



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I662155 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：104118543

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 08 日

(51)Int. Cl. : C23F1/16 (2006.01)

G02F1/1333 (2006.01)

G02F1/1343 (2006.01)

(30)優先權：2014/06/27 南韓

10-2014-0079389

(71)申請人：南韓商東友精細化工有限公司 (南韓) DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD. (KR)  
南韓(72)發明人：崔漢永 CHOI, HAN-YOUNG (KR)；金炫佑 KIM, HYOUN-WOO (KR)；田琰守  
JEON, HYUN-SU (KR)；趙成培 CHO, SEONG-BAE (KR)；金相泰 KIM, SANG-  
TAE (KR)；李俊雨 LEE, JOON-WOO (KR)

(74)代理人：張耀暉；莊志強

(56)參考文獻：

TW 201012971A

TW 201207525A

TW 201219601A

US 2010/0301010A1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

蝕刻液組合物及使用其製造液晶顯示器用陣列基板的方法

ETCHING SOLUTION COMPOSITION FOR METAL LAYER AND MANUFACTURING METHOD  
OF AN ARRAY SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY USING THE SAME

(57)摘要

本文公開的是一種蝕刻液組合物，包含：金屬層氧化劑、氟化合物、磷酸、二醇和餘量的水，其中該蝕刻液組合物在待處理的片材數為 5000 張時的蝕刻速率與待處理的片材數為 100 張時的蝕刻速率之比為 0.9 至 1；以及一種使用該組合物製造液晶顯示器用陣列基板的方法。

Disclosed herein is an etching solution composition comprising a metal layer oxidant; a fluorine compound; a phosphoric acid; glycols; and remainder of water, wherein the etching solution composition is characterized in that etch rate for the etching solution composition at the moment when the number of sheets to be processed is 5000 sheets, compared to the etch rate at the moment when the number of sheets to be processed is 100 sheets, is 0.9 to 1; and a manufacturing method of an array substrate for liquid crystal display using the composition.

# 發明專利說明書

## 【發明名稱】

蝕刻液組合物及使用其製造液晶顯示器用陣列基板的方法

ETCHING SOLUTION COMPOSITION FOR METAL LAYER AND MANUFACTURING METHOD OF AN ARRAY SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY USING THE SAME

## 【技術領域】

本發明係關於金屬層用蝕刻液組合物及使用其製造液晶顯示器用陣列基板的方法。

## 【先前技術】

隨著例如 LCD、PDP 和 OLED 特別是 TFT-LCD 的平板顯示器用螢幕變大，已經廣泛重新考慮採用銅或銅合金組成的單層，或者採用銅或銅合金/其它金屬、其它金屬的合金或者金屬氧化物的大於兩層的複數層，以便降低配線電阻並提高與介電矽層的黏附性。例如，銅/鉬層、銅/鈦層或銅/鉬-鈦層可以形成為 TFT-LCD 的閘線和構成資料線的源/汲線，並且可能有助於擴大顯示器用螢幕。因此，需要開發具有優異蝕刻特性的組合物用於蝕刻包含銅基層的這些金屬層。

作為上面提到的蝕刻組合物，通常使用過氧化氫和胺基酸類蝕刻液、過氧化氫和磷酸類蝕刻液、過氧化氫和聚乙二醇類蝕刻液等。

作為一個例子，韓國專利申請公佈號 10-2011-0031796 揭示一種包含水溶性化合物的蝕刻液，具有：A) 過氧化物 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、B) 過硫酸鹽、C) 具有胺基和羧基的可溶性化合物和水。

韓國專利申請公佈號 10-2012-0044630 揭示一種用於包含銅的金屬層的蝕刻液，包含：過氧化氫、磷酸、環狀胺化合物、硫酸鹽、氟硼酸和水。

韓國專利申請公佈號 10-2012-0081764 揭示一種蝕刻液，包含：A) 氫氧化銨、B) 過氧化氫、C) 氟化合物、D) 多元醇和 E) 水。

然而，在包含銅基層的金屬層的 CD 損失、斜度（錐度）、圖案直線度、金屬殘留物、儲存穩定性和待處理的片材數等方面中，上面提到的蝕刻液不能充分滿足相關領域中所要求的條件。

（先前技術文獻）

（專利文獻）

專利文獻 1：韓國專利申請公佈號 10-2011-0031796。

專利文獻 2：韓國專利申請公佈號 10-2012-0044630。

專利文獻 3：韓國專利申請公佈號 10-2012-0081764。

## 【發明內容】

因此，本發明已被設計以解決上述問題，並且本發明的目的是：提供具有優異工作安全性、優異蝕刻速率和處理大量基板能力的金屬層用蝕刻液組合物，並且具體為具有最佳蝕刻特性而不會因處理數目上升出現蝕刻速率下降

的蝕刻液組合物；以及使用該組合物製造液晶顯示器用陣列基板的方法。

為了達到上述目的，本發明的一個方面提供了一種蝕刻液組合物，包含：金屬層氧化劑、氟化合物、磷酸、二醇和餘量的水，其特徵在於，在待處理的片材數為5000時的蝕刻速率與待處理的片材數為100時的蝕刻速率之比為0.9至1。

本發明的另一個方面提供了一種製造液晶顯示器用陣列基板的方法，包括：a)在基板上形成閘極的步驟；b)在包含前述閘極的基板上形成閘絕緣體的步驟；c)在前述閘絕緣體上形成半導體層的步驟；d)在前述半導體層上形成源/汲極的步驟；和e)形成與前述源/汲極連接的像素電極的步驟；其中，前述步驟a)、d)或e)包括形成金屬層並且用根據本發明的蝕刻液組合物蝕刻前述金屬層來形成電極的步驟。

由於隨著待處理的片材數上升而蝕刻速率幾乎不會下降，本發明的金屬層用蝕刻液組合物可以提供優異的待處理的片材數。

進一步地，作為本發明的實施方式，例如包含銅基層的金屬層用蝕刻液組合物含有低含量的過氧化氫，並因此具有優異的工作安全性、價格競爭力和能夠經濟地處置該蝕刻液的效果。

進一步地，使用本發明中的蝕刻液組合物製造液晶顯示器用陣列基板的方法能夠通過在液晶顯示器用陣列基板

上形成具有優異蝕刻輪廓的電極來製造具有優異驅動特性的液晶顯示器用陣列基板。

### 【圖式簡單說明】

無。

### 【實施方式】

以下揭示本發明的詳細描述。

本發明係關於一種蝕刻液組合物，包含：金屬層氧化劑、氟化合物、磷酸、二醇和餘量的水，其特徵在於，該蝕刻液組合物在待處理的片材數為5000張時的蝕刻速率與待處理的片材數為100張時的蝕刻速率之比為0.9至1。

在本發明中，該蝕刻液組合物在待處理的片材數為5000張時的蝕刻速率與待處理的片材數為100張時的蝕刻速率之比係定義為蝕刻耐久性。

在用該蝕刻液組合物蝕刻金屬層時，存在的典型問題是：蝕刻速率隨著待處理的片材數上升而下降，因而不能蝕刻大量金屬層。

然而，本發明的蝕刻液組合物具有以下優點：因為蝕刻速率由於優異蝕刻耐久性幾乎不隨待處理的片材數上升而下降，可以蝕刻更多金屬層。

上面的蝕刻速率是指由金屬的厚度除以時間所得的值（金屬的厚度/小時， $\mu\text{m/s}$ ），其中，該時間是對完全蝕刻具有預定厚度的金屬層所測量的時間。

本發明的蝕刻液組合物的蝕刻耐久性不能大於1並且處於在小於0.9的範圍中，由於在相同的步驟條件下蝕刻速

率的差異可能出現例如蝕刻殘留物和錐度變化的問題。

金屬層氧化劑為用於氧化金屬層的主要成分，沒有特別的限制，但可以典型地包括選自由過氧化氫、過乙酸、金屬氧化物、硝酸、過硫酸鹽、氫鹵酸和氫鹵酸鹽等組成的組中至少一種。

金屬氧化物是指被氧化的金屬，例如，例如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等，並且包括在溶液狀態中離解成 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 等的化合物。

過硫酸鹽包括過硫酸銨、過硫酸鹼金屬鹽、過一硫酸氫鉀複合鹽（oxone）等，並且氫鹵酸鹽包括氯酸鹽、過氯酸鹽、溴酸鹽、過溴酸鹽等。

相對於組合物的總重量，可以製備該蝕刻液組合物以含有1重量%至40重量%的金屬層氧化劑、0.1重量%至5重量%的氟化合物、0.01重量%至10重量%的磷酸、0.1重量%至10重量%的二醇以及餘量的水。

根據氧化劑的類型和特性可以適當調整金屬層氧化劑的含量，並且如果包含在上述範圍內則可以適當調整金屬層的蝕刻速率。

相對於該組合物的總重量，氟化合物的含量可以為0.1重量%至5重量%，較佳為0.1重量%至2重量%。

上述範圍是較佳範圍，因為防止蝕刻殘留物並且不會引起玻璃基板或下矽層的蝕刻。

然而，如果超出上述範圍，則由於不均勻的蝕刻特性而在基板內產生污點，過度的蝕刻速率會損壞下層，並且在步驟期間蝕刻速率控制可能變得困難。

較佳為氟化合物可以是能夠解離成氟化物離子或多原子氟離子的化合物。

能夠解離成氟化物離子或多原子氟離子的化合物可以是選自由氟化銨、氟化鈉、氟化鉀、氟化氫鈉和氟氫化鉀的組中的至少一種或複數種。

相對於該組合物的總重量，磷酸的含量為0.01重量%至10重量%，並較佳為0.01重量%至1重量%。在磷酸的量滿足上述範圍時可以執行預期的功能，因為可以避免由磷酸造成的金屬層過度蝕刻和下層腐蝕的風險，並且不會引起銅金屬層的蝕刻速率由於磷酸含量太小而下降的問題。

作為二醇，可以沒有任何限制地使用本領域已知的成分，較佳為使用聚乙二醇。

作為聚乙二醇，可以使用末端具有羥基或醚基的環氧乙烷的加成聚合物，較佳為具有至少一個羥基，並且分子量較佳為1000以下，以便抑制溶液黏度過度上升。

相對於該組合物的總重量，二醇的含量為0.1重量%至10重量%，較佳為1重量%至5重量%。

如果二醇的含量小於0.1重量%，難以預期提高用於基板的待處理的片材數，並且可能具有蝕刻均勻性下降的問題。進一步地，在超過10重量%時，可能引起生成大量泡沫的缺點。

本發明的蝕刻液組合物可較佳地用於蝕刻銅基金屬層、鉬基金屬層、鈦基金屬層或由該等組成的複數層。

銅基金屬層是指銅層或銅合金層，鉬基金屬層是指鉬

層或鉬合金層，並且鈦基金屬層是指鈦層或鈦合金層。

複數層包括例如：鉬基金屬層/銅基金屬層的雙層，銅基金屬層為下層並且鉬基金屬層是上層；銅基金屬層/鉬基金屬層的雙層，鉬金屬層是下層並且銅基金屬層是上層；銅基金屬層/鉬基和鈦基合金層的雙層；以及大於三層的複數層，銅基金屬層和鉬基金屬層彼此積層，例如鉬基金屬層/銅基金屬層/鉬基金屬層或者銅基金屬層/鉬基金屬層/銅基金屬層。

此外，複數層包括例如：鈦基金屬層/銅基金屬層的雙層，銅金屬層為下層並且鈦基金屬層是上層；銅基金屬層/鈦基金屬層的雙層，鈦金屬層是下層並且銅基金屬層是上層；銅基金屬層/鈦基金屬層和鉬基合金層的雙層；以及大於三層的複數層，銅基金屬層和鈦基金屬層彼此積層，例如鈦基金屬層/銅基金屬層/鈦基金屬層或者銅基金屬層/鈦基金屬層/銅基金屬層。

多重考慮構成上層或下層的材料或者與層的黏合性等，可以確定複數層的層間組合結構。

銅、鉬或鈦合金層是指以銅、鉬或鈦為主要成分並根據膜性質使用其它不同金屬的合金進行生產的金屬層。例如，鉬合金層是指以鉬為主要成分並含有選自鈦（Ti）、鉬（Ta）、鉻（Cr）、鎳（Ni）、釹（Nd）和銦（In）中的一種或複數種的合金進行生產的層。

本發明的蝕刻液組合物可以額外包含含氮原子的化合物。

本發明的蝕刻液組合物中含有的含氮原子的化合物發揮增強蝕刻液組合物的蝕刻速率和待處理的片材數的作用。

作為含氮原子的化合物，可以沒有限制地使用本領域已知的含氮原子的化合物，並且代表性地可以使用在分子中含有胺基和羧酸基的化合物。

在分子中含有胺基和羧酸基的化合物可以包括例如在羧酸和胺基之間含有一個碳原子的 $\alpha$ -胺基酸，並且代表性地為：一價胺基酸，例如甘胺酸、穀胺酸、穀胺醯胺、異白胺酸、脯胺酸、酪胺酸、精胺酸等；和多價胺基酸，例如亞胺基二乙酸、次氨基三乙酸、乙二醇四乙酸。

含氮原子的化合物可以單獨使用或以兩種或更多種組合使用。

相對於該組合物的總重量，含氮原子的化合物的含量為0.1重量%至10重量%，並較佳為1重量%至5重量%。

如果含氮原子的化合物被包含在上述範圍內，則可以提高蝕刻液的蝕刻速率和待處理的片材數。

本發明中使用的水是指去離子水，使用半導體步驟的水，並且較佳為使用大於18M $\Omega$ /cm的水。

除了上面提到的成分，本發明的蝕刻液組合物可以進一步包含選自蝕刻控制劑、表面活性劑、金屬離子螯合劑、腐蝕抑制劑和pH調節劑中的一種或複數種。

作為本發明的實施方式，可以使用過氧化氫作為金屬層氧化劑，並且除了氟化合物、磷酸、二醇和餘量的水，

可以額外包含含氮原子的化合物。

具體而言，蝕刻液組合物較佳為用於蝕刻銅基金屬層/鉬金屬層或銅基金屬層/鈦基金屬層。然而，該組合物的應用不限於雙層。

過氧化氫是氧化銅、鉬和鈦的主要成分，並且，相對於該組合物的總重量，其含量可以為1重量%至25重量%，較佳為1%重量%至10重量%，更佳為1%重量%至5重量%。

在過氧化氫的量落入上述範圍內時，防止銅、鉬和鈦的蝕刻速率變差，可以實現適當量的蝕刻，並且可以得到優異的蝕刻輪廓。

然而，如果它超出上述範圍，則不會發生蝕刻或者發生過度蝕刻，並且因此可能發生圖案損失以及作為金屬配線的功能損失。

構成本發明的蝕刻液組合物的成分較佳為具有半導體步驟用純度。

進一步地，本發明係關於了一種製造液晶顯示器用陣列基板的方法，包括：a) 在基板上形成閘極的步驟；b) 在包含閘極的基板上形成閘絕緣體的步驟；c) 在閘絕緣體上形成半導體層的步驟；d) 在半導體層上形成源/汲極的步驟；和e) 形成與源/汲極連接的像素電極的步驟；其中，步驟a)、d) 或e) 包括形成金屬層並且用根據本發明前述的蝕刻液組合物蝕刻金屬層來形成電極的步驟。

根據包含具有優異蝕刻輪廓電極，由上述方法生產的液晶顯示器用陣列基板具有優異的驅動特性。

液晶顯示器用陣列基板可以是薄膜電晶體（TFT）陣列基板。

藉由用於說明而提出但不解釋為限制本發明的下面的實施例，以下對本發明進行更詳細地說明。本發明的範圍已經揭示於申請專利範圍中，並且此外，含有等同於申請專利範圍的記載及其範圍內的所有變型的含義。

（實施例）

<蝕刻液組合物的製造和蝕刻液組合物的蝕刻持久性的測量>

（實施例 1-6 和比較例 1-3）

藉由以所規定的含量（重量%）混合下面表 1 中所描述的成分來製備蝕刻液組合物。

然後，在用上述組合物蝕刻 Cu 單層後觀察蝕刻耐久性。

用表 1 的實施例 1 至 6 和比較例 1 至 3 的蝕刻液組合物來執行 Cu 單層的蝕刻。

在執行蝕刻時蝕刻液組合物的溫度為約 30℃，並且執行蝕刻 100 秒。

藉由在處理的數目為 100 張和 5000 張時分別用肉眼測量 EPD（端點檢測，金屬蝕刻的計時）並根據時間獲得蝕刻速率來測量蝕刻耐久性，即蝕刻液組合物在待蝕刻的片材數為 5000 張時的蝕刻速率與待蝕刻的片材數為 100 張時的蝕刻速率之比。

[表 1]

| 分類    | 過氧化氫 | 氟化銨 | 磷酸   | 三乙二醇 | 甘胺酸 | 去離子水 | 蝕刻速率 ( Å/s ) |       |       |
|-------|------|-----|------|------|-----|------|--------------|-------|-------|
|       |      |     |      |      |     |      | 100片         | 5000片 | 蝕刻持久性 |
| 實施例 1 | 5    | 2   | 0.1  | 5    | -   | 餘量   | 59           | 55    | 0.93  |
| 實施例 2 | 5    | 2   | 0.1  | 5    | 1   | 餘量   | 122          | 118   | 0.97  |
| 實施例 3 | 3    | 2   | 0.1  | 5    | 1   | 餘量   | 115          | 111   | 0.97  |
| 實施例 4 | 10   | 2   | 0.1  | 5    | 1   | 餘量   | 128          | 123   | 0.96  |
| 實施例 5 | 5    | 2   | 0.05 | 5    | 1   | 餘量   | 119          | 109   | 0.92  |
| 實施例 6 | 5    | 2   | 0.5  | 5    | 1   | 餘量   | 133          | 129   | 0.97  |
| 比較例 1 | 5    | 2   | -    | 5    | 1   | 餘量   | 110          | 95    | 0.86  |
| 比較例 2 | 5    | 2   | 0.1  | -    | 1   | 餘量   | 125          | 35    | 0.28  |
| 比較例 3 | 5    | 2   | 0.1  | 1    | 1   | 餘量   | 123          | 88    | 0.72  |

【符號說明】

無。

I662155

## 發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

## 【發明名稱】

蝕刻液組合物及使用其製造液晶顯示器用陣列基板的方法

ETCHING SOLUTION COMPOSITION FOR METAL LAYER AND MANUFACTURING METHOD OF AN ARRAY SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY USING THE SAME

## 【中文】

本文公開的是一種蝕刻液組合物，包含：金屬層氧化劑、氟化合物、磷酸、二醇和餘量的水，其中該蝕刻液組合物在待處理的片材數為 5000 張時的蝕刻速率與待處理的片材數為 100 張時的蝕刻速率之比為 0.9 至 1；以及一種使用該組合物製造液晶顯示器用陣列基板的方法。

## 【英文】

Disclosed herein is an etching solution composition comprising a metal layer oxidant; a fluorine compound; a phosphoric acid; glycols; and remainder of water, wherein the etching solution composition is characterized in that etch rate for the etching solution composition at the moment when the number of sheets to be processed is 5000 sheets, compared to the etch rate at the moment when the number of sheets to be processed is 100 sheets, is 0.9 to 1; and a manufacturing method of an array substrate for liquid crystal display using the composition.



【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

## 申請專利範圍

- 1.一種蝕刻液組合物，包含：金屬層氧化劑、氟化合物、磷酸、二醇；胺基酸和餘量的水；  
其中，前述蝕刻液組合物在待處理的片材數為 5000 張時的蝕刻速率與待處理的片材數為 100 張時的蝕刻速率之比為 0.9 至 1。
- 2.如請求項 1 所記載的蝕刻液組合物，其中前述金屬層氧化劑是選自由過氧化氫、過乙酸、金屬氧化物、硝酸、過硫酸鹽、氫鹵酸和氫鹵酸鹽組成的組中的一種或複數種。
- 3.如請求項 1 所記載的蝕刻液組合物，其中相對於前述組合物的總重量，包含：  
1 重量%至 40 重量%的前述金屬層氧化劑；  
0.1 重量%至 5 重量%的前述氟化合物；  
0.01 重量%至 10 重量%的前述磷酸；  
0.1 重量%至 10 重量%的前述二醇；  
0.1 重量%至 10 重量%的前述胺基酸；和  
餘量的水。
- 4.如請求項 3 所記載的蝕刻液組合物，其中係包含過氧化氫作為前述金屬層氧化劑。
- 5.如請求項 4 所記載的蝕刻液組合物，其中相對於前述組合物的總重量，前述組合物包含 1 重量%至 25 重量%的前述過氧化氫作為前述金屬層氧化劑。
- 6.如請求項 1 所記載的蝕刻液組合物，其中前述蝕刻液組

合物用於蝕刻銅基金屬層、鉬基金屬層、鈦基金屬層或該等的複數層。

7.如請求項 6 所記載的蝕刻液組合物，其中前述複數層是銅基金屬層/鉬基金屬層、銅基金屬層/鈦基金屬層或者銅基金屬層/鉬-鈦基合金層。

8.一種製造液晶顯示器用陣列基板的方法，包括：

- a) 在基板上形成閘極的步驟；
- b) 在包含前述閘極的基板上形成閘絕緣體的步驟；
- c) 在前述閘絕緣體上形成半導體層的步驟；
- d) 在前述半導體層上形成源/汲極的步驟；和
- e) 形成與前述源/汲極連接的像素電極的步驟；

其中前述步驟 a)、d)或 e)包括形成金屬層並且用如請求項 1 至 7 中任一項所記載的蝕刻液組合物蝕刻前述金屬層來形成電極的步驟。