

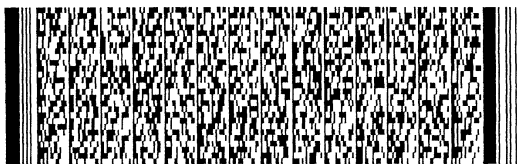
申請日期： 9/ 8 23	案號： 91119297
類別： C23F1/44	

(以上各欄由本局填註)

公 告 本

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	具有多成分之玻璃基板用的微細加工表面處理液
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 菊山裕久 2. 宮下雅之 3. 藪根辰弘 4. 大見忠弘
	姓名 (英文)	1. 2. 3. 4.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本
	住、居所	1. 日本國大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 史鐵勒傑米華股份有限公司內 2. 日本國大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 史鐵勒傑米華股份有限公司內 3. 日本國大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地 史鐵勒傑米華股份有限公司內 4. 日本國宮城縣仙台市青葉區米袋2丁目1番17號301
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 史鐵勒傑米華股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1.
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國大阪府大阪市中央區淡路町3丁目6番3號
	代表人 姓名 (中文)	1. 深田純子
	代表人 姓名 (英文)	1.



本案已向

國(地區)申請專利

日本 JP

申請日期

2001/08/24 2001-255387

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

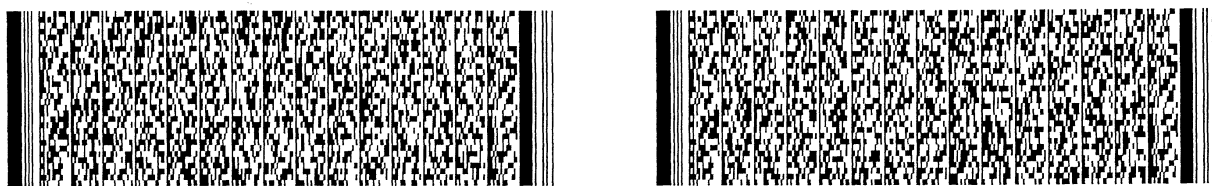
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有多成分之玻璃基板用的微細加工表面處理液，更詳細的說，係關於在製造半導體元件時，對於為了將具有各種的陽離子、以及其陽離子氧化物之玻璃基板微細加工之濕式的蝕刻・清洗之目的，以及將被微細加工之具有半導體元件之玻璃基板蝕刻・清洗之目的，非常有效之具有多成分之玻璃基板用的微細表面加工處理液。

【先前技術】

在平面顯示器用製造之濕式製程中，具有各種的陽離子以及其陽離子氧化物之玻璃基板表面以及已微細加工之表面之蝕刻・清洗以及圖案之清淨化・精密化，隨著顯示器之高精細化之進展之同時，其必要性也愈來愈高。氟化氫酸(HF)以及氟化氫酸(HF)與氟化銨(NH_4)之混合溶液(緩衝氟酸(BHF))在此製程中皆為非常重要且不可或缺之微細加工表面處理液，作為蝕刻・清洗之目的而被使用，為了更高精細化之故，其高性能化與高機能化都變的必要。

關於液晶與有機EL等的的平面顯示器用之玻璃基板，由於顯示器的輕量化・省電化的要求而逐漸薄型化。然而，在製程中，對所謂母板而言，從生產效率・成本降低的面來看，而作成大型化。進行將此大型的基板變薄之製造的情況，不論如何在製程上從所需要的機械強度的面來看，會產生薄型化的界限。因此，為了使更薄型化，基板本身的微細加工處理是必要的。



五、發明說明 (2)

然而，在使用具有各種的陽離子及其氧化物之基板、特別是具有多成分之玻璃基板等之製程中，將該基板以以往之氟化氫酸與緩衝氟酸來進行蝕刻・清洗的話，會由於：

結晶析出附著於基板表面。

處理後的基板表面粗糙。

等而進行不均一蝕刻及清洗而產生問題。

關於j，從所附著的結晶之分析來看，了解到為基板中所含之陽離子組成之氟化物。這些陽離子氟化物之水溶性低，對於氟化氫酸以及緩衝氟酸之溶解度也非常低之故，而以結晶析出附著於基板表面。這種現象係本發明者們首次發現。

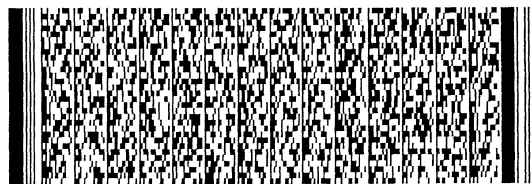
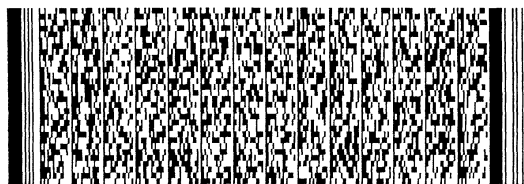
關於k，由於析出之結晶對基板表面之附著而造成蝕刻的阻礙之故，以及/或者，基板中所含之陽離子以及其氧化物之蝕刻反應速率互異，以結果而言，蝕刻速率以及蝕刻量產生差異。又，此現象為本發明者首次發現。

在將此基板本身微細加工處理之技術中，最重要的是不使基板本身產生粗糙而均一的加工處理。

本發明係提供可使具有多成分，例如液晶與有機EL等的平面顯示器用之玻璃基板本身不產生結晶之析出以及表面粗糙，而可均一的加工之具有多成分之玻璃基板用的微細加工表面處理液。

【發明內容】

本發明者們，累積了應可解決上述課題之精心檢討之



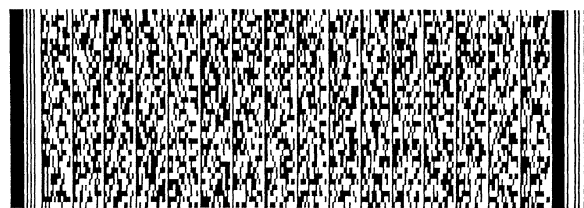
五、發明說明 (3)

結果，發現：藉由提供特徵為含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，至少含有一種以上之比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之具有多成分之玻璃基板用的微細加工表面處理液，而解決上述的課題，而達成本發明。

亦即，在本發明之第1中，含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，至少含有一種以上之比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸為特徵之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第2中，含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，至少含有一種以上之比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之溶液，在該比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸的含有量為 x [mol/kg]，對熱矽氧化膜之蝕刻速率為 $f(x)$ [$\text{\AA}/\text{min}$]時，該溶液，在 $x = x_1$ 時有極大值 $f(x_1)$ ，其特徵在於：在 $x > x_1$ 的範圍中，含有比該氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第3中，含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，至少含有一種以上之比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之溶液，在該比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸的含有量為 x [mol/kg]，對熱矽氧化膜之蝕刻速率為 $f(x)$ [$\text{\AA}/\text{min}$]時，該溶液，在 $x = x_1$ 時有極大值 $f(x_1)$ ，在 $x = x_2$ (但是， $x_1 < x_2$)時有極小值 $f(x_2)$ ，其特徵在於：在 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/2$ 的範圍中，含有比該氟化氫酸之酸解離常數還大之酸。



五、發明說明 (4)

又，在本發明之第4中，係含有較氟化氫酸之酸解離常數大之無機酸，其特徵在於：係一價或多價之酸之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第12項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

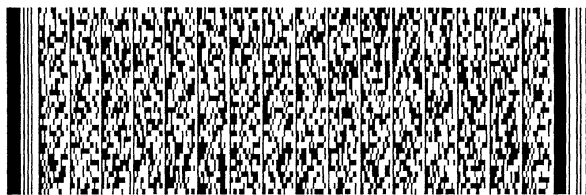
又，在本發明之第5中，其特徵在於：較氟化氫酸之酸解離常數大之酸為HCl、HBr、HNO₃、H₂SO₄之任一種以上之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第13項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第6中，其特徵在於：包含0.0001~1%重量%之界面活性劑之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第14項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第7中，具有多成分之基板，係以矽酸為主成分，其特徵在於：更含有Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zr之任一種以上之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第15項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第8中，其特徵在於：前述玻璃基板係用於平面顯示器之玻璃基板之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第16項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第9中，其特徵在於：氟化氫酸的含



五、發明說明 (5)

有量在 25mol/kg 以下之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第17項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

又，在本發明之第10中，其特徵在於：氟化銨的含有量為 $0.001\sim 11\text{mol/kg}$ 之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第18項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

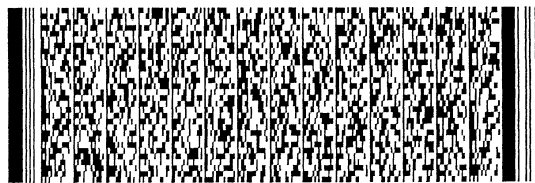
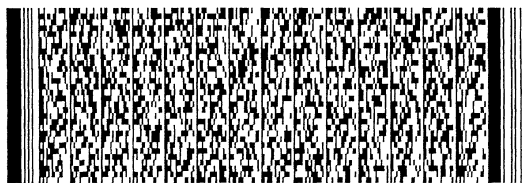
又，在本發明之第11中，較氟化氫酸之酸解離常數大之酸 x ，在對玻璃基板進行蝕刻之液溫下，具有不析出結晶的最大添加量 x_3 ，其特徵在於：在 $x < x_2 [\text{mol/kg}]$ 的範圍內之申請專利範圍第10項至申請專利範圍第19項之任一項所記載之具有多成分之玻璃基板用的具有均一成分之微細加工表面處理液。

【發明之最佳實施形態】

以下，詳細說明本發明。首先，探求結晶一析出，基板表面就粗糙之原因。

藉由蝕刻反應來使玻璃基板中所含之金屬成分溶解於藥劑中所生成之玻璃基板上產生之陽離子，與藥劑中所含有之陰離子種，例如氟離子（ F^- 離子）反應，而產生對使用藥劑而言溶解性非常低之金屬鹽（例如氟化鹽），其析出。附著在玻璃基板表面，為了阻礙蝕刻，而在被蝕刻面上形成凹凸，其結果，玻璃基板變成不透明。

又，若蝕刻含有各種陽離子及其氧化物等之多成分之玻璃基板表面，其蝕刻速率會相當不同之故，而進行不均



五、發明說明 (6)

一之蝕刻，由於此，被蝕刻面粗糙，被蝕刻面上產生凹凸。

為了解決這些問題，將玻璃基板中所含各成分之蝕刻速率均一，以及藉由其溶解、離子化成陽離子，使溶解性極低，而使其氟化物無法產生是必要的。為此，陽離子及其氧化物有高溶解性，溶解於藥劑中後，以在藥劑中可以離子而安定的存在為最佳。

為了不使難溶性的氟化物生成，將藥劑中的 F^- 離子濃度降低是有效的。

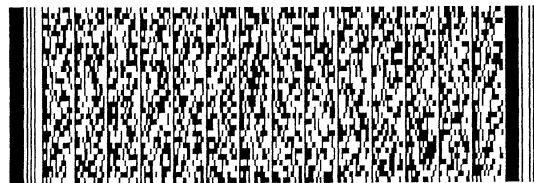
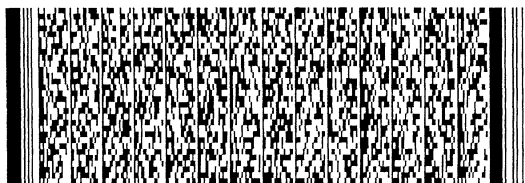
然而，由於玻璃基板本身的主要成分為矽氧化物之故，為了蝕刻玻璃基板，限於如氟化氫酸或緩衝氟化氫酸般具有能溶解矽氧化物之藥劑。

又，矽氧化物之蝕刻反應中，主要離子為 HF^{2-} 離子。

因此，為了均一的蝕刻具有多成分之基板，要使藥劑中的 F^- 愈來愈減少，使 HF^{2-} 離子有效率的生成是必要的。為此，藉由適量添加酸解離常數較 HF 還大之酸，而控制了至少含有氟化氫酸或氟化銨之溶液中之 HF 的解離之蝕刻以及清洗液是必要的。酸解離常數在 HF 以下的酸，要有效率的生成 HF^{2-} 是有困難的。

因此，在本發明中，一邊含有氟化氫酸以及氟化銨，至少含有一種以上比氟化氫酸之酸解離常數還大的酸是必要的。

本發明之具有多成分之玻璃基板用的蝕刻液，其酸解離常數比氟化氫酸還大之酸的含有量為 $x[mol/kg]$ 之情況



五、發明說明 (7)

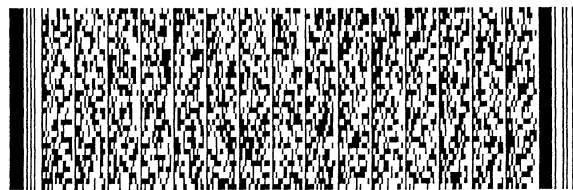
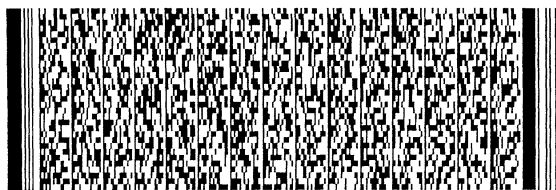
中，進行玻璃基板之蝕刻之液溫下有不析出結晶之最大添加量 x_3 ，在 $x \leq x_3$ 的範圍內，含有比該氟化氫酸之酸解離常數還大的酸，藥劑組成變的均一，而可控制被蝕刻面之粗糙之點為佳。在 $x > x_3$ 之情況，有可能產生存在於藥劑中之析出結晶在被蝕刻面的界面之粗糙中作用，該析出結晶在搬運中由於和容器之接觸而產生之微粒子在被蝕刻面之界面粗糙中作用等的問題。

又，對於該熱矽氧化膜之蝕刻速率為 $f(x)$ [$\text{\AA}/\text{min}$]之情況，該溶液在 $x=x_1$ 中有極大值 $f(x_1)$ （但是 $x_1 < x_3$ ），從玻璃基板組成成分之溶解性優良的點來看為佳，在 $x=x_2$ 中有極小值 $f(x_2)$ （但是 $x_1 < x_2$ ），從玻璃基板組成成分之溶解性特別優良的點來看為佳。

接著，說明關於限定於上述之各成分之組成範圍之理由。

在氟化氫酸以及緩衝氟化氫酸中，由於HF以及 NH_4F 解離成離子，所以存在著 F^- 離子。一存在 F^- 離子，便與藥劑中之 H^+ 離子產生解離平衡反應，而生成未解離之HF以及 HF^{2-} 離子。在這些藥劑中，若添加比氟化氫酸之酸解離常數還大的酸，藥劑中之 F^- 離子與被添加的 H^+ 離子產生新的酸解離平衡反應，藉由未解離之HF以及 HF^{2-} 離子之生成，液中的 F^- 離子被消費而減少。其結果，由於蝕刻反應之主離子為 HF^{2-} ，熱矽氧化膜之蝕刻速率 $f(x)$ ，係隨著酸之添加量 x 而共同增加，在某點（ $x=x_1$ ）上顯示極大值 $f(x_1)$ 。

然而，在顯示極大值後，再添加進酸的話，為了保持



五、發明說明 (8)

HF 之酸解離平衡狀態，由於 HF^{2-} 離子之分解以及 F^- 之生成，此生成之 F^- 與被添加之 H^+ 生成 HF 而生成新的解離平衡狀態。其結果， HF^{2-} 離子之濃度減少，熱矽氧化膜之蝕刻速率降低。然後，在某點 ($x=x_2$) 上顯示極小值 $f(x_2)$ 。

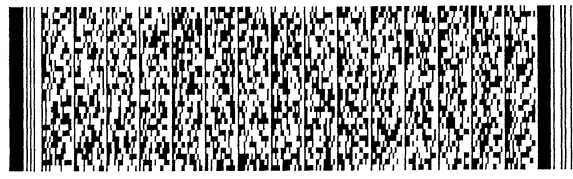
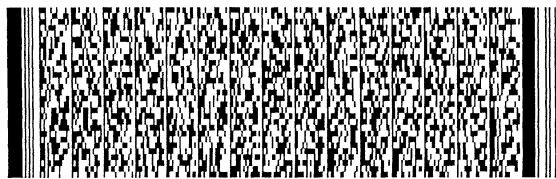
又，在顯示極小值後若再增加酸添加量 x ，則對於熱矽氧化膜之蝕刻速率 $f(x)$ 則再度增加。

如此，藉由添加比氟化氫酸之酸解離常數大的酸，可以控制液中的解離狀態，而降低液中的 F^- 離子濃度。

添加比顯示極大值 $f(x_1)$ 之添加量 x_1 還多之較氟化氫酸之解離常數大的酸，藉由控制 F^- 離子濃度，玻璃基板中之各成分溶解於藥劑中，所產生之陽離子溶解性極低，可控制其氟化物之生成。

將比氟化氫酸之酸解離常數還大的酸之添加量 x 設定在 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/2$ ，玻璃面上不會產生結晶物之附著與凹凸，而很均一，在成為可維持和初期相同之透明度之蝕刻這點上為佳，設定在 $x_2 - (x_2 - x_1)/3 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/3$ 的範圍內更佳，設定在 $x_2 - (x_2 - x_1)/4 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/4$ 的範圍內特別佳。

又，給予極小值 $f(x_2)$ 之酸添加量 x_2 [mol/kg]，在 $x_2 + (x_2 - x_1)/2 \geq x_3$ 的情況中，較氟化氫酸之酸解離常數還大之酸的添加量 x 以在 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x_1 < x_3$ 的範圍內為佳，給予極小值 $f(x_2)$ 之酸添加量 x_2 [mol/kg] 不存在於均一組成之藥劑中的情況時，以在 $x_1 - (x_3 - x_1)/2 < x_1 < x_3$ 的範圍為佳。



五、發明說明 (9)

添加之酸的種類並沒有特別限定，可為鹽酸、硝酸、硫酸、溴化氫酸等的無機酸，也可為草酸、酒石酸、碘醋酸、富馬酸、馬來酸等的有機等的有機酸。從藥劑組成能均一的點來看以親水性的酸為佳。又，從可抑制被蝕刻面之有機污染物的點來看以無機酸為佳，在其中，從酸解離常數大的點來看，鹽酸、硝酸、硫酸、溴化氫酸更佳。添加的酸可使用一價酸或多價酸。在多價酸的情況，有可以少量的添加量得到很多的 H^+ 之優點。

從本發明之效果最平衡之點來看，特別以HCl為佳，但必須考慮玻璃基板中陽離子及其陽離子氧化物之存在率來選定添加酸之種類。

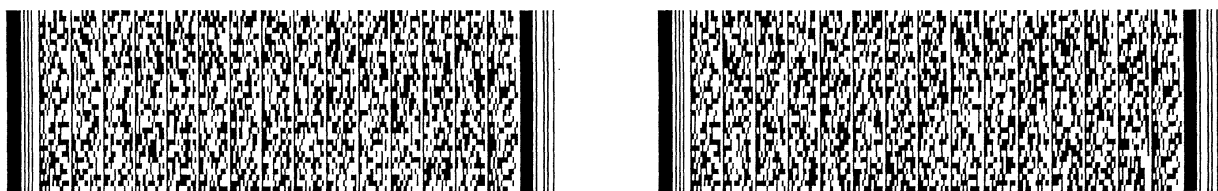
添加的酸可只使用一種，也可以併用複數的酸。

又，為了使蝕刻的均一性更佳以及對光阻等的沾濕性提高，或是粒子附著等的抑制效果而含有界面活性劑，亦可抑制被蝕刻面之粗糙而為佳，其含量相對於本蝕刻劑，以0.0001~1重量%為佳。

先以實驗求得對熱矽氧化膜的蝕刻速率，便可容易的得到給予極大值、極小值之較氟化氫之酸解離常數還大之酸的添加量 x 。

在本發明中，玻璃基板中之各成分溶解於藥劑中所生成之陽離子的溶解性，較氟化氫之酸解離常數還大之酸的添加量 x 以在 $x > x_1$ 的範圍內為佳。而在 $x_2 - (x_2 - x_1) / 2 < x$ 的範圍更佳。

又，為了使在玻璃面上不生成結晶物之附著與凹凸，



五、發明說明 (10)

而使其維持與初期同等之透明度而均一的蝕刻，較氟化氫之酸解離常數還大之酸的添加量 x 以在 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/2$ 的範圍內為佳。

本發明之具有多成分之玻璃基板用的蝕刻液，係以氟化氫酸、氟化銨、以及較氟化氫酸之酸解離常數還大之酸為必須成分，可任意含有界面活性劑，也可在不阻礙本發明的範圍內含有其他化合物。

又，本發明之具有多成分之玻璃基板用的蝕刻液中所包含之金屬成分並沒有特別限定，從玻璃基板組成成分之溶解性的提高，以及被蝕刻面不粗糙等點來看，其濃度以在1[ppb]以下為佳，而在0.5[ppb]以下更佳，而在0.01[ppb]以下更佳。

具有多成分之基板，只要以矽酸為主成分即可，其所含有之金屬成分並沒有特別限定，對於含有Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zr任一種以上者本發明特別有效。

氟化氫酸之含有量以25mol/kg以下為佳。

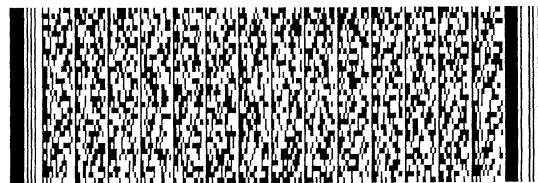
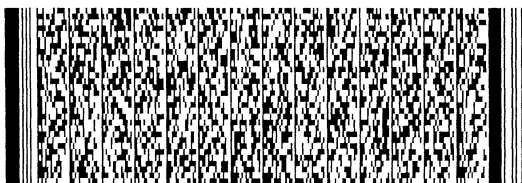
氟化銨之含有量以0.001~11mol/kg為佳。

較氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之含有量 x ，具有進行玻璃基板之蝕刻之液溫下不析出結晶之最大添加量 x_3 ，以在 $x < x_3$ [mol/kg]的範圍內為佳。

又，該藥劑之結晶析出溫度在20℃以下，從防止在調液階段之析出來看為佳。

【實施例】

以下，藉由實施例來更具體的說明本發明，但本發明



五、發明說明 (11)

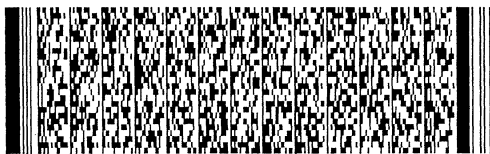
並不限於此。

首先，調整鹽酸添加量互異之鹽酸混酸BHF作為企劃實驗。調液後之鹽酸混酸BHF之組成與特徵如下表1所示。

(表1)

HF [mol/kg]	NH ₄ F [mol/kg]	鹽酸 [mol/kg]	對玻璃基板之蝕 刻速率 (23°C) [Å/min]	特徵
0.5	1	0.25	1440	
		0.5	2260	對熱氧化膜之蝕 刻速率最大
		1.25	3820	
		2.5	5000	對熱氧化膜之蝕 刻速率最小
		3.25	6120	
1	3	1	3050	
		2	6700	對熱氧化膜之蝕 刻速率最大
		3	9580	
		4	12910	對熱氧化膜之蝕 刻速率最小
		5	15560	
3	3	0.5	4230	
		1.5	8090	對熱氧化膜之蝕 刻速率最大
		2.75	13640	
		4	21060	對熱氧化膜之蝕 刻速率最小
		4.5	22780	
5	4	0.5	8310	
		1.5	14480	對熱氧化膜之蝕 刻速率最大
		2.25	18400	
		4	25200	

將本實驗所用之玻璃基板之LCD (液晶顯示器) 用之玻璃基板以EDX (能源分散型X光分析裝置) 來分析成分，其結果示於表2。



五、發明說明 (13)

關於組成玻璃基板之陽離子之Al成分之測定的結果示於圖2。

從圖2，從藥劑中之Al成分的量之增加與蝕刻量呈一次比例，可了解到Al成分在玻璃基板中均一的存在。

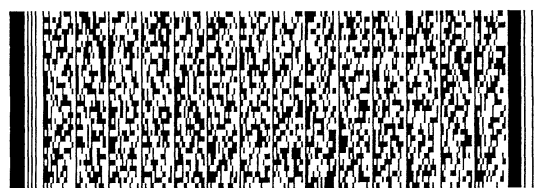
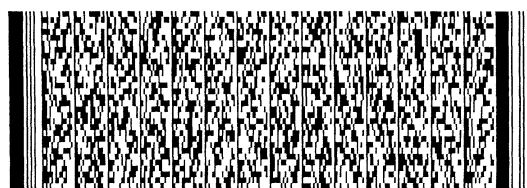
又，將此玻璃基板以各種的組成之藥劑蝕刻的情況，相對於蝕刻量，溶出在藥劑中之Al成分之量若較此一次直線的值小時，顯示玻璃基板中的Al成分不會被蝕刻，或是藉由蝕刻溶出之後，對所用之藥劑生成、析出低Al成分之鹽（例如氟化物）之結晶。

亦即，用各種組成之藥劑，對玻璃基板中之各陽離子進行同樣的測定，可評價該陽離子對該藥劑之溶解性。

因此，對於 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF之鹽酸添加量 x ，調查蝕刻玻璃基板的情況時之蝕刻量與藥劑中溶出之組成玻璃基板之陽離子成分的量之關係，其結果，玻璃基板中所含有之主要之陽離子成分之Ba示於圖3，Ca示於圖4，Sr示於圖5。

從前述之圖2、圖3、圖4、圖5，可知關於在 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF中，相對於鹽酸添加量 x ，在 x_1 時，玻璃基板中所含有之主陽離子成分之Al、Ba、Ca、Sr對該藥劑之溶解性增加。

而，在 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF中，HCl之添加量為 x ，在對熱矽氧化膜之液溫為 23°C 時，在 $x = x_1[\text{mol/kg}]$ ，蝕刻速率 $f(x)$ 顯示最大值係在 $x_1 = 2[\text{mol/kg}]$ ，在 $x = x_2[\text{mol/kg}]$ ，蝕刻速率 $f(x)$ 顯示最小值



五、發明說明 (14)

係在 $x_2 = 4$ [mol/kg]，由 $x \geq x_2 - (x_2 - x_1)/2 = \{4 - (4 - 2)/2\}$ 亦即 $x \geq 3$ ，可知在添加量 x 之藥劑中，玻璃基板中所含有之主要陽離子成分對藥劑中之溶解性更佳。

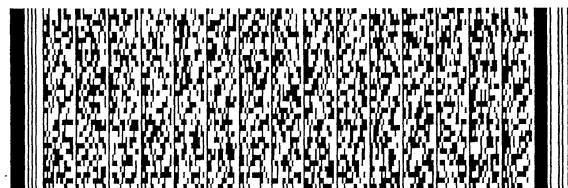
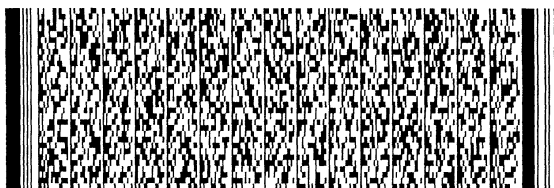
又，關於玻璃基板之主成分之矽、矽酸 (SiO_2) 之溶解性方面，該溶劑非常的良好。

在此，關於玻璃基板所含有之金屬元素，已知氟化物對水之溶解度較其他鹵化鹽如氯化鹽等低。亦即，藉由導入 F 以外之鹵素，只要氟化鹽的一部份可和其他的鹵素鹽置換，可期待起因於玻璃基板清洗液中之存在於基板中之陽離子所產生之難溶性結晶（氟化鹽）之析出減少。

藉由添加 HCl，來對藥劑中添加 H^+ 離子與 Cl^- 離子。藉由添加此 H^+ 離子而控制藥劑中之解離平衡反應來使藥劑中之 F^- 離子濃度之降低，與添加 Cl^- 離子，玻璃基板所含有之陽離子成分析出後，由於生成較 F 化合物溶解性還高之 Cl 化合物，起因於存在於基板中之陽離子之結晶之析出減少。

在藥劑中之 HF 以及 HCl 之全酸量相同的情況，相對於 HF 之鹽酸的比率 (Cl/F 比率) 愈大，溶解性愈優良。

本發明者們，調查了示於表 1 之各種的藥劑組成，發現 HCl 之添加量 x ，在對藥劑之熱矽氧化膜之液溫為 23°C 時，蝕刻速率 $f(x)$ 顯示最大值之 $x = x_1$ [mol/kg]，蝕刻速率 $f(x)$ 顯示最小值之 $x = x_2$ [mol/kg]，由 $x \geq \{x_2 - (x_2 - x_1)/2\}$ ，可知隨著 x 之增加，玻璃基板中所含有之主要陽離子之溶解性增加。



五、發明說明 (15)

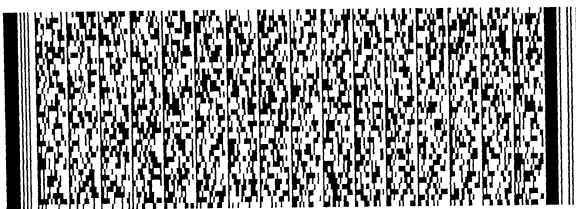
接著，揭示關於蝕刻後之玻璃基板表面之微粗糙度之評價。

關於 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF，相對於鹽酸添加量 x ，將玻璃基板蝕刻 $25\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ 後之基板表面之微粗糙度，以測量Ra值來調查之結果示於表3。微粗糙度(Ra值)之測定，係使用 α -step250 (TENCOR社製)來進行。

(表3)

酸添加量 [mol/kg]	玻璃基板之蝕刻量[Å]		
	25 μm	50 μm	100 μm
1	22	520	1200
2	38	44	70
3	38	44	70
3.5	33	47	65
3.75	30	44	63
4	12	18	22
4.25	24	39	53
4.5	26	43	56
5	29	46	58

從表3，可知關於 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3.0[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF，鹽酸添加量 x ，在 $3 < x < 5$ 時，基板表面之微粗糙度之增加被抑制。亦即，在 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF中，HCl之添加量為 x 之情況，在對於熱矽氧化膜之液溫為 $23\ ^\circ\text{C}$ 時，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極大值之 $x = x_1[\text{mol/kg}]$ ， $x_1 = 2[\text{mol/kg}]$ ，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極小值之 $x = x_2[\text{mol/kg}]$ ， $x_2 = 4[\text{mol/kg}]$ ，在 $x \geq x_2 - (x_2 - x_1) / 2 = \{4 - (4 - 2) / 2\}$ (亦即 $x > 3$) 且 $x \leq x_2 +$



五、發明說明 (16)

$(x_2 - x_1)/2 = \{4 + (4 - 2)/2\}$ (亦即 $x < 5$) , 亦即由 $3 < x < 5$, 可知玻璃基板之表面微粗糙度之增加可被抑制。

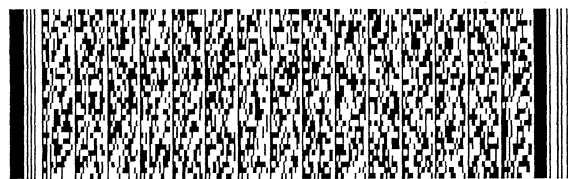
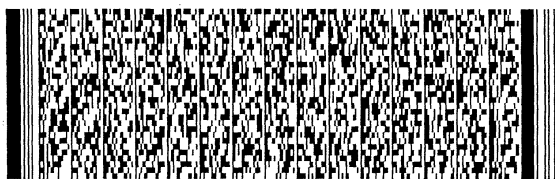
這是由於，酸添加量若太少，則由於溶解性之不足而析出結晶，而在被蝕刻面之表面上附著結晶等的原因，隨著蝕刻量之增加，而變的容易粗糙等之故。

又，將 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3.0[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F} / 4.0 - \text{HCl}$ 組成中之 HCl 變更為 HNO_3 以及 H_2SO_4 來評價，確認與 HCl 的情況有同等的性能。

本發明者們，對於表1所示之各種藥劑組成，進行與前項同樣之蝕刻後的玻璃基板表面之表面微粗糙度 (Ra 值) 之調查之結果，發現 HCl 的添加量為 x ，在對藥劑之熱矽氧化膜之液溫為 23°C 下，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極大值之 $x = x_1$ ，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極小值之 $x = x_2$ ，由 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/2$ ，可知玻璃基板之表面微粗糙度之增加被抑制。

又，將 $1.0[\text{mol/kg}] - \text{HF} / 3.0[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F} / 4.0 - \text{HCl}$ 組成之 HCl 變更為 HNO_3 以及 H_2SO_4 來評價藥劑，確認到與 HCl 的情況有同等的性能。

從上述之包含於玻璃基板之陽離子之溶解性之改善，以及蝕刻後之玻璃基板表面的微粗糙度之增加的抑制之兩點來看，關於在 BHF 中添加 HCl 之藥劑，發現可使平面顯示器用之具有多成分之玻璃基板本身不產生結晶之析出以及表面之粗糙而均一的加工，在 HCl 的添加量為 x ，對藥劑之熱矽氧化膜之液溫為 23°C 下，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極大值之



五、發明說明 (17)

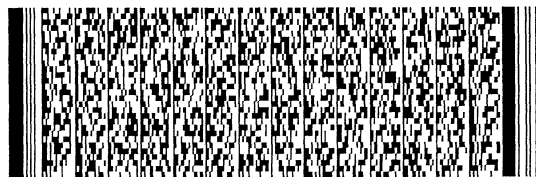
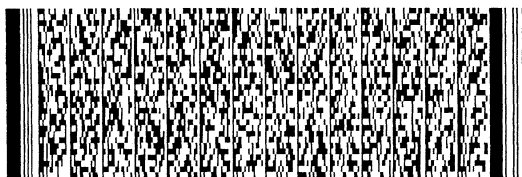
$x = x_1$ [mol/kg]，顯示蝕刻速率 $f(x)$ 極小值之 $x = x_2$ [mol/kg] 時，在 $x_2 - (x_2 - x_1)/2 < x < x_2 + (x_2 - x_1)/2$ 的範圍內，藉由添加 HCl 而可均一的加工。

【產業上利用之可能性】

本發明可使具有多成分之例如液晶以及有機 EL 等之平面顯示器用之玻璃基板本身不產生結晶之析出及表面之粗糙而加工。

又，本發明之處理液亦可作為過濾器之清洗液來使用。亦即，進行玻璃的蝕刻後之液中包含著已與玻璃中之陽離子反應之氟化反應物。為了除去氟化反應物、過濾液體，而使其通過過濾器，隨著重複的使用，終究會發生過濾器堵塞的情況。因此，利用本發明之蝕刻液來清洗過濾器的話便可從過濾器除去成為堵塞原因之氟化反應物，而可再生過濾器。

又，本發明中酸添加濃度域中，具有多成分之玻璃基板表面不產生粗糙而被均一的蝕刻之故，結由觀察蝕刻後之表面，可知道若產生凹凸，則在玻璃基板的該處上，產生了包含氣泡等某些缺陷。因此，利用可均一蝕刻此基板之藥劑來進行蝕刻，可檢測出玻璃基板之缺陷。



圖式簡單說明

圖1係表示較氟化氫酸之酸解離常數大之酸之含有量與熱氧化膜之蝕刻速率之關係之示意圖表。

圖2係表示Al成分之結晶析出濃度與酸添加量之關係之示意圖。

圖3係表示Ba成分之結晶析出濃度與酸添加量之關係之示意圖。

圖4係表示Ca成分之結晶析出濃度與酸添加量之關係之示意圖。

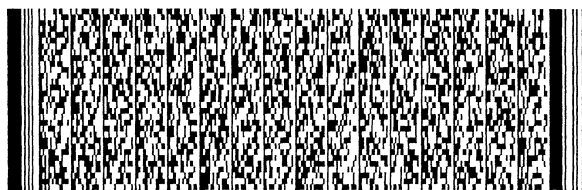
圖5係表示Sr成分之結晶析出濃度與酸添加量之關係之示意圖。



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具有多成分之玻璃基板用的微細加工表面處理液)

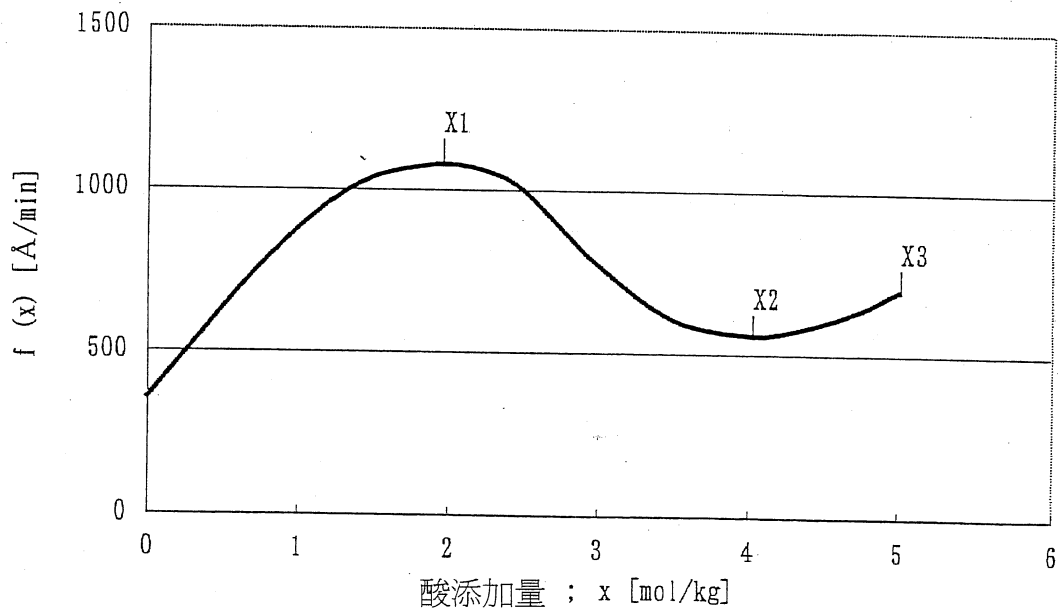
提供可使具有多成分之例如液晶與有機EL等的平面顯示器用之玻璃基板本身不析出結晶以及不使表面粗糙而加工之具有多成分之基板用之具有均一組成之微細加工表面處理液。其特徵在於：在含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，含有至少一種比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸。係在含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，含有至少一種比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之藥劑，該比氟化氫酸之酸解離常數還大之酸的含有量為 x ，蝕刻玻璃基板之液溫中該藥水之對熱矽氧化膜之蝕刻速率為 $f(x)$ [$\text{\AA}/\text{min}$]時，該藥水，在 $x = x_1$ 時有極大值 $f(x_1)$ ，在 $x = x_2$ (但是， $x_1 < x_2$) 時有極小值 $f(x_2)$ ，其特徵在於：在 $x > x_1$ 的範圍中，含有比該氟化氫酸之酸解離常數還大之酸。

英文發明摘要 (發明之名稱：)

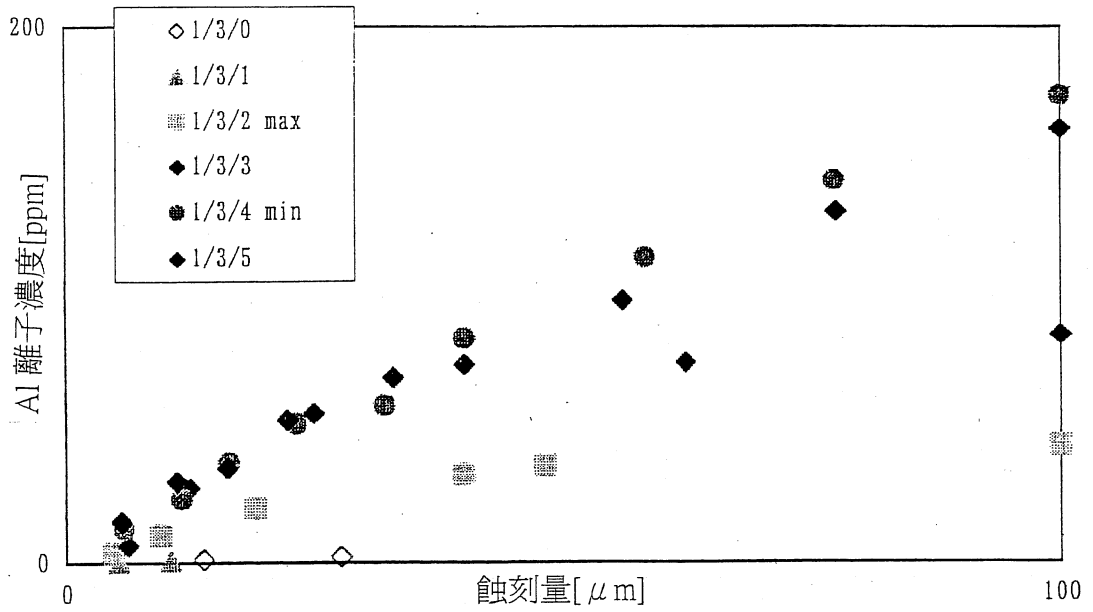


I298748

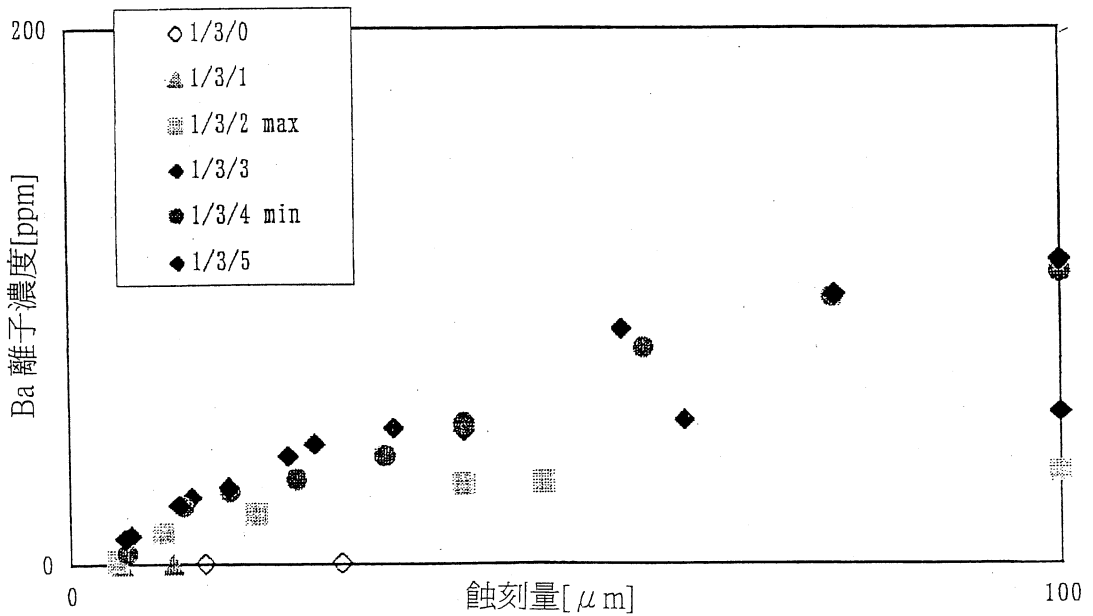
公告本



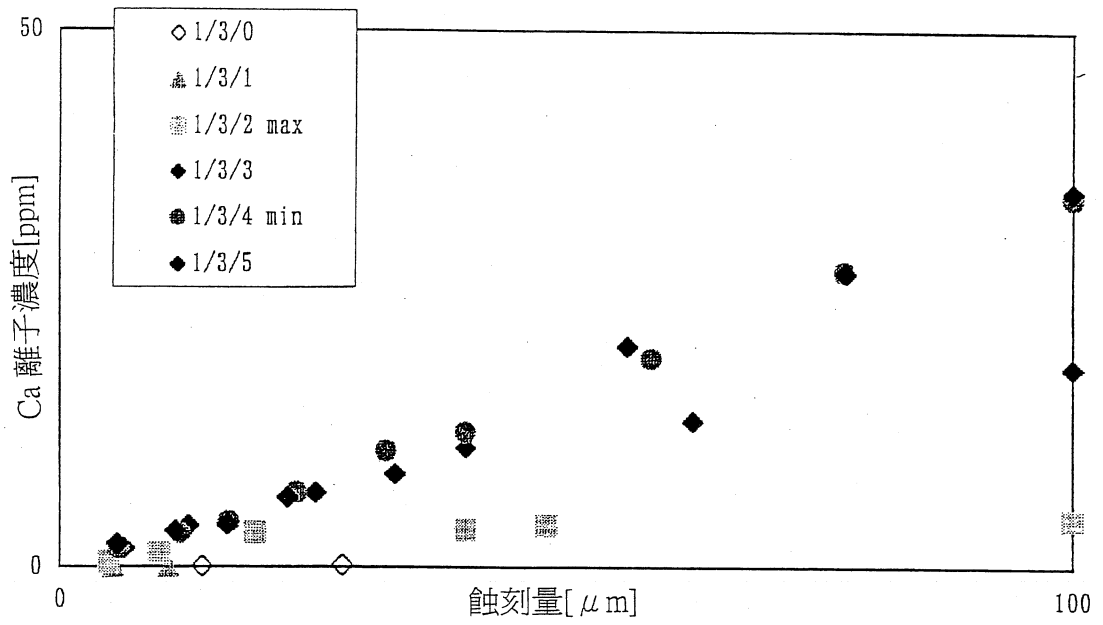
第 1 圖



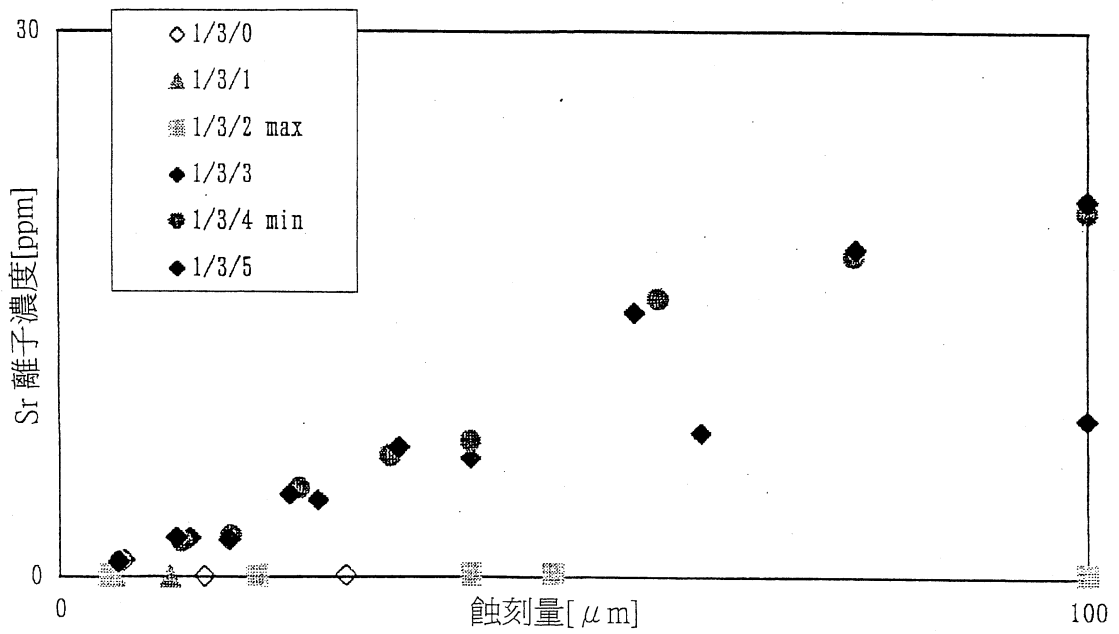
第 2 圖



第 3 圖



第 4 圖



第 5 圖

五、發明說明 (12)

(表 2)

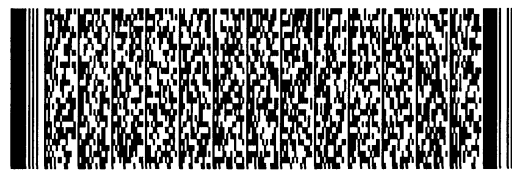
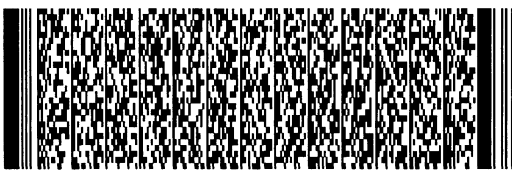
元素	原子量	元素存在比率 [wt%]
Si	28.09	30.43
O	16.00	46.65
Al	26.98	8.74
Ba	137.3	9.42
Ca	40.08	2.25
Ga	69.72	0.26
Mg	24.31	0.25
Sb	121.8	0.11
Sn	118.7	0.19
Sr	87.62	1.60
Zr	91.22	0.10

在表1所示之藥劑組成中， $1[\text{mol/kg}] - \text{HF}/3[\text{mol/kg}] - \text{NH}_4\text{F}$ 組成之BHF之鹽酸添加量為 $x[\text{mol/kg}]$ 時（以下，有以 $1/3/x$ 系表示的情況），在藥劑溫度 23°C 時對熱矽氧化膜之蝕刻速率 $f(x)$ 對鹽酸添加量 $x[\text{mol/kg}]$ 之相關性示於圖1。

又，在圖1中 x_1 、 x_2 、 x_3 分別代表對熱矽氧化膜之蝕刻速率 $f(x)$ 在顯示極大值時之酸添加量、顯示極小值時之酸添加量，沒有結晶析出之最大酸添加量。

將玻璃基板蝕刻，相對於蝕刻的量而言，關於由於藥劑量大大過剩，所以基板中之陽離子在藥劑中完全溶解而成均一組成之藥劑，調查了蝕刻量與組成玻璃基板之陽離子之溶出量之關係。

藥劑中之組成玻璃基板之陽離子之溶出量，係使用ICP—MS（電感耦合高頻率電漿質量分析裝置：橫河惠普社製HP-4500）來進行。



六、申請專利範圍

1. 一種具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，係在含有氟化氫酸以及氟化銨之同時，還含有至少一種以上較氟化氫酸之酸解離常數還大之酸之溶液，

其特徵在於：

當該較氟化氫酸之酸解離常數還大之酸的含有量為 x [mol/kg] 時， x 的範圍為 $1 < x < 5$ ；以及

較氟化氫酸之酸解離常數還大的酸為 HCl、HBr、
HNO₃、H₂SO₄ 之任一種以上。

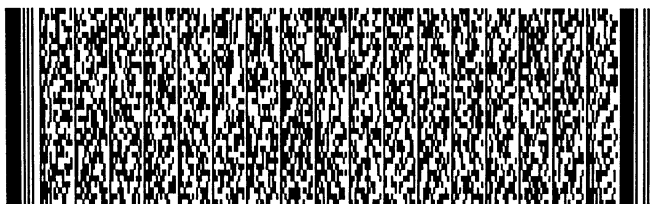
2. 如申請專利範圍第1項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，較氟化氫酸之酸解離常數還大的酸為無基酸，可為一價或多價的酸。

3. 如申請專利範圍第1項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，包含重量%0.0001~1%之界面活性劑。

4. 如申請專利範圍第1項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，具有多成分之玻璃基板，係以矽酸為主成分，更含有 Al、Ba、Ca、Mg、Sb、Sr、Zr 之任一種以上。

5. 如申請專利範圍第1至4項中之任一項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，前述玻璃基板係平面顯示器用之玻璃基板。

6. 如申請專利範圍第1至4項中之任一項所述之具有多



六、申請專利範圍

成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化氫酸之含量在 25mol/kg 以下。

7. 如申請專利範圍第5項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化氫酸之含量在 25mol/kg 以下。

8. 如申請專利範圍第1至4項中之任一項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化銨之含量在 $0.001\sim 11\text{mol/kg}$ 。

9. 如申請專利範圍第5項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化銨之含量在 $0.001\sim 11\text{mol/kg}$ 。

10. 如申請專利範圍第6項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化銨之含量在 $0.001\sim 11\text{mol/kg}$ 。

11. 如申請專利範圍第7項所述之具有多成分之玻璃基板用的具有均一組成之微細加工表面處理液，其中，氟化銨之含量在 $0.001\sim 11\text{mol/kg}$ 。

