



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0022096
 (43) 공개일자 2017년03월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/1368 (2006.01) *C23F 1/10* (2006.01)
C23F 1/18 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
G02F 1/1368 (2013.01)
C23F 1/10 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0116655
 (22) 출원일자 2015년08월19일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
이현규
 전라북도 전주시 완산구 당산로 55, 203동 803호
 (서신동, 남양대명아파트)
권오병
 전라북도 전주시 완산구 효동3길 33, 10동 1003호
 (효자동1가, 금호아파트)
정경섭
 전라북도 전주시 완산구 구이로 2065, 105동 110
 2호 (평화동2가, 영무예다음아파트)
 (74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H₂O₂) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막 식각액 조성물 및 상기 식각액 조성물을 사용하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법 및 식각방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C23F 1/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- (b) 상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층($n+a-Si:H$ 및 $a-Si:G$)을 형성하는 단계;
- (d) 상기 반도체층상에 소스 및 드레인전극을 형성하는 단계; 및
- (e) 상기 드레인전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하며;

상기 (a)단계 또는 (d)단계 중 하나 이상은 상기 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계, 및 상기 형성된 구리계 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 식각하는 단계를 포함하며,

상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H_2O_2) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 3

조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H_2O_2) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 (B)함불소화합물은 불산(HF), 불화암모늄(NH_4F), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 중불화암모늄($NH_4F \cdot HF$), 중불화나트륨($NaF \cdot HF$) 및 중불화칼륨($KF \cdot HF$), 불화붕소산(HBF_4), 불화알루미늄(AlF_3), 불화칼슘(CaF_2), 및 규불화수소산(H_2SiF_6)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 (C)아졸화합물은 피롤(pyrrole)계, 피라졸(pyrazol)계, 이미다졸(imidazole)계, 트리아졸(triazole)계, 테트라졸(tetrazole)계, 펜타졸(pentazole)계, 옥사졸(oxazole)계, 이소옥사졸(isoxazole)계, 디아졸(thiazole)계, 및 이소디아졸(isothiazole)계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 및 사르코신(sarcosine)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 3에 있어서,

상기 (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 있어서, 상기 포스폰산 유도체는 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 있어서, 포스폰산 유도체로는 아미노-트리(메틸렌 포스폰산)[Amino-tri(methylene phosphonic acid)], 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(1-Hydroxyl ethylidene -1,1,-diphosphonic acid), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) 나트륨염[Ethylene diamine tetra (methylene phosphonic acid) Sodium)], 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)[Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)], 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) 칼륨염, 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)[Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)], 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)염, 폴리아미노 폴리에테르 메틸렌 포스포네이트(Polyamino Polyether Methylene Phosphonate), 비스(헥사메틸렌)트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)[bis(hexamethylene) triamine penta(methylenephosphonic acid)], 및 디에틸렌 트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산) 나트륨염[sodium salt of diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid)]으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 그의 염은 상기 포스폰산 유도체의 나트륨 및 칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 3에 있어서,

상기 (E)물은 탈이온수인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 3에 있어서,

상기 식각액 조성물은 계면활성제, 금속이온 봉쇄제 및 부식방지제 중에서 선택되는 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 10

청구항 3에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는

몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 11

- (a) 기관 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및
- (c) 청구항 3의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 액정 표시장치용 어레이 기관의 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

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 식각공정에 의한 단계로 구성되고, 개별적인 단위 공정 전후의 세정 공정 등을 포함한다. 이러한 식각공정은 포토레지스트를 마스크로 하여 선택적인 영역에 금속막을 남기는 공정을 의미하며, 통상적으로 플라즈마 등을 이용한 건식식각 또는 식각액 조성물을 이용하는 습식식각이 사용된다.
- [0003] 이러한 반도체 장치에서, 최근 금속배선의 저항이 주요한 관심사로 떠오르고 있다. 왜냐하면 저항이 RC 신호지연을 유발하는 주요한 인자이므로, 특히 TFT-LCD(thin film transistor-liquid crystal display)의 경우 패널 크기 증가와 고해상도 실현이 기술개발에 관건이 되고 있기 때문이다. 따라서, TFT-LCD의 대형화에 필수적으로 요구되는 RC 신호지연의 감소를 실현하기 위해서는, 저저항의 물질개발이 필수적이다. 따라서, 종래에 주로 사용되었던 크롬(Cr, 비저항: $12.7 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 몰리브덴(Mo, 비저항: $5 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$), 알루미늄(Al, 비저항: $2.65 \times 10^{-8} \Omega\text{m}$) 및 이들의 합금은 대형 TFT LCD 에 사용되는 게이트 및 데이터 배선 등으로 이용하기 어려운 실정이다.
- [0004] 이와 같은 배경하에서, 새로운 저저항 금속막으로서 구리막 및 구리 몰리브덴막 등의 구리계 금속막 및 이의 식각액 조성물에 대한 관심이 높다. 하지만, 구리계 금속막에 대한 식각액 조성물의 경우 현재 여러 종류가 사용되고 있으나, 사용자가 요구하는 성능을 충족시키지 못하고 있는 실정이다. 일례로 한국공개특허 제10-2007-0055259호에서는 일정 함량의 과산화수소, 유기산, 인산과 인산염 중 어느 하나, 수용성 시클릭 아민 화합물, 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물, 플루오로 화합물 및 물을 포함하는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 개시하고 있으나, 고농도의 Cu 이온 용출시 발열문제 등의 단점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2007-0055259호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 고농도의 구리이온 용출시에도 발열이 억제되어 과열안정성이 우수하며, 그로 인하여 기관의 처리매수도 크게 향상되는 구리계 금속막 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0007] 또한, 식각속도, 식각 프로파일 및 직진성이 우수하며, 식각잔사의 발생도 방지되는 금속막 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은,
- [0009] (a) 기관 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0010] (b) 상기 게이트 전극을 포함한 기관 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0011] (c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층(n+a-Si:H 및 a-Si:G)을 형성하는 단계;
- [0012] (d) 상기 반도체층상에 소스 및 드레인전극을 형성하는 단계; 및
- [0013] (e) 상기 드레인전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하며;
- [0014] 상기 (a)단계 또는 (d)단계 중 하나 이상은 상기 기관 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계, 및 상기 형성된 구리계 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 식각하는 단계를 포함하며,
- [0015] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량% 대하여 (A)과산화수소(H₂O₂) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물

0.5 내지 5 중량%, (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은,

[0018] 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H_2O_2) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E) 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막 식각액 조성물을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은

[0020] (a) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;

[0021] (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및

[0022] (c) 상기 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 고농도의 구리이온 용출시에도 발열을 효과적으로 억제하여 우수한 과열안정성을 나타내며, 그로 인하여 기판의 처리매수도 크게 향상시킨다. 또한, 식각시에 우수한 식각속도, 식각 프로파일 및 직진성을 제공하며, 식각잔사의 발생도 효과적으로 방지한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은,

[0025] 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H_2O_2) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E) 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막의 일괄 식각액 조성물에 관한 것이다.

[0027] 본 발명에서, 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막일 수 있으며, 상기 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막을 포함할 수 있다.

[0028] 예컨대, 상기 다층막은 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다. 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 의미하고, 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.

[0029] 또한, 상기 몰리브덴 합금층은 예컨대, 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 몰리브덴의 합금으로 이루어진 층을 의미한다.

[0031] 이하, 본 발명의 식각액 조성물의 구성을 상세히 설명한다.

[0033] (A) 과산화수소(H_2O_2)

[0034] 상기 과산화수소(H₂O₂)는 몰리브덴층과 상기 몰리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는 구리 몰리브덴막 또는 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리층을 포함하는 구리 몰리브덴 합금막인 구리계 금속막의 식각에 영향을 주는 주산화제이다.

[0035] 상기 A) 과산화수소(H₂O₂)는 조성물 총 중량에 대하여, 13 내지 25 중량%, 바람직하게는 15 내지 23 중량%로 포함될 수 있다. 과산화수소가 상술한 범위 미만으로 포함되면, 구리계 금속막의 식각력이 부족하여 충분한 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 상술한 범위를 초과하여 포함될 경우, 구리 이온 증가에 따른 발열 안정성이 크게 감소한다.

[0037] **(B) 함불소화합물**

[0038] 상기 함불소화합물은 물에 해리되어 플루오르(F)이온을 낼 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 불소화합물은 몰리브덴 합금막을 포함하는 몰리브덴계 금속막의 식각 속도에 영향을 주는 보조산화제이며, 몰리브덴계 금속막의 식각 속도를 조절한다.

[0039] 상기 불소화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 몰리브덴계 금속막의 식각 속도가 느려지며, 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 몰리브덴계 금속막의 식각 성능은 향상되지만, 식각 속도가 전체적으로 빨라지기 때문에 언더컷 현상이나 하부층(n+ a-Si:H, a-Si:G)의 식각 Damage가 크게 나타난다.

[0040] 상기 함불소화합물은 이 분야에서 공지된 물질로서 용액 내에서 플루오르 이온 혹은 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 대표적인 예로는 불산(hydrofluoric acid, HF), 불화암모늄(ammonium fluoride: NH₄F), 불화나트륨(sodium fluoride: NaF), 불화칼륨(potassium fluoride: KF), 중불화암모늄(ammonium bifluoride: NH₄F · HF), 중불화나트륨(sodium bifluoride: NaF · HF), 중불화칼륨(potassium bifluoride, KF · HF), 불화붕소산(fluoroboric acid, HBF₄), 불화알루미늄(aluminium fluoride, AlF₃), 불화칼슘(calcium fluoride, CaF₂), 규불화수소산(Hydrofluorosilicic Acid, H₂SiF₆) 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 특히, 중불화암모늄(ammonium bifluoride: NH₄F · HF)이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0042] **(C) 아졸화합물**

[0043] 상기 아졸화합물은 구리계 금속막의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD Loss)를 줄여주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다. 상기 아졸화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 3 중량%로 포함되고, 바람직하게는 0.3 내지 1.5 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 식각 속도가 빠르게 되어 시디로스가 너무 크게 발생할 수 있으며, 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 구리계 금속막의 식각 속도가 너무 느려지게 되어 상대적으로 금속산화물막의 식각 속도가 빨라지게 되므로 언더컷이 발생할 수 있다.

[0044] 상기 아졸화합물로는 예컨대, 피롤(pyrrole)계, 피라졸(pyrazol)계, 이미다졸(imidazole)계, 트리아졸(triazole)계, 테트라졸(tetrazole)계, 펜타졸(pentazole)계, 옥사졸(oxazole)계, 이소옥사졸(isoxazole)계, 디아졸(thiazole)계, 이소디아졸(isothiazole)계 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0046] **(D) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물**

[0047] 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 식각액 조성물의 보관 시 발생할 수 있는 과산화수소수의 자체 분해 반응을 막아주고 많은 수의 기관을 식각할 때 식각 특성이 변하는 것을 방지한다. 일반적으로 과산화수소수를 사용하는 식각액 조성물의 경우 보관시 과산화수소수가 자체 분해하여 그 보관기간이 길지가 못하고 용기가 폭발할 수 있는 위험요소까지 갖고 있다. 그러나 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 잔존할 경우에 패시베이션(passivation)

막을 형성하여 까맣게 산화된 후 더 이상 식각되지 않는 경우가 많이 발생할 수 있으나 이 화합물을 첨가하였을 경우 이런 현상을 막을 수 있다.

[0048] 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물의 함량은 0.5 내지 5 중량%로 포함되고, 바람직하게는 1.0 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위 미만으로 포함되는 경우, 다량의 기관(약 500매)의 식각 후에는 패시베이션 막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기가 어려워지며, 상술한 범위를 초과할 경우, 몰리브덴 또는 몰리브덴합금의 식각속도가 느려지므로 구리 몰리브덴막 또는 구리 몰리브덴합금막의 경우 몰리브덴 또는 몰리브덴합금막의 잔사 문제가 발생할 수 있다.

[0049] 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물로는 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 및 사르코신(sarcosine) 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용될 수 있다. 특히, 이 성분들 중에서 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)이 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

[0051] **E) 포스폰산 유도체 및 그의 염**

[0052] 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물은 식각 용액의 pH를 조절하여 구리의 식각 속도 및 몰리브덴합금을 포함하는 몰리브덴계 금속의 식각 속도를 조절하는 역할을 한다. 본 발명에서 적절한 pH는 1.0~3.0 정도이다. 또한 구리막을 식각할 때 식각액에 용해되는 구리 이온을 킬레이팅하여 구리이온의 활동도를 억제함으로써 과산화수소의 분해 반응을 억제한다. 이렇게 구리이온의 활동도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행 할 수 있다.

[0053] 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위 미만으로 포함되는 경우 식각 균일성이 저하되고 발열안정성이 낮아지는 문제가 발생하며, 상술한 범위를 초과하여 포함되는 경우에는 식각속도가 너무 빨라지는 문제가 발생한다.

[0055] 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 있어서, 포스폰산 유도체로는 아미노-트리스(메틸렌 포스폰산)[Amino-tri(methylene phosphonic acid)], 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP: 1-Hydroxyl ethylidene -1,1,-diphosphonic acid), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) 나트륨염[Ethylene diamine tetra (methylene phosphonic acid) Sodium], 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)[Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)], 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산)의 칼륨염, 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)[Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)], 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산) 염, 폴리아미노 폴리에테르 메틸렌 포스포네이트(Polyamino Polyether Methylene Phosphonate), 비스(헥사메틸렌)트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)[bis(hexamethylene) triamine penta(methylenephosphonic acid)], 디에틸렌 트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산) 나트륨염[sodium salt of diethylene triamine penta (methylene phosphonic acid)] 등을 들 수 있으며, 이 중 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산이 가장 바람직하다.

[0057] **(E) 물**

[0058] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 물은 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량 포함된다. 본 발명의 식각액 조성물 중 물은 식각액 조성물을 희석시키는 역할을 한다. 상기 물은 특별히 한정하지 않으나, 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 물은 물속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 물의 비저항 값이 18MΩ·cm 이상인 탈이온수를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0060] 본 발명에서 사용되는 과산화수소(H₂O₂), 함불소화합물, 아졸화합물, 화학식 1의 화합물 및 잔량의 물은 반도체 공정용으로 사용가능 한 순도의 것을 사용하는 것이 바람직하며, 시판되는 것을 사용하거나, 공업용 등급을 당 업계에 통상적으로 공지된 방법에 따라 정제하여 사용할 수 있다.

- [0062] 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물에는 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 즉, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 식각액 조성물은 계면 활성제, 금속 이온 봉쇄제 및 부식 방지제 중 선택되는 어느 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 계면 활성제는 표면장력을 저하시켜 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 한다. 이러한 계면 활성제로는 식각액에 견딜 수 있고 상용성이 있는 형태의 계면 활성제가 바람직하다. 그 예로는 임의의 음이온성, 양이온성, 양쪽이온성 또는 비이온성 계면 활성제 등을 들 수 있다. 또한, 계면 활성제로서 불소계 계면 활성제를 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 첨가제는 이에만 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 효과를 더욱 양호하게 하기 위하여, 당업계에 공지되어 있는 여러 다른 첨가제들을 선택하여 첨가할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명은
- [0067] (a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0068] (b) 상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0069] (c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층(n+a-Si:H 및 a-Si:G)을 형성하는 단계;
- [0070] (d) 상기 반도체층상에 소스 및 드레인전극을 형성하는 단계; 및
- [0071] (e) 상기 드레인전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하며;
- [0072] 상기 (a)단계 또는 (d)단계 중 하나 이상은 상기 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계, 및 상기 형성된 구리계 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 식각하는 단계를 포함하며,
- [0073] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H₂O₂) 13 내지 25 중량%, (B)불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, (E)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 1 내지 3 중량%, 및 (F)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.
- [0074] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.
- [0075] 상기 어레이 기판의 제조방법에서 각 단계의 공정은 이 분야에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0076] 상기에서 구리계 금속막은 상기에서 기술된 것과 동일하다.
- [0078] 또한, 본 발명은
- [0079] (a) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- [0080] (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및
- [0081] (c) 상기 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법에 관한 것이다.
- [0082] 상기에서 구리계 금속막은 상기에서 기술된 것과 동일하다.
- [0083] 상기 식각방법의 각 단계의 공정은 이 분야에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0084]
- [0085] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.
- [0087] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5: 식각액 조성물의 제조

[0088] 하기 표 1에 나타낸 조성에 따라 식각액 조성물 180kg을 제조하였다.

표 1

	H ₂ O ₂	ABF	ATZ	IDA	HEDP	ATMP	초산	염산
실시예1	15	1.0	0.3	1.0	1.0	-	-	-
실시예2	18	0.5	0.5	1.7	1.7	-	-	-
실시예3	21	0.2	0.8	2.4	2.4	-	-	-
실시예4	23	0.1	1.0	3.0	3.0	-	-	-
실시예5	21	0.2	0.8	2.4	-	2.4	-	-
비교예1	23	0.1	1.0	3.0	-	-	-	-
비교예2	23	0.1	1.0	3.0	0.1	-	-	-
비교예3	23	0.1	1.0	3.0	5.0	-	-	-
비교예4	21	0.2	0.8	2.4	-	-	2.4	-
비교예5	21	0.2	0.8	2.4	-	-	-	2.4

[0090] (단위: 중량%)

[0091] HEDP: 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스포닉산

[0092] ATMP: 아미노-트리(메틸렌포스포닉산)

[0094] 시험예: 식각액 특성평가

[0095] 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 5의 식각액 조성물을 각각 사용하여 식각 공정을 실시하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정시 식각액 조성물의 온도는 약 33℃ 내외로 하였다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD Etching 공정에서 통상 실시되는 것과 같이 50 내지 80초 정도로 진행하였다. 상기 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 프로파일을 단면 SEM (Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였고, 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 상기 식각공정에서는 Cu/Mo-Ti금속막이 증착된 기판을 사용하였다.

[0097] 또한 금속이온(특히 구리이온) 존재시 과산화수소의 연쇄분해반응에 의한 과열정도를 평가하기 위하여, 상기 실시예 1 내지 실시예 5 및 비교예 1 내지 5의 식각액에 5,000ppm에 해당하는 Cu 분말을 용출시킨 후, 일정 시간 방치하여 온도를 측정하였으며 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

	식각속도 (Å/sec)	식각 Profile	Cu 5000ppm 용출에 따른 온도변화(℃)	
			초기	최대
실시예1	80~100	0	25.1	28.5
실시예2	90~110	0	25.6	29.3
실시예3	120~130	0	24.8	30.5
실시예4	140~160	0	25.2	32.5
실시예5	130~140	0	25.1	31.3
비교예1	30~40	△ (부분적 unetch)	25.4	≥90 (과열)
비교예2	50~60	0	25.2	≥90 (과열)
비교예3	200~220	X (Pattern 유실)	24.7	28.4
비교예4	100~110	0	24.9	≥90 (과열)
비교예5	190~200	X (Pattern 유실)	24.8	30.1
주)	○: 식각시 직진성이 좋고 우수한 테이퍼 프로파일을 형성 △: 식각시 우수한 테이퍼 프로파일을 형성하나 직진성은 좋지 않음 X: 식각시 테이퍼 프로파일 및 직진성 모두 좋지 않음			

[0100] 상기 표 2에서 확인되는 바와 같이, 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함한 실시예 1 내지 실시예 5의 식각액은 모두 양호한 식각속도를 나타냈으며, 양호한 식각 프로파일 및 직진성이 우수하였으며, 식각잔사도 남지 않았다. 또한, Cu 5,000ppm이 용출된 후에도 식각액의 온도가 최대 32.5도까지만 상승하여 크게 향상된 과열안정성을 나타내었다.

[0102] 반면, 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하지 않은 비교예 1의 식각액의 경우 식각속도가 매우 느려 부분적 unetch 현상이 나타나 식각 Profile이 좋지 않았으며, 과열현상이 발생하였다. 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이 본 발명의 범위 미만으로 포함된 비교예 2의 식각액은 식각 Profile은 우수하였으나, 식각속도는 50~60Å/sec 수준으로 공정적용에는 어려움이 있는 것으로 확인되었으며, 비교예 1과 마찬가지로 과열현상이 발생하였다. 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물이 본 발명의 범위를 초과하여 포함된 비교예 3의 식각액의 경우 과열안정성 측면에서 매우 우수하였으나, 식각속도가 너무 빨라 패터유실 현상이 발생하였다. 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물대신 유기산을 포함한 비교예 4의 경우 식각특성은 양호하였으나 과열안정성이 좋지 않았고, 무기산을 포함한 비교예 5의 경우 과열안정성은 좋았으나 부분침식 등 식각 Profile이 매우 불량한 특성을 나타냈다.

专利名称(译)	一种制造用于液晶显示装置的阵列基板的方法		
公开(公告)号	KR1020170022096A	公开(公告)日	2017-03-02
申请号	KR1020150116655	申请日	2015-08-19
[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)	东宇精细化工有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	东宇精细化工有限公司		
[标]发明人	LEE HYUN KYU 이현규 KWON O BYOUNG 권오병 JUNG KYUNG SUB 정경섭		
发明人	이현규 권오병 정경섭		
IPC分类号	G02F1/1368 C23F1/10 C23F1/18		
CPC分类号	G02F1/1368 C23F1/10 C23F1/18		
代理人(译)	的专利法.		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

(A) 13至25重量%的过氧化氢 (H 2 O 2) , (B) 0.05至3重量%的氟化合物 , (C) 0.1至3重量%的唑类化合物 , 0.5至5重量%的具有原子和羧基的水溶性化合物 , (E) 1至3重量%的至少一种选自磷酸衍生物及其盐的化合物 , 和 (F) 以及使用该蚀刻组合物的用于液晶显示器的阵列基板的蚀刻方法和蚀刻方法。

표 1

	H ₂ O ₂	ABF	ATZ	IDA	HEDP	ATMP	초산	염산
실시예1	15	1.0	0.3	1.0	1.0	-	-	-
실시예2	18	0.5	0.5	1.7	1.7	-	-	-
실시예3	21	0.2	0.8	2.4	2.4	-	-	-
실시예4	23	0.1	1.0	3.0	3.0	-	-	-
실시예5	21	0.2	0.8	2.4	-	2.4	-	-
비교예1	23	0.1	1.0	3.0	-	-	-	-
비교예2	23	0.1	1.0	3.0	0.1	-	-	-
비교예3	23	0.1	1.0	3.0	5.0	-	-	-
비교예4	21	0.2	0.8	2.4	-	-	2.4	-
비교예5	21	0.2	0.8	2.4	-	-	-	2.4