



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104280916 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201410246018. X

(22) 申请日 2014. 06. 04

(30) 优先权数据

10-2013-0077824 2013. 07. 03 KR

10-2013-0077823 2013. 07. 03 KR

10-2013-0077822 2013. 07. 03 KR

(71) 申请人 东友精细化工有限公司

地址 韩国全罗北道

(72) 发明人 金镇成 李铉奎 赵成培 梁圭亨

李恩远 权玟廷

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有

限公司 11270

代理人 武晨燕 胡春光

(51) Int. Cl.

G02F 1/1333 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

制造液晶显示器用阵列基板的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制造液晶显示器用阵列基板的方法,包括以下步骤:a) 在基板上形成栅电极;b) 在包括栅电极的基板上形成栅绝缘层;c) 在栅绝缘层上形成半导体层($n^+a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$);d) 在半导体层上形成源电极/漏电极;以及e) 形成与漏电极连接的像素电极,其中,步骤a)或d)包括通过蚀刻铜基金属膜来形成各个电极的步骤,而且,在蚀刻铜基金属膜中使用的蚀刻剂组合包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

1. 一种制造液晶显示器用阵列基板的方法,所述方法包括以下步骤:

- a) 在基板上形成栅电极;
- b) 在包括所述栅电极的基板上形成栅绝缘层;
- c) 在所述栅绝缘层上形成半导体层 ($n^+a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$);
- d) 在所述半导体层上形成源电极/漏电极;以及
- e) 形成与所述漏电极连接的像素电极,

其中,所述步骤 a) 或 d) 包括通过蚀刻铜基金属膜来形成各个电极的步骤,而且,在蚀刻所述铜基金属膜中使用的蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,所述蚀刻剂组合物还包括过氧化氢。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其中,所述蚀刻剂组合物还包括选自由含氟化合物、唑类化合物和多元醇型表面活性剂组成的组中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的方法,其中,所述铜基金属膜是铜或铜合金的单层膜,或包括选自铜膜和铜合金膜中的至少一种以及选自钼膜、钼合金膜、钛膜和钛合金膜中的至少一种的多层膜。

5. 根据权利要求 1~3 中任意一项所述的方法,其中,所述铜基金属膜是包括钼合金层、形成在所述钼合金层上的铜层和形成在所述铜层上的钼合金层的三层膜。

6. 一种用于铜基金属膜的蚀刻剂组合物,所述蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

7. 根据权利要求 6 所述的蚀刻剂组合物,还包括过氧化氢。

8. 根据权利要求 6 所述的蚀刻剂组合物,还包括选自由含氟化合物、唑类化合物和多元醇型表面活性剂组成的组中的一种或多种。

9. 根据权利要求 6~8 中任意一项所述的蚀刻剂组合物,其中,所述铜基金属膜是铜或铜合金的单层膜,或包括选自铜膜和铜合金膜中的至少一种以及选自钼膜、钼合金膜、钛膜和钛合金膜中的至少一种的多层膜。

10. 根据权利要求 6~8 中任意一项所述的蚀刻剂组合物,其中,所述铜基金属膜是包括钼合金层、形成在所述钼合金层上的铜层和形成在所述铜层上的钼合金层的三层膜。

11. 一种用于铜基金属膜的蚀刻剂组合物,基于所述组合物的总重量,所述蚀刻剂组合物包括:

- A) 1.0 ~ 10.0wt% 的柠檬酸;
- B) 15.0 ~ 25.0wt% 的过氧化氢;
- C) 0.01 ~ 1.0wt% 的含氟化合物;
- D) 0.1 ~ 5.0wt% 的唑类化合物;以及
- E) 余量的水。

12. 根据权利要求 11 所述的蚀刻剂组合物,其中,所述含氟化合物是选自由氟化铵、氟化钠、氟化钾、氟化氢铵、氟化氢钠和氟化氢钾组成的组中的至少一种。

13. 根据权利要求 11 所述的蚀刻剂组合物,其中,所述唑类化合物是选自由 5-氨基三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-4H-1,2,4-三唑、氨基四唑、苯并三唑、甲基三唑、吡唑、吡咯、咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-氨基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基

咪唑和 4-丙基咪唑组成的组中的至少一种。

14. 根据权利要求 11 所述的蚀刻剂组合物,还包括 0.001 ~ 5.0wt%的多元醇型表面活性剂。

15. 根据权利要求 14 所述的蚀刻剂组合物,其中,所述多元醇型表面活性剂是选自由甘油、三乙二醇和聚乙二醇组成的组中的至少一种。

16. 根据权利要求 11 ~ 15 中任意一项所述的蚀刻剂组合物,其中,所述铜基金属膜是铜或铜合金的单层膜,或包括选自铜膜和铜合金膜中的至少一种以及选自钼膜、钼合金膜、钛膜和钛合金膜中的至少一种的多层膜。

17. 根据权利要求 11 ~ 15 中任意一项所述的蚀刻剂组合物,其中,所述铜基金属膜是包括钼合金层、形成在所述钼合金层上的铜层和形成在所述铜层上的钼合金层的三层膜。

制造液晶显示器用阵列基板的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 7 月 3 日递交的韩国专利申请 KR10-2013-0077822、2013 年 7 月 3 日递交的韩国专利申请 KR10-2013-0077823 和 2013 年 7 月 3 日递交的韩国专利申请 KR10-2013-0077824 的权益,从而通过全文引用将其并入本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种制造液晶显示器用阵列基板的方法。

背景技术

[0004] 一种用于驱动半导体器件和平板显示器的典型的电子电路是薄膜晶体管 (TFT)。通常, TFT 的制造过程包括以下步骤:在基板上形成作为用于栅电极线和数据线的材料的金属膜;在所述金属膜的选择性区域上形成光致抗蚀剂;以及使用所述光致抗蚀剂作为掩模来蚀刻该金属膜。

[0005] 通常,将含有导电性高且电阻低的铜的铜膜或铜合金膜以及与铜膜或铜合金膜具有高界面粘合性的金属氧化膜作用于栅电极线和数据线的材料。近来,为了提高 TFT 的性能,已经使用了含有氧化铟、氧化锌或它们与氧化镓的混合物的金属氧化膜。

[0006] 同时,韩国专利申请公开 10-2006-0064881 公开了一种用于铜-钼膜的蚀刻溶液,该蚀刻溶液包括过氧化氢、有机酸、唑类化合物、氟化合物和作为螯合物的亚氨基二乙酸 (IDA) 类化合物。当用该蚀刻溶液蚀刻铜-钼膜时,带轮廓具有优异的线性,并且在蚀刻后不存在钼合金的残渣,但是问题在于:在该蚀刻溶液贮存 30 天后,由此蚀刻的铜-钼膜的片材的数量显著地降低,所以其放热稳定性以及其贮存稳定性极度变差,而且其对诸如 MoTi/Cu/MoTi 膜等的三层铜基金属膜的蚀刻性能极度变差。

[0007] [现有技术文献]

[0008] [专利文献]

[0009] (专利文献 1) 韩国专利申请公开 10-2006-0064881

发明内容

[0010] 因此,为了解决上述问题,作出了本发明,本发明的一个目的是提供一种制造液晶显示器用阵列基板的方法,所述阵列基板是由铜基金属膜制成。

[0011] 本发明的另一目的是提供一种用于铜基金属膜的蚀刻剂组合物,所述蚀刻剂组合物提供优异的蚀刻轮廓并且提高贮存稳定性,而且所述蚀刻剂组合物能够适用于包括钼基金属膜和铜基金属膜的三层金属膜。

[0012] 为了达到上述目的,本发明的一个方面提供一种制造液晶显示器用阵列基板的方法,所述方法包括以下步骤:a) 在基板上形成栅电极;b) 在包括所述栅电极的基板上形成栅绝缘层;c) 在所述栅绝缘层上形成半导体层 ($n^+a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$);d) 在所述半导体层上形成源电极/漏电极;以及 e) 形成与所述漏电极连接的像素电极,其中,所述步骤 a) 或

d) 包括通过蚀刻铜基金属膜来形成各个电极的步骤,而且,在蚀刻所述铜基金属膜中使用的蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

[0013] 本发明的另一方面提供一种用于铜基金属膜的蚀刻剂组合物,所述蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

具体实施方式

[0014] 本发明涉及一种用于铜基金属膜的蚀刻剂组合物,所述蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

[0015] 在本发明中,铜基金属膜(它是一种含铜的膜)包括:铜或铜合金的单层膜;以及包括选自铜膜和铜合金膜中的至少一种以及选自钼膜、钼合金膜、钛膜和钛合金膜中的至少一种的多层膜。

[0016] 这里,合金膜可包括氮化物膜或氧化物膜。

[0017] 多层膜的实例可包括双层膜和三层膜,诸如铜/钼膜、铜/钼合金膜、铜合金/钼合金膜、铜/钛膜等。这里,铜/钼膜包括钼层和形成在该钼层上的铜层;铜/钼合金膜包括钼合金层和形成在该钼合金层上的铜层;铜合金/钼合金膜包括钼合金层和形成在该钼合金层上的铜合金层;以及铜/钛膜包括钛层和形成在该钛层上的铜层。

[0018] 此外,钼合金层是由钼和选自钛(Ti)、钽(Ta)、铬(Cr)、镍(Ni)、钕(Nd)和铟(In)组成的组中的至少一种金属的合金制成的层。

[0019] 此外,本发明的蚀刻剂组合物可被优选地应用于包括铜或铜合金膜和钼或钼合金膜的多层膜。

[0020] 具体地,铜基金属膜可以是包括钼合金层、形成在该钼合金层上的铜层和形成在该铜层上的钼合金层的三层膜。优选地,铜基金属膜可以是包括钼基金属膜和铜基金属膜的三层膜。三层膜的具体实例可包括钼/铜/钼膜、钼合金/铜/钼合金膜、钼/铜合金/钼膜、钼合金/铜合金/钼合金膜等。

[0021] 1、蚀刻剂组合物

[0022] 本发明的蚀刻剂组合物中包含的柠檬酸是一种用于增加被加工片材的数量的改进剂,并用于增加铜基金属膜的被加工片材的数量。作为用于增加被加工片材的数量的常规改进剂,亚氨基二乙酸(IDA)类化合物是在蚀刻工艺期间用于增加铜基金属膜的被加工片材的数量的必需成分;但是,因为它具有自分解性质,其被加工片材的数量随着时间的推移而减少。进一步地,有很多用于蚀刻铜基金属膜的有机酸的实例,但不是所有的有机酸都有助于增加被加工片材的数量,而仅柠檬酸在蚀刻工艺期间起到增加铜基金属膜的被加工片材的数量的作用。基于蚀刻剂组合物的总重量,所含有的柠檬酸的量是1.0~10.0wt%,优选3.0~7.0wt%。当柠檬酸的量小于1.0wt%时,铜基金属膜的蚀刻速率降低,因此可能存在蚀刻残渣。当其量大于10.0wt%时,铜基金属膜可能被过度蚀刻。

[0023] 蚀刻剂组合物还包括选自由含氟化合物、唑类化合物和多元醇型表面活性剂组成的组中的一种或多种。蚀刻剂组合物还可以包括余量的水。

[0024] 蚀刻剂组合物中包括的过氧化氢(H₂O₂)是用于蚀刻铜基金属膜的主要组分,起到增加含氟化合物的活性的作用。

[0025] 基于蚀刻剂组合物的总重量,包含的过氧化氢(H₂O₂)的量是15.0~25.0wt%,优

选 18.0 ~ 23.0wt%。当过氧化氢的量小于 15.0wt% 时,铜基金属膜不被蚀刻,或铜基金属膜的蚀刻速率下降。当其量大于 25.0wt% 时,铜基金属膜的蚀刻速率完全增加,因此难以控制该工艺。

[0026] 本发明的蚀刻剂组合物中包含的含氟化合物是在水中解离以产生氟离子的化合物。含氟化合物是用于蚀刻铜基金属膜的主要组分,起到去除由钼膜或钼合金膜必然产生的残余渣滓的作用。

[0027] 基于蚀刻剂组合物的总重量,包含的含氟化合物的量是 0.01 ~ 1.0wt%,优选 0.05 ~ 0.20wt%。当含氟化合物的量小于 0.01wt% 时,钼膜或钼合金膜的蚀刻速率下降,因此可能存在蚀刻残渣。当其量大于 1.0wt% 时,存在玻璃基板的蚀刻速率增加的问题。

[0028] 只要含氟化合物能够解离成氟离子或者多元氟离子,它就可以被用于相关领域中而没有限制。然而,优选的是,含氟化合物是选自由氟化铵 (NH_4F)、氟化钠 (NaF)、氟化钾 (KF)、氟化氢铵 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)、氟氢化钠 ($\text{NaF} \cdot \text{HF}$) 和氟化氢钾 ($\text{KF} \cdot \text{HF}$) 组成的组中的至少一种。

[0029] 本发明的蚀刻剂组合物中包含的唑类化合物起到控制铜基金属膜的蚀刻速率和减少图案的 CD 损失的作用,因此增加了过程中的裕度 (margin)。

[0030] 基于蚀刻剂组合物的总重量,包含的唑类化合物的量是 0.1 ~ 5.0wt%,优选 0.3 ~ 1.0wt%。当唑类化合物的量小于 0.1wt% 时,铜基金属膜的蚀刻速率快速增加,因此 CD 损失可能过度增大。当其量大于 5.0wt% 时,铜基金属膜的蚀刻速率过度下降,因此可能存在蚀刻残渣。优选的是,唑类化合物是选自由 5-氨基三唑、3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-4H-1,2,4-三唑、氨基四唑、苯并三唑、甲苯基三唑、吡唑、吡咯、咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-氨基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基咪唑和 4-丙基咪唑组成的组中的至少一种。

[0031] 本发明的蚀刻剂组合物中包含的水并不特别限制,但是优选地,可以是去离子水。更优选地,水可以是电阻率 (水中去除离子的程度) 为 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的去离子水。包含余量的水,使得蚀刻剂组合物的总重量是 100wt%。

[0032] 同时,本发明的蚀刻剂组合物中包含的多元醇型表面活性剂通过降低表面张力起到提高蚀刻均匀性的作用。此外,通过包围蚀刻铜膜之后的蚀刻剂中包含的铜离子以抑制铜离子的活性,多元醇型表面活性剂起到抑制过氧化氢的分解反应的作用。同样地,当铜离子的活性降低时,在使用蚀刻剂期间可以使工艺稳定地前进。基于蚀刻剂组合物的总重量,包含的多元醇型表面活性剂的量是 0.001 ~ 5.0wt%,优选 0.1 至 3.0wt%。当多元醇型表面活性剂的量小于 0.001wt% 时,存在以下问题:蚀刻均匀性变差,而且过氧化氢的分解加速,因此当以预定量以上的量处理铜时发生放热现象。当其量大于 5.0wt% 时,存在产生大量气泡的问题。

[0033] 多元醇型表面活性剂可以选自由甘油、三乙二醇和聚乙二醇组成的组。优选地,多元醇型表面活性剂可以是三乙二醇。

[0034] 本发明中使用的各组分可以通过公知方法来制备。优选的是,本发明的蚀刻剂组合物具有足以用于半导体工艺的纯度。

[0035] 2、制造液晶显示器用阵列基板的方法

[0036] 根据本发明的制造液晶显示器用阵列基板的方法包括以下步骤:a) 在基板上形

成栅电极;b)在包括所述栅电极的基板上形成栅绝缘层;c)在所述栅绝缘层上形成半导体层($n^+a\text{-Si:H}$ 和 $a\text{-Si:H}$);d)在所述半导体层上形成源电极/漏电极;以及e)形成与所述漏电极连接的像素电极,其中,步骤a)或d)包括步骤:在基板上形成铜基金属膜,然后使用蚀刻剂组合物来蚀刻铜基金属膜以形成栅电极线或源电极和漏电极。液晶显示器用阵列基板可以是 TFT 阵列基板。

[0037] 在下文中,参照下面的实施例和比较例对本发明进行更详细的描述。然而,这些实施例和比较例被提出以阐述本发明,而且本发明的范围并不局限于此。

[0038] (蚀刻剂组合物的制备及其性能评估 1)

[0039] 实施例 1-1 至 1-4 和比较例 1-1 至 1-4:蚀刻剂组合物的制备

[0040] 如下面的表 1 中所给出的,制备 180kg 的实施例 1-1 至 1-4 和比较例 1-1 至 1-4 的蚀刻剂组合物。

[0041] [表 1]

[0042] (单位:wt%)

[0043]

	过氧化氢 (H_2O_2)	含氟化 合物	唑类化 合物	柠檬酸	其它有机酸		IDA		水
					乙醇 酸	丙二 酸	IDA	NTA	
实施例 1-1	20	0.15	0.8	4					余量
实施例 1-2	20	0.1	0.5	4					余量
实施例 1-3	23	0.15	0.8	3					余量
实施例 1-4	23	0.15	0.8	6					余量
比较例 1-1	20	0.1	0.5		4				余量
比较例 1-2	20	0.1	0.5			4			余量
比较例 1-3	20	0.1	0.5				2		余量
比较例 1-4	20	0.1	0.5					2	余量

[0044] ※含氟化合物:氟化氢铵($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)

[0045] ※唑类化合物:3-氨基-1,2,4-三唑

[0046] ※IDA:亚氨基二乙酸

[0047] ※NTA:次氨基三乙酸

[0048] 测试例:蚀刻剂组合物的性能评估

[0049] <Cu/MoTi 蚀刻>

[0050] 将 MoTi 沉积在玻璃基板(100mm×100mm)上,将铜膜沉积在 MoTi 上,然后通过光刻工艺使具有预定图案的光致抗蚀剂形成在玻璃基板上。此后,使用实施例 1-1 至 1-4 和比较例 1-1 至 1-4 的各个蚀刻剂组合物来进行 Cu/MoTi 的蚀刻工艺。

[0051] 使用注射型蚀刻装置(型号名称:ETCHER(TFT)(蚀刻机(TFT)),由 SEMES 公司制造)来进行蚀刻工艺。在蚀刻工艺中,蚀刻剂组合物的温度被设置为约 30℃,蚀刻时间被设置为 100 ~ 300 秒。使用 SEM(型号名称:S-4700,由日立公司制造)来检查在蚀刻工艺期间所蚀刻的铜基金属膜的轮廓,并在下面的表 2 中示出了其结果。

[0052] <被加工片材的数量的评估>

[0053] 由实施例 1-1 至 1-4 和比较例 1-1 至 1-4 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五

等份试样。然后,从 10g 到 80g(以 5g 为增量)将铜粉添加到各个蚀刻剂组合中,然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。

[0054] 在下面的表 2 中示出了其评估结果。

[0055] < 贮存 30 天后,被加工片材的数量的评估 >

[0056] 由实施例 1-1 至 1-4 和比较例 1-1 至 1-4 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五等份试样。随后,将各个所提供的蚀刻剂组合物在室温下贮存 30 天,从 10g 到 80g(以 5g 为增量)将铜粉添加到其中,然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为贮存 30 天后的蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。在下面的表 2 中示出了评估结果。

[0057] [表 2]

[0058]

目录	蚀刻轮廓	蚀刻线性	被加工片材的数量	贮存 30 天后,被加工片材的数量
层	Cu/MoTi	Cu/MoTi	Cu/MoTi	Cu/MoTi
实施例 1-1	0	0	Cu4000ppm	Cu4000ppm
实施例 1-2	0	0	Cu4000ppm	Cu4000ppm
实施例 1-3	0	0	Cu3000ppm	Cu3000ppm
实施例 1-4	0	0	Cu6000ppm	Cu6000ppm
比较例 1-1	0	0	Cu200ppm	Cu200ppm
比较例 1-2	0	0	Cu2000pm	Cu500ppm
比较例 1-3	0	0	Cu4000ppm	Cu2500ppm
比较例 1-4	0	0	Cu5000ppm	Cu1000ppm

[0059] < 蚀刻轮廓的评估标准 >

[0060] ○ :锥角为 35° 以上至小于 60°

[0061] △ :锥角为 30° 以上至小于 35° 或 60° 至 65°

[0062] X :锥角为 30° 以下或大于 65°

[0063] 未蚀刻 :未被蚀刻

[0064] < 蚀刻线性的评估标准 >

[0065] ○ :以直线形成图案

[0066] △ :以比率为 20% 以下的曲线形成图案

[0067] X :以比率大于 20% 的曲线形成图案

[0068] 未蚀刻 :未被蚀刻

[0069] 参照上面的表 2,能够确定的是,实施例 1-1 至 1-4 的所有蚀刻剂组合物都表现出

了良好的蚀刻性能。此外,能够确定的是,在蚀刻铜基金属膜时,实施例 1-1 至 1-4 的蚀刻剂组合物增加了铜基金属膜的被加工片材的数量;而且,在它们被贮存 30 天之后,其随时间推移的自分解没有发生。

[0070] 相比之下,能够确定的是,在铜基金属膜的蚀刻中,虽然含有作为有机酸的乙醇酸的比较例 1-1 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但无助于增加铜基金属膜的被加工片材的数量。

[0071] 相比之下,能够确定的是,在铜基金属膜的蚀刻中,虽然含有作为有机酸的乙醇酸的比较例 1-2 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但在它被贮存 30 天之后,由于乙醇酸随时间推移的自分解,铜基金属膜的被加工片材的数量显著下降。

[0072] 此外,能够确定的是,虽然在蚀刻铜基金属膜的过程中,含有 IDA 作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的比较例 1-3 和 1-4 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能并且增加了被加工片材的数量;但在它们被贮存 30 天之后,由于 IDA 随时间推移的自分解,铜基金属膜的被加工片材的数量显著降低。

[0073] (蚀刻剂组合物的制备及其性能评估 2)

[0074] 实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3:蚀刻剂组合物的制备

[0075] 如下面的表 3 中所给出的,制备 180kg 的实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3 的蚀刻剂组合物。

[0076] [表 3]

[0077] (单位:wt%)

[0078]

	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	含氟化 合物	唑类化 合物	柠檬酸	多元醇型表面 活性剂(TEG)	乙醇酸	IDA	水
实施例 2-1	20	0.1	0.8	4	1.5			余量
实施例 2-2	20	0.1	0.8	4	2.0			余量
实施例 2-3	23	0.15	0.8	6	1.0			余量
实施例 2-4	23	0.15	0.8	6	2.0			余量
比较例 2-1	20	0.1	0.5		1.5	4		余量
比较例 2-2	20	0.1	0.5		2.5		2	余量
比较例 2-3	20	0.1	0.8	4				余量

[0079] ※ 含氟化合物:氟化氢铵(NH₄F·HF)

[0080] ※ 唑类化合物:3-氨基-1,2,4-三唑

[0081] ※ TEG:三乙二醇

[0082] ※ IDA:亚氨基二乙酸

[0083] 测试例:蚀刻剂组合物的性能评估

[0084] <Cu/MoTi 蚀刻>

[0085] 将 MoTi 沉积在玻璃基板(100mm×100mm)上,将铜膜沉积在 MoTi 上,然后通过光刻工艺使具有预定图案的光致抗蚀剂形成在玻璃基板上。此后,使用实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3 的各个蚀刻剂组合物来进行 Cu/MoTi 的蚀刻工艺。

[0086] 使用注射型蚀刻装置(型号名称:ETCHER(TFT)(蚀刻机(TFT)),由 SEMES 公司制造)来进行蚀刻工艺。在蚀刻工艺中,蚀刻剂组合物的温度被设置为约 30℃,蚀刻时间被设

置为 100 ~ 300 秒。使用 SEM(型号名称 :S-4700, 由日立公司制造) 来检查在蚀刻工艺期间所蚀刻的铜基金属膜的轮廓, 并在下面的表 4 中示出了其结果。

[0087] < 被加工片材的数量评估 >

[0088] 由实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五等份试样。然后, 从 10g 到 80g(以 5g 为增量) 将铜粉添加到各个蚀刻剂组合物中, 然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。

[0089] 在下面的表 4 中示出了其评估结果。

[0090] < 贮存 30 天后, 被加工片材的数量评估 >

[0091] 由实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五等份试样。随后, 将各个所提供的蚀刻剂组合物在室温下贮存 30 天, 从 10g 到 80g(以 5g 为增量) 将铜粉添加到其中, 然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为贮存 30 天后的蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。

[0092] 在下面的表 4 中示出了其评估结果。

[0093] < 贮存稳定性的评估 >

[0094] 以 10L 的量制备了实施例 2-1 至 2-4 和比较例 2-1 至 2-3 的各个蚀刻剂组合物。随后, 将各个所制备的蚀刻剂组合物在室温下贮存 30 天, 将 50g 的铜粉添加到其中, 然后观察每个蚀刻剂组合物的温度变化。

[0095] 在下面的表 4 中示出了其评估结果。

[0096] [表 4]

[0097]

目录	蚀刻轮廓	蚀刻线性	被加工片材的数量	贮存 30 天后, 被加工片材的数量	贮存 30 天后, 添加 5000 ppm 铜 (Cu) 时的温度 (°C)	
层	Cu/MoTi	Cu/MoTi	Cu/MoTi	Cu/MoTi	初始值	最大值
实施例 2-1	O	O	Cu 5000ppm	Cu 5000ppm	30.2	30.4
实施例 2-2	O	O	Cu 5500ppm	Cu 5500ppm	30.0	30.2
实施例 2-3	O	O	Cu 6500ppm	Cu 6500ppm	29.2	29.5
实施例 2-4	O	O	Cu 7000ppm	Cu 7000ppm	28.8	28.8
比较例 2-1	O	O	Cu 1000ppm	Cu 1000ppm	未融化	未融化
比较例 2-2	O	O	Cu 6000ppm	Cu 3500ppm	33.4	100 以上
比较例 2-3	O	O	Cu 3500ppm	Cu 3500ppm	33.8	100 以上

[0098] < 蚀刻轮廓的评估标准 >

[0099] O : 锥角为 35° 以上至小于 60°

[0100] △ : 锥角为 30° 以上至小于 35° 或 60° 至 65°

[0101] X : 锥角为 30° 以下或大于 65°

[0102] 未蚀刻 : 未被蚀刻

[0103] < 蚀刻线性的评估标准 >

[0104] O : 以直线形成图案

[0105] Δ :以比率为 20%以下的曲线形成图案

[0106] X :以比率大于 20%的曲线形成图案

[0107] 未蚀刻 :未被蚀刻

[0108] 参照上面的表 4,能够确定的是,实施例 2-1 至 2-4 的所有蚀刻剂组合物都表现出了良好的蚀刻性能。此外,能够确定的是,相互比较实施例 2-1 至 2-4 的蚀刻剂组合物,被加工片材的数量随着多元醇型表面活性剂的量的增加而增加。具体地,能够确定的是,在蚀刻铜基金属膜时,含有多元醇型表面活性剂的实施例 2-1 至 2-4 的蚀刻剂组合物增加了铜基金属膜的被加工片材的数量;而且,在它们被贮存 30 天之后,其随时间推移的自分解没有发生。

[0109] 相比之下,能够确定的是,虽然在蚀刻铜基金属膜的过程中,含有乙醇酸而不是柠檬酸的比较例 1-1 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但无助于增加铜基金属膜的被加工片材的数量。

[0110] 此外,能够确定的是,虽然含有 IDA 作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的比较例 2-1 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能,但在它被贮存 30 天之后,由于 IDA 随时间推移的自分解,铜基金属膜的被加工片材的数量显著减少。

[0111] 此外,能够确定的是,对比较例 2-3 的蚀刻剂组合物与实施例 2-1 的蚀刻剂组合物进行比较,因为比较例 2-3 的蚀刻剂组合物不含有多元醇型表面活性剂,所以它对于增加被加工片材的数量是无效的。因此,能够确定的是,多元醇型表面活性剂有效地增加了铜(Cu)基金属膜的被加工片材的数量。

[0112] 此外,能够确定的是,在实施例 2-1 至 2-4 的蚀刻剂组合物的情况中,即使当它们被贮存 30 天,然后将 5000ppm 的铜(Cu)添加到其中时,它们的温度保持在初始温度 28 ~ 31℃,因此它们的放热稳定性非常优异。

[0113] 相比之下,能够确定的是,因为贮存 30 天的比较例 2-1 的蚀刻剂组合物的铜蚀刻能力小于 700ppm,所以当以 5000ppm 的量添加铜时,铜不能被融化。

[0114] 在比较例 2-2 的蚀刻剂组合物的情况中,IDA 存在于该蚀刻剂组合物中,但在其中分解。因此,该蚀刻剂组合物不含有用于捕捉铜离子的额外组分,因此添加的铜离子与过氧化氢反应引起了放热。

[0115] 能够确定的是,虽然比较例 2-3 的蚀刻剂组合物含有柠檬酸,但它不含有多元醇型表面活性剂,因此其贮存稳定性变差。

[0116] (蚀刻剂组合物的制备及其性能评估 3)

[0117] 实施例 3-1 至 3-5 和比较例 3-1 至 3-3 :蚀刻剂组合物的制备

[0118] 如下面的表 5 中所给出的,制备 180kg 的实施例 3-1 至 3-5 和比较例 3-1 至 3-3 的蚀刻剂组合物。

[0119] [表 5]

[0120] (单位 :wt%)

[0121]

	过氧化氢 (H_2O_2)	含氟化合物	唑类化合物	柠檬酸	多元醇型表面活性剂 (wt%)	其它有机酸		IDA	磷酸盐	水
						乙醇酸	丙二酸			
实施例 3-1	20	0.15	0.8	4						余量
实施例 3-2	20	0.10	0.5	4						余量
实施例 3-3	23	0.15	0.8	3						余量
实施例 3-4	23	0.15	0.8	6						余量
实施例 3-5	23	0.15	0.8	6	2					余量
比较例 3-1	20	0.1	0.5			4				余量
比较例 3-2	20	0.1	0.5				4			余量
比较例 3-3	20	0.1	0.5				4	2	0.5	余量

[0122] ※ 含氟化合物：氟化氢铵 ($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)

[0123] ※ 唑类化合物：3-氨基-1, 2, 4-三唑

[0124] ※ 多元醇型表面活性剂：三乙二醇

[0125] ※ IDA：亚氨基二乙酸

[0126] ※ 磷酸盐：磷酸二氢钠

[0127] 测试例：评估蚀刻剂组合物的性能

[0128] <MoTi/Cu/MoTi 蚀刻>

[0129] 将 MoTi 沉积在玻璃基板 (100mm×100mm) 上, 将铜膜沉积在 MoTi 上, 然后通过光刻工艺使具有预定图案的光致抗蚀剂形成在玻璃基板上。此后, 使用实施例 3-1 至 3-5 和比较例 3-1 至 3-3 的各个蚀刻剂组合物来进行三层膜 (MoTi/Cu/MoTi) 的蚀刻工艺。

[0130] 使用注射型蚀刻装置 (型号名称: ETCHER(TFT) (蚀刻机 (TFT)), 由 SEMES 公司制造) 来进行蚀刻工艺。在蚀刻工艺中, 蚀刻剂组合物的温度被设置为约 30℃, 蚀刻时间被设置为 100 ~ 300 秒。使用 SEM (型号名称: S-4700, 由日立公司制造) 来检查在蚀刻工艺期间所蚀刻铜基金属膜的轮廓, 并在下面的表 6 中示出了其结果。

[0131] <被加工片材的数量的评估>

[0132] 由实施例 3-1 至 3-5 和比较例 3-1 至 3-3 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五等份试样。然后, 从 10g 到 80g (以 5g 为增量) 将铜粉添加到各个蚀刻剂组合物中, 然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。

[0133] 在下面的表 6 中示出了其评估结果。

[0134] <贮存 30 天后, 被加工片材的数量的评估>

[0135] 由实施例 3-1 至 3-5 和比较例 3-1 至 3-3 的各个蚀刻剂组合物制备了 10 升的十五等份试样。随后, 将各个所提供的蚀刻剂组合物在室温下贮存 30 天, 从 10g 到 80g (以 5g 为增量) 将铜粉添加到其中, 然后在预定时间内观察各个蚀刻剂组合物的温度变化。即使在预定时间已过去之后放热反应也没发生时所测得的蚀刻剂组合物的最大浓度被定义为贮存 30 天后的蚀刻剂组合物的被加工片材的数量。

[0136] 在下面的表 6 中示出了其评估结果。

[0137] [表 6]

[0138]

目录	蚀刻 轮廓	蚀刻 线性	蚀刻 轮廓	蚀刻 线性	上部 MoTi 尖端	被加工 片材的 数量	贮存 30 天 后, 加工片 的数量
层	Cu/MoTi	Cu/MoTi	MoTi/ Cu/MoTi	MoTi/ Cu/MoTi	MoTi/ Cu/MoTi	MoTi/ Cu/MoTi	MoTi/ Cu/MoTi
实施例 3-1	O	O	O	O	O	Cu 4000ppm	Cu 4000ppm
实施例 3-2	O	O	O	O	O	Cu 4000ppm	Cu 4000ppm
实施例 3-3	O	O	O	O	O	Cu 3000ppm	Cu 3000ppm
实施例 3-4	O	O	O	O	O	Cu 6000ppm	Cu 6000ppm
实施例 3-5	O	O	O	O	O	Cu 7000ppm	Cu 7000ppm
比较例 3-1	O	O	X	X	X	Cu 200ppm	Cu 200ppm
比较例 3-2	O	O	X	X	X	Cu 2000ppm	Cu 500ppm
比较例 3-3	O	O	X	X	X	Cu 4000ppm	Cu 2500ppm

[0139] < 蚀刻轮廓的评估标准 >

[0140] Cu/MoTi 层

[0141] O : 锥角为 35° 以上至小于 60°

[0142] △ : 锥角为 30° 以上至小于 35° 或 60° 至 65°

[0143] X : 锥角为 30° 以下或大于 65°

[0144] 未蚀刻 : 未被蚀刻

[0145] MoTi/Cu/MoTi 层

[0146] O : 锥角为 30° 以上至小于 45°

[0147] △ : 锥角为 20° 以上至小于 30° 或 45° 至 65°

[0148] X : 锥角为 20° 以下或大于 65°

[0149] 未蚀刻 : 未被蚀刻

[0150] < 蚀刻线性的评估标准 >

[0151] O : 以直线形成图案

[0152] △ : 以比率为 20% 以下的曲线形成图案

[0153] X : 以比率大于 20% 的曲线形成图案

[0154] 未蚀刻 : 未被蚀刻

[0155] < 上部 MoTi 尖端的评估标准 >

[0156] O : MoTi 尖端为 0.00 (μm) 以上 ~ 小于 0.03 (μm)

[0157] △ : MoTi 尖端为 0.03 (μm) 以上 ~ 小于 0.10 (μm)

[0158] X : MoTi 尖端为 0.10 (μm) 以上

[0159] 未蚀刻 : 未被蚀刻

[0160] 参照上面的表 6, 能够确定的是, 实施例 3-1 至 3-5 的所有蚀刻剂组合物都表现出

了良好的蚀刻性能。此外,能够确定的是,相互比较实施例 3-1 至 3-5 的蚀刻剂组合物,被加工片材的数量随着柠檬酸的量的增加而增加。此外,能够确定的是,比较实施例 3-4 的蚀刻剂组合物与实施例 3-5 的蚀刻剂组合物,当添加多元醇型表面活性剂时,被加工片材的数量增加。具体地,能够确定的是,在蚀刻铜基金属膜时,含有多元醇型表面活性剂的实施例 3-1 至 3-5 的蚀刻剂组合物增加了铜基金属膜的加工片的数目;而且,在它们被贮存 30 天之后,其随时间推移的自分解没有发生。此外,由实施例 3-1 至 3-5 能够确定的是,在三层膜 (MoTi/Cu/MoTi) 的蚀刻中,柠檬酸是用于控制 MoTi 尖端和保持 45° 以下的蚀刻轮廓所需的必需成分。

[0161] 相比之下,能够确定的是,虽然在铜基金属膜的蚀刻中,含有作为有机酸的乙醇酸 (GA) 的比较例 3-1 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但无助于增加铜基金属膜的被加工片材的数量;而且,在三层膜 (MoTi/Cu/MoTi) 的蚀刻中,其蚀刻轮廓和蚀刻线性不好。

[0162] 此外,能够确定的是,虽然在蚀刻铜基金属膜的过程中,含有作为有机酸的乙醇酸的比较例 3-2 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但在它被贮存 30 天之后,由于其随时间推移的自分解,铜基金属膜的被加工片材的数量显著减少。

[0163] 此外,能够确定的是,虽然含有 IDA 作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的比较例 3-3 的蚀刻剂组合物表现出了良好的基本的蚀刻性能;但在它们被贮存 30 天之后,由于其随时间推移的自分解,铜基金属膜的被加工片材的数量显著减少;而且,在三层膜 (MoTi/Cu/MoTi) 的蚀刻中,其蚀刻轮廓和蚀刻线性不好。

[0164] 如上所述,根据本发明的铜基金属膜的蚀刻剂组合物的优点在于:这种蚀刻剂组合物含有作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸,因此通过蚀刻被加工片材的数量显著增加,并且,特别地,即使在它被贮存 30 天以上的长时间之后,它仍然表现出在通过蚀刻被加工片材的数量方面的优异效果,从而显著地提高贮存稳定性。此外,这种蚀刻剂组合物的优点在于:其放热稳定性显著提高,而且其对诸如 MoTi/Cu/MoTi 膜等的三层铜基金属膜的蚀刻性能非常优异。

[0165] 虽然已经公开了本发明的优选实施方式用于说明目的,但本领域技术人员将理解的是,各种修改、添加和替换是可能的,而不背离如在所附权利要求中所公开的本发明的范围和精神。

专利名称(译)	制造液晶显示器用阵列基板的方法		
公开(公告)号	CN104280916A	公开(公告)日	2015-01-14
申请号	CN201410246018.X	申请日	2014-06-04
[标]申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东友精细化工有限公司		
[标]发明人	金镇成 李铉奎 赵成培 梁圭亨 李恩远 权玟廷		
发明人	金镇成 李铉奎 赵成培 梁圭亨 李恩远 权玟廷		
IPC分类号	G02F1/1333		
CPC分类号	C23F1/18 C23F1/44 G02F1/133351 H01L27/1259		
代理人(译)	胡春光		
优先权	1020130077824 2013-07-03 KR 1020130077823 2013-07-03 KR 1020130077822 2013-07-03 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种制造液晶显示器用阵列基板的方法，包括以下步骤：a)在基板上形成栅电极；b)在包括栅电极的基板上形成栅绝缘层；c)在栅绝缘层上形成半导体层(n+a-Si:H和a-Si:H)；d)在半导体层上形成源电极/漏电极；以及e)形成与漏电极连接的像素电极，其中，步骤a)或d)包括通过蚀刻铜基金属膜来形成各个电极的步骤，而且，在蚀刻铜基金属膜中使用的蚀刻剂组合物包括作为用于增加被加工片材的数量的改进剂的柠檬酸。

	过氧化氢 (H ₂ O ₂)	含氟化 合物	唑类化 合物	柠檬酸	其它有机酸		IDA		水
					乙醇 酸	丙二 酸	IDA	NTA	
实施例 1-1	20	0.15	0.8	4					余量
实施例 1-2	20	0.1	0.5	4					余量
实施例 1-3	23	0.15	0.8	3					余量
实施例 1-4	23	0.15	0.8	6					余量
比较例 1-1	20	0.1	0.5		4				余量
比较例 1-2	20	0.1	0.5			4			余量
比较例 1-3	20	0.1	0.5				2		余量
比较例 1-4	20	0.1	0.5					2	余量