



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0114654
(43) 공개일자 2015년10월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/136 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0038997
(22) 출원일자 2014년04월02일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
동우 화인켐 주식회사
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
(72) 발명자
이은원
전라북도 익산시 공동로 109, 805동 602호
정경섭
전라북도 전주시 완산구 구이로 2065, 105동 110
2호
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **액정표시장치용 어레이 기판의 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 금속 산화물막(액티브층)을 형성하는 단계; 및 d)상기 금속 산화물막 상에 폴리브덴 금속막(소스/드레인 전극)을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 d)단계는 상기 금속 산화물막 상에 폴리브덴 금속막을 형성하고, 상기 폴리브덴 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며, 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H₂O₂), B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상, C) 고리형 아민 화합물, D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상, E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

a)기관 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
 b)상기 게이트 전극을 포함한 기관 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
 c)상기 게이트 절연층 상에 금속 산화물막(액티브층)을 형성하는 단계; 및
 d)상기 금속 산화물막 상에 몰리브덴 금속막(소스/드레인 전극)을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 d)단계는 상기 금속 산화물막 상에 몰리브덴 금속막을 형성하고, 상기 몰리브덴 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,
 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기관의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 상기 액정표시장치용 어레이 기관은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기관인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기관의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
 상기 금속 산화물막은 AxByCzO(A, B, C는 각각 Zn, Cd, Ga, In, Sn, Hf, Zr, Ta, 또는 Ti로부터 선택되며; x, y 및 z≥0이며, 여기서 x, y, z 중 2개 이상은 0이 아니다)의 조합으로 이루어진 삼성분계 또는 사성분계 산화물을 함유하여 구성된 막인 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 4

조성물 총 중량에 대하여,
 A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%;
 B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%;
 C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%;
 D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; 및
 E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및
 F) 잔량의 물을 포함하며,
 몰리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막에서 상부 몰리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
 상기 D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 술폰산 0.5 내지 5.0 중량%, 유기과산 1 내지 5 중량%, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염을 3 내지 15 중량%로 포함하는 것인 것을 특

징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 식각액 조성물의 폴리브텐 금속막 : 금속 산화물막의 식각비는 9.9 : 0.1 ~ 10.0 : 0.0인 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 4에 있어서, 상기 B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 아세트산, 이미노디아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 부탄산, 시트르산, 이소시트르산, 포름산, 글루콘산, 글리콜산, 말론산, 옥살산, 펜탄산, 술폰벤조산, 석신산, 술폰석신산, 살리실산, 술폰살리실산, 벤조산, 락트산, 글리세르산, 말산, 타르타르산, 프로펜산, 및 이들의 칼륨염, 나트륨염, 및 암모늄염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 C) 고리형 아민 화합물은 5-아미노테트라졸, 툴리트리아졸, 벤조트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 이미다졸계 화합물, 인돌계 화합물, 푸린계 화합물, 피라졸계 화합물, 피리딘계 화합물, 피리미딘계 화합물, 피롤계 화합물, 피롤리딘계 화합물, 및 피롤린계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 4에 있어서,

상기 술폰산은 아미도술폰산(Amidosulfonic acid), 메탄술폰산(Methanesulfonic acid), 에탄술폰산(Ethanesulfonic acid), 파라-톨루엔술폰산(p-Toluenesulfonic acid), 3-불화메탄술폰산(Trifluoromethanesulfonic acid), 벤젠술폰산(Benzenesulfonic acid), 술폰산(sulfamic acid) 및 폴리스티렌술폰산(Polystyrene sulfonic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이고;

상기 유기과산은 과초산(Peracetic Acid), 과벤조산(Perbenzoic acid) 또는 이들의 혼합물이며;

상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid, 2-AEP), 디메틸 메틸포스포네이트(Dimethyl methylphosphonate, DMMP), 1-히드록시 에틸리덴-1,1-디포스폰산(1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid, HEDP), 아미노 트리스(메틸렌포스폰산) (Amino tris(methylene phosphonic acid), ATMP), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), EDTMP), 테트라케틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Tetramethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), TDTMP), 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), HDTMP), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)(Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid), DTPMP), 포스포노부탄-트리카르복실산(Phosphonobutane-tricarboxylic acid, PBTC), N-(포스포노메틸)이미노디아세트산 (N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, PMIDA), 2-카르복시에틸 포스폰산(2-carboxyethyl phosphonic acid, CEPA), 2-히드록시포스포노카르복실산 (2-Hydroxyphosphonocarboxylic acid, HPAA), 아미노-트리스-(메틸렌-포스폰산) (Amino-tris-(methylene-phosphonic acid), AMP) 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 10

청구항 4에 있어서, 상기 식각액 조성물은 금속이온 봉쇄제 또는 부식방지제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 식각액 조성물.

청구항 11

I)기판 상에 금속 산화물막을 형성하는 단계;

II)상기 금속 산화물막 상 위에 몰리브덴 금속막을 형성하는 단계;

III)상기 몰리브덴 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및

IV)식각액 조성물을 사용하여 상기 몰리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,

상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 배선 형성 방법.

청구항 12

청구항 4의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 소스 및 드레인 전극을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 TFT array 배선형성을 위한 몰리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막에서 하부 금속산화물 층에 어택(Attack)을 최소화하고, 상부 몰리브덴 금속막에 대해 직진성이 우수한 테이퍼 프로파일(Taper Profile)을 형성하며, 상부 몰리브덴 금속막만 선택적으로 식각하는 식각액 조성물, 이를 이용한 배선 형성 방법 및 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] TFT-LCD와 같은 반도체장치의 금속 배선 물질로 기판의 종류, 요구되는 특성에 따라 여러가지 금속 또는 이의 합금이 사용되는데, 예를 들면, Al, Al-Cu, Ti-W, Ti-N 등이 제안되어 있으며, TFT-LCD의 소스/드레인 배선용으로는 전기저항이 작은 Al 또는 이들의 합금이 많이 사용되었었다.

[0003] 그러나, 최근에는 공정 단순화, 원가 절감 및 기판의 대형화에 따른 전기적 특성의 개선 등의 이유로, 기존의 Cr 단일막, Al 또는 Al 합금의 단일막 또는 다중막(예, Mp/Al-Nd 이중막 또는 Mp/Al-Nd/Mo 삼중막) 대신에, Mo로 이루어진 단일막의 적용이 시도되고 있다.

[0004] 한편, 평판표시장치를 구동하기 위한 박막 트랜지스터의 반도체층은 주로 비정질 실리콘 또는 다결정 실리콘으로 형성되는데, 비정질 실리콘은 성막 공정이 간단하고 생산 비용이 적게 드는 장점이 있지만 전기적 신뢰성이 확보되지 못하는 문제가 있고, 다결정 실리콘은 높은 공정 온도로 인하여 대면적 응용이 매우 곤란하며, 결정화 방식에 따른 균일도가 확보되지 못하는 문제점이 있다.

[0005] 그런데, 산화물로 반도체층을 형성할 경우 낮은 온도에서 성막하여도 높은 이동도를 얻을 수 있으며 산소의 함량에 따라 저항의 변화가 커서 원하는 물성을 얻기가 매우 용이하기 때문에 최근 박막 트랜지스터로의 응용에 있어 큰 관심을 끌고 있다.

[0006] 예를 들어 TFT array 배선형성에 Mo 금속막/금속산화물로 이루어진 이중막을 적용한 박막 트랜지스터 제조 방법이 시도되고 있는데, 따라서 하부 금속산화물층에 대한 어택이 없이 몰리브덴 금속막만 선택적으로 식각할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.

[0007] 이와 관련하여 대한민국 공개특허 2010-0082094호는 과황산나트륨, 과황산칼륨 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 과산화물, 산화제, 함불소 화합물, 첨가제 및 탈이온수를 포함하는 구리막, 구리합금막, 티타늄막, 티타늄합금막, 몰리브덴 금속막, 몰리브덴합금막 또는 이들이 적층된 다중막의 식각조성물을 개시하고 있고, 대한민국 공개특허 2007-0005275호는 인산, 질산, 무기 인산염계 화합물 또는 무기 질산염계 화합물, 및 잔량의 물(H₂O)로 구성된 Mo, Al, Mo합금 또는 Al합금으로 이루어진 다중막 및 단일막을 습식 식각액 조성물을 개시하고 있다.

[0008] 그러나 상기 식각액 조성물은 Mo 금속막/금속산화물로 이루어진 이중막을 적용한 박막 트랜지스터 제조 방법에 있어서, 몰리브덴 금속막 식각 시 하부 금속산화물층을 어택(attack)할 우려가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 2010-0082094호
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 2007-0005275호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 증래기술의 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, TFT array의 배선형성 과정에서 폴리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막으로부터 상부 폴리브덴 금속막만 선택적으로 식각함으로써 하부 금속 산화물 막에 대한 어택(Attack)을 최소화하며, 상부 폴리브덴 금속막에 대해 직진성이 우수한 테이퍼 프로파일(Taper Profile)을 제공하며, 식각시 배선 사이에 잔사가 유발하지 않는 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 식각액 조성물을 이용한 배선 형성 방법 및 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은
- [0013] 본 발명은 조성물 총 중량에 대하여,
- [0014] A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%;
- [0015] B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%;
- [0016] C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%;
- [0017] D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; 및
- [0018] E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및
- [0019] F) 잔량의 물을 포함하며,
- [0020] 폴리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막에서 상부 폴리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 것을 특징으로 하는 식각액 조성물을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은
- [0022] I)기판 상에 금속 산화물막을 형성하는 단계;
- [0023] II)상기 금속 산화물막 상에 폴리브덴 금속막을 형성하는 단계;
- [0024] III)상기 폴리브덴 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- [0025] IV)식각액 조성물을 사용하여 상기 폴리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,
- [0026] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 배선 형성 방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은,

- [0028] a)기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0029] b)상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0030] c)상기 게이트 절연층 상에 금속 산화물막(액티브층)을 형성하는 단계; 및
- [0031] d)상기 금속 산화물 반도체층 상에 몰리브덴 금속막(소스/드레인 전극)을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0032] 상기 d)단계는 상기 금속 산화물 반도체층 상에 몰리브덴 금속막을 형성하고, 상기 몰리브덴 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,
- [0033] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스포산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명의 식각액 조성물을 사용하는 경우, TFT array의 배선형성을 위하여 형성되는 몰리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막으로부터 상부 몰리브덴 금속막만을 선택적으로 식각하는 것이 가능하여, 하부 금속 산화물 막에 대한 어택(Attack)을 최소화할 수 있다.
- [0035] 또한, 과산화수소의 분해 반응이 억제되므로 식각 안정성이 향상되며, 몰리브덴 금속막 식각시 직진성이 우수한 테이퍼 프로파일(Taper Profile)을 형성할 수 있으며, 배선 사이에 잔사가 유발되지 않기 때문에 효율적으로 TFT array의 배선형성공정을 수행할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 본 발명은 조성물 총 중량에 대하여,
- [0037] A) 과산화수소(H₂O₂) 5.0 내지 25.0 중량%;
- [0038] B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%;
- [0039] C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%;
- [0040] D) 술폰산, 유기과산, 및 포스포산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; 및
- [0041] E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및
- [0042] F) 잔량의 물을 포함하며,
- [0043] 몰리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막에서 상부 몰리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 것을 특징으로 하는 식각액 조성물에 관한 것이다.

[0044] 본 발명에서 ‘금속 산화물막’은 통상 AxByCzO(A, B, C는 각각 Zn, Cd, Ga, In, Sn, Hf, Zr, Ta, 또는 Ti로부터 선택되며; x, y 및 z≥0이며, 여기서 x, y, z 중 2개 이상은 0이 아니다)의 조합으로 이루어진 삼성분계 또는 사성분계 산화물을 함유하여 구성된 막으로서, 산화물 반도체층이라고 불리거나 또는 산화물 반도체층을 구성하는 막일 수 있다.

[0045] 본 발명의 식각액 조성물의 몰리브덴 금속막 : 금속 산화물막의 식각비는 9.9 : 0.1 ~ 10.0 : 0.0이며, 바람직하게는 10.0 : 0.0이다. 하부 금속산화물막이 식각되면 Transistor특성이 변하게 되므로, 상기와 같은 식각비를 충족하여야 한다.

[0046] 상기 A) 과산화수소(H₂O₂)는 상부 몰리브덴 금속막의 식각의 주산화제 역할을 한다. 상기 A) 과산화수소(H₂O₂)는 조성물 총 중량에 대하여, 5.0 내지 25.0 중량%로 포함되고, 바람직하게는 8.0 내지 20.0중량%로 포함된다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 식각력이 부족하여 충분한 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 25.0 중량%를 초

과하여 포함될 경우, 식각 속도가 전체적으로 빨라지기 때문에 공정 컨트롤이 어렵다.

- [0047] 상기 B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 pH를 적당히 맞추어 주어 식각액의 환경을 Mo 금속막이 식각되기 용이하게 만든다.
- [0048] 상기 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 상부 몰리브덴 금속막의 식각 속도를 높이고, 식각하는 용액에서 필연적으로 발생하는 잔사를 제거하며, 하부 금속산화물층에 어택(Attack)을 최소화 하는 역할을 한다.
- [0049] 상기 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 조성물 총 중량에 대하여 1.0 내지 5.0중량%로 포함되며, 바람직하게는 2.0 ~ 4.0중량%로 포함된다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 상부 몰리브덴 금속막의 식각속도가 저하되어 부분적 언에치(Unetch) 현상이나 잔사가 발생할 수 있고, 하부 금속산화물의 어택(Attack)이 심해질 수 있다. 5.0중량%를 초과하여 포함될 경우, 상부 몰리브덴 금속막이 과다하게 식각되어 금속막이 기관으로부터 리프트-오프(Lift-Off) 될 수 있다.
- [0050] 상기 유기산 및 이들의 염의 구체적인 예로는 아세트산, 이미노디아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 부탄산, 시트르산, 이소시트르산, 포름산, 글루콘산, 글리콜산, 말론산, 옥살산, 펜탄산, 술포벤조산, 석신산, 술포석신산, 살리실산, 술포살리실산, 벤조산, 락트산, 글리세르산, 말산, 타르타르산, 프로펜산 등을 들 수 있다. 또한, 유기산의 염으로는 상기 유기산의 칼륨염, 나트륨염, 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0051] 상기 C) 고리형 아민 화합물은 몰리브덴막의 식각시 식각 속도를 조절하고 프로파일을 형성하는 성분이다. 구체적인 예로는 5-아미노테트라졸, 톨리트리아졸, 벤조트리아졸, 메틸벤조트리아졸, 이미다졸계 화합물, 인돌계 화합물, 푸린계화합물, 피라졸계 화합물, 피리딘계 화합물, 피리미딘계 화합물, 피롤계 화합물, 피롤리딘계 화합물, 피롤린계 화합물 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 고리형 아민 화합물은 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서는 적절한 몰리브덴 식각율과 테이퍼 각도를 형성할 수 있고 측면 식각량을 조절할 수 있다. 상기 함량이 0.1중량% 미만인 경우 몰리브덴의 식각 속도를 충분히 조절하기 어려워 과식각이 발생할 수 있고, 5중량% 초과인 경우 몰리브덴의 식각 속도가 저하되어 공정 상 식각 시간이 길어져 생산성을 저하시킬 수 있다.
- [0053] 상기 D) 술포산, 유기과산, 및 포스포산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 하기에 기재된 바와 같은 기능을 갖는 성분들 중 1종 이상을 포함하는 성분을 의미한다.
- [0054] 상기 술포산은 $-SO_3H$ 를 갖는 화합물을 총칭하는 것으로서, 무기술포산과 유기술포산(RSO_3H)이 모두 이용가능하나, 유기술포산을 이용하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 술포산은 수용액 속에서는 해리($RSO_3H \rightarrow -RSO_3^- + H^+$)하여 산으로서의 성질을 나타낸다. 상기 술포산은 과산화수소의 활동도를 높여줌으로써 Mo 금속막의 식각 속도를 조절하는 역할을 하며, 아울러 식각면의 테이퍼 앵글을 낮춰 주는 역할을 할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 술포산이 본 발명의 식각액 조성물에 포함됨으로써, 식각시, 소프트 에칭(S/E)가 우수해지고, 식각된 금속막의 테이퍼 앵글, 직진성이 우수해진다.
- [0056] 상기 술포산으로는 예컨대, 아미도술포산(Amidosulfonic acid), 메탄술포산(Methanesulfonic acid), 에탄술포산(Ethanesulfonic acid), 파라-톨루엔술포산(p-Toluenesulfonic acid), 3-불화메탄술포산(Trifluoromethanesulfonic acid), 벤젠술포산(Benzenesulfonic acid), 술포산(sulfamic acid) 및 폴리스티렌술포산(Polystyrene sulfonic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 술포산은 조성물 총 중량에 대하여, 0.5 내지 5.0중량%로 포함되고, 바람직하게는 1.0 내지 4.0중량%로 포함될 수 있다. 술포산이 상술한 범위 미만으로 포함되면, 식각 속도가 저하되며, 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 식각속도가 너무 빨라지는 문제가 발생한다.

- [0058] 상기 유기과산(Organic Peroxyacid)은 식각용액의 pH를 조절하여 과산화수소의 활성도를 높여 줌으로써 Mo의 식각속도를 조절하는 역할을 하고, 동시에 Mo에 대한 보조산화제 역할을 한다.
- [0059] 상기 유기과산(Organic Peroxyacid)의 대표적인 예로는 과초산(Peracetic Acid), 과벤조산(Perbenzoic acid) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0060] 상기 유기과산은 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 5 중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 2 내지 4 중량%로 포함될 수 있다. 상기 유기과산의 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 pH 조절효과가 부족하여 Mo 언에치(Unetch) 현상이 나타날 수 있으며, 5 중량%를 초과하는 경우에는 너무 빠른 식각속도로 인해 공정컨트롤이 어려워진다.
- [0061] 상기 포스폰산(phosphonic acid) 유도체 및 그의 염은 Mo 막을 식각할 때 식각액에 용해되는 Mo 이온을 킬레이팅하여 Mo 이온의 활성도를 억제함으로써 과산화수소의 분해 반응을 억제한다. 이와 같이 Mo 이온의 활성도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행 할 수 있다.
- [0062] 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상으로는 예컨대, 2-아미노에틸포스폰산(2-Aminoethylphosphonic acid, 2-AEP), 디메틸 메틸포스포네이트(Dimethyl methylphosphonate, DMMP), 1-히드록시 에틸리덴-1,1-디포스폰산(1-Hydroxy Ethylidene-1,1-Diphosphonic Acid, HEDP), 아미노 트리스(메틸렌포스폰산) (Amino tris(methylene phosphonic acid), ATMP), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), EDTMP), 테트라케틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Tetramethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), TDTMP), 헥사메틸렌디아민 테트라(메틸렌 포스폰산) (Hexamethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid), HDTMP), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌 포스폰산)(Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid), DTPMP), 포스포노부탄-트리카르복실산 (Phosphonobutane-tricarboxylic acid, PBTC), N-(포스포노메틸)이미노디아세트산 (N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid, PMIDA), 2-카르복시에틸 포스폰산(2-carboxyethyl phosphonic acid, CEPA), 2-히드록시포스포노카르복실산 (2-Hydroxyphosphonocarboxylic acid, HPAA), 아미노-트리스-(메틸렌-포스폰산) (Amino-tris-(methylene-phosphonic acid), AMP) 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 들 수 있다.
- [0063] 상기 포스폰산 유도체의 염으로는 나트륨염 또는 칼륨염 등을 들 수 있다. 특히, 1-히드록시 에틸리덴-1,1-디포스폰산의 나트륨염 또는 칼륨염이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염은 조성물 총 중량에 대하여 3 내지 15 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 8 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 상기 포스폰산 유도체 및 그의 염의 함량이 3 중량% 미만으로 포함될 경우, 식각 균일성이 저하되고 과산화수소의 분해가 가속화되는 문제가 발생하며 처리 캐파(Capa)가 충분하지 않으며, 15.0 중량%를 초과하여 포함되면, Mo막의 식각속도가 너무 빨라지는 문제가 발생하여 공정 컨트롤이 어려워지며, 점도가 증가함에 따른 식각장비 펌프 용량을 높여야 하는 단점이 발생할 수 있다.
- [0065] 상기 D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상은 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 25중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 16 중량%로 포함될 수 있다.
- [0066] 특히, 본 발명의 식각액 조성물에서 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상의 성분이 모두 상기 개별적인 함량범위로 포함되는 경우, 더 바람직한 효과를 얻을 수 있다.
- [0067] 상기 E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상은 몰리브덴막의 식각시 몰리브덴막의 산화속도를 증가시켜서 식각 속도를 증가시키는 역할을 한다.
- [0068] 상기 E)의 무기산의 함량은 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 5중량%로 포함되며, 바람직하게는 1.0 ~ 3.0중량%로 포함된다. 무기산의 함량이 0.5중량% 미만인 경우, 식각 균일성이 저하되고 배선과 배선 사이에 금속 잔사가 제거되지 않는 문제점이 생길 수 있으며, 5중량%를 초과하는 경우 배선생성속도를 컨트롤 하기 힘든 단점이 있다.

- [0069]
- [0070] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 F) 물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 탈이온수가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 물의 비저항 값(즉, 물속에 이온이 제거된 정도)이 $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 탈이온수를 사용하는 것이 좋다. 상기 C) 물은 본 발명의 조성물의 총 중량이 100중량%가 되도록 잔량 포함된다.
- [0071] 또한, 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있으며, 첨가제로는 금속 이온 봉쇄제, 및 부식 방지제 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명에서 사용되는 A) 과산화수소(H_2O_2), B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 C) 고리형 아민 화합물, D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상, E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 및 F) 물은 통상적으로 공지된 방법에 의해서 제조가 가능하며, 본 발명의 식각액 조성물은 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하다.
- [0073] 또한, 본 발명은
- [0074] I)기판 상에 금속 산화물막을 형성하는 단계;
- [0075] II)상기 금속 산화물막 상 위에 몰리브덴 금속막을 형성하는 단계;
- [0076] III)상기 몰리브덴 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- [0077] IV)식각액 조성물을 사용하여 상기 몰리브덴 금속막을 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,
- [0078] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H_2O_2) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치의 배선 형성 방법에 관한 것이다.
- [0079] 본 발명의 배선 형성방법에서, 상기 광반응 물질은 통상적인 포토레지스트 물질인 것이 바람직하며, 통상적인 노광 및 현상 공정에 의해 선택적으로 남겨질 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명은,
- [0081] a)기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [0082] b)상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0083] c)상기 게이트 절연층 상에 금속 산화물막(액티브층)을 형성하는 단계; 및
- [0084] d)상기 금속 산화물 반도체층 상에 몰리브덴 금속막(소스/드레인 전극)을 형성하는 단계를 포함하며,
- [0085] 상기 d)단계는 상기 금속 산화물 반도체층 상에 몰리브덴 금속막을 형성하고, 상기 몰리브덴 금속막을 식각액 조성물을 사용하여 선택적으로 식각하는 단계를 포함하며,
- [0086] 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, A) 과산화수소(H_2O_2) 5.0 내지 25.0 중량%; B) 유기산 및 이들의 염으로부터 선택되는 1종 이상 1.0 내지 5.0 중량%; C) 고리형 아민 화합물 0.1 내지 5.0 중량%; D) 술폰산, 유기과산, 및 포스폰산 유도체 및 그의 염으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 25 중량%; E) 질산, 황산, 인산 및 과염소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상 0.5 내지 5 중량%; 및 F) 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.
- [0087] 본 발명의 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법은 몰리브덴 금속막/금속 산화물막의 이중막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0088] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다. 그리고, 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 몰리브덴 금속막을 포함한다.

[0089] 상기 몰리브덴 금속막을 상기 식각액 조성물로 식각하는 단계는 당업계 주지의 방법에 따라 행해질 수 있으며, 침지, 흘리기 등을 예시할 수 있다. 식각 공정시의 온도는 일반적으로 20~50℃, 바람직하게는 30~45℃ 이며, 적정 공정 온도는 다른 공정 조건 및 요인에 의해 필요에 따라 정해진다.

[0090] 상기 몰리브덴 금속막을 상기 식각액 조성물로 식각하는 시간은, 온도 및 박막의 두께 등에 따라 변할 수 있으나 일반적으로 수초 내지 수십분이다.

[0091] 또한, 본 발명은 상기 식각액 조성물을 사용하여 식각된 소스 및 드레인 전극을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

[0092] 이하에서, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나, 하기의 실시예는 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

[0093] **실시예 1~4 및 비교예 1~2: 식각액 조성물의 제조**

[0094] 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 각 성분을 혼합하여, 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3의 식각액 조성물을 제조하였다.

[0095] **시험예: 식각액 조성물의 특성평가**

[0096] 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3의 식각액 조성물을 이용하여 하부에 금속산화물막으로서 IGZO막이 적층되고, 상기 금속산화물막의 상부에 몰리브덴 금속막으로서 몰리브덴 단일막이 적층된 유리기판에 대한 식각 공정을 수행하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정시 식각액 조성물의 온도는 약 30℃ 내외로 하였으나, 적정온도는 다른 공정조건과 기타 요인에 의해 필요에 따라 변경될 수 있다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, 통상 100초 정도로 진행한다. 상기 식각 공정에서 식각된 몰리브덴 금속막 및 금속산화물막의 이미지는 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였다.

표 1

[0097]

단위: 중량%	H ₂ O ₂	암모늄 아세테 이트	5-아미 노테트 라졸	술 팍산	과 초산	HEDP	무기산	DIW	몰리브 덴 식각특 성	금속산 화물막 Attack 여부	Mo잔막 (Mo 7000ppm)
실시예 1	15	3	1.0	2	3	10	3.0	잔량	◎	無	無
실시예 2	15	3	1.0	5	5	15	3.0	잔량	◎	無	無
실시예 3	5	3	1.0	5		10	1.0	잔량	○	無	無
실시예 4	15	1.0	3.0	2	3	10	5.0	잔량	◎	無	無
비교예1	15	3	1.0	2	3	10	-	잔량	◎	無	有
비교예2	15	3	-	2	3	10	-	잔량	×	無	有
비교예3	40	1.0	-	2	3	10	1.0	잔량	×	有	無

[0098] ◎: 매우 우수(CD Skew ≤ 1μm, Taper Angle: 40° ~ 60°)

[0099] ○: 우수(1μm < CD Skew ≤ 1.5μm, Taper Angle: 30° ~ 60°)

[0100] △: 양호(1.5μm < CD Skew ≤ 2μm, Taper Angle: 20° ~ 60°)

[0101]

×: 불량 (금속막 소실 및 잔사 발생)

[0102]

상기 표 1에 나타난 바와 같이 실시예 1 내지 실시예 4의 식각액은 모두 양호한 식각 특성을 나타내었으며 잔사 또한 발생시키지 않았다. 특히 Mo 7000ppm 에서 폴리브텐막의 잔막이 발생하지 않음을 확인하였다.

[0103]

비교예 1 및 2의 식각액은 무기산이 포함되지 않아 Mo 7000ppm 에서 폴리브텐막의 잔막이 발생하였고, 비교예 2의 식각액은 고리형아민화합물을 포함하고 있지 않아 과식각에 의해 폴리브텐막이 소실되는 결과를 나타냈다. 비교예 3의 경우는 산화력이 강한 과수가 과량으로 포함되어 금속산화물막 Attack이 발생하였다.

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	KR1020150114654A	公开(公告)日	2015-10-13
申请号	KR1020140038997	申请日	2014-04-02
[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 EUN WON 이은원 JUNG KYUNG SUB 정경섭		
发明人	이은원 정경섭		
IPC分类号	G02F1/136 C09K13/00 H01L29/786		
CPC分类号	G02F1/1362 C23F1/30 H01L21/30604 G02F1/1343 G02F2201/12		
代理人(译)	的专利法.		
其他公开文献	KR102131393B1		
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金属氧化物膜(有源层); d) 在金属氧化物膜上形成钼金属膜(源/漏电极), 其中步骤d) 包括在金属氧化物膜上形成钼金属膜, 并使用该蚀刻组合物(C) 选自下组的环胺化合物: A) 过氧化氢(H₂O₂), B) 有机酸及其盐, D酸), yugigwa酸和磷酸衍生物和至少一个从它的盐, E) 硝酸, 硫酸, 一个或多个的0.5至5% (重量) 选择从磷酸和高氯酸选择以下组成的组; 并且F) 剩余水量。本发明还涉及制造用于液晶显示器的阵列基板的方法。

표 1

단위: 중량%	H ₂ O ₂	암모늄이세테이트	5-이미노테트라졸	술폰산	과초산	HEEP	무기산	DIW	몰리브덴 식각특성	금속산화물막 Attack 여부	Mo 잔막 (Mo 7000ppm)
실시예 1	15	3	1.0	2	3	10	3.0	전량	◎	無	無
실시예 2	15	3	1.0	5	5	15	3.0	전량	◎	無	無
실시예 3	5	3	1.0	5		10	1.0	전량	○	無	無
실시예 4	15	1.0	3.0	2	3	10	5.0	전량	◎	無	無
비교예 1	15	3	1.0	2	3	10	-	전량	◎	無	有
비교예 2	15	3	-	2	3	10	-	전량	×	無	有
비교예 3	40	1.0	-	2	3	10	1.0	전량	×	有	無