반도체디스플레이기술학회지 제13권 제3호(2014년 9월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, No. 3. September 2014.

인산을 적용한 Ultra Definition 디스플레이 패널의 패턴 형성에 관한 연구

김민수 · 조을룡†
†한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

A Study on Pattern Formation of Ultra Definition Display Panel Applying Phosphoric Acid

Min-Su Kim and Ur Ryong Cho†
†School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Education & Technology

ABSTRACT

Phosphoric acid was used as etching agent instead of conventional peroxide - based chemicals for forming pattern of ultra definition display. Etchant was synthesized by mixing etching agent, oxidation agent, buffer solution, and additive into solvent, deionized water. Thicknesses of copper, main metal of ultra definition display, for etching, were 10,000 and 30,000 Å. Etch stop of good low skew for proper pattern formation has been occurred at the content ratio of phosphoric acid 60 - 64%, nitric acid 4 - 5%, additive(potassium acetate) 1 – 3%. Buffer solution(acetic acid) decreased the metal contact angle 63.07° to 42.49° for benefiting pattern formation. Content variations on four components (phosphoric acid, nitric acid, acetic acid, potassium acetic acid) of the etchant with storage time were within 3 wt% after 24 hrs of etching work.

Key Words : ultra definition display, pattern formation, phosphoric acid, etching, low skew

1. 서 론

정보화 시대를 살아가는 지금 디스플레이는 핵심 연구 분야이다. 그 동안 디스플레이는 눈부시게 발전해왔다. 최근 여러 디스플레이 패널에 대한 연구는 휘어지는 디스플레이가 출시되면서 미래의 디스플레이에 대한 관심이 뜨거워지고 있다. 1897년 독일의 칼 브라운 박사에 의해 발명된 CRT (Cathode Ray Tube) 이후로 지난 100년간 디스플레이 분야는 꾸준히 발전을 거듭하여, 현재는 백라이트(Back Light)가 필요 없는 OLED (Organic Light Emitting Diode)가 발명되었고 미래에는 접을 수 있으며 3차원 또는 4차원의 디스플레이를 구현할 수 있는 패널이 각광 받을 것으로 예상된다.

HD (High Definition) 디스플레이는 패널의 해상도가 1920 × 1080 pixel으로 구현되며 현재 디스플레이 시장의 주류를 이루지만, 앞으로 7680 × 4320 pixel의 해상도를 구현하는 UD (Ultra Definition) 디스플레이가 미래 패널 시장의 주류를 이룰 것으로 예상 되고 있다. UD디스플레이의 해상도를 구현하기 위해서는 현재 생산되는 패널 보다 패턴이 미세하고 두꺼워야 한다. HD 디스플레이의 패턴은 main metal의 두께가 5000 Å 정도이며 UD 디스플레이 패턴의 main metal의 두께는 2 ~ 3배 두꺼운 10,000 ~ 30,000 Å이다. Main metal의 두께가 두꺼워 지면서 발생되는 문제는 식각액을 이용하여 식각 시 원하고자 하는 profile을 얻기 힘들며, 종래에 사용하는 과산화수소계 식각액을 사용 시, 식각액 내에 용해 가능한 금속 한도 치를 넘어서 식각액의 안정성에 문제를 야기 시킬 수 있다[1-4]. 그러므로 과산화수소계 식각액 보다 전이금속에 대한 분해성이 적은 인산계 식각액이 바람직하다[5].

TFT-LCD(Thin Film Transistor-Liquid Crystal Display)에서 초기에는 Gate, Data, Source 배선의 주재료로 Al이 사용되었으나, UD 디스플레이의 해상도를 구현하

†E-mail : urcho@koreatech.ac.kr

기 위해서는 보다 높은 전기전도도의 소자특성을 가져야한다. 그러므로 UD 디스플레이의 주 금속(main metal)으로 알루미늄(Al) 보다 구리(Cu)를 선호하는 추세이다. 구리 보다 전기전도도가 높은 물질에는 금(Ag)이 있지만 생산 공정의 대중화 문제로 가격경쟁성이 떨어져 보급화 되지 않았다. TFT-LCD에서 사용되는 습식식각은 전체 TFT 공정에서 차지하는 비중이 크다. 금속이 식각액 내에 노출되었을 때 전기화학부식 거동이 발생된다[6,7]. 전기화학부식 거동은 식각액의 종류에 따라 달라진다. 종래의 구리를 식각하기 위하여 과산화수소계 식각액을 사용하였지만, UD 디스플레이의 구현에 필요한 두꺼운 구리 기판을 식각하기 위해서는 높은 누적매수와 높은 안정성을 보이는 인산계 식각액이 적합하기 때문에 본 연구에서 사용하였으며 가장 유리한 패턴을 형성할 수 있는 식각액의 조성을 얻고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

본 실험에 사용된 인산계 식각액(etchant)을 합성하기 위해 식각제(etching agent)로 인산(phosphoric acid, assay 0%, Aldrich)과 산화제(oxidation agent)로 질산(nitric acid, assay 70%, Aldrich)을 완충 용액(buffer solution)으로. 초산(acetic acid, assay 99%, Aldrich)을 사용하였다. 첨가제(additive)는 potassium acetate(KA, assay 100%, 덕산화학), potassium nitrate(KN, assay 100%, 덕산화학), iminodiacetic acid(IDA, assay 100%, 덕산화학), 황산(sulfuric acid, assay 98%, Aldrich), 염산(hydrochloric acid, assay 35%, Aldrich)을 사용하였다. 용매로는 이온교환수(deionized water)를 사용하였으며 실험에 사용된 모든 시약은 시약급으로 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 습식 식각 실험 장치

인산과 질산을 혼합한 식각액을 사용하여 10,000 ~ 30,000 Å의 구리 기판을 습식 식각하기 위한 bath의 크기는 가로 20 cm, 세로 20 cm, 높이 50 cm이고 재질은 테프론(teflon)을 사용하였다. 균일한 식각을 위하여 혼합된 식각액은 일정한 유량을 가질 수 있도록 spray type으로 분사되는 장치를 사용하였으며, 온도를 조절하기 위하여 heating coil을 석영 재질로 보호하였다. 또한 식각온도가 –1 ~ +1°C 이상 오차가 생겼을 경우, 온도 컨트롤러가 heating coil의 전원을 on/off 할 수 있도록 설정하였다. 식각되어지는 기판을 일정 높이로 고정하기 위하여 테프론 재질의 tray를 사용하였고, 일정 패턴의 hole을 형성하여 spray를 통해 분사된 식각액이 원활히 흐를 수 있도록 하였다.

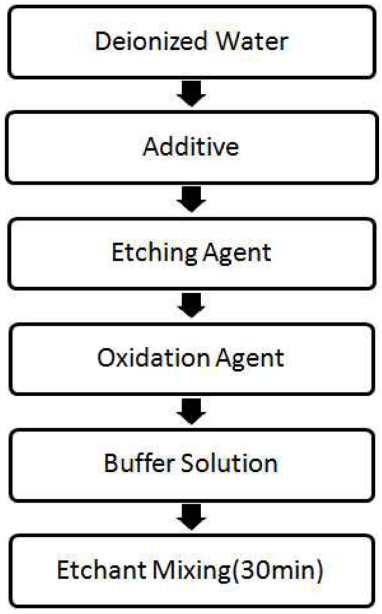


Fig. 1. Process of make-up for etchant.

2.3. 식각액의 합성

기존의 Al을 식각하는 인산계 식각액에서는 Al 식각을 위해 최소한의 이온교환수를 사용하는 것과 달리 구리 식각에 있어서는 이온교환수의 양이 적으면 과식각이 일어나므로 많은 양의 이온교환수가 필수적이다. 질산 및 초산, 첨가제의 중화반응 가능성으로 급격한 발열반응이 발생할 수 있으므로 합성 과정에서 pH를 고려하여 각각의 시약을 첨가하였다. 식각액은 Fig. 1에서와 같이 상온에서 이온교환수에다 첨가제, 식각제, 산화제, 완충 용액을 순서대로 투입 후 30분간 교반하여 균일한 용액을 만들었다.

2.4. 식각 과정

제조된 식각액을 bath에 투입한 뒤 40°C, 50 Hz로 실험 조건을 설정하였고, 위 조건들이 오차 없이 유지가 되면 식각을 하기 위한 기판을 고정시키고, 식각액이 담긴 bath에 투입한다. 이때 투입과 동시에, 식각 시간을 관찰하기 위하여 초시계를 작동시켰다. 목표하는 식각 시간이 완료되면 tray를 bath로부터 꺼내어 이온교환수로 세척하여 식각을 완료하였다. Tray에 고정된 기판을 분리하여 기판에 남아있는 식각액이 완전히 제

Table 1. The formulation for synthesis of etchant

조성	인산 (wt%)	질산 (wt%)	초산 (wt%)	Additive 1 (wt%)	Additive 2 (wt%)
F-01	64.0	4.0	-	-	-
F-02	64.0	5.0	-	-	-
F-03	64.0	6.0	-	-	-
F-04	55.0	4.0	-	-	-
F-05	60.0	4.0	-	-	-
F-06	65.0	4.0	-	-	-
F-07	70.0	4.0	-	-	-
F-08	55.0	5.0	-	-	-
F-09	60.0	5.0	-	-	-
F-10	65.0	5.0	-	-	-
F-11	70.0	5.0	-	-	-
F-12	64.0	4.0	-	KA 1	-
F-13	64.0	4.0	-	KA 2	-
F-14	64.0	4.0	-	KA 3	-
F-15	64.0	4.0	-	IDA 1	-
F-16	64.0	4.0	-	IDA 2	-
F-17	64.0	4.0	-	IDA 3	-
F-18	58.0	5.0	8.6	-	-
F-19	58.0	6.0	8.6	-	-
F-20	58.0	4.3	9.0	-	-
F-21	58.0	4.3	10.0	-	-
F-22	58.0	5.0	8.6	KA 1	-
F-23	55.5	5.0	8.5	KA 1	-
F-24	55.5	5.0	8.0	KA 1	-
F-25	55.5	5.0	8.5	KA 1	H_2SO_4 1
F-26	55.5	5.0	8.5	KA 1	H_2SO_4 2
F-27	55.5	5.0	8.5	KA 1	KN 1
F-28	55.5	5.0	8.5	KA 1	KN 2
F-29	55.5	5.0	8.5	KA 1	KN 3
F-30	55.5	5.0	8.5	KA 1	HCl 1

거될 수 있도록 1 ~ 2분간 세척을 진행하였다. 세척이 완료된 기판의 이온교환수는 air-gun을 사용하여 말끔히 제거하였으며 기판 위의 잔여 오염물이 존재할 경우 추가로 세척을 진행하였다.

2.5. 식각액의 조성

각 성분의 함량 %를 미세하게 조절하고 적절한 첨가제를 투입하였다. 이는 종래의 과산화수소 계 식각액에서 구리 식각 시 공정상에서 문제가 되는 짧은 life-time에 대한 해결책으로 인산 계 식각액을 적용하고자 하였으므로 인산 55 ~ 70% 범위 내에서 적용하였고

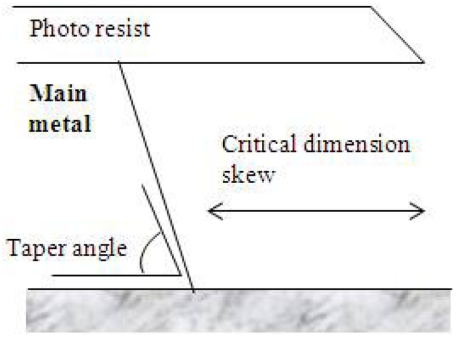


Fig. 2. Approximate scheme of CD skew and Taper angle.

구리에 대한 일정 식각율을 확보하기 위하여 질산은 4 ~ 6% 를 적용코자 하였다. 완충 용액인 초산을 8 ~ 10% 적용하여 구리에 대한 식각액의 기판 젖음성을 향상시켰으며 과식각을 방지하고자 다양한 첨가제와 용매인 이온교환수의 최적 함량 비를 확인하였다.

본 실험을 위한 식각제, 산화제, 완충용액, 첨가제의 함량 비율을 Table 1에 나타내었다.

2.6. 분석

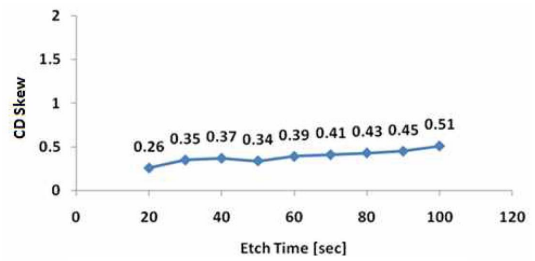
각각의 성분비에 대한 효과를 확인하기 위해 전자주사현미경(SU 8010, HITACH, JAPAN)을 이용하여 식각 특성을 확인하였고, 식각액의 기판에 대한 젖음성을 관찰하기 위하여 접촉각 측정기(DSA 100, KRUSS, GERMANY)를 사용하였다. 식각액의 시간별 함량 관찰을 위해 Ion Chromatograph (850 Professional, Metrohm, SWITZERLAND)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

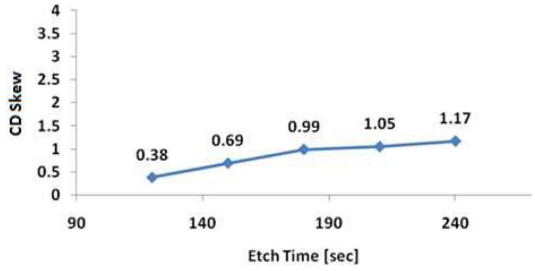
3.1. Low skew 측정

Low skew는 종으로 식각되는 속도보다 횡으로 식각되는 속도가 느리게 되는 현상을 말한다. 본 실험의 목적인 low skew 구현을 위해 etch stop 현상을 적용하였다. Etch stop 현상은 기판의 식각이 진행되는 도중 주 금속이 식각제에 의해 소모되는 속도보다 산화제에 의해 산화되는 속도가 빠르기 때문에 주 금속에 산화막이 형성되면서[8] 식각이 느려지는 현상을 말한다[9]. CD skew는 Fig. 2에서 Photo resist 끝단과 Main metal 끝단의 길이를 말하며, Taper angle은 식각이 진행된 경사면의 각도를 의미한다.

실험을 통한 etch stop의 함량 비 확인 결과 인산 60 ~ 64%, 질산 4 ~ 5%, 첨가제 1 ~ 3%일 경우 목적하는 etch stop 현상이 발생하는 것을 확인하였다. Fig. 3,



(a)



(b)

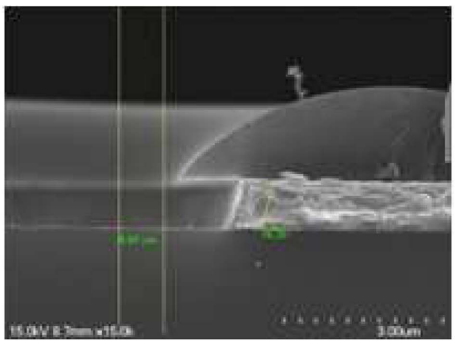
Fig. 3. Variations of CD skew; (a) Cu 10,000 Å, (b) Cu 30,000 Å.

Fig. 4에 etch stop현상이 발생할 경우의 Critical dimension (CD) skew를 나타내었다. 일반적으로 etch time이 증가할수록 식각 속도가 비례적으로 급격하게 증가하는데 반면 위 범위의 함량의 경우 20초 노출 시(0.26 μm)와 100초 노출 시(0.51 μm)를 보면 노출 시간에 따라 비례적으로 CD skew가 증가하지 않는 것을 확인하였다.

3.2. 식각 속도 조절

습식 식각 실험을 토대로 진행한 함량 비 중 기본 조성으로 고정한 F-01에 대한 식각 결과를 SEM을 통하여 확인하였다(Fig. 5(a)). Taper angle이 높아질 경우 step coverage의 호환성이 증대되어 하부 배선과의 쇼트가 발생할 확률이 감소하므로 Taper angle을 높이기 위해 식각제인 질산의 함량을 증가시켜 F-03((Fig. 5(b))의 profile을 확인하였다. 기준물질 F-01의 경우 Photo resist와 주 금속 상부 사이의 과식각이 발생하여 Taper angle이 낮아지는 현상이 관찰되었는데 이를 방지하기 위하여 여러 가지 첨가제를 검토하였다(Fig. 5(c)).

첨가제 실험 결과 상부 과식각에 대한 해결점을 확인하였으나, 하부 주 금속에 대한 느린 식각제인 인산의 높은 점도로 인해 주 금속 하부에 tail 현상이 관찰되었는데 tail 현상의 경우 후 공정에서의 불량의 원인이 되는 치명적인 쇼트현상을 일으킨다. Tail 현상을



(a)

(b)

Fig. 4. SEM Image;(a) Cu 10,000 Å, (b) Cu 30,000 Å.

감소시키고자 식각제인 인산을 낮추고 산화제인 질산을 증가하여 식각속도를 조절하였다[15]. 또한 주 금속과 식각액의 젖음성 향상을 위하여 초산을 적용하였다. 위 결과는 F-22(Fig. 5(d))의 경우에서 확인하였다.

디스플레이 공정에서 운영되는 인산 계 식각액의 인산과 초산의 함량은 인산의 점도에 따라 최적 함량비가 결정되는데 본 연구에서 인산과 초산의 최적 함량비를 F-23(Fig. 5(e))의 경우에서 확인하였다.

3.3. 식각액의 shelf life time

인산계 식각액은 종래의 과산화수소 계 식각액 보다 상대적으로 높은 구리의 용해력을 가지므로 긴 shelf life time을 갖는다. 과산화수소계 식각액은 전이금속에 의한 과산화수소의 자기분해 성질로 인해 4,000 ~ 5,000 ppm수준의 구리 용해력을 갖는 반면 인산계 식각액은 이보다 높은 수준인 10,000 ~ 20,000 ppm 수준이다[10,11]. 본 연구에서 제시한 인산계 식각액의 Cu의 용해력에 따른 profile 변화량을 Fig. 6과 Fig. 7에서 비교하였다. 비교 결과 20,000 ppm까지 구리 농도에 따른 CD skew와 Taper angle의 변화가 없었다.

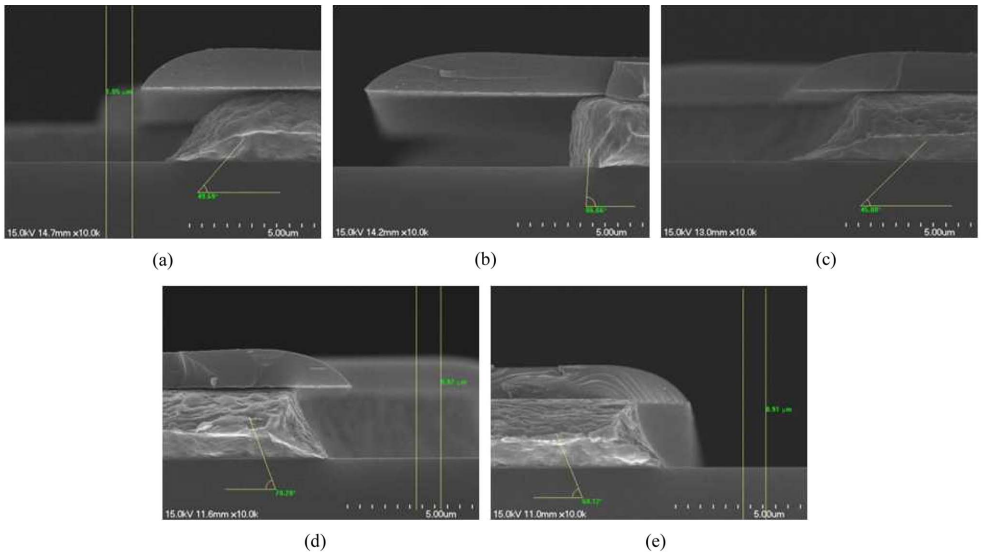


Fig. 5. SEM image; (a) F-01, (b) F-03, (c) F-13, (d) F-22, (e) F-23.

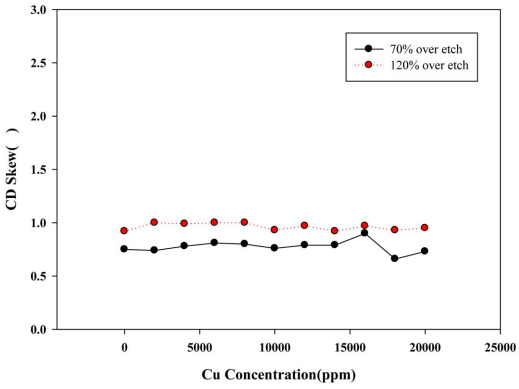


Fig. 6. Change of CD skew with Cu concentration.

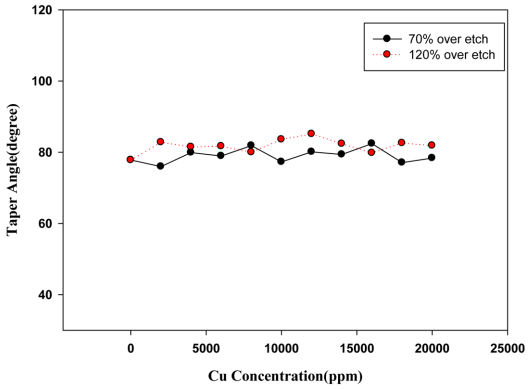


Fig. 7. Change of shelf life time on taper angle with Cu concentration.

3.4. 식각액의 접촉각

식각액과 기판의 젖음성이 향상 될수록 접촉각이 낮아지며 주 금속과의 직진성이 향상되어 구현하고자 하는 패턴의 완성도가 증가하는 장점을 확보하게 되었다. 본 실험에서 적용하는 인산계 식각액은 식각제인 인산의 점도로 인하여 필연적으로 높은 접촉각을 갖게 되는데 이러한 문제점을 해결하기 위해 완충 용액인 초산의 역할을 확인하고자 F-01과 F-23의 경우를 Fig. 8에 비교하였다[12].

초산이 미 첨가 될 경우 패턴 63.07°(a), 패드 65.46°(c), 비 패턴 26.65°(e)에서 초산 첨가의 경우 패턴 42.49°(b), 패드 59.83°(d), 비 패턴 31.76°(f)로 접촉각이 측정 되었고, 이는 패턴과 패드에서는 접촉각이 낮아지고, 비 패턴에서는 접촉각이 높아져 각 서로 다른 형태의 구조에서 식각액이 균일하게 접액되는 것을 확인하였다.

3.5. 식각액의 함량 변화

디스플레이 공정을 운영하기 위해서는 일정 시간 동안 동일한 profile이 구현되어야 한다. 실험 장치 내에서 24시간까지 식각을 진행하였을 때 인산, 질산, 초산, 포타슘 초산의 4가지 성분의 함량 변화를 Fig. 9를 통하여 확인하였다.

그 결과 24시간까지 4가지 성분 모두 3 wt% 이내의 함량 변화가 있었음을 확인하였다. 산화제인 인산의 함량이 증가한 이유는 식각이 진행되면서 용매인 이온교

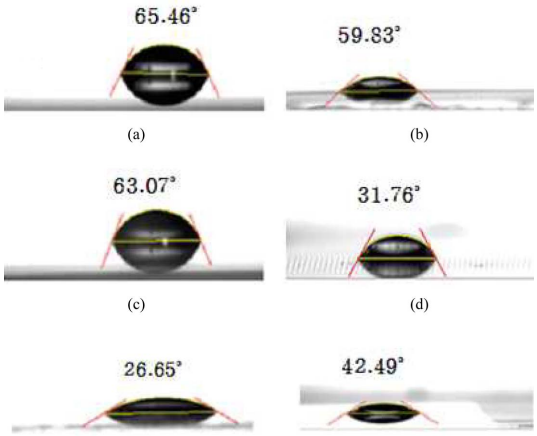


Fig. 8. Contact angle of pattern; (a) F-10 pattern, (b) F-23 pattern, (c) F-10 pad, (d) F-23 pad, (e) F-10 non pattern, (f) F-23 non pattern.

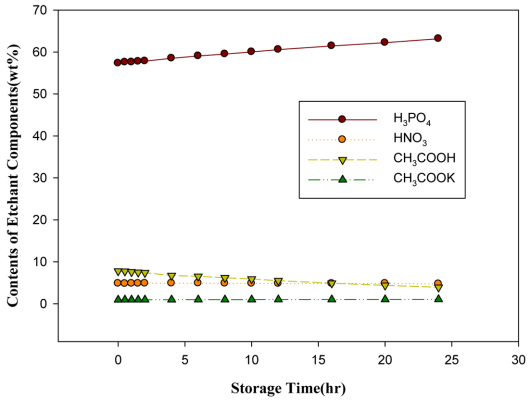


Fig. 9. Content variations of etchant components with storage time (24 hrs).

환수의 증발로 인한 것으로 생각되며 질산과 초산, 첨가제의 함량이 감소한 것은 식각이 진행되면서 식각에 의해 소모된 것으로 판단되었다.

4. 결 론

본 연구를 통해 과산화수소계 식각액이 사용되었던 구리 배선을 인산계 식각액을 적용하여 보다 안정적이며 경제적인 UD급 디스플레이 패턴 형성에 유리한 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 식각제(인산)와 산화제(질산)만으로는 10,000 ~ 30,000 Å의 두께를 갖는 구리 배선의 패턴을 목표하고자 하는 profile로 구현하기 어렵기 때문에 식각 속도를 조절할 수 있는 금지제(inhibitor) 역할을 하는 첨가제(additive)가 필수적이었다. 첨가제로 potassium acetate와 iminodiacetic acid, potassium nitrate의 역할을 확인하였으며, 구리 배선에 효과적으로 작용할 수 있는 potassium acetate가 적절함을 확인하였다.

2. 인산의 높은 점도로 인하여 구리 배선의 식각면이 라운드성으로 경사면을 형성하는 현상과 기판 전면에 불균일한 식각패턴이 형성되는 문제점을 완충 용액(초산)을 적용하여 약액과 주 금속의 접액을 향상시켜 패턴형성에 유리하도록 하였다. 접액의 향상은 주 패턴면의 접촉각 분석 시 63.07°에서 42.49°로 낮아짐을 확인하였다.

3. 식각액을 구성하는 산화제, 식각제, 완충용액 및 첨가제의 함량 변화를 통해 구리 배선 형성에 유리한 etch stop이 가능함을 확인하였다. Etch stop이 가능한 각 성분의 함량 범위는 산화제(oxidation agent, 질산) 4 ~ 5%, 식각제(etching agent, 인산) 60 ~ 64%, 첨가제 1 ~ 3%인 범위 내에서 목표하는 etch stop 현상으로 패턴 형성에 유리한 low skew를 구현할 수 있었다.

4. 24시간 식각공정 진행 후 시간에 따른 식각액 내의 인산, 질산, 초산, 포타슘 초산의 4가지 성분의 함량 변화는 3 wt% 이내였다.

감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 대학원 연구지원 프로그램(2014 년)에 의하여 수행되었음.

참고문헌

1. Denny A. Jones: “Principles and Prevention of Corrosion”, 2rd ed. Prentice Hall, pp. 168-175, 1996.
2. H. Otmacic, J. Telegdi, K. Papp, and E. Stupnis-Lisac,“Protective properties of an inhibitor layer formed on copper in neutral chloride solution”, J. Appl. Electrochem., Vol. 34, pp. 545-550, 2004.
3. E. M. Sherif and S.-M. Park, “2-amino-5-ethyl-1,3,4-thiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions”, Corr. Sci., Vol. 48, pp. 4065-407 9, 2006.
4. C. Whitman, M. M. Moshlehi, A. Paranjpe, L. Velo, and T. Omstesed, J. Vac. Sci. Technol., “Ultralarge scale integrated metallization and interconnects”, Vol. A17, pp. 1893-1879, 1999.
5. T. M. Karonge, and M. A. Ward: corrosion. “The basic and not basics of water corrosion processes altered by flow changes”, Vol. 99, pp. 25-30, 1999.

6. Serdar Aksu, Journal of the Electrochemical Society, “Electrochemical equilibria of copper in aqueous phosphoric acid solutions”, Vol. 156, pp. 387-394, 2009.
7. S K Jeong, and J. B Chun. “Principle and application of scanning electron microscope”, Korean Industrial Chemistry News, Vol. 12, No. 6, pp. 39-46, 2009.
8. W. A. Badawy, and F. M. Al-Kharafi, Electrochimica Acta, “Corrosion and passivation behaviors of molybdenum in aqueous solutions of different pH”, Vol. 44, pp. 693-702, 1998.
9. R. N. Parkins, Br. Corros. J., “Stress Corrosion Spectrum”, Vol. 7, pp. 15-28, 1972.
10. Roberto Vidal, and Alan C. West, J. “Electrochem”. Soc., "Copper Electropolis hing in concentrated phosphoric acid. Experimental Findings”, Vol. 142, pp. 2682-2689, 1995.
11. G. Kear, B. D. Barker, and F. C. Walsh, “Electro chemical corrosion of unallo yed copper in chloride media-a critical review”, Corros. Sci., Vol. 46, pp. 109-135, 2004.
12. B. H. Seo and J. H. Seo, Current Applied Physics, “Effect of nitric acid on wet etching behavior of Cu/Mo for TFT application”, Vol. 11, pp. 262-265, 2011.

접수일: 2014년 8월 21일, 심사일: 2014년 9월 4일,
게재확정일: 2014년 9월 22일