(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014 년 6 월 26 일 (26.06.2014)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2014/098392 A1

(51) 국제특허분류:
C23F 1/18 (2006.01) *C23F 1/30* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011158

(22) 국제출원일: 2013 년 12 월 4 일 (04.12.2013)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2012-0148232 2012 년 12 월 18 일 (18.12.2012) KR

(71) 출원인: **주식회사 동진쎄미켐 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 404-817 인천시 서구 백범로 644, Incheon (KR).

(72) 발명자: **이명한 (LEE, Myung-Han)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **구병수 (KU, Byung-Soo)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **조삼영 (CHO, Sam-Young)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR). **이기범 (LEE, Ki-Beom)**; 445-935 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: **특허법인 신우 (SHINWOO PATENT & LAW FIRM)**; 135-910 서울시 강남구 테헤란로 25 길 15-4 2 층, Seoul (KR).

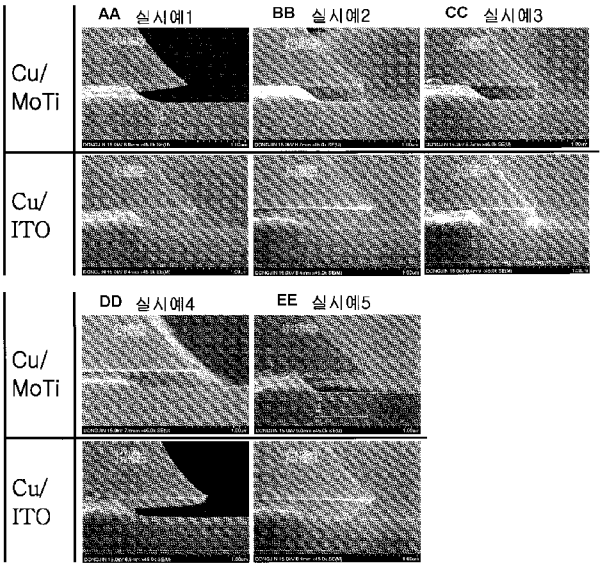
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: METAL-FILM ETCHING-SOLUTION COMPOSITION AND ETCHING METHOD USING SAME

(54) **발명의 명칭** : 금속막 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법



AA ... Embodiment 1
BB ... Embodiment 2
CC ... Embodiment 3
DD ... Embodiment 4
EE ... Embodiment 5

(57) **Abstract**: Provided are: an etching-solution composition whereby it is possible to simultaneously etch a double film of a copper film and an indium tin oxide film or a double film of a copper film and a metal film; and an etching method using same. The etching-solution composition comprises between 5 and 20 wt.% of hydrogen peroxide, between 0.1 and 5 wt.% of a sulphonic acid compound, between 0.1 and 2 wt.% of a carbonyl based organic acid compound, between 0.1 and 0.4 wt.% of a fluorine compound, between 0.01 and 3 wt.% of an azole based compound, and a remainder of water.

(57) **요약서**: 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막 또는 구리막 및 금속막의 이중막을 동시에 식각할 수 있는 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법이 개시된다. 상기 식각액 조성물은, 5 내지 20 중량%의 과산화수소, 0.1 내지 5 중량%의 술폰산 화합물, 0.1 내지 2 중량%의 카보닐계 유기산 화합물, 0.1 내지 0.4 중량%의 불소 화합물, 0.01 내지 3 중량%의 아졸계 화합물, 및 나머지 물을 포함한다.

WO 2014/098392 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속막 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법

기술분야

[1] 본 발명은 금속막 식각액 조성물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막, 구리막 및 금속막의 이중막을 동시에 식각할 수 있는 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 최근, 액정표시장치(LCD) 등, 디스플레이 패널의 고품질, 고화질 및 대면적화에 따라, 화소 전극이 형성되는 픽셀(pixel)의 개수가 증가하고 있으므로, 디스플레이 패널의 응답 속도를 향상시킬 필요가 있다. 이를 위하여, 종래의 저(低)저항 배선으로 사용되는 구리 금속 배선을, 게이트(Gate) 및 소오스/드레인(S/D, Source/Drain) 전극에 적용하는 어레이(Array) 기판 공정이 개발되어 사용되고 있다. 이와 같은 어레이 기판 공정에 있어서는, 구리 금속막 및 하부 배리어막(barrier layer, Ti, Mo, Mo alloy 등)의 두께에 따라 전자의 이동속도를 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한, 게이트 전극 또는 배선 등에 있어서, 구리 금속막 하부의 배리어막으로서, 인듐틴산화막(ITO, indium tin oxide layer) 등의 투명전극을 형성하면, LCD 등 디스플레이 패널에서의 응답속도를 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[4]

[5] 그러나, 디스플레이 패널의 전극 또는 배선으로서, 구리막 및 인듐틴산화막(Cu/ITO)의 이중막을 형성할 경우, 구리막 및 인듐틴산화막을 일괄적으로 동시에 식각하여 전극 또는 배선을 형성하기 곤란하므로, 구리막 및 인듐틴산화막을 각각 별도의 공정으로 식각하여야 하며(2차 식각), 이를 위하여, 5-마스크(Mask) 공정을 수행하여야 하는 번거로움이 있었다. 또한, 상기 구리막 또는 인듐틴산화막을 식각하기 위한 식각액 조성물로서, 과산화수소, 무기산, 유기산 등을 주성분으로 하는 산화제 용액이 주로 사용되고 있다. 그러나, 이러한 종래의 식각액 조성물은, 구리막 또는 인듐틴산화막의 단일막 식각 시에는 특별한 문제가 없지만, 일반적으로, 구리막과 비교하여 인듐틴산화막의 식각 속도가 빠르므로, 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막 식각 시에는, 배리어막인 인듐틴산화막의 테일(Tail), 식각 프로파일 불량, 테이퍼 각(taper Angle) 불량 등을 유발하는 단점이 있다. 또한, 종래의 식각액 조성물은, 안정성이 부족하여, 사용 시간의 경과에 따라, 잔사(residue), 잔막(residual layer) 등의 석출물을 발생시키기도 한다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명의 목적은, 금속막, 특히, 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막 또는 구리막 및 금속막의 이중막을 동시에 식각할 수 있는 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

[8] 본 발명의 다른 목적은, 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막 식각 시에도, 테이퍼 각 등 식각 프로파일이 우수한 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명의 또 다른 목적은, 식각 속도가 빨라, 단시간에 많은 기판을 처리할 수 있고, 불안정한 과산화수소를 유기산으로 안정시켜, 안정성이 향상된 식각액 조성물 및 이를 이용한 식각 방법을 제공하는 것이다.

[10]

과제 해결 수단

[11] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 5 내지 20 중량%의 과산화수소; 0.1 내지 5 중량%의 술폰산 화합물; 0.1 내지 2 중량%의 카보닐계 유기산 화합물; 0.1 내지 0.4 중량%의 불소 화합물; 0.01 내지 3 중량%의 아졸계 화합물; 및 나머지 물을 포함하는 식각액 조성물을 제공한다.

[12] 또한, 본 발명은, 금속막이 형성된 기판에 소정 형상의 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 사용하고, 상기 식각액 조성물을 접촉시켜, 기판으로부터 금속막을 식각하여 제거하는 단계를 포함하는 식각 방법을 제공한다.

[13]

발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 상부 구리막과 하부 투명전극막(ITO) 또는 하부 금속막을 각각 별도로 식각하는(2차 식각) 대신, 동시에 일괄 식각할 수 있으며, 테이퍼 각 등 식각 프로파일이 우수하고, 식각 속도가 빠를 뿐만 아니라, 안정성이 우수한 장점이 있다.

[15]

도면의 간단한 설명

[16] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 5의 조성물을 사용하여 식각한 구리막 및 인듐틴산화막 이중막의 전자 주사 현미경 사진.

[17] 도 2는 본 발명의 비교예 1 내지 5의 조성물을 사용하여 식각한 구리막 및 인듐틴산화막 이중막의 전자 주사 현미경 사진.

[18]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[19] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[20] 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 구리막을 포함하는 이중막을 동시에 식각하기 위한 것으로서, 5 내지 20 중량%의 과산화수소(H_2O_2), 0.1 내지 5

중량%의 술폰산 화합물, 0.1 내지 2 중량%의 카보닐계 유기산 화합물, 0.1 내지 0.4 중량%의 불소 화합물(Fluoride), 0.01 내지 3 중량%의 아졸계 화합물 및 나머지 물을 포함한다.

[21]

[22] 본 발명의 식각액 조성물에 사용되는 과산화수소(H_2O_2)는, 하기 반응식 1과 같은 과정을 통해, 구리막을 산화시켜 식각하기 위한 산화제이다.

[23] [반응식 1]

[24] $Cu + H_2O_2 \rightarrow CuO + H_2O$

[25] 상기 과산화수소(H_2O_2)의 함량은, 전체 식각액 조성물에 대하여, 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 10 중량%이다. 상기 과산화수소(H_2O_2)의 함량이 너무 작으면, 구리막이 불충분하게 식각될 우려가 있고, 너무 많으면, 구리막의 식각 속도가 과도하게 빨라져, 구리막/인듐틴산화막의 이중막 식각에서 구리막이 과식각될 우려가 있다.

[26]

[27] 상기 술폰산 화합물(sulfonic acid)은 구리막 및 인듐틴산화막(투명전극막)의 보조 산화제이다. 상기 술폰산 화합물로는, 수용액 중에서 설포네이트 이온(sulfonate ion, SO_3^-)을 생성하는 화합물로서, 벤젠술폰산(benzenesulfonic acid, $C_6H_5SO_3H$), 톨루엔술폰산(toluenesulfonic acid. 예를 들면, p-$CH_3C_6H_4SO_3H$), 메탄술폰산(methanesulfonic acid, CH_3SO_3H) 등의 탄소수 1 내지 10의 고리형 또는 사슬형 탄화수소계 술폰산 화합물, 아미노술폰산(aminosulfonic acid, NH_2SO_3H) 등의 무기 술폰산 화합물, 이들의 염(예를 들면, 암모늄염), 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 메탄술폰산(CH_3SO_3H)을 사용할 수 있다. 상기 술폰산 화합물의 함량은, 전체 조성물에 대하여, 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 2 중량%이다. 상기 술폰산 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면, 구리막의 식각이 불충분할 우려가 있고, 상기 범위를 초과하면, 구리막의 식각 속도가 너무 빨라져, 공정 조절이 곤란하게 될 우려가 있다.

[28]

[29] 상기 카보닐계 유기산 화합물은, 구리막의 식각에 의하여 발생한 일차 구리 이온과 리간드 결합하여, 구리 이온에 의하여, 과산화수소의 산화력이 시간의 경과에 따라 감소하는 것을 완화시켜 주는, 킬레이팅제의 역할을 한다. 상기 카보닐계 유기산 화합물로는, 말론산(malonic acid), 석신산(succinic acid), 개미산(formic acid), 젖산(lactic acid, $C_3H_6O_3$), 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 젖산(lactic acid)을 사용할 수 있다. 상기 카보닐계 유기산 화합물의 함량은, 전체 조성물에 대하여, 0.1 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%이다. 상기 카보닐계 유기산 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면, 구리 이온의 안정화가 불충분하게 될 우려가 있고, 상기 범위를

초과하면, 구리 이온의 안정화에 추가적인 도움이 되지 않고, 오히려 식각액 조성물의 식각 능력이 저하될 우려가 있다.

[30]

[31] 상기 불소 화합물(Fluoride)은, 구리막의 배리어막인 인듐틴산화막(ITO) 투명전극의 식각 속도를 조절하고, 이중막 또는 다중막에서 테이퍼 각을 형성시키는 역할을 한다. 상기 불소 화합물로는, 수용액 중에서 플루오라이드 이온(fluoride ion, F^-)을 생성하는 다양한 화합물을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 KF, NaF, NH_4F(ammonium fluoride), NH_4HF_2(ammonium bifluoride), H_2SiF_6, HBF_4, H_2TiF_6, H_2ZrF_6, 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 NaF(불화 나트륨)를 사용할 수 있다. 상기 불소 화합물의 함량은, 전체 조성물에 대하여, 0.1 내지 0.4 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.2 중량%이다. 상기 불소 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면, 배리어막의 식각 속도가 저하되어, 테이퍼 각이 불량해질 우려가 있고, 상기 범위를 초과하면, 불소 이온에 의해 구리막 또는 투명적극막 하부의 유리막이 식각되거나, 배리어막이 과식각될 우려가 있다.

[32]

[33] 본 발명의 식각액 조성물에 사용되는 아졸계 화합물은, 구리막의 식각을 억제하여, 구리막과 인듐틴산화막(ITO)의 식각 속도를 조절할 뿐 만 아니라, 구리 금속 배선의 컷 디멘션 손실(cut dimension loss, CD loss)을 줄임으로써, 금속 배선을 게이트 및 데이터 배선으로 사용할 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 아졸계 화합물로는, 질소 원자 및 적어도 하나 이상의 비탄소 원자를 고리 속에 포함하는 5원 헤테로고리 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면, 벤조트리아졸(benzotriazole), 아미노테트라졸(aminotetrazole, CH_3N_5), 이미다졸(imidazole), 피라졸(pyrazole), 이들의 혼합물 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 아미노테트라졸을 사용할 수 있다. 상기 아졸계 화합물의 함량은, 전체 조성물에 대하여, 0.01 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.2 중량%이다. 상기 아졸계 화합물의 함량이 상기 범위 미만이면, 구리막이 과도하게 식각될 우려가 있고, 상기 범위를 초과하면, 특별한 이익이 없이, 경제적으로 바람직하지 못하다.

[34]

[35] 본 발명의 식각액 조성물에 있어서, 나머지 성분은 물(본 명세서에 있어서, "물"과 동일한 기능을 하는 수성 매질을 포함한다), 바람직하게는 탈이온수(deionized water, DI), 증류수 등이다. 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 발명의 목적 및 효과를 달성하는 한도 내에서, 필요에 따라, pH 조절제, 부식 방지제 등의 통상의 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 공지된 임의의 방법으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 술폰산 화합물, 카보닐계 유기산 화합물, 불소 화합물(Fluoride), 아졸계 화합물 등을 탈이온수, 증류수 등의 수성 매질에 필요한 농도로 첨가한 다음, 과산화수소(H_2O_2)

수용액을 상기 수성 매질에 원하는 농도로 첨가하여, 본 발명의 조성물을 제조할 수 있다.

[36]

[37] 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 금속막, 바람직하게는 (i) 구리막 및 인듐틴산화막이 적층되어 형성된 구리막/인듐틴산화막의 이중막, (ii) 구리막 및 금속막이 적층되어 형성된 구리막/금속막의 이중막 등의 일괄 식각에 유용하게 사용된다. 예를 들면, 액정표시장치(LCD) 패널 등의 제조에 있어서, 구리막/인듐틴산화막의 이중막으로 이루어진 화소 전극 또는 박막 트랜지스터(TFT) 전극을 형성하거나, 인듐틴산화막으로 이루어진 화소 전극과 구리막으로 이루어진 박막 트랜지스터 전극 배선을 중첩하여 형성하는 경우, 본 발명의 조성물을 이용하여 이중막을 효과적으로 식각할 수 있다. 대표적으로, 구리막/인듐틴산화막 이중막은 게이트 전극으로 사용되고, 또한, 구리/금속막, 특히, 구리/금속 합금막, 예를 들면, 구리/몰리브덴-티타늄(MoTi) 합금막은 소오스 또는 드레인 전극으로 사용된다. 여기서, 상기 구리막은, 순수한 구리(Cu)로 이루어진 단일 성분 구리막일 수도 있고, 구리(Cu)와 몰리브덴(Mo), 티타늄(Ti) 등의 다른 금속을 포함하는 합금일 수도 있으며, 합금의 경우, 구리의 비율은, 특별히 한정하는 것은 아니지만, 10 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 50 중량% 이상이다. 또한, 상기 인듐틴산화막은 인듐 산화물(Indium oxide)과 주석 산화물(Tin Oxide)을 포함하는 것으로서(이 경우, 주석 산화물 성분에 대한 인듐 산화물의 함량은 통상 20 몰% 이상, 바람직하게는 50 몰% 이상이다), 필요에 따라, Al, Ni, Cu, Ta, Hf, Ti 등이 도핑되어 있을 수도 있다. 본 발명의 식각액 조성물을 이용하여, 금속막(바람직하게는, 구리막 및 인듐틴산화막/금속막의 이중막)을 식각하는 방법으로는, 통상의 금속막 - 식각액 조성물 접촉 방법이 사용될 수 있다. 예를 들면, 이중막이 형성된 기판에 소정 형상의 포토레지스트 패턴을 형성하고, 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 사용하고, 본 발명의 식각액 조성물을 접촉시켜, 기판으로부터 이중막을 동시에 식각하여 제거할 수 있다.

[38]

[39] 본 발명에 따른 식각액 조성물을 사용하면, 종래의 게이트 배선 형성을 위하여, 5-마스크(mask)를 이용하여 구리막/인듐틴산화막의 이중막을 2차 식각하던 것을, 4-마스크(mask)를 이용하여 구리막/인듐틴산화막의 이중막을 일괄 식각할 수 있으므로, 공정을 단순화하고, 생산 수율을 향상 시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물을 사용하면, 소오스/드레인(S/D, Source/Drain) 배선도 동시에 식각할 수 있으므로, 실질적으로 게이트 및 소오스/드레인 전극을 일괄 식각할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 이중막 또는 다중막의 일괄 식각을 필요로 하는 구리 금속막의 배선 형성에 있어, 빠른 식각 공정과 우수한 테이퍼 식각 및 프로파일을 얻을 수 있다.

[40]

발명의 실시를 위한 형태

[41] 이하, 구체적인 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[42]

[43] [실시예 1~5, 비교예 1~5] 식각액 조성물의 제조 및 평가

[44] 식각액 조성물의 식각 성능을 평가하기 위하여, 하기 표 1에 나타낸 함량(단위: 중량%)의 과산화수소(H_2O_2), 메탄술폰산(MSA, CH_3SO_3H), 젖산(lactic acid, $C_3H_6O_3$), 불화 나트륨(NaF), 아미노테트라졸(ATZ, CH_3N_5) 및 나머지 물(deionized water)을 포함하는 식각액 조성물(실시예 1~5, 비교예 1~5)을 제조하였다.

[45] 표 1

[Table 1]

	과산화수소 (H_2O_2)	메탄술폰산 (CH_3SO_3H)	젖산 ($C_3H_6O_3$)	불화 나트륨 (NaF)	아미노테트라졸 (CH_3N_5)
실시예 1	5.0	0.5	0.1	0.1	0.1
실시예 2	6.0	1.0	0.1	0.1	0.1
실시예 3	7.0	1.0	0.1	0.2	0.1
실시예 4	8.0	1.5	0.5	0.2	0.15
실시예 5	10.0	2.0	0.5	0.2	0.15
비교예 1	10.0	2.0	3.0	0.2	0.15
비교예 2	10.0	2.0	0.5	0.5	0.2
비교예 3	10.0	3.0	1.0	0.2	5.0
비교예 4	25.0	4.0	1.0	0.3	0.3
비교예 5	10.0	10.0	1.0	0.4	0.3

[46]

[47] 구리막/인듐틴산화막 및 구리막/금속막의 식각 시험

[48] (i) 구리막(Cu, 상부막)/인듐틴산화막(ITO, 하부막)으로 이루어진 이중막 및 (ii) 구리막(Cu, 상부막)/몰리브덴-티타늄 합금막(Mo/Ti, 하부막)으로 이루어진 이중막을 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 식각액 조성물로 식각하되, 하부막의 EPD(End Point Detection)로부터 시간 기준으로 100 % 과식각(over etching)하였다. 식각된 이중막의 측단면 사진을 전자주사현미경으로 촬영하여, 도 1(실시예 1 내지 5) 및 도 2(비교예 1 내지 5)에 나타내었으며, 이로부터 식각 특성(식각 속도, CD skew (Critical dimension skew, 포토레지스트막 말단과 구리막 말단 사이의 거리를 나타내며, 단차가 적고, 테이퍼 식각이 고르게

수행되려면, 이 거리가 적절한 범위에 있어야 한다), 및 테이퍼 각(Taper Angle, 식각된 금속막의 측면에서 본 경사, 40~45° 정도가 적절한 값이다))을 평가하여, 그 결과를 하기 표 2 및 3에 각각 나타내었다. 하기 표 2 및 3에서, 식각 속도가 30 ~ 50 초(sec)이면 매우 우수(◎), 50 ~ 60 초이면 우수(○), 60 초를 초과하면 불량(X)으로 나타내었고, CD skew가 0.8 ~ 1.0 ㎛이면 매우 우수(◎), 0.3 ~ 0.8 ㎛이면 우수(○), 0.3 ㎛ 미만이면 불량(X)으로 나타내었고, 테이퍼 각이 40 ~ 45°이면 매우 우수(◎), 45 ~ 70°이면 우수(○), 70 ~ 90°이면 불량(X)으로 나타내었다

[49] 표 2

[Table 2]

Cu/ITO	식각 속도	CD skew	테이퍼각
실시예 1	○	○	○
실시예 2	○	◎	○
실시예 3	◎	○	○
실시예 4	◎	○	◎
실시예 5	◎	◎	◎
비교예 1	◎	○	△
비교예 2	○	○	△
비교예 3	△	○	○
비교예 4	○	△	△
비교예 5	△	△	△

[50] 표 3

[Table 3]

Cu/MoTi	식각 속도	CD skew	테이퍼각
실시예 1	○	○	○
실시예 2	○	○	◎
실시예 3	◎	◎	○
실시예 4	○	◎	○
실시예 5	◎	◎	◎
비교예 1	◎	△	○
비교예 2	○	△	○
비교예 3	○	○	△
비교예 4	△	△	○
비교예 5	△	△	△

[51]

[52] 상기 표 2 및 3, 도 1 및 2에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 ~ 5의 식각액 조성물은 큰 유의차 없이, 식각 특성 및 CD skew가 우수하고, 테이퍼 각이 40 내지 45°로 조절되는 반면, 비교예 1 ~ 5의 식각액 조성물은 일부 성분의 함량이 너무 적거나 많음에 따라, 식각 특성이 불량하였다.

청구범위

[청구항 1] 5 내지 20 중량%의 과산화수소;
0.1 내지 5 중량%의 술폰산 화합물;
0.1 내지 2 중량%의 카보닐계 유기산 화합물;
0.1 내지 0.4 중량%의 불소 화합물;
0.01 내지 3 중량%의 아졸계 화합물; 및
나머지 물을 포함하는 식각액 조성물.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 과산화수소의 함량은 5 내지 15 중량%이고, 상기 술폰산 화합물의 함량은 0.2 내지 3 중량%이고, 상기 카보닐계 유기산 화합물의 함량은 0.1 내지 1 중량%이고, 상기 불소 화합물의 함량은 0.1 내지 0.2 중량%이고, 상기 아졸계 화합물의 함량은 0.05 내지 1 중량%이며, 상기 식각액 조성물은 구리막 및 인듐틴산화막의 이중막 또는 구리막 및 금속막의 이중막을 동시에 식각하는 것인, 식각액 조성물.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 카보닐계 유기산 화합물은 말론산, 석신산, 개미산, 젓산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것인, 식각액 조성물.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 술폰산 화합물은 벤젠술폰산, 톨루엔술폰, 메탄술폰산, 아미노술폰산, 이들의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인 것인, 식각액 조성물.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 불소 화합물은 KF, NaF, NH_4F, NH_4HF_2, H_2SiF_6, HBF_4, H_2TiF_6, H_2ZrF_6 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 식각액 조성물.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 아졸계 화합물은 벤조트리아졸, 아미노테트라졸, 이미다졸, 피라졸, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 식각액 조성물.

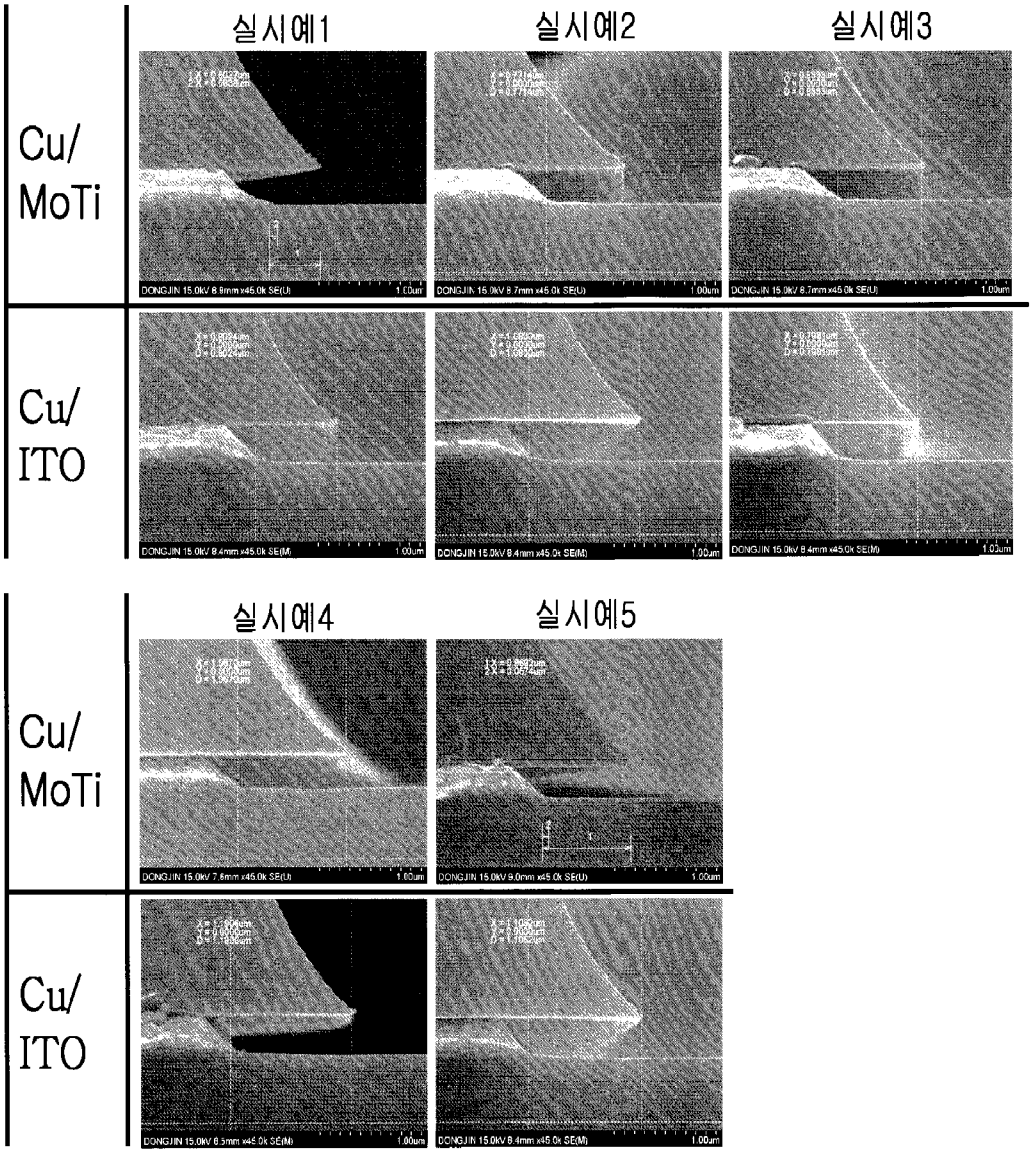
[청구항 7] 금속막이 형성된 기판에 소정 형상의 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계; 및
상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 사용하고, 식각액 조성물을 접촉시켜, 기판으로부터 금속막을 식각하여 제거하는 단계를 포함하며,
상기 식각액 조성물은 5 내지 20 중량%의 과산화수소, 0.1 내지 5 중량%의 술폰산 화합물, 0.1 내지 2 중량%의 카보닐계 유기산 화합물, 0.1 내지 0.4 중량%의 불소 화합물, 0.01 내지 3 중량%의 아졸계 화합물, 및 나머지 물을 포함하는 것인 식각 방법.

[청구항 8] 청구항 7에 있어서, 상기 금속막은 구리막 및 인듐틴산화막이

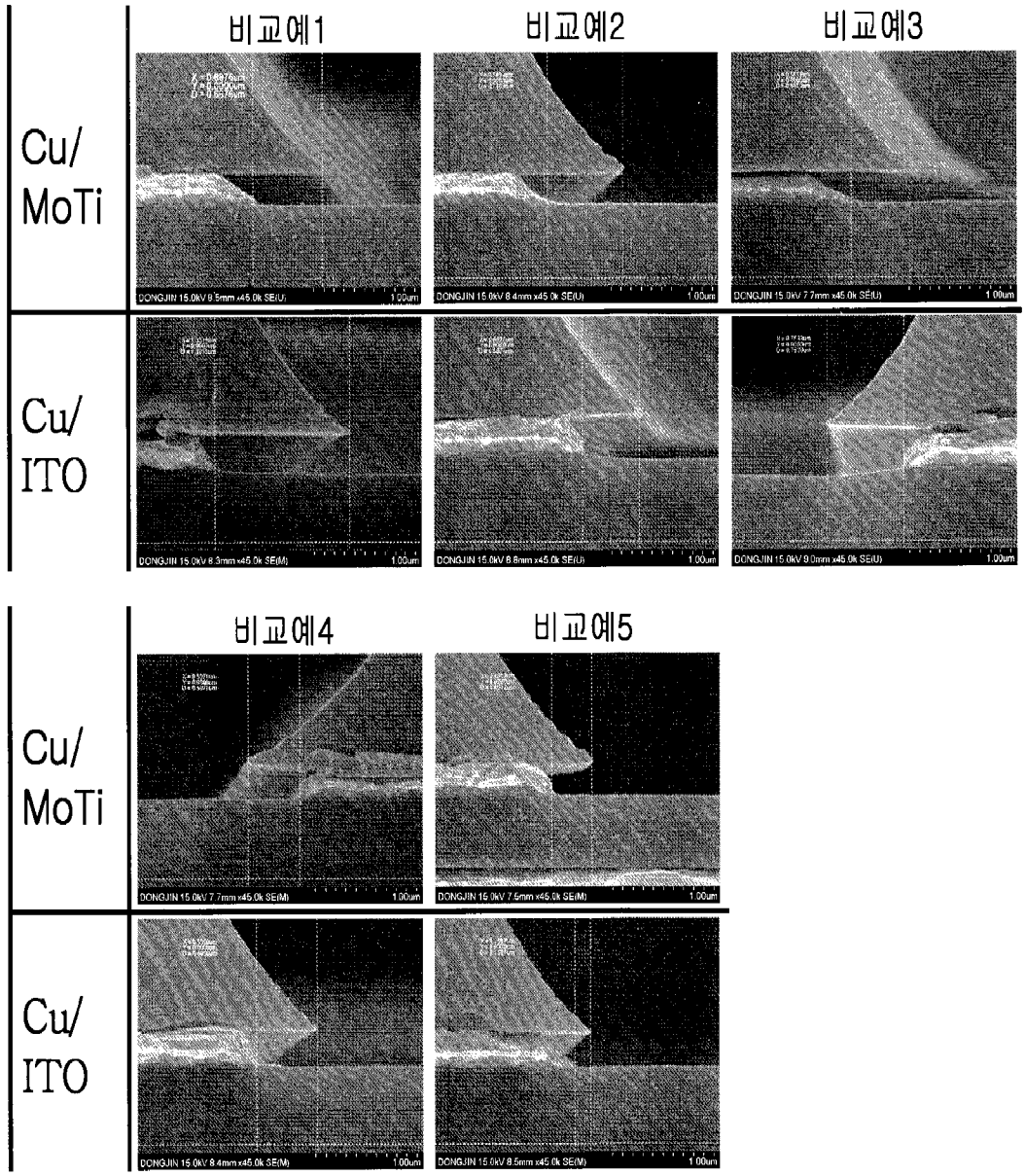
적층되어 형성된 구리막/인듐틴산화막의 이중막인 것인, 식각 방법.

[청구항 9] 청구항 7에 있어서, 상기 금속막은 구리막 및 금속막이 적층되어 형성된 구리막/금속막의 이중막인 것인, 식각 방법.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2013/011158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23F 1/18(2006.01)i, C23F 1/30(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23F 1/18; C09K 13/06; G02F 1/136; C09K 13/00; H0L 29/786; C09K 3/14; C03C 15/00; C23F 1/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: peroxide, sulfonic acid, azole based, carbonyl and etchant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0030225 A (NAGASE CHEMTEX CORPORATION HITACHI METALS, LTD et al.) 24 March 2009 See claim 1 and paragraphs [0017]-[0025].	1-4,6
Y		5,7,9
A		8
Y	KR 10-0883960 B1 (EXAX INC.) 17 February 2009 See abstract and paragraph [0009].	5
Y	KR 10-2009-0014474 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 11 February 2009 See claim 1 and paragraphs [0022]-[0025].	7,9
A	KR 10-2010-0082094 A (TECHNO SEMICHEM CO., LTD.) 16 July 2010 See claim 1 and paragraphs [0007]-[0022].	1-9
A	KR 10-2002-0026947 A (KAO CORPORATION) 12 April 2002 See abstract and pages 8-10.	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 March 2014 (07.03.2014)	**10 March 2014 (10.03.2014)**

Name and mailing address of the ISA/KR
Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea
Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

International application No.
PCT/KR2013/011158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0030225 A	24/03/2009	CN 101392376 A	25/03/2009
		JP 2009-091656 A	30/04/2009
		TW 200916606 A	16/04/2009
KR 10-0883960 B1	17/02/2009	NONE	
KR 10-2009-0014474 A	11/02/2009	NONE	
KR 10-2010-0082094 A	16/07/2010	NONE	
KR 10-2002-0026947 A	12/04/2002	EP 1198534 A1	24/04/2002
		EP 1198534 B1	13/10/2004
		JP 2001-085374 A	30/03/2001
		JP 2001-298004 A	26/10/2001
		JP 3919057 B2	23/05/2007
		JP 4614497 B2	19/01/2011
		KR 10-0525031 B1	31/10/2005
		US 2006-0240672 A1	26/10/2006
		US 2007-0045233 A1	01/03/2007
		US 7118685 B1	10/10/2006
		US 7604751 B2	20/10/2009
		WO 01-04231 A1	18/01/2001

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2013/011158

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23F 1/18(2006.01)i, C23F 1/30(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23F 1/18; C09K 13/06; G02F 1/136; C09K 13/00; H01L 29/786; C09K 3/14; C03C 15/00; C23F 1/30

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 과산화수소, 술폰산, 아졸계, 카보닐 및 식각액

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0030225 A (나가세케무텍쿠스가부시키가이샤 외 1명) 2009.03.24 청구항 1 및 문단 [0017]-[0025] 참조.	1-4,6
Y		5,7,9
A		8
Y	KR 10-0883960 B1 ((주)이그잭스) 2009.02.17 요약 및 문단 [0009] 참조.	5
Y	KR 10-2009-0014474 A (동우 화인켐 주식회사) 2009.02.11 청구항 1 및 문단 [0022]-[0025] 참조.	7,9
A	KR 10-2010-0082094 A (테크노세미켐 주식회사) 2010.07.16 청구항 1 및 문단 [0007]-[0022] 참조.	1-9
A	KR 10-2002-0026947 A (카오카부시키가이샤) 2002.04.12 요약 및 페이지 8-10 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2014년 03월 07일 (07.03.2014)	2014년 03월 10일 (10.03.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관
김진호
전화번호 +82-42-481-8699

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2013/011158

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0030225 A	2009/03/24	CN 101392376 A	2009/03/25
		JP 2009-091656 A	2009/04/30
		TW 200916606 A	2009/04/16
KR 10-0883960 B1	2009/02/17	없음	
KR 10-2009-0014474 A	2009/02/11	없음	
KR 10-2010-0082094 A	2010/07/16	없음	
KR 10-2002-0026947 A	2002/04/12	EP 1198534 A1	2002/04/24
		EP 1198534 B1	2004/10/13
		JP 2001-085374 A	2001/03/30
		JP 2001-298004 A	2001/10/26
		JP 3919057 B2	2007/05/23
		JP 4614497 B2	2011/01/19
		KR 10-0525031 B1	2005/10/31
		US 2006-0240672 A1	2006/10/26
		US 2007-0045233 A1	2007/03/01
		US 7118685 B1	2006/10/10
		US 7604751 B2	2009/10/20
		WO 01-04231 A1	2001/01/18