

研究与试制

DOI:10.19453/j.cnki.1005-488x.2023.01.008

金属氧化物 TFT 工艺中铜/钛蚀刻液浓度控制 体系研究

赵 辉*

(南京京东方显示技术有限公司,南京 210033)

摘 要: 深入分析了铜钛刻蚀液的刻蚀机理,并对刻蚀液浓度的变化进行实验分析。在此基础上,通过实验完成了铜钛刻蚀液浓度变化模型曲线的研发,并提出了进行浓度控制的方法,实现了铜钛刻蚀液的稳定应用并极大地提高刻蚀液的使用寿命。研究为相关领域的生产和研发提供了一定的参考。

关键词: 金属氧化物;湿法刻蚀;铜/钛刻蚀液;浓度控制

中图分类号: TN949.12 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-488X(2023)01-0048-05

Research on the Influence and the Method Control of Cu/Ti Etchant Concentration during the Process of Metal Oxide Field-effect Transistor

ZHAO Hui

(Nanjing BOE Display Technology Co., Ltd., Nanjing 210033, CHN)

Abstract: The etching mechanism of Cu/Ti etchant and the change of etchant concentration was experimentally analyzed. On the basis, the changing curve of etchant concentration was clearly checked by experimental results. The control method of Cu/Ti etchant concentration was also suggested. And then, the life time and stability of Cu/Ti etchant was obvious improved, providing some reference for the research and production of related field.

Key words: metallic oxide; wet etch; Cu/Ti etchant; concentration control

引 言

TFT-LCD 技术发展至今,消费者对画面质量提出了越来越高的要求,同时电视产品在尺寸逐步增大的同时也要求显示器更加绿色环保,因此生产高分辨率、低功耗的 TFT-LCD 显示器已经成为液晶面板厂技术研发的主要方向。铜由于具有远小

于铝的电阻率,可以降低布线电阻,有利于提高充电率和像素开口率,同时可解决在大尺寸电视产品上由于传统铝互连工艺高电阻及所造成的电阻/电容时间延迟问题而得到业内各面板企业的青睐。同时相比传统 α -Si 工艺,IGZO 金属氧化物作为新一代半导体显示材料具有电子迁移率高,能够对应高频驱动,器件的开关特性优异,特别是关态性能

收稿日期:2022-12-26

作者简介:赵 辉(1982—),男,硕士,研究方向为薄膜晶体管液晶显示技术以及工艺制造。(E-mail:zhchhy@126.com.cn)

* 通讯作者

高,节能等优点。同时相较 LTPS 工艺技术而言金属氧化物工艺可以应用于大型玻璃基板上,并具有产能大,成本低等突出优点,吸引了国内外各主流面板企业及科研机构争相进行研发^[1-4]。

作为 TFT 结构中的金属材料,铜互连主要是指形成薄膜晶体管中的栅极电路和源/漏极电路,由于铜互连存在突出的优势,业内各大 TFT 主流厂家也在积极推进该工艺的研发和量产。铜金属材料本身存在以下几点特性:

① 铜金属所成薄膜与主要成分为二氧化硅的玻璃基板粘附性较差,易产生膜层脱落;

② 铜本身在非金属层成膜的高温下会与硅互扩散生成硅化铜,同时铜表面极易在空气中氧化形成氧化亚铜,这两点均会产生很高的接触电阻;

③ 铜互连技术中铜刻蚀工艺对刻蚀液材料要求较高,蚀刻中对配线线宽及蚀刻倒角难以控制。

由于铜材料本身与玻璃基板和非金属的粘附性不佳,必须选用合适的底衬以增加粘附性。业内目前普遍使用的有两种底衬金属:钛和钼。相较于钼金属,钛金属有以下三大优势:

① 明显的成本优势,钛金属靶材的价格要远低于钼金属靶材;

② 钛具有更佳的粘附性;

③ 无倒切角风险(Mo 金属刻蚀速率较快,难以控制,会造成底衬刻蚀深度比铜深,形成倒角)。

制约此先进工艺应用最主要的难点在于铜/钛刻蚀液的开发要难于其它金属刻蚀液。因为铜/钛更难以蚀刻,刻蚀剂选择范围较窄,同时刻蚀速率慢,刻蚀液的成分配比以及浓度控制要适中,能够使铜钛的刻蚀保持同一速率,刻蚀液会对金属氧化物层产生侵蚀^[5-8]。因此刻蚀液的选择及成分比对铜制程的应用起决定性的作用。Orhan Çakır 等人对铜及其合金的湿法刻蚀药液体系的选择进行了整体研究^[9];K.S.Leschkies 等人对金属氧化物结构的铜制程探讨了全湿法背沟道蚀刻方法,方法涉及两步蚀刻过程,第一步有选择地移除金属导电层(Cu),第二步选择性移除粘结金属层(Ti, Mo)^[10]。但由于铜刻蚀液中主要氧化剂为双氧水,刻蚀产物铜离子又是双氧水分解的催化剂,所以随着反应的进行,双氧水浓度无法保持恒定,很难稳定控制铜膜氧化的速率,所以以上研究中所使用的刻蚀液体系无法解决铜钛刻蚀液的稳定且长寿命使用问题(为保证产品刻蚀后各指标合格,药液寿命控制在铜离子浓度 4 000 ppm 以内)。因此,对铜钛刻蚀液

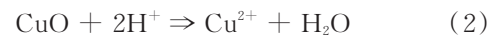
进行深入的研究,建立其浓度变化趋势模型并相应开发其浓度稳定系统对实现铜互连及金属氧化物工艺的稳量产具有至关重要的作用。

一 铜/钛刻蚀机理研究

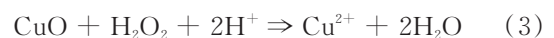
湿法刻蚀工艺法是 TFT-LCD 行业中刻蚀的一种方法,其他有干法刻蚀,等离子刻蚀等。湿法刻蚀这种刻蚀技术主要是借助刻蚀液和金属及其氧化物材料的化学反应,因此可以借助化学试剂的选取、配比以及温度的控制等来达到合适的刻蚀速率和良好的刻蚀选择比^[9]。相较于干法刻蚀,湿法刻蚀由于刻蚀液在刻蚀过程中各向同性,通常能得到较好的坡度角,同时可做到对下层非金属膜层无损伤,再结合其设备成本要远低于干法刻蚀设备的优势,故业内金属及金属氧化物刻蚀通常均选用湿法刻蚀。相较于铝金属湿法刻蚀工艺,铜/钛合金的湿法刻蚀工艺使用刻蚀液体系更为复杂,反应机理及副反应也更为复杂,其工艺稳定性的控制及工艺窗口的抓取也更加具有挑战性。

金属的湿法刻蚀过程一般分为氧化及刻蚀两步,首先由氧化剂将金属氧化为金属氧化物,再由无机酸将金属氧化物反应刻蚀^[11]。由于铜具有较高的氧化还原电位(铝为-1.66 V),和其它金属可采用 HNO₃/H₂SO₄ 等进行氧化相比,需采用电位更高的双氧水进行氧化。目前铜刻蚀主要成分为双氧水、硝酸、氟化物、TMAH 和水,其中 H₂O₂ 作用为进行铜钛金属的氧化,HNO₃ 作用为刻蚀铜氧化物,氟化物作用为刻蚀铜和钛氧化物,TMAH 作为 PH 稳定剂维持药液整体 PH 一定^[12]。其主要反应方程式如下:

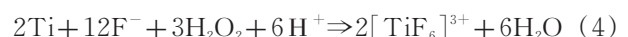
Cu 蚀刻反应方程:



整体反应:



Ti 蚀刻反应方程:



反应产物铜离子可促进 H₂O₂ 分解,促进氧化反应速率:



刻蚀反应的过程中,在没有外加控制的情况下,随着铜离子的浓度升高,药液中各组分浓度会产生如图 1 所示变化。

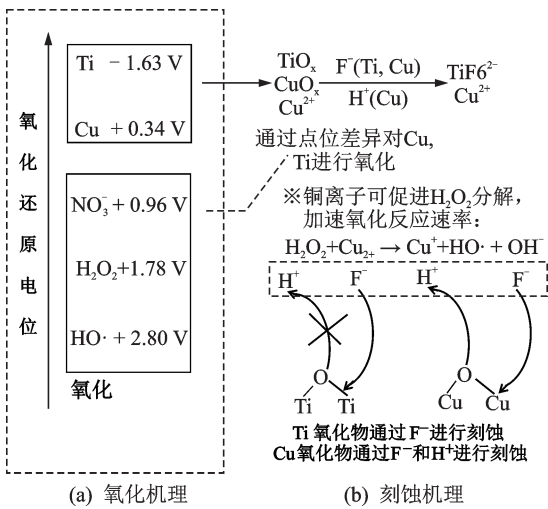


图 1 铜钛合金氧化机理(a)及湿法刻蚀机理(b)

Fig.1 Oxidation mechanism and wet etching mechanism of Cu/Ti alloy

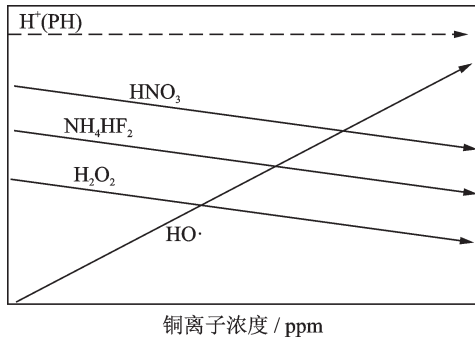


图 2 在没有外加控制的情况下,铜钛刻蚀液各组分浓度的变化趋势

Fig.2 Variation trend of component concentration in Cu/Ti etchant without control

此体系中刻蚀反应产物铜离子恰好是双氧水的分解催化剂,随着铜离子的浓度升高,双氧水的分解反应会急速加快,药液中高氧化性的氢氧自由基浓度也会急剧上升,加速氧化反应。故在整个药液的使用过程中,为保证氧化反应和分解反应的平衡,需要持续降低双氧水的浓度以保持氢氧自由基浓度一定。同时由于铜和钛离子浓度的升高会抑制其氧化物的分解反应,再加上在刻蚀过程中HNO₃和氟化物的持续消耗,在Cu离子浓度升高时需要同步提升HNO₃和氟化物的浓度。

刻蚀的整体过程共分三步:(1)反应物扩散到欲被刻蚀材料的表面;(2)反应物与被刻蚀材料反应;(3)反应后的产物离开刻蚀表面扩散到溶液中,随溶液被排出。在上述反应中,进行速度最慢的就是控制刻蚀速率的步骤。也就是说,该步骤的进行速率就是反应速率。通常情况下,是通过控制溶液的浓

度和反应温度来控制反应的速度。溶液浓度制约着反应物和反应产物到达或离开反应表面的速度。由于湿刻液具有各项同性的特点,故在向下对金属膜层的刻蚀过程中,刻蚀药液也对金属膜层进行水平方向的刻蚀,越上层的金属膜层接触药液刻蚀的时间越长,其水平方向被刻蚀的越多,则自上而下形成了金属膜层的坡度角,其也受刻蚀速率的影响。综上,刻蚀速率的稳定性决定了产品线宽和坡度角的稳定性,可见刻蚀液的浓度控制在刻蚀工艺中起着至关重要的作用。

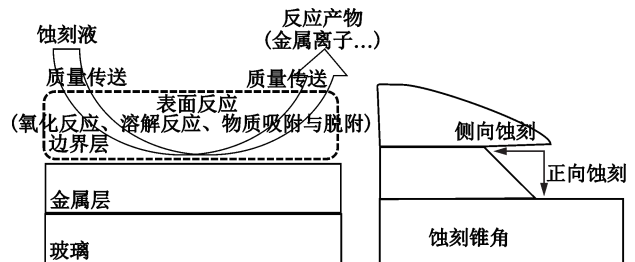


图 3 刻蚀的过程和坡度角形成图示

Fig.3 Etching process and formation of taper angle

二 铜/钛刻蚀稳定控制的研究

在铜刻蚀液中对铜金属进行氧化的主要成分为双氧水。其为无色透明液体,是一种强氧化剂并在自然条件下会缓慢分解生成H₂O和O₂。如果刻蚀温度过高或分解催化剂铜离子的浓度过高,会存在双氧水剧烈分解从而爆沸的危险。同时双氧水浓度变化过快也不利于刻蚀反应的控制。为避免双氧水爆沸的危险以及保障反应的稳定性,行业内普遍控制刻蚀液的使用寿命在铜离子浓度4 000 ppm以内,超过即更换新液。在本次药液体系的开发研究中,根据刻蚀速率及双氧水浓度控制稳定性的要求,综合确立了刻蚀温度在35℃(温度的恒定需要通过刻蚀设备的冷却加热系统进行精确控制,一般控制范围在±1℃)。首先进行了双氧水的安全性和稳定性的验证。从图4的数据中可见,在此温度下即使刻蚀液中铜离子浓度达到了8 000 ppm,其浓度也是缓慢下降并未发生爆沸,可说明此体系双氧水浓度的稳定性和安全性是可以保证的。

在实际的生产过程中,如果没有外加控制,药液的刻蚀速率会随着铜离子浓度的不断增加而发生变化。从没有外加浓度控制情况下测定的数据来看:在铜离子浓度增加的初期,刻蚀后的线宽会小量的降低,这时主要控制反应速率的是铜金属的氧化反应,随着铜离子的浓度升高,氢氧自由基浓

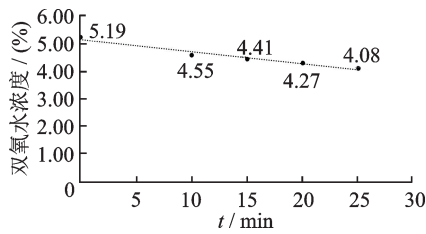


图4 铜离子浓度8 000 ppm时铜刻蚀液静止测试结果
Fig.4 Static test results of Cu etchant with copper ion concentration of 8 000 ppm

度上升导致整体刻蚀速率加快。在铜离子浓度达400 ppm以后,控制反应速率的变为氧化铜的刻蚀反应,则此时随着硝酸与氟化物的消耗以及金属离子增加对刻蚀反应的抑制作用增加,整体反应的速率降低,刻蚀后线宽也随着反应逐步增大。在铜离子浓度为1 500 ppm时,线宽差异已超过1 μm。可见在没有进行刻蚀液浓度控制的情况下,产品线宽的稳定性无法保证,同时刻蚀液寿命极短,造成生产成本的升高。

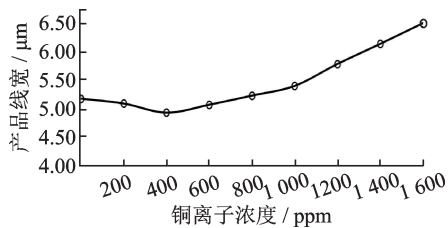


图5 在没有外加控制的情况下,产品线宽随铜离子浓度的变化趋势
Fig.5 The variation trend of product line width with copper ion concentration without control

为保证刻蚀后产品线宽和坡度角的均一性以及药液的长寿命使用,需要在生产过程中保持刻蚀速率恒定。为此,在铜离子浓度的上升过程中,通过对刻蚀后线宽的测定来制定不同阶段铜离子浓度下刻蚀液中各组分的浓度中心值以及其上下限,来保证线宽的波动控制在1 μm以内。由于钛的刻蚀率低于铜刻蚀率,故氟化物浓度若较低,容易产生钛残留不良。同时由于氢氟酸可侵入下层氧化硅并对金属氧化物层造成侵蚀,故氟化物的上限也需要严格控制。

在综合考虑这些因素后,以铜离子浓度每升高1 000 ppm为梯度,通过生产产品线宽的中心值±1 μm来确定每个铜离子浓度下双氧水和硝酸的上下限;根据出现氧化物腐蚀和钛残时的氟化物浓度来确定氟化物的浓度上下限。根据大量的实验测定数据做成了铜钛刻蚀液各组分的浓度随铜离子浓度增加的控制曲线,如图7所示。

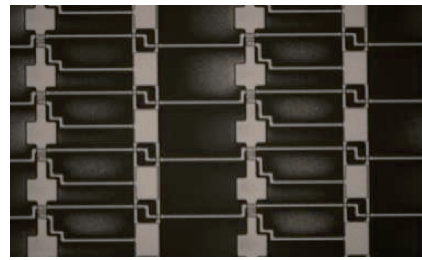


图6 金属氧化物产品钛残留不良
Fig.6 Titanium residue in metal oxide products

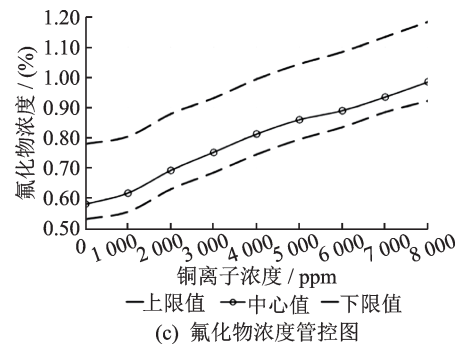
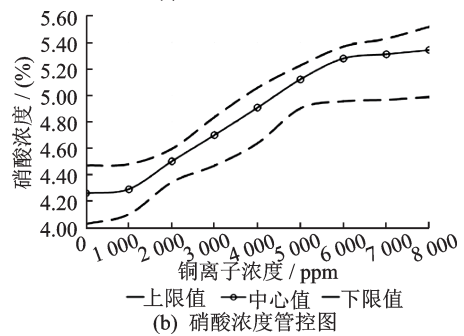
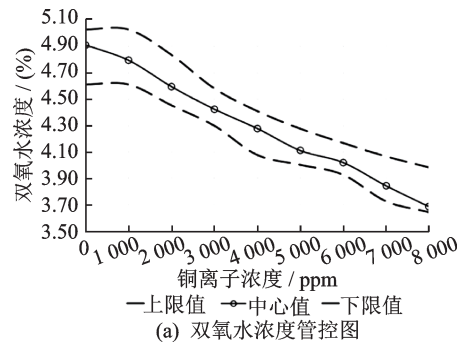


图7 铜钛刻蚀液各组分的浓度随着铜离子浓度增加的控制曲线

Fig.7 Concentration control curves of each component of Cu/Ti etchant with increasing copper ion concentration

完成了浓度控制曲线后,在一个完整的药液使用周期(铜离子浓度由0升至6 000 ppm)内通过刻蚀设备自带的实时红外光谱测定仪对刻蚀液各组分的浓度进行测定。根据测试的各组分浓度值与控制曲线的中心值进行对比,再通过不含H₂O₂的添加剂(添加剂含有HNO₃、氟化物与TMAH)的添加

以降低 H_2O_2 的浓度和提升氟化物的浓度,同时进行 HNO_3 的单酸添加来提升 HNO_3 的浓度,使刻蚀液各组分浓度始终保持在控制曲线的中心值上,以达到稳定刻蚀液刻蚀效果和提升刻蚀液使用寿命的目的。试验中记录不同铜离子浓度下各组分所需补给量,并导入刻蚀设备附带的浓度控制器中以实现后续生产过程中每次药液使用周期中各组分浓度均靠近控制曲线的中心值。从图 8 变化趋势上可以看出,在铜离子浓度寿命达到 6 000 ppm 的过程中,应用了浓度控制体系的刻蚀后产品线宽、坡度角随铜离子浓度的升高基本维持稳定,达到了稳定生产的要求。

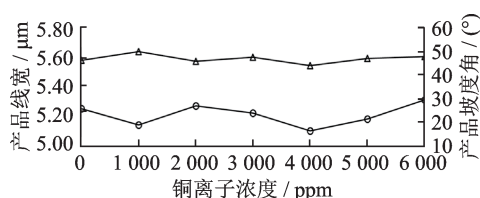


图 8 应用浓度控制体系后产品线宽、坡度角随铜离子浓度的变化趋势

Fig.8 Variation trend of product line width and taper angle with copper ion concentration under concentration control

综合以上数据,本研究通过对刻蚀液实际浓度变化趋势的大量测定和验证,自主摸索出铜刻蚀液浓度的变化规律并建立其控制模型。在此基础上应用不含 H_2O_2 的添加剂(添加剂含 HNO_3 、氟化物与 TMAH)在不同铜离子浓度时分段添加,以降低 H_2O_2 的浓度和提升氟化物的浓度,同时进行 HNO_3 的单酸添加来提升 HNO_3 的浓度,以达到稳定刻蚀液刻蚀效果和提升刻蚀液使用寿命的目的。在此控制体系导入后,实现了铜刻蚀液的稳定和长寿命使用。研究成果具有以下优点:1、刻蚀后产品各项指标均达到较高标准;2、双氧水含量较低,大幅提升了刻蚀液安全性能;3、自主开发出药液浓度控制体系,保证了更长的药液寿命,可达铜离子浓度 8 000 ppm 以上。

三 结 论

结合生产实际,具体分析了铜钛刻蚀液的刻蚀机理,并对其浓度控制体系进行了深入研发,解决了 TFT 行业内铜钛刻蚀液稳定性难以控制及寿命难以延长的问题,可以为实际工业生产提供参考。

参考文献

- [1] 陶家顺. IGZO TFT 详解[J]. 光电子技术, 2016, 36(4): 217-220.
- [2] Lee Y W, Choi S H, Lee J S, et al. Investigation of amorphous igzo tft employing ti/cu source/drain and sinx passivation[J]. Mrs Proceedings, 2011, 1906: 1321.
- [3] Kim Byoung O, Kim Jeong Hyun, Choe Heehwan, et al. Novel fabrication of back channel etching type InGaZnO thin film transistors with MoTa source/drain[J]. Nanoscience and Nanotechnology Letters, 2016, 8(7): 572-576.
- [4] 罗艳梅, 储周硕, 王 尖, 等. 双有源层 a-IGZO TFT 研究进展[J]. 光电子技术, 2021, 41(1): 70-77.
- [5] Heikenfeld J, Drzaic P, Yeo J S, et al. A critical review of the present and future prospects for electronic paper[J]. Society for Information Display, 2011, 19: 129-156.
- [6] Zhan R, Dong C, Shi J, et al. Effects of interface and bulk states on the stability of amorphous InGaZnO thin film transistors under gate bias and temperature stress[J]. SID 2013 DIGEST, 2013: 1047-1050.
- [7] 纪国钟, 郑晃忠. 液晶显示器技术手册[Z]. 台湾电子材料与元件协会, 2004.
- [8] Capecchi S. Low undercut Ti etch chemistry for Cu bump pillar under bump metallization wet etch process[J]. Solid Stat Phenomena, 2016, 255: 291-296.
- [9] Ça kır Orhan. Review of etchants for copper and its alloys in wet etching processes[J]. Key Engineering Materials, 2008, 364-366: 460-465.
- [10] Leschkie S. Development of an all wet etch process chemistry for the patterning of metal conductors in IGZO thin film transistors[J]. ECS Transactions, 2013, 58(7): 287-297.
- [11] Mark Daniel G de Luna, Colades James I, Su Chia-Chi, et al. Comparison of dimethyl sulfoxide degradation by different fenton processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 232: 418-424.
- [12] Seo Bo-Hyun, Lee Sang Hyuk, In Sun Park, et al. Effect of nitric acid on wet etching behavior of Cu/Mo for TFT application[J]. Current Applied Physics, 2011, 11: 262-265.