



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0070514
 (43) 공개일자 2013년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/136 (2006.01) *C09K 13/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0128292
 (22) 출원일자 2012년11월13일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020110137662 2011년12월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
윤영진
 전라북도 전주시 덕진구 호성동1가 851번지 진흥
 더블파크 305동 1001호
유인호
 전라북도 익산시 팔봉동 파인골드빌아파트 2차
 204-1006호
조성배
 서울특별시 송파구 풍납1동 483-16번지 301호
 (74) 대리인
한양특허법인

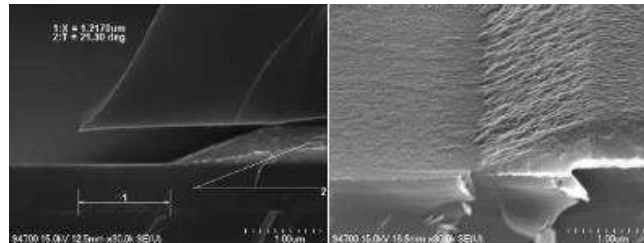
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **액정 표시장치용 어레이 기판 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 a)기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계; b)상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계; c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계; d)상기 반도체층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및 e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서, 상기 a)단계 또는 d)단계는 구리계 금속막을 식각하여 각각의 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 식각에 사용되는 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 E)잔량의 물을 포함하는 것임을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

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 반도체층을 형성하는 단계;
- d)상기 반도체층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

상기 a)단계 또는 d)단계는 구리계 금속막을 식각하여 각각의 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 식각에 사용되는 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 E)잔량의 물을 포함하는 것임을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 액정표시장치용 어레이 기판이 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 식각에 사용되는 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, D) 질소 원자와 술포산을 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%을 더 포함하는 것임을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 4

조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 E)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막의 식각액 조성물은 D) 질소 원자와 술포산을 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 B)함불소 화합물은 불화암모늄, 불화나트륨, 불화칼륨, 중불화암모늄, 중불화나트륨 및 중불화칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 C)수용성 시클릭 아민 화합물은 아미노테트라졸, 이미다졸, 인돌, 푸린, 피라졸, 피리딘, 피리미딘, 피롤, 피롤리딘 및 피롤린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 상기 D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상에서 상기 포스폰산 유도체는 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP: 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid), 니트릴로트리스(메틸렌)트리포스폰산(Nitrilotris(methylene)triphosphonic acid), (1,6-헥산디일비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스포스폰산((1,6-Hexanediylbis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid), (에틸렌비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스 포스폰산((Ethylenebis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid) 및 (에틸렌비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스 포스폰산((Ethylenebis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 상기 포스폰산 유도체는 상기 나열된 포스폰산 유도체들의 나트륨염 및 칼륨염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것임을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 5에 있어서, 상기 E) 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물은 설파민산(Sulfamic acid), 설파제(Sulfonamide), 및 그 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 10

청구항 4에 있어서, 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 및 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과, 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물.

청구항 11

- I)기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- II)상기 I)단계에서 형성된 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- III) 청구항 4의 식각액 조성물을 사용하여 상기 II)단계에서 처리된 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하는 구리계 금속막의 식각방법.

청구항 12

청구항 4의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 전극 및 소스/드레인 전극 중 어느 하나 이상을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법; 구리계 금속막의 식각액 조성물; 및 상기 식각액 조성물을 사용하는 구리계 금속막의 식각방법에 관한 것이다.

배경기술

[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] 이러한 반도체 장치에서, 최근 금속배선의 저항이 주요한 관심사로 떠오르고 있다. 왜냐하면 TFT-LCD(thin film transistor-liquid crystal display)에 있어서 RC 신호지연 문제를 해결하는 것이 패널크기 증가와 고해상도 실현에 관건이 되는데, 저항이 RC 신호지연을 유발하는 주요한 인자이기 때문이다. 따라서, TFT-LCD의 대형화에 필수적으로 요구되는 RC 신호지연의 감소를 실현하기 위해서는, 저저항의 물질을 개발하는 것이 필수적이다.

- [0004] 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 저항이 크기 때문에 대형 TFT LCD에 사용되는 게이트 및 데이터 배선 등으로 사용하기 어렵다. 따라서, 저저항 금속막으로서 구리막 및 구리 몰리브덴막 등의 구리계 금속막과 그에 대한 식각액 조성물이 주목을 받고 있다.
- [0005] 그런데, 구리계 금속막의 개발은 별론으로 하고, 현재까지 알려진 구리계 금속막에 대한 식각액 조성물들은 사용자의 요구를 충분히 만족시키지 못하고 있다.
- [0006] 예를 들어, 대한민국 공개특허 10-2003-0082375호에는 과산화수소수, 유기산, 인산염, 질소, 플루오르 화합물 및 탈이온수를 포함하는 구리 단일막 또는 구리 몰리브덴막의 식각용액이 개시된다. 상기 과산화수소계 식각액 조성물은 구리계 금속막에 대한 식각특성은 우수하나, 식각액 내로 용출되는 구리이온의 농도가 높아짐에 따라, 과산화수소의 연쇄분해 반응에 의한 과열이 발생하므로 공정상 위험이 상존하고, 충분한 식각이 진행되지 않는 문제점이 있다.
- [0007] 또한, 대한민국 공개특허 10-2009-0042173호에는 과산화이황산암모늄((NH₄)₂S₂O₈, ammonium persulfate), 무기산, 아세테이트염, 불소함유 화합물, 술폰산 화합물, 아졸계 화합물 및 물을 포함하는 식각액 조성물이 개시된다. 상기 식각액 조성물은 과열 안정성은 해결하지만, 식각을 위해 킬레이팅제의 첨가가 필요하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2003-0082375호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2009-0042173호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 구리계 금속막의 식각시 산화제로 사용되는 과산화수소를 배제하고 식각시 식각액 내에 존재하는 구리이온의 농도를 조절하는 것에 의해, 과산화수소의 연쇄분해 반응에 의한 과열로 인한 위험을 원천적으로 차단함과 동시에 다량의 과산화수소를 사용할 때와 동등 이상의 식각특성을 유지하는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 식각시 직선성이 우수하며 낮은 각도의 테이퍼프로파일을 제공하고, 금속막의 잔사를 발생시키지 않는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 게이트 전극과 게이트 배선 및 소스/드레인 전극과 데이터 배선의 일괄 식각이 가능한 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 구리계 금속막의 식각액 조성물을 이용하여 액정표시장치용 어레이 기판을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은,
- [0014] a)기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0015] b)상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0016] c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0017] d)상기 반도체층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0018] e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에

있어서,

- [0019] 상기 a)단계 또는 d)단계는 구리계 금속막을 식각하여 각각의 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 식각에 사용되는 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 F)잔량의 물을 포함하는 것임을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 상기 a)단계는 기판 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 상기 식각액 조성물로 식각하여 게이트 전극을 형성하는 단계를 포함하며, 상 d)단계는 반도체층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 상기 식각액 조성물로 식각하여 소스/드레인 전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 F)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공한다.
- [0022] 또한, 본 발명은
- [0023] I)기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- [0024] II)상기 I)단계에서 형성된 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- [0025] III) 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기 II)단계에서 처리된 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하는 구리계 금속막의 식각방법을 제공한다.
- [0026] 상기 식각방법에서, 상기 광반응 물질로는 통상적인 포토레지스트 물질이 사용될 수 있으며, 통상적인 노광 및 현상 공정에 의해 선택적으로 남겨질 수 있다.
- [0027] 또한, 본 발명은, 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 전극 및 소스/드레인 전극 중에서 어느 하나 이상을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 식각액 조성물은 과초산의 함량을 최소화하고, 과산화수소의 배제로 연쇄분해 반응에 의한 과열로 인한 위험을 원칙적으로 차단하면서도, 다량의 과산화수소를 사용할 때와 동등 이상의 식각특성을 유지하므로, 구리계 금속막의 식각 효율을 크게 향상시킨다.
- [0029] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 조성이 단순하여 조성물의 컨트롤이 용이하다는 효과가 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 구리계 금속막을 식각할 때, 직선성이 우수한 테이퍼프로파일을 구현하며, 잔사를 발생시키지 않으므로 전기적인 쇼트나 배선의 불량, 휘도의 감소 등의 문제를 야기하지 않는다.
- [0031] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 게이트 전극과 게이트 배선 및 소스/드레인 전극과 데이터 배선을 일괄 식각하는 것을 가능하게 하므로, 식각공정을 단순화시키며 공정수율을 극대화시킨다.
- [0032] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 상기와 같은 효과를 제공하므로 대화면, 고휘도의 회로가 구현되는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조시에 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도1은 본 발명의 실시예1의 식각액 조성물로 식각한 구리/티타늄 이중막의 표면의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0035] 본 발명은 조성물 총 중량에 대하여, A)과초산(peracetic acid) 1 내지 10 중량%, B)함불소 화합물 0.01 내지 2 중량%, C)수용성 시클릭 아민 화합물 0.01 내지 5 중량%, D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.1 내지 5 중량%, 및 F)잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각액 조성물에 관한 것이다.

- [0036] 본 발명에서 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 구리 또는 구리 합금의 단일막(구리 질화막, 구리 산화막 등 포함); 및 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함하는 개념이다.
- [0037] 상기 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 이중막, 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 의미하며, 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.
- [0038] 또한, 상기 몰리브덴 합금층은 예컨대, 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 및 인듐(In) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 금속과 몰리브덴의 합금으로 이루어진 층을 의미한다.
- [0039] 특히, 본 발명의 식각액 조성물은 구리합금막 또는 구리/티타늄 막에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 A)과초산(per acetic acid)에서 분리된 아세테이트 이온은 구리표면과의 교착을 통해 Cu의 식각 속도를 제어해주는 역할을 한다.
- [0041] 상기 과초산은 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 2 내지 5 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 과초산이 1 중량% 미만으로 포함되면 Cu 식각력이 현저히 저하되어 적절한 식각 시간을 유지하기 어렵고, 식각 균일성도 저하되며, 10 중량%를 초과하면 Cu 식각속도가 현저히 증가하여 Cu 식각량을 제어하기가 어렵고 공정 제어 또한 어려움을 가지게 된다.
- [0042] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 B)함 불소 화합물은 티타늄 금속막을 식각함과 동시에 하부 막 잔사를 제거하는 주 성분이다.
- [0043] 상기 B)함불소 화합물은, 이 분야에서 통상적으로 사용되는 물질로서 용액 내에서 플루오르 이온 혹은 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 불화암모늄(ammonium fluoride: NH_4F), 불화나트륨(sodium fluoride: NaF), 불화칼륨(potassium fluoride: KF), 중불화암모늄(ammonium bifluoride: NH_4FHF), 중불화나트륨(sodium bifluoride: NaFHF), 중불화칼륨(potassium bifluoride: KFHF) 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.
- [0044] 상기 함불소 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 0.1 내지 1 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 함불소 화합물이 0.01 중량% 미만으로 포함되면 금속 식각 잔사가 발생될 수 있으며, 2 중량%를 초과하여 포함되면 유리기관의 Glass Damage 가 커지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 C)수용성 시클릭 아민 화합물은 구리계 금속의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD Loss)를 줄여주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다. 상기 C)수용성 시클릭아민 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 0.01 내지 3 중량%로 포함되는 것이 더욱 바람직하다. 상기 C)수용성 시클릭 아민 화합물의 함량이 0.01 중량% 미만인 경우, 시디로스가 너무 크게 발생될 수 있으며, 5 중량%를 초과하는 경우, 구리의 식각속도는 빨라지고 몰리브덴 또는 몰리브덴합금의 식각속도는 느려지기 때문에 씨디로스가 커지고 몰리브덴 또는 몰리브덴합금의 잔사가 남을 가능성이 증가한다.
- [0046] 상기 C)수용성 시클릭 아민 화합물로는 아미노테트라졸(aminotetrazole), 이미다졸(imidazole), 인돌(indole), 퓨린(purine), 피라졸(pyrazole), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 피롤(pyrrole), 피롤리딘(pyrrolidine), 피롤린(pyrroline) 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 함량은 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%가 바람직하다. 상기 D)포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우, 식각 균일성이 저하되고 과초산의 분해가 가속화되는 문제가 발생하며, 5 중량%를 초과하면 Cu 식각속도가 너무 빨라지며 상대적으로 티타늄 하부막은 평장히 느리게 식각이 진행된다.

- [0048] 상기 D) 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물에 있어서, 포스폰산 유도체의 대표적인 예로는 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스폰산(HEDP: 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid), 니트릴로트리스(메틸렌)트리포스폰산(Nitrilotris(methylene)triphosphonic acid), (1,6-헥산디일비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스포스폰산((1,6-Hexanediybis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid), (에틸렌비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스포스폰산((Ethylenebis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid), (에틸렌비스(니트릴로비스(메틸렌)))테트라키스포스폰산((Ethylenebis(nitrilobis(methylene)))tetrakisphosphonic acid)을 들 수 있으며, 포스폰산 유도체 염의 대표적인 예로는 상기 나열된 포스폰산 유도체들의 나트륨염 및 칼륨염을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명의 식각액 조성물은 E) 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [0050] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 E) 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물은 과수계 보다 상대적으로 자체 분해율이 높은 과초산의 분해율을 억제해주는 역할을 수행하여 제품의 유효기간을 늘려주는 효과를 가지고 있다.
- [0051] 상기 E) 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물이 0.1중량% 미만으로 포함되면 과초산의 분해 억제력이 현저히 떨어져서 과초산계 에칭액의 자체경시 안정성 확보가 어렵고, 5 중량%를 초과하면 Cu 에칭 속도가 현저히 증가하여 Cu 식각량을 제어하기가 어려울 뿐만 아니라 공정 제어에도 어려움을 갖게 된다.
- [0052] 상기 E) 한분자 내에 질소 원자와 술폰산을 갖는 수용성 화합물은 설파민산(Sulfamic acid), 설파제(Sulfonamide) 및 그 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [0053] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 F)물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 탈이온수가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 물의 비저항 값(즉, 물속에 이온이 제거된 정도)이 18MΩ/cm 이상인 탈이온수를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명의 식각액 조성물은 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있으며, 첨가제의 대표적인 예로는 금속 이온 봉쇄제, 부식 방지제 등을 들 수 있다.
- [0055] 본 발명의 식각액 조성물에 사용되는 A) 과초산(per acetic acid), B)함불소 화합물, C) 수용성 시클릭 아민 화합물, D) 유기산 및 무기산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 및 F) 잔량의 물은 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 식각액 조성물은 구리계 금속막으로 이루어진 액정표시장치의 게이트 전극과 게이트 배선 및 소스/드레인 전극과 데이터 배선을 일괄 식각할 수 있으며, 인듐산화막의 식각도 가능하다.
- [0057] 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 하기의 실시예는 본 발명의 범위 내에서 당업자에 의해 적절히 수정, 변경될 수 있다.

[0058] 실시예 1 및 비교예 1 내지 2: 식각액 조성물의 제조

[0059] 하기 표1에 나타난 조성에 따라, 각 성분들을 혼합하여 실시예1 및 비교예1 내지 2의 식각액 조성물을 각각 6 kg씩 제조하였다.

표 1

	과초산	NH ₄ HF ₂	수용성 시클릭 아민 화합물	HEDP	탈 이온수
실시예 1	4.0	0.5	0.5	2.0	93.0
비교예 1	4.0	0.5	0.5	0.01	94.9
비교예 2	4.0	0.5	0.5	7.0	88.0

[0061] (단위: 중량%)

[0062] *HEDP: 1-히드록시에틸리덴-1,1-디포스포닉산

[0063] **시험예: 식각액 조성물의 식각특성평가**

[0064] 상기에서 제조된 실시예1, 비교예1 및 비교예2의 식각액 조성물을 사용하여 스퍼터링법으로 유리 기판 상에 증착한 Cu/ Ti 금속막을 식각하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사) 내에 제조된 식각액을 넣고 온도를 28℃로 설정하여 가온한 후, 온도가 28±0.1℃에 도달하였을 때 식각 공정을 수행하였다. Cu/Ti 금속막의 총 식각 시간은 엔드포인트 검출(End Point Detection, EPD)을 기준으로 하여 오버 에치(Over Etch) 100%를 주어 실시하였다. 기판을 넣고 분사를 시작하여 식각이 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 식각 특성을 평가하여 하기 표2, 도 1 및 도 2에 나타냈다.

표 2

[0065]	막질	Side Etch(μm) (Cu 0 ppm)	Taper Angle(°) (Cu 0 ppm)	Cu Partial Etch 표면 Uniformity
실시예1	Cu/Ti	1.22	21.3	○
비교예1	Cu/Ti	-	-	X
비교예2	Cu/Ti	Cu Pattern out (Ti unetch)	Cu Pattern out (Ti unetch)	○

[0066] 주) ○: 좋음, △: 보통, X: 나쁨

[0067] 상기 표2, 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예1의 식각액 조성물은 양호한 식각특성을 나타냈다. 그러나, 비교예 2의 식각액 조성물의 경우는 HEDP가 과량 포함되어 Cu Etch 속도증가에 비해 티타늄(Ti) Etch 속도가 크게 감소하여 Cu가 Pattern Out되고, 티타늄이 Unetch 되는 현상이 나타났다. 또한, 실시예1의 식각액 조성물의 경우는 Cu의 부분 에칭 표면 균일성이 현저히 개선되었음을 알 수 있다. 반면, 비교예 1의 식각액 조성물은 HEDP가 극소량 포함되어 Cu 의 부분 에칭 표면 균일성이 개선되지 않았음을 알 수 있다.

[0068] **시험예 2: 식각액 조성물의 유효기간 특성평가**

[0069] 상기에서 제조된 실시예 1에 각각 Sulfamic Acid를 더 추가한 실시예 2 내지 4의 식각액 조성물을 사용하여 식각액 조성물이 상온 보관 후 식각 하고자 하는 금속의 Etch 속도가 변하기 직전까지를 유효기간으로 설정하였다.

표 3

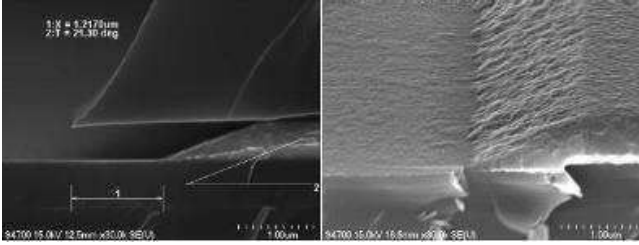
[0070]	과 초산	NH ₄ HF ₂	수용성 시클릭 아민 화합물	HEDP	Sulfamic Acid	탈 이온수	유효 기간 (실온, day)
실시예 2	4	0.5	0.5	2.0	2.0	93	3 day
실시예1	4	0.5	0.5	2.0	-	95	1 day
실시예 3	4	0.5	0.5	2.0	1.0	94	2 day
실시예 4	4	0.5	0.5	2.0	3.0	92	3 day

[0071] 상기 표 3에서 실시예 2를 살펴보면 Sulfamic Acid 2.0% 첨가 시 Etchant의 자체 경시 변화가 크지 않아서 사용 가능한 유효기간이 3 day로 실시예 1 대비하여 200% 사용기간이 연장된 결과를 나타내었다. 실시예 3에서는 실

시예 1에 비하여 유효기간이 1day 연장되었고 실시예 4에서는 Sulfamic Acid 3% 첨가했지만 유효기간이 더 길어 지지는 않았다.

도면

도면1



专利名称(译)	标题：制造液晶显示器阵列基板的方法		
公开(公告)号	KR1020130070514A	公开(公告)日	2013-06-27
申请号	KR1020120128292	申请日	2012-11-13
[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	YOON YOUNG JIN 윤영진 YU IN HO 유인호 CHO SEONG BAE 조성배		
发明人	윤영진 유인호 조성배		
IPC分类号	G02F1/136 C09K13/00		
CPC分类号	G02F1/1368 C09K13/00 H01B1/026 H01L29/786		
代理人(译)	汉阳专利事务所		
优先权	1020110137662 2011-12-19 KR		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

A) 在衬底上形成栅电极; b) 在包括栅电极的基板上形成栅极绝缘层; c) 在栅极绝缘层上形成半导体层; d) 在半导体层上形成源/漏电极; e) 形成连接到漏电极的像素电极, 其中在步骤a) 或d) 中, 蚀刻铜基金属膜以形成每个电极其中蚀刻步骤中使用的蚀刻剂组合物包含A) 1至10重量%的过乙酸, B) 0.01至2重量%的氟化合物, C) 水溶性环状物0.01至5重量%的胺化合物, D) 0.1至5重量%的至少一种选自磷酸衍生物及其盐, 和E) 残留量的水。它提供。

