



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년02월14일
(11) 등록번호 10-2362554
(24) 등록일자 2022년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23F 1/10 (2006.01) C09K 13/06 (2006.01)
C09K 13/08 (2006.01) G02F 1/1343 (2006.01)
H01B 1/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23F 1/10 (2013.01)
C09K 13/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0035319
(22) 출원일자 2016년03월24일
심사청구일자 2020년03월17일
(65) 공개번호 10-2017-0110912
(43) 공개일자 2017년10월12일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120076237 A*
KR1020140084417 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
동우 화인켐 주식회사
전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
(72) 발명자
김련탁
전라북도 익산시 학공로4길 26, 1001호 (송학동, 송학동영아파트)
김태용
서울특별시 성북구 동소문로34길 24, 101동 618호 (돈암동, 삼성아파트)
(74) 대리인
유수미

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 서영우

(54) 발명의 명칭 구리계 금속막용 식각 조성물

(57) 요약

본 발명은 구리계 금속막용 식각 조성물로서, 과산화수소, 불소 함유 화합물, 아졸 화합물, 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 화합물, 다가알코올형 계면활성제 및 디포스폰산 화합물을 포함하며, 상기 디포스폰산 화합물이 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로 포함되는 식각 조성물을 제공한다. 본 발명에 따른 식각 조성물은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조에 사용되는 구리계 금속막의 식각시에 양호한 식각 프로파일을 제공할 뿐만 아니라 금속막의 처리매수가 증가하더라도 사이드 에치의 변화량이 적고 적합한 테이퍼 앵글을 유지할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C09K 13/08 (2013.01)

G02F 1/1343 (2013.01)

H01B 1/026 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구리계 금속막용 식각 조성물로서,

조성물 전체 중량에 대하여 과산화수소 15 내지 25.0 중량%, 불소 함유 화합물 0.1 내지 2.0 중량%, 아졸 화합물 0.1 내지 1.0 중량%, 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5.0 중량%, 다가알코올형 계면활성제 1.0 내지 5.0 중량%, 및 디포스폰산 화합물 0.1 내지 5.0 중량%를 포함하며, 조성물의 전체 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 포함하는 식각 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 구리계 금속막은 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막 및 몰리브덴 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막인 식각 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 따른 식각 조성물을 이용하여 형성되는 구리계 금속 배선.

청구항 5

제4항에 따른 구리계 금속 배선을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리계 금속막용 식각 조성물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 식각하고자 하는 구리계 금속막의 처리매수가 증가하여도 우수한 식각 성능을 나타내는 식각 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 표시 패널은 화소를 구동하기 위한 스위칭 소자로서 박막 트랜지스터가 형성된 표시 기판을 포함한다. 상기 표시 기판은 다수의 금속 패턴들을 포함하고, 상기 금속 패턴들은 주로 포토리소그래피(photo lithography) 방식을 통해 형성된다. 상기 포토리소그래피 방식은 기판에 형성된 식각 대상이 되는 금속막 상에 포토레지스트막을 형성하고, 상기 포토레지스트막을 노광 및 현상하여 포토레지스트 패턴을 형성한 후, 상기 포토레지스트 패턴을 식각 방지막으로 이용하고 식각액으로 상기 금속막을 식각함으로써 상기 금속막을 패터닝할 수 있는 공정이다.

[0003] 최근, 액정표시장치용 어레이 기판의 게이트 및 데이터 배선으로는 저항이 낮고 환경적으로 문제가 없는 구리 금속이 사용되고 있다. 그러나, 구리는 유리 기판 및 실리콘 절연막과의 접착력이 낮고 실리콘 절연막으로 확산되는 문제점이 있어 몰리브덴, 티타늄 등을 하부 배리어 금속으로 함께 사용하고 있으며, 그에 따라 이들 금속을 동시에 식각할 수 있는 조성물이 개발되고 있다.

[0004] 예를 들어, 대한민국 공개특허 제10-2004-0051502호는 과산화수소수, 유기산, 인산염(phosphate), 질소(N)을 포함하는 첨가제 두 종류, 플루오르 화합물 및 탈이온수를 포함하는 구리 단일막 또는 구리 몰리브덴막의 식각 용액을 개시하고 있다. 그러나, 상기 식각 용액은 금속막의 처리매수가 증가하여 식각액 내에 금속의 농도가 증가할 경우 식각 성능이 저하되어 사이드 에치(side etch), 테이퍼 앵글(taper angle) 등의 식각 특성이 변하는 문제가 있다.

[0005] 따라서, 식각 대상인 금속막의 처리매수가 증가하더라도 사이드 에치의 변화량이 적고 적합한 테이퍼 앵글을 유지할 수 있는 식각 조성물의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2004-0051502호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 한 목적은 식각하고자 하는 금속막의 처리매수가 증가하더라도 사이드 에치의 변화량이 적고 적합한 테이퍼 앵글을 유지하여 식각 특성을 개선할 수 있는 식각 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 식각 조성물을 이용하여 형성된 구리계 금속 배선을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 구리계 금속 배선을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 한편으로, 본 발명은 구리계 금속막용 식각 조성물로서, 과산화수소, 불소 함유 화합물, 아졸 화합물, 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 화합물, 다가알코올형 계면활성제 및 디포스폰산 화합물을 포함하며,

[0011] 상기 디포스폰산 화합물이 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로 포함되는 식각 조성물을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 구리계 금속막은 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막 및 몰리브덴 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 식각 조성물은 조성물 전체 중량에 대하여 과산화수소 15 내지 25.0 중량%, 불소 함유 화합물 0.1 내지 2.0 중량%, 아졸 화합물 0.1 내지 1.0 중량%, 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.5 내지 5.0 중량%, 다가알코올형 계면활성제 1.0 내지 5.0 중량%, 및 디포스폰산 화합물 0.1 내지 5.0 중량%를 포함하며, 조성물의 전체 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 포함할 수 있다.

[0014] 다른 한편으로, 본 발명은 상기 식각 조성물을 이용하여 형성된 구리계 금속 배선을 제공한다.

[0015] 또 다른 한편으로, 본 발명은 상기 구리계 금속 배선을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 식각 조성물은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조에 사용되는 구리계 금속막의 식각시에 양호한 식각 프로파일을 제공할 뿐만 아니라 금속막의 처리매수가 증가하더라도 사이드 에치의 변화량이 적고 적합한 테이퍼 앵글을 유지하여 식각 특성을 개선할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태는 구리계 금속막용 식각 조성물로서, 과산화수소(A), 불소 함유 화합물(B), 아졸 화합물(C), 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 화합물(D), 다가알코올형 계면활성제(E) 및 디포스폰산 화합물(F)을 포함하며, 상기 디포스폰산 화합물(F)이 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 5.0 중량%의 양으로 포함되는 식각 조성물에 관한 것이다.

[0019] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 구리 또는 구리 합금의 단일막; 및 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금

막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함한다.

[0020] 본 발명에서 합금막은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd) 및 인듐(In)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속과의 합금을 의미하며, 질화막 또는 산화막도 포함하는 개념이다.

[0021] 상기 다층막의 예로는, 구리/몰리브덴막, 구리/몰리브덴 합금막, 구리 합금/몰리브덴 합금막, 구리/티타늄막 등의 2중막 등을 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.

[0022] 특히, 본 발명의 식각액 조성물은 구리막 및 구리 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막 및 몰리브덴 합금막 중에서 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막에 적용될 수 있다.

[0023] 상기 구리막 또는 구리 합금막은 그 두께가 2,000 내지 10,000 Å, 바람직하게는 2,500 내지 6,500 Å의 범위일 수 있고, 상기 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막은 그 두께가 100 내지 450 Å, 바람직하게는 100 내지 300 Å의 범위일 수 있다.

[0024] 이하에서는 본 발명의 일 실시형태에 따른 식각 조성물의 구성성분들에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0025] **과산화수소(A)**

[0026] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 과산화수소(A)는 구리계 금속막의 식각에 영향을 미치는 주 산화제이다.

[0027] 상기 과산화수소는 조성물 전체 중량에 대하여 15 내지 25.0 중량%, 바람직하게는 18.0 내지 23.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 과산화수소의 함량이 15 중량% 미만인 경우 구리계 금속막의 식각력이 부족하여 충분한 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 25.0 중량%를 초과하는 경우에는 식각액의 안정성이 감소될 수 있다.

[0028] **불소 함유 화합물(B)**

[0029] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 불소 함유 화합물은 구리계 금속막 및 몰리브덴계 금속막으로 이루어진 다층막 식각시, 몰리브덴계 막의 식각속도에 영향을 주는 보조 산화제이며, 상기 몰리브덴계 막은 바람직하게는 몰리브덴 합금막일 수 있다.

[0030] 상기 불소 함유 화합물은 당해 분야에서 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않는다. 구체적으로, 상기 불소 함유 화합물은 HF, NaF, NH₄F, NH₄BF₄, NH₄FHF, KF, KHF₂, AlF₃ 및 HBF₄로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 이 중에서 NH₄FHF가 바람직하다.

[0031] 상기 불소화합물은 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.01 내지 3 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 3 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.

[0032] **아졸 화합물(C)**

[0033] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 아졸 화합물(C)은 구리계 금속막의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디 로스(CD loss), 즉 사이드 에치(side etch)를 줄여주어 공정 상의 마진을 높이는 역할을 한다.

[0034] 상기 아졸 화합물로는 예컨대, 피롤(pyrrole)계, 피라졸(pyrazol)계, 이미다졸(imidazole)계, 트리아졸(triazole)계, 테트라졸(tetrazole)계, 펜타졸(pentazole)계, 옥사졸(oxazole)계, 이소옥사졸(isoxazole)계,

티아졸(thiazole)계, 이소티아졸(isothiazole)계 등을 들 수 있으며, 구체적으로 5-메틸테트라졸이 사용될 수 있다. 또한, 이들은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0035] 상기 아졸 화합물은 조성물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 1.0중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 아졸 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우 식각 속도가 증가하여 시디 로스가 크게 발생될 수 있고, 1.0 중량%를 초과할 경우 식각 속도가 감소하여 공정시간이 손실될 수 있다.

[0036] **질소 원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물(D)**

[0037] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 질소원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물(D)은 식각 조성물의 보관시 발생할 수 있는 과산화수소의 자체 분해 반응을 막아주고 많은 수의 기판을 식각할 시에 식각 특성이 변하는 것을 방지한다. 일반적으로 과산화수소를 사용하는 식각 조성물의 경우 보관시 과산화수소가 자체 분해하여 그 보관 기간이 길지가 못하고 폭발이 일어날 수 있다. 반면, 상기 질소 원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물이 포함될 경우 과산화수소의 분해 속도가 10배 가까이 줄어들어 보관기간 및 안정성 확보에 유리하다. 특히, 구리 층의 경우 식각 조성물 내에 구리 이온이 다량 잔존할 경우에 패시베이션(passivation) 막을 형성하여 까맣게 산화된 후 더 이상 식각되지 않는 경우가 발생할 수 있으나, 상기 화합물(D)을 첨가하였을 경우 이런 현상을 막을 수 있다.

[0038] 상기 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물의 예로는 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid) 및 사르코신(sarcosine) 등을 들 수 있으며, 이 중에서 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)이 바람직하다.

[0039] 상기 질소 원자 및 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 조성물의 전체 중량에 대해서 0.5 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%의 범위로 포함될 수 있다. 상기 화합물의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우 다량의 기판(약 500매)의 식각 후에 패시베이션 막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기가 어려워지며, 5.0 중량%를 초과할 경우 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금의 식각속도는 느려지므로 구리/몰리브덴막 또는 구리/몰리브덴 합금막의 경우 몰리브덴 또는 몰리브덴 합금막의 잔사 문제가 발생할 수 있다.

[0040] **다가알코올형 계면활성제(E)**

[0041] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 다가알코올형 계면활성제(E)는 표면장력을 저하시켜 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 하며, 또한 구리막의 식각 후 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 돌려 씹으로써 구리 이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제할 수 있다. 이와 같이, 구리 이온의 활동도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적인 공정을 진행할 수 있게 된다.

[0042] 상기 다가알코올형 계면활성제의 예로는 글리세롤(glycerol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 등을 들 수 있으며, 이 중에서 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)이 바람직하다

[0043] 상기 다가알코올형 계면활성제는 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 3.0 중량% 범위로 포함될 수 있다. 상기 다가알코올형 계면활성제의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우, 식각 균일성이 저하되고 과산화수소의 분해가 가속화될 수 있고, 5.0 중량%를 초과할 경우 거품이 많이 발생하는 단점이 있다.

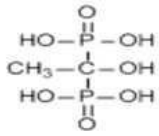
[0044] **디포스폰산 화합물(F)**

[0045] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 디포스폰산(F) 화합물은 구리의 식각 속도가 감소하는 것을 방지하고, 구리 농도에 따른 사이드 에치(side etch)의 변화량을 감소시키며, 구리 농도가 높더라도 적절한 테이퍼 앵글(taper angle), 예컨대 60° 이하의 테이퍼 앵글을 만족케 하는 역할을 한다.

[0046] 상기 디포스폰산 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1 내지 5의 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산(1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid), 디소듐 에티드로네이트 하이드레이트(disodium etidronate hydrate), 미노드로네이트 모노하이드레이트(minodronate monohydrate), 졸레드론산 모노하이드레이트(zoledronic acid

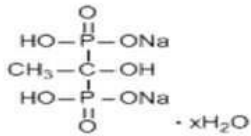
monohydrate), 메틸렌디포스폰산(methylenediphosphonic acid), 알렌드론산(alendronic acid), 1,4-부틸렌디포스폰산(1,4-butylenediphosphonic acid) 등을 들 수 있다:

[0047] [화학식 1]



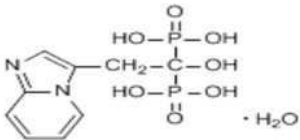
[0048]

[0049] [화학식 2]



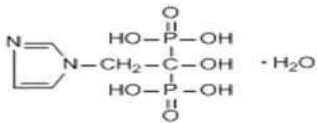
[0050]

[0051] [화학식 3]



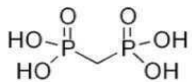
[0052]

[0053] [화학식 4]



[0054]

[0055] [화학식 5]



[0056]

[0057] 상기 디포스폰산 화합물은 조성물의 전체 중량에 대하여 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 2.0 중량%의 범위로 포함될 수 있다. 상기 디포스폰산 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만인 미만일 경우, 구리의 식각 속도가 느려지고 구리 농도에 따른 사이드 에치의 변화량이 증가하며, 5.0 중량%를 초과할 경우 구리의 식각 속도가 너무 빨라져 공정 조절이 어렵고 구리 농도에 따른 사이드 에치의 변화량이 증가할 수 있다.

[0058] 아울러, 본 발명의 일 실시형태에 따른 식각 조성물은 조성물의 전체 중량이 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 포함할 수 있다. 본 발명에서, 상기 물은 특별히 한정하지 않으나, 탈이온수가 바람직하고, 물 속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 물의 비저항값이 18MΩ·cm 이상인 탈이온수가 보다 바람직하다.

[0059] 본 발명의 일 실시형태에 따른 식각 조성물은 상기한 성분들 이외에도, 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 첨가제, 예를 들어 금속 이온 봉쇄제, 부식 방지제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시형태는 상술한 식각 조성물을 이용하여 형성된 구리계 금속 배선에 관한 것이다.

[0061] 본 발명의 일 실시형태에 따른 구리계 금속 배선은 상술한 식각 조성물을 이용하여 당해 분야에 통상적으로 알

려진 식각 공정, 예컨대 기판상에 구리계 금속막을 형성하는 단계; 상기 구리계 금속막 상에 포토레지스트 막을 형성한 후 패터닝하는 단계; 및 상술한 식각 조성물을 이용하여 상기 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하는 식각 공정을 수행함으로써 제조될 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시형태는 상술한 구리계 금속 배선을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판에 관한 것이다. 일례로, 본 발명의 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(thin film transistor) 어레이 기판일 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 실시형태에 따른 액정표시장치용 어레이 기판은 당해 분야의 통상적인 공정, 예컨대 a) 기판 상에 게이트 전극을 형성하는 단계; b) 상기 게이트 전극을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계; c) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층(n+a-Si:H 및 a-Si:G)을 형성하는 단계; d) 상기 반도체층 상에 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및 e) 상기 드레인 전극에 연결된 화소 전극을 형성하는 단계를 포함하는 공정에 있어서, 상기 a) 단계 또는 d) 단계에서 기판 또는 반도체층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상술한 식각 조성물로 상기 구리계 금속막을 식각하여 각각의 전극을 형성함으로써 제조될 수 있다.

[0064] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예, 비교예 및 실험예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.

[0065] **실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4:**

[0066] 하기 표 1에 나타난 바와 같이 각 성분들을 혼합하고, 전체 100 중량%가 되도록 잔량의 물을 추가하여 식각 조성물 6kg을 제조하였다(단위: 중량%).

표 1

		과산화수소 (H ₂ O ₂)	불소 함유 화합물 (ABF)	아졸 화합물 (5-MTZ)	질소 원자 및 카르복실기를 갖는 화합물 (IDA)	디포스포산 화합물 (HEDP)	인산염 (NHP)	다가알코올형 계면활성제 (TEG)
실시예	1	18	0.1	0.12	2.0	0.5	-	1.5
	2	18	0.1	0.12	2.0	0.7	-	1.5
	3	20	0.1	0.15	2.5	0.5	-	1.5
	4	23	0.1	0.15	2.5	0.7	-	1.5
비교예	1	18	0.1	0.12	2.0	-	0.7	1.5
	2	18	0.1	0.12	2.0	-	-	1.5
	3	20	0.1	0.15	2.5	0.01	-	1.5
	4	23	0.1	0.15	2.5	7.0	-	1.5

[0068] ABF: 암모늄 비플루오라이드(ammonium bifluoride, NH₄FHF)

[0069] 5-MTZ: 5-메틸테트라졸(5-methyltetrazole)

[0070] IDA: 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)

[0071] HEDP: 1-히드록시에탄-1,1-디포스포산(1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid)

[0072] NHP: 제1인산나트륨(sodium dihydrogenphosphate)

[0073] TEG: 트리에틸렌글리콜(triethyleneglycol)

[0074] **실험예 1:**

[0075] 제조된 식각 조성물의 식각 성능을 평가하기 위하여, 유리 기판 상에 Cu/Mo-Ti 5000Å/100Å 이중막을 순차적으

로 형성한 다음, 포토리소그래피 공정을 진행하여 패턴을 형성시켰다.

[0076] 이때, 식각 공정은 분사식 식각 방식의 실험장비(ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정시 식각 조성물의 온도는 약 33℃ 내외로 하였다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD 식각 공정에서 통상 적용되는 50 내지 80초 정도로 진행하였다.

[0077] (1) 식각 프로파일

[0078] 식각 후, Cu/Mo-Ti 금속막의 식각 단면을 SEM(S-4700, Hitachi사)을 사용하여 관찰하고, 다음과 같은 기준으로 평가하였다.

[0079] <평가 기준>

[0080] ○: 배선 식각 표면이 매끄러운 경우

[0081] △: 배선 식각 표면이 거친 경우

[0082] ×: 배선 식각 표면이 울퉁불퉁한 경우

[0083] (2) 사이드 에치(side etch)의 변화량

[0084] 사이드 에치는 식각 후 형성된 패턴에서 포토레지스트의 끝단과 하부 금속 끝단 사이의 거리(μm)로 정의하며, 구리 농도에 따른 사이드 에치의 변화량을 측정하였다. 사이드 에치의 변화량이 클 경우 TFT 구동시 신호 전달 속도가 변하게 되어 얼룩(잔상)이 발생할 수 있으며, 따라서 사이드 에치의 변화량은 ±1μm일 때 바람직하다.

[0085] (3) 테이퍼 앵글(taper angle)

[0086] 테이퍼 앵글은 식각된 금속막 사면의 기울기로 정의하고, 구리의 최대 허용 농도인 7000 ppm에서 형성된 테이퍼 앵글을 측정하였다. 테이퍼 앵글은 사이드 에치의 변화량과 마찬가지로, 얼룩(잔상) 발생을 최소화하기 위해서 60° 이하를 충족하는 것이 바람직하다.

[0087] 측정된 식각 물성에 대한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0088]

구 분	식각 프로파일	사이드 에치의 변화량(μm)	테이퍼 앵글(°)	
실시예	1	○	0.1	58
	2	○	0.1	58
	3	○	0.1	57
	4	○	0.1	57
비교예	1	○	0.3	80
	2	X	0.8	식각되지 않음
	3	△	0.8	식각되지 않음
	4	○	0.3	67

[0089] 상기 표 2에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 식각 조성물은 디포스폰산 화합물을 소정의 함량으로 포함함에 따라, 식각 프로파일이 모두 우수하고, 구리 농도에 따른 사이드 에치의 변화량은 ±1μm의 수준으로 작았으며, 구리 농도 7000ppm에서의 테이퍼 앵글도 60° 이하를 만족하였다. 이에 반해, 기존의 식각 조성물에 사용된 인산염을 사용한 비교예 1은 사이드 에치의 변화량 및 테이퍼 앵글에서 적합한 범위를 벗어났으며, 디포스폰산 화합물을 전혀 사용하지 않거나 소량으로 사용한 비교예 2 및 3의 경우에는 사이드 에치의 변화량이 너무 크고, 식각이 이루어지지 않았다. 또한, 디포스폰산 화합물을 과량으로 사용한 비교예 4 역시 소정 범위의 사이드 에치 변화량 및 테이퍼 앵글을 만족하지 못하였다.

[0090] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

[0091] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.