



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0028014
(43) 공개일자 2013년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23F 1/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0099231

(22) 출원일자 2012년09월07일

심사청구일자 **없음**

(30) 우선권주장

JP-P-2011-196394 2011년09월08일 일본(JP)

(71) 출원인

간토 가가꾸 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 츠오-구 니혼바시혼초 3-쵸메 2-8

(72) 발명자

다카하시 히데키일본국 사이타마켄 소카시 이나리 1쵸메 7반 1고
간토 가가꾸 가부시키가이샤 츠오肯큐쇼 내

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 14 항

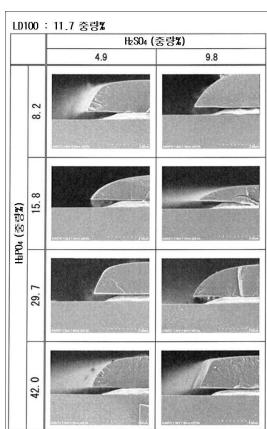
(54) 발명의 명칭 구리 및 구리 합금의 예칭액

(57) 요 약

본 발명의 과제는 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층을 포함하는 금속 적층막 패턴을 정밀하게 예칭 가공하고 우수한 단면형상을 형성하며 또한 실용성이 우수하며 안정적이고 액 수명이 긴 예칭액 조성물 및 그 예칭액 조성물을 이용한 예칭방법을 제공하는 것에 있다.

본 발명은 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층을 가지는 금속 적층막을 예칭하는, 과황산염 및/또는 과황산 용액 0.1~80중량%와 인산 0.1~80중량%와 질산 및/또는 황산 0.1~50중량%를 함유하는 예칭액 조성물로서, 추가로 염화물 이온이나 암모늄 이온을 더하면 예칭률이나 단면형상을 용이하게 제어하는 것이 가능해지는 예칭액 조성물 또는 예칭방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금속 적층막을 예칭하기 위한 예칭액 조성물로서,

과황산염 용액 및/또는 과황산 용액 0.1~80중량%와 인산 0.1~80중량%와 질산 및/또는 황산 0.1~50중량%를 함유하는 상기 예칭액 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 과황산염 용액이 페옥소일황산칼륨, 페옥시황산수소칼륨(KHSO_5), 페옥소이황산암모늄 또는 페옥소이황산칼륨을 1종 또는 2종 이상 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 예칭액 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 과황산염 용액 및/또는 과황산 용액이 페옥시황산수소칼륨(KHSO_5)을 함유하는 것을 특징으로 하는 예칭액 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 과황산 용액이 페옥소일황산칼륨, 페옥시황산수소칼륨(KHSO_5), 페옥소이황산암모늄 또는 페옥소이황산칼륨을 1종 또는 2종 이상 포함하고, 활성산소가 0.01~5중량%인 것을 특징으로 하는 예칭액 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 질산을 포함하지 않는 예칭액 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 염화물 이온 0.00001~30중량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 예칭액 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 암모늄 이온 0.1~50중량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 예칭액 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 적층막이 구리/구리 합금 또는 구리 합금/구리/구리 합금의 층구성이며, 구리 합금이 기판과 접하고 있는 예칭액 조성물.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 구리 합금이 구리-마그네슘-알루미늄 또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물인 예칭액 조성물.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 플랫 패널 디스플레이에 있어서, 구동 트랜지스터 전극을 예칭하기 위한 예칭액 조성물.

청구항 11

구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금속 적층막의 예칭방법으

로서, 제1항 또는 제2항에 기재된 에칭액 조성물을 이용하여 에칭하는 공정을 포함하는 상기 에칭방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 금속 적층막이 구리/구리 합금 또는 구리 합금/구리/구리 합금의 층구성이며, 구리 합금이 기판과 접하고 있는 에칭방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 구리 합금이 구리-마그네슘-알루미늄 또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물인 에칭방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 플랫 패널 디스플레이에 있어서, 구동 트랜지스터 전극을 에칭하는 에칭방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 플랫 패널 디스플레이 등의 제조에 이용되는 구리와 구리를 주성분으로 하는 구리 합금의 금속 적층막을 에칭하는 에칭 조성물 및 그 에칭액을 이용한 에칭방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

액정 디스플레이 장치의 미세 배선재료로서 종래에는 알루미늄 박막이 사용되고 있었으나, 플랫 패널 디스플레이의 구동 트랜지스터 전극 및 미세패턴으로서 선폭이 수 미크론 이하인 것을 형성하기 위해 구리 또는 구리를 주성분으로 하는 구리 합금이 이용되는 일은 최근까지 없었다. 따라서 플랫 패널 제조에 적합한 선폭이 수 미크론 이하인 구리 박막 에칭 기술은 지금까지 한정되어 있었다.

[0003]

구리 박막을 전극으로 사용하는 경우, 구리를 단층으로 이용하는 것이 아니라 유리 기판과의 밀착성을 향상시키거나 구리의 확산을 차단하는 것을 목적으로 하여 Ti, Mo, MoTi 등의 금속을 밀착층, 배리어층으로서 사용해야 한다. 그 경우 일반적으로는 Ti/Cu/Ti, Cu/Ti, Mo/Cu/Mo, Cu/Mo, MoTi/Cu/MoTi, Cu/MoTi 등의 적층막으로 하여 전극에 사용하려는 시도가 있었으며 각종 막의 에칭 방법에 대해서도 검토되고 있다.

[0004]

특허문헌 1에는 구리 단일막 또는 구리 몰리브덴 다중막의 에칭액으로서 과산화수소수-아세트산계의 에칭액이 기재되어 있지만, 과산화수소수-아세트산계는 농도변화와 에칭률의 경시 변화가 커서 제어가 곤란하다는 문제가 있다. 또 과산화수소수는 액 수명이 짧은 점이나 성능을 안정화시키기 위해 전처리로서 구리를 녹일 필요가 있는 점, 또한 에칭후의 폐액은 과산화수소수의 분해에 의한 가스발생으로 인해 보관중인 용기가 폭발할 우려가 있다. 그리고 과산화수소수계는 Cu/Ti나 Cu/Mo의 적층막 일괄에칭에 자주 사용되고 있으나 불소화합물도 포함하고 있기 때문에 유리부식으로 인해 기판을 재이용할 수 없는 등 재료비용이 증대하는 문제가 있다.

[0005]

종래 배선재료로서 이용되어 온 알루미늄막의 에칭에 이용하는 인산-질산-아세트산계 에칭액은 구리막도 용해할 수 있지만, 레지스트/Cu 사이에 액이 스며들기 쉬워 레지스트 아래의 구리에칭이 진행되기 쉬운 점, 또한 스프레이 유량이 많을수록 에칭률이 저하한다고 하는 특징이 있기 때문에 스프레이 장치에서는 사용하기 어렵다는 문제가 있다. 그리고 예를 들어 Cu/Mo 등의 적층막에 이용하면 적층막층간 부식전위의 차에 의한 전지효과의 영향으로 다른 쪽의 금속이 극단적으로 녹기 쉬워지는 등 양호한 패턴 형상을 얻기가 어렵다.

[0006]

특허문헌 2에 기재되어 있는 염화구리-염산계나 염화철-염산계 에칭액은 구리의 단면형상이 거의 수직이 되는 점, 또한 하층에 구리 합금이 있는 경우 구리보다 에칭률이 높기 때문에 하층의 에칭이 빨라져 역테이퍼 형상(즉 테이퍼각이 $90^\circ \sim 180^\circ$)이 되기 쉽다는 점 등의 문제가 있다.

[0007]

또 특허문헌 2~5에는 과황산염을 포함하는 에칭액에 의한 구리 단일층 및 Cu/Ti 또는 Cu/Mo 등의 적층막을 에칭하는 것이 검토되고 있다.

[0008]

최근 Cu/Ti나 Cu/Mo 적층막을 대신하는 적층막으로서 구리 합금을 포함하는 적층막이 개발되었다. 이것들은 이종 금속막을 이용하는 종래의 적층막과 달리 구리층과 구리 합금층의 적층막이며, 베이스막으로서의 성능이 우수할 뿐만 아니라 성막 공정에서도 적층의 각 층을 동일장치로 성막할 수 있다고 하는 장점을 가진다.

[0009]

그러나 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층을 가지는 적층막을 효과적으로 에칭할 수 있는 방법 및 그

것에 이용되는 예칭액에 대해서는 거의 검토되지 않았다. 특허문헌 6에는 과산화물과 유기산을 포함하는 구리 산화물층과 구리 합금 산화물층을 가지는 적층막의 예칭액이 기재되고, 과산화물로서 과황산 및 과황산염이 기재되어 있다. 그러나 과황산 또는 과황산염과 유기산을 포함하는 조성에서는 유기산의 영향으로 인해 구리의 용해성이 대폭 저하하기 때문에 목적으로 하는 처리시간으로 조정하는 것이 곤란하다. 이것에 대응하기 위해서는 과황산 또는 과황산염을 증량하여 용해성을 촉진시킬 필요가 있으나, 이것들을 증량시키면 레지스트와 구리 또는 구리 합금 사이에 예칭액이 스며들기 쉬워지기 때문에 레지스트 박리가 발생하여 패터닝이 곤란해진다. 실제로 특허문헌 6에 기재된 실시예, 과황산암모늄과 아세트산과 아세트산암모늄으로 이루어지는 조성을 조제하여 구리/구리 합금 기판을 예칭했더니, 구리의 예칭이 종료되기 전에 레지스트가 박리되었기 때문에 패터닝하는 것은 불가능했다. 특허문헌 6에 기재된 조성으로 기판을 처리할 수 있었던 것은 CuMg/CuMgO 기판이라고 하는 구리 합금/구리 합금의 기판이었기 때문이며, 구리 합금은 구리보다 용해성이 높은 적층막인 점에서 일괄처리할 수 있었던 것으로 생각된다. 또한 구리 합금/구리 합금은 구리/구리 합금의 기판과 비교하여 용해성이 비슷하기 때문에 일괄처리하기 쉽다고 생각된다. 이상과 같이 구리/구리 합금 적층막은 예칭특성(용해성)의 차이로 인해 범용적으로 알려져 있는 예칭액을 이용하더라도 원하는 형상을 얻을 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010]

(특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2004-193620호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2010-87213호

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 2010-265547호

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허공보 제3974305호

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 공개특허공보 평11-140669호

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 공개특허공보 2010-265524호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011]

즉 본 발명의 과제는 구리와 구리 합금을 가지는 적층막의 예칭에 있어서 적층막의 일괄예칭에 중요한 요소를 제어가능하게 하는 예칭액 조성물을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0012]

본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위하여 예의검토를 거듭하던 중 구리 박막과 구리를 주성분으로 하는 구리 합금을 밀착층, 배리어층으로 한 금속 적층막을 과황산염 및/또는 과황산 용액에 인산과 질산 및/또는 황산을 첨가한 예칭액 조성물로 예칭하는 것에 의해 양호한 단면형상을 얻을 수 있다는 것을 찾아내어 더욱 연구를 진행시킨 결과, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0013]

즉 본 발명은 이하에 관한 것이다.

[0014]

(1) 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금속 적층막을 예칭하기 위한 예칭액 조성물로서,

[0015]

과황산염 용액 및/또는 과황산 용액 0.1~80중량%와 인산 0.1~80중량%와 질산 및/또는 황산 0.1~50중량%를 함유하는 상기 예칭액 조성물.

[0016]

(2) 과황산염 용액이 페옥소일황산칼륨, 페옥시황산수소칼륨($KHSO_5$), 페옥소이황산암모늄 또는 페옥소이황산칼륨을 1종 또는 2종 이상 포함하는 수용액인 것을 특징으로 하는 상기 (1)에 기재된 예칭액 조성물.

[0017]

(3) 과황산염 용액 및/또는 과황산 용액이 페옥시황산수소칼륨($KHSO_5$)을 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1)

또는 (2)에 기재된 에칭액 조성물.

[0018] (4) 과황산 용액이 펴옥소일황산칼륨, 펴옥시황산수소칼륨(KHSO_5), 펴옥소이황산암모늄 또는 펴옥소이황산칼륨을 1종 또는 2종 이상 포함하고, 활성산소가 0.01~5중량%인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0019] (5) 질산을 포함하지 않는 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0020] (6) 염화물 이온 0.00001~30중량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0021] (7) 암모늄 이온 0.1~50중량%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0022] (8) 금속 적층막이 구리/구리 합금 또는 구리 합금/구리/구리 합금의 층구성이며, 구리 합금이 기판과 접하고 있는 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0023] (9) 구리 합금이 구리-마그네슘-알루미늄 또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물인 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0024] (10) 플랫 패널 디스플레이에 있어서, 구동 트랜지스터 전극을 에칭하기 위한 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물.

[0025] (11) 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금속 적층막의 에칭방법으로서, 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 기재된 에칭액 조성물을 이용하여 에칭하는 공정을 포함하는 상기 에칭방법.

[0026] (12) 금속 적층막이 구리/구리 합금 또는 구리 합금/구리/구리 합금의 층구성이며, 구리 합금이 기판과 접하고 있는 상기 (11)에 기재된 에칭방법.

[0027] (13) 구리 합금이 구리-마그네슘-알루미늄 또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물인 상기 (11) 또는 (12)에 기재된 에칭방법.

[0028] (14) 플랫 패널 디스플레이에 있어서, 구동 트랜지스터 전극을 에칭하는 상기 (11) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 에칭방법.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 에칭방법은 상기한 구성에 의해, 구리와 구리 산화물층 및/또는 구리를 주성분으로 하는 구리 합금과의 금속 적층막을 선폭 $0.5\sim5\mu\text{m}$ 정도의 금속박막 미세패턴이더라도 정밀하게 에칭가공할 수 있다. 과황산염 및/또는 과황산 용액만으로는 단면형상이 수직이 되거나 단면의 표면이 거칠어지는 문제나 하층의 구리 합금의 용해성이 낮기 때문에 하층이 돌출되는 형태가 되기 쉽다는 등의 문제가 있어서, 본 발명의 에칭액 조성물에서는 과황산염 및/또는 과황산 용액과 인산과 질산 및/또는 황산이 상호작용하여 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층을 포함하는 금속 적층막을 양호한 순테이퍼 형상(즉 테이퍼각이 $0^\circ\sim90^\circ$)으로 에칭할 수 있다.

[0030] 또 에칭률이나 테이퍼각을 제어하는 것이 가능하고 사이드 에칭이나 잔사의 발생이 억제된 면내 균일성이 높은 에칭이 가능하다.

[0031] 그리고 디핑식 또는 스프레이식을 이용해도 양호한 단면형상을 얻을 수 있으며, 스프레이식인 경우에는 스프레이 유량 증가에 따라 에칭률이 상승하기 때문에 사용이 쉽고 실용성이 우수하다.

[0032] 특히 구리 합금이 구리-마그네슘-알루미늄(Cu-Mg-Al) 또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물(Cu-Mg-Al-O)인 적층 막은 밀착성 및 배리어성의 관점에서 본 발명자들이 가장 주목하는 구리 적층막이므로, 본 발명의 에칭액 조성물에 의해 미세한 패턴의 에칭에 의한 형성을 훌륭하게 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1~8에서의 에칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 9~19에서의 에칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 20~36에서의 예칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 4는 실시예 54에서의 예칭처리 후 막두께가 다른 2 종류의 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 5는 실시예 55~58에서의 예칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 6은 실시예 59~62에서의 예칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 7은 실시예 63~66에서의 예칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

도 8은 실시예 67 및 비교예 1에서의 예칭처리 후 기판 단면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034]

본 발명의 한 측면은 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금 속 적층막을 예칭하기 위한 예칭액 조성물로서,

[0035]

과황산염 용액 및/또는 과황산 용액 0.1~80중량%와 인산 0.1~80중량%와 질산 및/또는 황산 0.1~50중량%를 함유하는 상기 예칭액 조성물에 관한 것이다.

[0036]

본 발명에서 구리 합금은 구리를 주성분으로 하고 구리 및 임의의 금속을 포함하여 이루어지는 구리 합금으로, 구리 합금 산화물을 포함한다. 바람직하게는 구리를 80 원자 퍼센트 이상 포함하고 Cu-Ca, Cu-Mg, Cu-Ca-O, Cu-Mg-O, Cu-Al, Cu-Zr, Cu-Mn, Cu-Ni-B, Cu-Mn-B, Cu-Ni-B, Cu-Si, Cu-Mg-B, Cu-Ti-B, Cu-Mo-B, Cu-Al-B, Cu-Si-B, Cu-Mg-Al, Cu-Mg-Al-O 등을 들 수 있다. 단 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외한다. Cu-Mg-Al 및 Cu-Mg-Al-O가 특히 양호한 테이퍼 형상을 얻을 수 있다는 점에서 바람직하다.

[0037]

본 발명에서 금속 적층막은 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가진다. 전형적으로 적층은 2층이지만, 3층 이상인 경우에도 일괄예칭할 수 있다. 전형적으로는 2층 기판은 구리/구리 합금의 층구성으로 이루어지고 3층 기판은 구리 합금/구리/구리 합금의 층구성으로 이루어지며 모두 구리 합금이 기판에 접하는 층구성이다. 여기서 기판은 이것에 한정되지 않지만, 유리, 실리콘, 세라믹, 폴리이미드 등의 수지 등 절연재료 또는 반도체로서 그 표면에 패턴이 형성되어야 하는 모든 재료를 포함해도 되고 바람직하게는 유리 또는 실리콘이다.

[0038]

본 발명에서 과황산염 용액이란 예를 들어 페옥소일황산염 및/또는 페옥소이황산염 등의 과황산염을 포함하는 수용액이며, 과황산염으로는 이것에 한정되는 것은 아니지만 페옥소일황산칼륨, 페옥시황산수소칼륨($KHSO_5$), 페옥소일황산나트륨($NaHSO_5$), 페옥소이황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$), 페옥소이황산칼륨($K_2S_2O_8$), 페옥소이황산나트륨($Na_2S_2O_8$) 등을 들 수 있다.

[0039]

용해도의 관점에서 과황산염 용액은 페옥소일황산칼륨, 페옥소이황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$) 및 페옥시황산수소칼륨($KHSO_5$)을 포함하는 수용액이 바람직하다.

[0040]

"페옥소일황산칼륨"이라는 용어는 상거래에서 일반적으로 이용되며 혼합삼중염 $2KHSO_5 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ 를 의미하기 때문에 본 명세서에서 이용된다. " $KHSO_5$ "라는 용어는 특히 페옥시황산수소칼륨을 의미하기 때문에 본 명세서에서 이용된다.

[0041]

페옥소일황산칼륨은 옥손(Oxone) 등의 제품명으로 알려져 있으며, 이 과황산염은 용액안정성이 높다는 점에서 보다 바람직하다.

[0042]

본 발명에서 과황산 용액이란 페옥소일황산칼륨, 페옥시황산수소칼륨($KHSO_5$), 페옥소일황산나트륨($NaHSO_5$), 페옥소이황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$), 페옥소이황산칼륨($K_2S_2O_8$), 페옥소이황산나트륨($Na_2S_2O_8$) 등의 과황산염을 포함하고 활성산소가 0.01~5중량%, 바람직하게는 0.3~3중량%, 보다 바람직하게는 0.5~2중량%인 수용액이다.

[0043]

고체로서의 페옥소일황산칼륨은 5.2%의 이론활성산소 함유율을 가지지만, 시판중인 고체의 삼중염으로서 약 4.7%의 전형적인 활성산소를 가진다. 시판중인 페옥소일황산칼륨의 순도는 약간의 불순물, 약간의 첨가제 및

제조 프로세스에서의 변동 때문에 약 95~98%인 것으로 인식되고 있다.

[0044] "활성산소"는 대응하는 황산수소염을 형성시키기 위해 필요한 산소의 양을 초과하는 페옥소일황산칼륨 삼중염 내의 산소량으로 정의된다. 그것은 페옥소일황산칼륨의 분해를 위한 식에서 백분율로 계산해도 된다.

[0045] [수학식 1]



$$\text{활성산소\%} = \{[\text{O}] \text{의 중량} \times 100\} / \{\text{KHSO}_5 \text{의 중량}\}$$

[0048] 식 중 [O]는 나타낸 분해에 의해 유리된 산소이다. 주어진 식을 적용할 때 KHSO_5 의 중량은 불순물재료가 이용되고 있는 샘플의 중량에 따라 대체된다. 활성산소는 물론 많은 반응, 예를 들어 정량적인 요오드화칼륨으로부터의 요오드 치환으로부터 결정하는 것이 가능하다.

[0049] (활성산소의 측정)

[0050] 활성산소의 측정방법은 일본 특허공표공보 2009-539740호에 준하여 실시하며, 표준 요오드 적정으로 결정한다. 분석되어야 할 용액을 차가운 탈이온수로 희석하고 요오드화칼륨으로 처리하여 전분 지시약으로 육안으로 관찰된 종점까지 표준화 0.1N 티오황산나트륨시약에 의해 적정한다. 활성 산소 함유율을 다음과 같이 계산한다.

$$\% \text{활성산소} = (\text{mL적정액} \times \text{규정도적정액} \times 0.8) / (\text{그램샘플})$$

[0052] 마찬가지로 $\% \text{KHSO}_5$ 농도를 아래와 같이 계산해도 된다.

$$\% \text{KHSO}_5 = \% \text{활성산소} / 0.105$$

[0054] 과황산염 및/또는 과황산 용액의 농도는 0.1~80중량%, 바람직하게는 5~35중량%이다. 상기 범위 내의 농도라면 에칭률이나 사이드 에칭을 다른 성분과 조합하여 각각을 제어하는 것이 가능하지만, 이것보다 작거나 큰 경우에는 에칭률이 극단적으로 낮거나 높은 상태가 되기 때문에 제어가 곤란해진다.

[0055] 본 발명의 에칭액 조성물은 인산을 포함한다. 인산의 농도는 0.1~80중량%, 바람직하게는 5~50중량%이다. 인산이 상기 범위 내보다 작거나 큰 경우에는 면내 균일성이 나빠지고 사이드 에칭이 커지기 쉬우며 다른 성분만으로는 제어가 곤란해진다. 질산 및 황산은 어느 한쪽만 또는 양쪽을 모두 포함해도 된다. 바람직한 것은 황산을 포함하는 에칭액이다. 질산 및 황산 양쪽을 모두 포함하는 경우의 농도는 합계로 0.1~50중량%이며, 바람직하게는 질산 1~20중량% 또는 황산 1~30중량%를 함유한다. 질산만 포함하는 경우 질산의 농도는 0.1~50중량%, 바람직하게는 1~20중량%이다. 황산만 포함하는 경우 황산의 농도는 0.1~50중량%, 바람직하게는 1~30중량%이다.

[0056] 본 발명의 한 양태에 있어서 본 발명의 에칭액 조성물은 질산을 포함하지 않는다. 과황산 용액과 인산과 황산에 의한 조성은 과황산 용액과 인산과 질산의 조성에 비해 황산 이온이 많기 때문에 과황산염의 아니온 이온의 용액안정성을 높이는 것이 가능하다. 또 과황산 용액을 베이스로 했을 때 질산 첨가시에는 에칭률의 변동이 적지만 인산 첨가시에는 고속화되고 황산 첨가시에는 저속화되기 때문에 인산과 황산의 양을 조정함으로써 에칭률을 제어하기 쉽다는 이점이 있다.

[0057] 본 발명의 한 양태에 있어서 본 발명의 에칭액 조성물은 염화물 이온을 포함하고 있어도 된다. 염화물 이온은 물에 용해되어 용이하게 염화물 이온을 생성시키는 화합물 또는 염산 등을 첨가하는 것에 의해 에칭액 조성물 중에 존재하면 된다. 염화물 이온을 생성시키는 화합물로는 염화아연, 염화아연암모늄, 염화알루미늄, 염화암모늄, 염화코발트(II), 염화구리(II), 염화팔라듐, 염화이소부틸, 염화이소프로필, 염화인듐(III), 염화에틸렌, 염화올레일, 염화칼륨, 염화칼슘, 염화은, 염화크롬(II), 염화코발트(II), 염화콜린, 염화지르코늄(IV), 염화수은(I), 염화주석(IV), 염화주석(II), 염화주석(VI), 염화스트론튬, 염화세슘, 염화세륨(III), 염화텅스텐(VI), 염화탄탈(V), 염화티탄(IV), 염화티탄(III), 염화철(II), 염화철(III), 염화테트라에틸암모늄, 염화구리(I), 염화구리(II), 염화나트륨, 염화납(II), 염화니켈(II), 염화백금(II), 염화백금(IV)칼륨, 염화바륨, 염화팔라듐(II), 염화메틸렌, 염화에틸렌, 염화리튬 등의 염화물을 들 수 있다. 특히 산성 용액 중에서의 용액안정성이나 미세가공부에 대한 습윤성(wettability) 등의 관점에서 염산이 바람직하다. 염화물 이온은 특히 구리 합금의 용해속도에 기여하는 것이 알려져 속도의 제어 및 테이퍼각의 제어를 가능하게 한다. 또한 염화물 이온은 수용액 내에서의 이동속도가 빠르기 때문에 페가공물 표면의 균일한 용해를 촉진하는 점에서 면내 균일성이 향상되

며 사이드 에칭의 억제로도 이어진다.

[0058] 염화물 이온의 농도는 구리 합금의 막종류나 막두께에 따라 적절히 설정할 수 있고, 이것에 한정되는 것은 아니지만 0.00001~30중량%, 바람직하게는 0.00003~2중량%, 더욱 바람직하게는 0.00003~0.05중량%이다. 염화물 이온이 상기 범위 내보다 작은 경우에는 면내 균일성을 향상시키는 효과가 거의 없고, 큰 경우에는 구리보다 구리 합금의 용해가 빨라지기 때문에 단면형상이 나빠지는 경향이 있다. 그리고 염화 제1구리라고 생각되는 잔사가 발생하기 쉽다. 이것은 염소와 구리 표면이 반응하여 구리 표면에 난용해성 염화 제1구리가 형성되어 이 염화 제1구리가 에칭을 저해하기 때문이라고 생각된다. 그러나 본 발명의 에칭액 조성물은 암모늄 이온을 첨가하는 것에 의해 염화 제1구리의 형성을 억제하여 잔사의 발생을 억제할 수 있다.

[0059] 암모늄 이온은 물에 용해되어 용이하게 암모늄 이온을 생성시키는 화합물을 첨가하는 것에 의해 에칭액 조성물 중에 존재하면 된다. 암모늄 이온을 생성시키는 화합물로는 인산수소이암모늄, 아미드황산암모늄, 염화아연암모늄, 염화암모늄, 염화암모늄코발트(II), 염화암모늄구리(II), 염화암모늄팔라듐(II), 염화테트라에틸암모늄, 염화테트라부틸암모늄, 염화테트라프로필암모늄, 염화히드록실암모늄, 과염소산암모늄, 과요오드산암모늄, 포름산암모늄, 시트르산암모늄, 시트르산암모늄철(III), 시트르산일암모늄, 시트르산삼암모늄, 시트르산수소이암모늄, 시트르산철(III)암모늄, 시트르산이수소암모늄, 아세트산암모늄, 사붕산암모늄, 브롬화암모늄, 옥살산암모늄, 옥살산수소암모늄, 옥살산철(III)암모늄, 타르타르산암모늄, 질산암모늄, 질산암모늄세륨(IV), 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화테트라프로필암모늄, 수산화테트라메틸암모늄, 탄산수소암모늄, 탄산암모늄, 티오향산암모늄, 트리플루오로아세트산암모늄, 락트산암모늄, 불화수소암모늄, 봉산암모늄, 요오드화암모늄, 황산암모늄, 황산암모늄알루미늄, 황산암모늄크롬(III), 황산암모늄코발트(II), 황산암모늄철(II), 황산암모늄철(III), 황산암모늄구리(II), 황산암모늄니켈(II), 황산암모늄마그네슘, 황산암모늄망간(II), 제1인산암모늄, 제3인산암모늄, 인산수소암모늄나트륨, 인산이수소암모늄 등을 들 수 있고, 특히 용해도의 관점에서 인산이수소암모늄이나 인산수소이암모늄이 바람직하다. 암모늄 이온의 농도는 구리 합금의 막종류나 막두께, 과황산 용액이나 질산, 황산, 염화물 이온의 농도에 따라 적절히 설정할 수 있으며 이것에 한정되는 것은 아니지만 0.1~50중량%, 바람직하게는 1~5중량%이다. 암모늄 이온이 상기 범위 내보다 작은 경우에는 염화물 이온 첨가시에 생기는 잔사 발생 억제나 구리 합금 용해속도의 제어가 곤란해지고, 큰 경우에는 구리 합금의 용해속도가 과도하게 저하하기 때문에 단면형상이 나빠지기 쉽다.

[0060] 염화물 이온과 암모늄 이온의 농도를 조정하는 것에 의해 구리와 구리 합금의 용해속도를 제어할 수 있기 때문에 이것을 이용하여 용이하게 테이퍼각을 제어할 수도 있다. 테이퍼각은 20~100도(°)의 범위이며, 바람직하게는 30~60도(°)이다.

[0061] 그리고 염화물 이온과 암모늄 이온은 3층 기판의 에칭에서 더 효과가 있다. 즉, 3층 기판의 경우 레지스트/구리 합금 사이에 액이 많이 스며들기 때문에 2층 기판에 비해 테이퍼각이 작아지는 문제가 있지만, 염화물 이온과 암모늄 이온을 첨가하는 것에 의해 레지스트/구리 합금 사이와 구리 합금/유리 사이의 스며드는 정도를 조정하는 것이 가능해져 3층 기판의 테이퍼각을 제어할 수 있다.

[0062] 본 발명의 에칭액 조성물에는 에칭하는 면에 대한 습윤성을 개선하기 위해 추가로 1종 또는 그 이상의 계면활성제를 포함해도 된다. 계면활성제는 아니온계 또는 노니온계가 바람직하다.

[0063] 본 발명의 에칭액 조성물을 이용하는 것에 의해 과산화수소수나 불소 화합물을 사용하지 않고 단순한 에칭처리에 의해 안전하고 높은 정밀도로 에칭할 수 있다. 또한 과산화수소수를 사용하는 조성과 같이 구리의 에칭률을 안정화시키기 위해 기판처리 전에 구리를 녹일 필요가 없다. 그리고 유기산을 포함하지 않고 에칭할 수 있기 때문에 레지스트 박리 등의 문제를 생각할 필요가 없다.

[0064] 본 발명의 에칭액 조성물은 과황산염 및/또는 과황산 용액, 인산, 질산, 황산, 염화물 이온, 암모늄 이온을 이용하여 보급액을 조제하는 것도 가능하고, 예를 들어 에칭률의 저하율에 맞추어 필요량의 과황산 용액만 첨가해도 액 수명을 연장시키는 것이 가능하지만, 경우에 따라 다른 성분도 동시에 첨가하면 액 수명을 더 연장하는 것이 가능해진다. 이로써 사용비용의 저감이 가능해진다.

[0065] 본 발명의 새로운 측면은 구리층과 구리 산화물층 및/또는 구리 합금층(단, 구리와 몰리브덴으로 이루어지는 구리 합금, 구리와 티탄으로 이루어지는 구리 합금 및 구리와 크롬으로 이루어지는 구리 합금을 제외함)을 가지는 금속 적층막의 에칭방법으로서, 과황산염 용액 및/또는 과황산 용액 0.1~80중량%와 인산 0.1~80중량%와 질산 0.1~50중량% 및/또는 황산 0.1~50중량%를 함유하는 에칭액 조성물을 이용하여 에칭하는 공정을 포함하는 상기 에칭방법에 관한 것이다.

[0066] 본 발명의 에칭방법에 의하면, 온도에 따라 구리와 구리 합금의 용해속도가 다르기 때문에 이것을 이용하여 온도를 변경함으로써 테이퍼각을 제어하는 것도 가능하다. 바람직한 온도는 에칭장치의 설정가능한 온도조건의 관점에서 20~80°C, 보다 바람직한 온도는 25~40°C이다.

[0067] 본 발명의 에칭 조성물 및 에칭방법은 새로운 구리 합금, 즉, 구리-마그네슘-알루미늄 합금 및/또는 구리-마그네슘-알루미늄 산화물 합금을 가지는 적층막에 있어서 특히 우수한 에칭특성을 나타낸다. 여기서 구리-마그네슘-알루미늄 합금은 바람직하게는 Mg 0.1~10.0원자%, Al 0.1~10.0원자%, 잔부 Cu 및 불가피불순물로 이루어지는 타겟재를 스퍼터링하는 것에 의해 얻어지는 합금이며, 배선막용 Cu 합금막이다. 구리-마그네슘-알루미늄 산화물 합금은 상기 타겟재를 산소분압 0.1~20%의 조건하에서 스퍼터링하는 것에 의해 얻어지는 합금이다. 구리-마그네슘-알루미늄 산화물 합금에 의한 막은 플랫 패널 디스플레이 제조공정 중에서의 TFT의 제조공정에서 행해지는 수소 플라즈마 처리로 산화막이 환원되는 것에 의해 밀착성이 열화된다고 하는 문제가 생기지 않는다(ULVAC TECHNICAL JOURNAL No.71 2009 P24~28).

[0068] 본 발명의 한 양태에 있어서 본 발명의 에칭액 조성물 및 에칭방법은 플랫 패널 디스플레이에 있어서 구동 트랜지스터 전극을 에칭하기 위한 에칭액 조성물 및 에칭방법에 관한 것이다.

실시예

[0069] 이하에 실시예와 비교예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 전혀 한정되지 않으며, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절히 변경 실시하는 것이 가능하다.

[0070] 실시예 1-53

[0071] 유리기판 상에 막두께 500Å의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000Å의 Cu를 성막한 후, 레지스트 패턴을 형성하여 표 1 내지 표 4의 에칭액에 액온도 30°C, 저스트 에칭 시간의 1.5배의 시간으로 침지했다. 그 후, 수세, 건조, 잔사에 대하여 평가했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO₅를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0072] 결과를 표 1 내지 표 4에 나타낸다. 또한 표 1 내지 표 3의 SEM 사진 결과를 도 1 내지 도 3에 각각 나타낸다.

표 1

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판						
	LD100 (중량%)	H ₂ SO ₄ (중량%)	H ₃ SO ₄ (중량%)	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼 형상	잔사
실시예 1	11.7	4.9	8.2	0.65	순테이퍼	없음
실시예 2	11.7	4.9	15.8	0.49	순테이퍼	없음
실시예 3	11.7	4.9	29.7	0.54	순테이퍼	없음
실시예 4	11.7	4.9	42.0	0.53	순테이퍼	없음
실시예 5	11.7	9.8	8.2	0.51	순테이퍼	없음
실시예 6	11.7	9.8	15.8	0.67	순테이퍼	없음
실시예 7	11.7	9.8	29.7	0.56	순테이퍼	없음
실시예 8	11.7	9.8	42.0	0.66	순테이퍼	없음

표 2

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판						
	LD100 (중량%)	H ₂ SO ₄ (중량%)	H ₃ SO ₄ (중량%)	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼 형상	잔사
실시예 9	17.3	4.9	15.8	0.56	순테이퍼	없음
실시예 10	17.3	4.9	29.7	0.46	순테이퍼	없음
실시예 11	17.3	4.9	42.0	0.38	순테이퍼	없음
실시예 12	17.3	9.8	15.8	0.89	순테이퍼	없음
실시예 13	17.3	9.8	29.7	0.77	순테이퍼	없음

실시예 14	17.3	9.8	42.0	1.66	순테이퍼	없음
실시예 15	17.3	19.6	15.8	1.19	순테이퍼	없음
실시예 16	17.3	19.6	29.7	1.17	순테이퍼	없음
실시예 17	17.3	19.6	42.0	0.99	순테이퍼	없음
실시예 18	17.3	29.4	15.8	1.20	순테이퍼	없음
실시예 19	17.3	29.4	29.7	0.71	순테이퍼	없음

표 3

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판						
	LD100 (중량%)	HNO ₃ (중량%)	H ₂ SO ₄ (중량%)	사이드 애칭량 (μm)	테이퍼 형상	잔사
실시예 20	5.8	6.3	8.2	0.19	순테이퍼	없음
실시예 21	5.8	6.3	15.8	0.33	순테이퍼	없음
실시예 22	5.8	12.6	8.2	0.54	순테이퍼	없음
실시예 23	5.8	12.6	15.8	0.57	순테이퍼	없음
실시예 24	5.8	12.6	29.7	0.97	순테이퍼	없음
실시예 25	5.8	12.6	42.0	0.72	순테이퍼	없음
실시예 26	5.8	12.6	53.0	0.82	순테이퍼	없음
실시예 27	5.8	18.9	8.2	0.47	순테이퍼	없음
실시예 28	5.8	18.9	15.8	0.63	순테이퍼	없음
실시예 29	5.8	18.9	29.7	1.66	순테이퍼	없음
실시예 30	5.8	18.9	42.0	1.89	순테이퍼	없음
실시예 31	5.8	18.9	53.0	1.48	순테이퍼	없음
실시예 32	5.8	26.2	8.2	1.65	순테이퍼	없음
실시예 33	5.8	26.2	15.8	1.84	순테이퍼	없음
실시예 34	5.8	26.2	29.7	1.72	순테이퍼	없음
실시예 35	5.8	26.2	42.0	1.57	순테이퍼	없음
실시예 36	5.8	26.2	53.0	1.63	순테이퍼	없음

표 4

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판						
	LD100 (중량%)	HNO ₃ (중량%)	H ₂ SO ₄ (중량%)	사이드 애칭량 (μm)	테이퍼 형상	잔사
실시예 37	11.7	3.2	8.2	0.70	순테이퍼	없음
실시예 38	11.7	3.2	15.8	0.80	순테이퍼	없음
실시예 39	11.7	3.2	29.7	0.73	순테이퍼	없음
실시예 40	11.7	3.2	42.0	0.63	순테이퍼	없음
실시예 41	11.7	6.3	8.2	0.43	순테이퍼	없음
실시예 42	11.7	6.3	15.8	0.63	순테이퍼	없음
실시예 43	11.7	6.3	29.7	0.59	순테이퍼	없음
실시예 44	11.7	12.6	8.2	1.43	순테이퍼	없음
실시예 45	11.7	12.6	15.8	1.28	순테이퍼	없음
실시예 46	11.7	12.6	29.7	0.48	순테이퍼	없음
실시예 47	11.7	12.6	42.0	1.09	순테이퍼	없음
실시예 48	11.7	12.6	53.0	1.05	순테이퍼	없음
실시예 49	11.7	18.9	8.2	1.66	순테이퍼	없음
실시예 50	11.7	18.9	15.8	2.14	순테이퍼	없음
실시예 51	11.7	18.9	29.7	1.48	순테이퍼	없음
실시예 52	11.7	18.9	42.0	1.89	순테이퍼	없음
실시예 53	11.7	18.9	53.0	2.76	순테이퍼	없음

[0078] LD100(KHSO_5)의 농도를 고정하고 질산 또는 황산농도와 인산농도 변경시의 Cu/CuMgAl 기판의 단면형상을 확인하면, 각종 농도에 의존하여 사이드 에칭량이 변화하고 있는 점에서, 각 농도를 최적화함으로써 사이드 에칭량을 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다. 사이드 에칭량은 기판 막두께의 10배 이하이면 충분히 이용할 수 있지만, 바람직하게는 7~4배 이하이며, 보다 바람직하게는 3배 이하이며, 더욱 바람직하게는 2배 이하이다. 또한 에칭률도 동시에 변화하므로 인산과 질산 및/또는 황산의 농도를 조정함으로써 사이드 에칭량과 에칭률을 동시에 제어하는 것이 가능해진다.

[0079] 실시예 54

[0080] 유리기판 위에 막두께 500\AA 의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000\AA 의 Cu를 성막한 기판과 유리기판 위에 막두께 300\AA 의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 4000\AA 의 Cu를 성막한 기판에 각각 레지스트 패턴을 형성하여 표 5의 에칭액에 액온도 30, 40, 50°C, 저스트에칭 시간의 1.5배의 시간으로 침지했다. 그 후 수세, 건조, 잔사에 대하여 평가했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO_5 를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0081] 결과를 표 6에, 표 6의 SEM 사진 결과를 도 4에 나타낸다.

표 5

조성				
	LD100 (중량%)	HNO_3 (중량%)	H_3PO_4 (중량%)	
실시예 54	11.7	3.2	8.2	

표 6

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판					
기판	액온도 (°C)	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼각 (°)	테이퍼 형상	잔사
$\text{Cu}(3000\text{\AA})/\text{CuMgAl}(500\text{\AA})$	30	0.17	25	순테이퍼	없음
	40	0.42	40	순테이퍼	없음
	50	0.64	50	순테이퍼	없음
$\text{Cu}(4000\text{\AA})/\text{CuMgAl}(300\text{\AA})$	30	0.17	30	순테이퍼	없음
	40	0.47	65	순테이퍼	없음

[0084] 막두께가 다른 2 종류의 기판을 이용하여 액온도 변경시의 단면형상을 확인하면, 모두 온도가 상승함에 따라 테이퍼각이 상승하고 있는 것이 확인되었다. 또 $\text{Cu}(4000\text{\AA})/\text{CuMgAl}(300\text{\AA})$ 기판은 $\text{Cu}(3000\text{\AA})/\text{CuMgAl}(500\text{\AA})$ 기판보다 테이퍼각의 변동 범위가 넓은 것을 확인하였다. 테이퍼각이 변화하는 요인은 Cu와 CuMgAl의 용해속도가 변화하기 때문이며, 특히 CuMgAl은 액온도에 대한 의존성이 높다. 또한 기판의 막두께도 관여하고 있어 CuMgAl의 막두께가 얇을수록 하층으로부터의 용해가 빨라지기 때문에 테이퍼각에 미치는 영향은 커지고 이를 제어할 수 있는 범위도 넓어진다.

[0085] 실시예 55-58

[0086] 유리기판 위에 막두께 500\AA 의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000\AA 의 Cu를 성막한 후, 레지스트 패턴을 형성하고 표 7, 실시예 55의 에칭액을 베이스로 하여 염산첨가시의 단면형상과 잔사에 대하여 평가했다. 또한 액온도는 30°C로 하고 저스트에칭 시간의 1.5배의 시간으로 침지했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO_5 를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0087] 결과를 표 8에, 표 8의 SEM 사진 결과를 도 5에 나타낸다.

표 7

[0088]

각종 조성					
	LD100 (중량%)	HNO ₃ (중량%)	H ₃ PO ₄ (중량%)	HCl (중량%)	
실시예 55	11.7	3.2	8.2	0	
실시예 56	11.7	3.2	8.2	0.00036	
실시예 57	11.7	3.2	8.2	0.0036	
실시예 58	11.7	3.2	8.2	0.18	

표 8

[0089]

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판				
	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼각 (°)	테이퍼 형상	잔사
실시예 55	0.49	20	순테이퍼	없음
실시예 56	0.39	35	순테이퍼	없음
실시예 57	0.30	45	순테이퍼	없음
실시예 58	0.32	60	순테이퍼	없음

[0090]

실시예 55의 조성을 베이스로 염산농도 변경시의 단면형상을 확인하면, 농도가 상승함에 따라 테이퍼각이 상승하는 것이 확인되었다. 또 염산농도의 상승에 따라 사이드 에칭량도 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

[0091]

이는 염화물 이온이 Cu보다 CuMgAl과의 반응성이 높기 때문이며, 이로 인해 테이퍼각 또는 단면형상의 제어를 가능하게 한다. 또 염화물 이온은 수용액 내의 이동속도가 높기 때문에 피가공물 표면의 균일한 용해를 촉진하는 점에서 면내 균일성이 향상되고 사이드 에칭의 억제가 가능해졌다고 생각된다.

[0092]

실시예 59-62

[0093]

유리기판 위에 막두께 500Å의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000Å의 Cu, 막두께 500Å의 Cu합금(Cu-Mg-Al)을 성막한 후, 레지스트 패턴을 형성하고 표 9, 실시예 59의 에칭액을 베이스로 하여 염산첨가시의 단면형상과 잔사에 대하여 평가했다. 또한 염산과 함께 인산수소2암모늄도 첨가하여 평가했다. 그리고 액온도는 30°C로 하고 저스트에칭 시간의 1.5배의 시간으로 침지했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO₅를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0094]

결과를 표 10에, 표 10의 SEM 사진 결과를 도 6에 나타낸다.

표 9

[0095]

각종 조성					
	LD100 (중량%)	HNO ₃ (중량%)	H ₃ PO ₄ (중량%)	HCl (중량%)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ (중량%)
실시예 59	11.7	3.2	8.2	0.000036	-
실시예 60	11.7	3.2	8.2	0.00036	-
실시예 61	11.7	3.2	8.2	0.0036	-
실시예 62	11.7	3.2	8.2	0.036	2.6

표 10

[0096]

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] CuMgAl/Cu/CuMgAl 기판				
	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼각 (°)	테이퍼 형상	잔사

실시예 59	0.49	20	순테이퍼	없음
실시예 60	0.52	15	순테이퍼	없음
실시예 61	0.55	15	순테이퍼	없음
실시예 62	0.69	55	순테이퍼	없음

[0097] 실시예 63-66

[0098] 유리기판 위에 막두께 500Å의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000Å의 Cu, 막두께 500Å의 Cu 합금(Cu-Mg-Al)을 성막한 후, 레지스트 패턴을 형성하고 표 11, 실시예 63의 에칭액을 베이스로 하여 염산첨가시의 단면형상과 잔사에 대하여 평가했다. 또한 염산과 함께 인산수소2암모늄도 첨가하여 평가했다. 그리고 액온도는 30°C로 하고 저스트에칭 시간의 1.5배의 시간으로 침지했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO_5 를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0099] 결과를 표 12에, 표 12의 SEM 사진 결과를 도 7에 나타낸다.

표 11

각종 조성					
	LD100 (중량%)	H_2SO_4 (중량%)	H_3PO_4 (중량%)	HCl (중량%)	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (중량%)
실시예 63	11.7	4.9	8.2	-	-
실시예 64	11.7	4.9	8.2	0.00036	-
실시예 65	11.7	4.9	8.2	0.036	2.6
실시예 66	11.7	4.9	8.2	0.036	5.3

표 12

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] CuMgAl/Cu/CuMgAl 기판				
	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼각 (°)	테이퍼 형상	잔사
실시예 63	0.49	15	순테이퍼	없음
실시예 64	0.50	15	순테이퍼	없음
실시예 65	1.42	20	순테이퍼	없음
실시예 66	1.50	25	순테이퍼	없음

[0102] 3층(CuMgAl/Cu/CuMgAl) 기판에서는 2층(Cu/CuMgAl) 기판에 비해 테이퍼각이 작아지기 쉽다. 그 때문에 사이드 에칭량이 적고 순테이퍼를 유지한 에칭은 가능하지만 염산의 첨가농도만으로 테이퍼각을 정밀하게 제어하는 것은 곤란했다. 어느 정도 염산농도를 상승시키는 것에 의해 단면형상을 변화시키는 것은 가능하지만, 염산농도가 너무 높으면 염화 제1구리로 생각되는 잔사가 기판 표면에 발생하기 쉬워진다. 이에 반해 염산과 인산수소2암모늄의 농도를 제어하여 첨가하면 잔사의 발생을 억제하고 순테이퍼를 유지한 상태로 테이퍼각이 큰 에칭이 가능해져 테이퍼각을 제어할 수 있다는 것이 확인되었다.

[0103] 실시예 67 및 비교예 1

[0104] 유리기판 위에 막두께 500Å의 Cu 합금(Cu-Mg-Al), 막두께 3000Å의 Cu를 성막한 후, 레지스트 패턴을 형성하고 표 13의 에칭액을 이용하여 에칭평가하였다. 시험방법으로는 기판을 비커에 침지시켜 에칭하는 디핑 시험과 기판에 에칭액을 스프레이 분무시켜 에칭하는 스프레이 시험의 2 종류를 이용했다. 액온도는 모두 30°C, 저스트에칭 시간의 1.5배의 시간으로 처리하고, 그 후 수세, 건조, 잔사에 대하여 평가했다. 과황산 용액으로는 듀퐁사에서 제조한 LD100(KHSO_5 를 주성분으로 한 용액)을 사용했다.

[0105] 결과를 표 14에, 표 14의 SEM 사진 결과를 도 8에 나타낸다.

표 13

[0106]

각종 조성					
	LD100 (중량%)	H ₂ SO ₄ (중량%)	H ₃ PO ₄ (중량%)	HNO ₃ (중량%)	CH ₃ COOH (중량%)
실시예 67	22.9	4.9	29.7	-	-
비교예 1	-	-	44.0	2.2	33.0

표 14

[0107]

각종 조성의 평가결과 [J.E.T×1.5] Cu/CuMgAl 기판					
	시험방법	사이드 에칭량 (μm)	테이퍼각 (°)	테이퍼 형상	잔사
실시예 67	디핑 시험	0.22	30	순테이퍼	없음
	스프레이 시험	0.22	20	순테이퍼	없음
비교예 1	디핑 시험	0.66	15	순테이퍼	없음
	스프레이 시험	0.70	-	화살모양	있음

[0108]

과황산염, 인산 및 황산을 포함하는 실시예 67과 인산+질산+아세트산계의 비교예 1을 이용하여 디핑 시험과 스프레이 시험에 의해 평가했다. 디핑 시험에서는 모든 조성에서 단면형상은 순테이퍼이고 잔사 없음으로 양호한 결과가 얻어졌지만, 스프레이 시험에서는 비교예 1만 단면형상이 양단이 가늘어진 화살의 선단을 닮은 형상(화살모양이라 함)이 되는 것이 판명되었다.

[0109]

이 원인은 2가지 액의 용해성능 차이에 있다고 생각된다. 과황산염, 인산 및 황산을 포함하는 본 발명의 에칭액에서는 비커시험에 있어서 교반속도의 상승에 따라 Cu의 에칭률도 상승하지만, 인산+질산+아세트산계에서는 교반속도의 상승에 따라 Cu의 에칭률은 저하하는 경향이 있다. 비커시험의 교반속도는 스프레이 시험의 유량과 동등한 경향을 나타내는 점에서 인산+질산+아세트산계에서는 스프레이 유량의 상승에 따라 에칭률은 저하하게 된다. 또 스프레이 시험의 유량은 비커시험의 교반속도보다 제어하기 어려우며 유량은 많아지기 쉬운(낮아지기 어려운) 경향이 있다.

[0110]

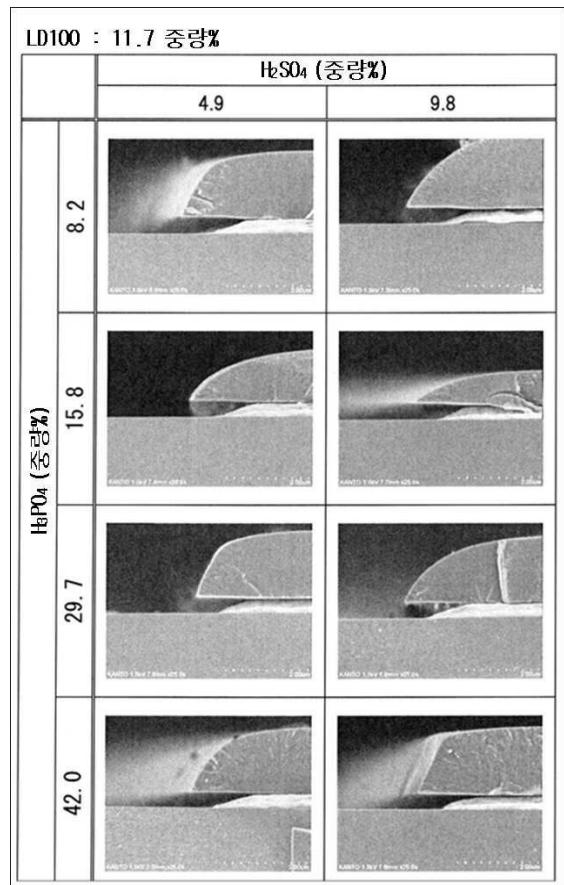
따라서 비교예 1의 조성에서는 스프레이 분무만으로는 거의 용해가 진행되지 않는다. 분무된 액이 기판 위에 고여서 용해시키는 것이 가능하지만, 이 기판 위에 고이는 액의 에칭률이 스프레이 분무의 에칭률보다 높기 때문에 고인 액에 접하고 있는 하층의 용해가 상층보다 빨리 진행되어 단면형상이 화살모양이 된다고 추측된다.

[0111]

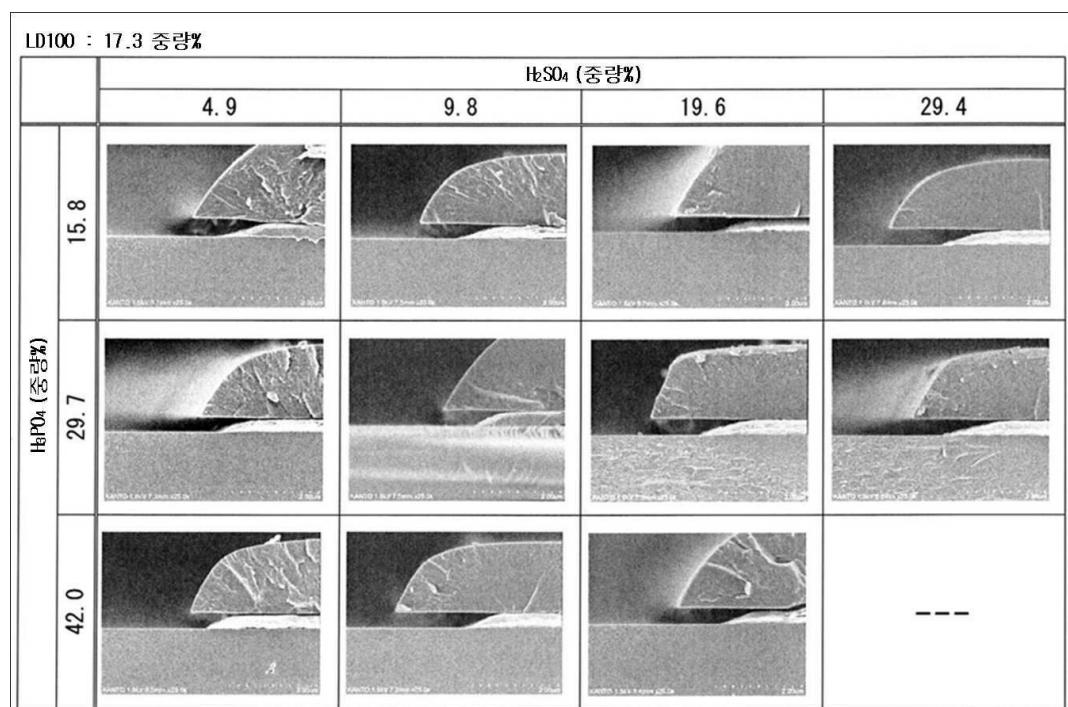
또 비교예 1의 스프레이 시험에서는 기판의 단부에 잔사가 발생하기 쉽다는 등의 문제도 있으며, 비록 스프레이 장치의 유량을 세세하게 설정할 수 있었다고 해도 제어범위가 좁기 때문에 사용이 어렵다. 이에 비해 실시예에 이용한 조성은 디핑 시험에서도 스프레이 시험에서도 세세한 조건의 설정을 필요로 하지 않아 단면형상이 양호하며 잔사를 발생하지 않는 조성조제가 가능하다.

도면

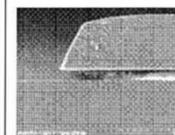
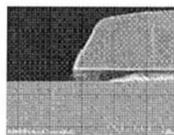
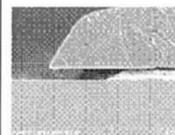
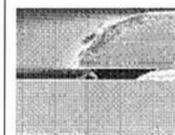
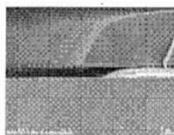
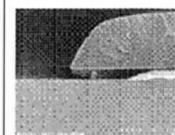
도면1



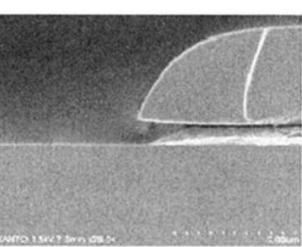
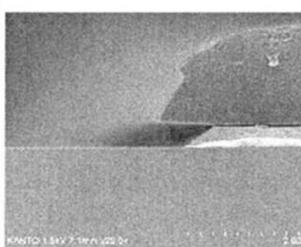
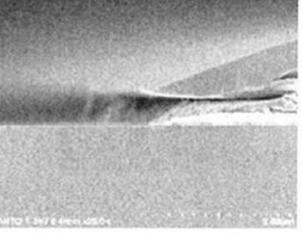
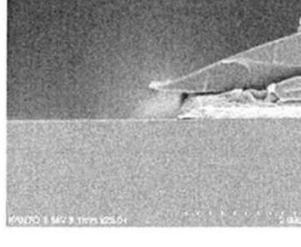
도면2

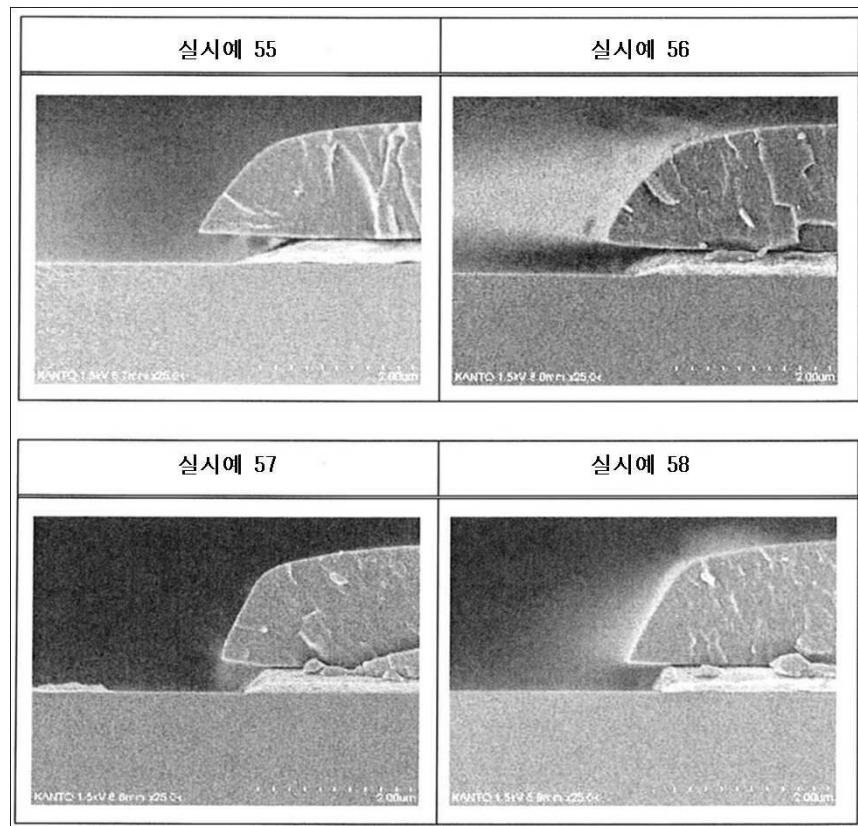
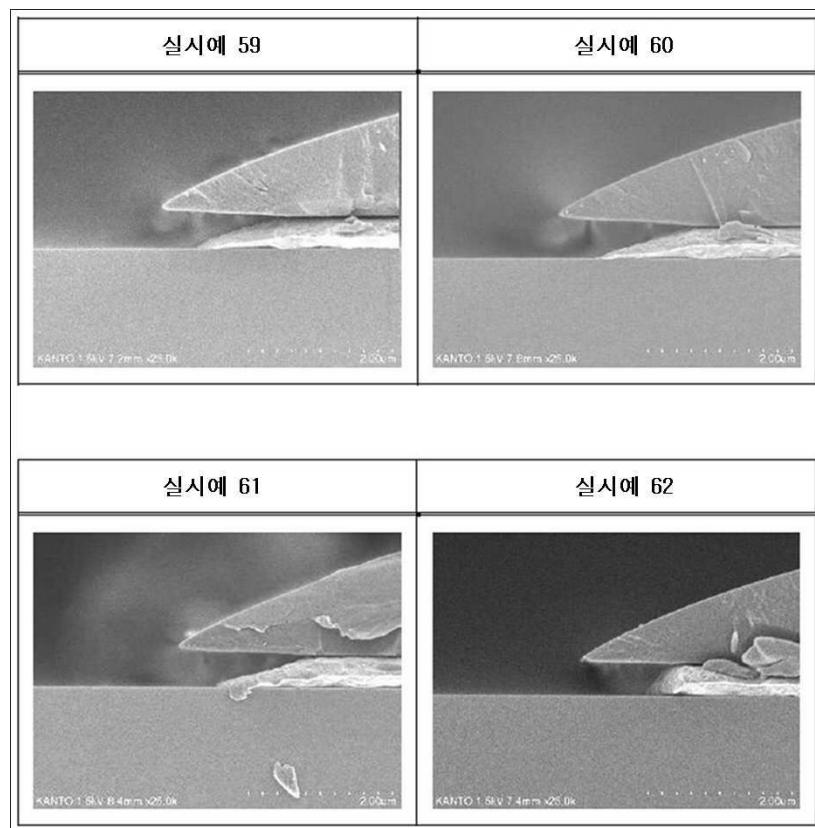


도면3

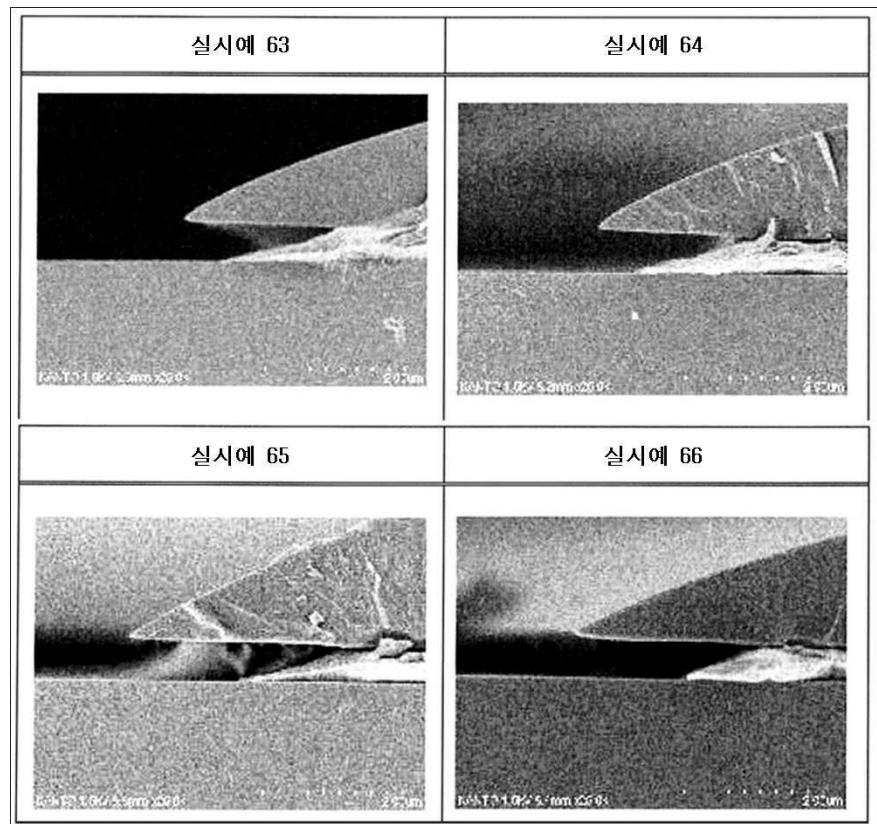
LD100 : 5.8 중량%		HNO ₃ (중량%)			
		6. 3	12. 6	18. 9	26. 2
	8. 2				
	15. 8				
	29. 7				
	42. 0				
	53. 0				

도면4

Cu (4000 Å) / CuMgAl (300 Å)	Cu (3000 Å) / CuMgAl (500 Å)	액온		
		30°C	40°C	50°C
		KANTO 1.SKV.7.Serv.120.04 2.00μm	KANTO 1.SKV.7.199.120.04 2.00μm	KANTO 3.SKV.8.7ms.120.04 2.00μm
		KANTO 1.SKV.8.4ms.120.04 2.00μm	KANTO 8.SKV.3.11ms.120.04 2.00μm	

도면5**도면6**

도면7



도면8

