



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년03월24일
 (11) 등록번호 10-2092350
 (24) 등록일자 2020년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02F 1/136 (2006.01) C09K 13/00 (2006.01)
 H01L 29/786 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0124525
 (22) 출원일자 2013년10월18일
 심사청구일자 2018년07월18일
 (65) 공개번호 10-2015-0045548
 (43) 공개일자 2015년04월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120064864 A*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 동우 화인켐 주식회사
 전라북도 익산시 약촌로 132 (신흥동)
 (72) 발명자
 이현규
 전북 전주시 완산구 당산로 55, 203동 803호 (서신동, 남양대명아파트)
 김진성
 경상북도 봉화군 춘양면 애당리 286-3
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

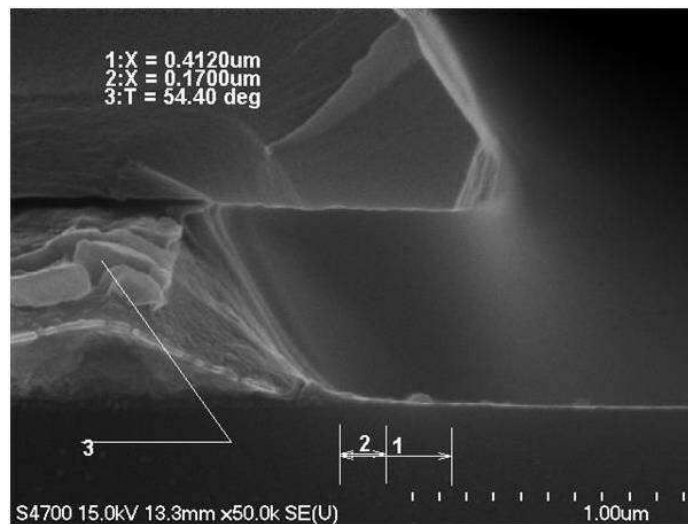
심사관 : 금복희

(54) 발명의 명칭 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계; b)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계; c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계; d)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및 e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서, 상기 a) 또는 d)단계는 기판 또는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선 또는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하며; 상기 식각액 조성물은 과산화수소, 다염기성 화합물 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

양규형

전북 전주시 완산구 삼천천변3길 20, 103동 1007호
(삼천동1가, 호반리젠시빌)

박영철

전북 익산시 약촌로 228, 114동 1304호 (영등동,
동신아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120140481 A*

KR1020100090538 A*

CN101153205 A

CN102566121 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

- a)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;
- b)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- d)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

상기 a) 또는 d)단계는 기판 또는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선 또는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하며;

상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여, 과산화수소 15 내지 25 중량%, 다염기성 화합물 0.1 내지 5 중량%, 아인산 0.3 내지 5 중량%, 불소화합물 0.01 내지 5 중량%, 아졸화합물 0.1 내지 5 중량%, 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, 및 조성물 총 중량이 100중량%가 되도록 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

청구항 2

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

청구항 3

조성물 총 중량에 대하여, 과산화수소 15 내지 25 중량%, 다염기성 화합물 0.1 내지 5 중량%, 아인산 0.3 내지 5 중량%, 불소화합물 0.01 내지 5 중량%, 아졸화합물 0.1 내지 5 중량%, 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물 0.5 내지 5 중량%, 및 조성물 총 중량이 100중량%가 되도록 잔량의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 구리계 금속막 식각액 조성물은 일염기성 화합물을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 6

청구항 3에 있어서, 상기 다염기성 화합물은 이염기성 인산염 화합물인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 이염기성 인산염 화합물은 제2인산암모늄, 제2인산나트륨 및 제2인산칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 8

청구항 3에 있어서, 상기 구리계 금속막 식각액 조성물은 pH 1.5 내지 4인 산성인 것을 특징으로 하는 구리계

금속막 식각액 조성물.

청구항 9

청구항 3에 있어서, 상기 구리계 금속막은 구리막 또는 구리 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상 및 몰리브덴막 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 막을 포함하는 다층막인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 구리막 또는 구리 합금막은 두께가 5000Å 이상의 후막인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 몰리브덴 합금막은 티타늄, 탄탈륨, 크롬, 니켈, 네오디뮴 및 인듐으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 및 몰리브덴으로 이루어진 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 12

청구항 3에 있어서, 다가 알코올형 계면활성제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 조성물 총 중량에 대하여 상기 다가 알코올형 계면활성제 0.001 내지 5 중량%를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 14

청구항 3에 있어서, 상기 불소화합물은 HF, NaF, NH₄F, NH₄BF₄, NH₄FHF, NH₄F₂, KF, KHF₂, AlF₃ 및 HBF₄으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 15

청구항 3에 있어서, 상기 아졸화합물은 피롤계, 피라졸계, 이미다졸계, 트리아졸계, 테트라졸계, 펜타졸계, 육사졸계, 이소옥사졸계, 디아졸계 및 이소디아졸계로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 트리아졸계 및 테트라졸계 화합물은 3-아미노트리아졸, 4-아미노트리아졸, 5-메틸테트라졸 및 5-아미노테트라졸로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 17

청구항 3에 있어서, 상기 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물은 알라닌, 아미노부티르산, 글루탐산, 글리신, 이미노디아세트산, 니트릴로트리아세트산 및 사르코신으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 18

청구항 12에 있어서, 상기 다가 알코올형 계면활성제는 글리세롤, 트리에틸렌글리콜 및 폴리에틸렌 글리콜으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물.

청구항 19

청구항 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선, 소스 전극 및 드레인 전극으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 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] 통상, 게이트 및 데이터 배선 재료로는 전기 전도도가 좋고 저항이 낮은 구리를 함유하는 구리 단독막 또는 구리 합금막과 이들 막과 계면 접촉력이 우수한 금속 산화물막이 사용된다.

[0004] 대한민국 공개공보 제10-2007-0055259호에는 구리 몰리브덴 합금막의 식각용액 조성물로 과산화수소, 유기산, 인산염 화합물 등을 포함하는 구리계 금속막 식각액 조성물이 기재되어 있다.

[0005] 그러나, 상기 식각용액 조성물은 처리매수 진행시 제1인산염으로 인해 테이퍼 앵글(taper angle)이 높게 나타나 두께가 두꺼운 금속막의 후막을 식각할 수 없는 문제점을 지니고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2007-0055259호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 구리계 금속막으로 이루어진 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한, 본 발명은 구리계 금속막 식각액 조성물에 다염기성 화합물을 포함시켜, 두께가 두꺼운 구리계 금속막의 후막을 일괄 식각하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0010] 본 발명은 a)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;

[0011] b)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;

[0012] c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;

[0013] d)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

[0014] e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 있어서,

[0015] 상기 a) 또는 d)단계는 기판 또는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선 또는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함하며;

[0016] 상기 식각액 조성물은 과산화수소, 다염기성 화합물 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물인 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 과산화수소, 다염기성 화합물 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선, 소스 전극 및 드레인 전극으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 다염기성 화합물을 포함하고 있어 두께가 두꺼운 구리계 금속막의 후막을 식각할 수 있다. 또한, 테이퍼 앵글이 낮아 고해상도의 장치에 적용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 300ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

도 2는 실시예 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 3000ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 6000ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

도 4는 비교예 2의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 300ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

도 5는 비교예 2의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 3000ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

도 6은 비교예 2의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 6000ppm 조건에서의 식각 프로파일을 나타낸 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[0022] 본 발명은 구리계 금속막 식각액 조성물을 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법은,

[0023] a)기판 상에 게이트 배선을 형성하는 단계;

[0024] b)상기 게이트 배선을 포함한 기판 상에 게이트 절연층을 형성하는 단계;

[0025] c)상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;

[0026] d)상기 반도체층 상에 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계; 및

[0027] e)상기 드레인 전극에 연결된 화소전극을 형성하는 단계를 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법으로,

[0028] 상기 a) 또는 d)단계는 기판 또는 반도체 층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 배선 또는 소스 및 드레인 전극을 형성하는 단계를 포함한다.

[0029] 상기 식각액 조성물은 과산화수소, 다염기성 화합물 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물인 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스(TFT) 어레이 기판이다.

[0031] 또한, 본 발명은 과산화수소, 다염기성 화합물 및 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막 식각액 조성물에 관한 것이다.

- [0032] 최근 디스플레이 특히, TV의 경우 고해상도를 발현시키기 위하여 액정 표시장치용 어레이 기판의 횡방향 배선 폭을 좁게 제조하고 있다. 그러나 배선 폭이 좁아짐에 따라 저항이 증가하는 문제점이 발생하여, 이를 방지하기 위하여 종방향의 배선 두께를 증가시켜 금속막의 두께가 두꺼운 후막을 액정 표시장치용 어레이 기판에 사용하고 있다.
- [0033] 그러나 다염기성 화합물을 포함하지 않는 종래의 구리계 금속막 식각액 조성물은 후막을 식각할 경우 부식속도가 느려서 공정 시간이 증가하게 되는 단점이 발생한다. 즉, 후막을 식각할 때 150Å/초 이상의 부식속도가 요구되나, 종래의 식각액은 상기 부식속도보다 속도가 느리므로 후막을 식각하는 것이 불가능하다. 또한, 후막의 특성상 테이퍼 앵글(taper angle)이 60° 이상으로 높을 경우 후속 공정을 진행할 때 불량이 발생할 수 있으므로 테이퍼 앵글을 반드시 감소시켜야 하지만, 종래의 식각액은 테이퍼 앵글이 높아 후막의 식각에 적용할 수 없다. 그러나 본 발명의 다염기성 화합물을 포함하는 구리계 금속막 식각액 조성물은 후막 식각시 상기의 문제점을 해결할 수 있는 장점을 지니고 있으며, 바람직하게는 구리계 금속막 중 구리막 또는 구리 합금막의 두께가 5000Å 이상인 후막을 식각할 수 있다.
- [0034] 따라서, 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 다염기성 화합물만을 포함하며, 일염기성 화합물은 포함하지 않는 것이 특징이다. 일염기성 화합물을 포함할 경우 테이퍼 앵글이 높아져 후속공정에서 스텝 커버리지(step coverage)문제가 발생할 수 있으며, 처리 매수가 감소하는 문제점이 발생한다.
- [0035] 또한, 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 산성이며, 바람직하게는 pH 1.5 내지 4이다. 상기 구리계 금속막 식각액 조성물이 pH 1.5 미만일 경우 부식 속도가 빨라져 과식각이 될 수도 있으며, pH 4를 초과할 경우 부식 속도가 느려져 식각이 안될 수도 있다.
- [0036] 상기 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 구리 또는 구리 합금의 단일막; 및 구리막 또는 구리 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 막과 몰리브덴막, 몰리브덴 합금막, 티타늄막 및 티타늄 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 막을 포함하는 다층막을 포함한다. 상기 합금막은 질화막 또는 산화막을 포함하는 개념이다.
- [0037] 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.
- [0038] 또한, 상기 몰리브덴 합금층은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd) 및 인듐(In)으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 금속과 몰리브덴의 합금으로 이루어진 층을 의미한다.
- [0039] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 구리막 또는 구리 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상 및 몰리브덴막 또는 몰리브덴 합금막으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 막을 포함하는 다층막에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 아인산, 불소화합물, 아졸화합물, 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물 및 다가 알코올형 계면활성제로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0041] 이하, 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물의 구성을 상세히 설명한다.

[0042] **(A)과산화수소(H₂O₂)**

[0043] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 과산화수소(H₂O₂)는 몰리브덴층과 상기 몰리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는 구리 몰리브덴막 또는 몰리브덴 합금층과 상기 몰리브덴 합금층 상에 형성된 구리층을 포함하는 구리 몰리브덴 합금막인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각에 영향을 주는 주산화제이며, 상기 과산화수소(H₂O₂)는 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여, 15 내지 25 중량%, 바람직하게는 18 내지

23 중량%로 포함된다. 상기 과산화수소가 15 중량% 미만으로 포함되면, 구리계 금속막의 식각력이 부족하여 충분한 식각이 이루어지지 않을 수 있으며, 25 중량%를 초과하여 포함될 경우, 구리 이온 증가에 따른 발열 안정성이 크게 감소한다.

[0044] **(B)다염기성 화합물**

[0045] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 다염기성 화합물은 두께가 두꺼운 구리계 금속막의 후막을 식각할 때, 식각 프로파일을 양호하게 해주고 테이퍼 앵글을 증가시키지 않는 특성이 있다. 만약, 일염기성 인산염 화합물을 사용하게 된다면 구리계 금속막의 처리매수가 진행되면서 테이퍼 앵글이 증가하게 되므로 구리계 금속막의 후막에 적용할 수 없다.

[0046] 따라서, 구리계 금속막의 후막을 식각하기 위해서는 상기 다염기성 화합물이 필수적으로 필요하며, 상기 다염기성 화합물 중에서도 다염기성 인산염 화합물이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 이염기성 인산염 화합물이다.

[0047] 상기 이염기성 인산염 화합물은 인산에서 수소가 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속으로 두께가 치환된 염에서 선택되는 것이라면 특별히 한정하지 않으나, 제2인산암모늄(ammonium phosphate dibasic), 제2인산나트륨(sodium phosphate dibasic) 및 제2인산칼륨(potassium phosphate dibasic)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 제2인산암모늄(ammonium phosphate dibasic)이다.

[0048] 상기 다염기성 화합물은 본 발명에서 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함되며, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량%로 포함된다. 상기 0.1 중량% 미만으로 포함될 경우 부분적 과침식 현상으로 인해 식각 프로파일이 불량하게 될 수 있으며, 상기 5 중량%를 초과할 경우 구리 또는 구리 합금막의 부식속도 감소 및 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금막의 식각속도가 느려지는 문제가 발생할 수 있다.

[0049] **(C)아인산(H₃PO₃)**

[0050] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 아인산은 pH를 조절하여 식각속도를 증가시켜주는 성분이다. 상기 아인산이 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되지 않으면 식각속도가 매우 낮아 식각 프로파일이 불량하게 될 수 있다. 상기 아인산의 함량은 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.3 내지 5.0 중량%로 포함되고, 바람직하게는 0.5 내지 3.0 중량%로 포함된다. 상기 아인산이 0.3 중량% 미만일 경우 식각 프로파일에서 불량이 발생할 수 있으며, 5 중량%를 초과하는 경우에는 구리 또는 구리 합금막의 식각속도가 너무 빨라지거나 폴리브덴 또는 폴리브덴합금막의 식각속도가 너무 느려지는 문제가 발생될 수 있다.

[0051] **(D)불소화합물**

[0052] 상기 불소화합물은 물에 해리되어 불소 이온을 낼 수 있는 화합물을 말한다. 상기 불소화합물은 폴리브덴 합금막의 식각 속도에 영향을 주는 보조산화제이며, 폴리브덴 합금막의 식각 속도를 조절한다.

[0053] 상기 불소화합물은 당업계에서 사용되는 것이라면 특별히 한정하지 않지만 HF, NaF, NH₄F, NH₄BF₄, NH₄FHF, NH₄F₂, KF, KHF₂, AlF₃ 및 HBF₄로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, NH₄F₂가 보다 바람직하다.

[0054] 또한, 상기 불소화합물은 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여, 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3.0 중량%로 포함된다. 상기 불소화합물의 함량이 0.01 중량% 미만이면 폴리브덴 합금막의 식각 속도가 느려지고, 5.0 중량%를 초과하면 폴리브덴 합금막의 식각 성능은 향상되지만, 식각 속도가 전체적으로 빨라지기 때문에 언더컷 현상이나 하부층(n+ a-Si:H, a-Si:G)의 식각 으로 인한 손실이 크게 나타난다.

[0055] **(E)아졸화합물**

[0056] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 아졸화합물은 구리계 금속막의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD Loss)를 줄여주고, Etch Profile 변동을 감소시켜주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다.

[0057] 상기 아졸화합물로는 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, 디아졸(thiazole)계 및 이소디아졸(isothiazole)계 등이 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상이 함께 사용될 수 있다. 상기 아졸화합물 중 트리아졸(triazole)계 또는 테트라졸(tetrazole)계 화합물이 바람직하며, 그 중에서도 3-아미노트리아졸, 4-아미노트리아졸, 5-메틸테트라졸 및 5-아미노테트라졸이 가장 바람직하다. 본 발명에서는 3-아미노트리아졸, 4-아미노트리아졸, 5-메틸테트라졸 및 5-아미노테트라졸을 혼용하여 사용할 수 있으며, 혼용시에는 식각속도 조절 및 처리매수에 따른 Etch Profile 변동 감소 능력이 화합물마다 다른 특성이 나타나므로 공정 조건에 맞는 배합비를 산출하여 적용하는 것이 바람직하다.

[0058] 상기 아졸화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 5.0 중량%로 포함되고, 바람직하게는 0.5 내지 1.5 중량%로 포함된다. 상기 0.1 중량% 미만으로 포함되면 식각 속도가 빠르게 되어 시디로스가 너무 크게 발생될 수 있으며, 상기 5.0중량%를 초과하여 포함되면 구리계 금속막의 식각 속도가 너무 느려지게 되어 공정 시간이 증가하며, 또한 상대적으로 금속 산화물막의 식각 속도가 빨라지게 되므로 언더컷이 발생될 수 있다.

[0059] **(F)한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물**

[0060] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물은 식각액 조성물의 보관 시 발생할 수 있는 과산화수소수의 자체 분해 반응을 막아주고, 많은 수의 기관을 식각할 시에 식각 특성이 변하는 것을 방지한다.

[0061] 일반적으로 과산화수소수를 사용하는 식각액 조성물의 경우 보관시 과산화수소수가 자체 분해하여 그 보관기간이 길지가 못하고 용기가 폭발할 수 있는 위험요소까지 갖추고 있다. 그러나 상기 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물이 포함될 경우 과산화수소수의 분해 속도가 10배 가까이 감소하여 보관기간 및 안정성을 확보할 수 있다. 특히 구리층의 경우 식각액 조성물 내에 구리 이온이 다량 잔존할 경우에 보호막(passivation)을 형성하여 까맣게 산화된 후 더 이상 식각되지 않는 경우가 많이 발생할 수 있으나, 상기 화합물을 첨가하였을 경우 이런 현상을 막을 수 있다.

[0062] 상기 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물은 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 사용할 수 있으며, 그 중에서도 이미노디아세트산(iminodiacetic acid)이 가장 바람직하다.

[0063] 또한, 상기 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물의 함량은 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.5 내지 5.0 중량%로 포함되고, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량% 범위로 포함된다. 상기 한 분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지는 수용성 화합물의 함량이 0.5 중량% 미만일 경우 다량의 기관(약 500매)의 식각 후 보호막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기가 어려워지며, 5 중량%를 초과할 경우 몰리브덴막 또는 몰리브덴 합금막의 식각속도가 느려져 구리 몰리브덴막 또는 구리 몰리브덴합금막의 경우 몰리브덴 또는 몰리브덴합금막의 잔사 문제가 발생할 수 있다.

[0064] **(G)다가 알코올형 계면활성제**

[0065] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 다가 알코올형 계면활성제는 표면장력을 저하시켜 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 상기 다가 알코올형 계면활성제는 구리막을 식각한 후 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 둘러 싸므로써 구리 이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제하게 된다. 상기와 같이 구리 이온의 활동도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행 할 수 있게 된다.

[0066] 상기 다가 알코올형 계면활성제는 글리세롤(glycerol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 그 중에서도 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol)이 바람직하다.

[0067] 상기 다가 알코올형 계면활성제는 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량에 대하여 0.001 내지 5.0 중량%로 포함되고, 바람직하게는 0.1 내지 3.0 중량% 범위로 포함된다. 상기 함량이 0.001 중량% 미만일 경우 식각 균일성이 저하되고 과산화수소의 분해가 가속화 되는 문제점이 생길 수 있으며, 5.0 중량%를 초과할 경우 거품이 많이 발생하는 단점이 있다.

[0068] (H)물

[0069] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물에 포함되는 물은 구리계 금속막 식각액 조성물 총 중량이 100 중량%가 되도록 잔량 포함한다. 상기 물은 특별히 한정하지 않으나, 탈이온수를 이용하는 것이 바람직하다. 또한, 물 속에 이온이 제거된 정도를 보여주는 물의 비저항값이 18MΩ·cm 이상인 탈이온수를 이용하는 것이 보다 바람직하다.

[0070] 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 상기 성분 이외에 첨가제를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 첨가제로는 금속 이온 봉쇄제 및 부식 방지제 등이 있다.

[0071] 본 발명에서 사용되는 구리계 금속막 식각액 조성물의 구성 성분은 통상적으로 공지된 방법에 의해서 제조가 가능하며, 본 발명의 구리계 금속막 식각액 조성물은 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하다.

[0072] 또한, 본 발명은 상기 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 식각된 게이트 배선, 소스 전극 및 드레인 전극으로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 액정표시장치용 어레이 기판을 제공한다.

[0073] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

[0074] <구리계 금속막 식각액 조성물 제조>

[0075] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3.

[0076] 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 180kg 제조하였다.

표 1

(단위 : 중량%)

[0077]

구 분	H ₂ O ₂	ABF	5-ATZ	5-MTZ	IDA	아인산	APD	APM	NPM	KPM	TEG	물
실시예 1	17	0.05	0.30	0.25	2.0	0.5	0.5	-	-	-	1.5	77.9
실시예 2	20	0.15	0.35	0.20	2.0	1.0	1.0	-	-	-	1.5	73.8
실시예 3	20	0.20	0.40	0.15	2.0	2.0	1.5	-	-	-	1.5	72.25
실시예 4	23	0.40	0.45	0.10	2.0	3.0	2.0	-	-	-	1.5	67.55
비교예 1	20	0.20	0.40	0.15	2.0	2.0	-	1.5	-	-	1.5	72.25
비교예 2	20	0.15	0.30	0.20	2.0	0.05	1.0	-	1.5	-	1.5	74.8
비교예 3	20	0.15	0.40	0.20	2.0	7.0	1.0	-	-	1.5	1.5	66.25

[0078] ABF: ammonium bifluoride; NH₄FHF

5-ATZ : 5-aminotetrazole

[0079] 5-MTZ : 5-methyltetrazole

[0080] APD : ammonium phosphate dibasic

[0081] APM : ammonium phosphate monobasic

[0082] NPM : sodium phosphate monobasic

[0083] KPM : potassium phosphate monobasic

[0084] **실험예 1. 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물의 식각 공정**

[0085] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 각각 식각 공정을 실시하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정시 구리계 금속막 식각액 조성물의 온도는 약 33℃ 내외로 하였다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD Etching 공정에서 통상 30 내지 80초 정도로 진행하였다. 상기 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 프로파일을 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 단면을 관찰하였고, 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 식각 공정에 사용된 구리계 금속막은 Cu/Mo-Ti 3000/300Å 박막 기판을 사용하였다.

표 2

구분	식각 Profile	식각 직진성	처리매수 변화량(μm) (Cu 300~5000ppm)
실시예1	○	○	0.10
실시예2	○	○	0.07
실시예3	○	○	0.05
실시예4	○	○	0.09
비교예1	△	△	0.18
비교예2	△	△	0.25
비교예3	△	△	0.23

[0087] (○: 좋음, △: 보통, X: 나쁨, Unetch : 식각불가)

[0088] 실시예 1 내지 4의 구리계 금속막 식각액 조성물은 모두 양호한 식각 특성을 나타내었다. 그 중에서도 실시예 3의 구리계 금속막 식각액 조성물은 식각 프로파일 및 직진성이 우수하였으며, Mo, Ti 잔사 또한 발생하지 않았다. 또한 처리매수 변화량(Side Etch 변화량)도 ±0.1 μm인 조건에 충족함을 알 수 있다.

[0089] 반면, 일염기성 화합물을 포함하는 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물은 식각 profile 및 식각 직진성이 보통으로 확인되었으며, 처리매수 변화량에서 실시예 1 내지 4와 큰 차이를 보였다. 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물은 처리매수 변화량이 모두 ±0.1 μm을 초과하여 본 발명에 적합하지 않은 것으로 판단되었다.

[0090] **실험예 2. 실시예 3 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물의 구리 농도에 따른 식각특성 평가**

[0091] 실시예 3 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 각각 사용하여 식각 공정을 실시하였다. 분사식 식각 방식의 실험장비(모델명: ETCHER(TFT), SEMES사)를 이용하였고, 식각 공정시 구리계 금속막 식각액 조성물의 온도는 약 33℃ 내외로 하였다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, LCD Etching 공정에서 통상 30 내지 80초 정도로 진행하였다. 상기 식각 공정에서 식각된 구리계 금속막의 프로파일을 SEM(Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 단면을 관찰하였으며(도 1 내지 6), 식각 공정에 사용된 구리계 금속막은 Cu/Mo-Ti 6500/300Å 후막 기판을 사용하였다.

[0092] 또한, 실시예 3 및 비교예 1 내지 3의 구리계 금속막 식각액 조성물을 사용하여 구리 농도에 따른 식각특성을 평가하였다.

[0093] 구리 농도에 따른 식각속도, Taper Angle, 잔사, Side Etch(μm) 변화량을 측정하였다. 식각속도의 경우 단위 시간당 식각된 구리 두께, Taper Angle은 구리 사면의 기울기, Side Etch는 식각 후에 측정된 포토레지스트 끝단과 하부 금속 끝단 사이의 거리를 말한다. 식각속도가 너무 느리면 공정 시간이 증가하게 되므로 수율 감소 효과가 나타나게 되므로 식각속도를 높게 하는게 중요하다. 또한, Taper Angle이 너무 높으면 후속막 증착시 Step Coverage 불량에 의한 크랙 현상이 발생하게 되므로 적정 Taper Angle 유지가 중요하다. 또한, Side etch 량이 변화 하면, TFT 구동시 신호 전달 속도가 변화하게 되어 얼룩이 발생 될 수 있기 때문에, Side Etch 변화량은

최소화 되는 것이 바람직하다.

[0094] 따라서 본 평가에서는 식각속도의 경우 150Å/초 이상, Taper Angle의 경우 60° 미만, Side Etch 변화량은 ± 0.1 μm 인 조건이 충족되는 경우에 식각액 조성물을 식각 공정에 계속 사용할 수 있는 것으로 정하고 실험을 실시하였다.

[0095] 상기 실험의 결과를 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0096]

구 분	식각속도 (Å/sec)				Taper Angle (°)				Side Etch (μm)			
	Cu (ppm)	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
0	≥180	≥180	≥180	≥180	55.1	54.1	53.7	46.7	0.59	0.54	0.50	0.36
300	≥180	≥180	≥180	≥180	56.3	54.5	55.2	48.5	0.60	0.55	0.49	0.37
1000	≥180	≥180	≥180	≥180	58.9	58.2	57.6	48.7	0.62	0.57	0.53	0.37
2000	≥180	≥180	≥180	≥180	60.5	61.3	59.1	49.5	0.65	0.60	0.55	0.38
3000	≥180	≥180	≥180	≥180	63.2	65.4	62.4	50.8	0.67	0.63	0.61	0.38
4000	≥180	≥180	≥180	≥180	66.7	67.5	65.7	52.3	0.71	0.67	0.64	0.39
5000	≥180	≥180	≥180	≥180	69.5	68.9	67.9	54.4	0.73	0.72	0.68	0.40
6000	≥180	≥180	≥180	≥180	71.1	69.2	70.5	55.0	0.77	0.79	0.72	0.41

[0097] 표 3 및 도 1 내지 3의 결과에서 이염기성 인산염 화합물을 1.5 중량% 사용한 실시예 3의 구리계 금속막 식각액 조성물의 경우 처리매수가 진행됨에 따라 180Å/초 이상의 식각속도를 유지하였고, Taper Angle의 경우 초기 46.7° 에서 처리매수 끝단에서 55.0° 로 60° 미만을 유지하였으며, Side Etch 변화량도 0.1 μm 이내 조건을 만족하여 6000ppm이 용출될 때까지 사용 가능함을 확인할 수 있다.

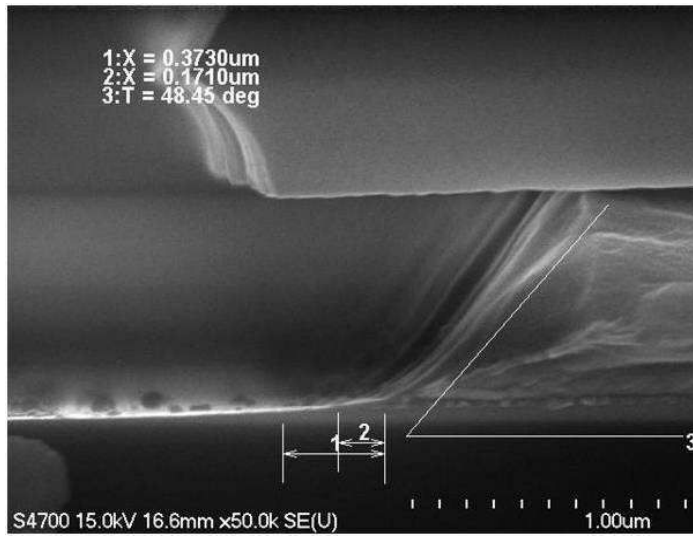
[0098] 반면, 이염기성 인산염 화합물을 사용하지 않은 비교예 1 및 일염기성 인산염 화합물을 포함한 비교예 2 및 3의 구리계 금속막 식각액 조성물의 경우 식각속도는 180Å/초 이상을 유지하는 특성을 나타냈지만, 초기 Taper Angle이 50° 이상으로 높으며, 처리매수가 진행됨에 따라 크게 증가하여 6000ppm 수준에서 약 70° 까지 증가하는 것을 보였다. Side Etch 변화량 또한 0.1μm를 크게 벗어났다.

[0099] 비교예 1 내지 3의 결과를 통하여 양이온(NH₄⁺, Na⁺, K⁺)에 의한 영향은 거의 나타나지 않는 것으로 판단되며, 처리매수 증가에 따른 Taper Angle이 증가하는 특성은 일염기성 인산염 화합물의 영향으로 판단된다.

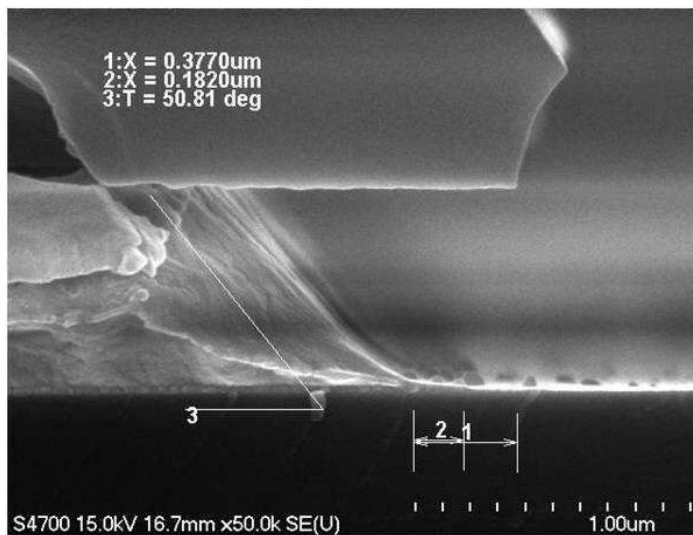
[0100] 따라서, 결과적으로 이염기성 인산염 화합물을 적용한 구리계 금속막 식각액 조성물의 경우 구리의 농도가 6000ppm 용출시까지 식각속도, Taper Angle, Side Etch 변화량 측면에서 양산에도 적용할 수 있으나, 일염기성 인산염 화합물을 적용한 구리계 금속막 식각액 조성물의 경우 3000ppm 이하의 성능을 나타내 수율 측면에서 양산 적용에 어려움이 발생하는 것으로 확인되었다.

도면

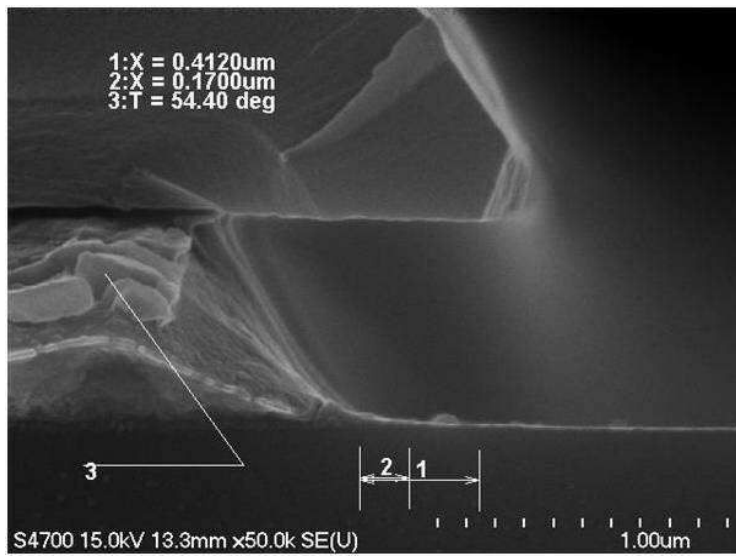
도면1



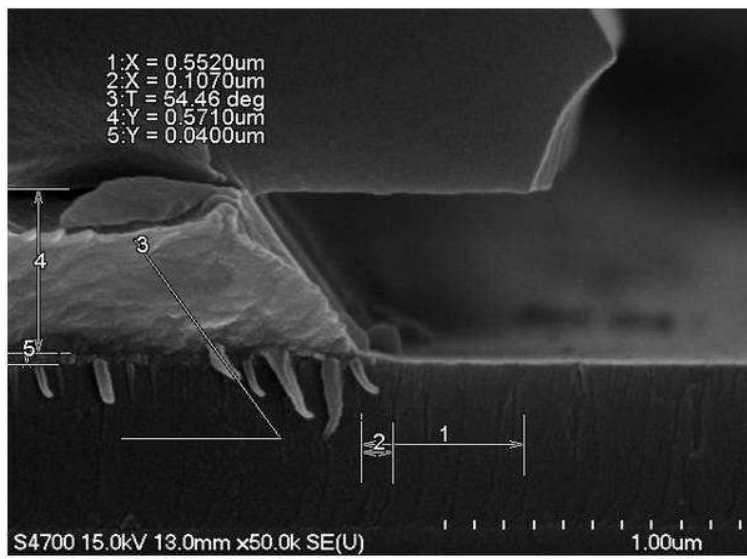
도면2



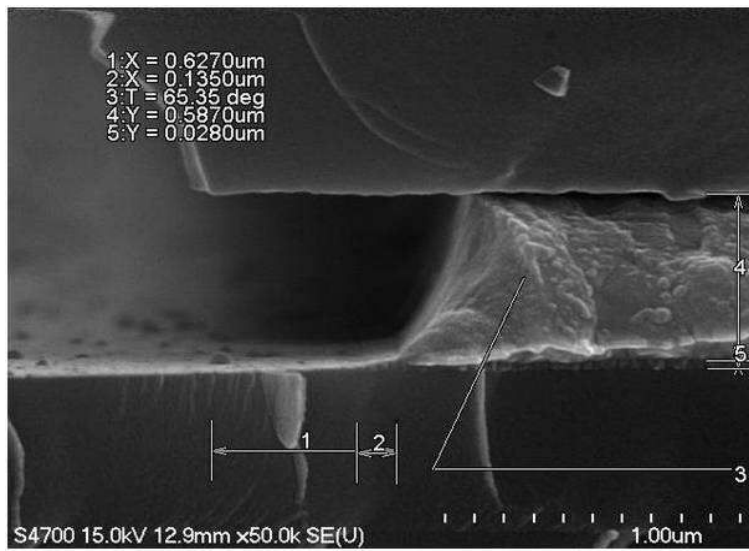
도면3



도면4



도면5



도면6

