



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0061096
(43) 공개일자 2017년06월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C25C 7/00 (2006.01) C23F 1/14 (2006.01)
C23F 1/30 (2006.01) C23F 1/40 (2006.01)
C23F 1/46 (2006.01) C25C 1/20 (2006.01)
C25C 7/02 (2006.01) C25C 7/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C25C 7/00 (2013.01)
C23F 1/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0158667

(22) 출원일자 2016년11월25일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020150165793 2015년11월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인

솔브레인 주식회사

경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34 (삼평동)

(72) 발명자

송용성

세종특별자치시 누리로 27, 611동 2604호(한솔동, 첫마을 6단지)

(74) 대리인

특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 9 항

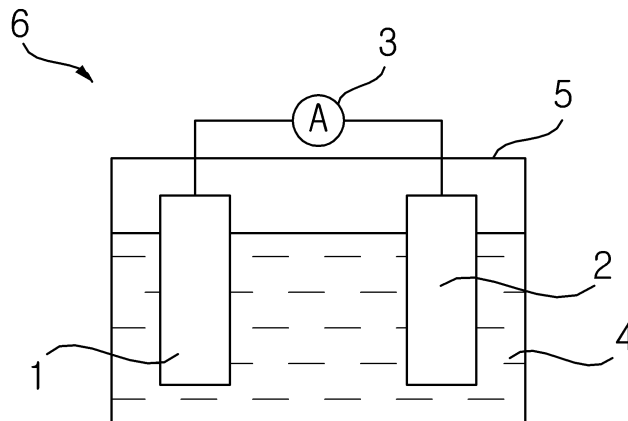
(54) 발명의 명칭 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치 및 방법

(57) 요약

본 발명은 식각 대상이 식각액에 의해서 분해되는 식각 반응을 거친 식각 폐액으로부터 은(Ag)을 석출하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

본 발명의 은 석출 장치 및 상기 장치를 통한 은 석출 방법을 통하여, 식각 폐액에 용해된 은 이온을 석출시킴으로써, 식각 과정에서 은이 재환원 및 흡착되어 일어날 수 있는 불량발생률을 줄이고, 식각 매수를 증가시키는 효과를 가진다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23F 1/30 (2013.01)

C23F 1/40 (2013.01)

C23F 1/46 (2013.01)

C25C 1/20 (2013.01)

C25C 7/02 (2013.01)

C25C 7/06 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

은을 포함하는 식각 폐액이 채워진 석출조;

서로 대향하여 배치된 제 1 석출용 전극과 제 2 석출용 전극; 및

상기 제 1 석출용 전극과 상기 제 2 석출용 전극을 연결하여 전류를 인가하는 정류기를 포함하는 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제 1 석출용 전극은 캐소드(cathode)이고, 상기 제 2 석출용 전극은 애노드(anode)인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제 1 석출용 전극 및 상기 제 2 석출용 전극은 상기 식각 폐액에 대하여 불용성인 금속으로 이루어진 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제 1 석출용 전극은 Pt, Ir, Au, Al, Ag, 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제 2 석출용 전극은 Pt, Ir, Au, 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 식각 폐액은 조성물 총 중량에 대하여, 과산화수소 1 내지 20 중량%, pH조절제 0.1 내지 4 중량%, 킬레이 트화제 0.1 내지 5 중량%, 고리형 아민 화합물 0.01 내지 3 중량%, 및 물 72 내지 98.79 중량%를 포함하는 식각 액을 사용하여 식각 반응시키는 과정에서 발생하는 식각 폐액인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 식각 폐액은 조성물 총 중량에 대하여 질산 1 내지 10 중량%, 인산 50 내지 75 중량%, 초산 1 내지 20 중량%, 보조 산화물 용해제 0.5 내지 3 중량%, 함불소형 탄소계 계면활성제 0.001 내지 0.01 중량%, 및 전체 조성물의 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함하는 식각액을 사용하여 식각 반응시키는 과정에서 발생하는 식각 폐액인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치.

청구항 8

은의 단일막, 은합금의 단일막 및 은과 투명도전성 금속으로 구성된 다중막으로 이루어진 군에서 선택되는 어느

하나의 막을 포함하는 기판에 식각액을 사용하여 식각 반응시키는 단계;

상기 식각 반응에서 발생된 식각 폐액을 식각 폐액 송류장치를 통해 식각조에서 은(Ag) 석출조로 이송시키는 단계;

상기 은 석출조에 제 1 석출용 전극, 제 2 석출용 전극을 연결하는 단계; 및

상기 제 1 석출용 전극 및 제 2 석출용 전극에 전류를 인가하여 상기 식각 폐액에서 은(Ag)을 석출하는 단계를 포함하는 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제 1 석출용 전극 및 제 2 석출용 전극에 인가되는 전류는 0.1 내지 8.5 A의 범위이고, 전압은 1 내지 5 V의 범위인 것인 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 식각 대상이 식각액에 의해서 분해되는 식각 반응을 거쳐 생성된 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 기술에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 보다 자세하게는 은 또는 은합금으로만 이루어진 단일막, 은과 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide)같은 투명도전성 금속으로 구성된 다중막, 및 상기 다중막에 기타 다른 금속이 포함된 복합막, 특히 투명전극/은/투명전극 삼중막의 식각 이후 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 액정 표시 장치(Liquid Crystal Display)는 현재 가장 널리 사용되고 있는 평판표시장치(FPD, Flat Panel Display) 중 하나로서, 전극이 형성되어 있는 두 장의 기판과 그 사이에 삽입되어 있는 액정층으로 이루어져, 전극에 전압을 인가하여 액정층의 액정 분자들을 재배열시킴으로써 투과되는 빛의 양을 조절하는 표시 장치이다.

[0004] 액정 표시 장치는 한쪽 기판에는 복수의 화소 전극이 매트릭스 형태로 배열되고, 다른 기판에는 하나의 공통 전극이 기판 전면을 덮은 두 개의 기판에 전계 생성 전극이 각각 구비되어 있는 형태가 주로 사용된다. 이러한 액정 표시 장치에서 화상의 표시는 각 화소 전극에 별도의 전압을 인가하여 이루어지는데, 각 화소 전극에 인가되는 전압을 스위칭하기 위한 박막 트랜지스터를 제어하기 위한 게이트선(gate line)과 전압을 전달하는 데이터선(data line)을 기판 상에 형성한다.

[0005] 액정 표시 장치는 전류 주입형 소자 장치이므로, 소비전력은 전극라인의 저항에 크게 의존한다. 전극라인의 저항이 높으면 흐름 전류에 의해 큰 전압강하가 일어나고, 고르지 못한 휘도를 생기게 하여 표시 품질을 훼손한다.

[0006] 그러나 상기 액정 표시 장치가 점점 대형화됨에 따라, 게이트선 및 데이터선의 길이가 길어지고, 배선의 저항이 점차 증가한다. 따라서, 종래에 주로 사용하던 크롬(Cr : 비저항 $12.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 몰리브덴(Mo : 비저항 $5 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 알루미늄(Al : 비저항 $2.65 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) 및 이들의 합금을 배선으로 계속 이용하는 것은 표시 장치의 대형화 및 고해상도 실현을 어렵게 만드는 원인으로 작용하고 있다.

[0007] 따라서, 집적회로와 표시소자의 고밀도화 및 대형화에 따라, 인쇄회로기판과 표시패널기판에서의 도전성 배선 폭은 계속 좁아지게 되고, 배선재료 및 전극의 저저항화가 요구되고 있으며, 이러한 저항 증가에 의한 신호 지연 등의 문제를 해결하기 위해서는, 상기 게이트선 및 데이터선 등의 배선을 최대한 낮은 비저항을 가지는 재료로 형성할 필요가 있다.

[0008] 또한, 산화주석인듐(ITO, Indium Tin Oxide)과 산화아연인듐(IZO, Indium Zinc Oxide)과 같은 도전성 금속으로 구성되는 투명전극은 빛에 대한 투과율이 비교적 뛰어나고, 도전성을 가지므로 평판 표시 장치에 사용되는 칼라

필터의 전극으로 널리 쓰이고 있는데, 이들 투명전극 또한 높은 시트저항을 가져 응답속도 개선을 통한 평판 표시 장치의 대형화 및 고해상도 실현에 장애가 되고 있다.

[0009] 이를 보완하기 위해서, 표시패널 영역에서 투명전극끼리의 배선에 저항치가 작은 보조 금속라인을 보조전극으로 사용하여 저저항화를 도모하고 있다. 즉, 기판상에 전극을 패터닝하여 적층하고, 그 위에 금속 라인을 패터닝하여 적층하고, 그 후 유기화합물로 된 유기재료층과 격벽을 패터닝하여 적층하고, 대향전극을 적층하여 각 소자를 형성하고, 음극과 양극의 각각을 외부단자에 접속되도록 형성하고 있다. 하지만, 이 또한 보조전극 물질에 따라 저저항화가 변화하는 문제가 발생할 수 있다.

[0010] 따라서, 기존 평판 표시 장치에 적용되는 금속들에 비해 낮은 비저항과 높은 휘도를 가지는 은(Ag : 비저항 약 $1.59 \times 10^{-8} \Omega m$)막, 은합금막 또는 은막이나 은합금막을 포함하는 다층막을 칼라필터의 전극, LCD 배선 및 반사판에 적용하여 평판 표시 장치의 대형화와 고해상도 및 저전력 소비 등을 실현하기 위한 노력이 요구되고 있는 실정이다.

[0011] 그러나, 은(Ag)은 유리 등의 절연 기판 또는 진성 비정질 규소나 도핑된 비정질 규소 등으로 이루어진 반도체 기판 등의 하부 기판에 대해 접착성(adhesion)이 극히 불량하여 증착이 용이하지 않고, 배선의 들뜸(lifting) 또는 벗겨짐(peeling)이 쉽게 유발된다. 또한, 은(Ag) 도전층이 기판에 증착된 경우에도 이를 패터닝하기 위해 식각하는 경우 은금속의 측면 식각길이(포토리소그래피 밀로 남아있어야 할 금속의 손실정도)가 크거나, 은이 과도하게 식각되거나, 불균일하게 식각되어 배선의 들뜸 또는 벗겨짐 현상이 발생하고, 배선의 프로파일이 불량하게 된다. 또한, 이렇게 과도하게 식각된 은의 표면층이 드러나게 되면, 후속 공정 중 열처리에 의해 은이 기판 표면에서 떨어져 재흡착되는 문제가 발생할 수도 있다. 따라서, 은을 배선으로 활용할 경우, 식각공정에서의 불량률을 저감시키기 위한 식각액 및 식각방법에 대한 기술발전이 요구된다.

[0012] 습식 식각(Wet etching)은 목표 금속만을 부식 용해하는 성질을 가지는 액체의 식각 용액(etchant)에 웨이퍼를 넣어 액체-고체(liquid-solid) 화학반응에 의해 식각이 이루어지는 방법으로, 주로 평판표시장치의 제조공정에서 금속막의 습식 식각, 프린트 배선판 제조, 금속 명판 제조, 반도체 소자 제조와 같은 분야에서 사용된다.

[0013] 습식 식각의 처리방법으로는 식각액(etchant)을 채운 용기 내에서 침식하는 딥(Dip)식이 간편하지만, 용기 내에서 약품을 흔들거나 뒤섞어 금속을 부식 용해한 약품을 흘려보내서 처리면에 신선한 약품을 공급할 필요가 있기 때문에, 이러한 부분을 개선하여 처리 대상에 스프레이로 약품을 내뿜는 스프레이식, 스피너로 불리는 회전대에 기판을 달고 약품을 적시는 스프링식 등이 등장하고 있다.

[0014] 그러나, 습식 식각은 식각하고자 하는 필름이 대부분의 식각액(etchant)에 직접 녹는 것이 아니고 액상이나 기상 생성물로 바뀌어 제거되는 화학반응을 거치면서 문제가 발생할 수 있다. 이때 기상생성물이 생기는 경우, 미세구조에 마이크로 거품이 달라붙어 식각을 방해하는 경우가 생길 수 있고, 액상생성물이 생기는 경우에도 식각된 필름 조성물이 식각액에 용해되는 농도에 따라 식각 속도가 느려지기 때문에 식각 공정의 제어에 문제가 생길 수 있다. 또한, 식각 폐액에 용해된 필름 조성물의 농도에 따라 재환원 및 흡착으로 인한 불량이 발생할 수도 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제0264446호(에칭폐액의 재이용방법)
(특허문헌 0002) 한국등록특허 제0579421호(은 식각액 조성물)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 목적은 낮은 비저항의 은을 사용한 표시 장치의 제조에 있어서, 은(Ag) 이온이 재환원 및 흡착되어 생길 수 있는 불량발생률을 최소화하고자 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 상기 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 은을 포함하는 식각 폐액이 채워진 석출조; 서로 대향하여 배치된 제 1 석출용 전극과 제 2 석출용 전극; 및 상기 제 1 석출용 전극과 상기 제 2 석출용 전극을 연결하여 전류를 인가하는 정류기를 포함하는 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치를 제공한다.

[0019] 상기 제 1 석출용 전극은 캐소드(cathode)이고, 상기 제 2 석출용 전극은 애노드(anode)일 수 있다.

[0020] 상기 제 1 석출용 전극 및 상기 제 2 석출용 전극은 상기 식각 폐액에 대하여 불용성인 금속으로 이루어질 수 있다.

[0021] 상기 제 1 석출용 전극은 Pt, Ir, Au, Al, Ag, 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0022] 상기 제 2 석출용 전극은 Pt, Ir, Au, 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0023] 상기 식각 폐액은 a) 조성물 총 중량에 대하여, 과산화수소 1 내지 20 중량%, pH조절제 0.1 내지 4 중량%, 킬레이트화제 0.1 내지 5 중량%, 고리형 아민 화합물 0.01 내지 3 중량%, 및 물 72 내지 98.79 중량%를 포함하는 식각액, 또는 b) 조성물 총 중량에 대하여 질산 1 내지 10 중량%, 인산 50 내지 75 중량%, 초산 1 내지 20 중량%, 보조 산화물 용해제 0.5 내지 3 중량%, 함불소형 탄소계 계면활성제 0.001 내지 0.01 중량%, 및 전체 조성물의 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함하는 식각액을 사용하여 식각 반응시키는 과정에서 발생하는 식각 폐액일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 바람직한 일 실시예에 따르면, 은의 단일막, 은합금의 단일막 및 은과 투명도전성 금속으로 구성된 다중막으로 구성된 군에서 선택된 하나의 금속막을 포함하는 기판에 식각액을 사용하여 식각 반응시키는 단계; 상기 식각 반응에서 발생한 식각 폐액을 식각 폐액 송류장치를 통해 식각조에서 은(Ag) 석출조로 이송시키는 단계; 상기 은 석출조에 제 1 석출용 전극, 제 2 석출용 전극을 연결하는 단계; 및 상기 제 1 석출용 전극 및 제 2 석출용 전극에 전류를 인가하여 상기 식각 폐액에서 은(Ag)을 석출하는 단계를 포함하는 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 방법을 제공할 수 있다.

[0025] 상기 제 1 석출용 전극 및 제 2 석출용 전극에 인가되는 전류는 0.1 내지 8.5 A의 범위이고, 전압은 1 내지 5 V의 범위일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명은 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치 및 방법을 제공하여, 식각 폐액에 용해된 은을 석출시킴으로써, 습식 식각 과정에서 은이 재환원 및 흡착되어 일어날 수 있는 불량발생물을 줄이는 효과를 가진다.

[0027] 또한, 본 발명은 식각 폐액을 회수하여 은을 석출하는 장치 및 방법을 제공하여, 식각 처리매수를 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치를 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 식각 장치 및 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치의 모식도이다.

도 3a는 본 발명의 일 실시예에서 설명하고 있는 식각하고자 하는 필름의 모식도이다.

도 3b는 본 발명의 일 실시예에서 설명하고 있는 식각 중간 단계의 필름의 모식도이다.

도 3c는 본 발명의 일 실시예에서 설명하고 있는 식각된 필름의 모식도이다.

도 4a 및 4b는 본 발명의 실시예 1에 따른 포집 평가시 은이 석출된 전극 표면에 대한 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수

있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지는 않는다.

- [0030] 본 발명의 명세서에서 사용하는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 '포함한다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성, 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 본 발명은 식각 대상이 식각액에 의해서 분해되는 식각반응 이후 식각 폐액으로부터 은(Ag)을 석출하는 기술에 관한 것으로, 보다 바람직하게는 은 또는 은합금으로만 이루어진 단일막, 은과 ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide)같은 투명도전성 금속으로 구성된 다중막, 및 상기 다중막에 기타 다른 금속이 포함된 복합막, 특히 투명전극/은/투명전극 삼중막의 식각 이후 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치 및 방법에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치는 은을 포함하는 식각 폐액이 채워진 석출조, 서로 대향하여 배치된 제 1 석출용 전극과 제 2 석출용 전극 및 상기 제 1 석출용 전극과 상기 제 2 석출용 전극을 연결하여 전류를 인가하는 정류기를 포함한다.
- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치를 나타내는 모식도이고, 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 식각장치 및 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치의 모식도이다. 이하, 도 1 및 도 2를 참고하여 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 장치에 대하여 설명하도록 하겠다.
- [0034] 상기 도 1에서 도시한 바와 같이, 상기 은(Ag) 석출장치(6)는 은(Ag) 석출조(5), 상기 은 석출조(5)에 담지된 식각 폐액(4), 제 1 석출용 전극(1), 제 2 석출용 전극(2) 및 정류기(3)를 포함하여 구성된다.
- [0035] 보다 상세하게 상기 은(Ag) 석출장치(6)는 은(Ag) 석출조(5) 내에 서로 마주보는 제 1 석출용 전극(1)과 제 2 석출용 전극(2)이 배치되어 있으며, 상기 두 전극(1, 2)에는 정류기(3)가 연결되어 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제 1 석출용 전극(1)은 캐소드(cathode)이고, 상기 제 2 석출용 전극(2)은 애노드(anode)가 될 수 있다. 상기 캐소드가 되는 제 1 석출용 전극(1)은 상기 제 2 석출용 전극(2) 보다 환원력이 강한 금속이 사용되는 것이 바람직하며, 또한 상기 제 1 석출용 전극(1) 및 상기 제 2 석출용 전극(2)은 상기 식각 폐액(4)에 대하여 불용성인 금속으로 구성될 수 있다. 보다 상세하게 상기 제 1 석출용 전극(1)은 Pt, Ir, Au, Al, Ag, 및 이들의 합금 등으로 구성될 수 있으며, 상기 제 2 석출용 전극(2)은 Pt, Ir, Au, 및 이들의 합금 등으로 구성될 수 있다.
- [0037] 상기 정류기(3)에 인가된 전류는 0.1 내지 8.5 A의 범위로 조절될 수 있으며, 전압은 1 내지 5 V의 범위에서 선택될 수 있다. 상기 전류 범위는 보다 바람직하게 2 내지 7 A, 보다 더 바람직하게는 2.5 내지 6.5 A의 범위로 인가할 수 있다. 상기 전압 범위는 보다 바람직하게는 1.5 내지 4.5 V 범위, 보다 더 바람직하게는 2 내지 4 V 범위일 수 있다. 상기 전류범위가 0.1 A 미만인 경우, 식각 폐액내 식각 반응이 우세하여 금속의 미석출 문제가 발생할 수 있고, 8.5 A를 초과할 경우, 석출용 전극에서 식각액이 분해되어 식각 처리 매수가 감소하는 단점을 가질 수 있다. 또한, 상기 전압범위가 1 V 미만인 경우, 식각 폐액내 식각 반응이 우세하여 금속이 미석출되는 문제가 발생할 수 있고, 5 V를 초과할 경우, 석출용 전극에서 식각액이 분해되어 식각 처리 매수가 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0038] 상기 식각 폐액(4)은 도 3의 식각조(7)에서 식각 반응을 야기하는 식각액과 조성이 유사할 수 있으나, 식각 반응에서 용해된 식각 필름의 조성이 더 추가되어 있을 수도 있다. 또한, 상기 식각 폐액(4)은 선택적으로 은(Ag)의 환원반응을 촉진하기 위한 환원제가 더 첨가될 수도 있다. 상기 환원제는 히드라진(hydrazine), 과산화수소(hydroperoxide), 포르말린(formalin), 수산(oxalic acid) 등과 같은 액상 조성물, 또는 수소(H₂)와 일산화탄소(CO) 가스 등과 같은 기상 조성물에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 식각액은 식각하고자 하는 물질에 화학적인 반응을 야기하고 부식시켜 특정 부위를 깎아내게 하는 매체이다. 상기 식각액의 한 예로서 액체산 혹은 액체염기, 및 산, 염기 또는 그 염의 전해 용액을 포함할 수 있으며, 특히, 유기산, 무기산, 루이스 산, 루이스 염기, 혹은 그들의 용액이 전해액으로 바람직하게 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 식각액의 구성으로는 식각 대상인 금속 식각필름(14)의 식각 될 부분의 재료에 따라 적절한 물질이 선택될 수 있다. 예를 들어, 불산, 인산, 황산, 과산화수소, 염산, 수산화칼륨, 염화 나트륨, 염화

칼륨, 염화 알루미늄, 염화 아연, 염화 주석, 페릭 크로라이트 소듐 나이트라이드 및 포타슘 나이트라이드의 수용액, 하이드로크로릭 산, 니트릭 산 및 설퍼릭 산 등의 산 및 상기 산들의 수용액을 포함하는 각종 액체로부터 적절하게 선택될 수 있다.

[0040] 또는, 상기 식각액의 다른 한 예로는 기존 은 또는 은합금 막의 식각에 통상적으로 사용되는 질산, 인산, 초산 및 과산화수소에서 선택될 수 있으며, 은에 대한 식각 특성을 개선하기 위해 보조 산화물 용해제와 계면활성제, pH조절제, 킬레이트화제, 아민화합물, 버퍼용액, 금속 이온 봉쇄제, 부식 방지제, 물, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 어느 하나 이상의 첨가제를 더 포함하여 구성될 수 있다.

[0041] 상기 보조 산화물 용해제는 황산계 및 과염소산계를 사용할 수 있으며, 구체적으로는 황산, 황산암모늄, 황산칼슘, $(CH_3)_2SO_4$, $(C_2H_5)_2SO_4$, $H_3NCH_2CH_2NH_3SO_4$, $(NH_3OH)_2SO_4$, $[N(CH_3)_4]SO_4H$, $[N(C_2H_5)_4]SO_4H$ 등의 SO_4^{2-} 화합물과 과염소산, 과염소산나트륨, 과염소산칼륨, 과염소산바륨, 과염소산마그네슘과 과염소산리튬 등의 ClO_4^- 화합물을 사용할 수 있다.

[0042] 상기 계면활성제는 보다 상세하게는 함불소형 탄소계 계면활성제를 사용할 수 있으며, 암모늄 플루오르알킬 술폰이미드, $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SO_3^-NH_4^+$, $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2SO_3H$, $(C_nF_{2n+1}CH_2CH_2O)_xPO(OH)_y(OCH_2CH_2OH)_z$, $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2O(OCH_2CH_2OH)_xH$, $C_nF_{2n+1}SO_2N(C_2H_5)(CH_2CH_2)_xH$, $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCH_2(OH)CH_2CH_2N(C_nF_{2n+1})_2$, 및 $C_nF_{2n+1}CH_2CH_2OCH_2(OCH_2CH_2)_nCH_2CH_2N(C_nF_{2n+1})_2$ [상기 식에서, n은 1 내지 20의 정수이고, x, y 및 z는 $x+y+z=3$ 을 만족하는 실수이다] 등이 있다.

[0043] 상기 pH 조절제는 암모늄염, 소듐염, 및 포타슘염 중에서 선택되는 1종 이상의 염화합물을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 이암모늄 시트레이트, 암모늄 아세테이트, 암모늄 이수소 포스페이트, 이나트륨 시트레이트, 나트륨 아세테이트, 나트륨 수소 포스페이트 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 킬레이트화제는 은의 식각액과 은이 반응하는 경우, 안정성이 저하될 우려가 있기 때문에 이를 개선하기 위해 사용된다. 상기 킬레이트화제는 보다 상세하게는 아세트산, 글리콜산, 시트르산, 옥살산, 말론산 등의 카르복실산 계열의 화합물을 들 수 있으며, 이들의 1종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0045] 상기 아민 화합물은 은의 식각 속도를 조절하는 역할을 하며, 보다 바람직하게는 고리형 아민 화합물을 사용할 수 있다. 상기 아민 화합물의 구체적인 예로는 피롤리딘, 피롤린, 피롤, 인돌, 피라졸, 이미다졸, 피리미딘, 푸린 및 피리딘과 이들의 유도체를 들 수 있으며, 이들의 1종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0046] 상기 버퍼용액은 은의 식각 속도를 늦춤으로써, 등방성 식각을 사이드 에칭이 비교적 적게 일어나는 이방성 식각으로 조절할 수 있는 역할을 한다. 상기 버퍼용액은 예를 들어 질산:염화수소:물의 1:1:1 수용액이나, 암모니아수:과산화수소:메탄올의 1:1:4 용액, 요오드화 칼륨:요오드:물의 수용액 등에서 선택할 수 있다.

[0047] 바람직하게 본 발명에서는 상기 식각액의 일 예로 조성물 총 중량에 대하여, 과산화수소 1 내지 20 중량%, pH조절제 0.1 내지 4 중량%, 킬레이트화제 0.1 내지 5 중량%, 고리형 아민 화합물 0.01 내지 3 중량%, 및 물 72 내지 98.79 중량%를 포함하는 식각액 조성물일 수 있다.

[0048] 본 발명에서 사용할 수 있는 식각액의 다른 예로는 조성물 총 중량에 대하여 질산 1 내지 10 중량%, 인산 50 내지 75 중량%, 초산 1 내지 20 중량%, 보조 산화물 용해제 0.5 내지 3 중량%, 함불소형 탄소계 계면활성제 0.001 내지 0.01 중량%, 및 전체 조성물의 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함하는 식각액 조성물일 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 은(Ag) 석출장치(6)는 도 2에서 도시한 바와 같이, 식각조(7)에서 상기 식각액을 스프레이식으로 분사하는 노즐(8)을 통해 식각하고자 하는 필름(14)으로 식각액이 분사되고, 상기 분사된 식각액이 식각 반응을 거쳐 식각 폐액(4)이 되면, 식각 폐액 송류장치(9)를 통해 상기 은(Ag) 석출조(5)로 흘러들어오는 식각 장치(100)를 더 포함할 수 있다.

[0050] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 식각 폐액으로부터 은을 석출하는 방법은 (a) 은 또는 은합금의 단일막 또는 은과 투명도전성 금속으로 구성된 다중막을 포함하는 기판, 즉, 식각 필름(14)에 식각액을 사용하여 식각 반응을 시키는 단계, (b) 상기 식각 반응에서 발생된 식각 폐액(4)을 식각 폐액 송류장치(9)를 통해 식각조(7)에서 은

(Ag) 석출조(5)로 이송시키는 단계, (c) 상기 은 석출조(5)에 제 1 석출용 전극(1), 제 2 석출용 전극(2)을 연결하는 단계 및 (d) 상기 제 1 석출용 전극(1) 및 제 2 석출용 전극(2)에 전류를 인가하여 상기 식각 폐액에서 은(Ag)을 석출하는 단계를 포함한다.

[0051] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 본 발명에서 사용되는 은 또는 은합금 배선의 형성방법, 식각방법 및 식각 폐액에서 은을 석출하는 방법에 대하여 보다 자세하게 설명하도록 하겠다.

[0052] 본 발명의 은 또는 은합금 배선의 형성방법은 구체적으로, 1) 기판 상에 은 또는 은합금 도전층과 선택적으로 상기 은 또는 은합금 도전층을 피복하고 적층된 도전성을 갖는 도전보호층을 적층하여 도전막을 형성하는 증착 공정과, 2) 감광물질(PR(photoresist))을 코팅하는 코팅 공정과, 3) 소정 패턴의 포토마스크를 이용하여 노광하고, 노광 후 감광물질을 세척 및 현상하는 패턴 형성공정과, 4) 상기 패턴을 통해 도전층을 식각하는 식각(etching) 공정과, 5) 최종적으로 패턴 현상용 감광물질층을 박리하는 박리(strip) 공정을 포함하여 구성될 수 있다.

[0053] 이 중에서 식각(Etching) 장치(100)는 도 2에서 도시한 바와 같이 기판(10) 상에 형성된 은(Ag) 도전층(11) 및 레지스트 층(12)을 포함하는 식각 필름(14)에 대한 식각 공정을 수행하기 위한 식각조(7)와 상기 은(Ag) 도전층(11)에 대하여 식각력을 갖는 식각액과, 상기 식각조(7)에 배치되며 상기 식각 공정에 사용되는 식각액을 분사하는 노즐(8)과 상기 분사된 식각액이 식각 폐액 송류장치(9)를 통해 은(Ag) 석출장치(6)로 흘러들어오는 구성을 포함한다.

[0054] 도 3은 상기 식각장치(100)에서 일어나는 식각 과정을 통한 상기 식각 필름(14)의 변화를 설명하는 모식도이다. 이하 도 3a 내지 도 3c를 참조하여 식각과정을 설명하도록 하겠다.

[0055] 상기 식각 공정을 통해 은(Ag) 도전층(11)이 식각되는 과정은 도 3a 내지 도 3c를 통해 자세하게 도시되어 있다. 우선 식각액이 분사되기 전에는 도 3a와 같이 기판(10)상에 은(Ag) 도전층(11)이 증착되어 준비되고, 상기 은(Ag) 도전층(11) 상에 노광(exposure)과 현상(developing) 과정을 거쳐 소정의 패턴을 갖는 감광물질층(photoresist, PR)(12)이 식각 레지스트(etching resist)를 목적으로 적층되어 전체 식각 필름(14)이 준비된다.

[0056] 도 2의 상기 식각 장치(100) 중 상기 노즐(8)에서 상기 감광물질층(12)이 형성된 은(Ag) 도전층(11)으로 식각액이 분사되며 식각 공정이 진행된다. 일반적으로 감광물질층(12)은 금속층인 은(Ag) 도전층(11)에 비해 식각 속도가 현저히 낮기 때문에, 상기 감광물질층(12)이 형성되지 않고 노출된 은(Ag) 도전층(11) 부위가 식각액에 의해 제거되며 도 3c와 같은 회로 패턴이 형성된다. 식각 공정은 식각액에 의해 피식각물질, 즉 은(Ag) 도전층(11)과의 화학반응에 의한 물질교환에 의해 일어난다. 따라서, 식각이 진행됨에 따라 도 3b에서 살펴볼 수 있듯이, 은(Ag) 도전층(11)이 점차 식각되고, 그 위에 은(Ag) 식각 계면(13)이 형성된다. 이 계면(13)은 은(Ag) 도전층(11) 벽에서 서로 섞이지 않는 흐름으로 물질 교환에 제한을 받는데, 회로 패턴이 조밀할수록 상기 계면(13)의 두께는 증가하게 되어, 식각액 중 유효 식각성분의 이동이 제한되어 미세한 회로 패턴의 형성이 어렵다는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 계면(13)에서 식각액과 식각되고자 하는 필름의 화학반응 중 미세구조에 마이크로 거품이 달라붙어 식각을 방해하거나, 은(Ag) 이온이 재환원 및 흡착되어 불량이 발생하는 문제점 또한 발생할 수 있다.

[0057] 식각조(7)에서는 계속해서 식각 필름(14)의 식각반응이 일어나고, 상기 식각 반응 이후 식각 폐액(4)에는 식각된 은(Ag)이온의 농도가 증가하게 된다. 따라서, 이러한 식각 폐액(4)을 식각조(7)에 그대로 두게된다면, 식각력이 감소될 뿐 아니라, 은(Ag) 이온의 재환원 및 흡착에 의해 배선 형성에 불량을 야기할 수 있다.

[0058] 따라서, 본 발명에서는 은(Ag)이온의 농도가 높아진 상기 식각 폐액(4)을 식각 폐액 송류장치(9)를 통해 식각조(7)에서부터 은(Ag) 석출장치(6)로 이송하고, 상기에서 설명한 바와 같이 은을 석출하는 공정을 수행하여 불량 발생률을 낮추고, 또한 패트의 처리매수를 증가시키고자 하였다.

[0059] 상기 은 석출 장치(6)에서는 제 1 석출용 전극(1)과 상기 제 2 석출용 전극(2)에 연결된 상기 정류기(3)에서 전류가 인가됨에 따라 상기 캐소드 역할을 하는 제 1 석출용 전극(1) 주위에서 상기 식각 폐액(4) 속의 은(Ag)이 환원되어 석출될 수 있다. 석출된 은은 상기 제 1 석출용 전극(1) 표면 또는 주변부에 가라앉는 형태로 존재할 수 있으며, 은 석출 공정이 끝난 상기 식각 폐액(4)은 필터를 통해 상기 은 석출조(5)에서 배출될 수 있다. 은 석출공정이 끝난 식각 폐액(4)은 선택적으로 식각액 조성물을 추가하거나 제거하는 공정단계를 거친 뒤, 식각 반응에 재활용될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 따라서, 본 발명에서는 상기 계면(13)에서의 은(Ag) 이온이 재환원 되거나, 흡착되는 문제를 최소화 하고자 식

각 폐액(4)을 식각장치(100)로부터 회수하여 은(Ag)을 석출하는 장치(6)로 이송시키고, 상기 식각 폐액(4)에서 은을 석출하는 기술을 고안하게 되었다.

이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하도록 하겠다.

은(Ag) 식각에 사용되는 은 식각액의 모사 평가를 하기 위하여, 식각액에 은 파우더 1,000 ppm을 용해시킨 은 식각액을 1 L 전해조에 담은 뒤, 정류기에 양극과 음극을 각각 연결하여 전해 포집 평가를 실시하였다.

상기 전해 포집 평가에서 음극(Cathode)에는 Pt, Ir, Au, Al 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 하나를 선택 하되, 보다 바람직하게는 Ir을 선택하고, 양극(Anode)에는 Pt, Ir, Au 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 하나를 선택하되, 보다 바람직하게는 Ir을 선택하여 연결하였다.

양극과 음극을 준비된 은 식각액에 담근 뒤, 정류기를 통해 전류를 인가하여 전해 포집을 5분간 진행하였다.

실시예 1

실시예 1은 조성물 총 중량에 대하여 질산 6 중량%, 인산 50 중량%, 초산 15 중량% 및 전체 조성물의 총 중량이 100 %가 되도록 물을 포함하는 식각액 조성물을 사용하였다. 식각액에 은 파우더 1,000 ppm을 녹인 후 전극을 연결하여 2.5 A의 전류를 인가하여 식각액 내 은 석출 실험을 진행하였다.

도 4a 및 4b는 상기와 같은 전해 포집 평가가 종료된 후 은이 석출된 전극 표면에 대한 사진 이미지이다.

실시예 2

실시예 2는 실시예 1의 조건에서 인가 전류조건을 4.5 A로 변경하여 실험을 진행하였다.

실시예 3

실시예 3은 실시예 1의 조건에서 인가 전류조건을 6.5 A로 변경하여 실험을 진행하였다.

비교예 1

비교예 1은 실시예 1의 조건에서 인가 전류조건을 0.07 A로 변경하여 실험을 진행하였다.

비교예 2

비교예 2는 실시예 1의 조건에서 인가 전류조건을 9.5 A로 변경하여 실험을 진행하였다.

표 1

실험번호	식각액 내 은 (Ag) 이온 함량 (ppm)	인가 전압(V)	인가 전류(A)	전해포집 후 은 (Ag) 이온 함량 (ppm)	은(Ag) 이온 포 집량(ppm)
실시예 1	1011	2	2.5	923	88
실시예 2	1005	3	4.5	885	120
실시예 3	1008	4	6.5	863	145
비교예 1	1012	0.5	0.07	1002	10(식각발생)
비교예 2	1015	5.5	9.5	1007	8(기포발생)

상기 표 1의 결과에서 살펴볼 수 있듯이, 비교예 1의 은 석출공정과 같이 전극에 인가된 전류가 0.07 A일 경우에는 식각액에 의한 은의 식각반응이 석출보다 빠르게 이루어져 원활한 포집이 성립되기 어려웠다. 그리고, 비교예 2의 예와 같이 인가 전류가 9.5 A인 경우에는 전극 주변에서 식각액의 분해가 이루어져 수소와 산소 기포가 발생하여 포집에 방해가 될 뿐만 아니라, 식각액의 조성에도 영향을 줄 수 있는 등 부반응을 제어하기 어려웠다.

그러나, 실시예 1 내지 3의 결과와 같이 은의 석출 포집장치의 전극에 전류는 0.1 내지 8.5 A 범위이고, 전압은 1 내지 5 V의 범위 내에서는 전류 및 전압을 높일수록 은의 석출반응이 효과적으로 진행될 수 있었다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형

태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

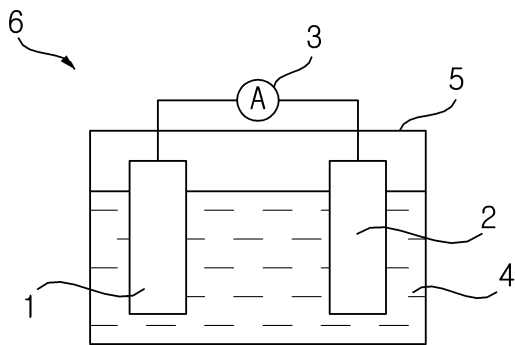
부호의 설명

[0080]

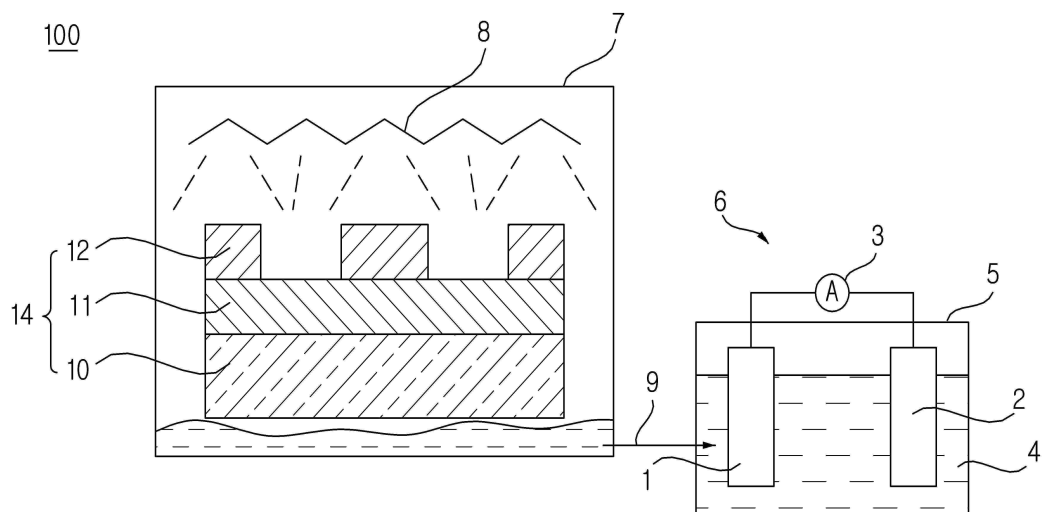
- 1 : 제 1 석출용 전극 2 : 제 2 석출용 전극
3 : 정류기 4 : 식각 폐액
5 : 은(Ag) 석출조 6 : 은(Ag) 석출 장치
7 : 식각조 8 : 노즐
9 : 식각 폐액 송류장치 10 : 기판
11 : 은(Ag) 도전층 12 : 감광물질층
13 : 은 식각 계면 14 : 식각 필름
100 : 식각 장치

도면

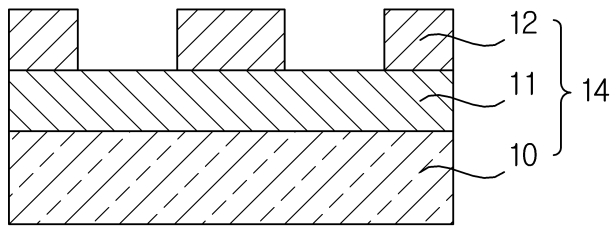
도면1



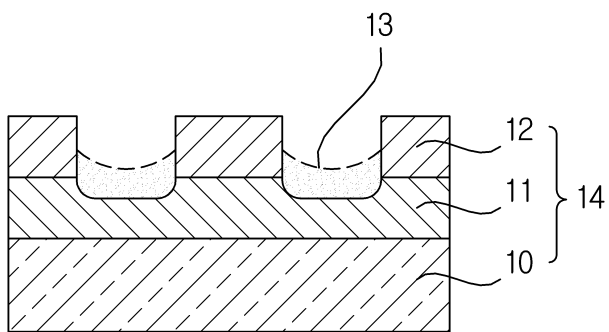
도면2



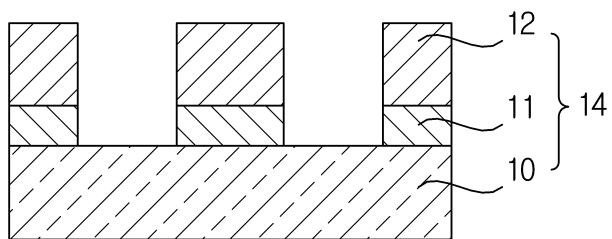
도면3a



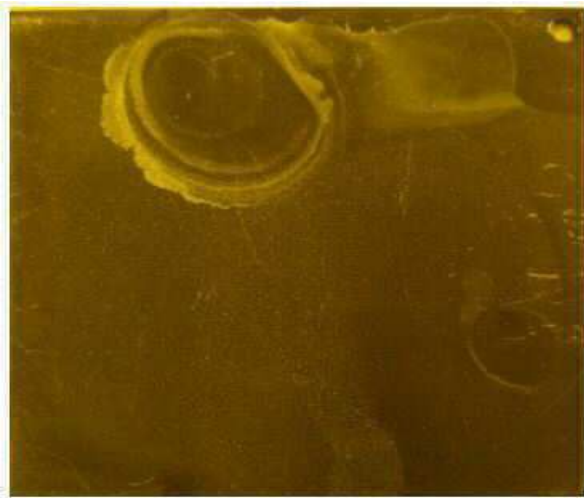
도면3b



도면3c



도면4a



도면4b

