



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월08일  
(11) 등록번호 10-2310095  
(24) 등록일자 2021년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02F 1/1368 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)  
C23F 1/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G02F 1/1368 (2013.01)  
C09K 13/00 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0123082  
(22) 출원일자 2015년08월31일  
심사청구일자 2020년03월20일  
(65) 공개번호 10-2017-0025941  
(43) 공개일자 2017년03월08일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020130016068 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
동우 화인켐 주식회사  
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)  
(72) 발명자  
박용운  
광주광역시 동구 남문로693번길 11, 학2마을아파트 203동 1804호  
권오병  
전라북도 전주시 완산구 효동3길 33, 금호아파트 10동 1003호  
이현규  
전라북도 전주시 완산구 당산로 55, 남양대명아파트 203동 803호  
(74) 대리인  
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

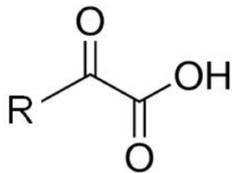
심사관 : 이우리

(54) 발명의 명칭 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H2O2) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 물리브텐계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물 및 상기 식각액 조성물을 사용하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법 및 식각방법에 관한 것이다:

[화학식 1]



(52) CPC특허분류  
*C23F 1/14* (2013.01)

---

명세서

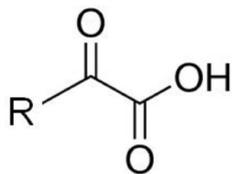
청구범위

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), (d) 및 (e)중의 어느 한 단계 이상은 하부 금속막인 구리 배선 상에 몰리브덴계 합금막 또는 금속산화물막을 형성하고, 상기 구리 배선의 손상을 방지하면서, 상기 형성된 막을 식각액 조성물로 식각하는 공정을 포함하며, 상기 식각액 조성물은 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

청구항 2

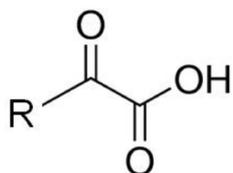
청구항 1에 있어서,

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

청구항 3

조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 하부 금속막인 구리 배선 손상 방지용 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물:

[화학식 1]



상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 R은 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 펜안트레닐기, 피레닐기, 피롤기, 피리디닐기, 또는 피리미디닐기인 것을 특징으로 하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물.

**청구항 5**

청구항 3에 있어서,

상기 (B)함불소화합물은 불산(HF), 불화암모늄(NH<sub>4</sub>F), 불화나트륨(NaF), 불화칼륨(KF), 중불화암모늄(NH<sub>4</sub>F·HF), 중불화나트륨(NaF·HF) 및 중불화칼륨(KF·F), 불화붕소산(HBF<sub>4</sub>), 불화알루미늄(AlF<sub>3</sub>), 불화칼슘(CaF<sub>2</sub>), 및 규불화수소산(H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물.

**청구항 6**

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 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물.

**청구항 7**

청구항 3에 있어서,

상기 (E)물은 탈이온수인 것을 특징으로 하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물.

**청구항 8**

청구항 3에 있어서,

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

**청구항 9**

청구항 3에 있어서,

상기 몰리브덴계 금속막은 몰리브덴-티타늄 합금막이고, 상기 금속산화물막은 인듐산화막인 것을 특징으로 하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물.

**청구항 10**

- (a) 하부 금속막인 구리 배선 상에 몰리브덴계 금속막 또는 금속산화물막을 형성하는 단계;
- (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및
- (c) 청구항 3의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을, 하부 금속막인 구리 배선 손상 방지하며, 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 액정 표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 몰리브덴-티타늄 합금막 또는 금속산화물막을 사용한 화소전극은, 일반적으로 스퍼터링 등의 방법을 통해 유리 기판 등의 위에 몰리브덴-티타늄 합금막 또는 인듐 산화막을 적층시키고, 그 위에 포토레지스트를 코팅하고 노광 및 현상 공정을 통하여 패턴을 형성한 후, 식각함으로써 화소 전극을 형성하게 된다.

[0003] 몰리브덴-티타늄 합금막은 내화학성이 우수하기 때문에 화학반응으로 식각이 용이하지 않은 물질이며, 종래에는 화소전극으로 사용되지 않던 물질이다. 따라서, 몰리브덴-티타늄 합금막을 식각하기 위하여 사용되는 식각액은 잘 알려져 있지 않으며, 다만, 데이터 배선으로 사용되는 몰리브덴 단일막을 식각하기 위한 식각액으로서 한국 공개특허공보 제2001-0100226호에 과수계 ( $H_2O_2+NH_4COOH$ ) 식각액이 개시되어 있다.

[0004] 그러나, 상기 식각액을 몰리브덴-티타늄 합금막에 적용할 경우, 몰리브덴-티타늄 합금막의 내식각성이 강하여 식각이 불가능 하며, 하부 금속막으로 사용되는 구리 배선에 어택을 가하기 때문에 데이터 배선으로 구리 배선을 사용하는 경우에는 사용이 불가능 하며, 유리기관 및 절연막층(Passivation) 손상(damage)을 야기하는 문제가 야기된다. 또한 상기 식각액은 화소전극으로 몰리브덴-티타늄 합금막과 병행하여 사용되는 금속산화물막의 식각이 불가능하다는 단점이 있다.

[0005] 금속산화물막의 일예인 인듐 산화막의 식각액으로는 옥살산 계열의 식각액 및 염산 계열의 식각액이 쓰이고 있다. 그러나, 옥살산 계열의 식각액은 0 이하에서의 옥살산의 결정화 현상이 발생하고, 염산 계열의 식각액은 하부 금속막을 어택하는 문제점을 갖고 있는 것으로 알려져 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제2001-0100226호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명은 금속이온에 대한 킬레이팅 능력이 우수하여 기관의 처리매수를 크게 향상시킬 수 있는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 게이트 전극 및 게이트 배선, 소스/드레인 전극, 데이터 배선 및 화소 전극의 일괄 식각이 가능한 몰리브덴-티타늄 금속막 및 금속산화물막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명은,

[0010] (a) 기관 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;

[0011] (b) 상기 게이트 전극을 포함한 기관 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;

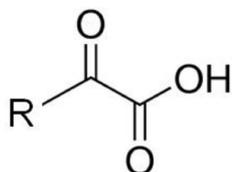
[0012] (c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층(n+a-Si:H 및 a-Si:G)을 형성하는 단계;

[0013] (d) 상기 반도체층상에 소스 및 드레인전극을 형성하는 단계; 및

[0014] (e) 상기 드레인전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하며;

[0015] 상기 (a), (d) 및 (e)중의 어느 한 단계 이상은 몰리브덴계 합금막 또는 금속산화물막을 형성하고, 상기 형성된 막을 식각액 조성물로 식각하는 공정을 포함하며, 상기 식각액 조성물은 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소( $H_2O_2$ ) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기관의 제조방법을 제공한다:

[0016] [화학식 1]



[0017]

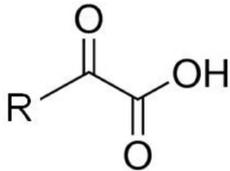
[0018] 상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0019]

[0020] 또한, 본 발명은

[0021] 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물을 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] 상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0026] 또한, 본 발명은

[0027] (a) 기판 상에 몰리브덴계 금속막 또는 금속산화물막을 형성하는 단계;

[0028] (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및

[0029] (c) 상기 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0030] 본 발명의 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물은 금속이온에 대한 킬레이팅 능력이 우수하여 기판의 처리매수를 크게 향상시키는 효과를 제공한다.

[0031] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 게이트 전극 및 게이트 배선, 소스/드레인 전극, 데이터 배선 및 화소 전극의 일괄 식각을 가능하게 하므로 공정의 생산성을 향상시킨다.

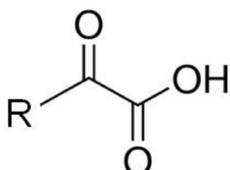
[0032] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 유리기판 및 절연막층(Passivation)의 손상(damage)을 최소화하며, 기판의 크기가 커도 식각 균일성을 유지하는 특성을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0033] 본 발명은,

[0034] 조성물 총 중량에 대하여 (A)과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 10 내지 25 중량%, (B)함불소화합물 0.05 내지 3 중량%, (C)아졸화합물 0.1 내지 3 중량%, (D)하기 화학식 1로 표시되는 화합물 0.1 내지 3 중량% 및 (E)잔량의 물을 포함하는 몰리브덴계 금속막 및 금속산화물막 식각액 조성물에 관한 것이다:

[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0039] 본 발명에서 몰리브덴계 금속막은 순수 몰리브덴 금속막 또는 몰리브덴과 다른 금속의 합금막을 의미한다. 상기

다른 금속으로는 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 인듐(In) 등의 들 수 있으며, 상기 폴리브덴계 금속막의 대표적인 예로는 폴리브덴-티타늄 합금막을 들 수 있다.

[0040] 상기 금속산화물막은 통상  $A_xB_yC_zO$  (A, B 또는 C는 Zn, Cd, Ga, In, Sn, Hf, Zr, 및 Ta로부터 선택될 수 있으며;  $x, y, z \geq 0$ 이고,  $x, y$  및  $z$  중의 어느 둘 이상은 0이 아니다)의 삼성분계 또는 사성분계 산화물을 함유하여 구성된 막으로서, 화소전극으로 사용될 수 있는 것을 의미한다. 상기 금속산화물막의 예로는 인듐산화막을 들 수 있으며, 상기 인듐산화막으로는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide: ITO), 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide: IZO) 등을 들 수 있다.

[0042] 이하, 본 발명의 식각액 조성물의 구성을 상세히 설명한다.

[0044] (A) 과산화수소( $H_2O_2$ )

[0045] 상기 과산화수소( $H_2O_2$ )는 폴리브덴계 금속막 및 금속산화물막의 식각속도에 영향을 주는 주산화제이다. 또한, 상기 (b)함불소 화합물의 활성도를 높여 금속산화물막의 식각속도에 영향을 준다.

[0046] 상기 과산화수소( $H_2O_2$ )는 조성물 총 중량에 대하여, 10 내지 25 중량%, 바람직하게는 15 내지 23 중량%로 포함된다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 폴리브덴계 금속막 및 금속산화물막의 식각속도가 느려져서 충분한 식각이 이루어지지 않을 수 있다. 그리고 25 중량%를 초과하여 포함될 경우, 식각속도가 너무 빨라져서 공정 컨트롤이 어려우며, 과산화수소( $H_2O_2$ ) 농도가 너무 높아짐에 따라 식각액의 안정성이 저하된다.

[0048] (B) 함불소화합물

[0049] 상기 함불소화합물은 물에 해리되어 플루오르(F)이온을 낼 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 함불소화합물은 폴리브덴계 금속막 및 금속산화물막을 식각하는 주성분이며, 식각하는 용액에서 필연적으로 발생하는 잔사를 제거 해 주는 역할을 한다.

[0050] 상기 함불소화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.05 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%로 포함된다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 폴리브덴 금속막 및 금속산화물막의 식각속도가 저하되어 부분적 언에치(Unetch) 현상이나 잔사가 발생할 수 있고, 3 중량%를 초과하여 포함될 경우, 폴리브덴 금속막 및 금속산화물막이 과다하게 식각되어 기판으로부터 리프트-오프(Lift-Off) 될 수 있다.

[0051] 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:  $NH_4F$ ), 불화나트륨(sodium fluoride: NaF), 불화칼륨(potassium fluoride: KF), 중불화암모늄(ammonium bifluoride:  $NH_4F \cdot HF$ ), 중불화나트륨(sodium bifluoride:  $NaF \cdot HF$ ), 중불화칼륨(potassium bifluoride,  $KF \cdot HF$ ), 불화붕소산(fluroboric acid,  $HBF_4$ ), 불화알루미늄(aluminium fluoride,  $AlF_3$ ), 불화칼슘(calcium fluoride,  $CaF_2$ ), 규불화수소산(Hydrofluorosilicic Acid,  $H_2SiF_6$ ) 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.

[0053] (C) 아졸화합물

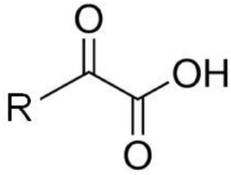
[0054] 상기 아졸화합물은 폴리브덴계 금속막 및 금속산화물막이 화소전극으로 적용되므로, 화소전극절연층 하부 절연층에 미세 Pin Hole 또는 Crack등이 있을 경우 S/D  $2^{nd}$  전극(특히 Cu배선)에 발생할 수 있는 어택을 최소화하는 역할을 한다.

[0055] 상기 아졸화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 1 중량%로 포함될 수 있다. 상기 아졸화합물의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우, 구리막에 어택이 발생하며, 3 중량%를 초과하여 포함되는 경우, 구리막에 대한 어택방지효과는 우수하나 경제적 비용이 크게 올라가는 문제가 있다.

[0056] 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.

[0058] (D) 화학식 1로 표시되는 화합물

[0059] [화학식 1]



[0060]

[0061] 상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0062] 상기 화학식 1의 화합물은 식각액에 식각액으로 녹아 나오는 인듐 이온 등을 킬레이션함으로써 기관의 처리매수 캐파(Capa)를 증가시켜주는 성분이다.

[0063] 상기 화학식 1에서 R은 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 펜안트레닐기, 피레닐기, 피롤기, 피리디닐기, 또는 피리미디닐기 일 수 있으며, 특히, 페닐기인 경우 더욱 바람직하다.

[0064] 상기 화학식 1의 화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%로 포함되는 것이 좋다. 상기 화학식 1의 화합물의 함량이 상술한 범위 미만일 경우에는 처리매수 캐파의 증가 효과가 크지 않으며, 상술한 범위를 초과하는 경우에는 proton(H<sup>+</sup>) 농도가 증가하여 pH가 감소하므로 구리막에 손상이 발생할 수 있다.

[0066] (E) 물

[0067] 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.

[0069] 본 발명에서 사용되는 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 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.

[0071] 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물에는 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있다. 즉, 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 식각액 조성물은 계면 활성제, 금속 이온 봉쇄제 및 부식 방지제 중 선택되는 어느 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0072] 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.

[0073] 상기 첨가제는 이에만 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 효과를 더욱 양호하게 하기 위하여, 당업계에 공지되어 있는 여러 다른 첨가제들을 선택하여 첨가할 수 있다.

[0074] 본 발명의 식각액 조성물은 액정표시소자(LCD)에 사용되는 물리브틴계 금속막 및 금속산화물막막에 대한 우수한 식각 성능을 가진다. 구체적으로, 기존의 식각액 조성물에 비해, 유기기관 및 절연막층(Passivation) 손상(damage)을 최소화시킨다. 뿐만 아니라, 식각 공정 시 구리막 및/또는 실리카막에 대한 어택을 최소화 시키는 장점도 갖는다.

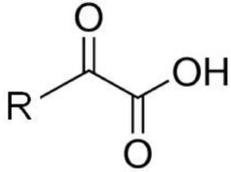
[0076] 또한, 본 발명은

- [0077] (a) 기관 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0078] (b) 상기 게이트 전극을 포함한 기관 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0079] (c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층(n+a-Si:H 및 a-Si:G)을 형성하는 단계;
- [0080] (d) 상기 반도체층상에 소스 및 드레인전극을 형성하는 단계; 및

[0081] (e) 상기 드레인전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하며;

[0082] 상기 (a), (d) 및 (e)중의 어느 한 단계 이상은 폴리브덴계 합금막 또는 금속산화물막을 형성하고, 상기 형성된 막을 식각액 조성물로 식각하는 공정을 포함하며, 상기 식각액 조성물은 상기 본 발명의 식각액 조성물인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다:

[0083] [화학식 1]



[0084]

[0085] 상기 식에서 R은 탄소수 4 내지 20의 헤테로 또는 비헤테로 방향족 아릴기이며, 헤테로 아릴기인 경우에는 N, S, 및 O로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함한다.

[0086] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.

[0087] 상기에서 폴리브덴계 합금막 또는 금속산화물막은 상기에서 기술된 것과 동일하다.

[0088] 상기 어레이 기판의 제조방법에서 각 단계의 공정은 이 분야에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명은

[0091] (a) 기판 상에 폴리브덴계 금속막 또는 금속산화물막을 형성하는 단계;

[0092] (b) 상기에서 형성된 막 상에 선택적으로 광반응물질을 남기는 단계; 및

[0093] (c) 상기 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기에서 형성된 막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 식각방법에 관한 것이다.

[0094] 상기에서 폴리브덴계 합금막 또는 금속산화물막은 상기에서 기술된 것과 동일하다.

[0095] 상기 식각방법의 각 단계의 공정은 이 분야에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다.

[0096]

[0097] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시 하기 위한 것으로서 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

[0099] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4: 식각액 조성물의 제조

[0100] 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 식각액 조성물 180kg을 제조하였다.

표 1

[0101]

구 분	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> F · HF	1,2,3-benzo triazole	phenylglyoxylic acid	oxalic acid	물
실시예1	15	1.0	0.3	1.0	-	잔량
실시예2	18	0.7	0.7	2.0	-	잔량
실시예3	20	0.4	0.5	1.0	-	잔량
실시예4	23	0.1	1.0	2.0	-	잔량
비교예1	20	0.4	0.5	-	-	잔량
비교예2	20	0.4	0.5	0.05	-	잔량
비교예3	20	0.4	0.5	5.0	-	잔량
비교예4	15	1.0	0.3	-	1.0	잔량

[0102] (함량: 중량%)

[0103] 시험예 1: 식각액 조성물의 특성평가

[0104] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 4의 식각액 조성물을 각각 사용하여 Mo-Ti 기판과 a-ITO 기판을 동시에 식각하

는 공정을 실시하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정 시 식각액 조성물의 온도는 약 35℃ 내외로 하였다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD Etching 공정에서 통상적으로 행해지는 것에 따라 80 내지 100초 정도로 진행하였다. 상기 식각 공정에서 식각 된 폴리브덴계 금속막 및 금속산화물막 프로파일을 단면 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였다. 식각공정에 사용된 폴리브덴계 금속막의 경우 Mo-Ti 300Å 기판을 사용하였고, 금속산화물막의 경우 a-ITO 400Å 기판을 사용하였다.

[0105] 처리매수(Mo, Ti, In, Sn 농도)에 따른 식각 프로파일, 잔사, Cu damage, Side etch 변화량을 측정하였다. Side Etch는 식각 후에 측정된 포토레지스트 끝단과 하부 금속 끝단 사이의 거리를 말한다. Side Etch 량이 변화 하면, TFT 구동시 신호 전달 속도가 변화하게 되어 얼룩이 발생 될 수 있기 때문에, Side Etch 변화량은 최소화 되는 것이 바람직하다.

[0106] 본 평가에서는 식각프로파일이 양호하고, 잔사가 없고, Cu damage가 없는 조건하에서 Side Etch 변화량이 0.1μm 이내인 조건이 충족되는 경우에 식각액 조성물을 식각 공정에 계속 사용할 수 있는 것으로 정하고 실험을 실시하였다.

표 2

[0107]

구분	식각 프로파일	잔사 유무	Cu damage	S/E 변화량(μm)							
				Mo-Ti 기판				a-ITO 기판			
				250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	250 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm
실시예1	○	無	無	0.01	0.02	0.03	0.04	0.01	0.04	0.06	0.09
실시예2	○	無	無	0.01	0.02	0.02	0.06	0.02	0.05	0.07	0.10
실시예3	○	無	無	0.02	0.03	0.04	0.05	0.01	0.03	0.06	0.07
실시예4	○	無	無	0.01	0.04	0.05	0.07	0.02	0.06	0.07	0.09
비교예1	○	無	無	0.05	0.08	0.11	0.13	0.09	0.17	unetch	unetch
비교예2	○	無	無	0.01	0.05	0.07	0.10	0.05	0.12	unetch	unetch
비교예3	X	無	有	0.02	0.04	0.06	0.09	0.01	0.02	0.04	0.07
비교예4	x	無	有	0.03	0.05	0.08	0.09	0.03	0.04	0.06	0.08

[0109] (주1) ○: 좋음, △: 보통, X: 나쁨

[0110] (주2) 백분율 Metal 용출 비율

[0111] Mo : Ti : In : Sn = 33 : 17 : 45 : 5

[0113] 표 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예1 내지 실시예4의 식각액 조성물은 모든 실험에서 양호한 식각 특성을 나타냈다. 구체적으로 폴리브덴 금속막 및 금속산화물막(a-ITO)의 식각 프로파일이 우수하였으며, 잔사 또한 발생하지 않았다. 또한, 200sec 동안 Cu damage 평가 결과 식각액에 의한 어택은 발생하지 않았으며 처리매수가 진행됨에 따라 S/E 변화량이 0.1μm 이내인 점을 충족하여 1,000ppm 용출될 때까지 식각액의 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

[0114] 반면, phenylglyoxylic acid을 적용하지 않은 비교예 1의 식각액 조성물의 경우 식각프로파일, 잔사, Cu damage는 양호한 특성을 나타내었으나, 처리매수가 증가함에 따라 S/E 변화량이 크게 증가하여 Mo-Ti 기판의 경우 500ppm, a-ITO 기판의 경우 250ppm까지만 사용이 가능함을 확인할 수 있었다. phenylglyoxylic acid가 본 발명의 함량범위 미만으로 포함된 비교예 2의 식각액의 경우 식각특성은 양호하나, 비교예 1과 마찬가지로 처리 캐파가 작음을 확인하였다. 이와 반대로 phenylglyoxylic acid가 본 발명의 함량범위를 초과하여 포함된 비교예3의 식각액의 경우 S/E 변화량은 1,000ppm까지 0.1μm 이내를 만족하여 매우 우수하였으나, 부분적 과식각으로 인해 식각프로파일이 불량하고, Cu damage가 다량 발생하였다. phenylglyoxylic acid 대신 oxalic acid을 사용한 비교예 4의 경우 비교예 3과 마찬가지로 S/E 변화량이 1000ppm까지 0.1μm 이내를 만족하나, 식각프로파일 불량과 Cu damage가 발생됨을 확인하였다.