

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 2월 2일 (02.02.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/015089 A1

- (51) 국제특허분류:
G02F 1/136 (2006.01) *C09K 13/08* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/005020
- (22) 국제출원일: 2010년 7월 30일 (30.07.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동우 화인켄 주식회사 (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 신흥동 740-30 호, 570-140 Jeollabuk-do (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **최용석 (CHOI, Yong-Suk)** [KR/KR]; 서울특별시 서대문구 남가좌 1 동 289-3, 120-805 Seoul (KR). **이석 (LEE, Suk)** [KR/KR]; 전라북도 전주시 덕진구 호성동 1 가 동아아파트 104 동 1801 호, 561-785 Jeollabuk-do (KR). **윤영진 (YOON, Young-Jin)** [KR/KR]; 경기도 수원시 팔달구 화서 1 동 136-15, 442-151 Gyeonggi-do (KR). **이우람 (LEE, Woo-Ram)** [KR/KR]; 전라북도 익산시 영등동 동신아파트 105 동 1202 호, 570-762 Jeollabuk-do (KR).

(74) 대리인: **한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM)**; 서울특별시 강남구 도곡동 412-1 한양빌딩, 135-854 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

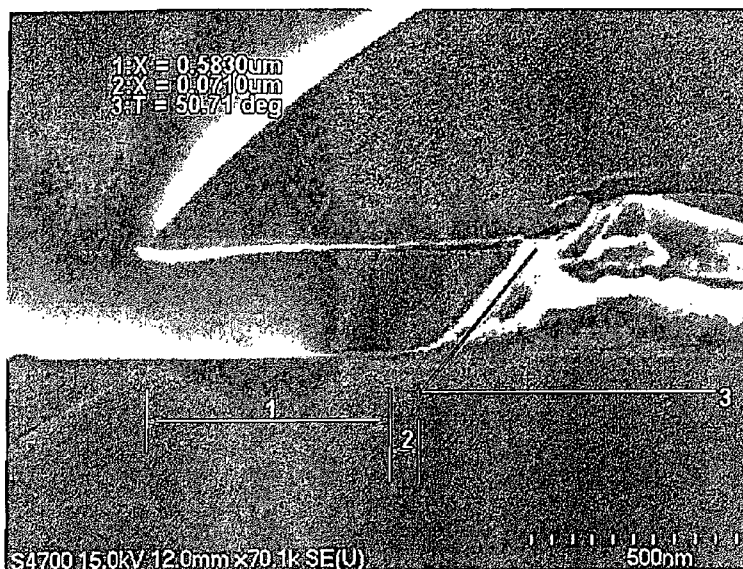
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING ARRAY SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(54) 발명의 명칭 : 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to preparation method for an array substrate for the use in a liquid crystal display device, using an etchant composition comprising: a) 5-25 wt% of hydrogen peroxide (H_2O_2); b) 0.1-5 wt% of an organic acid; c) 0.1-5 wt% of a phosphate compound; d) 0.1-5 wt% of a water-soluble cyclic amine compound; e) 0.1-5 wt% of a water-soluble compound having a nitrogen atom and a carboxyl group in a molecule; f) 0.01-1.0 wt% of a fluorine-containing compound; g) 0.001-5 wt% of a polyhydric alcohol-based surfactant; and h) the balance of water based on the total weight of the composition.

(57) 요약서: 본 발명은 조성물 총 중량에 대하여 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는

식각액 조성물을 이용한 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 반도체 장치에서 기판 위에 금속 배선을 형성하는 공정은 금속막 형성공정, 포토레지스트 도포, 노광 및 현상에 의한 선택적인 영역에서의 포토레지스트 형성공정 및 식각공정에 의한 단계로 구성된다. 또한, 상기 금속 배선을 형성하는 공정은 개별적인 단위 공정 전후의 세정 공정 등을 포함한다. 상기 식각공정은 포토레지스트를 마스크로 하여 선택적인 영역에 금속막을 남기는 공정을 의미한다. 상기 식각공정으로는 통상적으로 플라즈마 등을 이용한 건식식각 또는 식각액 조성물을 이용하는 습식식각이 사용된다.
- [3] 이러한 반도체 장치에서, 최근 금속배선의 저항이 주요한 관심사로 떠오르고 있다. 왜냐하면 저항이 RC 신호지연을 유발하는 주요한 인자이므로, 특히 TFT-LCD(thin film transistor-liquid crystal display)의 경우 패널크기 증가와 고해상도 실현이 기술개발에 관건이 되고 있기 때문이다. 따라서, TFT-LCD의 대형화에 필수적으로 요구되는 RC 신호지연의 감소를 실현하기 위해서는, 저저항의 물질개발이 필수적이다. 따라서, 종래에 주로 사용되었던 크롬(Cr, 비저항: $12.7 \times 10^{-8} \Omega m$), 몰리브덴(Mo, 비저항: $5 \times 10^{-8} \Omega m$), 알루미늄(Al, 비저항: $2.65 \times 10^{-8} \Omega m$) 및 이들의 합금은 대형 TFT LCD에 사용되는 게이트 및 데이터 배선 등으로 이용하기 어려운 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명의 목적은, 구리계 금속막의 식각시 직선성이 우수한 테이퍼 프로파일의 형성되고 잔사가 남지 않는 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것이다.
- [5] 또한, 본 발명의 목적은, 게이트 전극 및 게이트 배선, 소스/드레인 전극 및 데이터 배선에 대하여 일괄 식각이 가능한 구리계 금속막의 식각액 조성물을 제공하는 것이다.
- [6] 또한, 본 발명의 목적은, 상기 식각액 조성물을 사용하는 구리계 금속막의 식각방법 및 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명은 1) 기판 상에 위치한 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 전극을 형성하는 단계; 2) 상기 게이트 전극을 절연하는 게이트 절연층을 형성하는 단계; 3) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계; 4) 상기 반도체층을 절연하는 절연층을 형성하는 단계; 5) 상기 반도체층을 절연하는

절연층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및 6) 상기 드레인 전극에 전기적으로 연결된 화소 전극을 형성하는 단계를 포함하며,

- [8] 상기 1) 단계 및 상기 5) 단계에서 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법을 제공한다.
- [9] 본 발명은 가) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계; 나) 상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및 다) 식각액 조성물을 사용하여 상기 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하며, 상기 식각액 조성물은, 조성물의 총 중량에 대하여 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각방법을 제공한다.
- [10] 본 발명은 조성물의 총 중량에 대하여, a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물을 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따른 식각액 조성물은, 구리계 금속막을 식각시, 직선성이 우수한 테이퍼프로파일을 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물로 구리계 금속막을 식각시, 잔사가 발생하지 않아 전기적인 쇼트나 배선의 불량, 휘도의 감소 등의 문제발생을 방지할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 식각액 조성물로 액정표시장치용 어레이 기판을 제조시, 게이트 전극 및 게이트 배선, 소스/드레인 전극 및 데이터 배선을 일괄 식각할 수 있어, 공정이 매우 단순화되어 공정수율을 극대화 할 수 있다. 더욱이, 본 발명에 따른 식각액 조성물을 저항이 낮은 구리 또는 구리 합금 배선의 식각에 이용하면, 대화면, 고휘도의 회로를 구현함과 더불어 환경친화적인 액정표시장치용 어레이 기판을 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 Cu/Mo-Ti 막을 식각한 후, 식각 단면을 관찰한 주사전자현미경 사진이고,
- [13] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 Cu/Mo-Ti 막을 식각한 후, 전체적인 식각 프로파일을 관찰한 주사전자현미경 사진이고
- [14] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 식각액 조성물을 이용하여 Cu/Mo-Ti 막을 식각한 후, 식각 잔사가 남지 않음을 확인하기 위해 구리 배선 주변 표면을 관찰한 전자주사현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [15] 이하 본 발명을 구체적으로 설명한다.
- [16] 본 발명은, a) 과산화수소(H_2O_2), b) 유기산, c) 인산염 화합물, d) 수용성 시클릭 아민 화합물, e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물, f) 함불소 화합물, g) 다가알코올계 계면활성제 및 h) 물을 포함하는 구리계 금속막의 식각액 조성물에 관한 것이다.
- [17] 본 발명에서 구리계 금속막은 막의 구성성분 중에 구리가 포함되는 것으로서, 단일막 및 이중막 등의 다층막을 포함하는 개념이다. 예컨대, 구리 또는 구리 합금의 단일막, 다층막으로서 구리 폴리브덴막, 구리 폴리브덴합금막 등이 포함된다. 상기 구리 폴리브덴막은 폴리브덴층과 상기 폴리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미하며, 상기 구리 폴리브덴합금막은 폴리브덴합금층과 상기 폴리브덴합금층 상에 형성된 구리층을 포함하는 것을 의미한다. 또한, 상기 폴리브덴합금층은 티타늄(Ti), 탄탈륨(Ta), 크롬(Cr), 니켈(Ni), 네오디뮴(Nd), 및 인듐(In) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상과 폴리브덴의 합금을 의미한다.
- [18] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 a) 과산화수소(H_2O_2)는 구리계 금속막을 식각하는 주성분이다. 상기 a) 과산화수소는 조성물 총중량에 대하여 5 내지 25중량%로 포함되고, 10 내지 20중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만이면, 구리계 금속의 식각이 안되거나 식각속도가 아주 느려지게 된다. 또한, 상술한 범위를 초과하면, 식각속도가 전체적으로 빨라지기 때문에 공정을 컨트롤하는 것이 어려워진다.
- [19] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 b) 유기산은 pH를 적당히 맞추어 주어 식각액의 환경을 구리계 금속막이 식각되기 용이하게 만든다. 상기 b) 유기산은 조성물 총중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함되고, 1 내지 3중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만이면, pH를 조절하는 영향력이 부족하여 0.5 내지 4.5 정도의 pH 유지가 어려워진다. 또한, 상술한 범위를 초과하면, 구리의 식각속도가 빨라지고 폴리브덴 또는 폴리브덴 합금의 식각속도가 느려짐에 따라 씨디로스(CD Loss)가 커지게 되고 폴리브덴 또는 폴리브덴합금의 잔사가 발생할 가능성이 커지게 된다.
- [20] 상기 b) 유기산은 아세트산(acetic acid), 부탄산(butanoic acid), 시트르산(citric

acid), 포름산(formic acid), 글루콘산(gluconic acid), 글리콜산(glycolic acid), 말론산(malonic acid) 및 펜탄산(pentanoic acid), 옥살산(oxalic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.

- [21] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 c) 인산염 화합물은 패턴의 테이퍼 프로파일을 양호하게 만들어주는 성분이다. 만약 상기 c) 인산염 화합물이 본 발명의 식각액 조성물에 존재하지 않으면 식각 프로파일이 불량하게 될 수 있다. 상기 c) 인산염 화합물은 조성물 총중량에 대하여 0.1 내지 5중량%으로 포함되고, 0.5 내지 3중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만이면, 식각 프로파일이 불량하게 될 수 있다. 상술한 범위를 초과하면, 식각 속도가 느려지는 문제가 발생될 수 있다.

- [22] 상기 c) 인산염 화합물은 인산에서 수소가 1가 내지 2가 양이온으로 치환된 염에서 선택되는 것이면 특별히 한정하지 않으나, 인산나트륨(sodium phosphate), 인산칼륨(potassium phosphate) 및 인산암모늄(ammonium phosphate)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.

- [23] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 d) 수용성 시클릭 아민 화합물은 구리계 금속의 식각 속도를 조절하며 패턴의 시디로스(CD Loss)를 줄여주어 공정상의 마진을 높이는 역할을 한다. 상기 d) 수용성 시클릭 아민 화합물은 조성물 총중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함되고, 1 내지 3 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 시디로스가 너무 크게 발생될 수 있다. 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 구리의 식각속도가 빨라지고 폴리브덴 또는 폴리브덴합금의 식각 속도가 느려지기 때문에 씨디로스가 커지고 폴리브덴 또는 폴리브덴합금의 잔사가 남을 가능성이 증가한다.

- [24] 상기 d) 수용성 시클릭 아민 화합물은 아미노테트라졸(aminotetrazole), 이미다졸(imidazole), 인돌(indole), 푸린(purine), 피라졸(pyrazole), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 피롤(pyrrole), 피롤리딘(pyrrolidine) 및 피롤린(pyrroline)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.

- [25] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 식각액 조성물의 보관 시 발생할 수 있는 과산화수소수의 자체 분해 반응을 막아주고 많은 수의 기판을 식각할 시에 식각 특성이 변하는 것을 방지한다. 일반적으로 과산화수소수를 사용하는 식각액 조성물의 경우 보관 시 과산화수소수가 자체 분해하여 그 보관기간이 길지가 못하고 용기가 폭발할 수 있는 위험요소까지 갖추고 있다. 그러나 상기 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물이 포함될 경우 과산화수소수의 분해 속도가 10배 가까이 줄어들어 보관기간 및 안정성 확보에 유리하다. 특히 구리층의 경우 식각액 조성물 내에 구리 이온이 다량 잔존할 경우에 패시베이션(passivation) 막을 형성하여 까맣게 산화된 후 더 이상 식각되지 않는 경우가 많이 발생할 수 있으나 이 화합물을 첨가하였을 경우 이런 현상을 막을

수 있다.

- [26] 상기 e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 조성물 총 중량에 대하여, 0.1 내지 5중량%로 포함되고, 0.5 내지 2 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 다량의 기관(약 500매)의 식각 후에는 패시베이션 막이 형성되어 충분한 공정 마진을 얻기가 어려워진다. 또한, 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 구리의 식각속도가 느려지고 폴리브덴 또는 폴리브덴합금의 식각속도는 빨라지므로 구리 폴리브덴막 또는 구리 폴리브덴합금막의 경우 테이퍼 각도가 커지게 된다.
- [27] 상기 e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물은 알라닌(alanine), 아미노부티르산(aminobutyric acid), 글루탐산(glutamic acid), 글리신(glycine), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid) 및 사르코신(sarcosine)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [28] 상기 f) 함불소 화합물은 물에 해리되어 F 이온을 낼 수 있는 화합물을 의미한다. 상기 f) 함불소 화합물은 구리막과 폴리브덴 막을 동시에 식각하는 용액에서 필연적으로 발생하게 되는 잔사를 제거하여 주는 역할을 한다. 상기 f) 함불소 화합물은 조성물 총중량에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%로 포함되고, 0.1 내지 0.5중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 식각 잔사가 발생될 수 있다. 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 유리 기관 식각율이 크게 발생 되는 단점이 있다.
- [29] 상기 f) 함불소 화합물은 당 업계에서 사용되는 물질이고, 용액 내에서 플루오르 이온 혹은 다원자 플루오르 이온으로 해리될 수 있는 화합물이면 특별히 한정하지 않으나, 불화암모늄(ammonium fluoride), 불화나트륨(sodium fluoride), 불화칼륨(potassium fluoride), 중불화암모늄(ammonium bifluoride), 중불화나트륨(sodium bifluoride) 및 중불화칼륨(potassium bifluoride)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것이 바람직하다.
- [30] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 g) 다가알코올계 계면활성제는 표면장력을 저하시켜 식각의 균일성을 증가시키는 역할을 한다. 또한, 상기 g) 다가알코올계 계면활성제는 구리막을 식각한 후 식각액에 녹아져 나오는 구리 이온을 둘러 씌움으로서 구리이온의 활동도를 억제하여 과산화수소의 분해 반응을 억제하게 된다. 이렇게 구리이온의 활동도를 낮추게 되면 식각액을 사용하는 동안 안정적으로 공정을 진행 할 수 있게 된다. 상기 g) 다가알코올계 계면활성제의 함량은 조성물 총 중량에 대하여 0.001 내지 5중량%로 포함되고, 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 상술한 범위 미만으로 포함되면, 식각 균일성이 저하되고 과산화수소의 분해가 가속화 되는 문제점이 생길 수 있다. 상술한 범위를 초과하여 포함되면, 거품이 많이 발생하는 단점이 있다.
- [31] 상기 g) 다가알코올계 계면활성제는 글리세롤(glycerol), 트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene

glycol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종인 것이 바람직하다.

- [32] 본 발명의 식각액 조성물에 포함되는 h) 물은 잔량 포함되고, 이의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니나, 탈이온수가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 물의 비저항 값(즉, 물속에 이온이 제거된 정도)이 18MΩ/cm 이상인 탈이온수를 사용하는 것이 좋다.
- [33] 본 발명에 따른 식각액 조성물에는 전술한 성분 이외에 통상의 첨가제를 더 첨가할 수 있으며, 첨가제로는 금속 이온 봉쇄제, 및 부식 방지제 등을 사용할 수 있다.
- [34] 또한, 상기 첨가제는 이에만 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 효과를 더욱 양호하게 하기 위하여, 당 업계에 공지되어 있는 여러 다른 첨가제들을 선택하여 첨가할 수도 있다.
- [35] 본 발명에서 사용되는 a) 과산화수소(H_2O_2), b) 유기산, c) 인산염 화합물, d) 수용성 시클릭 아민 화합물, e) 한 분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물, f) 함불소 화합물, g) 다가알콜형 계면활성제는 반도체 공정용의 순도를 가지는 것이 바람직하다.
- [36] 본 발명에 따른 구리계 금속막의 식각액 조성물은 구리계 금속으로 이루어진 액정표시장치의 게이트 전극 및 게이트 배선, 소스/드레인 전극 및 데이터 배선을 일괄 식각할 수 있다.
- [37] 또한, 본 발명은,
- [38] 가) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
- [39] 나) 상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
- [40] 다) 본 발명의 식각액 조성물을 사용하여 상기 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하는 구리계 금속막의 식각방법에 관한 것이다.
- [41] 본 발명의 식각방법에서, 상기 광반응 물질은 통상적인 포토레지스트 물질인 것이 바람직하며, 통상적인 노광 및 현상 공정에 의해 선택적으로 남겨질 수 있다.
- [42] 또한, 본 발명은,
- [43] 1) 기판 상에 위치한 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 전극을 형성하는 단계;
- [44] 2) 상기 게이트 전극을 절연하는 게이트 절연층을 형성하는 단계;
- [45] 3) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
- [46] 4) 상기 반도체층을 절연하는 절연층을 형성하는 단계;
- [47] 5) 상기 반도체층을 절연하는 절연층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및
- [48] 6) 상기 드레인 전극에 전기적으로 연결된 화소 전극을 형성하는 단계를 포함하며,
- [49] 상기 1) 단계 및 상기 5) 단계에서 상기 식각액 조성물을 이용하여

액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법에 관한 것이다.

- [50] 상기 액정표시장치용 어레이 기판은 박막트랜지스터(TFT) 어레이 기판일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [51] 이하에서 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범위가 제한되는 것은 아니다.

- [52] 실시예1 내지 6: 구리계 금속막의 식각액 조성물의 제조

- [53] 하기 표 1에 나타난 조성에 따라 실시예1 내지 실시예6의 식각액 조성물을 제조하였다.

- [54] 표 1

	H ₂ O ₂ (중량%)	글리콜산(중량%)	아미노테트라졸(중량%)	이미노디아세트산(중량%)	인산칼륨(중량%)	불화암모늄(중량%)	트리에틸렌글리콜(중량%)	탈이온수(중량%)
실시예 1	5	2	1	0.5	0.5	0.1	1	잔량
실시예 2	10	5	1	0.5	0.5	0.2	0.5	잔량
실시예 3	13	0.5	0.2	0.5	1	0.1	2	잔량
실시예 4	8	1	1	0.5	3	0.2	4	잔량
실시예 5	22	2	2	0.5	1	0.3	0.1	잔량
실시예 6	25	2	5	1	1	0.5	0.5	잔량

- [55] 시험예: 식각액 조성물의 특성평가

- [56] 실시예1 내지 실시예6의 식각액 조성물을 이용하여 구리계 금속막(Cu 단일막 및 Cu/Mo-Ti 이중막)의 식각공정을 수행하였다. 식각공정 시 식각액 조성물의 온도는 약 30 °C 내외로 하였으나, 적정온도는 다른 공정조건과 기타 요인에 의해 필요에 따라 변경할 수 있다. 식각 시간은 식각 온도에 따라서 다를 수 있으나, 통상 30 내지 180초 정도로 진행한다. 상기 식각공정에서 식각된 구리계 금속막의 프로파일을 단면 SEM (Hitachi사 제품, 모델명 S-4700)을 사용하여 검사하였고, 결과를 표 2에 기재하였다.

- [57] 표 2

	식각속도($\text{\AA}/\text{sec}$)		
	Cu 단일막	Cu/Mo-Ti 이중막	
		Cu	Mo
실시예1	40 ~ 60	40 ~ 60	6 ~ 8
실시예2	60 ~ 90	60 ~ 90	5 ~ 8
실시예3	20 ~ 40	20 ~ 40	4 ~ 6
실시예4	40 ~ 60	40 ~ 60	6 ~ 8
실시예5	50 ~ 80	50 ~ 80	6 ~ 8
실시예6	70 ~ 90	70 ~ 90	6 ~ 8

[58] 표 2를 참조하면, 실시예1 내지 실시예6을 이용한 구리계 금속의 식각속도는 적당한 것으로 확인되었다. 또한, 도 1 및 도 2에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예1에 따른 식각액 조성물로 식각한 구리막은 양호한 식각 프로파일을 나타내었으며, 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예1에 따른 식각액 조성물로 구리막을 식각 한 경우, 식각 잔사가 남지 않았다.

[59] 따라서, 본 발명의 식각액 조성물은 구리계 금속막의 우수한 테이퍼프로파일, 패턴의 직선성, 적당한 식각 속도를 제공하며, 특히, 식각 후 잔사가 전혀 남지 않는 특성을 가짐을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

1) 기판 상에 위치한 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 게이트 전극을 형성하는 단계;
 2) 상기 게이트 전극을 절연하는 게이트 절연층을 형성하는 단계;
 3) 상기 게이트 절연층 상에 반도체층을 형성하는 단계;
 4) 상기 반도체층을 절연하는 절연층을 형성하는 단계;
 5) 상기 반도체층을 절연하는 절연층 상에 구리계 금속막을 형성하고 상기 구리계 금속막을 식각액 조성물로 식각하여 소스/드레인 전극을 형성하는 단계; 및
 6) 상기 드레인 전극에 전기적으로 연결된 화소 전극을 형성하는 단계를 포함하며,
 상기 1) 단계 및 상기 5) 단계에서 상기 식각액 조성물은, 조성물 총 중량에 대하여 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 액정표시장치용 어레이 기판의 제조방법.

[청구항 2]

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

[청구항 3]

가) 기판 상에 구리계 금속막을 형성하는 단계;
 나) 상기 구리계 금속막 상에 선택적으로 광반응 물질을 남기는 단계; 및
 다) 식각액 조성물을 사용하여 상기 구리계 금속막을 식각하는 단계를 포함하며,
 상기 식각액 조성물은, 조성물의 총 중량에 대하여 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%; b) 유기산 0.1 내지 5 중량%; c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%; d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%; e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%; f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0 중량%; g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및 h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막의 식각방법.

[청구항 4]

조성물의 총 중량에 대하여,
 a) 과산화수소(H_2O_2) 5 내지 25 중량%;

- b) 유기산 0.1 내지 5 중량%;
- c) 인산염 화합물 0.1 내지 5 중량%;
- d) 수용성 시클릭 아민 화합물 0.1 내지 5 중량%;
- e) 한분자 내에 질소원자와 카르복실기를 갖는 수용성 화합물 0.1 내지 5 중량%;
- f) 함불소 화합물 0.01 내지 1.0중량%;
- g) 다가알코올계 계면활성제 0.001 내지 5 중량%; 및
- h) 물 잔량을 포함하는 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 5]

청구항 4에 있어서,
상기 b) 유기산은 아세트산(acetic acid), 부탄산(butanoic acid), 시트르산(citric acid), 포름산(formic acid), 글루콘산(gluconic acid), 글리콜산(glycolic acid), 말론산(malonic acid), 펜탄산(pentanoic acid) 및 옥살산(oxalic acid)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 6]

청구항 4에 있어서,
상기 c) 인산염 화합물은 인산나트륨(sodium phosphate), 인산칼륨(potassium phosphate) 및 인산암모늄(ammonium phosphate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것임을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 7]

청구항 4에 있어서,
상기 d) 수용성 시클릭 아민 화합물은
아미노테트라졸(aminotetrazole), 이미다졸(imidazole), 인돌(indole), 푸린(purine), 피라졸(pyrazole), 피리딘(pyridine), 피리미딘(pyrimidine), 피롤(pyrrole), 피롤리딘(pyrrolidine) 및 피롤린(pyrroline)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 것임을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 8]

청구항 4에 있어서,
상기 e) 한분자 내에 질소원자 및 카르복실기를 가지고 있는 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 또는 2종 이상의 것임을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 9]

청구항 4에 있어서,
상기 f) 함불소 화합물은 NH_4FHF , KFHF , NaFHF , NH_4F , KF , 및

NaF으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 10]

청구항 4에 있어서,

상기 g) 다가알코올계 계면활성제는 글리세롤(glycerol),

트리에틸렌글리콜(triethylene glycol) 및 폴리에틸렌

글리콜(polyethylene glycol)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

[청구항 11]

청구항 4에 있어서,

상기 구리계 금속막은 구리 또는 구리 합금의 단일막,

몰리브덴층과 상기 몰리브덴층 상에 형성된 구리층을 포함하는

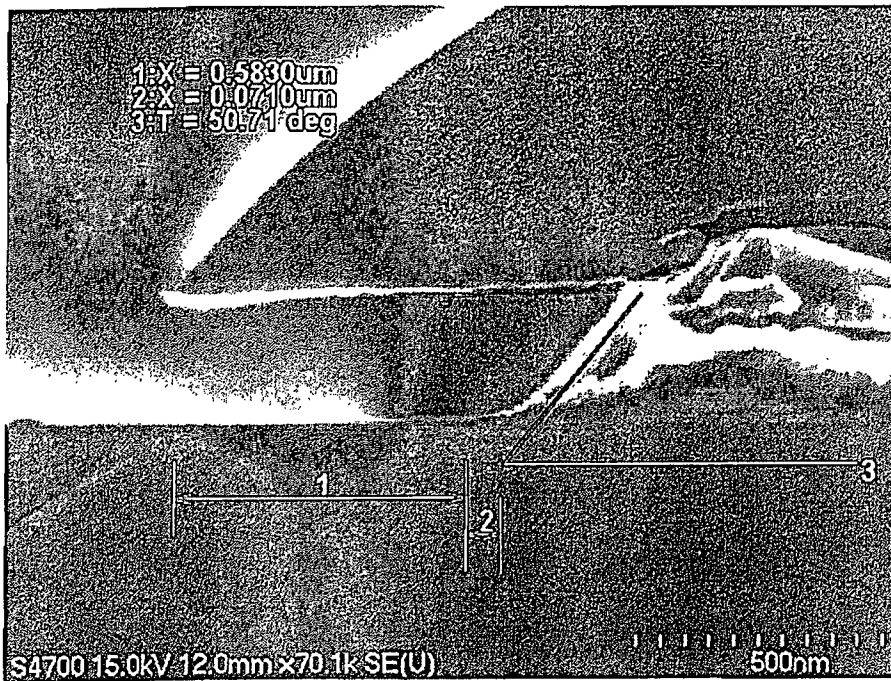
구리 몰리브덴막, 또는 몰리브덴합금층과 상기 몰리브덴합금층

상에 형성된 구리층을 포함하는 구리 몰리브덴합금막인 것을

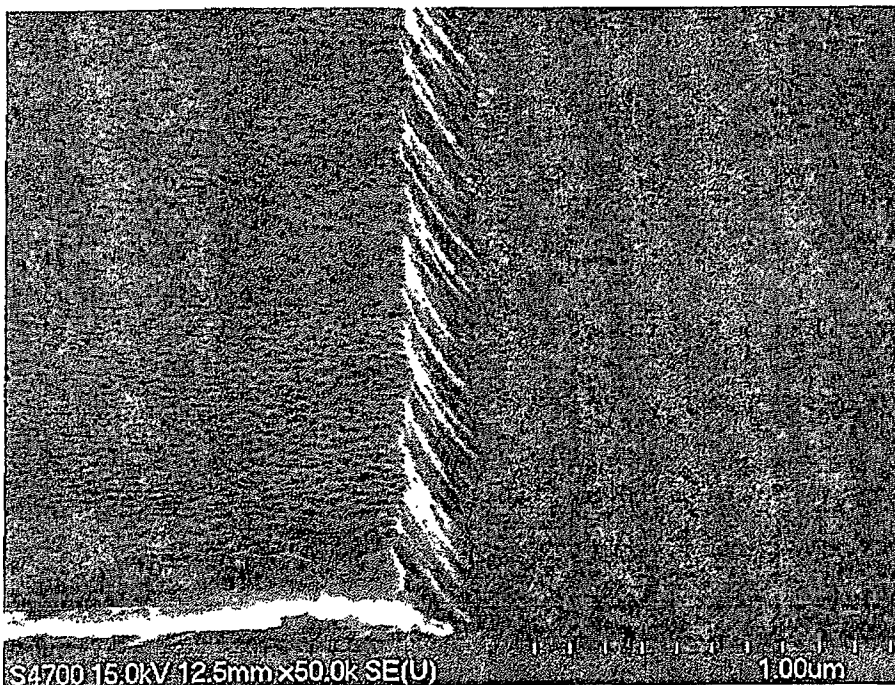
특징으로 하는 구리계 금속막용 식각액 조성물.

1/2

[Fig. 1]

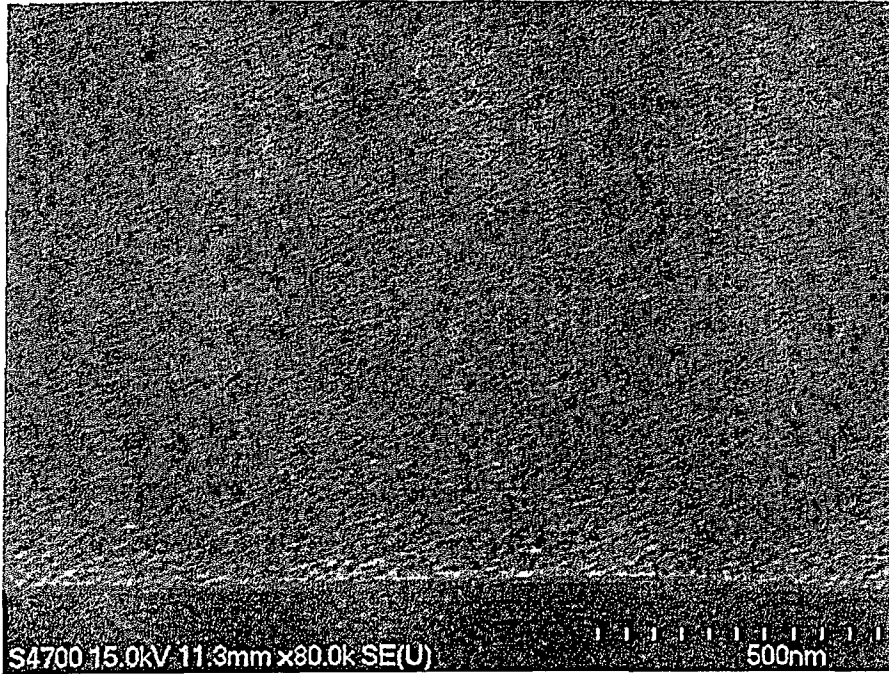


[Fig. 2]



2/2

[Fig. 3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/005020**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****G02F 1/136(2006.01)i, C09K 13/08(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)

G02F 1/136; H01L 21/306; C23F 1/18; G02F 1/13

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: copper, metallic film, etchant, composition, peroxide, organic acid, phosphate, cyclic amine compound, nitrogen atom, carboxyl group, fluorine, polyhydric alcohol surfactant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2005-0000682 A (LG.PHILIPS LCD CO., LTD.) 06 January 2005 See abstract, description pages 4-5, claims 1-21	1-11
A	KR 10-1998-0026265 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 15 July 1998 See abstract, description pages 2-3, claims 1-3	1-11
A	KR 10-2007-0001530 A (LG.PHILIPS LCD CO., LTD.) 04 January 2007 See abstract, description pages 2-3, claims 1-2	1-11
A	KR 10-2005-0067934 A (LG.PHILIPS LCD CO., LTD.) 05 July 2005 See abstract, description pages 3-4, claims 1-15	1-11



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

21 MARCH 2011 (21.03.2011)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2011 (25.04.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/005020

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0000682 A	06.01.2005	US 2004-0262569 A1 US 2010-0159624 A1	30.12.2004 24.06.2010
KR 10-1998-0026265 A	15.07.1998	NONE	
KR 10-2007-0001530 A	04.01.2007	NONE	
KR 10-2005-0067934 A	05.07.2005	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) G02F 1/136(2006.01)i, C09K 13/08(2006.01)i																	
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) G02F 1/136; H01L 21/306; C23F 1/18; G02F 1/13 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: 구리, 금속막, 식각액, 조성물, 과산화수소, 유기산, 인산염, 수용성 시클릭 아민 화합물, 질소원자, 카르복실기, 함불소, 다가알코올계 계면활성제																	
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2005-0000682 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.01.06 요약, 명세서 4-5페이지, 청구항 1-21 참조</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1998-0026265 A (삼성전자 주식회사) 1998.07.15 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-3 참조</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2007-0001530 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2007.01.04 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-2 참조</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2005-0067934 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.07.05 요약, 명세서 3-4페이지, 청구항 1-15 참조</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	A	KR 10-2005-0000682 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.01.06 요약, 명세서 4-5페이지, 청구항 1-21 참조	1-11	A	KR 10-1998-0026265 A (삼성전자 주식회사) 1998.07.15 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-3 참조	1-11	A	KR 10-2007-0001530 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2007.01.04 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-2 참조	1-11	A	KR 10-2005-0067934 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.07.05 요약, 명세서 3-4페이지, 청구항 1-15 참조	1-11
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항															
A	KR 10-2005-0000682 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.01.06 요약, 명세서 4-5페이지, 청구항 1-21 참조	1-11															
A	KR 10-1998-0026265 A (삼성전자 주식회사) 1998.07.15 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-3 참조	1-11															
A	KR 10-2007-0001530 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2007.01.04 요약, 명세서 2-3페이지, 청구항 1-2 참조	1-11															
A	KR 10-2005-0067934 A (엘지.필립스 엘시디 주식회사) 2005.07.05 요약, 명세서 3-4페이지, 청구항 1-15 참조	1-11															
☐ 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 2011년 03월 21일 (21.03.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 04월 25일 (25.04.2011)															
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 윤영진 전화번호 82-42-481-8533 															

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0000682 A	2005.01.06	US 2004-0262569 A1 US 2010-0159624 A1	2004.12.30 2010.06.24
KR 10-1998-0026265 A	1998.07.15	없음	
KR 10-2007-0001530 A	2007.01.04	없음	
KR 10-2005-0067934 A	2005.07.05	없음	