu 입자 사이즈에 따른 코팅층의 성막속도, 전기적 특성, 표면 미세구조 및 결정성을 분석하였다.

2. 실험 방법

그림 1에서 볼 수 있듯이, 에어로졸 데포지션 장치는 크게 이송가스와 진동기로 인해 에어로졸이 형성되는 에어로졸 챔버, 기판 상에 성막이 이루어지는 데포지션 챔버, 수~수십 Torr의 진공상태를 유지시켜주는 진공펌프로 구성되어 있다. 형성된 에어로졸은 에어로졸 챔버와 데포지션 챔버와의 압력차이에 의해 데포지션 챔버로 이송 및 가속되며, 노즐에 의해 추가 가속되어 기판에 분사된다. 표 1에 본 실험의 구체적인 성막 조건을 정리하였다.

원료분말(Nippon Atomized Metal Powders co., Ltd., Japan)의 평균입자사이즈와 입도분포를 확인하기 위해, 입도분석기(PSA, Microtrac S3500, Retsch Technology, Germany)를 사용하였으며, 전자현미경(FE-SEM, S-470, HITACHI Ltd., Japan)을 통해 출발원료의 형상 및 크기와 코팅층의 표면 및 단면 미세구조를 관찰하였다. Cu 코팅층의 두께와 전기 비저항을 측정하기 위해 표면단차측정기(Surface profilometer, XP-1, Ambios Technology, USA)와 4-point probe (CMT-SR, 1000N, Advanced Instruments Technology Co., Ltd., Korea)를 사용하

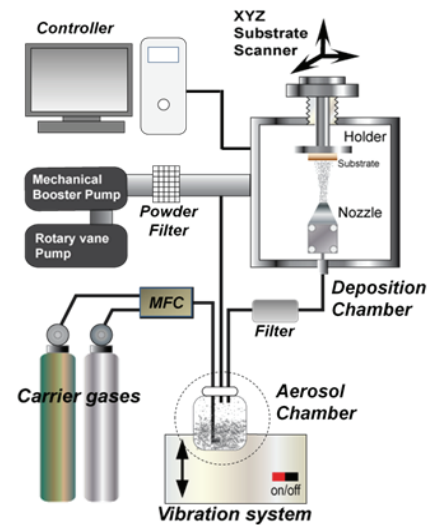


Fig. 1. Schematic diagram of an aerosol deposition system.

Table 1. Experimental parameters of aerosol deposition process.

Parameters	Conditions
Starting powder	Cu (2, 5, 10 μm)
Substrate	Al_2O_3
Carrier gas	He
Consumption of carrier gas	10 L/min
Scanning rate	1~2 mm/s
Working pressure	1-7 Torr
Size of nozzle orifice	10×0.4 mm ²
Distance between substrate and nozzle	5~10 mm
Deposition temperature	Room temperature
Deposition time	5~20 min
Vibration speed	400~500 rpm

였으며, 표면거칠기와 형상을 세밀히 확인하기 위해 원자력현미경(AFM, XE-100, Park system, Korea)를 사용하였다. 출발원료 입자 사이즈에 따른 결정성 및 내부 미세응력(Internal micro-strain) 확인을 위해 X-ray 분석을(XRD, X'Pert PRO diffractometer, PANalytical, USA) 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)~(d)는 출발원료의 형상 및 평균입자사이즈를 확인하기 위해 분석한 미세구조 및 입도분포 결과이다. FE-SEM을 통해 관찰된 입자는 대부분 구형의 형태

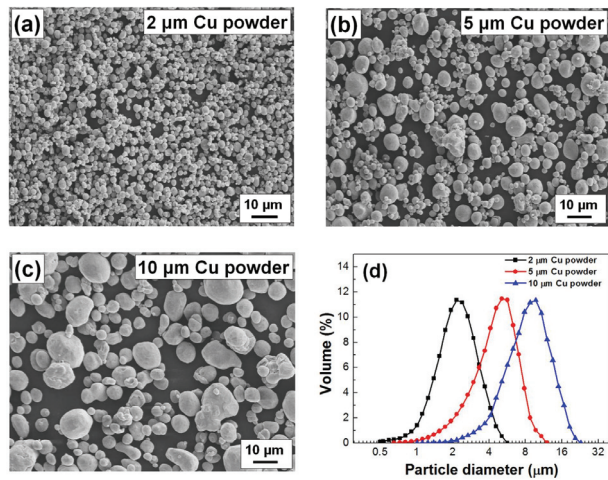


Fig. 2. SEM micrographs of Cu powders of (a) 2 μm, (b) 5 μm, and (c) 10 μm sizes used in the aerosol deposition experiments and (d) particle size distribution of the powders.

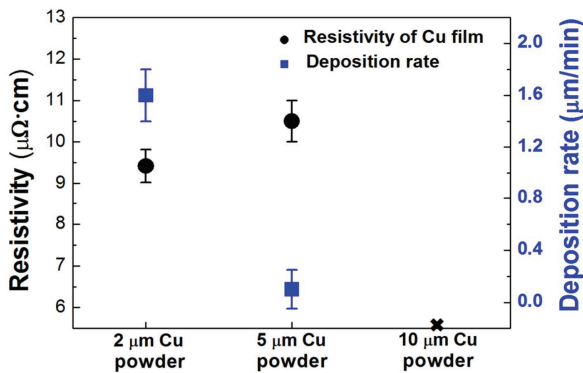


Fig. 3. Relationship between the resistivity and the deposition rate with sizes of Cu powders.

에 응집된 입자는 거의 없었으며, 2, 5, 10 μm의 사이즈로 명시된 분말의 경우, 평균입도(median particle size, D_{50})가 각각 2.15, 4.75, 10.65 μm임을 확인하였다. 에어로졸 데포지션 법을 통하여 Al_2O_3 기판 상에 상기 입자 사이즈별로 Cu 필름을 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ 의 면적으로 형성하였으며, 성막 특성과 전기적 특성을 확인하기 위해 성막율과 전기 비저항을 측정하였다.

그림 3은 Cu 입자 사이즈에 따른 코팅층의 성막율 및 전기 비저항을 측정한 결과이다. 2 μm의 분말을 사용한 경우, 성막율은 $1.6 \pm 0.2 \text{ μm/min}$ 이고 전기 비저항은 $9.42 \pm 0.4 \text{ μΩ·cm}$ 인데 반하여 5 μm의 분말을 사용한 경우의 성막율은 $0.1 \pm 0.15 \text{ μm/min}$ 로 급격히

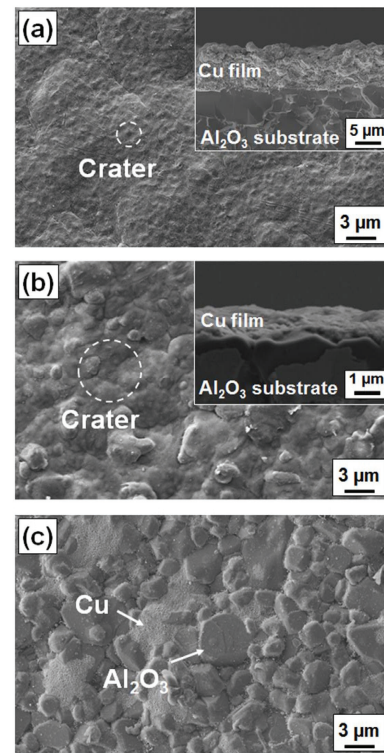


Fig. 4. Plane-view SEM images of Cu deposition films on the Al_2O_3 substrate using (a) 2 μm Cu powder, (b) 5 μm Cu powder, and (c) 10 μm Cu powder. The inset images show cross-sections of a fractured Cu film deposited using 2 μm Cu powder and 5 μm Cu powder.

느려졌으며 전기 비저항은 $10.5 \pm 0.5 \text{ μΩ·cm}$ 로 다소 증가하였다. 10 μm의 분말을 사용한 경우에는 육안으로도 코팅층이 성막되지 않았으며, 전기 비저항 또한 측정할 수 없었다. 이와 같은 결과를 통해, 2 μm 크기의 입자들이 코팅층을 형성하는 데 주로 기여하며, 5 μm 크기 이상의 입자들은 동일 조건에서 충분한 소성 변형이 일어나지 않고 치밀한 코팅층 형성이 어려워 입자들은 단지 분쇄되어 치밀한 결합은 이루어지지 않은 것으로 생각된다 [14].

그림 4는 Cu 입자사이즈에 따른 코팅층의 표면 및 단면 미세구조를 관찰한 결과이며, 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 2 μm의 입자사이즈를 사용한 경우, 두께가 8 μm인 치밀한 막을 얻을 수 있었으며, 1 μm 수준으로 crater가 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 반면에 5 μm의 입자사이즈를 사용한 경우, 두께가 1 μm 이하로 감소하였으며, 큰 사이즈의 crater를 확인하였다(그림 4(b)). 그리고 상기에 언급했듯이 10 μm의 입자

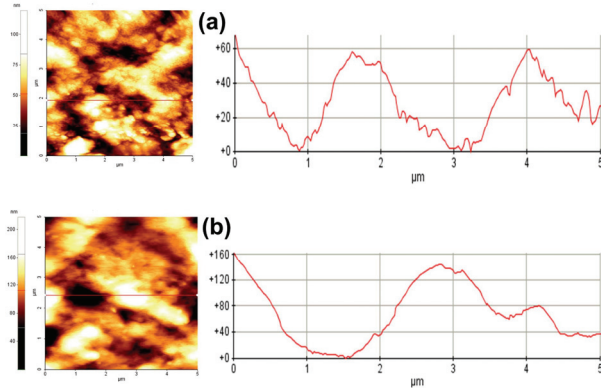


Fig. 5. Roughness profiles along selected lines in AFM topography of the Cu deposition films on the Al_2O_3 substrate using (a) 2 μm Cu powder and (b) 5 μm Cu powder.

사이즈를 사용한 경우 막이 형성되지 않았으며, 기판 표면에 부분적으로 평평해진 파우더가 붙어 있었다(그림 4(c)). 이 평평해진 파우더는 그림 2(d)의 입도분포에서 볼 수 있듯이, 10 μm 분말 내에 일부 존재하는 수 μm 의 입자들인 것으로 추정된다.

표면 거칠기와 crater의 형상을 확인하기 위해, 그림 5와 같이 AFM 측정을 진행하였다. 2 μm 의 입자사이즈를 사용한 경우에 표면 거칠기(Rms)는 20 nm이며, crater의 깊이와 직경은 각각 50 nm와 1~2 μm 수준이며, 5 μm 의 입자사이즈를 사용한 경우에 Rms는 45 nm, crater의 깊이와 직경은 각각 150 nm와 2~3 μm 로 증가하였다. 입자사이즈의 크기의 증가에 따라 표면 거칠기와 crater의 크기가 증가하는 현상은 입자가 기판 혹은 형성된 코팅층에 충돌할 때 발생하는 충돌 에너지와 관련이 깊다고 할 수 있으며, 입자의 사이즈가 크면 클수록 이와 같은 현상은 더 두드러지게 나타나며 막의 성장을 방해할 뿐만 아니라 형성된 막의 표면에 데미지를 주는 것으로 생각된다.

그림 6(a)와 (b)는 성막이 가능했던 2, 5 μm 의 입자사이즈를 사용한 경우의 Cu 필름들의 결정 구조와 내부 응력을 분석하기 위하여, Cu 필름과 파우더를 XRD로 각각 측정된 결과이다. 여기서, 만약 두께를 동일하게 맞추기 위해 성막속도가 낮은 Cu 필름(5 μm 의 입자 사용)을 장시간으로 제작할 경우, 파우더 충돌에 의한 두들김 효과(hammering effect)로 인해 두께가 두꺼워 질수록 내부응력이 증가하여 입자사이즈에 의한 내부응력의 기여도가 점차 작아질 것으로 생각된다

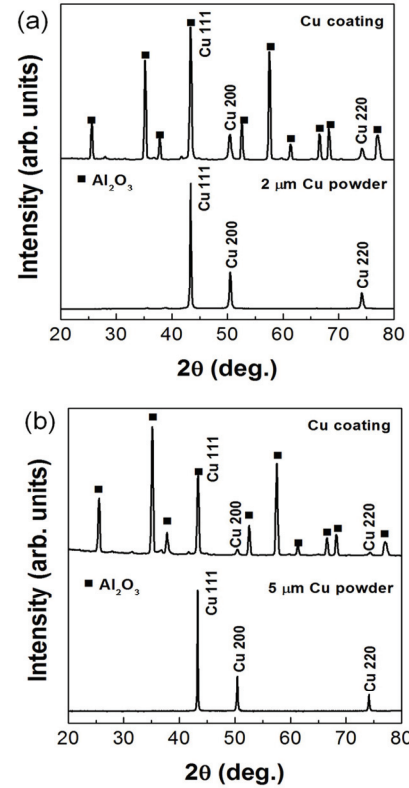


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Cu powder and Cu films deposited using (a) 2 μm and (b) 5 μm Cu powder.

[14]. 이에, 본 연구에서는 파우더 입자 크기만을 변수로 두어 동일 공정 조건으로 성막한 필름들의 XRD를 측정하여 각각의 내부 응력을 계산 및 비교하고자 하였다.

XRD 측정 결과로부터, 두 가지 종류의 Cu 코팅층 모두 Cu 파우더와 동일하게 Cu 결정 구조의 결정면에 해당하는 XRD 피크들을 보였다. 또한, Cu 필름의 XRD 피크 강도가 Cu 파우더 보다 약하고 더 넓어진 것을 확인할 수 있는데 이는 파우더가 충돌하고 소성 변형되면서 성장된 Cu 필름 내에 내부 응력이 존재하는 것으로 생각된다. 즉, 내부 응력의 정도는 파우더의 입자의 크기별 소성변형에 기인한다고 볼 수 있다. 이와 같은 가정을 확인하기 위하여 Williamson-Hall (WH) 공식을 사용하여 내부 응력(internal strain)을 계산하였다. 이 방법은 최대 반가폭(full width half maximum, FWHM)의 넓어짐을 결정자사이즈와 내부 응력의 영향으로 각각 나누어 계산할 수 있다. WH 기본 공식은 다음과 같다 [15].

Table 2. Cu particle size and diffraction plane dependance of peak width (β , 2θ).

Diffraction planes	Particle size (μm)	
	2	5
(200)	0.529°	0.534°
(220)	0.692°	0.677°
(311)	0.920°	0.877°
(400)	1.524°	1.435°

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} = \frac{0.9\lambda}{t \cos\theta} + \frac{4(\Delta d)\sin\theta}{d \cos\theta} \quad (1)$$

위 식에서 β 는 XRD 피크의 FWHM이며, λ 는 입사 X-ray의 파장, θ 는 회절각도, t 는 결정자사이, d 는 면간거리이다. 하기의 공식 (2)는 공식 (1)을 정리한 것이며, XRD 피크로부터 구한 최대 반가폭 β 값 이용하고 $4\sin\theta$ 와 $\beta\cos\theta$ 를 각각 변수로 두고 기울기를 ($\Delta d/d$) 계산하여 내부 응력을 구하였다.

$$\beta\cos\theta = \frac{0.9\lambda}{t} + \frac{(\Delta d)}{d}4\sin\theta \quad (2)$$

표 2에 입자사이즈별로 코팅한 Cu 필름들의 각 결정면에 해당하는 XRD 피크의 β 각도값을 정리하였으며, 데이터의 정확성을 높이기 위해 고각도 영역에서의 XRD 피크들을 사용하였다.

그림 7에서 볼 수 있듯이, 두 가지 Cu 필름에서 $4\sin\theta$ (x축)과 $\beta\cos\theta$ (y축)의 변화는 거의 선형적이므로 기울기를 통해 내부 응력을 계산하였다. 그 결과, 2 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우, 3.307×10^{-3} 의 내부 응력을 보인 반면에, 5 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우에는 2.76×10^{-3} 의 값으로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 금속 입자들의 소성변형에 의한 필름의 내부 응력은 출발 원료의 입자 사이즈에 영향을 크게 받는다고 볼 수 있다. 즉, 2 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우에 큰 소성변형에 의해 Al_2O_3 기판 상의 움푹 들어간 부분을 치밀하게 채우게 되고, 반복적인 충돌 및 소성변형에 의해 금속 막이 성장하는 것으로 생각되며, 이로부터 결국 높은 성막율과 낮은 전기 비저항을 얻을 수 있는 것으로 생각된다. 향후 AD법에 의해 금속 재료를 치밀하게 성막함에

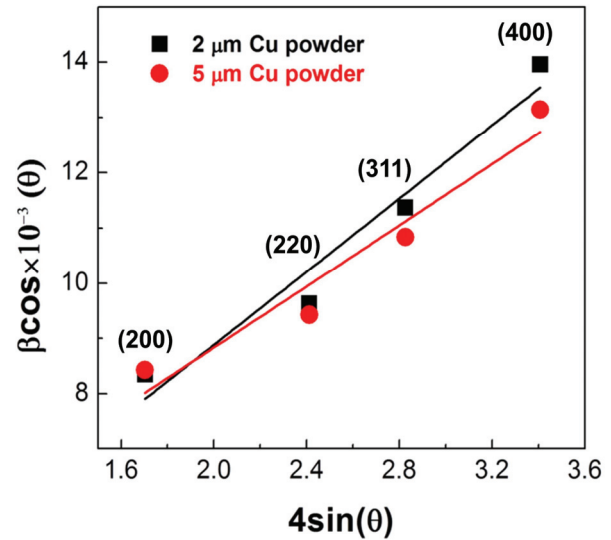


Fig. 7. Williamson-Hall plots of Cu films deposited using 2 μm Cu powder and 5 μm Cu powder.

있어, 본 연구결과는 금속필름의 AD공정 조건에 대한 기본 정보 및 적절한 입자사이즈의 초기 선정에 있어 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구는 Cu 필름의 제작에 있어 입자 사이즈에 대한 영향을 확인 함과 동시에 Cu 필름의 성막 메커니즘에 대해 조사하였다. 2 μm 의 Cu 입자를 사용하여 Cu 필름을 제작한 경우에 가장 높은 성막율($1.6 \pm 0.2 \mu\text{m}/\text{min}$)과 낮은 비저항 값($9.42 \pm 0.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)을 보였으며, 5 μm 의 입자를 사용한 경우 성막율이 급격히 낮아지고 비저항 값은 다소 높아졌으며, 10 μm 의 입자를 사용한 경우에는 성막 조차 되지 않음을 확인 하였다. Cu 입자사이즈에 따른 코팅층의 표면 및 단면 미세구조와 AFM으로 표면조도를 관찰한 결과, 5 μm 의 입자를 사용한 경우에 2 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우보다 2배 이상의 표면거칠기와 crater를 확인할 수 있었다. 또한, 2 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우, 3.307×10^{-3} 의 내부 응력을 보인 반면에, 5 μm 의 Cu 입자를 사용한 경우에는 2.76×10^{-3} 의 값으로 낮아짐을 확인할 수 있었다. 즉, 출발 금속 원료의 입자 사이즈에 따른 소성 변형율이 성막 특성 및 막질에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

REFERENCES

- [1] B. T. Lee, S. Hayashi, T. Hirai, and K. Hiraga, *Mater. Trans.*, **34**, 573 (1993). [DOI: <http://doi.org/10.2320/matertrans1989.34.573>]
- [2] J. Akedo, *J. Am. Ceram. Soc.*, **89**, 1834 (2006). [DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x>]
- [3] J. Akedo, *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 181 (2008). [DOI: <http://doi.org/10.1007/s11666-008-9163-7>]
- [4] Y. Imanaka, N. Hayashi, M. Takenouchi, and J. Akedo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**, 2789 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.11.055>]
- [5] J. M. Oh and S. M. Nam, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 09KA07 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.48.09ka07>]
- [6] J. Ryu, D. S. Park, B. D. Hahn, J. J. Choi, W. H. Yoon, K. Y. Kim, and H. S. Yun, *Appl. Catal. B*, **83**, 1 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.01.020>]
- [7] T. Fujihara, M. Tsukamoto, N. Abe, S. Miyake, T. Ohji, and J. Akedo, *Vacuum*, **73**, 629 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2003.12.082>]
- [8] D. W. Lee, M. C. Shin, Y. N. Kim, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **43**, 1044 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.037>]
- [9] J. Akedo and M. Lebedev, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 6980 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1143/jjap.41.6980>]
- [10] D. W. Lee, H. J. Kim, and S. M. Nam, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1115 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.57.1115>]
- [11] D. M. Chun and S. H. Ahn, *Acta Mater.*, **59**, 2693 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.01.007>]
- [12] D. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Yun, and S. M. Nam, *J. Am. Ceram. Soc.*, **94**, 3131 (2011). [DOI: <http://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x>]
- [13] Y. H. Kim, J. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Yun, S. M. Nam, *Ceram. Int.*, **38S**, S201 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.04.083>]
- [14] D. W. Lee, O. Y. Kwon, W. J. Cho, J. K. Song, and Y. N. Kim, *Nanoscale Res. Lett.*, **11**, 1 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1378-9>]
- [15] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta Metall.*, **1**, 22 (1953). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)]