



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098772
(43) 공개일자 2008년11월12일

(51) Int. Cl.

H01L 21/302 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0044048

(22) 출원일자 2007년05월07일

심사청구일자 2007년05월07일

(71) 출원인

조의수

경기 안산시 단원구 고잔동 672 주공아파트 904동 1305호

(72) 발명자

조의수

경기 안산시 단원구 고잔동 672 주공아파트 904동 1305호

(74) 대리인

연무식, 진희동

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) PDP, LCD, OLED 등의 실리콘 기판용 세정 및식각 조성물

(57) 요약

본 발명은 실리콘 또는 산화실리콘 기판의 세정 및 식각 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 세정 및 식각 조성물은 실리콘 기판의 Si 또는 SiO₂ 를 식각하는 불화물염; 2종 이상의 무기산으로 이루어진 반응 촉진제; 및 유기산으로 이루어진 반응 억제제를 포함하는 것을 특징으로 하며, 불산의 사용 없이 유리 기판 또는 반도체 웨이퍼를 식각함으로써 인체 및 환경오염의 위험성을 줄이고, 실리콘 기판의 표면 조도 및 평탄도를 향상시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

a) 불화물염 0.1 내지 50 중량부; 및

b) 질산, 황산, 염산 및 인산으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 2종 이상의 반응 촉진제 0.1 내지 50 중량부를 포함하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

c) 반응 억제제 0.1 내지 40 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

d) 사메틸 수산화 암모늄 1 내지 5 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 불화물염이 불화암모늄(NH_4F_2), 산성불화암모늄(NH_4HF_2), 불화나트륨(NaF), 산성불화나트륨(NaHF_2), 불화칼륨(KF), 산성불화칼륨(KHF_2), 불화바륨(BaF_2), 및 붕불화암모늄(NH_4BF_4)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 불화물염이 10 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 2 종의 반응촉진제가 질산 및 염산인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 2종의 반응촉진제의 비율이 1:9 내지 9:1 인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 2종의 반응 촉진제의 비율이 3:7 내지 7:3 인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기 반응 억제제가 아세트산, 글리콜릭산 및 포름산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 10

제 2 항에 있어서,
상기 반응 억제제가 0.5 내지 10 중량부인 것을 특징으로 하는 세정 및 식각 조성물.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 세정 및 식각 조성물을 이용하여 액정 표시 장치의 유리 기판 또는 반도체 웨이퍼를 세정 또는 식각하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은 세정 및 식각 조성물에 관한 것으로, 보다 구체적으로 불화물염, 반응 촉진제 및 반응 억제제를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 기판용 세정 및 식각 조성물에 관한 것이다.
- <2> 액정 표시 장치, 석영설비 및 반도체 기판 등의 제조 및 가공 시에는 세정 및 식각 공정을 필요로 한다. 즉 실리콘(Si) 또는 산화실리콘(SiO₂) 상의 오염물질의 세정, 나아가 미세 식각함으로써 오염물만을 효과적으로 제거하는 공정을 거치게 된다.
- <3> 액정 표시 장치의 일종인 LCD, PDP, OLED 등은 제품의 경량화, 소형화, 저소비 전력화 및 집적도를 보다 높게 하기 위하여 보다 미세한 가공기술이 요망되고 있으며, LCD, PDP, OLED 등의 액정 표시 장치의 유리 기판 전면 에 걸쳐 식각의 균일성을 확보하는 것이 매우 중요하다.
- <4> 또한 반도체 웨이퍼의 제조 및 조립 공정에 따라 실리콘 및 산화실리콘의 화학적 식각이 이루어지며 기판 표면에 따라서는 실리콘(Si) 또는 산화실리콘(SiO₂) 상에 형성된 이온성 오염과 비이온성 오염 및 기타 미립자에 의한 오염을 제거할 필요가 있다.
- <5> 이러한 화학적 식각은 습식 식각과 건식 식각으로 나눌 수 있으며, 습식 식각의 원리는 어느 종류의 산화막이든 지 불산에 용해되는 성질을 이용하는 것이다. 이러한 습식 식각에 사용되는 불산 수용액은 유기표면을 에칭함과 동시에 표면에 잔류한 유기, 무기 오염원을 제거하는데 사용되어 왔으며, 유기표면에 친수성을 부여하여 각종 코팅시 밀착성을 높이는데 이용되고 있다. 그러나 불산이 가지는 높은 산화력으로 인하여 유리의 과부식, 기판 표면의 불균일성, 유해가스 발생, 설비부식, 인체 및 환경 유해성, 폐수처리 곤란 등의 문제점을 안고 있었으며, 식각 표면의 불균일성으로 인해 연마공정을 거치는 번거로움이 있었다. 이러한 이유로 불산 사용을 대체하기 위한 몇 가지 방법이 제시되었다.
- <6> 산성불화암모늄을 각종 무기산(염산, 황산, 질산)과 혼합하여 유리 세정에 이용하는 방법과 산성불화암모늄을 무기염(황산염, 질산염)과 혼합하여 유리 세정에 이용하는 방법 등이 개발되어 왔지만, 세정력이 급격히 떨어져 조성물의 세정지속성이 매우 낮으며, 유리 소재 위에 고분자 유기 화합물이 도포되어 있는 경우 유기물의 세정이 이루어 지지 않는 문제점이 있었다.
- <7> 대한민국공개특허 2002-0080215는 유리 기판 에칭 용액으로 불소화합물 혼합액과 염산, 황산, 인산 및 질산에서 선택되는 하나 이상의 무기산, 초산 및 호박산에서 선택되는 유기산, 술폰산염계 계면활성제 및 아민계 계면활성제를 함유하는 화학 연마제를 개시하고 있으나, 각 구성 성분의 조성이 구체적으로 명시되어 있지 않으며, 연마속도에 따른 효과만을 기재하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <8> 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서 본 발명의 목적은 불산 사용으로 인한 인체 및 환경에 대한 위험성과 유해성을 없애고, 식각 속도를 조절함으로써 식각 표면의 균일성 및 평탄도를 가져오는 실리콘 기판용 세정 및 식각 조성물을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <9> 본 발명은 a) 불화물염 0.1 내지 50 중량부; 및 b) 질산, 황산, 염산 및 인산으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 2종 이상의 반응 촉진제 0.1 내지 50 중량부를 포함하는 실리콘 기관용 세정 및 식각 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물에는 정제수를 포함하는 것이 바람직하다.
- <10> a) 불화물염
- <11> 불화물염은 불산을 사용함으로써 생기는 문제점을 해결하기 위하여 사용되며, 불화물염은 실리콘 기관의 Si 또는 SiO₂ 를 식각하는 역할을 한다. 본 발명에서 사용되는 불화물염은 불화암모늄(NH₄F₂), 산성불화암모늄(NH₄HF₂), 불화나트륨(NaF), 산성불화나트륨(NaHF₂), 불화칼륨(KF), 산성불화칼륨(KHF₂), 불화바륨(BaF₂) 및 붕불화암모늄(NH₄BF₄)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다. 구체적으로 상기 불화나트륨염은 불산(HF) 20 중량부, 수산화나트륨(NaOH) 40 중량부, 및 정제수 40 중량부를 혼합하여 얻을 수 있으며, 이의 반응식은 하기와 같다.
- <12> $HF + NaOH \rightarrow NaF + H_2O$
- <13> 이때 미반응된 불산이 존재할 수 있으므로 SiO₂ 0.2 내지 2 중량부를 투입하여 미반응된 불산을 규불화수소산으로 생산하여 제거할 수 있으며, 반응식은 하기와 같다.
- <14> $4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$
- <15> $2HF + SiO_4 \rightarrow H_2SiF_6 + 2H_2O$
- <16> 불화염은 전체 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것이 바람직하며, 10 내지 30 중량부인 것이 보다 바람직하다. 0.1 중량부 미만인 경우 식각 속도가 느려지며, 50 중량부를 초과하는 경우 식각 속도가 빨라져 균일하고 매끄러운 표면을 얻기 어렵다.
- <17> b) 반응 촉진제
- <18> 불화물염의 식각을 촉진 시키기 위하여 반응 촉진제를 포함하는 것이 바람직하며, 2종 이상의 촉진제의 적절한 조합으로 식각 효과의 향상과 식각 표면의 균일성 증대효과를 가져온다. 상기 반응 촉진제의 경우 황산, 인산, 염산, 질산 등 무기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 2종 이상인 것이 바람직하며, 질산과 염산인 것이 보다 바람직하다. 2종 이상의 무기산의 비율이 1:9 내지 9:1인 것이 바람직하고, 3:7 내지 7:3 인 것이 보다 바람직하다.
- <19> 반응촉진제는 전체 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것이 바람직하고, 5 내지 20 중량부인 것이 보다 바람직하다. 0.1 중량부 미만인 경우 분당 식각되는 양이 작고, 50 중량부를 초과하는 경우 표면의 조도가 떨어지며 식각 표면의 평탄도(TTV; Total Thickness Variation)가 높아지게 된다.
- <20>
- <21> 본 발명은 또한 c) 반응 억제제 0.1 내지 40 중량부를 추가로 포함하는 것이 바람직하다.
- <22> c) 반응 억제제
- <23> 반응 억제제는 반응의 안전성을 위하여 사용되고, 반응 속도를 억제함으로써 식각 표면의 균일성을 향상시킨다.
- <24> 반응 억제제로는 아세트산(acetic acid), 글리콜릭산(glycolic acid), 포름산(formic acid)등 유기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다. 카르복실기를 가진 유기산은 유리 기관 표면의 유기물을 용해시키는 기능을 담당하여, 불산 수용액에서 제거되기 어려운 유기 화합물의 세정기능을 담당하게 된다.
- <25> 반응 억제제는 전체 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 40 중량부인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10 중량부인 것이 보다 바람직하다. 0.1 중량부 미만인 경우 반응 속도억제 효과를 얻을 수 없고, 40 중량부를 초과하는 경우 식각되는 양이 현저히 떨어지며 식각된 실리콘 기관 표면에 돌기 현상이 많아지면서 표면의 처리상태가 나빠진다.
- <26> 본 발명은 또한 d) 사메틸 수산화 암모늄(TMAH: Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) 1 내지 5 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 사메틸 수산화 암모늄은 산화실리콘(SiO₂) 기관 표면을 식각할 때 Si 와 O의 결합을 약하게 하여 식각을 용이하게 하는 촉매작용을 한다.

- <27> 본 발명은 또한 상기 세정 및 식각 조성물로 실리콘 기판을 세정 또는 식각하는 방법에 관한 것이다. 실리콘 기판은 액정표시장치의 유리 기판 또는 반도체 웨이퍼가 바람직하고, 세정 및 식각방법은 일반적으로 사용되는 방법이면 제한되지 않으나, 실리콘 기판을 식각액에 침지하는 방법이나, 스프레이 분사방식이 바람직하다.
- <28> 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <29> [실시 예 1]
- <30> 불화암모늄 20 중량부, 질산 대 염산 5:5의 비율로 15 중량부를 정제수에 혼합하여 식각액을 제조하였다.
- <31> [실시 예 2]
- <32> 불화암모늄 20 중량부, 황산 대 인산 5:5의 비율로 15 중량부, 아세트산과 포름산 각각 5 중량부, 사메틸 수산화 암모늄(TMAH: Tetra Methyl Ammonium Hydroxide) 1 중량부를 정제수에 혼합하여 식각액을 제조 하였다.
- <33> [실시 예 3]
- <34> 불산 20 중량부, 가성소다 40 중량부, 정제수 20 중량부를 200부 혼합 반응조에서 반응시키고, 40 중량부 정도의 불화나트륨을 생성하였다. 이때 미반응된 불산을 제거하기 위하여 SiO₂ 1 중량부 투입하였다. 상기 반응조에 황산 대 질산 3:7의 비율로 30 중량부를 투입하고, 아세트산과 글리콜릭산 각각 10 중량부를 투입하여 식각액을 제조하였다.
- <35> [실시 예 4 내지 5]
- <36> 하기 표 1과 같은 성분과 조성비로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이때 표 1의 단위는 중량부이다.
- <37> [비교예 1]
- <38> 불산 18% 수용액으로 이루어진 식각액을 제조하였다.
- <39> [비교예 2 내지 3]
- <40> 하기 표 1과 같은 성분과 조성비로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 이때 표 1의 단위는 중량부이다.
- <41> 50mm*50mm*1mm 크기의 유리 시편을 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3 에서 제조한 식각액에 30 분간 침지한 후 표면조도 및 평탄도(TTV; Total Thickness Variation)를 측정하였다. 측정결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3
불화물염	불화암모늄	20	20		20				20
	불화나트륨			40		40		20	
불산							18%		
무기산	황산		7.5	9				15	
	인산		7.5			21			
	질산	7.5		21	7.5	9			15
	염산	7.5			7.5				
유기산	아세트산		5	10	5	5		5	5
	글리콜릭산			10		5		5	5
	포름산		5		5				
사메틸수산화암모늄(TMAH)			1	1	1				

표 2

		실시예					비교예		
		1	2	3	4	5	1	2	3

표면 조도	Ra (μm)	처리전	0.014	0.014	0.015	0.014	0.013	0.012	0.013	0.014
		처리후	0.019	0.017	0.017	0.017	0.018	0.047	0.030	0.021
	Rt (μm)	처리전	0.083	0.083	0.083	0.084	0.084	0.082	0.082	0.083
		처리후	0.086	0.089	0.086	0.086	0.091	0.247	0.170	0.121
평탄도 (μm)	처리전	1	1	1	1	1	1	1	1	
	처리후	0.90	0.085	0.80	0.79	0.87	2	1.21	1.09	

<44> 상기 표 2에 의하면 본 발명에 따른 실시예 1 내지 5의 경우 비교예 1 내지 3의 경우보다 Ra 및 Rt 값이 낮아 표면의 균일도가 일정하고 평탄도가 향상되었음을 알 수 있다.

발명의 효과

<45> 본 발명에 따른 세정 및 식각 조성물은 불산의 직접적인 사용 없이 액정 표시 장치의 유리 기판 또는 반도체 웨이퍼의 무기물과 유기물의 세정 및 식각 효과를 나타냄으로써 불산 사용에 따른 인체 및 환경오염의 위험성을 줄일 수 있다. 또한 유리 기판 표면이 평편하고 매끄럽게 됨으로써 액정표시장치의 성능을 향상시킬 수 있다.