



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104018159 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410065421. 2

(22) 申请日 2014. 02. 26

(30) 优先权数据

10-2013-0021964 2013. 02. 28 KR

(71) 申请人 东友精细化工有限公司

地址 韩国全罗北道

(72) 发明人 金镇成 李恩远 李铉奎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C23F 1/18(2006. 01)

H05K 3/06(2006. 01)

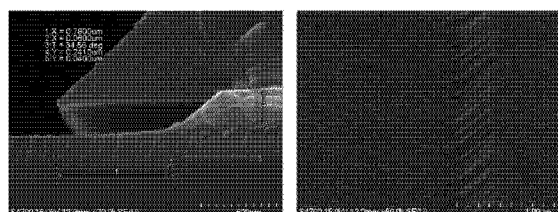
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

用于铜基金属层和铜基金属层与金属氧化物层的层压膜的蚀刻剂组合物以及制备金属布线的方法

(57) 摘要

公开了一种用于铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物,以及使用该蚀刻剂组合物形成布线的方法。该蚀刻剂组合物包括:15-25wt.%的过氧化氢,0.01-1.0wt.%的含氟化合物,0.1-1.0wt.%的唑类化合物,0.5-5wt.%的在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物,0.5-3.0wt.%的乙醇酸,0.5-3.0wt.%的除乙醇酸之外的有机酸,0.1-2.0wt.%的硝酸、硫酸或其盐,0.001-5.0wt.%的多元醇型表面活性剂,和作为余量的水,从而具有优异的刻蚀图案的平直度,显示改进的锥形轮廓。



(a) Cu/Mo-Ti

(b) Mo-Ti 尾部: 0.06μm

1. 一种用于铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物, 包括:

15-25wt. % 的过氧化氢, 0.01-1.0wt. % 的含氟化合物, 0.1-1.0wt. % 的唑类化合物, 0.5-5wt. % 的在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物, 0.5-3.0wt. % 的乙醇酸, 0.5-3.0wt. % 的除乙醇酸之外的有机酸, 0.1-2.0wt. % 的硝酸、硫酸或其盐, 0.001-5.0wt. % 的多元醇型表面活性剂, 和作为余量的水。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述含氟化合物选自由氟化铵(NH_4F)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟氢化铵($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)、氟氢化钠($\text{NaF} \cdot \text{HF}$) 和氟氢化钾($\text{KF} \cdot \text{HF}$) 组成的组。

3. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述唑类化合物是选自由三唑化合物、氨基四唑化合物、咪唑化合物、吡啶化合物、嘌呤化合物、吡唑化合物、吡啶化合物、嘧啶化合物、吡咯化合物、吡咯烷化合物和吡咯啉化合物组成的组的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述具有氮原子和羧基的水溶性化合物是选自由丙氨酸、氨基丁酸、谷氨酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸和肌氨酸组成的组的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述除乙醇酸之外的有机酸是选自由乙酸、丁酸、柠檬酸、甲酸、葡糖酸、丙二酸、戊酸、乳酸和草酸组成的组的至少一种。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述硝酸或硫酸的盐是选自由硝酸或硫酸的钾盐、钙盐、钠盐和铵盐组成的组的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中所述多元醇型表面活性剂是选自由甘油、三甘醇和聚乙二醇组成的组的至少一种。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中形成所述铜基金属层, 其包括: 选自由铜、氯化铜和氧化铜组成的组的至少一种; 或者包括选自由铜、氯化铜和氧化铜组成的组的至少一种以及选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、钛(Ti)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta) 和钨(W) 组成的组的至少一种金属的合金。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物, 其中所述铜基金属层包括: 具有钼层和在所述钼层上形成的铜基金属层的铜-钼层; 具有钼合金层和在所述钼合金层上形成的铜基金属层的铜-钼合金层; 或者具有钛层和在所述钛层上形成的铜基金属层的铜-钛层。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物, 其中形成所述金属氧化物层, 其包括: 由 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}$ 表示的三组分体系或四组分体系氧化物, 其中 A、B 和 C 各自独立地是选自由锌(Zn)、钛(Ti)、镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、锡(Sn)、铪(Hf)、锆(Zr) 和钽(Ta) 组成的组的金属; x、y 和 z 各自表示金属比例并且是 0 以上的整数, 或质数。

11. 一种用于形成布线的方法, 包括:

(S1) 在基板上形成金属氧化物层;

(S2) 在所述金属氧化物层上形成铜基金属层;

(S3) 在所述铜基金属层上选择性地形成光致抗蚀剂图案; 和

(S4) 通过使用根据权利要求 1 至 10 任一项所述的蚀刻剂组合物一次性蚀刻所述金属氧化物层和铜基金属层。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中形成所述金属氧化物层, 其包括由 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}$ 表示

的三组分体系或四组分体系氧化物,其中 A、B 和 C 各自独立地是选自由锌(Zn)、钛(Ti)、镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、锡(Sn)、铪(Hf)、锆(Zr)和钽(Ta)组成的组的金属;x、y 和 z 各自表示金属比例并且是 0 以上的整数,或质数。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中形成所述铜基金属层,其包括:选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种;或者包括选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种以及选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、钛(Ti)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta)和钨(W)组成的组的至少一种金属的合金。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中所述铜基金属层包括:具有钼层和在所述钼层上形成的铜基金属层的铜-钼层;具有钼合金层和在所述钼合金层上形成的铜基金属层的铜-钼合金层;或者具有钛层和在所述钛层上形成的铜基金属层的铜-钛层。

15. 一种液晶显示器件用阵列基板的制造方法,包括:

- a) 在基板上形成栅极布线;
- b) 在所述包括栅极布线的基板上形成栅极绝缘层;
- c) 在所述栅极绝缘层上形成半导体层;
- d) 在所述半导体层上形成源极和漏极布线;和
- e) 形成连接到所述漏极布线的像素电极,

其中,(a)步骤包括:在所述基板上形成金属层,然后使用根据权利要求 1 至 10 任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述金属层,形成所述栅极布线,

(d)步骤包括:在所述半导体层上形成金属层,然后使用根据权利要求 1 至 10 任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述金属层,形成所述源极和漏极布线,

在步骤(a)和(d)中的各金属层是铜基金属层或包括金属氧化物层和所述铜基金属层的层压膜,和

在步骤(a)和(d)中的所述蚀刻剂彼此相同。

16. 一种液晶显示器件用阵列基板的制造方法,包括:

- a) 在基板上形成栅极布线;
- b) 在所述包括栅极布线的基板上形成栅极绝缘层;
- c) 在所述栅极绝缘层上形成半导体层;
- d) 在所述半导体层上形成源极和漏极布线;和
- e) 形成连接到所述漏极布线的像素电极,

其中,(a)步骤包括:在所述基板上形成包括铜基金属层和金属氧化物层的层压膜,然后使用根据权利要求 1 至 10 任一项所述的蚀刻剂组合物一次性蚀刻所述铜基金属层和金属氧化物层,形成所述栅极布线,

(d)步骤包括:在所述半导体层上形成铜基金属层,然后使用根据权利要求 1 至 10 任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述铜基金属层,形成所述源极和漏极布线,和

在步骤(a)和(d)中的所述蚀刻剂彼此相同。

17. 根据权利要求 16 所述的方法,其中在所述步骤(d)中的所述铜基金属层是铜-钼层或铜-钼合金层。

用于铜基金属层和铜基金属层与金属氧化物层的层压膜的 蚀刻剂组合物以及制备金属布线的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物,其可以形成优异的锥形轮廓。

背景技术

[0002] 设置有低电阻率的含铜布线的代表性半导体装置可包括,例如,液晶显示器(LCD)。

[0003] 前述 LCD 器件,其是一种轻量 and 薄膜型平板显示器(FPD)并且可以代替现有显示装置如阴极射线管(CRT),利用了液晶的光学各向同性来表达图像,并可以积极地用在笔记本电脑或具有优异的分辨率、彩色显示和图像质量的桌面监控器中。

[0004] 液晶显示器件一般具有滤色器基板、阵列基板和在所述滤色器基板与阵列基板之间形成的液晶层。

[0005] 主要用于 LCD 器件的驱动方法是使用非晶硅薄膜晶体管(a-Si TFT)作为开关器件驱动像素部分的液晶的有源矩阵(AM)。

[0006] 在 LCD 器件中,如果选择具有低电阻率和高耐腐蚀性的金属用于金属布线,则形成金属布线如栅极布线或作用于介入信号的数据线的材料可以提高产品的可靠性和价格竞争力。主要使用铝(Al)或 Al 合金作为上述金属布线材料。

[0007] 然而,随着 LCD 器件的尺寸增大和分辨率变得更高至 SVGA、XGA、SXGA、VXGA 等,扫描时间减少同时信号处理更加速。因此,有必要使用低电阻率金属材料形成金属布线以应对这些情况。

[0008] 因此,最近已经提出用比现有材料具有更优异的电阻率和电子迁移特征的铜代替现有的金属布线材料。

[0009] 在上述情况下,铜层或铜基金属层用蚀刻剂组合物在新的低电阻率金属膜的应用中吸引了更多的兴趣。尽管目前使用不同种类的铜基金属层用蚀刻剂组合物,但是用户所需的性能还没有得到满足。

[0010] 例如,韩国专利特开公开号 2010-0040352 公开了一种用于选择性蚀刻铜或铜合金层的蚀刻剂,其包括过氧化氢、磷酸、磷酸盐、螯合剂和 / 或环胺化合物。然而,上述专利完全排除该蚀刻剂在除了铜或铜合金层的其它层中的使用,因而仅在很有限的范围内使用。

发明内容

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种不仅能够蚀刻铜基金属层还能够蚀刻包括金属氧化物层和铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物。

[0012] 本发明的另一个目的是提供一种能够形成具有优异的平直度的改进的锥形轮廓的蚀刻剂组合物。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种抑制尾部形成的蚀刻剂组合物。

[0014] 本发明的另一个目的是提供一种使用所述蚀刻剂组合物形成布线的方法。

[0015] 本发明的上述目的将通过以下特征来实现：

[0016] (1) 一种用于铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物,包括:15-25wt.%的过氧化氢,0.01-1.0wt.%的含氟化合物,0.1-1.0wt.%的唑类化合物,0.5-5wt.%的在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物,0.5-3.0wt.%的乙醇酸,0.5-3.0wt.%的除乙醇酸之外的有机酸,0.1-2.0wt.%的硝酸、硫酸或其盐,0.001-5.0wt.%的多元醇型表面活性剂,和作为余量的水。

[0017] (2) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述含氟化合物选自由氟化铵(NH_4F)、氟化钠(NaF)、氟化钾(KF)、氟氢化铵($\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$)、氟氢化钠($\text{NaF} \cdot \text{HF}$)和氟氢化钾($\text{KF} \cdot \text{HF}$)组成的组。

[0018] (3) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述唑类化合物是选自由三唑化合物、氨基四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物、嘌呤化合物、吡啶化合物、嘧啶化合物、吡咯化合物、吡咯烷化合物和吡咯啉化合物组成的组的至少一种。

[0019] (4) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述具有氮原子和羧基的水溶性化合物是选自由丙氨酸、氨基丁酸、谷氨酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸和肌氨酸组成的组的至少一种。

[0020] (5) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述除乙醇酸之外的有机酸是选自由乙酸、丁酸、柠檬酸、甲酸、葡糖酸、丙二酸、戊酸、乳酸和草酸组成的组的至少一种。

[0021] (6) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述硝酸或硫酸的盐是选自由硝酸或硫酸的钾盐、钙盐、钠盐和铵盐组成的组的至少一种。

[0022] (7) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中所述多元醇型表面活性剂是选自由甘油、三甘醇和聚乙二醇组成的组的至少一种。

[0023] (8) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中形成所述铜基金属层,其包括:选自由铜、氯化铜和氧化铜组成的组的至少一种;或者包括选自由铜、氯化铜和氧化铜组成的组的至少一种以及选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、钛(Ti)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta)和钨(W)组成的组的至少一种金属的合金。

[0024] (9) 根据上述(8)所述的蚀刻剂组合物,其中所述铜基金属层包括:具有钼层和在所述钼层上形成的铜基金属层的铜-钼层;具有钼合金层和在所述钼合金层上形成的铜基金属层的铜-钼合金层;或者具有钛层和在所述钛层上形成的铜基金属层的铜-钛层。

[0025] (10) 根据上述(1)所述的蚀刻剂组合物,其中形成所述金属氧化物层,其包括:由 $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}$ 表示的三组分体系或四组分体系氧化物,其中A、B和C各自独立地是选自由锌(Zn)、钛(Ti)、镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、锡(Sn)、铪(Hf)、锆(Zr)和钽(Ta)组成的组的金属;x、y和z各自表示金属比例并且是0以上的整数,或质数。

[0026] (11) 一种用于形成布线的方法,包括:(S1)在基板上形成金属氧化物层;(S2)在所述金属氧化物层上形成铜基金属层;(S3)在所述铜基金属层上选择性地形成光致抗蚀剂图案;和(S4)通过使用根据上述(1)至(10)任一项所述的蚀刻剂组合物一次性蚀刻所述金属氧化物层和铜基金属层。

[0027] (12) 根据上述(11)所述的蚀刻剂组合物,其中形成所述金属氧化物层,其包括:由 $A_xB_yC_zO$ 表示的三组分体系或四组分体系氧化物,其中A、B和C各自独立地是选自自由锌(Zn)、钛(Ti)、镉(Cd)、镓(Ga)、铟(In)、锡(Sn)、铪(Hf)、锆(Zr)和钽(Ta)组成的组的金属;x、y和z各自表示金属比例并且是0以上的整数,或质数。

[0028] (13) 根据上述(11)所述的蚀刻剂组合物,其中形成所述铜基金属层,其包括:选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种;或者包括选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种以及选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、钛(Ti)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta)和钨(W)组成的组的至少一种金属的合金。

[0029] (14) 根据上述(13)所述的蚀刻剂组合物,其中所述铜基金属层包括:具有钼层和在所述钼层上形成的铜基金属层的铜-钼层;具有钼合金层和在所述钼合金层上形成的铜基金属层的铜-钼合金层;或者具有钛层和在所述钛层上形成的铜基金属层的铜-钛层。

[0030] (15) 一种液晶显示器件用阵列基板的制造方法,包括:a)在基板上形成栅极布线;b)在所述包括栅极布线的基板上形成栅极绝缘层;c)在所述栅极绝缘层上形成半导体层;d)在所述半导体层上形成源极和漏极布线;和e)形成连接到漏极布线的像素电极,其中所述(a)步骤包括:在所述基板上形成金属层,然后使用根据上述(1)至(10)任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述金属层,形成栅极布线,(d)步骤包括:在所述半导体层上形成金属层,然后使用根据上述(1)至(10)任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述金属层,形成所述源极和漏极布线,在步骤(a)和(d)中的各金属层是铜基金属层或包括金属氧化物层和铜基金属层的层压膜,并且在步骤(a)和(d)中的所述蚀刻剂彼此相同。

[0031] (16) 一种液晶显示器件用阵列基板的制造方法,包括:a)在基板上形成栅极布线;b)在所述包括栅极布线的基板上形成栅极绝缘层;c)在所述栅极绝缘层上形成半导体层;d)在所述半导体层上形成源极和漏极布线;和e)形成连接到所述漏极布线的像素电极,其中所述(a)步骤包括:在所述基板上形成包括铜基金属层和金属氧化物层的层压膜,然后使用根据上述(1)至(10)任一项所述的蚀刻剂组合物一次性蚀刻所述铜基金属层和金属氧化物层,形成所述栅极布线,(d)步骤包括:在所述半导体层上形成铜基金属层,然后使用根据上述(1)至(10)任一项所述的蚀刻剂组合物蚀刻所述铜基金属层,形成源极和漏极布线,并且在步骤(a)和(d)中的所述蚀刻剂彼此相同。

[0032] (17) 根据上述(16)所述的蚀刻剂组合物,其中在步骤(d)中的铜基金属层是铜-钼层或铜-钼合金层。

[0033] 本发明的蚀刻剂组合物不仅可以蚀刻铜基金属层,还可以蚀刻包括金属氧化物层和铜基金属层的层压膜。因此,对于制造液晶阵列基板,本发明的蚀刻剂组合物可以相同的结构组成用于形成栅极布线和源极/漏极布线两者。

[0034] 此外,本发明的蚀刻剂组合物可具有优异的蚀刻图案的平直度,显示改进的锥形轮廓,并具有防止形成铜基金属层和金属氧化物层的尾部的优越效果,从而达到防止电性能劣化的优异效果。

[0035] 根据本发明的用于形成布线的方法采用湿蚀刻法代替干蚀刻法,因此不需要昂贵的设备,从而具有经济上的优势。

附图说明

[0036] 从以下详细说明结合附图,将更清楚地理解本发明的上述和其它目的、特征和其它优点,其中:

[0037] 图 1 是显示(a)使用实施例 2 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/Mo-Ti 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片;

[0038] 图 2 是显示(a)使用实施例 2 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/ITO 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片;

[0039] 图 3 是显示(a)使用比较例 1 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/Mo-Ti 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片;

[0040] 图 4 是显示(a)使用比较例 1 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/ITO 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片;

[0041] 图 5 是显示(a)使用比较例 2 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/Mo-Ti 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片;和

[0042] 图 6 是显示(a)使用比较例 2 中的蚀刻剂组合物蚀刻的 Cu/ITO 双层的蚀刻锥形轮廓和(b)蚀刻平直度和尾部的照片。

具体实施方式

[0043] 以下,将对本发明进行详细说明。

[0044] 本发明公开了一种用于铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的蚀刻剂组合物,其包括:15-25wt.%的过氧化氢,0.01-1.0wt.%的含氟化合物,0.1-1.0wt.%的唑类化合物,0.5-5wt.%的在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物,0.5-3.0wt.%的乙醇酸,0.5-3.0wt.%的除乙醇酸之外的有机酸,0.1-2.0wt.%的硝酸、硫酸或其盐,0.001-5.0wt.%的多元醇型表面活性剂,和作为余量的水,从而具有优异的蚀刻图案的平直度,显示改进的锥形轮廓,以及使用所述蚀刻剂组合物形成布线的方法。

[0045] 本发明的蚀刻剂组合物可以包括:过氧化氢;含氟化合物;唑类化合物;在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物;乙醇酸;除乙醇酸之外的任何有机酸;硝酸、硫酸或其盐;多元醇型表面活性剂;和作为余量的水,其是用于蚀刻铜基金属层和包括金属氧化物层与铜基金属层的层压膜的组合物。

[0046] 根据本发明的铜基金属层是用作原料来形成金属布线以传输电信号的膜,并且可以指含铜的金属层。本发明的蚀刻剂组合物可以应用的铜基金属层,可以是包括单层或多层膜的概念,并且没有特别限制,只要上述层可以与上述概念相一致。例如,前述层可以指形成的金属层同时包括:选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种;或者包括选自由铝(Al)、镁(Mg)、钙(Ca)、钛(Ti)、银(Ag)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钯(Pd)、铪(Hf)、钽(Ta)和钨(W)组成的组的至少一种金属以及选自由铜、氮化铜和氧化铜组成的组的至少一种的任何一种合金,然而,并不特别限定于此。

[0047] 此外,铜基金属层可以是包括单层和多层膜(如双层)的概念。前述铜基金属层可以是单层,或者多层膜如铜-钼层或铜-钼合金层、铜-钛层等,然而,并不特别限定于此,但选择性地,可以包括使用另一种金属层以及上述铜基金属层而形成的多层膜。铜-钼层是指包含钼层和设置在所述钼层上的铜基金属层,而铜-钼合金层是指包含钼合金层和设

置在所述钼合金层上的铜基金属层。此外，铜-钛层是指包含钛层和设置在所述钛层上的铜基金属层。钼合金可以包括钼和选自 Ti、Ta、Cr、Ni、Nd 和 In 组成的组的至少一种金属的合金。

[0048] 根据本发明，金属氧化物层是能够形成氧化物半导体层的膜，可以包括在相关技术中使用的任何常规金属氧化物层，例如，由 $A_xB_yC_zO$ 表示的三组分体系或四组分体系氧化物，其中 A、B 和 C 各自独立地是选自自由锌 (Zn)、钛 (Ti)、镉 (Cd)、镓 (Ga)、铟 (In)、锡 (Sn)、铪 (Hf)、锆 (Zr) 和钽 (Ta) 组成的组的金属；x、y 和 z 各自表示金属比例并且是 0 以上的整数，或质数。上述金属氧化物的具体实例可包括 $InGaZnO$ 、 $GaZnO$ 、 $InSnO$ 、 $InZnO$ 等，但不特别限定于此。

[0049] <过氧化氢>

[0050] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的过氧化氢是蚀刻铜基金属层的主要成分。相对于所述组合物总重量可以 15-25wt. %，并且优选 18-23wt. % 的量包括过氧化氢。如果过氧化氢的含量小于 15wt. %，则铜基金属层未蚀刻或蚀刻速度非常低。当过氧化氢的含量超过 25wt. % 时，整体蚀刻速率变高，以致于在蚀刻程度和过程控制中造成困难。

[0051] <含氟化合物>

[0052] 本发明的蚀刻组合物中包括的含氟化合物是指在水中离解产生氟离子的化合物。含氟化合物是蚀刻铜基金属层的主要成分，并且可以用于除去在同时蚀刻铜基金属层和金属氧化物层两者的蚀刻剂溶液中必然出现的残渣。相对于所述组合物总重量可以 0.01-1.0wt. %，并且优选 0.1-0.4wt. % 的量包括含氟化合物。如果上述化合物的含量低于 0.01wt. %，则产生蚀刻残渣。当上述化合物的含量超过 1.0wt. % 时，其它层例如基板的蚀刻速率增加。

[0053] 含氟化合物的具体实例可包括选自自由氟化铵 (NH_4F)、氟化钠 (NaF)、氟化钾 (KF)、氟氢化铵 ($NH_4F \cdot HF$)、氟氢化钠 ($NaF \cdot HF$) 和氟氢化钾 ($KF \cdot HF$) 组成的组的至少一种。

[0054] <唑类化合物>

[0055] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的唑类化合物可用于控制蚀刻速率和减少图案的 CD 损失，因此增加加工范围 (process margin)。唑类化合物的含量相对于所述组合物的总重量可以为 0.1-1.0wt. %，并且优选为 0.3-0.8wt. %。如果该含量小于 0.1wt. %，可能出现过大的 CD 损失。当该含量超过 5wt. % 时，铜基金属层的蚀刻速率变得如此之低，从而造成蚀刻残渣出现，并大大延长加工时间。

[0056] 唑类化合物没有特别限制，只要它可以包括相关技术中使用的任何常规的唑类化合物。例如，唑类化合物优选是具有 1 至 30 个碳原子的唑类化合物。更具体地，三唑化合物、氨基四唑化合物、咪唑化合物、吡唑化合物、嘌呤化合物、吡唑化合物、吡啶化合物、嘧啶化合物、吡咯化合物、吡咯烷化合物或吡咯啉化合物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0057] 三唑化合物可以包括例如苯并三唑、甲苯基三唑、1,2,4-三唑等，其可以单独使用或两种以上组合使用。

[0058] 咪唑化合物可以包括例如 2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-丙基咪唑、2-氨基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基咪唑、4-丙基咪唑等，其可以单独使用或两种以上组合使用。

[0059] 氨基四唑化合物可以包括，例如氨基四唑、5-氨基-1-苯基四唑、5-氨基-1-(1-萘基)四唑、1-甲基-5-氨基四唑、1,5-二氨基四唑等等，优选使用氨基四唑。

[0060] <在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物>

[0061] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物可以阻止在所述组合物存储期间可能出现的过氧化氢的自分解反应,并抑制如果多个基板在蚀刻时蚀刻特性的变化。当施用使用过氧化氢的蚀刻剂组合物时,在存储期间过氧化氢通常自-降解,因此具有短的存储期,并涉及如存储容器可能爆炸的危险因素。然而,如果包括在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物,过氧化氢溶液的降解速率可以降低约10倍,由此有利地保证所需的存储期和稳定性。特别地,在铜层的情况下,如果大量的铜离子停留在蚀刻剂组合物中,所述铜层可能形成钝化膜,并且在被氧化变成黑色之后,不会进一步蚀刻。然而,当添加所述水溶性化合物时,可以防止上述状况。

[0062] 在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物的含量相对于组合物的总重量可以为0.5-5wt.%,并且优选为1-3wt.%。如果该含量小于0.5wt.%,在蚀刻多个基板(约500张)之后可能形成钝化膜,从而导致在实现充分的加工范围方面的困难。当该含量超过5wt.%时,铜基金属层的蚀刻速率降低,导致出现蚀刻残渣。

[0063] 具有氮原子和羧基的水溶性化合物可以包括,例如丙氨酸、氨基丁酸、谷氨酸、甘氨酸、亚氨基二乙酸、次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸、肌氨酸等,其可单独使用或两种以上组合使用。优选使用亚氨基二乙酸。

[0064] <乙醇酸>

[0065] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的乙醇酸可以控制pH值,以提高过氧化氢和含氟化合物的活性,从而控制该铜基金属层的蚀刻速率。

[0066] 相对于所述组合物的总重量可以0.5-3.0wt.%,并且优选1.0-2.0wt.%的量包括乙醇酸。如果乙醇酸的含量小于0.5wt.%,则铜基金属层的蚀刻速率降低。当乙醇酸的含量超过3.0wt.%时,铜基金属层的蚀刻速率增加过多,因而造成过度侵蚀故障。

[0067] <除乙醇酸之外的有机酸>

[0068] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的除乙醇酸之外的有机酸可以控制蚀刻剂的pH值,提高过氧化氢和含氟化合物的活性,从而控制该铜基金属层和金属氧化物层的蚀刻速率。

[0069] 在所述组合物中包括的除乙醇酸之外的有机酸相对于组合物的总重量可以0.5-3.0wt.%的量,并且优选为1.0-2.0wt.%的量包括在内。如果上述有机酸的含量小于0.5wt.%,则金属层或金属氧化物层(即,钼层、钼合金层或氧化钼层、氧化钼合金层等)的蚀刻速率降低。当上述有机酸的含量超过3.0wt.%时,金属层或金属氧化物层的蚀刻速率增加过多,因而造成过度侵蚀故障。

[0070] 除乙醇酸之外的有机酸是不与所述在分子中具有氮和羧基的水溶性化合物重叠的有机酸。例如,可以使用不含氮原子的有机酸。更具体地,上述有机酸可以包括,例如,选自由丁酸、柠檬酸、甲酸、葡糖酸、丙二酸、戊酸、乳酸和草酸组成的组的至少一种。优选使用丙二酸。

[0071] <硝酸、硫酸或其盐>

[0072] 本发明中包括的硝酸、硫酸或其盐可以控制pH值,并当蚀刻片继续增加时恒定地保持在蚀刻中的变化。

[0073] 相对于所述组合物的总重量可以0.1-2.0wt.%,并且优选0.5-1.0wt.%的量包括

硝酸、硫酸或其盐。如果上述酸或其盐的含量小于 0.1wt.%, 则当反复蚀刻铜基金属层时在蚀刻中的变化可能不会恒定地保持。当上述酸或其盐的含量超过 2.0wt.% 时, 可能会出现铜基金属层的形态恶化。

[0074] 根据本发明, 在无机酸或其盐中, 可以包括硝酸、硫酸或其盐。硝酸、硫酸或其盐可以表现出如上所述的期望的功能。在替代的无机酸中, 盐酸可能损坏铜基金属层和金属氧化物层, 磷酸可能降低金属层或金属氧化物层(即, 钼层、钼合金层、氧化钼层、氧化钼合金层等)的蚀刻速率。

[0075] 硝酸或硫酸的盐的更具体的例子可包括选自由钾盐、钙盐、钠盐和铵盐组成的组的至少一种, 但是, 并不特别限定于此。

[0076] <多元醇型表面活性剂>

[0077] 本发明的蚀刻剂组合物中包括的多元醇型表面活性剂可以降低表面张力, 增加蚀刻的均匀性。此外, 在蚀刻铜层之后, 它可能包围洗脱到蚀刻剂中的铜离子以控制铜离子的活性, 从而抑制过氧化氢的降解。作为降低铜离子活性的结果, 在使用该蚀刻剂期间, 加工可以稳定地进行。

[0078] 相对于所述组合物的总重量, 多元醇型表面活性剂的含量可以为 0.001-5.0wt.%, 优选为 0.1-3.0wt.%. 如果表面活性剂的含量小于 0.001wt.%, 则蚀刻均匀性可能劣化并且过氧化氢的降解可能加速。当表面活性剂的含量超过 5.0wt.% 时, 存在产生大量泡沫的问题。

[0079] 在本发明中可用的多元醇型表面活性剂可以包括, 例如甘油、三甘醇、聚乙二醇等, 其可以单独使用或两种以上组合使用。优选使用三甘醇。

[0080] <水>

[0081] 在本发明的蚀刻剂组合物中, 除了上述成分的含量, 可以包括总计 100wt.% 的组合物的余量的水。在本发明中使用的水没有特别限制, 但优选去离子水。此外, 更优选使用电阻率值为 18M Ω .cm 以上的去离子水。电阻率值表示从水中除去离子的程度。

[0082] <添加剂>

[0083] 除上述成分之外, 本发明的蚀刻剂组合物还可以包括任何常规的添加剂。例如, 所述添加剂可以是金属离子螯合剂、抗腐蚀剂等。

[0084] 本发明的蚀刻剂组合物可以一次性蚀刻层压的铜基金属层和金属氧化层, 并形成具有优异平直度的锥形轮廓, 从而有效地用于布线形成中。

[0085] 根据本发明用于形成布线的方法的一个实施方式可以包括:(S1)在基板上形成金属氧化物层;(S2)在所述金属氧化物层上形成铜基金属层;(S3)在所述铜基金属层上选择性地形成光致抗蚀剂图案;和(S4)使用本发明的前述蚀刻剂组合物一次性蚀刻所述金属氧化物层和铜基金属层。

[0086] 根据本发明的用于形成布线的方法, 可以通过任何常规曝光和显影工艺使用常规光致抗蚀剂形成所述光致抗蚀剂图案。

[0087] 根据本发明的用于形成布线的方法可以应用于制造 LCD 器件的阵列基板。在下文中, 将详细说明根据本发明制造 LCD 器件的阵列基板的工艺。

[0088] 首先, 在基板上形成栅极布线。栅极布线可以根据通过栅极线传输的电信号起到控制源极/漏极之间的电流的作用。栅极布线的材料可以包括钼层、钼合金层、如上所述的

铜基金属层或者包括金属氧化物层和前述铜基金属层的层压膜,特别地,优选使用包括铜基金属层和金属氧化物层的层压膜。

[0089] 使用本发明的蚀刻剂组合物,可以将钼层、钼合金层、铜基金属层或包括铜基金属层和金属氧化物层的层压膜蚀刻成期望的图案,从而形成栅极布线。

[0090] 接着,可以在上述栅极布线上形成栅极绝缘层。栅极绝缘层可以起到将所述栅极布线从顶部活性层分离的作用,以防止流入所述活性层的电流免于流入所述栅极布线。

[0091] 栅极绝缘层按照如下形成。例如,使用等离子体化学气相沉积(CVD)法在所述包括栅极布线的基板上均匀地形成栅极绝缘层。可使用由选自氧化硅(SiO_2)、氮化硅(SiN_x)、氮氧化硅(SiON_x)等的至少一种制成的绝缘材料来形成栅极绝缘层。

[0092] 接着,在所述栅极绝缘层上设置半导体层。半导体层成为电流根据来自栅极布线的电信号的通路。通过等离子CVD法使用常规的无定形硅可以在栅极绝缘层上均匀地形成活性层。

[0093] 之后,在所述半导体层上设置源极和漏极布线。源极布线和漏极布线可以用于将电信号转化为像素。本文中使用的源极/漏极布线的材料可以是前述铜基金属层或包括金属氧化物层和前述铜基金属层的层压膜,特别地,优选使用铜基金属层。

[0094] 因此,使用本发明的蚀刻剂组合物,可以一次性将铜基金属层或包括金属氧化物层和铜基金属层的层压膜蚀刻成所需的图案,从而形成源极/漏极布线。

[0095] 根据本发明,用于形成栅极布线和源极/漏极布线的蚀刻剂可以具有相同的结构组成。

[0096] 此后,形成连接到漏极布线的像素电极。

[0097] 根据上述过程,可以制造LCD装置用的阵列基板。

[0098] 在下文中,将参照实施例描述优选的实施方式,以更具体地理解本发明。然而,对于相关领域技术人员来说将明显地是,提供这些实施方式是用于说明的目的,并且各种修改和变更是可能的,只要不脱离本发明的范围和精神,并且这些修改和变更都适当地包括在由所附权利要求书所限定的本发明中。

[0099] 实施例

[0100] 实施例和比较例

[0101] 根据下表1中所列的结构组成,在实施例1-5和比较例1-9中制备蚀刻剂组合物(单位:wt.%,相对于合计100wt.%)。

[0102] [表1]

[0103]

	过氧化氢	A		B		C		D	E		F		G		去离子水
		类型	含量	类型	含量	类型	含量		类型	含量	类型	含量	类型	含量	
实施例1	15	A-1	0.2	B-1	0.3	C-1	1.0	1.0	E-1	1	F-1	0.5	G-1	0.5	余量
实施例2	18	A-1	0.2	B-1	0.5	C-2	1.0	1.0	E-1	1	F-2	0.5	G-1	1.0	余量
实施例3	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	1.5	1.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
实施例4	23	A-2	0.2	B-2	0.8	C-1	2.0	1.5	E-2	2	F-2	1.0	G-1	1.5	余量
实施例5	25	A-2	0.3	B-1	1.0	C-1	2.0	2.0	E-2	2	F-2	1.0	G-2	2.0	余量
比较例1	18	A-1	0.2	B-1	0.5	C-1	1.0	1.0	E-1	-	F-3	1.0	G-1	1.0	余量
比较例2	18	A-1	0.2	B-1	0.5	C-1	1.0	1.0	E-1	-	F-1	0.5	G-1	1.0	余量
比较例3	20	A-1	1.5	B-2	0.5	C-2	1.5	1.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
比较例4	20	A-1	0.2	B-2	1.5	C-2	1.5	1.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
比较例5	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	5.5	1.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
比较例6	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	1.5	4.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
比较例7	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	1.5	1.5	E-2	4	F-1	0.5	G-2	1.0	余量
比较例8	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	1.5	1.5	E-2	2	F-1	3.5	G-2	1.0	余量
比较例9	20	A-1	0.2	B-2	0.5	C-2	1.5	1.5	E-2	2	F-1	0.5	G-2	6.0	余量

A: 氟化合物
A-1: NH_4F
A-2: KFHF
B: 唑类化合物
B-1: 氨基四唑
B-2: 1,2,4-三唑
C: 在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物
C-1: 亚氨基乙酸
C-2: 乙二胺四乙酸
D: 乙醇酸
E: 除乙醇酸之外的有机酸
E-1: 丙二酸
E-2: 乳酸
F: 硝酸、硫酸或其盐
F-1: 硫酸铵
F-2: 硝酸铵
F-3: 磷酸二氢铵
G: 多元醇型表面活性剂
G-1: 三甘醇
G-2: 聚乙二醇

[0104] 实验例 1 :Cu/ITO 层的一次性蚀刻

[0105] 在将金属氧化物层 (ITO) 沉积在玻璃基板 (100mm×100mm) 上并将铜层沉积在上述层上之后,通过光刻法在所述基板上形成具有所需图案的光致抗蚀剂。然后,使用在实施例 1-5 和比较例 1-9 中制备的各组合,分别对铜基金属层和金属氧化物层进行蚀刻加工。

[0106] 使用喷射蚀刻模式的设备 (型号名 :ETCHER(TFT),SEMES 公司),并且在蚀刻期间使蚀刻剂组合物保持至约 30℃ 的温度。蚀刻时间为约 100 秒。通过横截面 SEM (由 Hitachi Co. 制造,型号名 :S-4700) 检查在蚀刻期间经蚀刻的 Cu/ITO 层的轮廓,并且检查结果示于

下表 2 中。

[0107] 实验例 2 :Cu/Mo-Ti 层的一次性蚀刻

[0108] 在将 Mo-Ti 合金层沉积在玻璃基板(100mm×100mm)上并将铜层沉积在上述层上之后,通过光刻法在所述基板上形成具有所需图案的光致抗蚀剂。然后,使用在实施例 1-5 和比较例 1-9 中制备的各组合,分别对铜基金属层和 Mo-Ti 层进行蚀刻加工。

[0109] 使用喷射蚀刻模式的设备(型号名:ETCHER(TFT),SEMES 公司),并且在蚀刻期间使蚀刻剂组合物保持至约 30℃ 的温度。蚀刻时间为约 100 秒。通过横截面 SEM(由 Hitachi Co. 制造,型号名:S-4700)检查在蚀刻期间经蚀刻的 Cu/Mo-Ti 层的轮廓,并且检查结果示于下表 2 中。

[0110] <蚀刻轮廓的评价标准>

[0111] ○ :35° 至小于 60° 的锥角

[0112] △ :30° 至小于 35° 或者 60° 至 65° 的锥角

[0113] × :30° 以下或者大于 65° 的锥角

[0114] 未蚀刻 :没有蚀刻

[0115] 图案超边 (Pattern Out) :过度蚀刻

[0116] <蚀刻平直度评价标准>

[0117] ○ :直型图案

[0118] △ :20% 以下的弯曲图案

[0119] × :大于 20% 的弯曲图案和底切 (Cu 层和 Cu 层下方的层之间腐蚀)

[0120] 未蚀刻 :没有蚀刻

[0121] 图案超边 :过度蚀刻

[0122] <Mo-Ti 层尾部的评价标准>

[0123] ○ :小于 0.10 μ m

[0124] △ :0.10 μ m 至小于 0.20 μ m

[0125] × :0.20 μ m 以上

[0126] 未蚀刻 :没有蚀刻

[0127] 图案超边 :过度蚀刻

[0128] <ITO 层尾部的评价标准>

[0129] ○ :小于 0.45 μ m

[0130] △ :0.45 μ m 至小于 0.60 μ m

[0131] × :0.60 μ m 以上

[0132] 未蚀刻 :没有蚀刻

[0133] 图案超边 :过度蚀刻

[0134] [表 2]

[0135]

	蚀刻轮廓		蚀刻平直度		尾部	
	Cu/Mo-Ti	Cu/ITO	Cu/Mo-Ti	Cu/ITO	Cu/Mo-Ti	Cu/ITO
实施例1	○	○	○	○	○	○
实施例2	○	○	○	○	○	○
实施例3	○	○	○	○	○	○
实施例4	○	○	○	○	○	○
实施例5	○	○	○	○	○	○
比较例1	○	未蚀刻	○	未蚀刻	○	未蚀刻
比较例2	○	△	○	△	○	×
比较例3	×	×	×	×	○	○
比较例4	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻
比较例5	○	未蚀刻	○	未蚀刻	○	未蚀刻
比较例6	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边
比较例7	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边
比较例8	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边	图案超边
比较例9	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻	未蚀刻

[0136] 如表 2 所示,在实施例 1 至 5 中的蚀刻剂组合物各自表现出良好的蚀刻特性。因此,可以看出,本发明的蚀刻剂组合物非常适合于蚀刻铜基金属层,并且还非常适合一次性蚀刻多个层。

[0137] 然而,比较例 1 中的包括磷酸盐的组合物在 ITO 蚀刻中起到抑制剂的作用,并导致出现未蚀刻的状态。另外,不添加除乙醇酸之外的有机酸的比较例 2 显示 ITO 尾部增加以及 ITO 蚀刻轮廓和平直度降低。

[0138] 另外,添加过量含氟化合物的比较例 3 中的蚀刻剂引起出现底切(Cu 层和 Cu 层下面的层之间腐蚀)。替代性地,添加过量唑类化合物的比较例 4 显示出现 Cu 未蚀刻的状态。包含过量在分子中具有氮原子和羧基的水溶性化合物的比较例 5 显示出现 ITO 未蚀刻的状态,而包含过量乙醇酸的比较例 6 和包含过量有机酸的比较例 7 引起出现图案超边的状态。替代性地,包含过量硝酸、硫酸或其盐的比较例 8 表现出出现图案超边的状态,而包含过量表面活性剂的比较例 9 引起出现未蚀刻状态。

[0139] 同时,参照图 1 和 2,当使用实施例 2 中的蚀刻剂组合物进行蚀刻时,已证实在锥形轮廓、蚀刻平直度和 Mo-Ti 尾部方面优异的特性。

[0140] 然而,参考图 3 和 4,当使用比较例 1 中的蚀刻剂组合物进行蚀刻时,存在出现 ITO 未蚀刻状态的问题。

[0141] 进一步,参考图 5 和 6,当使用比较例 2 中的蚀刻剂组合物进行蚀刻时,发现延长 ITO 尾部的问题。

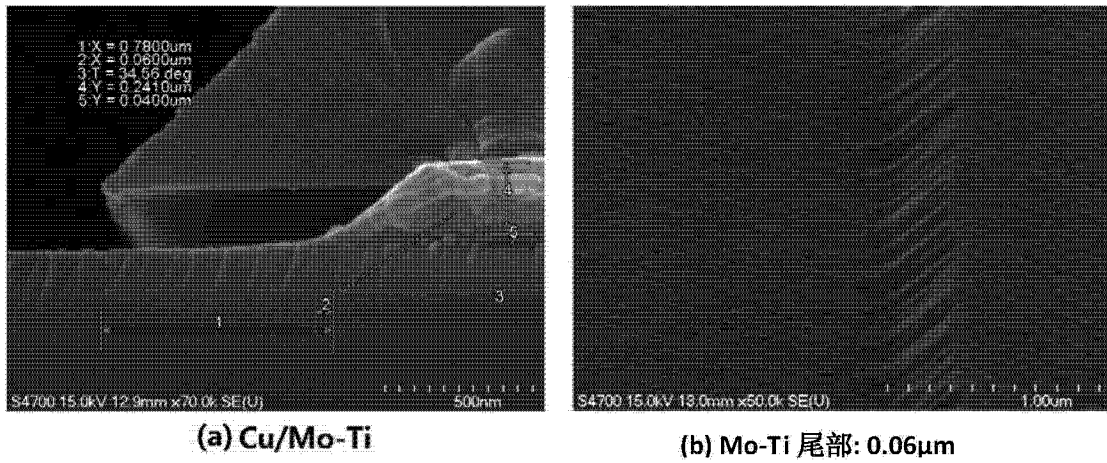


图 1

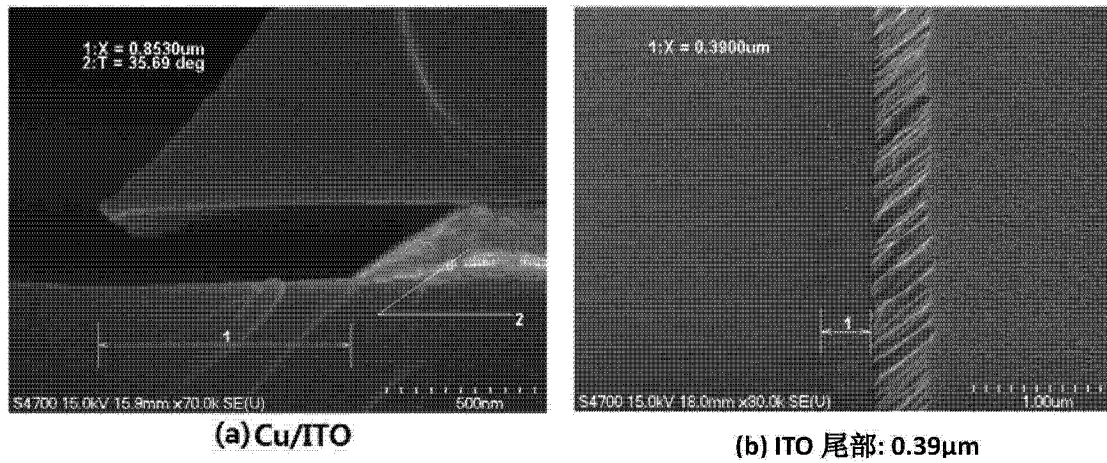


图 2

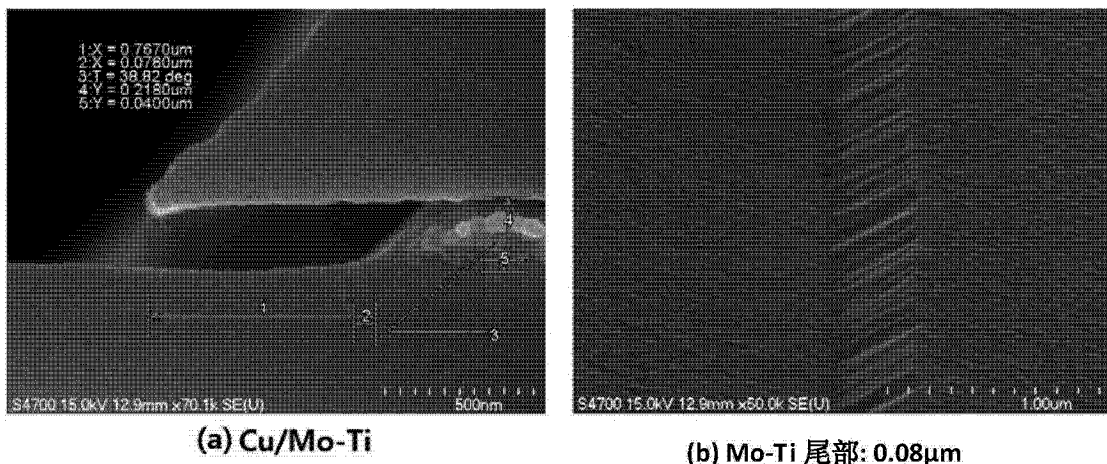


图 3

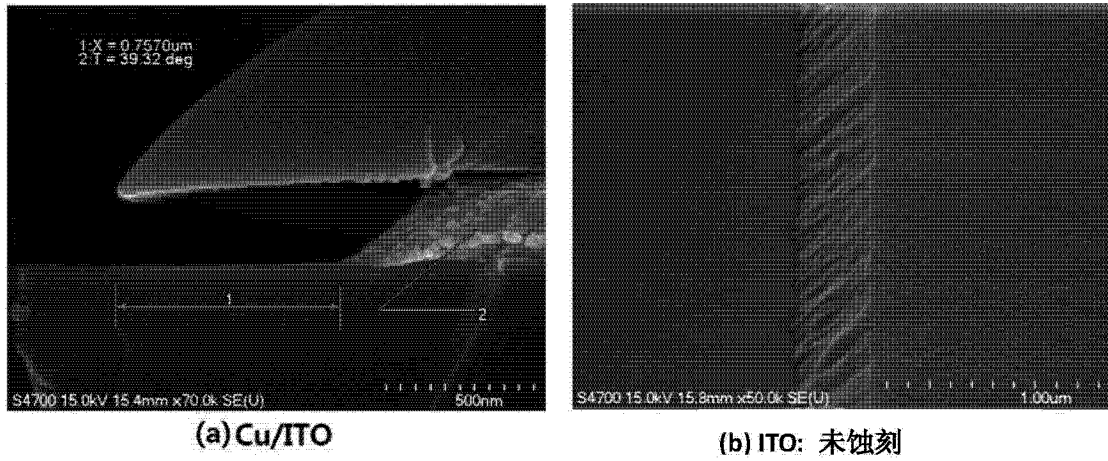


图 4

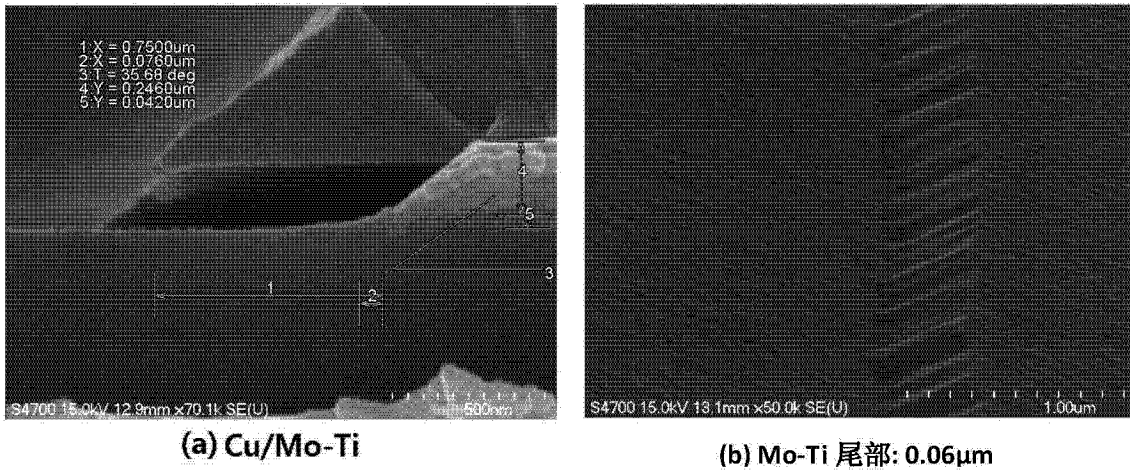


图 5

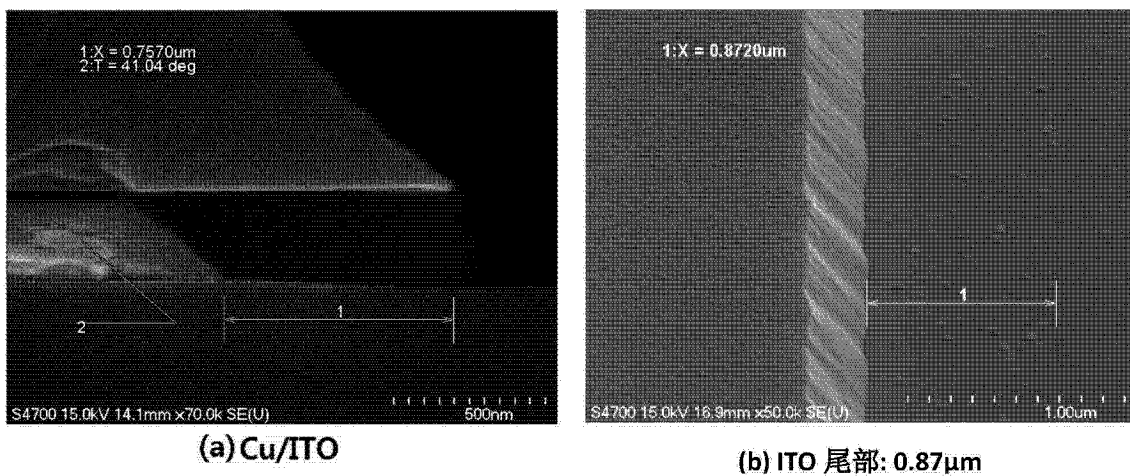


图 6