



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042933
 (43) 공개일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>G02F 1/1368</i> (2006.01) <i>G02F 1/1333</i> (2006.01) <i>H01L 29/786</i> (2006.01)	(71) 출원인 동우 화인켐 주식회사 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
(52) CPC특허분류 <i>G02F 1/1368</i> (2013.01) <i>G02F 1/133345</i> (2013.01)	(72) 발명자 전현수 서울특별시 강북구 도봉로 96다길 5, 401호
(21) 출원번호 10-2015-0142159	김태용 서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트 101동 807호
(22) 출원일자 2015년10월12일	이은원 전라북도 익산시 궁동로 109, 주공8차아파트 805 동 602호
심사청구일자 없음	(74) 대리인 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 과산화수소, 불소화합물, 유기산, 폴리에틸렌이민 및 물을 일정 함량 포함하며 질산 및 황산을 포함하지 않는 구리계 금속막용 식각액 조성물 및 상기 식각액 조성물을 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01L 29/786 (2013.01)

G02F 2001/133302 (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 5 내지 25 중량%, (B) 불소화합물 0.01 내지 2 중량%, (C) 유기산 1 내지 10 중량%, (D) 폴리에틸렌이민 0.01 내지 2 중량%, 및 (E) 잔량의 물을 포함하며,

질산 및 황산을 포함하지 않는 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 5 내지 25 중량%,
- (B) 불소화합물 0.01 내지 2 중량%,
- (C) 유기산 1 내지 10 중량%,
- (D) 폴리에틸렌이민 0.01 내지 2 중량%, 및
- (E) 잔량의 물을 포함하며,

질산 및 황산을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 상기 구리막 및 구리 합금막으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄 막 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(NH₄F), 중불화암모늄(NH₄F₂), 플루오르화붕산염(NH₄BF₄), 플루오르화수소암모늄(NH₄FHF), 플루오르화칼륨(KF), 플루오르화수소칼륨(KHF₂), 불화알루미늄(AlF₃) 및 테트라플루오로붕산(HBF₄)로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 유기산은 아세트산, 부탄산, 시트르산, 포름산, 글루콘산, 글리콜산, 말론산, 펜탄산, 젖산 및 옥살산으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 폴리에티렌이민은 중량평균분자량이 300 내지 70,000인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 두께가 5,000Å 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

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

배경 기술

[0002]

반도체 장치에서 기판 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]

종래에는 게이트와 소스/드레인 전극용 배선 재료로 알루미늄 또는 이의 합금과 다른 금속이 적층된 금속막이 사용되었다. 알루미늄은 가격이 저렴하고 저항이 낮은 반면, 내화학성이 좋지 못하고 후 공정에서 힐락(hilllock)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 몰리브덴막, 구리막과 몰리브덴 합금막, 구리합금막과 몰리브덴 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 발생하였다.

[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 없는 문제점도

있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은, 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서,
- [0008] 구리계 금속막을 식각함에 있어서, 편측 식각 변화량이 적어 식각 프로파일이 우수하며, 식각 속도가 양호하고 시디 로스(CD loss, critical dimension loss) 발생을 막아 우수한 식각 직진성을 구현할 수 있는 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 상기 식각액 조성물을 사용하여 액정표시장치용 어레이 기판을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0011] 조성물 총 중량에 대하여,
- [0012] (A) 과산화수소 5 내지 25 중량%,
- [0013] (B) 불소화합물 0.01 내지 2 중량%,
- [0014] (C) 유기산 1 내지 10 중량%,
- [0015] (D) 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 0.01 내지 2 중량%, 및
- [0016] (E) 잔량의 물을 포함하며,
- [0017] 질산 및 황산을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은
- [0020] a) 기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- [0021] b) 상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0022] c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0023] d) 상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0024] e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계; 를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,
- [0025] 상기 a) 단계는 기판상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0026] 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.
- [0028] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 식각액 조성물은 편측 식각(side etch, S/E) 변화량이 적고, 식각 속도가 양호하여 5,000Å 이상의 금속막 식각시에도 식각액 조성물에 노출되는 시간을 줄임으로써 CD loss(critical dimension loss) 발생이 없고, 우수한 식각 직진성을 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 구리계 금속막용 식각액 조성물 및 이를 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명의 식각액 조성물은 유기산 및 폴리에틸렌이민을 일정 함량으로 포함하고, 질산 및 황산을 포함하지 않음에 따라 구리계 금속막의 식각 시에 식각 프로파일, 식각 직진성이 우수하고, 처리매수에 따른 편측식각(side etch) 변화량이 적은 특징을 제공한다.
- [0033] 본 발명은, 조성물 총 중량에 대하여,
- [0034] (A) 과산화수소 5 내지 25 중량%,
- [0035] (B) 불소화합물 0.01 내지 2 중량%,
- [0036] (C) 유기산 1 내지 10 중량%,
- [0037] (D) 폴리에틸렌이민(polyethyleneimine) 0.01 내지 2 중량%, 및
- [0038] (E) 잔량의 물을 포함하며,
- [0039] 질산 및 황산을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명의 구리계 금속막용 식각액 조성물이 질산 및 황산을 포함할 경우 부분 또는 전체적으로 과식각 되어 CD loss가 커져 패턴이 유실될 수 있고, 부분 과식각 현상으로 인해 패턴이 단선되거나, 직진성이 나빠지는 문제가 발생하여 바람직하지 않다.
- [0042] 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.
- [0043] 특히, 상기 구리계 금속막은 막 두께가 5,000Å 이상인 후막일 수 있다.
- [0045] 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), 프로트악티늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 구리 합금막 등을 들 수 있다.
- [0046] 또한 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다.
- [0047] 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.
- [0048] 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.
- [0049] 특히, 본 발명의 식각액 조성물은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층 막에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0051] 이하, 본 발명의 식각액 조성물을 구성하는 각 성분을 설명한다.

[0053] (A) 과산화수소

[0054] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 과산화수소(H_2O_2)는 주산화제로 사용되는 성분으로서, 구리계 금속막의 식각 속도에 영향을 주며 후술하는 불소화합물의 활성도를 높여주는 역할도 한다.

[0056] 상기 과산화수소는 조성물 총 중량에 대하여, 5 내지 25 중량%로 포함되며, 8 내지 15 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 과산화수소의 함량이 5 중량% 미만인 경우 구리계 금속막의 단일막, 또는 상기 단일막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막에 대한 식각력 저하를 야기하여 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 식각 속도가 느려질 수 있다. 반면 25 중량%를 초과할 경우 구리이온 증가에 따른 발열 안정성이 크게 저하될 수 있고, 식각 속도가 전체적으로 빨라져 공정을 컨트롤하는 것이 어려워질 수 있다.

[0058] (B) 불소화합물

[0059] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 불소화합물은 물 등에 해리되어 플루오르 이온(F^-)을 제공할 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 불소화합물은 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금을 포함하는 구리계 금속막의 식각시, 몰리브덴 계 막의 식각 속도에 영향을 주는 보조산화제이며, 상기 몰리브덴계 막은 바람직하게는 몰리브덴 합금막일 수 있다.

[0061] 상기 불소화합물은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 사용하며, 용액 내에서 플루오르 이온 또는 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 화합물이면 그 종류를 특별히 한정하지 않는다.

[0062] 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(HBF_4) 으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 보다 바람직하게는 불화암모늄(NH_4F)을 사용할 수 있다.

[0064] 상기 불소화합물은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함되며, 0.05 내지 1 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기 불소화합물의 함량이 0.01 중량% 미만일 경우 몰리브덴 합금막의 식각 속도가 느려지고 잔사가 발생할 수 있다. 반면 2 중량%를 초과할 경우 몰리브덴 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.

[0066] (C) 유기산

[0067] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 유기산은 처리매수 향상제로서 구리계 금속막을 식각함에 있어 처리 매수를 높이는 역할을 한다. 기존에 사용되고 있는 유기산 중 이미노디아세트산(IDA, Iminodiacetic acid) 등의 경우 구리계 금속막의 식각시 처리 매수 향상을 위해 필수 요소였지만, 자체 경시가 있어 시간이 지날수록 처리매수 및 편측 식각(Side etch) 변화량이 불량해지는 현상이 발생하였다.

[0068] 기존의 구리계 금속막의 식각에 사용된 유기산의 사용 예는 있지만, 모든 유기산이 처리매수 향상에 기여하지는 못하였고, 구연산 등 일부만이 처리매수에 따른 편측 식각 변화량을 줄여주어 공정마진을 향상시킬 수 있었다.

[0069] 그러나 본 발명에서는 유기산의 종류를 특별히 한정하지 않으며, 상기 유기산의 구체적인 예로서 아세트산(acetic acid), 부탄산(butanoic acid), 시트르산(citric acid), 포름산(formic acid), 글루콘산(gluconic acid), 글리콜산(glycolic acid), 말론산(malonic acid), 펜탄산(pentanoic acid), 젖산(lactic acid) 및 옥살산(oxalic acid) 등을 들 수 있고, 이로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 시트르산

을 사용할 수 있다.

[0070] 상기 유기산은 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 포함되며, 3 내지 8 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기한 기준으로 함량이 1 중량% 미만인 경우 금속막의 식각 속도 조절이 불가능하다. 반면 함량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 금속막의 식각 속도가 현저히 느려져 공정의 진행이 느려지고, 우수한 식각 효과를 얻기 어렵다.

(D) 폴리에틸렌이민(Polyethyleneimine)

[0073] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 폴리에틸렌이민은 분자 내 질소 원자를 포함하는 에틸렌이민(ethyleneimine)이 반복적으로 연결되어 있는 것을 말한다. 폴리에틸렌이민은 분자내 다량의 질소원자를 포함하는 구조로 인해, 구리막을 식각한 후에 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 둘러쌈으로써 구리 이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제하게 된다. 이렇게 구리 이온의 활동도를 낮추게 되면, 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행할 수 있게 된다. 또한, 상기 폴리에틸렌이민은 표면 장력을 저하시켜, 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 한다.

[0074] 상기 폴리에틸렌이민은 중량평균분자량이 일정 범위 이내에 포함되는 것으로부터 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 상기 폴리에틸렌이민의 중량평균분자량은 특별히 한정하지 않으나, 바람직하게는 300 내지 70,000일 수 있다.

[0076] 상기 폴리에틸렌이민은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함되며, 0.1 내지 1 중량%로 포함되는 것이 보다 바람직하다. 상기한 기준으로 함량이 0.01 중량% 미만인 경우 과산화수소의 분해가 가속화되고 식각 균일성이 저하되는 문제점이 생길 수 있다. 반면 함량이 2 중량%를 초과하는 경우 과식각이 발생하는 단점이 있다.

(E) 물

[0079] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 물은 특별히 한정하지 않으나, 반도체 공정용으로서 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하며, 물속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 비저항값이 $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 이상인 탈이온수를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0081] 상기 물은 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량으로 포함된다.

[0083] 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.

[0085] 본 발명의 구리계 금속막용 식각액 조성물은 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하며, 각 구성 성분들은 통상적으로 공지된 방법에 의해서 제조가 가능하다.

[0087] 또한, 본 발명은

[0088] a) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계,

[0089] b) 상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계,

[0090] c) 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하는 구리계 금속막의 식각 방법에 관한 것이다.

- [0091] 본 발명의 식각 방법에서, 상기 광반응 물질은 통상적인 포토레지스트 물질인 것이 바람직하며, 통상적인 노광 및 현상 공정에 의해 선택적으로 남겨질 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명은
- [0094] a) 기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- [0095] b) 상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0096] c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0097] d) 상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0098] e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계; 를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,
- [0099] 상기 a) 단계는 기판상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0100] 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.
- [0102] 상기 구리계 금속막은 막의 구성 성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 특히 구리계 금속막은 막 두께가 5,000 Å 이상의 후막일 수 있다.
- [0103] 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.
- [0104] 상기 구리계 금속막은 특별히 한정하지 않으나 상기 단일막의 구체적인 예로서, 구리(Cu)막; 구리를 주성분으로 하며 네오디뮴(Nd), 탄탈륨(Ta), 인듐(Indium), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 텉스텐(W), 프로트악티늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 구리 합금막; 등을 들 수 있다.
- [0105] 또한 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다.
- [0106] 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.
- [0107] 상기 몰리브덴 합금층은 예컨대, 몰리브덴을 주성분으로 하며 네오디뮴(Nd), 탄탈륨(Ta), 인듐(Indium), 팔라듐(Pd), 니오븀(Nb), 니켈(Ni), 크롬(Cr), 마그네슘(Mg), 텉스텐(W), 프로트악티늄(Pa) 및 티타늄(Ti) 등으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 합금 형태의 층을 의미할 수 있다.
- [0108] 특히, 본 발명의 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층 막에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0109] 또한, 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.
- [0111] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.
- [0112] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선 및/또는 소스 및

드레인 전극을 포함할 수 있다.

[0114] 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 정해질 것이다.

<실시예 및 비교예> 식각액 조성물의 제조

하기 표 1에 나타낸 조성 및 함량으로 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 식각액 조성물 180 kg을 각각 제조하였다.

표 1

(중량%)

	과산화수소	불소화합물 B-1	유기산		polyethyleneimine					질산	황산	탈이온수
			C-1	C-2	MW 300	MW 600	MW 1200	MW 1800	MW 10000			
실시예 1	8	0.2	5.0		0.05					-	-	잔량
실시예 2	8	0.2	5.0			0.05				-	-	잔량
실시예 3	8	0.2	5.0				0.05					잔량
실시예 4	8	0.2	5.0					0.05				잔량
실시예 5	8	0.2	5.0						0.05			잔량
실시예 6	8	0.2	5.0							0.05		잔량
실시예 7	8	0.2	-	5.0	0.05					-	-	잔량
비교예 1	8	0.2	5.0		-					0.05	-	잔량
비교예 2	8	0.2	5.0		-					-	0.05	잔량
비교예 3	8	0.2	5.0		0.05					0.05	0.05	잔량
비교예 4	8	0.2	5.0		0.05						0.05	잔량

[0120] 주)

[0121] B-1: 불화암모늄(NH₄F)

[0122] C-1: 시트르산

[0123] C-2: 이미노디아세트산

<실험예> 식각액 조성물의 성능 테스트

[0126] 상기 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 식각액 조성물의 성능 테스트에는 유리(SiO₂) 기판 상에 구리계 금속막으로 Cu/Mo-Ti 5,000Å/100Å 이 증착된 박막 기판을 시편으로 사용하였고, 포토리소그래피 공정을 통하여 기판 상에 소정의 패턴을 가진 포토레지스트가 형성되도록 하였다. 하기와 같이 성능 테스트를 진행하였다.

[0128] 실험예 1. 식각 직진성 테스트

[0129] 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 30°C 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 300초 정도로 진행하였다.

[0130] 기판을 넣고 분사를 시작하여 50 내지 300초의 식각 시간이 다 되면 꺼내어 탈이온수로 세정한 후, 열풍 건조장치를 이용하여 건조하였다. 세정 및 건조 후 기판을 절단하고, 상기 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 프로파일단면을 전자주사현미경(SEM: Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0131] <평가 기준>

[0132] ○: $\Delta S/E$ 양이 0.07 이하

[0133] △: $\Delta S/E$ 양이 0.07 초과 내지 0.1 미만

[0134] X: $\Delta S/E$ 양이 0.1 이상

[0135] pattern out: 패턴 유실

[0137] 실험예 2. 편측 식각 변화 테스트

[0138] 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 30°C 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 300초 정도로 진행하였다.

[0139] 기판을 넣고 분사를 시작하여 50 내지 300초의 식각 시간이 다 되면 꺼내어 탈이온수로 세정한 후, 열풍 건조장치를 이용하여 건조하였다. 세정 및 건조 후 기판을 절단하고, 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 편측 식각(Side Etch) 단면은 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였다.

[0140] 단면을 전자주사현미경(SEM: Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 측정하였다. 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[0141] 편측 식각(side etch)은 식각 후에 측정된 포토레지스트 끝단과 하부 금속 끝단 사이의 거리를 의미한다. 편측 식각량이 변하면, TFT 구동 시 신호 전달 속도가 변화하게 되어 얼룩이 발생할 수 있기 때문에, 편측 식각 변화량은 최소화하는 것이 바람직하다. 본 테스트에서는 편측 식각 변화량이 $\pm 0.07 \mu\text{m}$ 이하인 조건이 충족되는 식각액 조성물의 경우 식각 공정에 계속 사용할 수 있는 것으로 정하였다.

[0143] 실험예 3. 식각 속도 측정

[0144] 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 상기 실시예 1~7 및 비교예 1~4의 식각액 조성물을 각각 넣고, 식각액 조성물의 온도를 약 30°C 내외로 설정하여 가온하였다. 총 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD etching 공정에서 통상 50 내지 300초 정도로 진행하였다. 육안으로 엔드포인트 검출(End Point Detection, EPD)을 측정하여 시간에 따른 식각 속도(E/R, Etch Rate)를 얻었으며, 식각 속도는 종방향의 식각 속도만으로 평가하였다. 식각을 진행한 금속막의 두께를 EPD로 나누면, 시간(초)당 식각 두께(\AA)인 식각 속도($\text{\AA}/\text{sec}$)를 구할 수 있으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Etch Rate ($\text{\AA}/\text{sec}$)	Side Etch (μm)	$\Delta S/E$ (n=3)	식각 직진성
실시예 1	175.0	0.37	0.03	○
실시예 2	148.6	0.39	0.04	○
실시예 3	176.2	0.32	0.03	○
실시예 4	172.8	0.44	0.05	○

실시예 5	145.2	0.49	0.04	○
실시예 6	150.2	0.42	0.05	○
실시예 7	188.4	0.21	0.07	○
비교예 1	230.6	0.26	0.09	△
비교예 2	296.2	0.25	0.10	△
비교예 3	218.4	0.16	0.13	X
비교예 4	222.8	0.21	0.11	X

[0147] 상기 표 2를 통해 알 수 있듯이, 실시예 1~7의 식각액 조성물은 모두 양호한 식각 특성을 나타내었다. 세부적으로, 구리막의 두께가 5,000Å 이상인 후막에서 편측식각 변화량($\Delta S/E$)이 $0.07\mu\text{m}$ 이하이므로, 우수한 식각 직진성을 나타내는 것을 확인하였다.

[0148] 반면, 폴리에틸렌이민을 포함하지 않는 식각액 조성물인 비교예 1~2의 경우 실시예에 비해 식각 직진성이 떨어지는 것을 확인하였으며, 편측 식각 변화량도 $0.09\mu\text{m}$ 이상으로 부적합한 수준인 것을 확인하였다. 또한, 폴리에틸렌이민을 포함하지만, 질산 및/또는 황산을 포함하는 식각액 조성물인 비교예 3~4의 경우 식각 직진성이 매우 나빠지는 문제가 있음을 확인하였다.

专利名称(译)	制造用于液晶显示器的阵列基板的方法					
公开(公告)号	KR1020170042933A	公开(公告)日	2017-04-20			
申请号	KR1020150142159	申请日	2015-10-12			
[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					
[标]发明人	JEON HYUN SU 전현수 KIM TAE YONG 김태용 LEE EUN WON 이은원					
发明人	전현수 김태용 이은원					
IPC分类号	G02F1/1368 G02F1/1333 H01L29/786					
CPC分类号	G02F1/1368 G02F1/133345 H01L29/786 G02F2001/133302					
代理人(译)	的专利法.					
外部链接	Espacenet					

摘要(译)

本发明涉及一种制造液晶显示装置的阵列基板的方法。更具体地说，本发明涉及含有一定量过氧化氢，氟化合物，有机酸，聚乙烯亚胺和水的铜基金属膜的蚀刻剂组合物，以及制造液晶阵列基板的方法使用蚀刻剂组合物的显示装置。

	과산화 수소	불소 화합물 B-1	유기산		polyethyleneimine						질산	황산	탈 이 온수
			C-1	C-2	MW 300	MW 600	MW 1200	MW 1800	MW 10000	MW 70000			
설시예 1	8	0.2	5.0		0.05						-	-	잔량
설시예 2	8	0.2	5.0			0.05					-	-	잔량
설시예 3	8	0.2	5.0				0.05						잔량
설시예 4	8	0.2	5.0					0.05					잔량
설시예 5	8	0.2	5.0						0.05				잔량
설시예 6	8	0.2	5.0							0.05			잔량
설시예 7	8	0.2	-	5.0	0.05						-	-	잔량
비교예 1	8	0.2	5.0		-						0.05	-	잔량
비교예 2	8	0.2	5.0		-						-	0.05	잔량
비교예 3	8	0.2	5.0		0.05						0.05	0.05	잔량
비교예 4	8	0.2	5.0		0.05						0.05		잔량