



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년01월28일  
 (11) 등록번호 10-1942344  
 (24) 등록일자 2019년01월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C23F 1/18* (2006.01) *CO9K 13/00* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C23F 1/18* (2013.01)  
*CO9K 13/00* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0087811(분할)  
 (22) 출원일자 2015년06월19일  
 심사청구일자 2018년10월05일  
 (65) 공개번호 10-2015-0082135  
 (43) 공개일자 2015년07월15일  
 (62) 원출원 특허 10-2013-0118885  
 원출원일자 2013년10월07일  
 심사청구일자 2013년10월07일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2008227508 A  
 KR1020090122610 A

(73) 특허권자  
**주식회사 이엔에프테크놀로지**  
 경기도 용인시 기흥구 탑실로35번길 14 (공세동)  
 (72) 발명자  
**김세훈**  
 충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38  
**이보연**  
 충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**김애라**

전체 청구항 수 : 총 5 항

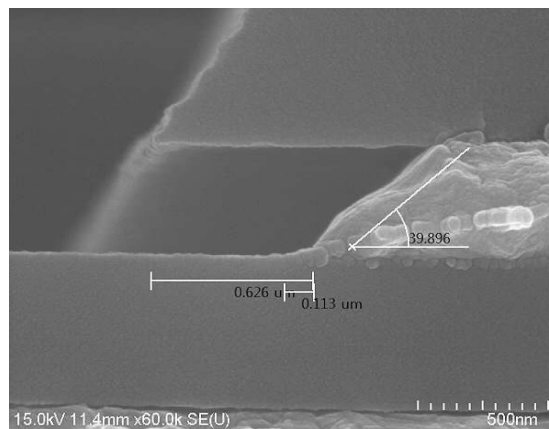
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **구리 및 폴리브덴 함유 막의 식각액 조성물**

**(57) 요약**

본 발명은 구리 및 폴리브덴 함유 막의 식각시 구리막의 두께가 두꺼운 경우에도 구리막에 대한 식각 속도화 폴리브덴 함유막의 식각 속도를 높게 유지하면서 배선 단락 불량을 방지할 수 있는 식각액 조성물에 관한 것으로, 상기 식각액 조성물은 산화제로서 과산화수소와 과황산염을 포함하는 구리 및 폴리브덴 함유 막의 식각액 조성물로서, 상기 과산화수소 100 중량부에 대하여 과황산염 0.5~2.5 중량부 함유하는 것을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**이은경**

충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38

**김슬기**

충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38

**은희천**

충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38

**신효섭**

충청남도 아산시 인주면 인주산단로 123-38

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물로서,

과산화수소 15 내지 30 중량%;

과황산암모늄 0.05 내지 3 중량%;

5-아미노테트라졸 0.1 내지 3중량%;

킬레이트제 0.1 내지 5중량%;

황산수소나트륨 0.01 내지 2중량%;

불소화합물 0.01 내지 2중량%; 그리고

조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함하되,

상기 과산화수소 100 중량부에 대하여 과황산암모늄을 1.8 내지 6 중량부 포함하고, 상기 킬레이트제는 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid), 디에틸렌트리니트릴펜타아세트산(diethylenetrinitrilacetic acid), 아미노트리스(메틸렌포스폰산)(aminotris(methylene phosphonic acid)), (1-히드록시에탄-1,1-디일)비스(포스폰산)((1-hydroxyethane-1,1-diyl)bis(phosphonic acid)), 에틸렌디아민 테트라(메틸렌포스폰산)(ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스폰산)(Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)), 알라닌(alanine), 글루탐산(glutamic acid), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글리신(glycin) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것이고, 단 상기 식각액 조성물은 글리콜 화합물을 포함하지 않는 것인, 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 불소화합물은 해리되어  $F^-$  또는  $HF_2^-$ 를 발생시키는 화합물인 것인, 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 불소화합물은 HF, NaF, KF,  $AlF_3$ ,  $HF_4$ ,  $NH_4F$ ,  $NH_4HF_2$ ,  $NaHF_2$ ,  $KHF_2$ ,  $NH_4BF_4$  및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 물은 비저항값이  $18M\Omega/cm$  이상인 탈이온수인 것인, 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 과수안정제, 식각안정제, 글라스 식각억제제 및 이들의 혼합물로 이루진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함하는 것인, 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 구리와 몰리브덴 또는 몰리브텐 합금 막(이하 간단히 '구리/몰리브텐 함유 막' 이라 함)의 식각액 조성물, 특히 TFT-LCD 디스플레이의 전극으로 사용되는 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 반도체 장치 및 TFT-LCD 등의 미세 회로는 기판상에 형성된 알루미늄, 알루미늄 합금, 구리 및 구리 합금 등의 도전성 금속막 또는 실리콘 산화막, 실리콘 질화막 등의 절연막에 포토레지스트를 균일하게 도포한 다음, 패턴이 새겨진 마스크를 통하여 빛을 조사한 후 현상을 통하여 원하는 패턴의 포토레지스트를 형성시키고 건식 또는 습식 식각으로 포토레지스트 하부에 있는 금속막 또는 절연막에 패턴을 전사한 후, 필요없는 포토레지스트를 박리 공정에 의해 제거하는 일련의 리소그래피 공정을 거쳐 완성된다.

[0003] 대형 디스플레이의 게이트 및 데이터 금속 배선은 종래의 알루미늄 및 크롬 배선에 비해 저항이 낮고 환경적으로 문제가 없는 구리 금속이 사용되고 있다. 그러나 구리는 유리 기판 및 실리콘 절연막과 접착력이 낮고 실리콘 막으로 확산되는 문제점이 있어 티타늄, 몰리브덴 등을 하부 배리어 금속으로 사용하고 있다.

[0004] 구리막과 몰리브덴 함유 막의 동시 식각시 사용가능한 식각액 조성물과 관련된 기술로, 대한민국 특허공개공보 제2006-0064881호, 특허공개공보 제2006-0099089호 등에는 과산화수소 기반의 구리/몰리브덴 함유 막의 식각액이 개시되어 있다. 그러나, 이들 식각액은 식각을 반복 진행하여 식각액에 금속함량이 증가하게 되면 테이퍼 앵글, 시디 로스 및 식각 직진성 등의 식각 특성을 잃게 되어, 식각 특성이 유지되는 금속함량이 낮아 식각액 사용량이 많은 문제점이 있다.

[0005] 특히, 디스플레이의 고화질 및 대형화는 배선으로 사용되는 구리 금속의 두께 증가를 수반한다. 고화질로 인해서 화소의 크기는 감소하고 배선 폭은 점점 줄어들며, 대형화로 인해 배선 저항은 감소되어야 한다. 이를 위해서는 배선으로 사용되는 구리 금속의 두께는 증가할 수 밖에 없다.

[0006] 구리 금속 두께가 두꺼워지면 식각 공정 시간이 길어져 생산능력이 감소될 우려가 있고, 식각 속도를 높이다 보면 배선 단락 불량도 생길 우려가 높다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 특허공개 제2006-0064881호 (2006년 6월 14일 공개)

(특허문헌 0002) 특허공개 제2006-0099089호(2006년 9월 19일 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명의 목적은 구리/몰리브덴 함유 막의 식각시 구리 금속의 두께가 증가하여도 높은 식각속도로 공정시간을 유지할 수 있으면서 배선 단락 불량 우려가 없는 식각액 조성물을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 본 발명의 일 측면에 따른 구리/몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물은, 산화제로서 과산화수소와 과황산염을 포함하는 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물로서, 상기 과산화수소 100 중량부에 대하여 과황산염 0.5~10 중량부 포함한다.

[0010] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 식각액 조성물은 조성물 총 중량에 대하여 과산화수소 15 내지 30 중량%; 과황산염 0.05 내지 3 중량%; 식각억제제 0.1 내지 3중량%; 킬레이트제 0.1 내지 5중량%; 무기산, 유기산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 식각첨가제 0.01 내지 2중량%; 불소화합물 0.01 내지 2중량%; 그리고 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함한다.

[0011] 상기 과황산염은 과황산나트륨(sodium persulfate), 과황산칼륨(potassium persulfate), 과황산암모늄(ammonium persulfate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0012] 상기한 식각액 조성물에 있어서, 상기 식각억제제는 퓨란(furane), 티오펜(thiophene), 피롤(pyrrole), 옥사졸(oxazole), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 트리아졸(triazole), 테트라졸(tetrazole), 5-아미노테트라졸(5-aminotetrazole), 메틸테트라졸(methyltetrazole), 피페라진(piperazine), 메틸피페라진(methylpiperazine), 히드록시에틸피페라진(hydroxyethylpiperazine), 피롤리딘(pyrrolidine), 알록산(alloxan), 벤조퓨란(benzofurane), 벤조티오펜(benzothiophene), 인돌(indole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤즈피라졸(benzpyrazole), 톨루트리아졸(tolutriazole), 히드로톨루트리아졸(hydrotolutriazole), 히드록시톨루트리아졸(hydroxytolutriazole) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0013] 상기 킬레이트제는 분자내 아미노기와 함께, 카르복실산기 또는 포스포산기를 포함하는 화합물일 수 있다.

[0014] 또, 상기 킬레이트제는 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid), 디에틸렌트리니트릴펜타아세트산(diethylenetrinitrilacetic acid), 아미노트리스(메틸렌포스폰산)(aminotris(methylenephosphonic acid)), (1-히드록시에탄-1,1-디일)비스(포스폰산)((1-hydroxyethane-1,1-diyl)bis(phosphonic acid)), 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산)(ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스폰산)(Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid), 알라닌(alanine), 글루탐산(glutamic acid), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글리신(glycin) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0015] 상기 식각 첨가제는 황산, 질산, 인산, 염산 및 불산을 포함하는 무기산; 아세트산, 포름산, 부탄산, 시트르산, 글리콜산, 옥살산, 말론산, 펜탄산, 프로피온산, 타르타르산, 글루콘산, 글리코산, 및 숙신산을 포함하는 유기산; 상기 무기산 또는 유기산의 염; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0016] 또, 상기 식각 첨가제는 황산수소칼륨(potassium hydrogen sulfate), 황산수소나트륨(sodium hydrogen sulfate), 황산나트륨(sodium sulfate), 황산칼륨(potassium sulfate), 황산암모늄(ammonium sulfate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 황산염일 수 있다.

[0017] 상기 불소화합물은 해리되어 F<sup>-</sup> 또는 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>를 발생시키는 화합물일 수 있다.

[0018] 또, 상기 불소화합물은 HF, NaF, KF, AlF<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NaHF<sub>2</sub>, KHF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

- [0019] 상기 물은 비저항값이 18MΩ/cm 이상인 탈이온수일 수 있다.
- [0020] 상기한 식각액 조성물은 또 과수안정제, 식각안정제, 글라스 식각억제제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명에 따른 식각액 조성물은 TFT-LCD 디스플레이 전극으로 사용되는 구리/몰리브덴 함유 막의 식각 시 구리 막 식각속도를 140Å/s 이상, 몰리브덴 함유 막 식각 속도를 15Å/s 이상으로 유지하면서도 배선이 단락되는 불량을 제어할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 실시예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 막을 식각한 후 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 2는 비교예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 막을 식각한 후 시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.
- 도 3은 비교예 3에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 배선 단락을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0025] 이하, 발명의 구현예에 따른 구리/몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 발명의 식각액 조성물은 구리/몰리브덴 함유 막을 동시에 식각할 수 있다. 여기서 "구리/몰리브덴 함유 막"이란 구리막과 몰리브덴막, 또는 구리막과 몰리브덴 합금막을 지칭하며, 몰리브덴 합금은 몰리브덴과 다양한 금속의 합금으로, 바람직하게는 티타늄, 탄탈륨, 크롬, 네오디뮴, 니켈, 인듐 또는 주석과의 합금이고, 가장 바람직하게는 티타늄과의 합금이다.
- [0027] 본 발명은 산화제로서 과산화수소와 과황산염을 포함하는 구리 및 몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물로서, 상기 과산화수소 100 중량부에 대하여 과황산염 0.5~10 중량부로 포함하는 식각액 조성물을 제공한다.
- [0028] 과산화수소 기반 식각액 조성물에 있어서, 두꺼운 구리 배선의 식각 속도를 높이기 위해 과산화수소를 단독 산화제로 30중량% 초과하여 사용하게 되면 식각액의 분해 반응 제어가 어렵고 배선 단락으로 인한 불량을 제거하기 어렵다. 이에 본 발명은 두 종류의 산화제를 동시에 사용함으로써 식각 속도를 향상시키면서 배선단락 불량을 감소시킨다.
- [0029] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 상기 식각액 조성물은 조성물 총 중량에 대하여 과산화수소 15 내지 30 중량%; 과황산염 0.05 내지 3 중량%; 식각억제제 0.1 내지 3중량%; 킬레이트제 0.1 내지 5중량%; 무기산, 유기산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함하는 식각첨가제 0.01 내지 2중량%; 불소화합물 0.01 내지 2중량%; 그리고 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 물을 포함한다.
- [0030] 이하에서는 본 발명의 일 구현예에 따른 구리/몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물의 각 구성성분들에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0031] a) 과산화수소
- [0032] 본 발명의 식각액 조성물에서 과산화수소는 구리와, 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 주 산화제로 작용한다.

- [0033] 상기 과산화수소는 식각액 조성물 총 중량에 대하여 15 내지 30중량%로 포함될 수 있다. 과산화수소가 15중량% 미만으로 포함될 경우 구리와 몰리브덴 합금의 산화력이 충분하지 않아 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 30 중량% 초과하여 포함되는 경우 식각 속도가 너무 빨라 공정 제어가 어려워지는 문제가 있다. 적당한 식각속도를 구현할 수 있어 식각 잔사 및 식각 불량을 방지할 수 있고, 또 시디로스(CD loss)가 감소하고 공정 조절이 용이하다는 점에서 20 내지 30중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0034] b) 과황산염
- [0035] 본 발명에 따른 식각액 조성물에 사용될 수 있는 과황산염은 과황산나트륨(sodium persulfate), 과황산칼륨(potassium persulfate), 과황산암모늄(ammonium persulfate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 과황산염의 함량이 과산화수소 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 미만이면 원하는 식각 속도, 즉 구리막 식각속도 140Å/s 이상, 몰리브덴 함유막 식각 속도 15Å/s 이상을 얻을 수 없고, 10중량부를 초과하는 경우에는 배선이 단락되는 불량이 증가하게 된다. 따라서 과산화수소 100중량부 대비 과황산염의 함량은 0.5 내지 10중량부, 바람직하게는 0.5 내지 8중량부 또는 0.5 내지 7중량부이다.
- [0037] c) 식각억제제
- [0038] 본 발명의 식각액 조성물에서 식각억제제는 구리와, 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 식각 속도를 조절하여 패턴의 시디 로스(CD loss)를 줄여주고, 공정 마진을 높이며, 적절한 테이퍼앵글을 갖는 식각 프로파일이 되도록 한다.
- [0039] 구체적으로 상기 식각억제제는 분자내 산소, 황 및 질소 중에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 단환식의 헤테로고리 화합물이거나, 또는 상기 단환식의 헤테로고리와 벤젠고리의 축합구조를 갖는 복소고리 화합물일 수 있다. 상기 단환식의 헤테로고리 화합물은 탄소수 1 내지 10의 단환식 구조를 갖는 헤테로고리 방향족 화합물 또는 헤테로고리 지방족 화합물일 수 있으며, 구체적인 예로는 퓨란(furan), 티오펜(thiophene), 피롤(pyrrole), 옥사졸(oxazole), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 트리아졸(triazole), 테트라졸(tetrazole), 5-아미노테트라졸(5-aminotetrazole), 또는 메틸테트라졸(methyltetrazole) 등의 헤테로고리 방향족 화합물과; 피페라진(piperazine), 메틸피페라진(methylpiperazine), 히드록시에틸피페라진(hydroxyethylpiperazine), 피롤리딘(pyrrolidine) 또는 알록산(alloxan) 등의 헤테로고리 지방족 화합물을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 또, 상기 분자내 산소, 황 및 질소 중에서 선택되는 1종 이상의 헤테로 원자를 포함하는 단환식의 헤테로 고리와 벤젠의 축합구조를 갖는 복소고리 화합물은 벤조퓨란(benzofurane), 벤조티오펜(benzothiophene), 인돌(indole), 벤즈이미다졸(benzimidazole), 벤즈피라졸(benzpyrazole), 톨루트리아졸(tolutriazole), 히드로톨루트리아졸(hydrotolutriazole) 또는 히드록시톨루트리아졸(hydroxytolutriazole) 등을 들 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 상기한 화합물 중 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0040] 상기 식각억제제는 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 3중량%, 바람직하게는 0.1 내지 2중량%로 포함될 수 있다. 식각억제제가 0.1중량% 미만으로 포함될 경우 식각 속도 조절이 어렵고, 테이퍼 앵글을 조절할 수 있는 능력이 저하되며, 또 공정 마진이 적어 양산성이 저하되는 문제가 있고, 3중량% 초과하여 포함되는 경우 식각 속도가 감소하여 비효율적인 문제가 있다.
- [0041] d) 킬레이트제
- [0042] 본 발명의 식각액 조성물에서 킬레이트제는 식각이 진행되는 동안 발생하는 구리이온, 몰리브덴 또는 그 합금 이온 등의 금속 이온들과 킬레이트를 형성하여 비활성화 시킴으로써 이들 금속 이온에 의한 부반응 발생을 방지하고, 그 결과 반복되는 식각 공정에도 식각 특성을 유지할 수 있도록 한다. 특히 구리층의 경우 식각액 조성물 중에 구리 이온이 다량으로 잔존할 경우 패시베이션 막을 형성하여 산화되어 식각이 되지 않는 문제점이 있으나, 킬레이트제의 투입시 구리 이온의 패시베이션 막 형성을 방지할 수 있다. 또, 킬레이트제는 과산화수소 자체의 분해반응을 방지하여 식각액의 안정성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 만약 식각액 조성물 중에 킬레이트제가 첨가되지 않을 경우 식각이 진행되는 동안 산화된 금속 이온이 활성화되어 식각액의 식각 특성이 변화되기

쉽고, 또 과산화수소의 분해 반응이 촉진되어 발열 및 폭발이 발생할 수 있다.

[0043] 상기 킬레이트제는 분자내 아미노기와 함께, 카르복실산기 또는 포스폰산기를 포함하는 화합물일 수 있다. 구체적인 예로는 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitritotriacetic acid), 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid), 디에틸렌트리니트릴펜타아세트산(diethylenetrinitrilacetic acid), 아미노트리스(메틸렌포스폰산)(aminotris(methylenephosphonic acid)), (1-히드록시에탄-1,1-디일)비스(포스폰산)((1-hydroxyethane-1,1-diyl)bis(phosphonic acid)), 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산)(ethylenediamine tetra(methylene phosphonic acid)), 디에틸렌트리아민 펜타(메틸렌포스폰산)(Diethylenetriamine penta(methylene phosphonic acid)), 알라닌(alanine), 글루탐산(glutamic acid), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 또는 글리신(glycin) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로, 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0044] 상기 킬레이트제는 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 킬레이트제가 0.1중량% 미만으로 포함될 경우 비활성화시킬 수 있는 금속 이온량이 너무 작아서 과산화수소 분해반응을 제어하는 능력이 떨어지고, 5중량% 초과하여 포함되는 경우 추가적인 킬레이트 형성으로 금속을 비활성화 시키는 작용을 기대할 수 없어 비효율적인 문제가 있다.

[0045] e) 식각첨가제

[0046] 상기 식각첨가제는 구리, 및 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금에 대한 보조 산화제의 역할을 하며 테이퍼 프로파일을 개선시킨다. 상기 식각첨가제로는 무기산, 유기산 또는 이들의 염이 사용될 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0047] 구체적으로 상기 무기산은 황산, 질산, 인산, 염산 또는 불산 등일 수 있으며, 상기 유기산은 아세트산, 포름산, 부탄산, 시트르산, 글리콜산, 옥살산, 말론산, 펜탄산, 프로피온산, 타르타르산, 글루콘산, 글리코산, 또는 숙신산 등일 수 있다. 또 상기 염은 상기 언급된 무기산 또는 유기산의 염을 의미한다.

[0048] 특히, 황산염(sulfate)의 예로는 황산수소칼륨(potassium hydrogen sulfate), 황산수소나트륨(sodium hydrogen sulfate), 황산나트륨(sodium sulfate), 황산칼륨(potassium sulfate), 황산암모늄(ammonium sulfate) 등일 수 있다.

[0049] 상기 식각첨가제는 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 식각첨가제가 0.1중량% 미만으로 포함될 경우 식각첨가제 사용에 따른 테이퍼 프로파일 개선 효과가 미미하고, 5중량% 초과하여 포함되는 경우 과량의 식각첨가제로 인해 오히려 식각특성이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0050] f) 불소화합물

[0051] 본 발명의 식각액 조성물에서 불소화합물은 구리/몰리브덴 함유 막을 동시에 식각할 때 몰리브덴 함유 막의 식각 속도를 향상시켜 테일랜스를 감소시켜 주고, 식각시 필연적으로 발생하게 되는 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 잔사를 제거하는 작용을 한다. 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 테일 증가는 휘도를 감소시킬 수 있으며, 잔사가 기관 및 하부막에 남게 되면 전기적인 쇼트, 배선 불량 및 휘도를 감소시키므로 반드시 제거해야 한다.

[0052] 상기 불소화합물로는 해리되어 F<sup>-</sup> 또는 HF<sub>2</sub><sup>-</sup>를 발생시킬 수 있는 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 HF, NaF, KF, AlF<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NaHF<sub>2</sub>, KHF<sub>2</sub> 및 NH<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0053] 상기 불소화합물은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 2중량%, 바람직하게는 0.01 내지 1중량%로 포함될 수 있다. 상기 불소화합물이 0.01중량% 미만으로 포함될 경우 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 잔사를 효과적으로 제거할 수 없으며, 2중량%를 초과하여 포함되는 경우 유리 기관 등의 하부막을 식각할 수 있다.

[0054] g) 물



- [0055] 본 발명의 식각액 조성물에서 물은 특별히 한정되는 것은 아니나, 탈이온수가 바람직할 수 있으며, 물 속에 이온이 제거된 정도인 비저항값이 18MΩ/cm 이상인 탈이온수가 보다 바람직할 수 있다.
- [0056] 상기 물은 식각액 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [0057] h) 기타 첨가제
- [0058] 본 발명의 구리/몰리브덴 함유 막의 식각액 조성물은 식각 성능을 향상 시키기 위해 통상 식각액 조성물에 사용되는 임의의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제로는 과수안정제, 식각안정제, 글라스 식각억제제 등을 들 수 있다. 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 과수안정제는 식각 공정을 반복하여 식각액 내의 금속이온 함량이 높은 경우 과산화수소 분해 반응을 제어하는 작용을 한다. 구체적으로 상기 과수안정제로는 인산염, 글리콜류, 아민류 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 과수안정제가 식각액 조성물에 포함될 경우, 조성물의 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 과수안정제가 0.1중량% 미만으로 포함될 경우 과산화수소 분해 반응에 대한 제어 효과가 미미하고, 5중량% 초과하여 포함되는 경우 식각능을 저하시킬 우려가 있다.
- [0061] 상기와 같은 조성을 갖는 본 발명의 식각액 조성물은 구리/몰리브덴 함유 막의 식각시, 테이프 앵글, 시디 로스 및 시각 직진성 등의 식각 특성을 개선시킬 수 있다. 이에 따라 상기 식각액 조성물은 액정 표시장치의 TFT(Thin Film Transistor)를 구성하는 게이트, 소오스 또는 드레인 전극용 금속배선 재료로서 구리/몰리브덴 함유 막을 사용하는 경우 금속배선 패턴을 형성하기 위한 식각액 조성물로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0062] 상기한 식각액 조성물을 이용한 구리/몰리브덴 함유 막의 식각방법은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있다.
- [0063] 구체적으로는 기판 상에 구리/몰리브덴 함유 막을 증착하는 단계; 상기 구리/몰리브덴 함유 막 위에 포토레지스트 막을 형성한 후 패터닝하는 단계; 그리고, 상기한 식각액 조성물을 사용하여 상기 패터닝된 포토레지스트막이 형성된 구리/몰리브덴 함유 막을 식각하는 단계를 포함하는 구리/몰리브덴 함유 막의 식각 방법에 의해 실시될 수 있으며, 이때, 상기 기판 위에 형성되는 구리/몰리브덴 함유 막은 그 적층 순서가 특별히 한정되지 않는다.
- [0064] 또, 상기 식각방법은 기판과 구리/몰리브덴 함유 막 사이 즉, 기판과 구리막 사이 또는 기판과 몰리브덴 함유막 사이에 반도체 구조물을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 반도체 구조물은 액정표시장치, 플라즈마 디스플레이 패널 등 표시장치용 반도체 구조물일 수 있다. 구체적으로는 상기 반도체 구조물은 유전체막, 도전막, 및 비정질 또는 다결정 등의 실리콘막 중에서 선택되는 막을 1층 이상 포함하는 것일 수 있으며, 이들 반도체 구조물은 통상의 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0065] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0066] <실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4>
- [0067] 하기 표 1에 기재된 성분 함량으로 각 성분을 혼합하여 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 조성물을 제조하였다.

**표 1**

[0068]

실시예 및 비교예	과산화수소 [중량%]	과황산염 [중량%]		식각억제제 [중량%]		킬레이트제 [중량%]		식각첨가제 [중량%]		불화물 [중량%]	물 [중량 %]	
		APS		ATZ		IDA		SHS				
실시예1	22	APS	0.40	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	74.00
실시예2	22	APS	0.80	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	73.60
실시예3	25	APS	0.80	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	71.60
실시예4	25	APS	1.50	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	69.90
비교예1	25	-	-	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	71.40
비교예2	25	APS	0.1	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	71.30

비교예3	25	APS	2.7	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	68.70
비교예4	35	-	-	ATZ	1.0	IDA	1.5	SHS	1.0	ABF	0.1	61.40

[0069] 상기 표 1에서, APS: 과황산암모늄(ammoniumpersulfate), ATZ: 5-아미노테트라졸(5-aminotetrazole), IDA: 이민노다이아세트산(iminodiacetic acid), SHS: 황산수소나트륨(Sodium hydrogen sulfate), ABF: 중불화암모늄(Ammonium bifluoride) 이고, 각 성분들의 함량 단위는 중량부이다.

[0070] <시험예: 식각 성능 평가>

[0071] 본 발명에 따른 식각액의 효과를 평가하기 위하여, 유리 기판 상에 구리막과 몰리브덴 합금막을 순차적으로 두께 4000Å과 300Å이 되도록 증착한 다음, 포토리소그래피 공정을 진행하여 패턴을 형성시켜 시편을 제조하였다.

[0072] 실시예 1 내지 4의 식각액 조성물 및 비교예 1 식각액 조성물을 이용하여 스프레이가 가능한 장비(Mini-etcher ME-001)에서 식각을 진행하였다. 식각 후 구리/몰리브덴합금 막의 식각 특성을 주사전자 현미경(히다치사 제조, S-4800)을 이용하여 관찰하였다.

[0073] 구리/몰리브덴합금 막 식각액 종류에 따른 구리/몰리브덴 막이 국부적으로 과식각 되는 정도는 5×5cm 크기의 구리/몰리브덴합금 막 시편을 식각한 후 주사전자 현미경으로 배선 단락 개수를 관찰하였다.

[0074] CD loss를 측정하기 위해서 측정 된 식각 시간의 30% over etch를 진행하였다.

[0075] 안정성을 평가하기 위해서 각 식각액에 구리 파우더를 5,000ppm 용해 시킨 후 32℃에서 48시간 동안 유지하면서 온도 변화를 측정 하였다.

[0076] 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예 및 비교예	식각종말점 (초)		식각속도(Å/s)		CD bias (μm)	배선단락 개수 (ea)	온도변화
	구리	몰리브덴 합금	구리	몰리브덴 합금			
실시예1	28	15	141	20	0.63	0	없음
실시예2	27	15	148	20	0.61	0	없음
실시예3	25	13	150	23	0.65	0	없음
실시예4	23	11	164	27	0.68	0	없음
비교예1	40	21	100	14	0.60	0	없음
비교예2	35	22	114	14	0.71	0	없음
비교예3	23	13	174	23	0.75	15	온도상승
비교예4	26	15	154	20	0.65	12	온도상승

[0078] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 식각액 조성물들은 비교예 1 내지 4의 식각액 조성물과 비교하여, 식각속도, 시디 로스, 배선 단락, 온도 상승 여부 면에서 모두 우수한 결과를 나타내었다.

[0079] 특히, 비교예 1은 각각 과산화수소 단독 산화제를 사용했을 때, 비교예 2는 과황산염 산화제 함량이 지나치게 작을 때 원하는 식각속도를 얻지 못함을 알 수 있다. 비교예 3은 과황산염 산화제 함량이 지나치게 많은 경우, 그리고 비교예 4는 과산화수소 함량이 지나치게 많은 경우 배선 단락이 발생하여 사용할 수 없음을 보여준다.

[0080] 도 1은 실시예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 막을 식각한 후 시편의 단면을 주사전자현미경으로 측면에서 관찰한 사진이고, 도 2는 비교예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 막을 식각한 후 시편의 단면을 측면에서 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 비교예 1의 식각액 조성물은 충분한 식각이 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

[0081] 도 3은 비교예 3에 따른 식각액 조성물을 이용하여 구리/몰리브덴 막을 식각한 후 배선 단락을 주사전자현미경

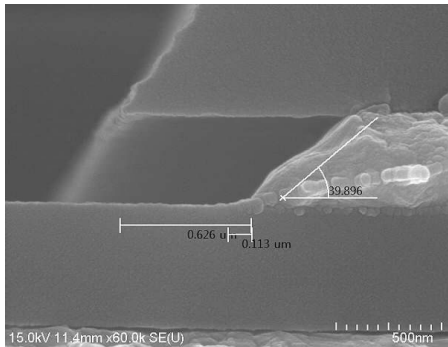
으로 관찰한 사진이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 3의 조성물을 사용한 경우 식각 속도는 양호한 반면 배선 단락이 관찰되었다.

[0082] 상기와 같은 실험결과들로부터, 본 발명에 따른 식각액 조성물은 구리/몰리브덴 함유 막의 식각 시 높은 식각 속도로 안정적인 식각 공정을 가능하게 함을 확인할 수 있다.

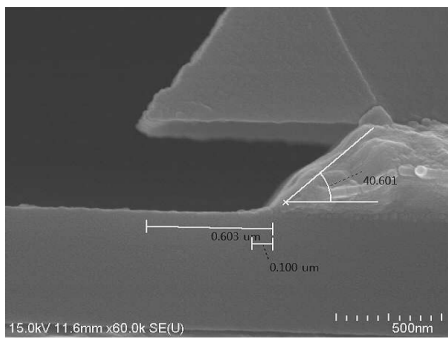
[0083] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

**도면**

**도면1**



**도면2**



**도면3**

