

Photomask를 이용한 electroetching의 부식거동

김동규, 이홍로

충남대학교 공과대학 금속공학과

Etching behavior of electroetching by using photomask

D. G. Kim and H. R. Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Chungnam National University

Abstract

Electroetching rates of FeCl_3 solution were increased according to increasing solution temperature. Activation energy of electroetching at $\text{Be}'36$ and $5\text{A}/\text{dm}^2$ condition was 28.3Kcal and also, at $\text{Be}'46$ and $5\text{A}/\text{dm}^2$ condition was 33.2Kcal . At $\text{Be}'36$ concentration of FeCl_3 solution, electroetching rate were more higher than at $\text{Be}'46$ concentration. Surfaces of etched grooves obtained at $8\text{A}/\text{dm}^2$ or higher current density in $46\text{ Be}'$ concentration of FeCl_3 solution were observed to be flat and smooth owing to suppressing chemical etching reaction. Distinctly etched boundaries became to be appeared at $2\text{A}/\text{dm}^2$ in $\text{Be}'41$ electroetching condition by differential effects. In case of applying $8\text{A}/\text{dm}^2$ current density to $\text{Be}'46$ of FeCl_3 solution, etching depth were 4 times and side etching were 6 times more than chemical etching case respectively.

1. 서 론

에칭기술은 전기·전자 소재 등의 미세 정밀가공에 이용되는 기술로서 전자부품 산업의 발달과 함께 그 중요성이 커지고 있으며, 크게 전기화학적 에칭과 화학에칭으로 구분할 수 있다. 전기화학적 에칭 혹은 전해에칭(electroetching)은 전기화학적 용해작용을 음극의 가까운 위치의 재료 표면에 집중시켜 제한하는 방법이나 전기적 보조수단을 사용한 화학적 에칭가공의 원리를 이용하고 있다. 화학에칭은 부식액의 농도 및 유동도에 따라 화학적 반응에 의해 부식반응이 진행되기 때문에 에칭과정 중에 에칭속도, 평탄성 및 사이드에칭(side etching)이 펼연적으로 나타나는 점등에서 문제점이 지

적되고 있다.^{1,2)} 본 연구실에서는 이를 개선하기 위해 부식액에 티오요소를 첨가하여 사이드에칭이 개선되는 것을 이미 확인하여 발표한 바 있으며,³⁾ 본 실험에서는 또 다른 방법의 하나로서 전류를 인가하여 편차효과(difference effect)⁴⁾에 의해 상대적으로 화학용해를 감소시킴으로써 사이드에칭을 개선하고자 시도하였다. 이를 위해 포토마스크 처리가 끝난 SUS304 기판을 사용하여 전류 인가와 함께 염화제2철의 농도 및 에칭용액의 온도 변화에 따라 기판의 에칭되는 속도와 에칭된 표면의 평탄성 및 사이드에칭을 조사하여 화학에칭의 부식반응에 전해에칭을 적용함에 따른 개선 여부를 검토하였다.

2. 실험 방법

두께 0.15mm SUS304 기판을 10cm²의 넓이로 준비한 후 알칼리 탈지액으로 탈지를 하고, HNO₃ 1% 용액에 스트라이크 에칭을 하여 산화막을 제거한 후 Na₂CO₃ 10%에서 중화처리를 하고, 액상형 네가티브 타입의 수용성 포토레지스트를 침적방법에 의해 기판에 도포한 후 55°C 항온기에서 30분 동안 1차 경화처리를 하여 액상형 포토레지스트를 1차 경화시켰다. 1차 경화시킨 기판위에 φ2mm의 원을 50개 그려 원의 간격을 0.2mm로 패턴화한 포토마스크를 기판에 진공밀착시켜 200W 광원의 U.V. lamp에 노광을 한 다음, 감광된 수용성 패턴을 중류수에서 현상하여 패턴을 완성하므로써 전체 에칭면적이 1.57cm² 되도록 하였다. 최종적으로 현상된 패턴에 내식성을 부여하기 위해 5% 크롬산용액에서 남아있는 포토레지스트를 경막화한 후 200°C에서 3분간 2차 경화처리를 하여 최종적으로 완성된 시편을 준비하였다. 에칭용액으로 사용한 FeCl₃·6H₂O의 농도를 Be'41로 조정한 것을 기본 용액으로 하여 Be'36과 Be'46의 농도로 변화시켜 사용하였으며, 1회 사용한 용액은 농도의 변화로 인한 실험오차를 줄이기 위해 재사용하지 않았다. 음극판으로는 백금판을 사용하였으며, 에칭용액의 조성은 Table 1에 나타내었다. 에칭온도를 30°C, 40°C, 50°C 및 60°C로 각각 변화시키며, 10분, 30분 및 60분간 전해에칭을 하였고, 에칭 후 노출된 면적의 에칭량을 중량 변화로부터 조사하여 에칭속도로 하였으며, SEM을 이용하여 에칭된 groove 표면을 관찰하였다. 사이드에칭의 개선 정도를 알아보기위해 에칭계수를 조사하였고, 이를

위해 포토마스크 패턴의 선폭을 100μm으로 형성시킨 후 전해에칭을 진행시킴으로써 인가전류의 변화에 따른 에칭계수를 조사하였다. Fig. 1은 본 실험에서 사용한 전해에칭 장치의 개략도를 나타내며, Fig. 2의 (a)는 에칭속도를 구하기위해 CAD로 제작된 포토마스크를 나타내며, (b)는 에칭계수를 조사하기 위해 제작된 포토마스크의 부분 상세도를

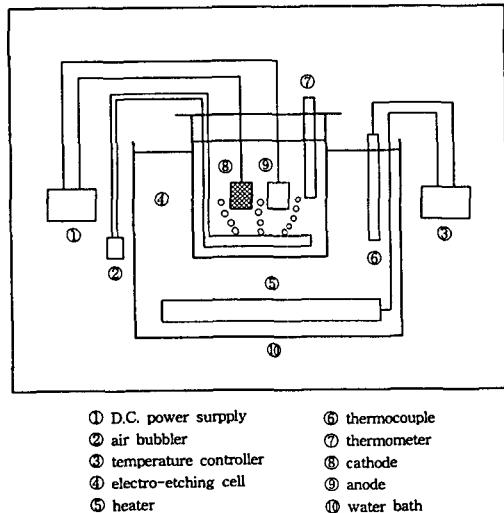


Fig. 1. A schematic diagram of the electroetching system.

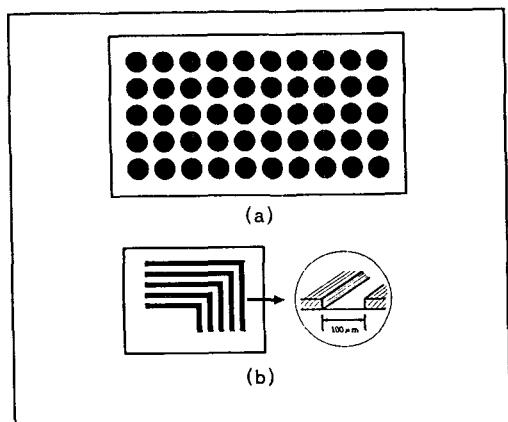


Fig. 2. Top view of photomasks drawn by CAD;

- (a) photomask design for etching rate test,
- (b) photomask design for etching factor test.

Table 1. Standard composition of electroetching bath of Be'41 concentration

FeCl ₃	37%
FeCl ₂	0.3%
HCl	0.5%

나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전해에칭속도

Fig. 3은 40°C에서 염화제이철 용액의 농도를 Be' 41로 유지하면서, 10분간 SUS304 박판을 전해에칭한 결과와 Sato의 0.3N 수산화나트륨 용액에서 Al박판을 전해에칭하면서 인가 전류밀도의 변화에 따른 에칭량의 변화를 비교한 그림이다.

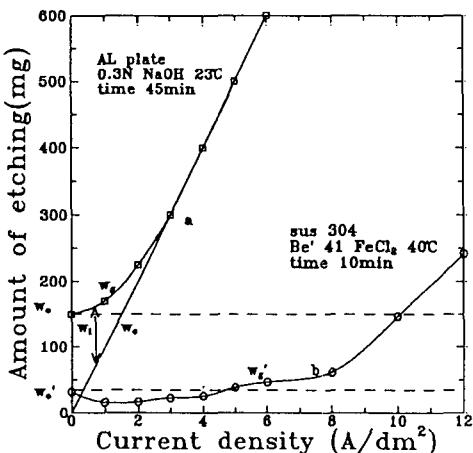


Fig. 3. Etched amount of SUS304 in Be' 41 $FeCl_3$ solution at 40°C according to applying current density for 10 minutes.

W_c 와 W'_c 는 화학용해에 의해서만 에칭되는 량을 나타내고, W_e 는 전해에칭, W_c , W'_c 는 화학용해와 전해에칭이 합해진 전체에칭량을 나타내며, W_e 는 $W_c - W'_c$ 로 편차효과에 의해 전류인가에 따라 화학용해량이 감소해 가는 것을 나타내고 있으며, 점 a와 b는 전해에칭에 의해서만 부식이 진행되기 시작하는 점을 나타내고 있다. SUS304의 경우 4 A/dm^2 까지 전류밀도를 인가함에 따라 오히려 에칭량이 화학용해량 W'_c 보다도 작아지는 것으로 나타났는데, 이는 화학용해량 W'_c 을 감소시키는 부동태피막이 형성되어 에칭량이 감소한 것으로 판단되었다. 그러나 5 A/dm^2 와 8 A/dm^2 사이의 전류밀도 구간에서는 부동태피막이 깨지기 시작하면서 화학

용해와 전해용해가 복합되어 W_c 부식량 이상으로 증가하였으나 전류밀도의 증가에 따라 화학용해가 기여하는 정도는 상대적으로 감소하는 편차효과가 나타나다가 b점의 8 A/dm^2 이상의 전류밀도에서는 전해에칭에 의해서만 급격한 에칭이 진행되는 것을 알 수 있었다. Fig. 4는 40°C 에칭용액에서 10분간, 농도의 변화에 따라 전류를 인가한 경우와

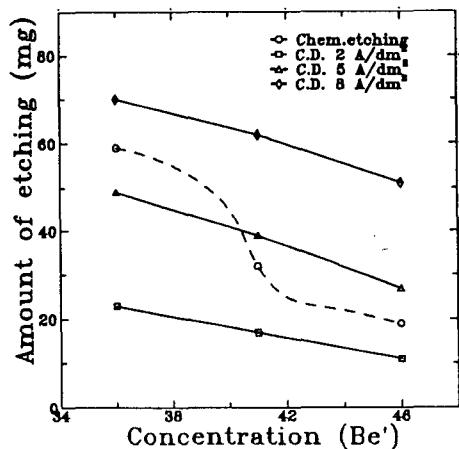


Fig. 4. Effects of $FeCl_3$ concentration on etched amount of SUS304 foils at various current densities.(temp.40°C, etching time 10min.)

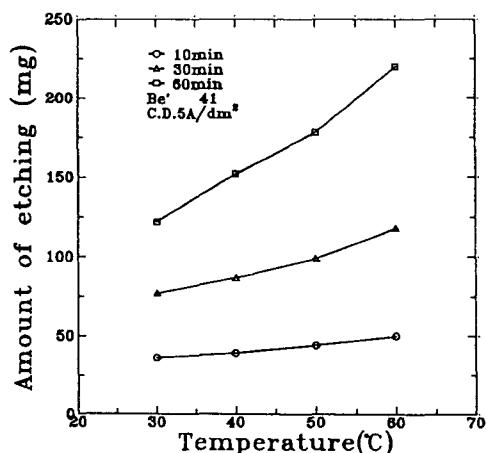


Fig. 5. Effects of bath temperature and etching time on etching rates of SUS304 foils when applying 5 A/dm^2 current density in Be' 41 solution.

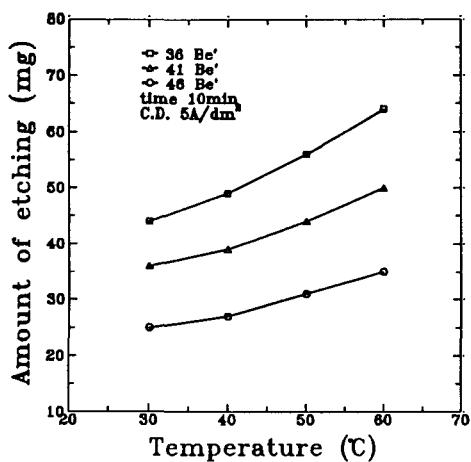


Fig. 6. Effects of temperature and concentration on etching rates of SUS304 foils when applying $5\text{A}/\text{dm}^2$ current density for 10 minutes.

화학용해만에 의한 에칭을 진행시킨 경우와의 에칭속도를 비교한 결과이다. 직선의 기울기가 음인 것으로 부터 농도가 낮을 수록 에칭속도는 증가하는 것을 알 수 있었으며, $2\text{A}/\text{dm}^2$ 전류밀도를 인가한 경우에는 표면에 산화피막의 생성이 시작됨에 따라 오히려 화학용해량보다도 감소함을 알 수 있었다. 전류밀도가 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 인 경우는 Be' 41 이상의 농도에서는 전해용해가 지배적이고, 그 이하의 농도에

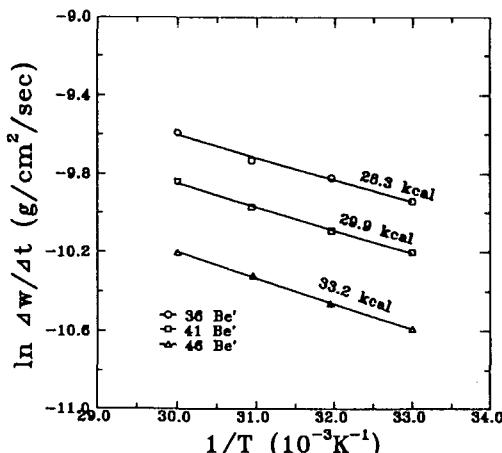


Fig. 7. Arrhenius plots for activation energy of electroetching reactions in various FeCl_3 concentration.

서는 화학용해 반응이 보다 지배적으로 작용하는 것으로 나타났다. Fig. 5는 Be' 41 농도의 에칭용액에서 에칭온도를 변화시키면서 에칭량을 조사한 결과이며, Fig. 6은 에칭용액의 농도를 변화시키면서 10분동안 전해에칭시 용액의 온도에 따라 에칭량을 조사한 결과로서 이를 관계에서 절대온도의 역수와 $\ln(\text{에칭속도})$ 의 관계로 부터 활성화에너지 를 구할 수 있었고, 그 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 이들 결과에서 에칭용액의 농도가 낮을수록 에칭용액의 온도가 높을 수록 에칭량은 증가하는 것으로 나타났다. Maynard⁵⁾에 의하면 염화제2철의 부식반응은 제1단계로 물질전달 및 확산에 의해 Fe^{+3} 이온이 SUS표면으로 이동되는 과정과, 2단계로 SUS표면에서의 $2\text{FeCl}_3 + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{FeCl}_2$ 반응에 의한 FeCl_2 생성과 탈착과정, 3단계로는 생성물 FeCl_2 가 용액으로 다시 확산되어 나오는 과정으로 진행되며, 저농도의 경우는 제1단계가 반응율속이 되고, 고농도 용액의 경우에는 제2, 3단계가 반응율속이 된다고 설명되고 있다. Fig. 7에서 Be' 36의 저농도 용액의 경우 활성화에너지 값은 28.3kcal로 작게 나타났으며, Be' 46의 고농도 용액의 경우 활성화에너지 값은 33.2kcal로 크게 나타났다. Fig. 6의 결과에서 저농도의 경우 부식속도가 빠르고, 용액의 온도가 높을 수록 반응속도가 빠른 결과는 확산율속의 지배정도에 비해 활성화에너지 크기가 반응속도에 기여하는 정도가 크다는 사실을 알 수 있었고, 따라서 고농도에 비해 저농도가 에칭속도가 빠르고, 온도의 증가에 의해 에칭반응속도가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

3. 2. 전해에칭 후 groove 관찰

Fig. 8은 40°C , Be' 41용액에서 인가 전류밀도에 따른 에칭된 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과로 A의 화학에칭만 진행되는 경우는 표면이 매우 거칠게 부식되며 B의 인가 전류밀도가 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 경우에는 화학용해에 의한 에칭반응이 점차 줄어들고 점점 표면이 미세하게 부식되어 $8\text{A}/\text{dm}^2$

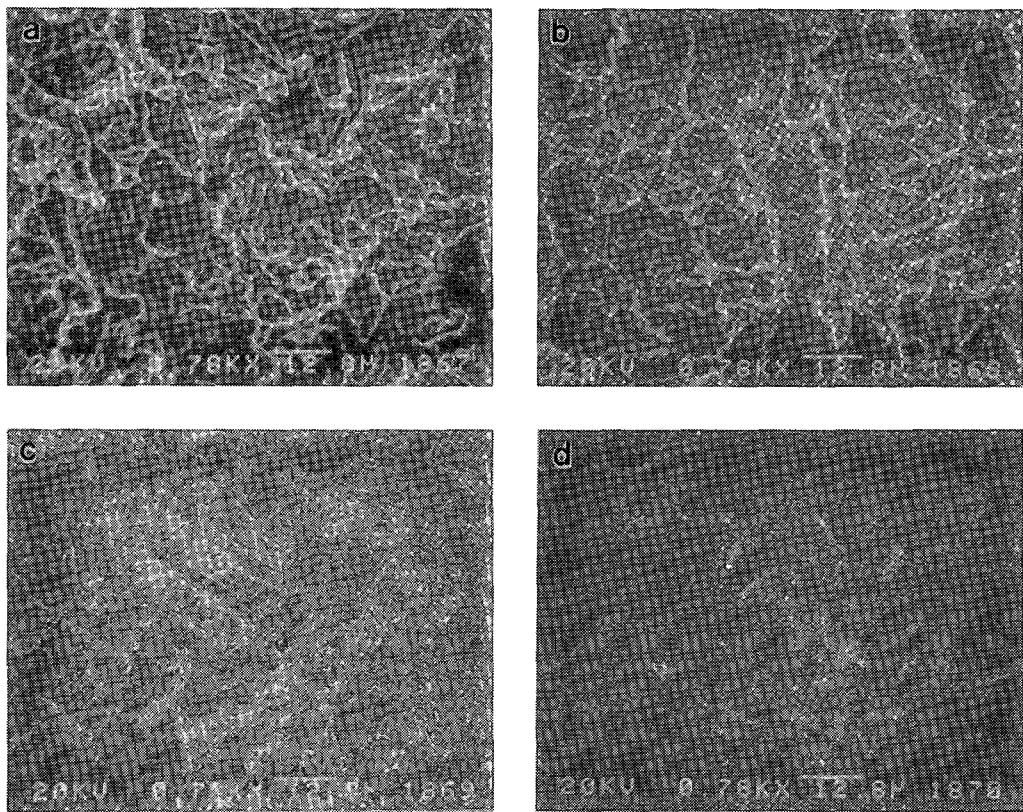


Fig. 8. SEM micrographs of electroetched SUS304 foils at various current densities;
A) chemical etching only B) $5\text{A}/\text{dm}^2$ C) $8\text{A}/\text{dm}^2$ D) $10\text{A}/\text{dm}^2$

이상에서는 전해에칭에 의해서만 진행된 것을 알 수 있었다. Fig. 9의 A는 40°C 용액에서 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 로 전류밀도를 일정하게 한 후 Be'36과 Be'46으로 농도를 달리하여 에칭된 표면을 SEM으로 관찰한 것으로 Be'36의 경우 부식속도가 빨라 B의 확대된 사진에서도 볼 수 있듯이 부식이 깊게 파여나가는 것을 관찰할 수 있었다. 사진 C는 Be'46의 부식속도가 느린 경우 평활하게 전해에칭이 진행된 것을 관찰할 수 있었으며 확대된 D의 사진에서도 chunk형의 부식형태가 관찰되지 않았다. Fig. 10은 Be'41에서 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 의 전류밀도를 10분간 인가하여 전해에칭하면서 에칭온도의 변화에 따라 나타나는 에칭표면을 관찰한 사진이다. 에칭용액 온도가 30°C 및 40°C 의 경우에는 화학에칭 현상이 나타났으며, 50°C 이상의 경우 전해에칭 현상이

뚜렷하게 나타남을 알 수 있었다. 이로서 동일 전류밀도를 인가함에도 용액의 온도가 중요한 요인임을 알 수 있었다.

3. 3. 전해 에칭계수

에칭은 재료표면에 수직 방향으로 진행됨과 동시에 측면 방향으로도 진행되어, 사이드에칭 또는 언더컷(under-cut)이 나타나게 된다. 사이드에칭의 정도는 가공 깊이의 증대와 함께 커져 패턴의 정밀도를 나쁘게 하기 때문에 에칭계수의 크기를 패턴화의 기준으로 하게 된다. 에칭깊이를 D라하고, 사이드에칭을 S라 하면 에칭계수는 D/S 로 나타낼 수 있다. 본 실험에서는 인가 전류의 변화에 따른 사이드에칭의 개선 정도를 알아보기 위해 Fig. 2(b)와 같이 포토마스크 패턴의 선폭을 $100\mu\text{m}$ 으로

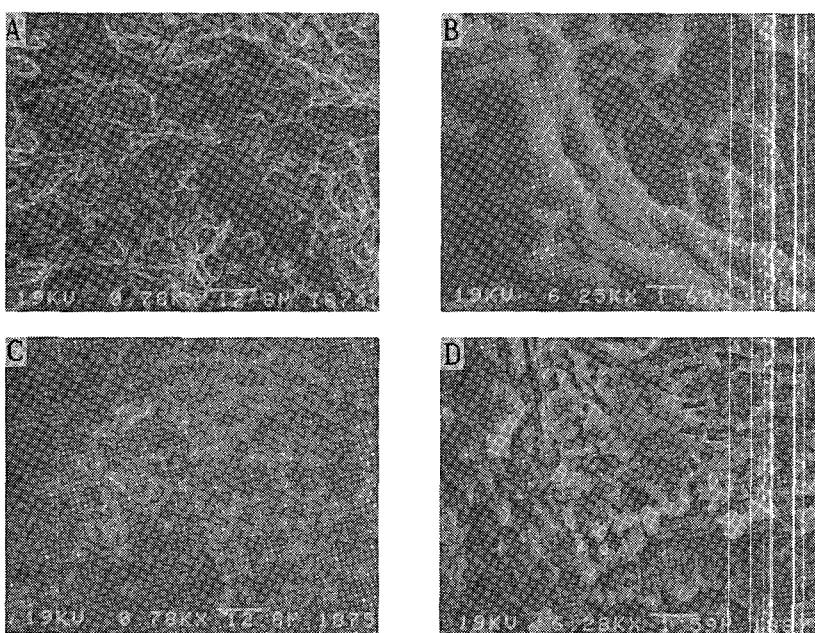


Fig. 9. SEM micrographs of electroetched SUS304 foils at 40°C and 5A/dm² etching conditions for 10 minutes with varying concentration of FeCl₃ solution;
 A) at Be'36 FeCl₃ bath B) magnified A
 C) at Be'46 FeCl₃ bath D) magnified C

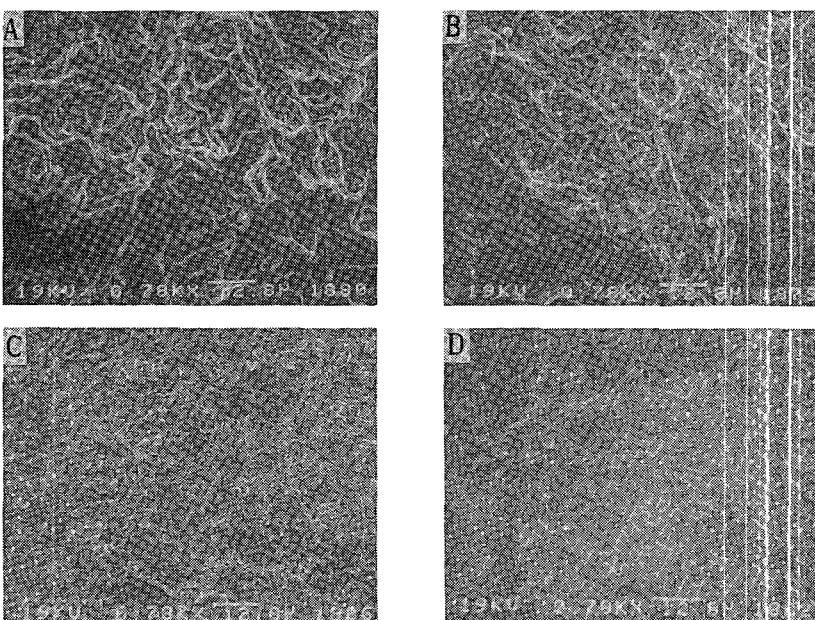


Fig. 10. SEM micrographs of electroetched SUS304 foils at Be'41 and 5A/dm² etching conditions for 10 minutes with varying bath temperature;
 A) 30°C B) 40°C C) 50°C D) 60°C

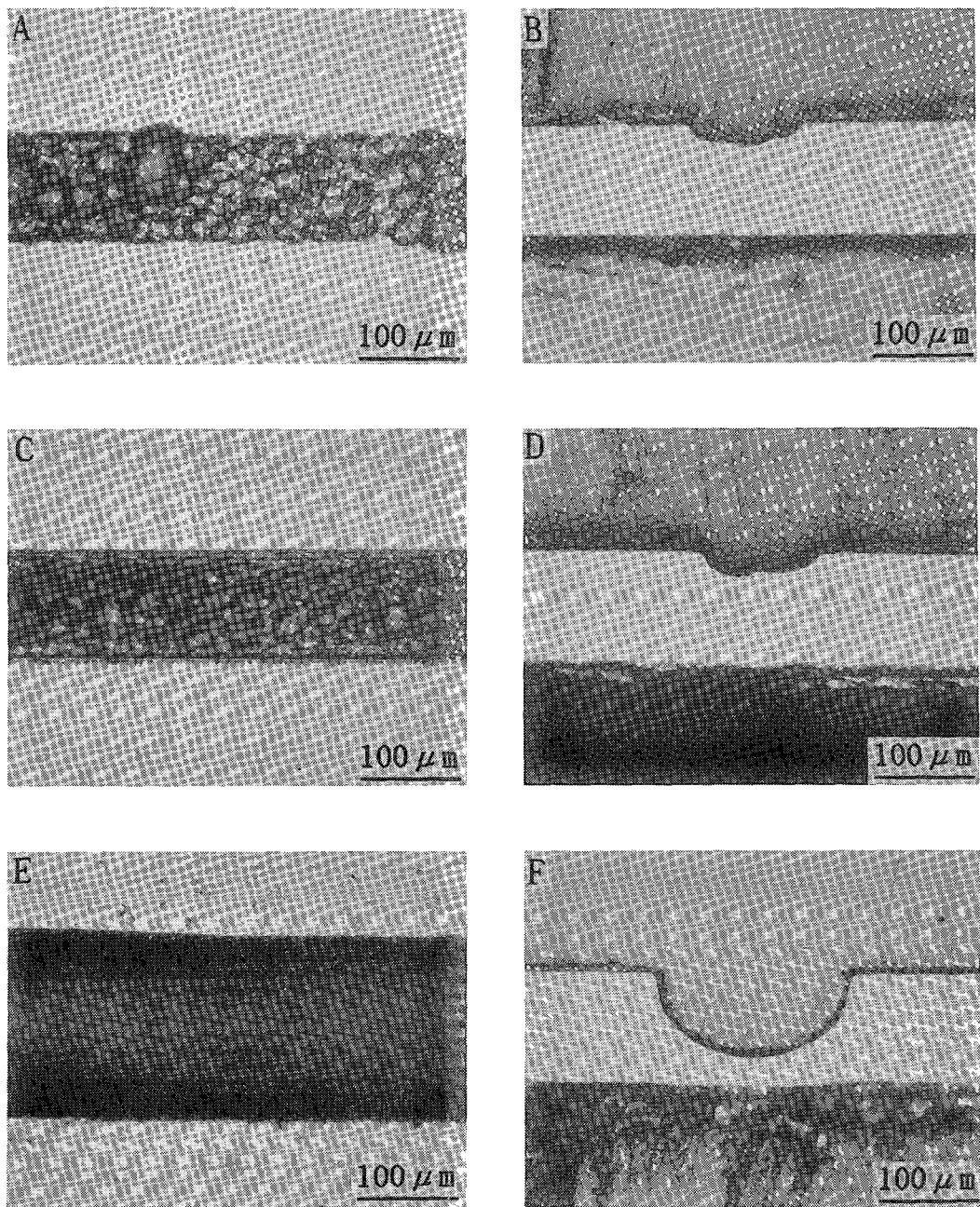


Fig. 11. Top view of etched specimens of A), C) and E) and cross-sectional view of etched specimens of B), D) and F);

- | | |
|--------|---|
| A) and | B) : chemical etching only |
| C) and | D) : electroetched at $2\text{A}/\text{dm}^2$ |
| E) and | F) : electroetched at $8\text{A}/\text{dm}^2$ |

형성시킨 후 에칭용액의 농도를 Be' 41로 조정하여 40°C에서 20분간 전해에칭을 진행시킴으로써 인가 전류의 변화에 따른 패턴의 에칭된 형태를 광학현미경으로 조사하여 그 결과를 Fig.11에 나타내었다. 사진 A와 B는 화학용해에 의한 부식반응으로 부분적인 에칭이 진행됨으로써 에칭면이 불균일하게 진행되는 것을 볼 수 있었으며, C와 D는 2A/dm²의 전류밀도가 인가되면서 에칭된 경계면이 선명하게 나타났으며, 사이드에칭 또한 화학용해만에 의해 에칭이 진행되는 경우에 비해 큰 차이가 없었다. 사진 E, F는 인가 전류밀도가 8A/dm²의 경우로서 에칭된 경계면이 매우 선명하게 나타났으나 측면과 깊이 방향으로의 에칭량이 증가하여 동일한 에칭시간에 선폭이 80% 정도 증가하였다. 각 경우 에칭계수를 구한 결과를 Fig. 12에 나타냈다. 에칭계수는 4A/dm² 이하의 전류밀도 인가에 의해 화학에칭의 억제와 사이드 에칭의 감소에 따라 선명한 에칭계면을 얻었으며, 8A/dm² 전류밀도를 인가한 경우, 에칭된 경계면은 선명해지나 상대적으로 에칭계수가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이들 결과에서 저전류밀도를 인가하면서 전해에칭을 하면 화학에칭만의 경우에 비해 에칭되는

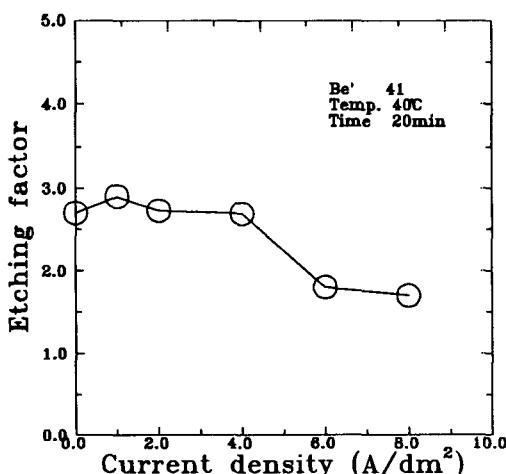


Fig. 12. Effects of current densities during electroetching on etching factors of SUS304 foils.

경계면이 선명해지면서도 에칭계수는 거의 화학에칭의 경우와 동일한 정도로 에칭이 진행됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

Photomask 처리가 끝난 SUS304 기판을 패턴화하기 위해 에칭시 전해에칭 인가와 염화제2철의 농도 및 온도 변화에 의한 기판의 에칭속도 변화와 에칭된 표면의 평탄성 및 에칭계수 등의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염화제2철 용액의 온도가 높을 수록 에칭속도는 증가하였으며, Be' 36, 5A/dm²의 전해에칭 경우 활성화에너지 값은 28.3kcal이고, Be' 46, 5A/dm²의 경우 활성화에너지 값은 33.2kcal를 얻었으며, Be' 36의 저농도 경우 에칭속도가 더 크게 나타났다.

2. 5A/dm² 전해에칭 경우 화학용해에 의한 에칭반응이 점차 줄어들고 표면이 미세하게 부식되었으며, 8A/dm² 이상에서는 전해에칭에 의해서만 진행되었고, 에칭용액 온도가 증가되면 이 기준은 보다 저전류밀도로 진행되었다.

3. 4A/dm² 이하의 전류밀도 인가에 의해 선명한 에칭계면과 함께 화학에칭 경우와 거의 동일한 에칭계수를 나타냈고, 8A/dm²에서는 에칭경계면이 더욱 선명해지나 동일 에칭시간의 화학에칭 경우에 비해 에칭깊이는 4배정도, 사이드에칭은 6배 정도 증가하여 에칭계수가 감소하였다.

참 고 문 헌

- 日本フォトファブリケーション協會：フォトファブリケーション實務入門 讀本 第3版, J.P. A. (1994) 6
- G.Hashimoto : 日本印刷學會誌, 25 (1988) 1
- 尹丁漢, 李鴻魯 : Photoetching을 이용한 Fuse element의 개발(II), 한국표면공학회춘계발표, (1994) 16

-
- 4. T.Sato : 濡式エッチング理論と技術動向, 實務
表面技術, 35 (1988) 494
 - 5. R.B.Maynard: Ferric chloride etching of low
carbon steels, R.C.A review, 45 (1984) 76