



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111663138 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 11

(21) 申请号 202010651700.2

(22) 申请日 2020.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111663138 A

(43) 申请公布日 2020.09.15

(73) 专利权人 江苏和达电子科技有限公司

地址 212212 江苏省镇江市新坝镇扬中

江大桥东侧

专利权人 四川和晟达电子科技有限公司

(72) 发明人 徐帅 张红伟 李闯 胡天齐

钱铁民

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int.Cl.

G23F 1/18 (2006.01)

G23F 1/26 (2006.01)

G02F 1/13 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 110923713 A, 2020.03.27

CN 107858685 A, 2018.03.30

CN 111155091 A, 2020.05.15

审查员 魏岳山

权利要求书3页 说明书12页 附图11页

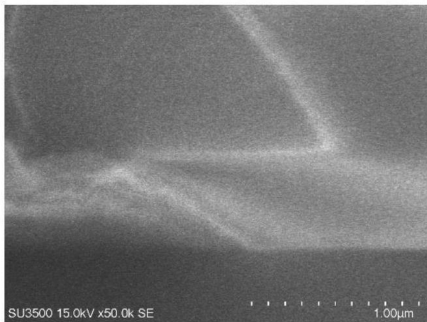
(54) 发明名称

一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应

用

(57) 摘要

本发明提供一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应用,所述蚀刻液包括主剂和辅剂,所述主剂和辅剂中金属铜缓蚀剂均为氨基吡唑类金属缓蚀剂。在本发明中选用氨基吡唑类金属缓蚀剂作为主剂和辅剂中的金属缓蚀剂,降低了产品成本,而且该类缓蚀剂使得蚀刻液对IGZO的电学性能无影响,蚀刻效果更好。



1. 一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液,其特征在于,所述蚀刻液包括主剂和辅剂,所述主剂和辅剂中金属铜缓蚀剂均为氨基吡唑类金属缓蚀剂;

所述主剂以其总质量为100%计,由如下组分组成:

过氧化氢	6.5-11%
硝酸	0.05-1%
有机酸	0.01-5%
有机碱	0.01-5%
双氧水稳定剂	0.01-2%
氨基吡唑类金属缓蚀剂	0.01-2%

余量为水;

所述辅剂以其总质量为100%计,由如下组分组成:

硝酸	0.1-20%
有机酸	1-50%
有机碱	1-50%
氨基吡唑类金属缓蚀剂	0.1-2%

余量为水;

所述有机酸为丁二酸和/或甘氨酸;所述氨基吡唑类金属缓蚀剂为9-氨基吡唑;

所述双氧水稳定剂选自苯基脲、对羟基苯基脲、对氨基苯基脲、硫脲、脲、对羟基苯磺酸或对羟基苯磺酸钠中的任意一种或至少两种的组合;

利用所述蚀刻液进行蚀刻时,以主剂的重量为100%计,所述辅剂的添加量为2.5%。

2. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液,其特征在于,所述主剂中,氨基吡唑类金属缓蚀剂的质量百分含量为0.05-1.5%。

3. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液,其特征在于,所述主剂以其总质量为100%计,由如下组分组成:

过氧化氢	6.5-10%
硝酸	0.05-1%
有机酸	0.01-5%
有机碱	0.01-5%
双氧水稳定剂	0.01-1%
氨基卞唑类金属缓蚀剂	0.01-1%

余量为水。

4. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述辅剂以其总质量为100%计, 由如下组分组成:

硝酸	1-10%
有机酸	10-40%
有机碱	10-40%
氨基卞唑类金属缓蚀剂	0.1-1%

余量为水。

5. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述过氧化氢由双氧水提供。

6. 根据权利要求5所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述双氧水选用电子级双氧水。

7. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述硝酸选用电子级硝酸。

8. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述有机碱为醇胺类或多元胺类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

9. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述有机碱为含有2-6个碳原子的醇胺类化合物或多元胺类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

10. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述有机碱选自异丙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、四甲基氢氧化铵、二乙氨基丙胺、乙二胺、二乙胺、丙二胺、丁二胺、2-羟基丁二胺、N,N-二羟乙基丁二胺、N,N-二氨基甲基乙二胺、N,N-二氨基甲基丙二胺或N,N-二氨基乙基丙二胺中的任意一种或至少两种的组合。

11. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述双氧水稳定剂为脲类或磺酸类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

12. 根据权利要求1所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液, 其特征在于, 所述的蚀刻液体系pH为3-5。

13. 根据权利要求1-12中任一项所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液在液晶面板蚀刻中的应用。

一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于金属表面化学处理领域,涉及一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应用。

背景技术

[0002] 随着显示技术的发展,液晶显示器(Liquid Crystal Display,LCD)等平面显示装置因具有高画质、省电、机身薄及应用范围广等优点,而被广泛的应用于手机、电视、个人数字助理、数字相机、笔记本电脑、台式计算机等各种消费性电子产品,成为显示装置中的主流。

[0003] 液晶显示面板的工作原理是在相互平行的阵列(TFT)基板和彩膜(CF)基板之间灌装液晶分子,通过调节上下基板间的电压来调整液晶分子的转动方向,从而改变CF上不同色阻的出光量并呈现出不同的颜色、显示出丰富多彩的画面。

[0004] 现有的TFT阵列基板通常采用非晶硅(a-Si)材料来制作半导体层,然而,随着液晶显示装置朝着大尺寸和高分辨率的方向发展,传统的a-Si的迁移率已经无法满足要求,以铟镓锌氧化物(IGZO)为代表的金属氧化物材料的迁移率高,而且相应薄膜晶体管的制备与现有的a-Si为半导体驱动的产线的兼容性好,近年来迅速成为显示领域研发的重点。

[0005] 常用的氧化物TFT结构包括背沟道刻蚀工艺(Back Channel Etch,BCE)型和刻蚀阻挡层工艺(Etch-Stop Layer,ESL)型。其中,刻蚀阻挡层技术(ESL)为了阻止蚀刻液对半导体层的损伤,需要在半导体层上方构筑一道刻蚀阻挡层图案。而背沟道刻蚀技术(BCE)则采用对半导体无损伤的蚀刻液,无需刻蚀阻挡层图案,因此BCE比ESL少了一道光罩工艺,故从生产效率和成本考量,平板显示产业界更倾向于采用BCE结构的薄膜晶体管来生产阵列(Array)基板。

[0006] IGZO作为薄膜晶体管半导体层时,使用溅射法等成膜工艺形成在玻璃等基板上,并用干刻工艺构筑IGZO活性层图案。进而在其上使用PVD成膜工艺形成铜(Cu)、钼(Mo)等,接着经过涂抹光刻胶、曝光、显影等工艺形成需要保留的电极图案,由此形成源极/漏极布线。

[0007] 近来较为常见的铜与钼的多层金属薄膜作为的金属层一般是通过湿式蚀刻使该金属层产生预定图样。倘若该图样的金属层端部与基板间存在底切现象,将使得后续制程中的覆盖不平整,进而导致非预期的断路,因此金属层端部与基板间的蚀刻形状对于液晶显示器的良率至关重要,而湿式蚀刻所使用的蚀刻液组成即为控制蚀刻形状的关键因素之一。

[0008] 以往使用的过氧化氢的蚀刻液中为了获得更好的配线形状,常常加入唑类缓蚀剂,如5-氨基四氮唑、3-氨基三氮唑等,但该些唑类缓蚀剂价格颇高(每公斤单价高达800~900元),影响了企业的利润水平。

[0009] 因此,如何在保证药液蚀刻特性和产品电学特性(尤其是取得更佳电学特性)的基础上,降低药液的生产成本是各药液生产商需要解决的问题。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应用,其克服了现有的IGZO无损的铜钼膜蚀刻液高成本的问题,提供了一种成本低廉、对IGZO的电学性能无影响、蚀刻效果良好的蚀刻液。

[0011] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 一方面,本发明提供一种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液,所述蚀刻液包括主剂和辅剂,所述主剂和辅剂中金属缓蚀剂均为氨基咪唑类金属缓蚀剂。

[0013] 在本发明中选用氨基咪唑类金属缓蚀剂作为主剂和辅剂中的金属缓蚀剂,一方面降低了产品成本,另一方面,该类缓蚀剂的加入能够获得良好的蚀刻形貌,对产品电学特性也没有影响。

[0014] 优选地,所述主剂以其总质量为100%计,包括如下组分:

过氧化氢	5-15%
硝酸	0.01-2%
有机酸	0.01-10%
[0015] 有机碱	0.01-10%
双氧水稳定剂	0.01-2%
氨基咪唑类金属缓蚀剂	0.01-2%

余量为水。

[0016] 在本发明中,对于主剂的配方组成进行了筛选,利用这样的各组分的配合,可以一方面降低成本,另一方面可以提高蚀刻液的使用寿命和蚀刻稳定性。

[0017] 在本发明的主剂中,所述过氧化氢的质量百分含量可以为5%、5.5%、5.8%、6%、6.3%、6.5%、6.8%、7%、7.5%、8%、8.5%、9%、9.5%、10%、11%、12%、13%、14%或15%。

[0018] 在本发明的主剂中,所述硝酸(以其溶质 HNO_3 计算)的质量百分含量可以为0.01%、0.05%、0.08%、1%、1.3%、1.5%、1.8%或2%。

[0019] 在本发明的主剂中,所述有机酸的质量百分含量可以为0.01%、0.05%、0.08%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、6%、7%、8%、9%或10%。

[0020] 在本发明的主剂中,所述有机碱的质量百分含量可以为0.01%、0.05%、0.08%、1%、1.3%、1.5%、1.8%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5%、6%、7%、8%、9%或10%。

[0021] 在本发明的主剂中,所述双氧水稳定剂的质量百分含量可以为0.01%、0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%或2%。

[0022] 在本发明的主剂中,所述氨基咪唑类金属缓蚀剂的质量百分含量可以为0.01%、

0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%或2%，优选0.05-1.5%。为了获得更低的CD-loss，避免拖尾现象，优选氨基咪唑类金属缓蚀剂的质量百分含量为0.05%以上。为了缩短蚀刻时间，或者为了避免倒角现象的发生，优选氨基咪唑类金属缓蚀剂的质量百分含量为1.5%以下。

[0023] 作为优选技术方案，所述主剂以其总质量为100%计，包括如下组分：

过氧化氢	6-10%
硝酸	0.01-1.5%
有机酸	0.01-5%

[0024] 有机碱 0.01-5%；

双氧水稳定剂 0.01-1%；

氨基咪唑类金属缓蚀剂 0.01-1%；

余量为水。

[0025] 优选地，所述辅剂以其总质量为100%计，包括如下组分：

硝酸 0.1-20%

有机酸 1-50%

[0026] 有机碱 1-50%

氨基咪唑类金属缓蚀剂 0.1-2%

余量为水。

[0027] 在本发明中，辅剂各成分相互配合，能够良好地配合主剂，提高蚀刻液的铜负载能力，增强蚀刻效果。

[0028] 在本发明的辅剂中，所述硝酸（以其溶质 HNO_3 计算）的质量百分含量可以为0.1%、0.5%、1%、3%、5%、7%、9%、10%、13%、15%、18%、20%。

[0029] 在本发明的辅剂中，所述有机酸的质量百分含量可以为1%、3%、5%、7%、9%、10%、13%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%。

[0030] 在本发明的辅剂中，所述有机碱的质量百分含量可以为1%、3%、5%、7%、9%、10%、13%、15%、18%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%、38%、40%、42%、45%、48%、50%。

[0031] 在本发明的辅剂中，所述氨基咪唑类金属缓蚀剂的质量百分含量可以为0.01%、0.03%、0.05%、0.08%、0.1%、0.5%、0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.8%或2%。

[0032] 作为优选技术方案，所述辅剂以其总质量为100%计，包括如下组分：

	硝酸	1-10%
	有机酸	10-40%
[0033]	有机碱	10-40%
	氨基唑类金属缓蚀剂	0.1-1%

余量为水。

[0034] 在本发明中,所述过氧化氢由双氧水提供,优选地,本发明所述双氧水选用电子级双氧水,该试剂可将金属单质氧化成金属氧化物。

[0035] 本发明为了提高蚀刻液的铜负载能力,采用主剂搭配辅剂的方式设计。为了降低蚀刻液成本,本发明在体系中加入少许无机酸,这样可以减少有机酸的使用。

[0036] 在本发明中,所述硝酸的质量百分含量是以其中溶质 HNO_3 来计算的。在实际操作当中可以根据实际情况选择不同浓度的电子级硝酸。该试剂用于溶解金属氧化后的金属氧化物,使其转变为游离态。

[0037] 优选地,本发明所述有机酸为多元有机酸、氨基酸中的任意一种或至少两种的组合。这些试剂可以为体系提供氢离子,使金属氧化物不断溶解。同时有机酸中的羰基可以与铜离子形成配位键进而形成配合物,降低了蚀刻液中游离铜离子的浓度,抑制了双氧水的活性分解速率,提高了蚀刻液的使用寿命和蚀刻稳定性。

[0038] 优选地,所述有机酸为2-6个(例如2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的多元羧酸。

[0039] 优选地,本发明所述有机酸选自但不限于草酸、丁二酸、苹果酸、柠檬酸、异柠檬酸、马来酸、谷氨酸、丙氨酸、甘氨酸、丙氨酸、氨基丁二酸或酒石酸中的任意一种或至少两种的组合。

[0040] 优选地,本发明所述有机碱为醇胺类或多元胺类化合物中的任意一种或至少两种的组合。这些试剂可以调节溶液pH,防止溶液pH出现大幅度波动,也可以将氧化钼等金属氧化物溶解,还可以与金属铜离子络合,抑制金属离子对双氧水的催化分解,有利于提高蚀刻稳定性。

[0041] 优选地,所述有机碱为含有2-6个(例如2个、3个、4个、5个或6个)碳原子的醇胺类化合物或多元胺类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0042] 优选地,本发明所述有机碱选自但不限于异丙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、四甲基氢氧化铵、二乙氨基丙胺、乙二胺、二乙胺、丙二胺、丁二胺、2-羟基丁二胺、N,N-二羟乙基丁二胺、N,N-二氨甲基乙二胺、N,N-二氨甲基丙二胺或N,N-二氨乙基丙二胺中的任意一种或至少两种的组合。

[0043] 优选地,本发明所述双氧水稳定剂为脲类或磺酸类化合物中的任意一种或至少两种的组合。这些化合物可以与蚀刻液中金属杂质离子如钙、铁、镁形成络合物,降低金属离子对双氧水的催化分解速率,提高蚀刻液储存寿命,延长蚀刻液的储藏周期。

[0044] 优选地,本发明所述双氧水稳定剂选自但不限于苯基脲、对羟基苯基脲、对氨基苯基脲、硫脲、脲、对羟基苯磺酸或对羟基苯磺酸钠中的任意一种或至少两种的组合。

[0045] 为获得更佳的铜负载能力,提高刻蚀液的使用寿命,本发明选用氨基唑类金属

缓蚀剂。该类化合物分子可与铜原子产生一定的范德华力,可以抑制蚀刻液对铜膜的蚀刻速率。

[0046] 优选地,本发明所述氨基咪唑类金属缓蚀剂选自9-氨基咪唑和/或3,9-二氨基咪唑。若蚀刻液中的金属缓蚀剂为氨基咪唑类化合物中的两种或更多种,本发明不特别限定各化合物之间的比例。

[0047] 优选地,本发明所述的蚀刻液体系pH为3-5,例如3、3.3、3.5、3.8、4、4.3、4.5、4.8或5。

[0048] 本发明所述蚀刻液可用于IGZO-TFT基板上含铜叠层导线进行蚀刻,所述含铜叠层导线如铜/钼、铜/钼铌、铜/镁铝等。

[0049] IGZO在高浓度强酸强碱或者氢氟酸条件下容易被腐蚀,因此要避免蚀刻液中含有高浓度强酸或氢氟酸。在本发明的蚀刻液中,为了确保IGZO半导体膜层的腐蚀、保证半导体的电学特性、稳定蚀刻效果,采用低质量百分含量的硝酸搭配有机酸。

[0050] 另一方面,本发明提供了如上所述的液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液在液晶面板蚀刻中的应用。

[0051] 在本发明中,利用所述蚀刻液进行蚀刻时,以主剂的重量为100%计,所述辅剂的添加量为0.3%-0.7%,例如0.3%、0.35%、0.38%、0.4%、0.45%、0.48%、0.5%、0.55%、0.58%、0.6%、0.65%、0.68%或0.7%。

[0052] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0053] 1.采用少量硝酸,大幅减少了有机酸的用量,甚至可以完全取代价格高昂的丙二酸,大幅降低了蚀刻液成本。

[0054] 2.采用有机酸搭配有机碱可以对体系的pH具有巨大的缓冲作用,防止蚀刻液体系pH的大幅波动。同时有机酸和有机碱可以作为铜离子等金属离子的络合剂,可以捕获游离的金属离子,减弱金属离子对双氧水的催化分解,避免双氧水快速分解导致的暴沸等现象的发生,最终保证在安全的状况下满足蚀刻要求。

[0055] 4.采用本发明所述的氨基咪唑类金属缓蚀剂,完美地保证了IGZO半导体层的膜层完整,获得了良好的蚀刻形貌,使蚀刻液的CD-loss和taper角能够较好的满足生产需求(如CD loss单边小于1 μ m和坡度角为35-55度),且确保半导体的电学特性。

[0056] 5.本发明的蚀刻液不含氟离子和磷离子,减轻了废水处理的压力,降低污水处理成本,满足绿色生产的要求。

附图说明

[0057] 图1A为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻130s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0058] 图1B为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻130s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0059] 图2A为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻150s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0060] 图2B为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻150s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0061] 图3A为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为500nm;

[0062] 图3B为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻170s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0063] 图4A为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻140s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0064] 图4B为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻140s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0065] 图5A为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻160s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0066] 图5B为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻160s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0067] 图6A为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻180s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0068] 图6B为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻180s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0069] 图7A为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻130s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0070] 图7B为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻130s时蚀刻面的SEM照片,标尺为2 μ m;

[0071] 图8A为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻150s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为500nm;

[0072] 图8B为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻150s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0073] 图9A为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0074] 图9B为本发明对比例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻170s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0075] 图10A为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻190s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0076] 图10B为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻190s时蚀刻面的SEM照片,标尺为3 μ m;

[0077] 图11A为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻210s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0078] 图11B为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻210s时蚀刻面的SEM照片,标尺为2 μ m;

[0079] 图12A为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻230s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为1 μ m;

[0080] 图12B为本发明对比例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻230s时蚀刻面的SEM

照片,标尺为 $3\mu\text{m}$;

[0081] 图13为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻165s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0082] 图14为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度2500ppm、蚀刻165s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0083] 图15为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度5000ppm、蚀刻165s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0084] 图16为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度7500ppm、蚀刻165s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0085] 图17为本发明实施例1的蚀刻液在铜离子浓度10000ppm、蚀刻165s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0086] 图18为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度500ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0087] 图19为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度2500ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0088] 图20为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度5000ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0089] 图21为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度7500ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$;

[0090] 图22为本发明实施例2的蚀刻液在铜离子浓度10000ppm、蚀刻170s时蚀刻断面的SEM照片,标尺为 $1\mu\text{m}$ 。

具体实施方式

[0091] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0092] 实施例1-5以及对比例1-4

[0093] 实施例和对比例的蚀刻液组成如表1所示。

[0094] 表1

[0095]		物料（w%）	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4	
	主 剂	水	81.55	81.70	81.18	81.64	79.65	77.88	81	81.55	81.70	
		双氧水	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
		硝酸	1.00	1.00	0.50	1	1	3.00	0	1.00	1.00	
		有机 酸	丁二酸	2.15	3.00	3.65	2.15	2.15	3.00	3.70	2.15	3.00
			甘氨酸	1.20	0	0.50	1.2	1.2	0	1.20	1.20	0
		有机 碱	二乙氨基丙胺	0.30	0	0	0.3	0.3	0	0.30	0.30	0
			二甲基乙醇胺	3.50	4.00	3.87	3.5	3.5	5.82	3.50	3.50	4.00
		缓蚀 剂	9-氨基 咔唑	0.10	0.10	0.10	0.01	2	0.10	0.10	0	0
			5-氨基 四氮唑	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0
			3-氨基 三氮唑	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
稳定 剂	苯基脲	0.20	0.20	0.20	0.2	0.2	0.20	0.20	0.20	0.20		

[0096]		水	33.76	32.46	37.12	34.66	15.12	32.04	34.47	33.66	32.16
		硝酸	6.40	5.70	3.22	6.4	6.4	5.70	0	6.40	5.70
	有机 酸	丁二酸	21.50	24.80	23.17	21.50	21.5	25	30	21.50	24.60
		甘氨酸	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	有机 碱	二乙氨基丙胺	2.84	0	0	2.84	2.48	0	1.84	2.84	0
		二甲基乙醇胺	34.5	36.04	35.49	34.5	34.5	36.26	32.69	34.60	36.54
	缓蚀 剂	9-氨基 咔唑	1	1	1	0.1	20	1	1	0	0
		5-氨基 四氮唑	0	0	0	0	0	0	0	1	0
		3-氨基 三氮唑	0	0	0	0	0	0	0	0	1

[0097] 用带有冷凝管的PP内衬搅拌釜生产上述蚀刻液主剂和辅剂(见表1),经过滤合格后(0.5 μ m以上粒径的粒子数小于100)即可使用。生产过程中维持蚀刻液体系在45℃以下。

[0098] 采用手摇式蚀刻机蚀刻铜/铝铋/IGZO膜厚度为4000/200/800A的TFT基板,用不同蚀刻时间来抓取针对该基板的最佳蚀刻时间。

[0099] 实验步骤:1:取蚀刻主剂一份注入蚀刻机槽体,2:向槽体中添加相对于蚀刻主剂重量为0.5%的蚀刻辅剂,3:采用溶解铜箔的方式将蚀刻液中的铜离子浓度提升至500ppm,4:溶解铜箔的同时,打开蚀刻机温控系统,维持蚀刻液温度30℃,5:温度稳定且铜箔溶解完毕后放入准备好的基板,开始蚀刻。蚀刻条件(即蚀刻时间TET)和蚀刻结果如表2所示。

[0100] 表2

[0101]		实施例 1	实施例 2	实施 例3	实施 例4	实施 例5	对比 例1	对比 例2	对比 例3	对比 例4
	TET (s)	170	180	185	170	190	170	230	190	210
	Taper (°)	40	45	44	47	51	57	69	44	41
[0102]	CD-loss (μm)	0.73	0.84	0.78	0.99	0.94	1.10	1.16	0.71	0.76
	钼残	无	无	无	无	无	有	有	无	无
	倒角	无	无	无	无	有	无	有	无	无
	结果判定	Pass	Pass	Pass	Pass	Pass	Fail	Fail	Pass	Pass

[0103] 对比上述实验结果可以发现,本发明含有氨基氮唑类化合物的蚀刻液对叠层金属薄膜的蚀刻特性良好,其中氨基咪唑类化合物含量对蚀刻效果的影响显著。当蚀刻液中氨基咪唑类化合物含量较低时,蚀刻液对铜的蚀刻速率较高,因此CD-loss较大,钼层易出现拖尾现象,当蚀刻液中氨基氮唑类化合物含量较高时,会出现蚀刻时间较长的问题,且会产生倒角,存在断线风险。

[0104] 对比上述实验结果还可以发现,硝酸的添加量对产品刻蚀的影响效果非常明显:当硝酸添加量为1%和0.5%时,蚀刻结果都符合客户单边损失小于 $1\mu\text{m}$ 、taper角在 $35\sim 55^\circ$ 之间的要求,见图1A~图6B(利用日立公司的S-3400N扫描电子显微镜测定);当硝酸添加量为3%时,铜层蚀刻速率很快,而钼铌层蚀刻速率较慢,CD-loss达到 $1\mu\text{m}$ 时仍有大量钼残,且经SEM照片显示铜与钼铌层之间出现明显裂缝,会导致后续镀膜时候出现短路情况,见图7A~图9B;而不添加硝酸时,铜层蚀刻速率很慢,容易出现钼残或倒角,引起后续镀膜塌陷,引发产品不良,见图10A~图12B。

[0105] 铜离子负载能力测试:

[0106] 向实施例1的蚀刻主剂中补加0.5%辅剂(以主剂的重量为100%计,下同),投入铜箔将铜离子浓度提升至500ppm,继续蚀刻170s,得到500ppm铜离子浓度下蚀刻液蚀刻后的蚀刻样片1,裂片并拍摄SEM照片,见图13。

[0107] 向实施例1的蚀刻主剂中补加2%辅剂,投入铜箔将铜离子浓度提升至2500ppm,继续蚀刻170s,得到2500ppm铜离子浓度下蚀刻液蚀刻后的蚀刻样片2,裂片并拍摄SEM照片,见图14。

[0108] 向实施例1的蚀刻主剂中补加2.5%辅剂,投入铜箔将铜离子浓度提升至5000ppm,继续蚀刻170s,得到5000ppm铜离子浓度下蚀刻液蚀刻后的蚀刻样片3,裂片并拍摄SEM照片,见图15。

[0109] 向实施例1的蚀刻主剂中补加2.5%辅剂,投入铜箔将铜离子浓度提升至7500ppm,继续蚀刻170s,得到7500ppm铜离子浓度下蚀刻液蚀刻后的蚀刻样片4,裂片并拍摄SEM照片,见图16。

[0110] 向实施例1的蚀刻主剂中补加2.5%辅剂,投入铜箔将铜离子浓度提升至10000ppm,继续蚀刻170s,得到10000ppm铜离子浓度蚀刻液蚀刻后的蚀刻样片5,裂片并拍摄SEM照片,见图17。

[0111] 依据上述针对实施例1蚀刻液的铜离子负载能力测试过程,分别再对实施例2-3、对比例3-4进行铜离子负载能力测试,其中,实施例2的蚀刻液在不同铜离子浓度下蚀刻170s的样片蚀刻断面SEM照片见图18~22,各组实验SEM数据如下表3-表7所示。

[0112] 表3

[0113]	铜离子浓度	500 (ppm)	2500 (ppm)	5000 (ppm)	7500 (ppm)	10000 (ppm)	11000 (ppm)
	实施例	1					
	CD-loss (μm)	0.71	0.73	0.81	0.76	0.72	0.72
	Taper ($^{\circ}$)	40	42	44	43	42	42
	钼残	无	无	无	无	无	极轻微
	倒角	无	无	无	无	无	无

[0114] 表4

[0115]	铜离子浓度	500 (ppm)	2500 (ppm)	5000 (ppm)	7500 (ppm)	10000 (ppm)	11000 (ppm)
	实施例	2					
	CD-loss (μm)	0.77	0.81	0.88	0.84	0.78	0.77
	Taper ($^{\circ}$)	44	46	49	47	46	46
	钼残	无	无	无	无	极轻微	有
	倒角	无	无	无	无	无	无

[0116] 表5

[0117]

铜离子浓 度	500 (ppm)	2500 (ppm)	5000 (ppm)	7500 (ppm)	10000 (ppm)	11000 (ppm)
实施例	3					
CD-loss (μm)	0.78	0.81	0.92	0.96	0.95	0.95
Taper ($^{\circ}$)	43	43	44	43	45	44
钨残	无	无	无	无	无	无
倒角	无	无	无	无	无	无

[0118] 表6

[0119]

铜离子浓 度	500 (ppm)	2500 (ppm)	5000 (ppm)	7500 (ppm)	10000 (ppm)	11000 (ppm)
对比例	3					
CD-loss (μm)	0.71	0.74	0.79	0.86	0.94	0.95
Taper ($^{\circ}$)	44	46	47	46	49	47
钨残	无	无	无	轻微	有	有
倒角	无	无	无	无	有	有

[0120] 表7

[0121]

铜离子浓 度	500 (ppm)	2500 (ppm)	5000 (ppm)	7500 (ppm)	10000 (ppm)	11000 (ppm)
对比例	4					
CD-loss (μm)	0.76	0.80	0.92	0.96	0.95	0.95
Taper ($^{\circ}$)	41	41	42	44	45	47
钨残	无	无	无	无	有	有
倒角	无	无	无	轻微	有	有

[0123] 由表3~表5可以看出,实施例1-3都体现出了很高的铜离子负载能力,铜离子负载能力在10000ppm左右,且在蚀刻寿命范围内CD-loss和taper角变化幅度均较小,能够较好满足大尺寸、高精细产品需求。

[0124] 由表6和表7可以看出,对比例3和对比例4在铜离子含量7000ppm以下时也可表现出较好的蚀刻特性,但铜离子含量更高时,各方面性能均会受到影响。由此可见,从铜离子负载能力角度来看,对比例3-4均比实施例1-3明显更低。

[0125] 在上述实施例中,从物料成本角度考虑,氨基咪唑类化学物的单价(每公斤100元以下)比5-氨基四氮唑和3-氨基三氮唑低一个数量级,而且用他们配制出的蚀刻液具有较高的铜负载能力。因此,氨基咪唑类缓蚀剂比5-氨基四氮唑和3-氨基三氮唑等缓蚀剂具有明显的优势,降低成本的同时,还能使得刻蚀液具有更高的铜负载能力,使用寿命更高。

[0126] 电学性能测试:

[0127] 取1片基板样品分成4小块,将其中3块放入5000ppm铜离子浓度的实施例1的蚀刻液中分别浸泡0、30、60min后取出并清洗干净。然后测量基板中TFT的C-V曲线,计算活性层的电子迁移率。计算结果如下表8所示。

[0128] 表8

[0129]	浸泡时间 (min)	0	30	60
--------	------------	---	----	----

[0130]	电子迁移率 (cm^2/vs)	12.2	10.9	10.1
--------	-----------------------------------	------	------	------

[0131] 由表8可以看出,蚀刻液蚀刻前后对IGZO-TFT器件性能的影响有限,并不会影响产品品质,完全能够满足客户需求,同样对实施例2-3的蚀刻液进行同样的考察,得到了相同的结论,即单边CD-loss和taper角都可以完美满足产品需求,没有金属残留,没有出现倒角和裂缝,且产品的电学特性没有受到损害。

[0132] 综上,本发明含有氨基咪唑类金属缓蚀剂的刻蚀液在降低成本的同时,还能使得刻蚀液具有更高的铜负载能力,对IGZO的电学性能无影响,蚀刻效果良好,使用寿命更高。

[0133] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的种液晶面板含铜叠层薄膜蚀刻液及其应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

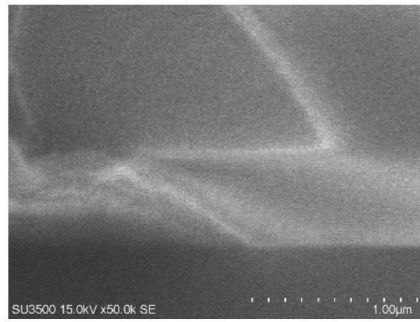


图1A

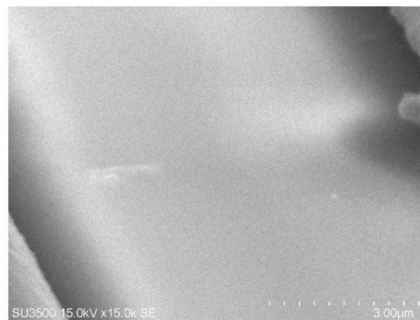


图1B



图2A

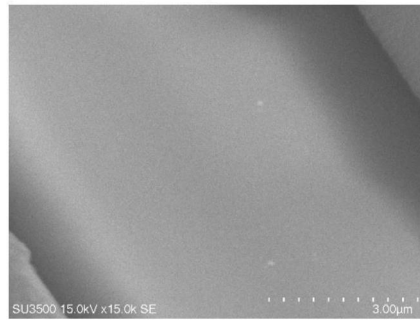


图2B

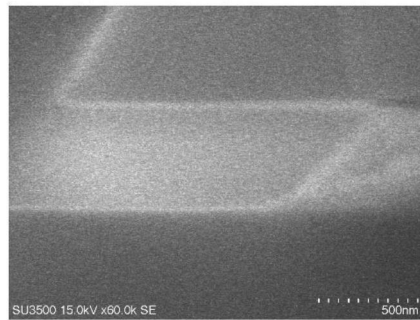


图3A

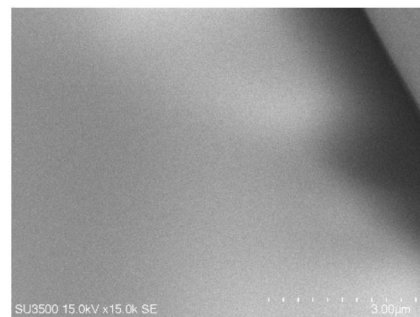


图3B

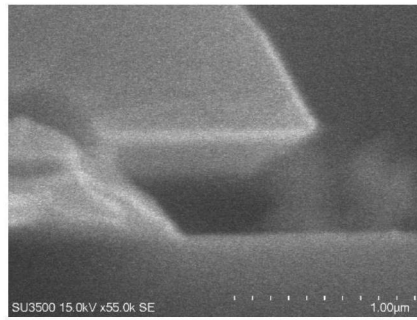


图4A

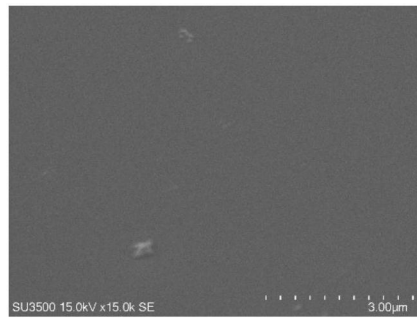


图4B

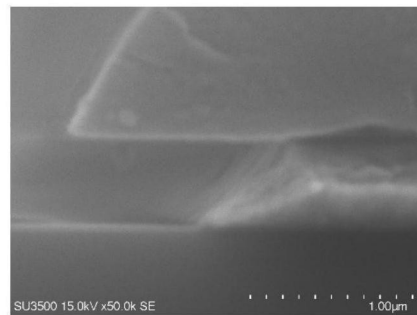


图5A



图5B

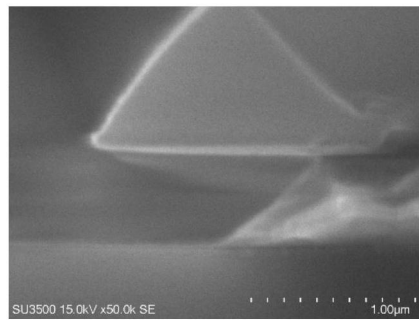


图6A

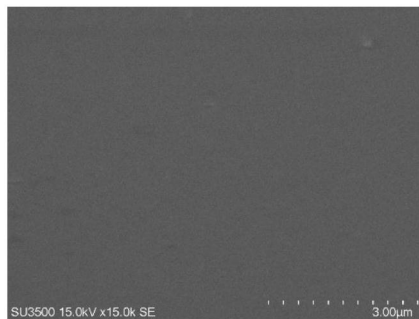


图6B

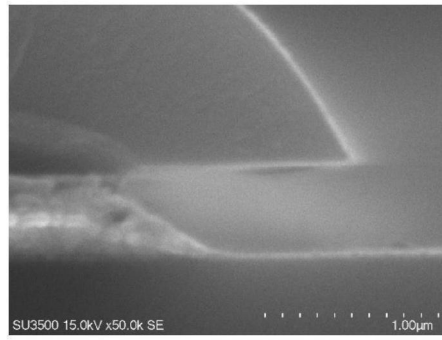


图7A

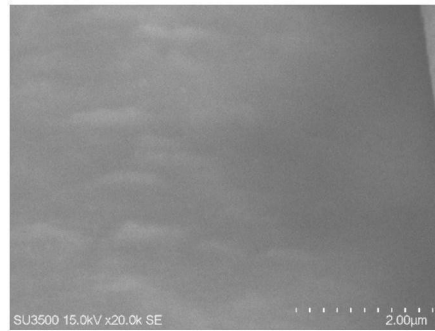


图7B

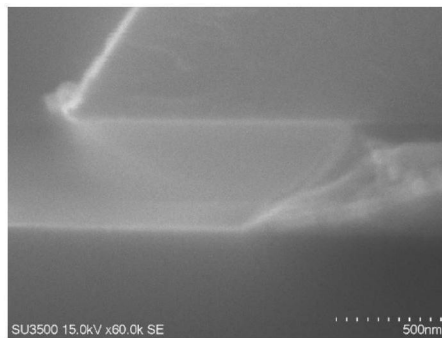


图8A

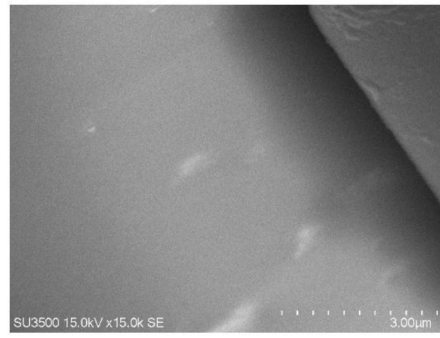


图8B

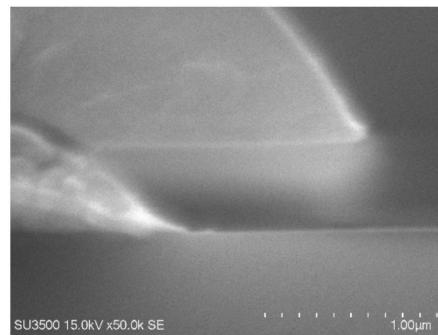


图9A

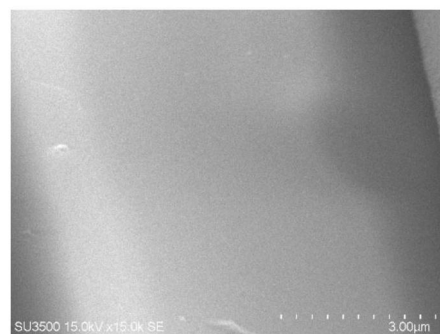


图9B

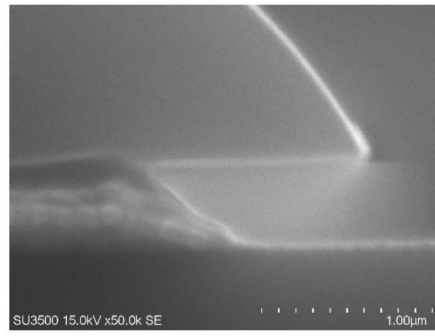


图10A

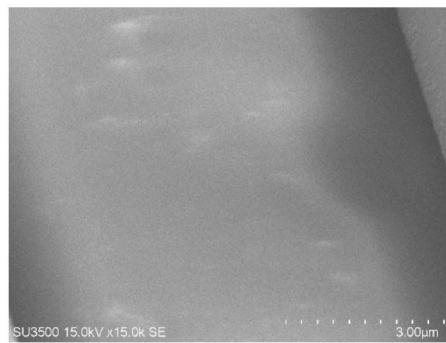


图10B

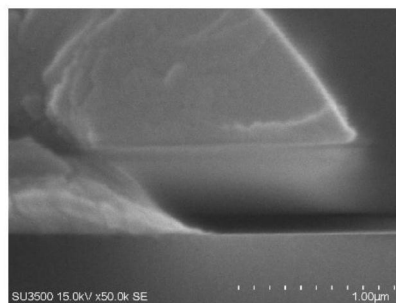


图11A

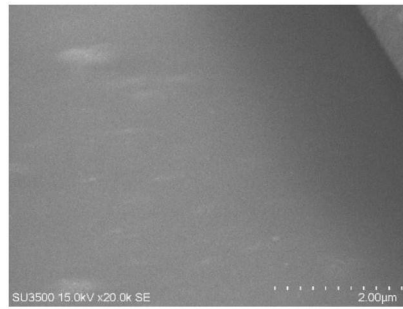


图11B

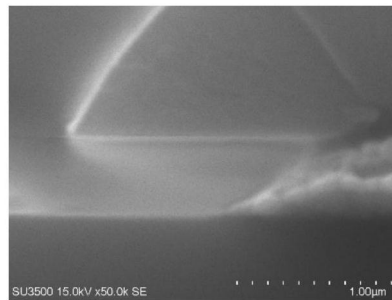


图12A

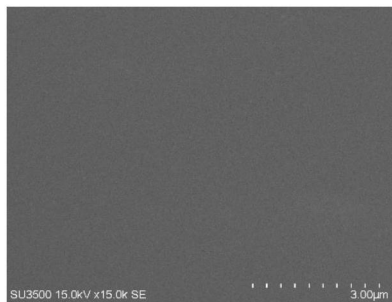


图12B

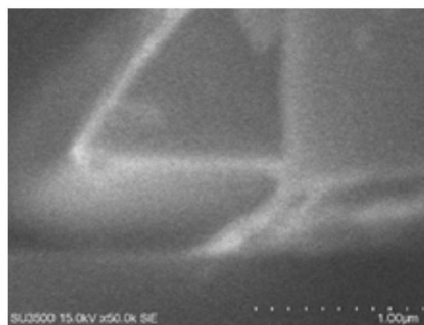


图13

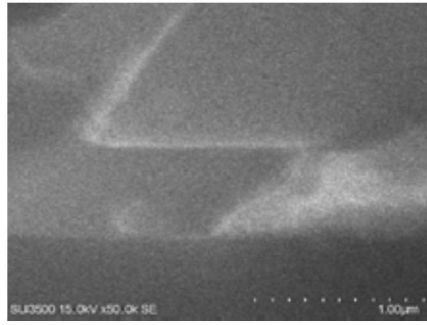


图14

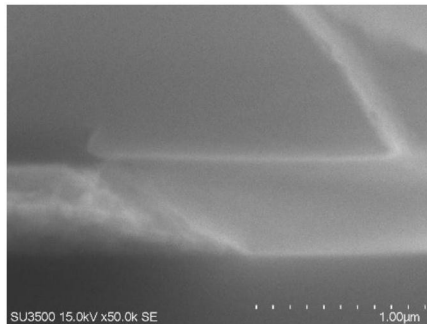


图15

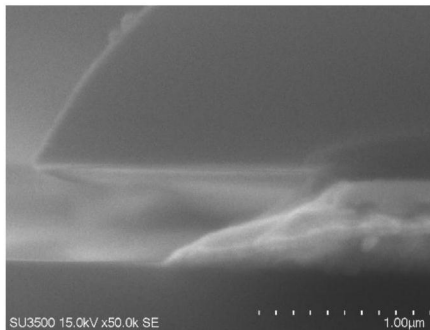


图16

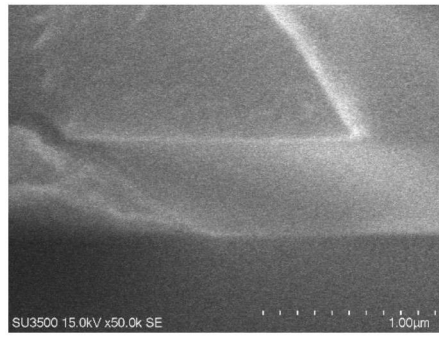


图17

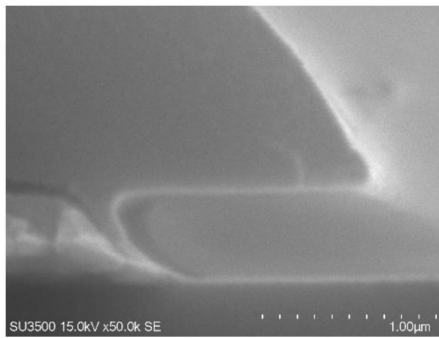


图18

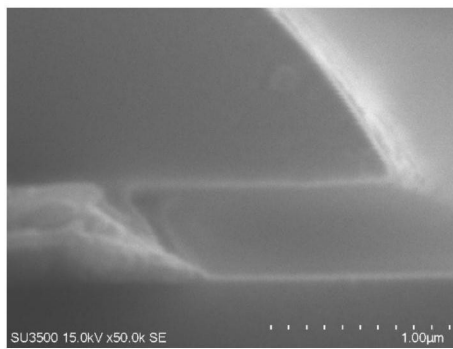


图19

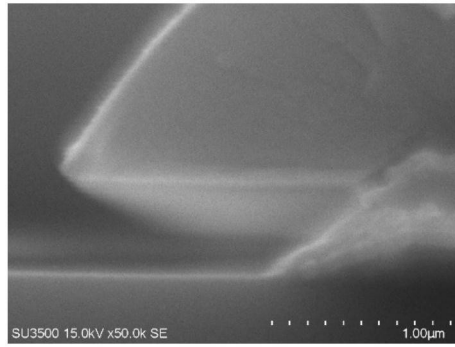


图20

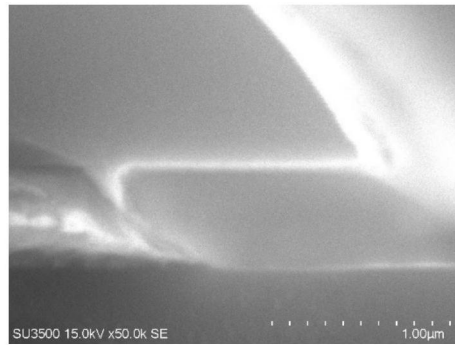


图21

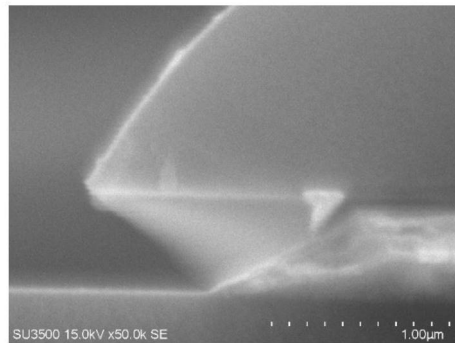


图22