



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월17일
(11) 등록번호 10-2433337
(24) 등록일자 2022년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 1/18 (2006.01) C23F 1/44 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23F 1/18 (2013.01)
C07C 31/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0104434
(22) 출원일자 2015년07월23일
심사청구일자 2020년03월20일
(65) 공개번호 10-2017-0011585
(43) 공개일자 2017년02월02일
(56) 선행기술조사문헌
JP01503470 A*
KR1020140084417 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
동우 화인켐 주식회사
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
(72) 발명자
김태용
서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 삼성아파트
101동 807호
권민정
경상북도 안동시 광명로 227, 현대아파트 202동
302호
윤영진
전라북도 전주시 덕진구 천마산로 113, 한라비발
다 101동 1401호
(74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 서영우

(54) 발명의 명칭 구리계 금속막의 시각액 조성물 및 이를 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 탄소수 3 내지 6의 1차 알코올, 과산화수소, 함불소 화합물, 아졸 화합물, 유기산, 인산 또는 인산염 화합물 및 물을 포함하는 구리계 금속막의 시각액 조성물 및 이를 이용한 액정 표시 장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것으로, 상기 시각액 조성물은 발열 안정성이 우수하여 시각 공정상의 안정성을 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 31/12 (2013.01)

C23F 1/44 (2013.01)

G02F 1/1368 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식각액 조성물 총 중량에 대하여,

화학식 1의 화합물 0.1 내지 10 중량%, 과산화수소 3 내지 25 중량%, 함불소 화합물 0.01 내지 5 중량%, 아졸 화합물 0.1 내지 5 중량%, 유기산 1 내지 10 중량%, 인산 또는 인산염 화합물 0.3 내지 10 중량% 및 식각액 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 포함하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물로,

상기 화학식 1의 화합물은 1-프로판올 및 1-부탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이며,

상기 유기산은 시트르산을 포함하며,

상기 구리계 금속막은 두께가 5000Å 이상이며,

상기 조성물 내에 구리이온이 5000ppm의 농도로 포함된 경우에도, 발열 안정성이 개선된 것을 특징으로 하는, 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

[화학식 1]

HO-R

상기 R은 탄소수 3 내지 6의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 함불소 화합물은 불화수소, 불화나트륨, 불화암모늄, 불화붕산염, 중불화암모늄, 불화칼륨, 불화수소칼륨, 불화알루미늄 및 붕불화수소산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 아졸 화합물은 피롤계, 피라졸계, 이미다졸계, 트리아졸계, 테트라졸계, 펜타졸계, 옥사졸계, 이소옥사졸계, 디아졸계 및 이소디아졸계로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 인산 또는 인산염 화합물은 인산, 아인산, 포스핀산, 제1 또는 제2 인산암모늄, 제1 또는 제2 인산나트륨 및 제1 또는 제2 인산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 식각액 조성물은 추가로 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서, 상기 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물은 알라닌, 아미노부티르산, 글루탐산, 글리신, 이미노디아세트산, 니트릴로트리아세트산 및 사르코신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 10

청구항 8에 있어서, 상기 한 분자 내에 질소 원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 10 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 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 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 상기 식각액 조성물은 pH 1.5 내지 4인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 식각액 조성물은 추가로 금속 이온 봉쇄제 및 부식 방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물.

청구항 15

- (1)기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- (2)상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- (3)청구항 1, 3, 4, 6, 8 내지 12 및 14항 중 어느 한 항의 식각액 조성물로 노출된 구리계 금속막을 식각하는 단계;를 포함하며,

상기 구리계 금속막은 두께가 5000Å 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각 방법.

청구항 16

- (1)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- (2)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- (3)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- (4)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- (5)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계;를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

상기 (1)단계는 기판 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 청구항 1, 3, 4, 6, 8 내지 12 및 14항 중 어느 한 항의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 (4)단계는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 청구항 1, 3, 4, 6, 8 내지 12 및 14항 중 어느 한 항의 식각액 조성물로 식각하여 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 구리계 금속막은 두께가 5000Å 이상인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치용 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서, 상기 액정 표시 장치용 어레이 기판은 박막 트랜지스터(TFT) 어레이 기판인 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치용 어레이 기판의 제조 방법.

청구항 18

청구항 16의 제조 방법으로 제조된 액정 표시 장치용 어레이 기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리계 금속막의 식각액 조성물 및 이를 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] 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 패널크기 증가와 고해상도 실현이 기술 개발에 관건이 되고 있기 때문이다. 따라서, TFT-LCD의 대형화에 필수적으로 요구되는 RC 신호지연의 감소를 실현하기 위해서는, 저-저항의 물질개발이 필수적이다. 따라서, 종래에 주로 사용되었던 크롬(Cr, 비저항: $12.7 \times 10^{-8} \Omega m$), 몰리브덴(Mo, 비저항: $5 \times 10^{-8} \Omega m$), 알루미늄(Al, 비저항: $2.65 \times 10^{-8} \Omega m$) 및 이들의 합금은 대형 TFT LCD에 사용되는 게이트 및 데이터 배선 등으로 이용하기 어려운 실정이다.

[0004] 이와 같은 배경 하에서, 새로운 저-저항 금속막으로서 구리막 및 구리 몰리브덴막 등의 구리계 금속막 및 이의 식각액 조성물에 대한 관심이 높아지고 있고, 이와 관련하여 대한민국 공개특허 제 10-2010-0035250호에서는 액정표시장치의 구리 및 구리/몰리브덴 또는 구리/몰리브덴 합금 전극용 식각 조성물을 개시하고 있다. 다만, 상기 선행문헌에서 사용된 글리콜을 통한 발열 안정성 개선에는 한계가 있으므로, 공정 진행간 불안정성을 내포하는 단점이 있었다.

[0005] 또한, 구리계 금속막에 대한 식각액 조성물의 경우 현재 여러 종류가 사용되고 있으나, 사용자가 요구하는 발열 안정성 등의 성능을 충족시키지 못하고 있어 새로운 식각액 조성물에 대한 개발이 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2010-0035250호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 현재까지 알려진 구리계 금속막에 대한 식각액 조성물들은 사용자의 요구를 충분히 만족시키지 못하고 있다. 특히, 과산화수소계 식각액 조성물은 구리계 금속막에 대한 식각 특성은 우수하나, 식각액 내로 용출되는 구리이온의 농도가 높아짐에 따라, 과산화수소의 연쇄분해 반응에 의한 과열이 발생하므로 공정상 위험이 상존하는 단점을 갖는다.

[0008] 따라서, 본 발명은 안정성, 특히 발열 안정성이 현저히 개선되어, 식각 공정을 안정적으로 진행할 수 있도록 하

는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 처리 매수가 우수한 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 식각액 조성물을 사용하는 구리계 금속막의 식각방법 및 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0012] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물, 과산화수소, 함불소 화합물, 아졸 화합물, 유기산, 인산 또는 인산염, 및 물을 포함하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물을 제공한다.

[0013] [화학식 1]

[0014] HO-R

[0015] 상기 R은 탄소수 3 내지 6의 선형 또는 가지형 알킬기이다.

[0016] 또한, 본 발명은 (1)기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;

[0017] (2)상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및

[0018] (3)본 발명의 식각액 조성물로 노출된 구리계 금속막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리계 금속막의 식각방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 (1)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;

[0020] (2)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;

[0021] (3)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;

[0022] (4)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

[0023] (5)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정 표시 장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

[0024] 상기 (1)단계는 기판 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,

[0025] 상기 (4)단계는 반도체 층 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.

[0026] 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 제조방법으로 제조된 액정 표시 장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

[0027] 본 발명의 식각액 조성물은 발열 안정성이 매우 우수하여 공정상의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 처리 매수가 매우 우수한 효과를 지니고 있다.

[0029] 더욱이, 본 발명에 따른 식각액 조성물을 저항이 낮은 구리 또는 구리 합금 배선의 식각에 이용하면, 대화면, 고휘도의 회로를 구현함과 더불어 환경친화적인 액정표시장치용 어레이 기판을 제작할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물로 액정표시장치용 어레이 기판을 제조시, 게이트 배선 및 소스/드레인 배선을 일괄 식각할 수 있어, 공정이 매우 단순화되어 공정 수율을 극대화 할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0032] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물, 과산화수소, 함불소 화합물, 아졸 화합물, 유기산, 인산 또는 인산염, 및

물을 포함하는 구리계 금속막 식각용 식각액 조성물에 관한 것이다.

- [0033] [화학식 1]
- [0034] HO-R
- [0035] 상기 R은 탄소수 3 내지 6의 선형 또는 가지형 알킬기이다.
- [0036] 본 발명의 구리계 금속막은 막의 구성 성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 특히 구리계 금속막은 막 두께가 5,000Å 이상의 후막인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0037] 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 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.
- [0038] 여기서 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.
- [0039] 상기 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막, 또는 3중막을 들 수 있다.
- [0040] 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.
- [0041] 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.
- [0042] 특히, 본 발명의 식각액 조성물은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0043] 이하, 본 발명의 식각액 조성물의 각 성분을 설명하기로 한다.

[0044] **화학식 1의 화합물**

- [0045] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기와 같이 나타낼 수 있다.
- [0046] [화학식 1]
- [0047] HO-R
- [0048] 상기 R은 탄소수 3 내지 6의 선형 또는 가지형 알킬기이다.
- [0049] 또한, 상기 화학식 1의 화합물은 1-프로판올(1-propanol) 또는 1-뷰탄올(1-butanol)인 것이 바람직하다.
- [0050] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 구리계 금속막을 식각한 후 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 둘러싸오로서 구리이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제하는 역할을 한다. 이렇게 구리 이온의 활동도를 낮추게 되면 구리 식각액을 사용하는 동안 과산화수소의 분해에 의한 온도 상승을 억제할 수 있으므로 안정적으로 공정을 진행할 수 있게 된다.
- [0051] 즉, 본 발명의 식각액 조성물에 사용되는 상기 화학식 1의 화합물은 구리 양이온을 킬레이트 시킴으로써 과수의 분해를 억제하고, 이를 통해 발열 안정성을 향상시키는 역할을 한다. 기존의 식각액 조성물에서 사용된 글리콜 화합물은 발열 안정성에 한계를 보였으며, 그에 따라 식각 공정시 불안정성을 나타냈으나, 본 발명에서는 글리콜 화합물 대신 상기 화학식 1의 화합물을 사용함으로써, 상기와 같은 문제점을 개선할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 화학식 1의 화합물에서 R이 탄소수 3 미만이면 휘발성으로 인하여 식각액 조성물의 함량 및 안정성에 문제가 발생할 수 있으며, 탄소수 6을 초과하면 용해도가 감소하여 물에 용해되지 않아 식각액 조성물로 사

용할 수 없다.

[0053] 상기 화학식 1의 화합물은 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 10 중량%로 포함되며, 바람직하게는 1 내지 5 중량%로 포함된다.

[0054] 상기 화학식 1의 화합물이 0.1 중량% 미만으로 포함되면 과산화수소의 분해가 가속화되어 발열 문제가 생길 수 있으며, 10 중량%를 초과하여 포함되면 구리계 금속막의 식각 속도가 낮아지는 문제점이 있다.

[0055] **과산화수소(H₂O₂)**

[0056] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 과산화수소(H₂O₂)는 구리계 금속막의 식각에 영향을 주는 주산화제이다.

[0057] 상기 과산화수소는 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 3 내지 25 중량%로 포함되며, 바람직하게는 5 내지 23 중량%로 포함된다.

[0058] 상기 과산화수소가 3 중량% 미만으로 포함되면 구리계 금속막의 단일막, 또는 상기 구리계 금속막 및 몰리브덴계 금속막을 포함하는 다층막의 식각력이 부족하여 충분한 식각이 이루어지지 않거나, 식각 속도가 느려지는 단점이 발생한다. 또한, 25 중량%를 초과하여 포함되면 구리 이온 증가에 따른 발열 안정성이 크게 감소할 수 있고, 식각 속도가 전체적으로 빨라져 공정을 컨트롤하는 것이 어려워질 수 있다.

[0059] **함불소 화합물**

[0060] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 함불소 화합물은 물에 해리되어 플루오르(F) 이온을 낼 수 있는 화합물을 의미한다.

[0061] 상기 함불소 화합물은 구리계 금속막 및 몰리브덴계 금속막으로 이루어진 다층막 식각시, 몰리브덴계 막의 식각 속도에 영향을 주는 보조 산화제이며, 상기 몰리브덴계 막은 바람직하게는 몰리브덴 합금막일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 다층막을 동시에 식각하는 용액에서 필연적으로 발생하게 되는 잔사를 제거하여 주는 역할을 한다.

[0063] 상기 함불소 화합물은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것을 사용하며, 용액 내에서 플루오르 이온 또는 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 화합물이면 그 종류를 특별히 한정하지 않는다.

[0064] 예컨대 불화수소(HF), 불화나트륨(NaF), 불화암모늄(NH₄F), 불화붕산염(NH₄BF₄), 중불화암모늄(NH₄FHF), 불화칼륨(KF), 불화수소칼륨(KHF₂), 불화알루미늄(AlF₃) 및 불화붕산(HBF₄)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다. 또한 하부의 산화물 반도체층(SiO₂)에 손상을 발생시키지 않을 수 있는 HF기가 없는 불화암모늄(NH₄F)을 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0065] 상기 함불소 화합물은 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 5 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%로 포함된다.

[0066] 상기 함불소 화합물이 0.01 중량% 미만으로 포함되면 몰리브덴 합금막의 식각 속도가 느려지고, 식각 잔사가 발생할 수 있다. 또한, 5 중량%를 초과하여 포함되면 몰리브덴 합금막의 식각 성능은 향상되지만, 식각 속도가 전체적으로 빨라지기 때문에 언더컷 현상이나 하부층(n+ a-Si:H, a-Si:G)의 식각 손상이 발생할 수 있다.

[0067] **아졸 화합물**

[0068] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 아졸 화합물은 구리계 금속막의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD Loss)를 줄여주고, 처리매수에 따른 식각 프로파일 변동을 감소시켜주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 하는 성분이다.

[0069] 상기 아졸 화합물은 예를 들어, 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)계로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 바람직하게는 테트라졸(tetrazole)계를 포함하며, 구체적으로 5-메틸테트라졸(5-methyltetrazole) 또는 5-아미노테

트라졸(5-aminotetrazole)을 포함하는 것이 가장 바람직하다.

[0070] 상기 아졸 화합물은 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%로 포함된다.

[0071] 상기 아졸 화합물이 0.1 중량% 미만으로 포함되면 씨디로스(CD Loss)가 너무 크게 발생할 수 있고, 과식각 및 처리매수에 따른 식각 프로파일 변동이 크게 나타날 수 있다. 또한, 5 중량%를 초과하여 포함되면 구리의 식각 속도가 너무 느려져 공정시간 손실이 발생할 수 있다.

[0072] **유기산**

[0073] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 유기산은 pH를 적당히 조절해주어 식각액의 환경을 구리게 금속막이 식각 되기 용이하게 만드는 역할을 한다.

[0074] 상기 유기산의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 아세트산, 부탄산, 시트르산, 포름산, 글루콘산, 말론산, 펜탄산, 젖산 및 옥살산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[0075] 상기 유기산은 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 10 중량%로 포함되며, 바람직하게는 2 내지 5 중량%로 포함된다.

[0076] 상기 유기산이 1 중량% 미만으로 포함되면 발열 현상이 개선되지 않으며, 5 중량%를 초과하여 포함되면 식각액의 점도가 높아지는 문제가 발생한다.

[0077] **인산 또는 인산염 화합물**

[0078] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 인산 또는 인산염 화합물은 pH를 조절하여 식각 속도를 증가시켜주고, 패턴의 테이퍼 프로파일을 양호하게 만들어주는 역할을 한다.

[0079] 만일, 본 발명의 식각액 조성물이 인산 또는 인산염 화합물을 포함하지 않으면 식각 속도가 매우 낮아 식각 프로파일이 불량하게 될 수 있다.

[0080] 상기 인산 화합물은 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid) 및 포스핀산(phosphinic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 인산염 화합물은 상기 인산 화합물의 수소가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 하나 또는 두 개 치환된 염에서 선택되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 제1 또는 제2 인산암모늄(ammonium phosphate dibasic), 제1 또는 제2 인산나트륨(sodium phosphate dibasic) 및 제1 또는 제2 인산칼륨(potassium phosphate dibasic)이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 그리고 이 중에서 인산(phosphoric acid), 아인산(phosphorous acid) 및 제2 인산암모늄(ammonium phosphate dibasic)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다.

[0081] 상기 인산 또는 인산염 화합물은 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.3 내지 10 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%로 포함된다.

[0082] 상기 인산 또는 인산염 화합물이 0.3 중량% 미만으로 포함되면 식각 프로파일이 불량해질 수 있다. 또한, 10 중량%를 초과하여 포함되면 구리 또는 구리 합금막의 식각속도가 너무 빨라지거나, 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막의 식각속도가 너무 느려지는 문제가 발생할 수 있다.

[0083] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기(-COOH)를 포함하는 수용성 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0084] 상기 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물은 식각액 조성물의 보관 시 발생할 수 있는 과산화수소의 자체 분해 반응을 막아주고, 많은 수의 기판을 식각할 시에 식각 특성이 변하는 것을 방지하여 준다.

[0085] 일반적으로 과산화수소를 사용하는 식각액 조성물의 경우 보관시 과산화수소가 자체 분해하여 그 보관기간이 길지가 못하고, 용기가 폭발할 수 있는 위험요소까지 갖추고 있다. 그러나 상기 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물이 식각액 조성물에 포함될 경우, 과산화수소의 분해 속도가 10배 가까이 줄어

들어 보관기간 및 안정성 확보에 유리해 진다.

- [0086] 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, 상기 화합물을 첨가하였을 경우 이런 현상을 막을 수 있다.
- [0087] 상기 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물은 바람직하게는, 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 포함하며, 이 중 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)을 포함하는 것이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물 본 발명의 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0089] 상기 한 분자 내에 질소(N)원자와 카르복실기를 포함하는 수용성 화합물이 0.5 중량% 미만으로 포함되면 다량의 기관(약 500매)의 식각 후에는 패시베이션 막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기가 어려워진다. 또한, 10 중량%를 초과하여 포함되면 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금의 식각속도는 느려지므로 구리 폴리브덴막 또는 구리 폴리브덴 합금막의 경우 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금막의 잔사 문제가 발생 할 수 있다.
- [0090] 또한, 본 발명의 식각액 조성물은 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있으며, 첨가제로는 금속 이온 봉쇄제 및 부식 방지제로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 첨가제는 이에만 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 효과를 더욱 양호하게 하기 위하여, 당 업계에 공지되어 있는 여러 다른 첨가제들을 선택하여 첨가할 수도 있다.
- [0091] 본 발명의 식각액 조성물의 성분들은 통상적으로 공지된 방법에 의하여 제조 가능하며, 반도체 공정용의 순도로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0092] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 물은 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량으로 포함된다. 상기 물은 특별히 한정되지 않으나, 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 물은 물속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 물의 비저항값이 18M Ω ·cm 이상인 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 본 발명의 상기 식각액 조성물은 pH가 1.5 내지 4인 것을 특징으로 할 수 있다. 상기 pH 범위를 벗어날 경우, 식각 불량을 야기할 수 있으며, 식각이 이루어지지 않는 현상이 발생할 수 있다.
- [0094] 또한, 본 발명은
- [0095] (1)기관 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- [0096] (2)상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- [0097] (3)상기 본 발명의 식각액 조성물로 노출된 구리계 금속막을 식각하는 단계;를 포함하는 구리계 금속막의 식각 방법에 관한 것이다.
- [0098] 본 발명의 구리계 금속막의 식각 방법에서, 상기 광반응 물질은 통상적인 포토레지스트 물질인 것이 바람직하며, 통상적인 노광 및 현상 공정에 의해 선택적으로 남겨질 수 있다.
- [0099] 또한, 상기 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 특히 구리계 금속막은 막 두께가 5,000Å 이상의 후막인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0100] 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 폴리브덴막, 폴리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함하는 개념이다.

- [0101] 여기서 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.
- [0102] 상기 다층막의 예로는, 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 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.
- [0103] 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.
- [0104] 특히, 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막일 있다.
- [0105] 또한, 본 발명은
- [0106] (1)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- [0107] (2)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [0108] (3)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [0109] (4)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [0110] (5)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계;를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,
- [0111] 상기 (1)단계는 기판 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 상기 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선을 형성하는 단계를 포함하고,
- [0112] 상기 (4)단계는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고, 상기 구리계 금속막을 상기 본 발명의 식각액 조성물로 식각하여 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0113] 또한, 상기 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 특히 구리계 금속막은 막 두께가 5,000Å 이상의 후막인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0114] 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막; 또는 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.
- [0115] 여기서 합금막이라 함은 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.
- [0116] 상기 다층막의 예로는, 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 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.
- [0117] 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.
- [0118] 특히, 상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금막과 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 다층막일 있다.
- [0119] 또한, 상기 액정 표시 장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.

[0120] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된 액정 표시 장치용 어레이 기판에 관한 것이다.

[0121] 상기 액정 표시 장치용 어레이 기판은 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선 및/또는 소스 및 드레인 전극을 포함할 수 있다.

[0122] 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.

[0123] <식각액 조성물 제조>

[0124] 실시예 1 내지 6 비교예 1 내지 3.

[0125] 하기 표 1에 나타낸 조성에 따라 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 식각액 조성물 각각 10kg을 제조하였으며, 식각액 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 포함하였다.

표 1

(단위 : 중량%)

[0126]

구 분	H ₂ O ₂	AF	CA	인산	5-ATZ	ethanol	1-propanol	1-butanol	TEG
실시예1	8	0.2	5	0.7	0.1	-	1	-	-
실시예2	8	0.2	5	0.7	0.1	-	2	-	-
실시예3	8	0.2	5	0.7	0.1	-	3	-	-
실시예4	8	0.2	5	0.7	0.1	-	5	-	-
실시예5	8	0.2	5	0.7	0.1	-	-	2	-
실시예6	8	0.2	5	0.7	0.1	-	-	5	-
비교예1	8	0.2	5	0.7	0.1	-	-	-	-
비교예2	8	0.2	5	0.7	0.1	2	-	-	-
비교예3	8	0.2	5	0.7	0.1	-	-	-	2

[0127] AF: ammonium fluoride

[0128] CA: citric acid

[0129] 5-ATZ: 5-aminotetrazole

[0130] TEG: triethylene glycol

[0131] 실험예 1. 식각액 조성물의 발열 안정성 평가

[0132] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 식각액 조성물의 Cu 용해에 따른 발열 안정성을 평가를 실시하였다.

[0133] 평가를 위해 각각의 용액에 일정량의 Cu(5000ppm)를 용해시킨 후 일정 온도(35℃)의 항온조에서 방치하면서 온도 모니터링을 실시하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0134]

구 분	최대 발열 온도 (℃)	시간(h)
실시예1	40.3	11.7
실시예2	38.7	12.6
실시예3	37.5	13.4
실시예4	36.8	14.6

실시예5	37.1	9.4
실시예6	36.9	11.1
비교예1	Cu 용해과정에서 발열	
비교예2	50.3	8.6
비교예3	68.8	12.2

- [0135] 상기 표 2의 결과는 최대온도 및 최대온도 발생 시간을 나타낸 것이다.
- [0136] 본 발명의 실시예 1 내지 6의 식각액 조성물은 최대 40℃를 넘지 않는 것을 확인할 수 있었다.
- [0137] 반면, 비교예 1의 식각액 조성물은 Cu의 용해과정에서 발열이 발생하였으며, 비교예 2 및 3의 식각액 조성물은 실시예의 식각액 조성물보다 매우 높은 발열 온도를 보인 것을 확인할 수 있었다.
- [0138] 따라서, 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 구리계 금속막을 식각하는 경우, 식각액의 발열 안정성이 획기적으로 개선되어 공정 진행 간 안정성을 향상시킬 수 있음을 상기의 결과로부터 확인할 수 있었다.