

銅 表面의 화학腐蝕에 의한 蝕刻 패턴 연구

A Study on Etching Patterns of Copper Surface by Chemical Corrosion

김민건* 서봉원**
Kim, Min-Gun Seo Bong-Won

Abstract

In order to observe the pattern forming of copper plate and chemical corrosion reaction, a study on the effect of the process parameters on the formation of micro-pattern by a photochemical etching of copper plate was carried out. The results are as follows :

- 1) Etching rate increases as the concentration of etchant increases under the regular condition of the temperature by the increasing of diffusion rate to surface.
- 2) Etching rate increases as the temperature of etchant increases by the fast acting of the material delivery of diffusion to surface under the regular condition of concentration.
- 3) It was found that etching speed increases as the material delivery of convection rising increased when the aeration speed of etchant increases. This result was from the fact acted by the material delivery of convection rising rather than material delivery of diffusion to the surface.

키워드 : 식각액, 확산속도, 대류, 물질전달, 와류속도

Keywords : *Etchant, Diffusion rate, Convection, Material delivery, Aeration speed*

1. 서론

금속의 표면처리기술은, 기계적인 마찰이나 화학 물질을 이용한 부식 방법의 거시적인 개념에서 이제는 포토레지스트, 레이저, 플라즈마 등을 이용하는 미시적 개념이 도입되고 있다. 동시에 금속 표면 구조의 관찰에 전자현미경이나 원자현미경을 이용하면서, 나노기술(nano technique)로 설계하고자 하는 연구가 활발해지고 있다[1,2].

금속 표면의 에칭 기술은 인쇄회로기판, 스텐실, 집적회로 등의 미세회로 형성에, 또 촉매, 생체의학 등 다양한 많은 분야의 표면과 구조를 개선하는 연구에 응용되고 있으며, 각각 공정의 장단점을

가지고 있다.

초미세 회로의 형성에 사용되는 기술을 살펴볼 때, 레이저 가공기술은 무공해 공정이며 에너지 소모가 적은 표면 가공 기술로 그 이용 범위가 날로 넓혀지고 있다[3,4]. 플라즈마 기술은 건식 식각 기술의 하나로, 무공해 공정과 특히 금속 표면의 세정력을 최고로 높일 수 있는 공정기술로 역시 그 이용 범위가 확대되고 있다[5,6]. 포토레지스트(Photoresist) 기술은, 습식 식각 기술을 대표하는 기술의 하나로 반도체 고집적회로 구성, LCD(Liquid Crystal Display)나 텔레비전 브라운관의 마이크로셀구성, HDD(Hard Disk Drive) Flexure, 인쇄회로기판, 그밖에 계측기용 엔코더 슬리트 및 기타 가공용 정밀부품에 널리 사용되고 있다[7,8].

포토 레지스트 또는 포토에칭(Photoetching)에 의한 금속 표면 세공 공정에서 사용되는 구리(copper)는 Al-Si-Cu 합금 배선 재료에 비해 비저

* 강원대학교 기계공학과 교수, 공학박사

** 강원대학교 교육대학원 졸업

항이 작아(1.67 $\mu\Omega\text{cm}$) 테플론 기판의 금속 배선 재료 및 인쇄회로기판의 배선 재료로 쓰이고 있다 [9]. 구리는 쉽게 산화되고 실리콘과 실리콘 옥사이드에 대한 확산에 큰 문제점이 있어, 예전에는 집적회로의 배선 재료로 고려되지 않았지만, 현재는 확산 제어 기술이 개발됨에 따라 차세대 반도체 배선 재료로 각광을 받고 있다[10].

포토에칭은 구리 박막 또는 구리판의 표면 식각에 널리 이용되고 있는 기술의 하나이며 많은 장점을 가지고 있다. 포토에칭은 저비용 공정의 하나로 소량생산이든 대량생산이든 시설투자가 적은 편이며 생산공정이 비교적 빨라, 구리와 같은 금속 내부조직의 불안정한 낮은 열적 안정성, 구리 산화물의 치밀하지 못한 결정구조, 등방성 식각에 의한 배선 폭의 한계 등 여러 가지 포토에칭 자체의 부정적인 측면을 상쇄시키고 있다[11].

액상 포토레지스트(liquid-type photoresist)를 사용하는 포토에칭에서 실제로 금속의 표면입자와 식각액(etchant)의 화학작용에 의한 패턴의 형성 과정에 대한 소개는 여러 문헌에서 다루고 있다. 하지만, 구리의 습식 식각 기구는 어느 정도 초보적인 원리가 소개되고 있지만 상업적인 응용이 점차 활발해지면서 식각 공정의 학문적인 이해를 공유하는데 장벽을 가지게 되었다. 액상 포토레지스트를 이용한 구리박막의 패턴 형성은 100 μm 에서 수십 μm 의 개발이 요구되어지고 있어 이의 이론적인 접근을 필요로 하게 된다.

본 연구에서는, 금속의 정밀부품 가공기술 중에서 구리판의 화학적 습식포토식각(wet chemical photoetching)을 검토하기 위해, 구리 금속판과 식각액의 반응에 의한 패턴 형성에 관여하는 공정 변수에 대하여 검토하고자 한다.

2. 배경

2.1 포토레지스트의 역사[11,12]

금속을 화학물질에 의해 식각(wet chemical etching)해온지 수 백년이 되었다. 처음에, 차폐제(maskant)의 부착을 순조롭게 해주어 식각이 진행되는 동안 동반 식각을 방지하기 위해 금속 기재를 최대한 깨끗이 닦아준다. 식각 저항체인 차폐제를 최대한 이용하기 위해 차폐제를 강하게 부착시키는 방법으로, 보통 침지식 도포(dip coating)나 브러쉬로 부착시키고 나서 경화시킨다. . 이어서 식각하고자 하는 부분의 패턴을 조심스럽게 제거해내고 노출된 금속을 화학물질로 식각 해낸다. 식각이 완료되고 나면, 차폐제 잔여물을 제거시키는 것으로 식각공정이 완료된다. 전형적인 차폐제로는 수지, 왁스, 역청탄 또는 역청탄 유사물질, 그리고 자연물들을 들 수 있다. 오늘날 차폐제는 일반적으로 ‘레지스트’라 불리는데, 차폐제가 식각제

(etchant)에 저항체로 사용되기 때문이다. 식각제로는 다양한 종류의 산(acid)이 사용되었다.

광감응성 레지스트(photoresist)는 금속의 식각에 적용되는데 감쇄된 빛 조건 아래 조심스럽게 사용되었다. 원하는 패턴을 불투명한 스텐실(stencil)을 이용하여, 자외선 또는 전통적으로는 일반적인 태양빛을 쬐어 기체에 전달시킨다. 레지스트를 사용하는 공정은 레지스트의 화학조성, 숙성시간(age), 기체에 응용하기 전과 후의 레지스트의 빛에 대한 이력(history), 건조조건, 노광량 등이 중요한 제어조건이 된다. 식각공정의 나머지는 화학에칭과 유사하다.

빛에 노출된 레지스트와 노출되지 않은 레지스트 간의 용해도 차이를 적절한 용매계를 이용하여 요구되는 패턴을 선택적으로 제거시킴으로써 원하는 이미지를 얻는 것, 또는 원하는 스텐실을 얻는 것이 가능해진다. 이 공정을 현상이라고 한다.

광화학을 이용한 식각 분야에서 활동한 많은 연구자 가운데 Niépce는 최초로 상업적인 광화학적 식각공정을 확립하였다. Niépce는 유대 지방의 아스팔트 성분인 lavender 오일과 광천(mineral spirits)으로 만든 혼합물로 현상시킨 백랍을 부식시켜 포토레지스트 스텐실을 얻었다. 1852년 Talbot는 몰로 현상시킨 증크롬에 의해 감응된 젤라틴을 이용하여 염화철로 구리를 광화학적으로 식각을 하는 결과를 얻었는데, 현재의 인쇄회로기판과 마이크로머신에 적용되는 기술은 Talbot의 상상력을 초월하는 일이 될 것이다. 1883년 Baynes는 양면 식각하는 것을 보였는데 유사면(similar)과 비유사면(dissimilar)의 양면을 식각해냈지만, 저항으로 작용된 패턴은 오목한 곳(recesses)과 구멍(aperture)이 동시에 형성되었다.

다른 종류의 많은 레지스트들이 빠르게 개발되어 적용되기 시작하였다. 하지만, 최초의 몇몇 레지스트는 현재도 상업적인 광화학적 식각에 중요한 역할을 하며 사용되고 있다. 레지스트의 적용은 기재와의 부착력, 유동적 성질, 조성, 코팅공정상의 균일성, 광반응성과 노출원에 대한 일정한 재현성, 식각저항성(etch resistance), 그리고 깨끗한 현상(clean development) 등이 실제 공정에 적용될 수 있는 판단기준의 중요사항이다.

포지티브 레지스트(positive resist)가 비교적 최근에 개발된 레지스트이지만, 포지티브 레지스트와 네가티브 레지스트(negative resist) 모두 상업적 적용이 가능하다. 비교적 오래된 자료이지만, DeForest[7]가 레지스트에 대한 총론을 제시하였다. 포지티브 레지스트는 광에 노출된 부위가 용해성으로 광변화되고 현상 단계에서 현상액에 용해되어 레지스트 균으로부터 제거될 수 있는 것을 말한다. 반대로, 네가티브 레지스트는 노출된 부위가 현상액 물질 상에 불용해성으로 변하는 것을

말한다.

2.2 포지티브 포토레지스트의 광변화 공정 [12]

광용해계(photosolubilizing system)를 사용하는 대부분의 경우, 1,2-naphthoquinone diazide(NQD)의 유도체가 널리 이용되고 있는 물질의 하나이다. 이 NQD(1)는 포지티브 포토레지스트의 대표적으로 Fig. 1에 NQD의 광분해 반응 메카니즘을 보여주고 있다.

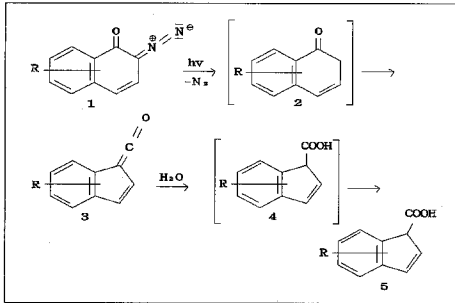


Fig. 1 Photolysis of 1,2-Naphthoquinone diazide

이 물질체의 광분해(photolysis)는 1944년 Süss[13]가 제안한 것이 정설로 적용되고 있다. 광반응의 메카니즘은 1,2-diazoketone의 Wolff rearrangement로 표현된다. 광반응의 첫단계는 (1) 성분중 질소의 광에 의한 이탈(light-induced elimination)과 중간생성물인 carbene(2)의 생성이다. 끝이어, carbene(2)은 ketene(3)으로 변환된다. 이와 같은 유기체는 보통 물을 소량 함유하고 있어 ketene(3)이 indenecarboxylic acid(4)로 충분히 전환될 수 있다. indenecarboxylic acid(4)는 아마도 이성화산(isomeric acid)(5)으로 재배치되는 것으로 알려지고 있다.

노광이 된 부위는 현상공정에서 수용성 알칼리 염 용액(Na₃PO₄ 또는 Na₂SiO₃)과 접촉하게 되고, 노광된 부위의 indenecarboxylic acid(4)는 알칼리 수용액에 용해된다. 비노광 부위에서는 NQD가 변화하지 않은 상태로 존재하며 알칼리 수용액에 대한 용해도가 낮은 상태를 유지하게 된다. 이와 같은 광분해 반응을 나타내는 감광성 물질(photoactive compound)을 포지티브 감광성 물질이라 하며, 네가티브 감광성 물질은 노광에 의해 광가교(photo-polymerization 또는 photo-crosslinking)를 일으키는 것을 의미한다[7,12].

Fig. 2는 단일층계에서 포토레지스트의 리소그라피(photolithography)를 나타내고 있다. 여기에서 광원은 자연의 빛에서 IR, UV, X-ray 등의

여러 가지 파장을 가지는 것을 가정할 수 있지만, 리소그라피에서는 일반적으로 UV를 사용하고 있다. Fig. 3은 식각공정의 발달사에 따라 미세 패턴에 필요한 광원을 보여주고 있다. Fig. 3은 반도체의 미세 회로 패턴을 형성하기 위한 예를 나타내는 것으로, 64M D램 규모의 미세 회로 패턴을 형성하는데는 약 0.7μm line을 형성해줘야 하는 것으로 이때 필요한 광원은 g line 또는 i line의 UV(420nm 부근)를 사용하여야 하며 그 이상의 미세 회로 형성에는 크립톤 플로라이드(KrF) 또는 아르곤 플로라이드(ArF) 광원 하(200nm 이하)의 짧은 파장의 빛을 이용한 식각이 이루어져야 한다는 것을 보여주고 있다.

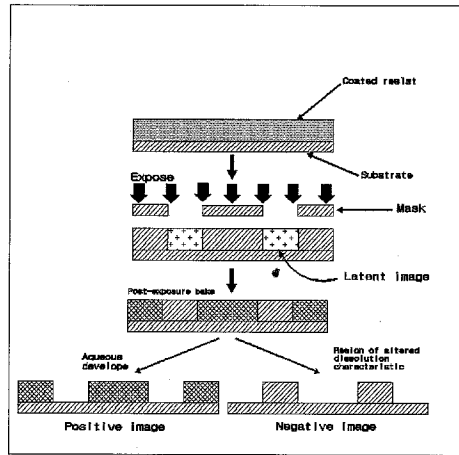


Fig. 2 Basic process of photolithography in single layer

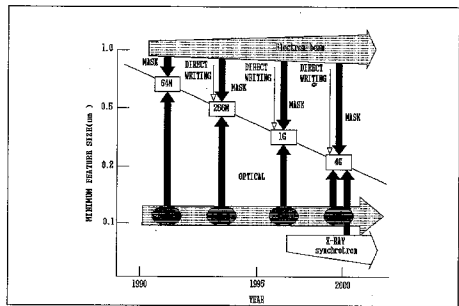


Fig. 3 Evolutionary trend in lithography

Fig. 2와 Fig. 3에서 보여주는 바와 같이 빛의 파장이 길수록 식각의 미세선 재현에 불리하다는 것은 빛의 회절이 영향을 주는 것으로 볼 수 있으며, 이와 같은 이유로 포토레지스트의 도포 두께도 얇으면 얇을 수록 미세 패턴을 구현하는데 유리할

것이다. 하지만, 포토레지스트의 두께가 필요 이하로 얇아지면 포토레지스트의 식각(현상)공정과 기계의 식각공정 동안 레지스트로서의 역할을 충분히 할 수 있는지가 판권이 될 것이다.

2.3 포토레지스트를 사용한 금속의 식각 공정[11,14,15]

포토레지스트는 금속의 식각을 위한 선택된 도포를 제공하는데 대단히 중요한 부분을 담당한다. 전자회로를 위한 화학공정의 다른 중요한 면은 인쇄회로의 생산과 집적회로의 생산을 들 수 있다.

레지스트는 액상으로 또는 미리 시이트(sheet or film)로 만든, 주로 드라이 필름 레지스트(DFR)라 불리는 건조 상으로 사용된다. 드라이 필름 레지스트는 액상 포토레지스트보다 가격이 상대적으로 비싸고, 최소 필름 두께가 12 μm 정도 이상으로 한정되고, 두께 변화가 한정되게 적용되지만, 대단히 좋은 해상도를 보여주고 있다. 액상 레지스트를 사용하는데 dipping, flow coating, brushing, spraying, spin coating, 또는 roll coating 등이 현재 적용되는 코팅기술이다. 기재 위에 도포되는 포토레지스트의 필름막 형성에 영향을 주는 인자로 운전 온도, 유동학(流動學)(rheology)적 성질, 액상 레지스트의 농도, 코팅공정의 선택 등을 들 수 있으며, 액상 레지스트를 사용할 때의 주의해야 할 점이다. 액상 레지스트는 드라이 필름 레지스트보다 가격이 저렴하지만, 구멍이나 편흔, 비습윤지역, 오염, 필름 두께의 변화 등으로 인한 불리한 점들이 발생할 수 있다. 게다가, 액상 레지스트를 도포한 후 건조시켜야 하는데 이는 열적인 변화가 일어나는 광공정 단계에 간섭을 받지 않는 완충기간이 된다.

광화학적으로 식각되는 금속에 대한 전공정은 다음과 같다. 처음에, 금속은 화학적 성분, 그레인(grain) 구조, 표면 구조, 두께 등이 일정해야 한다. 이들은 어떤 형태의 표면 오염에도 벗어나야 하는데, 오일·먼지 등이 감광제의 적용·부착과 이어서 계속되는 공정을 저해한다. 금속 조성, 결, 두께, 청결도 등의 불일치가 좋지 않은 식각 결과를 주고 좋지 않은 질의 제품을 만든다. 금속은 보통 편평한 시이트이거나 코일로 되어 있으며 이것이 필요조건은 아니다. 다음으로 감광제를 사용하는데, 액상 레지스트가 사용되면, 앞서 건조가 요구되며 이 건조공정 후가 고정된 드라이 필름과 같은 단계로 다음 단계로 넘어 간다. 따라서 드라이 필름 레지스트를 사용할 때 필름은 주름이 없어야 하고, 버블 등이 없어야 한다. 이 포토레지스트 필름은 메탈 시트로 장식되고 가열된 편치롤에 의해 부착된다. 이때 열과 압력을 어느 정도로 할 것인가가 중요하다.

포토레지스트가 코팅된 메탈은 이제 광공정 단

계로 연결된다. 스텐실은 보통 '아트웍'이라 불리는 유리나 폴리에스터 또는 셀룰로스와 같은 플라스틱 필름을 이용한다. 스텐실을 레지스트가 코팅된 메탈시트에 가까이 접촉시켜 광노출 공정을 시도한다. 대부분 균일한 접촉을 위해 진공을 이용하며 메탈시트/감광제/스텐실의 접한 상태를 적절한 파장의 빛에 노출시켜 노출된 레지스트의 광분해 또는 광가교를 원하는 만큼 진행시킨다. 스텐실의 균일한 밀착, 균일한 두께와 감광성 포토레지스트, 적절한 파장과 노출시간은 원하는 형태의 해상도와 식각 레지스트를 얻을 수 있는 임계조건이 된다. 이 과정이 끝나면, 스텐실은 제거되고 레지스트는 현상될 준비가 된다. 다음 단계는 현상공정이다. 오늘날, 수용성과 비수용성 현상계가 모두 이용되고 있지만, 경향은 수용성으로 변화하고 있으며 환경 친화적인 조건 때문이다. 현상의 목적은 레지스트를 벗겨내는 일이며 메탈 표면을 노출시키기 위한 것이다. 현상이 잘못되면 노출이 되어야 하는 부위에 조각들을 남겨두게 되어 이것이 좋지 않은 해상도를 주게 되고 식각의 변수가 되며 결점이 된다. 현상이 잘 된 아트웍은 잔여 레지스트와 완전히 무관한 식각 영역이 각이 잘 형성된 형태가 되어야 한다.

식각용액은 식각시킬 메탈에 따라 변한다. 이들은 산성이거나 또는 염기성을 가지며 또 많은 종류가 사용되어 왔다. 다양한 메탈에 대한 식각액(etchant)은 Allen[16]이 잘 수록하고 있다. 예를 들어, 알루미늄에 대해 강산, 강염기, 알칼리 칼륨 철시아나이드(alkaline potassium ferricyanide) 등이 사용되어 왔다. 철과 그 합금에 대해서는 염화철 산성용액(acidic ferric chloride solution)이 일반적으로 사용된다. 구리에는 염화철 산성용액, 염화구리 산성용액(acidic cupric chloride), 그리고 염화구리 암모니아 용액(ammoniacal cupric chloride) 등이 이용된다. 식각에 대한 임계 매개변수(critical etchant parameter)는 화학 조성, 농도, 온도, 부품의 방위(part orientation), 그리고 식각액의 전달계, 즉 분사방식(spray)과 함침(dip) 등의 계에 영향을 받게 된다. 대부분의 상업적인 식각공정의 운전은 분사방식으로 식각액을 전달하는 방식을 택하고 있으며 압력과 노출패턴이 중요하다.

식각공정에서는 보통 식각속도, 식각의 평활성(smoothness), 식각 인자 등을 다루게 된다. 식각속도는 단순히 메탈 표면을 화학적 공격하는 속도가 된다. 이것은 보통 일정시간에 용해된 메탈 기체의 무게로 측정된다.

식각속도는 다음의 세 가지 인자에 의해 영향을 받는다. 화학반응의 특수성, 메탈 표면에 대한 식각액의 전달, 그리고 메탈 기재로부터 반응생성물의 이탈 등이다. 이중 어떤 단계가 느리다면 이것이 식각속도를 결정하게 된다.

식각면의 평활성은 식각 결과로 남는 식각된 표면의 거칠음에 대한 측정이다. 이것은 어느 정도 주관적인 항이 될 것이지만, 식각조건의 공격성에 영향을 받으며 식각된 메탈의 성질에 관계된다. 평활한 식각은 보다 덜 공격적인 식각조건에서 얻을 수 있으며, 식각된 외형은 단계적으로 구성된다. 메탈이 합금일 경우, 결정사이즈, 구조, 결정의 방향 등이 식각의 유연성에 크게 영향을 준다.

식각이 완료되면 레지스트는 제거시키거나 벗겨낸다. 보통 레지스트는 용매계나 가성소다(sodium hydroxide) 또는 탄산소다(sodium carbonate) 용액에 의해 벗겨진다. 레지스트를 완전히 제거시키는 것이 중요하며, 이렇게 해서 식각된 부위를 깨끗히 얻는다.

광화학 식각의 이점은 모서리 부위에 버어(burr)가 없고, 기체를 가열하거나 물리적 변형을 주지 않아, 극히 작은 모양도 얻을 수 있으며 크기를 정확하게 조절할 수 있다. 그리고 이차원적 또는 삼차원적 부위를 식각할 수 있다. 스텐실의 변화는 빠르고 값싸게 해결할 수 있으며 견본품(prototyping)과 생산품을 얻는데 비교적 짧은 시간이 소요된다.

광화학적 식각으로 얻는 제품은 고급 장식물과 보석류, 의료재료, 전자재료, 전기통신재료, 자동차재료, 우주항공재료, 그밖에 다른 산업재료로 기능성 재료에 사용되는 등 광범위한 이용도를 가지고 있다.

2.4 구리의 식각 기술[11,17,18]

포도레지스트 스텐실로 덮이지 않은 물질은 식각용액에 의해 화학적으로 공격을 받아 용해성이 있는 생성물로 변화된다. 식각을 경제성있게 하기 위해서는 식각용액이 비교적 독성이 없어야 하고, 다양한 물질에 빨리 활성을 가지는 성격이며 사용 후 쉽게 버릴 수 있는 물질이어야 한다. 이러한 이유 때문에, 식각은 보통 염화철(III) 용액이나 염화구리(II) 용액을 이용한다.

기재의 물질이 식각액에 용해되면, 불순물의 농도가 증가하고 식각액의 활성이 떨어진다. 일정한 식각액의 활성도를 저렴하게 유지하기 위하여 식각액 재생 기술이 이용되고 있다.

합금의 식각을 고려할 때 상황은 좀더 복잡해진다. 재생방법은 (1) 염소나 오존 또는 염소산염 나트륨과 같은 산화제로 화학처리 하는 방법과, (2) 2가 철(II)을 3가 철(III)로 양극 산화에 기초한 전기분해 방법이 있다.

2.5 구리의 산화공정 기구[19]

금속의 일반적인 산화반응은 [0]가인 금속이 전자를 잃으면서 이온 또는 산화금속의 형태로 변화하는 것을 말한다. 마찬가지로, 구리는 부식액과

의 접촉을 통해 전자를 잃고 산화되며, 반대로 부식액은 자신이 전자를 받아들여 환원되는 산화환원 반응으로 해석될 수 있다. 이러한 산화환원 공정을 미세하게 나누어 보면, 1) 식각액이 금속표면으로 접근하는 단계의 흡착과정과, 2) 산화환원 반응이 일어나는 반응과정, 3) 그리고 반응을 마친 산화된 금속 성분이 탈착되는 탈착과정(desorption process)로 나누어 볼 수 있다.

본 연구에서는 금속 구리의 식각액과의 접촉에 의한 부식과정을 단순화시키기 위해 구리판의 한 면만을 부식시키는 방법을 이용하였다. 한쪽 면의 식각현상을 해석하는 경우의 실험계는 준한정계(semi-infinite system)로 설정할 수 있으며 1차원적인 접근이 가능한 것이다. 계속해서, 3단계의 반응 현상에서 속도가 제일 느린 반응단계가 속도결정단계(rate determining step)가 될 것이므로, 총괄 속도결정(overall rate determination)으로 해석하는 것이 유리할 것으로 예상된다. 따라서, power law model을 이용한 구리의 식각액에 대한 부식속도를 결정하는 것으로 총괄 부식속도를 결정하고자 한다. Power law model을 이용한 식각속도(etching rate)는 다음의 식.(1)로 나타낸다.

$$-d[M]/dt = d[C]/dt = k[C]^n[E]^m \quad (1)$$

여기에서 [M] = mole of Metal

[C] = mole of metal, copper, in etchant

[E] = mole of etchant

k = rate constant

n = order of reaction

식.(1)에서 $[E] \gg [C]$ 인 조건에서 실험이 진행되므로, 이 식을 다시 정리하면 다음과 같다.

$$d[C]/dt = k[C]^n \quad (2)$$

금속의 식각액에 대한 식각속도 식.(1)을 적분하면 식.(3)~(5)와 같이 된다.

$$d[C]/[C]^n = kdt \quad (3)$$

$$1/(1-n) \cdot \{1/[C]^{n-1} - 1/[C_0]^{n-1}\} = kt \quad (4)$$

단순화를 위해, $[C_0] = 0$ 을 대입하면,

$$1/(1-n) \cdot [C]^{1-n} = kt \quad (4-1)$$

$$\text{또는 } \ln[C] = 1/(1-n) \cdot \ln t + Const \quad (5)$$

여기에서 $Const = 1/(1-n) \cdot [\ln k + \ln(n-1)]$

$$k = k_0 \text{ EXP}(-\Delta E/RT)$$

$$= 1/t(1-n) \cdot C^{1-n} \quad (6)$$

ΔE = activation energy

3. 실험재료 및 방법

3.1. 실험재료

(1) 액상 감광제

금속판의 광화학적 식각에 사용하는 액상 감광제는 고힘분 함량 40%의 포토티브형 감광제이며, 고힘분 중 광감응성 성분(PAC, photo active compound)은 나프토퀴논 다이아지드(NQD),

Naphtho-quinone Diazide)로 구성되고, 지지체(ballast)는 크레졸 노블락으로 구성된 제품(Hexachem Co.)이다. 이 액상 감광제의 제품 최대 광흡수 파장은 약 420 nm이며, 화상부를 구현하기 위해 노광(light exposure)시킬 때 420 nm의 UV light를 이용하였다.

(2) 기재

실험에 사용한 기재(substrate)는 99.9%의 순도를 가지는 동판(copperplate)으로, 두께는 0.3mm (300 μ m)의 시료를 사용하였다. 동판의 표면처리는 이소프로필 알콜(IPA)을 이용한 탈지(degreasing)처리 공정과 건조공정을 거쳐 사용하였으며, 이밖에 별도의 전처리를 하지 않고 사용하였다.

(3) 식각액

식각액은 두 가지를 사용하였다. 동(copper)의 식각에는 잘 알려져 있는 바와 같이 염화제이철(FeCl₃)을 이용하는 방법과 염화 구리(CuCl₂)를 사용하는 방법이 있다. 그밖에 염화암모늄(NH₄Cl)과 암모니아수(NH₄OH)를 혼합용액으로 사용하는 방법이 소개되고 있지만 증기에 의한 대기오염이 심각하여, 본 연구에서는 이 방법을 채택하지 않았다. 염화제이철은 염화제이철 단독의 방법과 질산(HNO₃)과의 혼산으로 이용하는 방법이 가능하였다. 염화제이철과 염화구리는 순도 98% 이상의 시약급(Yakuri Pure Chem. Co.)을 사용하였고, 질산용액은 70%의 시약급(Jinsei Chem. Co.)을 사용하였다. 식각액의 농도조작을 위해 실험에 사용한 물은 이온교환과 증류를 거친 물을 사용하였다.

3.2. 실험방법 및 분석

(1) 기재의 전처리 및 후처리

실험에 사용한 동판(copper sheet)은 화학적 식각을 균일하게 해주기 위해, 기재의 전처리와 후처리에 주의할 필요가 있다. 전처리는 기재의 표면에 감광제가 균일한 코팅을 가질 수 있도록 탈지처리를 하여야 하며, 충분히 탈지가 되기 위해 1~2 시간 IPA 용액에 잠겨 놓는다. 메탈 기재는 식각공정을 통해 일단 부식이 시작되면 메탈의 표면 입자와 부식액의 케미칼 입자가 결합한 상태로 식각공정을 종료할 수도 있고, 또 표면부식이 진행된 메탈입자는 공기중의 산소와 반응하여 이미 형성된 미세 패턴을 붕괴시킬 우려가 있으므로, 산화방지제를 이용하여 표면 코팅을 시도하였다.

(2) 실험장치 및 방법

동판의 화학적 식각 실험은 공기분사기와 반응기 그리고 온도조절장치 등으로 구성된다. 실험온도는 20~70 $^{\circ}$ C 범위로 설정하였고, 공기분사정도는 20~70 lit/min의 범위로 설정하였다.

(3) 염화철 농도 및 구리농도 분석

염화제이철(FeCl₃) 용액의 농도는, 이길상[20]의 습식 분석방법(titration)을, 구리이온의 농도는

Freedenthal[21]의 습식 분석방법(titration)을 이용하였다.

(4) 구리의 부식량 분석

구리 시료의 식각에 따른 부식속도 또는 부식량은 케미칼 밸런스를 이용하여 측정하였다. 유효수자는 소수점 3자리를 기준으로 하여 오차범위가 0.01% 이하로 유지할 수 있었다. 시료의 무게는 초기 무게, 감광제 도포후의 무게, 식각공정 후 건조시킨 후의 무게 변화를 측정하여 구리의 부식속도를 측정하였다. 구리 기재의 부식에 따른 질량감소와 동반하여 식각액의 구리 함량을 앞의 방법에 따라 검증하였다.

(5) 패턴의 분석

Semi-infinite system인 구리판의 식각에 따른 패턴 형성을 확인하기 위해, 광학 현미경과 전자현미경을 이용한 측정을 시도하였다. 광학현미경은 Selopt Co.(Korea) 제품으로 350배율(현미경 배율=100배율, 현상시 확대로 약 350배율로 됨)로 패턴의 형성을 확인할 수 있었고, 전자현미경은 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 350배~510배의 배율로 패턴을 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 에칭액 조성변화가 식각 속도에 미치는 영향

Fig. 4에 1) 30 wt% FeCl₃ 용액과 2) 30 wt% FeCl₃ + 10 wt% HNO₃ 용액, 3) 30 wt% CuCl₂ 용액을 식각액으로 이용한 구리판의 표면식각 속도를 45 $^{\circ}$ C에서 측정하여 비교하였다. Fig. 4에 의하면, FeCl₃ 식각액의 식각능력이 다른 두 가지 식각액에 비해 4배 이상을 보여주고 있다. 염화철과 질산의 혼산을 이용한 식각액과 염화구리 식각액은 서로 비슷한 식각결과를 보여주고 있으며, 초기 5분에서 30분에 이르기까지 유사한 식각속도를 지속하고 있다. Fig. 5와 Fig. 6에는 식각액의 구리판에 대한 식각효과를 높여주기 위해, 식각액과 금속 표면 계면에서의 접촉은 와류를 일으켜 주는 실험결과를 보여주고 있다. Fig. 5는 와류 51.5 ml/sec의 조건에서, Fig. 6은 와류 103 ml/sec의 조건이며, 모두 45 $^{\circ}$ C에서의 식각결과를 나타낸다. Fig. 4와 같이 염화철 식각액의 식각능력이 염화철과 질산 식각액, 염화구리 식각액보다 4배 이상의 식각결과를 지속적으로 유지해주는 것으로 나타나고 있다. 와류의 정도에는 큰 영향을 보여주지 않고, 와류가 없는 경우의 약 2배 정도의 식각속도를 보여준다.

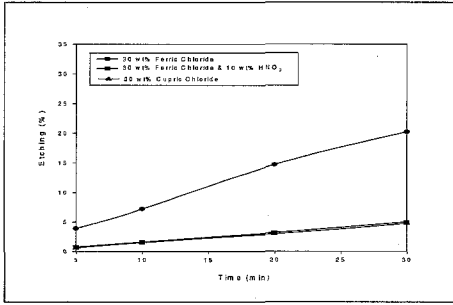


Fig. 4 Comparison of corrosion rates of etchants (at 45°C and normal)

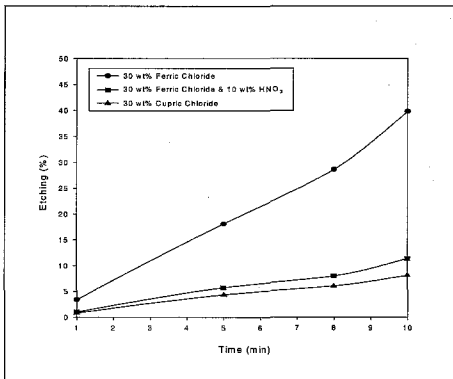


Fig. 5 Comparison of corrosion rate of etchant (at 45°C, aeration=51.5ml/sec)

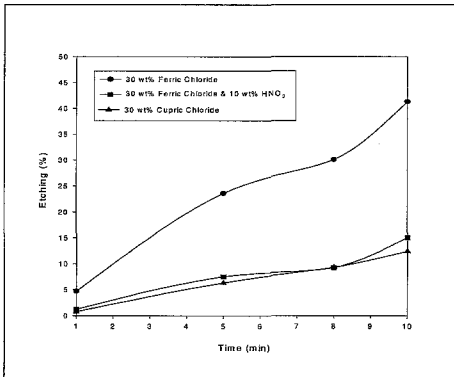


Fig. 6 Comparison of corrosion rates of etchant (at 45°C, aeration=103ml/sec)

4.2 농도변화가 식각 속도에 미치는 영향

Fig. 7은 일정한 식각 온도, 45°C에서 농도 변화에 따른 식각 속도의 영향을 도시한 것이다. 농도

는 20%에서 40%까지 변화시켰으며, 농도가 증가할수록 식각 속도가 증가되는 경향을 보여주고 있다. 이는 농도가 증가됨에 따라 표면에서의 물질 전달 속도가 증가하게 되므로, 화학 반응이 빠르게 진행됨으로써 식각 속도가 증가되는 것으로 생각된다. 일정 농도에서는 확산에 따른 물질 이동이 일정한 속도를 유지하므로, 시간에 따라 식각 속도가 선형적인 변화거동을 하는 것으로 생각된다.

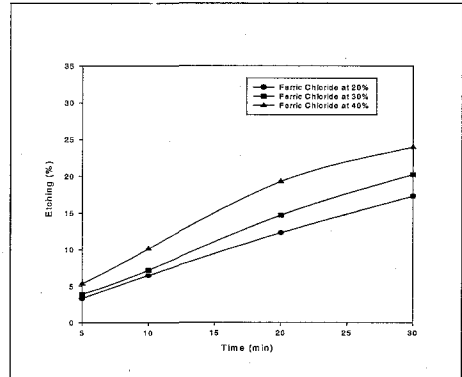


Fig. 7 Variation of etching rate for concentration change of etching solution at temperature of etchant solution, 45°C

4.3 온도 변화가 식각 속도에 미치는 영향

Fig. 8은 일정한 식각 농도, 30wt%에서 온도 변화에 따른 식각 속도의 영향을 도시한 것이다. 온도 변화는 30°C에서 65°C까지 변화시켰으며, 온도가 증가할수록 식각 속도가 증가되는 경향을 보여주고 있다. 이는 온도가 증가됨에 따라, 표면에서의 확산 및 대류에 따른 물질 전달 속도가 증가하게 되므로, 표면에서 화학 반응이 빠르게 진행되어, 식각 속도가 증가되는 것으로 생각된다. 또한 온도가 상승함에 따라, 식각액의 점성이 감소하게 되며, 이에 따라 확산에 따른 물질 전달속도가 상승하게 되므로 식각 속도가 증가된다. 낮은 온도에서는 시간이 경과됨에 따라, 서서히 식각 속도가 선형적으로 증가하다가 일정 식각 속도를 유지하는 것이 관찰되었다. 초기에는 표면에서의 화학반응이 확산에 의한 식각액의 물질전달에 많은 영향을 받음으로써, 시간 경과에 따른 식각 속도가 선형적으로 서서히 증가되는 것으로 생각된다. 또한 식각 속도가 일정하게 유지되는 것은, 표면으로의 물질전달 속도와 표면에서의 화학 반응속도가 거의 일정하게 되므로 나타나는 현상으로 판단되며, 또한 식각된 구리이온이 표면에 붙음으로써 물질 전달을 방해하여, 화학 반응이 진행되는 것을 방해

함으로써 발생하는 것으로 생각된다. 그러나 높은 온도에서는, 식각액에 대류가 발생하게 되므로, 표면에서의 확산 속도가 증가하게 되고, 표면에서의 화학반응이 빠르게 진행되는 한편 식각된 구리이온이 표면에 붙어, 물질전달을 방해하는 작용을 없앴으로써, 시간이 경과되더라도 식각 속도가 계속 증가되는 것으로 생각된다.

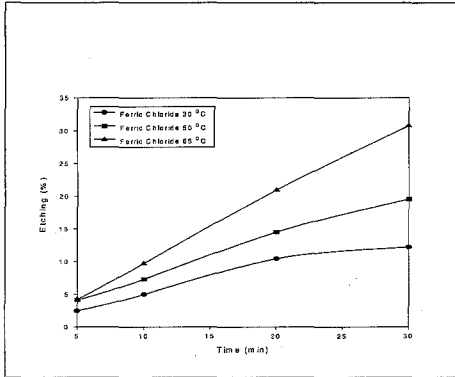


Fig. 8 Variation of etching rate for temperature change of etching solution on

4.4 온도 및 와류속도 변화가 식각 속도에 미치는 영향

Fig. 9는 일정한 식각 농도, 30wt%에서 온도와 와류 속도에 따른 식각 속도의 영향을 도시한 것으로서, 식각액의 온도와 와류 속도가 증가함에 따라, 식각 속도는 선형적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 이러한 결과는, 온도가 상승함으로써 식각액의 점성이 감소함과 동시에 와류가 발생함으로써, 시편 표면에서의 물질 전달을 빠르게 함으로써, 표면에서의 화학반응을 촉진시키는 결과로 생각된다. 또한 동일한 조건하에서 와류가 없는 경우에 비해, 식각 속도가 크게 증가되는 것을 알 수 있는데, 이는 와류가 없는 경우 단지 표면에서의 물질 전달은, 확산에 의한 물질전달이 지배적이지만, 와류가 발생함으로써 확산에 의한 물질 전달보다는 대류에 의한 물질 전달이 지배적이기 때문이다. 또한 와류를 발생시킴으로써, 표면에서 식각된 구리이온이 다시 표면에 흡착되는 것을 방해하므로, 화학반응을 촉진시키게 되며 이에 따라 식각 속도가 상승하는 것으로 생각된다. 또한 일정한 와류 속도에서 온도가 상승함에 따라, 식각 속도가 증가되는 것을 보여주고 있는데 이는 대류에 의한 물질 전달을 촉진시킴으로써, 표면에서의 화학 반응이 빠르게 진행되는 결과로 판단된다.

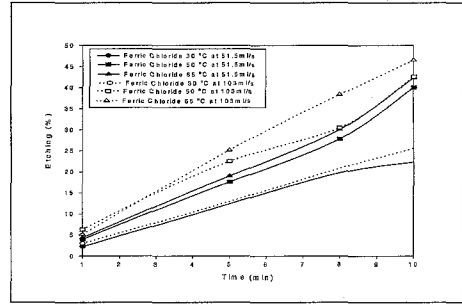


Fig. 9 Effect of etching rate for velocity of etchant solution. Concentration of etchant solution is 30wt%

4.5 농도 및 와류속도 변화가 식각 속도에 미치는 영향

Fig. 10은 식각액의 농도와 와류 속도가 식각 속도에 미치는 영향을 도시한 이다. 이때 식각액의 온도는 45°C로 일정하게 유지하였다. 일정한 식각액의 와류속도에서 농도가 증가됨에 따라, 식각 속도가 증가되는 것을 보여 주고 있는데, 이는 표면에서의 확산에 따른 물질 전달 속도가 증가하게 되므로, 화학 반응이 빠르게 진행됨으로써 식각 속도가 증가되는 것으로 생각된다. 또한 일정 농도에서 와류속도가 증가됨에 따라, 식각 속도가 증가하게 되는데 이는 표면에서의 확산에 의한 물질 전달보다, 대류에 의한 물질 전달이 지배적으로 작용함으로써 식각 속도를 향상시키는 것으로 생각된다.

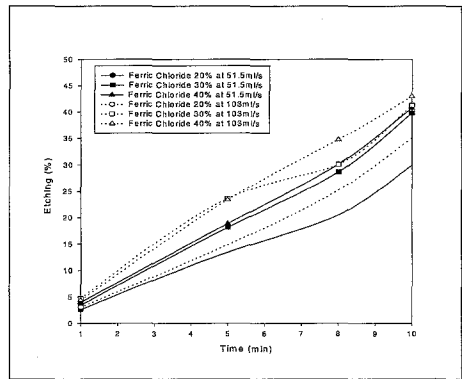


Fig. 10 Effect for concentration of etchant solution and velocity of etchant solution. Temperature of etchant solution is 45°C

4.6 사진분석에 의한 식각 현상 해석

Fig 11.은 일정한 식각 농도, 30wt.%에서 온도와 시간, 와류 속도 변화에 따라 에칭시킨 결과 사진이다. Fig 12.는 식각 표면을 광학현미경을 통해

관찰한 결과이다. 식각조건 a)는 30 wt% 염화제이철 용액을 식각액으로 45℃에서 20분, b)는 30 wt%, 65℃에서 10분 동안 식각한 것을 온도와 시간에 따라서 비교하였다. 이 때 식각된 표면의 평활성은 어느정도 주관적인 향이 될 것이지만, 버어(burr)가 없는 깨끗한 결과를 확인할 수 있었다.

Fig 13.은 식각 표면을 SEM을 통해 관찰한 결과이다. a)는 30wt% 염화제이철 용액을 식각액으로 65℃에서 20분, b)는 30분 동안 식각한 것을 시간에 따라서 비교하였다. Fig 13.은 구리판의 미세 패턴을 형성하기 위해, 감광제에 손상을 주지않고 구리를 식각하기 위한 것인데, Fig 13.과 같은 식각조건을 찾을 경우 미세패턴닝이 된 시편에 대해서도 좋은 식각 결과를 보일 것이라 생각된다.

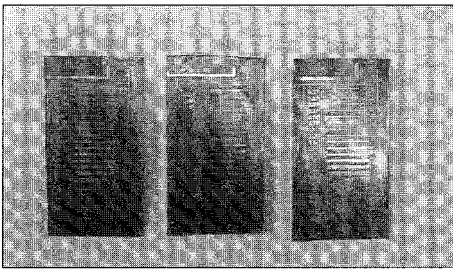


Fig. 11 Photograph of etched copper plate

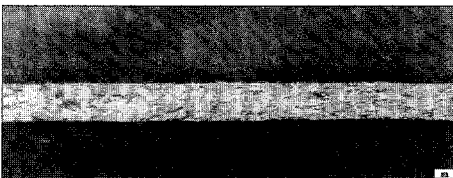
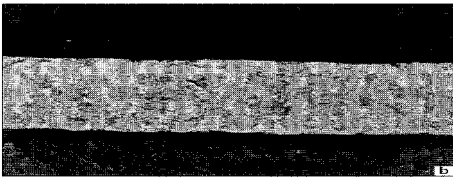


Fig. 12 Optical microscopy micrographs of etched copper plate

- a) 20min, Ferric chloride 20wt% at 45℃
- b) 10min, Ferric chloride 30wt% at 65℃

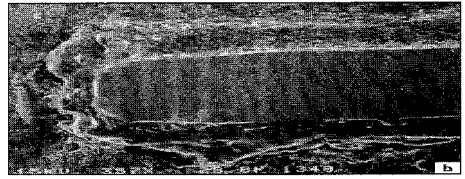
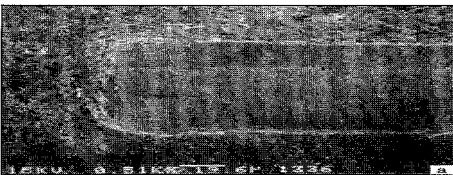


Fig. 13 SEM photographs of copper plate etched in 30wt% of Ferric chloride solution at 65℃

- a) 20min, (x510) b) 30min, (x357)

5. 결 론

구리판의 화학적 습식포토식각을 검토하기 위해, 구리 금속판과 식각액의 반응에 의한 패턴형성에 관여하는 공정변수에 대하여 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 일정한 온도에서 식각액의 농도가 증가할수록 표면으로의 확산속도가 증가함으로써 식각 속도가 증가됨을 알 수 있었다.
- 2) 일정한 농도에서 식각액의 온도가 증가할수록, 표면으로의 확산에 의한 물질전달이 빠르게 작용하여, 식각 속도가 상승함을 알 수 있었다.
- 3) 식각액의 와류가 증가할수록 대류에 의한 물질 전달이 상승함에 따라, 표면으로의 확산에 의한 물질전달보다 대류에 의한 물질전달이 지배적으로 작용하여, 식각 속도가 증가됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] Pease, R. E. W., J. Vac. Sci. Technol., B10, pp.278, 1992
- [2] 이해원, 고분자과학과 기술, 6, 2, pp.171, 1994.
- [3] Maekawa, K., Kokura, S., Ohshima, I., and Yokoyama, Y., J. Japan Society for Precision Engineering, 64, 9, pp.1340, 1998
- [4] Yang, B., Min Y.-H., Kim, Y.-K., and Lee, B., Proceedings of the 1998 International Photonics Conference, pp.85, 1998
- [5] Rats, D., Hajek, V., and Martinu, L., Thin Solid Films, 340, 1-2, pp.33, 1999
- [6] 이성권, 박사학위논문, 염소계 플라즈마를 이용한 구리박막의 건식 식각기구에 관한 연구, 한국과학기술원, 1996
- [7] DeForest, W. S., Photoresist, Materials and Processes, McGraw-Hill Book Co., New York, 1975
- [8] Cheng, Y., Lin, C. Y., Wei, D. H., Loechel, B., and Gruetzner, G., J.

- Microelectomechanical Systems, 8, 1, pp.18, 1999
- [9] 박홍배, 석사학위논문, 구리 박막의 건식 플라즈마 식각에 관한 연구, 한국과학기술원, 1994
- [10] Kolawa, E., Pokela, P. J., Reid, J. S., Chen, J. S., Ruiz, R. P., and Nicolet, M. A., IEEE Electron Device Lett., 12, pp.321, 1991
- [11] Abate, K., Photochemical Etching of Metals, Metal Finishing, pp.39-44, Jan., 1997
- [12] Reiser, A., Photoreactive Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1989
- [13] Sus, O., Justus Liebigs Ann. Chem., 556, 65,1944
- [14] Hosking, F. M., Stevenson J. O., and Yost, F. G., Electronic Packaging & Production, July. pp.54, 1996
- [15] Jacob, T., Dyconex, Lacher, U., and Kapp-Schwore, D., Electronic Packing & Production, Nov. pp.27, 1996
- [16] Allen, D.M., The Principles and Practices of Photochemical Machining and Photoetching, Adam Hilger, IOP Publishing Limited, Bristol, England; pp80-82, 1986
- [17] 고원동, 석사학위논문, Etching Parameter 및 공정에서 발생하는 유해물질 처리에 관한 연구, 한양대학교, 1991
- [18] Melling, J., Resources and Conservation, 12, pp.113, 1986
- [19] Laidler, K. J., Chemical Kinetics, 3rd ed., Happer & Row, Publishers, New York, 1987
- [20] 이길상, 분석화학, 2, 11, pp.171, 1978
- [21] Freedenthal, C., Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 15, John Wiley & Sons, Inc., 1979