



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월08일

(11) 등록번호 10-2310096

(24) 등록일자 2021년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1368 (2006.01) **C23F 1/16** (2006.01)
C23F 1/30 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
G02F 1/1368 (2013.01)
C23F 1/16 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0171458
 (22) 출원일자 2015년12월03일
 심사청구일자 2020년03월19일
 (65) 공개번호 10-2017-0065253
 (43) 공개일자 2017년06월13일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020140118317 A*
 KR1020150052396 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
김동기
 전라북도 익산시 무왕로9길 60, 제일4차아파트
 605동 609호
권오병
 전라북도 전주시 완산구 효동3길 33, 금호아파트
 10동 1003호
김진성
 경상북도 봉화군 춘양면 석문동길 69-10
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 이우리

(54) 발명의 명칭 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 과산화수소, 불소화합물, 5-메틸-1H-테트라졸, 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물, 삼인산나트륨, 다가알코올형 계면활성제 및 물을 일정 함량 포함하는 구리계 금속막용 식각액 조성물 및 상기 식각액 조성물을 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C23F 1/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- b) 상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- d) 상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계; 를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

상기 a) 단계는 기판상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 구리계 금속막용 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 d) 단계는 반도체층 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 구리계 금속막용 식각액 조성물로 식각하여 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 구리계 금속막용 식각액 조성물은 조성물 총 중량에 대하여,

(A) 과산화수소 15 내지 26 중량%, (B) 불소화합물 0.01 내지 3 중량%, (C) 5-메틸-1H-테트라졸 0.05 내지 3 중량%, (D) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E) 삼인산나트륨 0.1 내지 5 중량%, (F) 다가알코올형 계면활성제 1 내지 5 중량%, 및 (H) 잔량의 물을 포함하며,

상기 구리계 금속막은 두께가 5,000Å 이상인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막 트랜지스터(TFT) 어레이 기판인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1 또는 2의 제조 방법으로 제조된 액정표시장치용 어레이 기판.

청구항 4

조성물 총 중량에 대하여,

- (A) 과산화수소 15 내지 26 중량%,
- (B) 불소화합물 0.01 내지 3 중량%,
- (C) 5-메틸-1H-테트라졸 0.05 내지 3 중량%,
- (D) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%,
- (E) 삼인산나트륨 0.1 내지 5 중량%,
- (F) 다가알코올형 계면활성제 1 내지 5 중량%, 및
- (G) 잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막용 식각액 조성물로, 상기 구리계 금속막은 두께가 5,000Å 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상

의 막과 폴리브덴막, 폴리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 불소화합물은 불화수소(HF), 불화나트륨(NaF), 불화암모늄(NH_4F), 중불화암모늄(NH_4F_2), 플루오르화붕산염(NH_4BF_4), 플루오르화수소암모늄(NH_4FHF), 플루오르화칼륨(KF), 플루오르화수소칼륨(KHF_2), 불화알루미늄(AlF_3) 및 테트라플루오로붕산(HBF_4)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid) 및 사르코신(sarcosine)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 다가알코올형 계면활성제는 글리세롤(glycerol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol)로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 액정표시장치용 어레이 기관의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 구리계 금속막용 식각액 조성물 및 상기 식각액 조성물을 이용한 액정표시장치용 어레이 기관의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 반도체 장치에서 기관 위에 금속 배선을 형성하는 과정은 통상적으로 스퍼터링 등에 의한 금속막 형성공정, 포토레지스트 도포, 노광 및 현상에 의한 선택적인 영역에서의 포토레지스트 형성공정 및 식각 공정에 의한 단계로 구성되고, 개별적인 단위 공정 전후의 세정 공정 등을 포함한다. 이러한 식각 공정은 포토레지스트를 마스크로 하여 선택적인 영역에 금속막을 남기는 공정을 의미하며, 통상적으로 플라즈마 등을 이용한 건식식각 또는 식각액 조성물을 이용하는 습식식각이 사용된다.

[0003] 종래에는 게이트와 소스/드레인 전극용 배선 재료로 알루미늄 또는 이의 합금과 다른 금속이 적층된 금속막이 사용되었다. 알루미늄은 가격이 저렴하고 저항이 낮은 반면, 내화학적성이 좋지 못하고 후 공정에서 힐락(hillock)과 같은 불량에 의해 다른 전도층과 쇼트(short) 현상을 일으키거나 산화물층과의 접촉에 의한 절연층을 형성시키는 등 액정패널의 동작 불량을 유발시킨다.

[0004] 이러한 점을 고려하여, 게이트와 소스/드레인 전극용 배선 재료로 구리막과 폴리브덴막, 구리막과 폴리브덴 합금막, 구리합금막과 폴리브덴 합금막 등의 구리계 금속막의 다층막이 제안되었다. 그러나 이러한 구리계 금속막의 다층막을 식각하기 위해서는 각 금속막을 식각하기 위한 서로 다른 2종의 식각액을 이용해야 하는 단점이 있다.

[0005] 또한, 종래의 식각액은 식각 속도가 느리므로 공정 시간(process time)이 증가하게 되고 이로 인해 두께가 약 5,000Å 이상으로 두꺼운 금속막에 적용할 경우 식각 프로파일 불량이 발생한다.

- [0006] 뿐만 아니라, 종래에는 식각액으로 처리되는 막들의 수가 누적될수록 식각 패턴의 경사각이 변화되고, 식각 직진성이 떨어지는 등 식각 프로파일이 불량한 문제가 있어 식각액의 사용 주기를 길게 할 수 없었다.
- [0007] 특히, 후막을 식각할 경우 테이퍼앵글(taper angle)이 높으면 후속 공정 진행 시 step coverage 불량이 발생하여 공정 정밀도 및 효율이 낮아지는 문제가 있다. 또한, 식각액에 메탈 이온의 농도가 증가하게 되면 발열에 의한 폭발이 발생할 위험이 크게 높아지므로 이에 대한 해결책이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은, 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서,
- [0009] 구리계 금속막을 식각함에 있어서, 식각 속도가 양호하고, 처리매수에 따른 편측식각 변화량이 적어 식각 프로파일이 우수하며, 메탈 이온의 농도 증가에 의한 발열, 온도 상승을 방지하여 안정성을 확보할 수 있는 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 식각액 조성물을 사용하여 액정표시장치용 어레이 기판을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0012] 조성물 총 중량에 대하여,
- [0013] (A) 과산화수소 15 내지 26 중량%,
- [0014] (B) 불소화합물 0.01 내지 3 중량%,
- [0015] (C) 5-메틸-1H-테트라졸 0.05 내지 3 중량%,
- [0016] (D) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%,
- [0017] (E) 삼인산나트륨 0.1 내지 5 중량%,
- [0018] (F) 다가알코올형 계면활성제 1 내지 5 중량%, 및
- [0019] (G) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은
- [0022] a) 기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- [0023] b) 상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0024] c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0025] d) 상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0026] e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계; 를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,
- [0027] 상기 a) 단계는 기판상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0028] 상기 d) 단계는 반도체층 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법을 제공한다.
- [0030] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 식각액 조성물로 구리계 금속막을 식각할 경우, 식각 속도 및 식각 프로파일이 우수하며, 처리매수에

따른 편측식각 변화량이 작은 효과를 제공할 수 있다. 또한, 메탈이온 농도 증가에 의해 발생하는 발열 현상을 방지함으로써 5,000Å 이상이 되는 후막의 식각 시에도 안정적이고 효과적으로 식각 공정을 진행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 구리계 금속막용 식각액 조성물 및 이를 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명의 식각액 조성물은 과산화수소, 불소화합물, 5-메틸-1H-테트라졸 및 삼인산나트륨 등의 성분을 일정 함량으로 포함함에 따라, 처리매수에 따른 편측식각(side etch, S/E) 변화량이 작고, 메탈이온 농도 증가에 따른 발열 현상을 방지할 수 있어 후막의 식각 시 특히 효과적이고 안정적인 특성을 제공할 수 있다.
- [0035] 본 발명은, 조성물 총 중량에 대하여,
- [0036] (A) 과산화수소 15 내지 26 중량%,
- [0037] (B) 불소화합물 0.01 내지 3 중량%,
- [0038] (C) 5-메틸-1H-테트라졸 0.05 내지 3 중량%,
- [0039] (D) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%,
- [0040] (E) 삼인산나트륨 0.1 내지 5 중량%,
- [0041] (F) 다가알코올형 계면활성제 1 내지 5 중량%, 및
- [0042] (G) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물에 관한 것이다.
- [0044] 상기 구리계 금속막은 막의 구성 성분 중에 구리(Cu)를 포함하는 것으로, 단일막 및 이중막 이상의 다층막을 포함하는 개념이다. 보다 상세하게 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금(Cu alloy)의 단일막; 또는 상기 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함하는 개념이다. 여기서, 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.
- [0045] 특히, 상기 구리계 금속막은 막 두께가 5,000Å 이상인 후막일 수 있다.
- [0047] 상기 구리계 금속막은 특별히 한정하지 않으나 상기 단일막의 구체적인 예로서, 구리(Cu)막 또는 구리를 주성분으로 하며 네오디뮴(Nd), 탄탈륨(Ta), 인듐(In), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 텅스텐(W), 프로그타늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 구리 합금막 등을 들 수 있다.
- [0048] 또한 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다.
- [0049] 상기 구리/몰리브덴막은 몰리브덴층과 상기 몰리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리/몰리브덴 합금막은 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리 합금/몰리브덴 합금막은 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리 합금층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리/티타늄막은 티타늄층과 상기 티타늄층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미한다.
- [0050] 또한, 상기 몰리브덴 합금층은 예컨대, 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 및 인듐(In) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 몰리브덴의 합금으로 이루어진 층을 의미한다.
- [0051] 특히, 본 발명의 식각액 조성물은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0052] 즉, 본 발명의 식각액 조성물은 일례로서 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막을 일괄 식각할 수 있다.
- [0054] 이하, 본 발명의 식각액 조성물을 구성하는 각 성분을 설명한다.
- [0056] (A) 과산화수소

- [0057] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 과산화수소(H_2O_2)는 주산화제로 사용되는 성분으로서, 구리계 금속막의 식각 속도에 영향을 준다.
- [0059] 상기 과산화수소는 조성물 총 중량에 대하여, 15 내지 26 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하며, 18 내지 24 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 과산화수소의 함량이 15 중량% 미만인 경우 구리계 금속막의 단일막, 또는 상기 단일막과 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금막으로 이루어진 다층막에 대한 식각력 저하를 야기하여 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 식각 속도가 느려질 수 있다. 반면 26 중량%를 초과할 경우 구리 이온 증가에 따른 발열 안정성이 크게 저하될 수 있고, 식각 속도가 전체적으로 빨라져 공정을 컨트롤하는 것이 어려워질 수 있다.
- [0061] **(B) 불소화합물**
- [0062] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 불소화합물은 물 등에 해리되어 플루오르 이온(F^-)을 제공할 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 불소화합물은 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금을 포함하는 구리계 금속막의 식각시, 폴리브덴계 막의 식각 속도에 영향을 주는 보조산화제이며, 상기 폴리브덴계 막은 바람직하게는 폴리브덴 합금막일 수 있다.
- [0064] 상기 불소화합물은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 사용하며, 용액 내에서 플루오르 이온 또는 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 화합물이면 그 종류를 특별히 한정하지 않는다.
- [0065] 구체적인 예로서 불화수소(HF), 불화나트륨(NaF), 불화암모늄(NH_4F), 중불화암모늄(NH_4F_2), 플루오르화붕산염(NH_4BF_4), 플루오르화수소암모늄(NH_4FHF), 플루오르화칼륨(KF), 플루오르화수소칼륨(KHF_2), 불화알루미늄(AlF_3) 및 테트라플루오로붕산(HF_4) 으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 보다 바람직하게는 중불화암모늄(NH_4F_2)을 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 불소화합물은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 3 중량%로 포함되며, 0.05 내지 1 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 불소화합물의 함량이 0.01 중량% 미만일 경우 폴리브덴 합금막의 식각 속도가 느려지고 잔사가 발생할 수 있다. 반면 3 중량%를 초과할 경우 폴리브덴 합금막의 식각 성능은 향상되지만 식각 속도가 지나치게 빨라지기 때문에 언더컷 현상이나 하부층(n+ a-Si:H, a-Si:G)의 식각 손상이 발생할 수 있다.
- [0069] **(C) 5-메틸-1H-테트라졸**
- [0070] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 5-메틸-1H-테트라졸(5-Methyl-1H-tetrazole)은 구리계 금속막의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD loss)를 줄여주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다. 또한, 처리매수에 따른 식각 프로파일(etch profile) 변동을 감소시켜주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다.
- [0072] 상기 5-메틸-1H-테트라졸은 조성물 총 중량에 대하여 0.05 내지 3 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하며, 0.1 내지 1.0 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 5-메틸-1H-테트라졸의 함량이 0.05 중량% 미만일 경우 과식각 및 처리매수에 따른 식각 프로파일 변동이 크게 나타날 수 있다. 반면, 3 중량%를 초과할 경우, 구리의 식각 속도가 지나치게 느려지기 때문에 공정시간 손실이 발생할 수 있다.
- [0074] **(D) 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물**
- [0075] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 많은 수의 기관을 식각할 때, 식각 특성이 변하는 것을 방지하는 역할을 한다. 또한, 식각액 조성물의 보관 시 발생할 수 있는 과산화수소의 자체 분해 반응을 막아준다.
- [0076] 일반적으로 과산화수소를 포함하는 식각액 조성물의 경우, 보관 시 과산화수소의 자체 분해로 인해 보관기간이 짧아지고, 용기 폭발의 위험요소도 가지고 있다.
- [0077] 그러나 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물이 포함될 경우 과산화수소수의 분해 속도가 10배 가까이 줄어들어 보관기간 및 안정성 확보에 유리하다. 특히 구리층의 경우, 식각액 조성물 내에 구리 이온이 다량 잔존하게 되면, 패시베이션(passivation) 막을 형성하여 까맣게 산화된 후 더 이상 식각되지 않는 경우가 많이 발생할 수 있다. 그러나 상기 화합물을 포함할 경우 이러한 현상을 방지할 수 있다.
- [0078] 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물의 구체적인 예로서는 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic

acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid) 및 사르코신(sarcosine) 등을 들 수 있으며, 이로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 바람직하게는 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)을 들 수 있다.

[0080] 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은, 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하며, 1 내지 3 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 함량이 0.5 중량% 미만일 경우 약 500매 이상의 다량의 기관 식각 후에 패시베이션 막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기 어렵다. 반면 5 중량%를 초과하는 경우, 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막 등 몰리브덴계 금속막의 식각 속도가 느려져 몰리브덴을 포함하는 구리계 금속막의 식각 시에 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막의 잔사 문제가 발생할 수 있다.

[0082] (E) 삼인산나트륨

[0083] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 삼인산나트륨(sodium triphosphate, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)은 우수한 속도로 구리를 식각하는 역할을 하며, 구리 이온 농도에 따른 편측식각(side etch) 변동량과 발열 현상을 감소시키는 역할을 한다. 본 발명의 식각액 조성물이 삼인산나트륨을 포함하지 않을 경우, 구리의 식각 속도가 느려지게 되어 공정시간 손실이 유발된다. 또한, 구리 이온 농도에 따른 편측식각 변동량이 증가하고, 발열현상이 발생하므로 식각 프로파일이 불량해지고 공정상 위험성이 증가할 우려가 있다.

[0085] 상기 삼인산나트륨은 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하며, 0.5 내지 3 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 함량이 0.1 중량% 미만일 경우 구리 식각 속도가 느려지고, 구리 이온의 농도 증가에 따른 편측식각 변동량이 증가하며 발열현상 억제 효과가 미미하다. 반면 5 중량%를 초과하는 경우, 구리막의 식각속도가 지나치게 빨라져 컨트롤하기 어려우며, 구리 이온의 농도 증가에 따른 편측식각 변동량이 증가할 우려가 있다.

[0087] (F) 다가알코올형 계면활성제

[0088] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 다가알코올형 계면활성제는 표면 장력을 저하시켜 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 구리 또는 구리 합금막을 식각한 후 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 물러섬으로써 구리 이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제한다. 이와 같이 다가알코올형 계면활성제를 이용하여 구리 이온의 활동도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행할 수 있게 된다.

[0089] 상기 다가알코올형 계면활성제의 구체적인 예로서는 글리세롤(glycerol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 등을 들 수 있으며, 이로부터 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 또한, 이 중에서 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)을 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0091] 상기 다가알코올형 계면활성제는 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 포함되며, 1.5 내지 3 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기한 기준으로 함량이 1 중량% 미만일 경우 식각 균일성이 저하되고, 과산화수소의 분해가 가속화되는 문제점이 생길 수 있다. 반면 5 중량%를 초과하는 경우 거품이 많이 발생하는 단점이 있다.

[0093] (G) 물

[0094] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 물은 특별히 한정하지 않으나, 반도체 공정용으로서 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하며, 물속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 비저항값이 18 MΩ/cm 이상인 탈이온수를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0096] 상기 물은 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량으로 포함된다.

[0098] 본 발명의 구리계 금속막용 식각액 조성물은 상기에 언급한 성분들 외에 식각 조절제, 금속 이온 봉쇄제, 부식 방지제, pH 조절제 및 이에 국한되지 않는 다른 첨가제로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 포함할 수 있다. 상기 첨가제는, 본 발명의 범위 내에서 본 발명의 효과를 더욱 양호하게 하기 위하여, 당해 분야에서 통상적으로 사용하는 첨가제들로부터 선택하여 사용할 수 있다.

[0100] 본 발명의 구리계 금속막용 식각액 조성물은 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하며, 각 구성 성분들은 통상적으로 공지된 방법에 의해서 제조가 가능하다.

[0102] 또한, 본 발명은

[0103] a) 기관 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;

[0104] b) 상기 게이트 배선을 포함한 기관 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;

- [0105] c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0106] d) 상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0107] e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계; 를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,
- [0108] 상기 a) 단계는 기판상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0109] 상기 d) 단계는 반도체층 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법을 제공한다.
- [0111] 상기 구리계 금속막은 막의 구성 성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 특히 구리계 금속막은 막 두께가 5,000 Å 이상의 후막일 수 있다.
- [0113] 상기 구리계 금속막은 단일막 및 이중막 이상의 다층막을 포함하는 개념이다. 보다 상세하게 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금(Cu alloy)의 단일막; 또는 상기 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함하는 개념이다. 여기서, 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.
- [0114] 상기 구리계 금속막은 특별히 한정하지 않으나 상기 단일막의 구체적인 예로서, 구리(Cu)막; 구리를 주성분으로 하며 네오디뮴(Nd), 탄탈륨(Ta), 인듐(In), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 텅스텐(W), 프로트악티늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 구리 합금막; 등을 들 수 있다.
- [0115] 또한 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다.
- [0116] 상기 구리/몰리브덴막은 몰리브덴층과 상기 몰리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리/몰리브덴 합금막은 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리 합금/몰리브덴 합금막은 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리 합금층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리/티타늄막은 티타늄층과 상기 티타늄층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미한다.
- [0117] 상기 몰리브덴 합금층은 예컨대, 몰리브덴을 주성분으로 하며 네오디뮴(Nd), 탄탈륨(Ta), 인듐(In), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 텅스텐(W), 프로트악티늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 합금 형태의 층을 의미할 수 있다.
- [0118] 특히, 본 발명에서는 구리계 금속막으로서 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막이 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0119] 즉, 본 발명의 식각액 조성물은 일례로서 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막을 일괄 식각할 수 있다.
- [0121] 또한, 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.
- [0123] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.
- [0124] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선 및/또는 소스 및 드레인 전극을 포함할 수 있다.
- [0126] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않으며, 다양하게 수정 및 변경될 수 있다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해될 것이다.
- [0128] <실시예 및 비교예> 식각액 조성물의 제조
- [0129] 하기 표 1에 나타난 조성 및 함량에, 잔량의 물을 포함하는 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물 6kg을 각각 제조하였다.

표 1

(중량%)

구 분	H ₂ O ₂	ABF	5-MTZ	IDA	STPP	NHP	TEG
실시예 1	20	0.1	0.2	2.0	0.5		2.0
실시예 2	20	0.1	0.2	2.5	0.5		2.0
실시예 3	23	0.1	0.5	2.0	1.0		2.0
실시예 4	23	0.1	0.5	2.5	2.0		2.0
실시예 5	20	0.1	0.2	2.0	0.1		2.0
실시예 6	20	0.1	0.2	2.0	5		2.0
비교예 1	20	0.1	0.2	2.0		0.5	2.0
비교예 2	23	0.1	0.2	2.5	0.05		2.0
비교예 3	23	0.1	0.2	2.0	6.0		2.0
비교예 4	23	0.1	0.2	2.5			2.0

주)

ABF: Ammonium bifluoride

5-MTZ: 5-Methyl-1H-tetrazole

IDA: Iminodiacetic acid

STPP: Sodium triphosphate

NHP: Sodium phosphate

TEG: Triethyleneglycol

<실험예> 식각액 조성물의 성능 테스트

상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물의 성능 테스트에는 유리(SiO₂) 기판 상에 구리계 금속막으로 Cu/Mo-Ti 5,000/100Å 이 증착된 박막 기판을 시편으로 사용하였고, 포토리소그래피 공정을 통하여 기판 상에 소정의 패턴을 가진 포토레지스트가 형성되도록 하였다. 하기와 같이 성능 테스트를 진행하였다.

실험예 1. 식각 프로파일 테스트

분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 33℃ 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 80초 정도로 진행하였다.

기판을 넣고 분사를 시작하여 50 내지 80초의 식각 시간이 다 되면 꺼내어 탈이온수로 세정한 후, 열풍 건조장치를 이용하여 건조하였다. 세정 및 건조 후 기판을 절단하고, 단면을 전자주사현미경(SEM: Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

<평가 기준>

○: 좋음

△: 보통

X: 나쁨

Unetch: 식각불가

실험예 2. 처리 매수에 따른 편측식각(side etch) 변화 및 테이퍼 앵글 테스트

분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 33℃ 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 80초 정도로 진행하였다.

기판을 넣고 분사를 시작하여 50 내지 80초의 식각 시간이 다 되면 꺼내어 탈이온수로 세정한 후, 열풍 건조장

치를 이용하여 건조하였다. 세정 및 건조 후 기판을 절단하고, 단면을 전자주사현미경(SEM: Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0155] 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 처리 매수별 편측식각(Side Etch) 단면은 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였다.

[0156] 편측식각(side etch)은 식각 후에 측정된 포토레지스트 끝단과 하부 금속 끝단 사이의 거리를 의미한다. 편측식각량이 변하면, TFT 구동 시 신호 전달 속도가 변화하게 되어 얼룩이 발생할 수 있기 때문에, 편측식각 변화량은 최소화하는 것이 바람직하다. 본 테스트에서는 편측식각 변화량이 $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 이내인 조건이 충족되는 식각액 조성물의 경우 식각 공정에 계속 사용할 수 있는 것으로 정하였다.

[0157] 또한, 테이퍼 앵글(Taper angle)은 구리(Cu) 사면의 기울기를 말한다. Taper angle이 너무 높으면 후속막 증착 시 step coverage 불량에 의한 크랙(crack) 현상이 발생하게 되므로 적정 taper angle 유지가 중요하다. 통상적으로 초기 taper angle 대비 15° 이상 증가하거나 70° 가 넘게 되면, 다음 공정에서 불량률이 증가할 수 있어 사용되던 식각액 조성물을 새로운 식각액 조성물로 교체한다. 본 테스트에서는 Cu 이온 농도에 따른 테이퍼앵글 변화량이 $\pm 12^\circ$ 이내인 조건이 충족되는 경우에 식각액 조성물을 식각 공정에 계속 사용할 수 있는 것으로 정하고 실험을 실시하였다.

[0159] **실험예 3. 처리매수에 따른 식각액 조성물의 발열 온도 테스트**

[0160] 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 33°C 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 80초 정도로 진행하였다.

[0161] 기판을 넣고 분사를 시작하여 식각액 조성물 내 구리이온의 농도가 7,000ppm에서의 조성물 온도를 측정하여 하기 표 2에 기재하였다.

[0163] **실험예 4. 잔사 측정**

[0164] 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 33°C 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 80초 정도로 진행하였다.

[0165] 기판을 넣고 분사를 시작하여 50 내지 80초의 식각 시간이 다 되면 꺼내어 탈이온수로 세정한 후, 열풍건조장치를 이용하여 건조하고, 포토레지스트 박리기(PR stripper)를 이용하여 포토레지스트를 제거하였다. 세정 및 건조 후 전자주사현미경(SEM; 모델명: S-4700, HITACHI사 제조)을 이용하여 포토레지스트가 덮여 있지 않은 부분에 금속막이 식각 되지 않고 남아 있는 현상인 잔사를 측정하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0166] <잔사 평가기준>

[0167] 잔사 발생 없음: X

[0168] 잔사 발생 있음: O

표 2

구 분	식각 프로파일	처리매수 (300ppm->7,000ppm)에 따른 편측식각 변화량(μm)	처리매수 (300ppm->7,000ppm)에 따른 테이퍼앵글 변화량($^\circ$)	7,000ppm 투입시 온도($^\circ\text{C}$)	잔사
실시예 1	O	0.10	9	30	X
실시예 2	O	0.10	10	30	X
실시예 3	O	0.08	9	30	X
실시예 4	O	0.09	10	30	X
실시예 5	O	0.10	12	35	X
실시예 6	O	0.10	12	30	X
비교예 1	$\triangle$	0.15	20	50	X
비교예 2	O	0.30	25	47	O
비교예 3	O	0.27	25	30	X
비교예 4	X	0.8	40	60	O

- [0171] 상기 표 2의 결과를 통해 알 수 있듯이, 실시예 1~6의 식각액 조성물은 모두 양호한 식각 특성을 나타내었다. 세부적으로, 실시예 1~6의 식각액 조성물을 이용하여 구리계 금속막을 식각할 경우, 식각 프로파일 및 직진성이 우수하였으며, Mo, Ti 잔사 또한 발생하지 않았다. 또한, 처리매수에 따른 편측식각 변화량이 $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 인 조건을 충족함을 확인하였다. 구리이온을 7,000ppm의 농도로 녹인 후의 온도 또한 35℃ 내외로 안정한 상태인 것을 확인하였다.
- [0172] 반면, 삼인산나트륨을 포함하지 않는 식각액 조성물의 경우(비교예 1, 비교예 4), 식각 속도가 지나치게 느려 식각 프로파일이 불량하였다. 또한, 편측식각 변화량이 $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 인 조건을 충족하지 못하였으며, 구리 이온 농도 7,000 ppm에서의 온도가 각각 50℃, 60℃로 급격히 상승하였다.
- [0173] 특히 비교예 1의 조성물의 경우, 단일 인산염인 인산나트륨(sodium phosphate)을 포함하고 있으나, 평가 결과가 우수하지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0174] 삼인산나트륨의 함량이 본 발명의 범위를 초과하는 비교예 3의 경우, 발열 온도 평가에서는 30℃로 안정적인 결과를 나타냈으나, 식각 속도가 지나치게 빨라 편측식각 변화량 평가 결과가 불량하였다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 5

【변경전】

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 상기 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

【변경후】

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.