



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월14일
(11) 등록번호 10-0758865
(24) 등록일자 2007년09월10일

(51) Int. Cl.

G02F 1/136(2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0066128

(22) 출원일자 2005년07월21일

심사청구일자 2005년07월21일

(65) 공개번호 10-2006-0053968

공개일자 2006년05월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2004-00256746 2004년09월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

1020040029560

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박남현

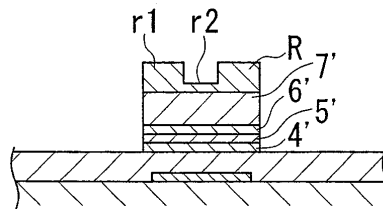
(54) 레지스트 패턴의 형성 방법 및 이것을 사용한 미세 패턴의 형성 방법 및 액정 표시 소자의 제조 방법

(57) 요약

(과제) 내에칭성 및 내열성이 우수한 계단형상 레지스트 패턴을 형성할 수 있도록 한다.

(해결수단) (A) 기체 (10) 상에 포토레지스트 피막을 형성하는 공정, 및 (B) 선택적 노광을 포함하는 포토리소그래피 공정을 거쳐 상기 포토레지스트 피막을 두꺼운 부분 (r1) 와 얇은 부분 (r2) 를 갖는 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 형상으로 패턴닝하는 공정을 갖는 레지스트 패턴의 형성 방법으로서, (a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (Mw) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지, (b) 나프토퀴논 디아지드기 함유 화합물, 및 (d) 유기 용제를 함유하여 이루어지는 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 상기 포토레지스트 피막을 형성하는 레지스트 패턴의 형성 방법.

대표도 - 도1d



특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 기체 (基體) 상에 포토레지스트 피막을 형성하는 공정; 및
- (B) 선택적 노광을 포함하는 포토리소그래피 공정을 통해 상기 포토레지스트 피막을 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴의 형상으로 패터닝하는 공정을 포함하는 레지스트 패턴의 형성 방법으로서,
- (a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (Mw) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지;
- (b) 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물; 및
- (d) 유기 용제를 함유하여 이루어지는 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 상기 포토레지스트 피막을 형성하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알칼리 가용성 노볼락 수지의 상기 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (Mw) 은 10000 이상인, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 포토레지스트 피막을 패터닝하는 공정 후,

(D) 포스트 베이킹 처리 (post-bake process) 를 행하는 공정을 포함하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (D) 포스트 베이킹 처리를 행하는 공정에서의 온도 조건을 120℃ 이하로 하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 (B) 포토레지스트 피막을 패터닝하는 공정과 상기 (D) 포스트 베이킹 처리를 행하는 공정 사이에, (C) UV 큐어 처리 (UV cure process) 를 행하는 공정을 포함하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

유리 기판 상에 게이트 전극, 제 1 절연막, 제 1 비정질 실리콘막, 에칭 스톱퍼막, 제 2 비정질 실리콘막, 및 소스 드레인 전극 형성용 금속막이 유리 기판측으로부터 순차적으로 적층되는 다층 구조를 갖는 구조물을 상기 기체로서 사용하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 7

(a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (Mw) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지, (b) 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 및 (d) 유기 용제를 함유하여 이루어지고,

제 1 항에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법에서 상기 포토레지스트 피막을 형성하는데 사용되는, 포지티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 8

제 1 항에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법으로 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴을 형성한 후,

(E) 상기 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 기체에 에칭 처리를 행한 후,

(F) 상기 계단형상 레지스트 패턴에 대해 애싱 처리 (ashing process)(회화 처리) 하여 상기 얇은 부분을 제거하고,

(G) 상기 얇은 부분을 제거한 후, 상기 두꺼운 부분을 마스크로 하여 상기 기체에 에칭 처리를 행하고,

그 후, (H) 상기 계단형상 레지스트 패턴의 두꺼운 부분을 제거하는 공정을 포함하는, 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 9

제 6 항에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법으로 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴을 형성한 후,

(E') 상기 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 소스 드레인 전극 형성용 금속막, 상기 제 2 비정질 실리카막, 상기 에칭 스톱퍼막, 및 상기 제 1 비정질 실리카막을 에칭 처리한 후,

(F) 상기 계단형상 레지스트 패턴에 대해 애싱 처리 (회화 처리) 하여 상기 얇은 부분을 제거하고,

(G') 상기 얇은 부분을 제거한 후, 상기 두꺼운 부분을 마스크로 하여 상기 소스 드레인 전극 형성용 금속막 및 상기 제 2 비정질 실리카막을 에칭 처리하여 상기 에칭 스톱퍼막층을 노출시키고,

그 후, (H) 상기 계단형상 레지스트 패턴의 두꺼운 부분을 제거하는 공정을 포함하는, 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 소스 드레인 전극 형성용 금속막의 에칭 처리는 습식 에칭 처리 또는 건식 에칭 처리이고,

상기 제 2 비정질 실리카막의 에칭 처리는 건식 에칭 처리인, 미세 패턴의 형성 방법.

청구항 11

(a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (Mw) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지,

(b) 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 및

(d) 유기 용제를 함유하여 이루어지고,

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 미세 패턴의 형성 방법에서 상기 포토레지스트 피막을 형성하는데 사용되는, 포지티브형 포토레지스트 조성물.

청구항 12

유리 기판 상에 화소 패턴을 형성하는 공정을 갖는 액정 표시 소자의 제조 방법으로서,

상기 화소 패턴을 제 8 항에 기재된 미세 패턴의 형성 방법에 의해 형성하는 액정 표시 소자의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 기재된 미세 패턴의 형성 방법으로 미세 패턴을 형성한 후,

(I) 상기 미세 패턴 상에 제 2 절연막을 형성하는 공정,

(J) 상기 제 2 절연막을 포토리소그래피에 의해 패터닝하는 공정,

(K) 상기 패터닝된 제 2 절연막상에 투명 도전막을 형성하는 공정, 및

(L) 상기 투명 도전막을 포토리소그래피에 의해 패터닝하는 공정을 포함하는, 액정 표시 소자의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

종래기술의 문헌 정보

- <29> 특허 문헌 1 : 일본 공개특허공보 2004-171002호
- <30> 특허 문헌 2 : 일본 공개특허공보 2002-334830호
- <31> 특허 문헌 3 : 일본 공개특허공보 2000-133636호
- <32> 특허 문헌 4 : 일본 공개특허공보 2000-131719호
- <33> 특허 문헌 5 : 일본 공개특허공보 평9-15851호
- <34> 특허 문헌 6 : 일본 특허 제2552648호

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <35> 본 발명은 레지스트 패턴의 형성 방법, 이것을 사용한 미세 패턴의 형성 방법 및 액정 표시 소자의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 이러한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 미세 패턴의 형성 방법에 바람직하게 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물에 관한 것이다.
- <36> 예를 들어, 액정 표시 소자의 TFT (박막 트랜지스터) 어레이 기관의 제조에는 포토레지스트 피막을 사용한 포토 리소그래피 공정이 사용되고 있다.
- <37> 도 2 ~ 15 는 도 16 에 나타내는 구조의 α -Si (비정질 실리카) 형 TFT 어레이 기관을 제조하는 공정의 예를 나타낸 것이다. 이 예에서는, 먼저, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 유리 기관 (1) 상에 게이트 전극층 (2') 을 형성한다.
- <38> 다음으로, 게이트 전극층 (2') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하고, 도 3 에 나타내는 바와 같이 레지스트 패턴 (R1) 을 형성한다 (제 1 포토리소그래피 공정).
- <39> 그리고, 획득된 레지스트 패턴 (R1) 을 마스크로 하여 게이트 전극층 (2') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R1) 을 제거함으로써, 도 4 에 나타내는 바와 같이 게이트 전극 (2) 을 형성한다.
- <40> 이어서, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 게이트 전극 (2) 이 형성된 유리 기관 (1) 상에 제 1 절연막 (3) 을 형성하고, 또한 그 위에 제 1 α -Si 층 (4') 및 에칭 스톱퍼막 (5') 을 순차로 형성한다.
- <41> 에칭 스톱퍼막 (5') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 6 에 나타내는 바와 같이 레지스트 패턴 (R2) 을 형성한다 (제 2 포토리소그래피 공정).
- <42> 그리고, 획득된 레지스트 패턴 (R2) 을 마스크로 하여 에칭 스톱퍼막 (5') 및 제 1 α -Si 층 (4') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R2) 을 제거함으로써, 도 7 에 나타내는 패터닝된 제 1 α -Si 층 (4) 과 에칭 스톱퍼막 (5) 의 적층체를 형성한다.
- <43> 그 위에, 도 8 에 나타내는 바와 같이, 제 2 α -Si 층 (6') 및 소스 드레인 전극 형성용 금속막 (7') 을 순차로 형성한다.
- <44> 그리고, 상기 금속막 (7') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 9 에 나타내는 레지스트 패턴 (R3) 을 형성한다 (제 3 포토리소그래피 공정).
- <45> 그 후, 획득된 레지스트 패턴 (R3) 을 마스크로 하여 금속막 (7') 및 제 2 α -Si 층 (6') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R3) 을 제거함으로써, 도 10 에 나타내는 바와 같이, 에칭 스톱퍼막 (5) 상에 패터닝된 제 2 α -Si 층 (6) 과 소스 전극 및 드레인 전극 (7) 을 형성한다.

- <46> 이어서, 도 11 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 제 2 절연막 (8') 을 형성한다.
- <47> 그리고, 상기 제 2 절연막 (8') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 12 에 나타내는 레지스트 패턴 (R4) 을 형성한다 (제 4 포토리소그래피 공정).
- <48> 그 후, 획득된 레지스트 패턴 (R4) 을 마스크로 하여 제 2 절연막 (8') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R4) 을 제거함으로써, 도 13 에 나타내는 바와 같이, 컨택트 홀을 갖는 형상으로 패터닝된 제 2 절연막 (8) 을 형성한다.
- <49> 이어서, 도 14 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (1) 상에 투명 도전막 (9') 을 형성한다.
- <50> 그리고, 상기 투명 도전막 (9') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 15 에 나타내는 레지스트 패턴 (R5) 을 형성한다 (제 5 포토리소그래피 공정).
- <51> 그 후, 획득된 레지스트 패턴 (R5) 을 마스크로 하여 투명 도전막 (9') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R5) 을 제거함으로써, 도 16 에 나타내는 바와 같이 패터닝된 투명 도전막 (9) 이 형성되고, TFT 어레이 기판이 획득된다.
- <52> 이러한 공정을 거쳐 TFT 어레이 기판을 제작하는 방법에 있어서는, 포토마스크를 사용하여 선택 노광을 행하는 포토리소그래피 공정이 합계 5 회 (제 1 ~ 제 5 포토리소그래피 공정) 행해지고 있었다.
- <53> 그런데, 최근 액정 표시 소자의 저가격화가 강하게 요구되고 있어, 그를 위해 제조 공정의 간략화, 레지스트 소비량의 억제 등이 요구되고 있다.
- <54> 그래서, 이러한 요구에 응하기 위해, 영역에 따라 두께를 다르게 한 계단형상 레지스트 패턴을 사용함으로써, 종래에는 2 회의 포토리소그래피 공정을 사용하고 있었던 공정을 1 회의 포토리소그래피 공정으로 행하는 방법이 제안되어 있다. 이 방법에서는, 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 에칭한 후, 그 두께의 차이를 이용함으로써, 포토리소그래피 공정에 의하지 않고 이 계단형상 레지스트 패턴의 평면 형상을 변형시킨 것을 다시 마스크로서 사용하여 에칭을 행한다.
- <55> 특허 문헌 1 ~ 4 에는 포토리소그래피 공정의 횟수를 삭감하는 기술에 대하여 기재되어 있고, 특허 문헌 5 ~ 6 에는 레지스트 패턴에 대해 자외선 조사 처리를 행하는 것에 대하여 기재되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <56> 상기 방법에 의하면, 이론적으로는 포토리소그래피 공정의 횟수를 줄일 수 있기 때문에, 이에 의해 포토레지스트의 소비량을 억제할 수 있고, 공정도 간략화되므로, 저렴한 액정 표시 소자의 제조에 유효할 것으로 기대된다.
- <57> 그러나, 종래의 액정 표시 소자의 제조에 바람직한 것으로 여겨져 온 레지스트 재료로 이러한 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고자 해도, 내에칭성이나 내열성이 불충분해져 이러한 방법을 실현하는 것은 어렵다.
- <58> 구체적으로는, 상기 기술한 바와 같이, 계단형상 레지스트 패턴은 그 변형전과 변형후에 에칭의 마스크로서 사용되기 때문에, 높은 에칭 내성을 갖는 것이 필요한데, 그와 같은 높은 에칭 내성을 갖는 계단형상 레지스트 패턴을 형성하는 것은 곤란하다.
- <59> 또한, 액정 표시 소자의 제조에 사용되는 레지스트 패턴은 에칭 프로세스나 임플래이션 프로세스에 견딜 수 있도록 포스트 베이킹 처리 (post-bake process) 를 하여 내열성을 높이는 것이 행해지는 경우가 있는데, 종래의 액정 표시 소자의 제조에 바람직하다고 여겨져 왔던 레지스트 재료는 저렴하고 또한 고감도인 반면, 내열성이 떨어지는 경향이 있기 때문에, 포스트 베이킹 처리에 의해 계단형상 레지스트 패턴이 플로되어 두께를 다르게 한 형상을 유지하는 것이 어렵다.
- <60> 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것으로, 내에칭성 및 내열성이 우수하고, 계단형상 레지스트 패턴을 형성할 수 있도록 한 레지스트 패턴의 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <61> 또한 본 발명은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법을 사용한 미세 패턴의 형성 방법, 및 그것을 사용한 액정 표시 소자의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<62> 또한 본 발명은, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법 및 미세 패턴의 형성 방법에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

<63> 과제를 해결하기 위한 수단

<64> 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법은 (A) 기체상에 포토레지스트 피막을 형성하는 공정, 및 (B) 선택적 노광을 포함하는 포토리소그래피 공정을 거쳐 상기 포토레지스트 피막을 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴의 형상으로 패터닝하는 공정을 갖는 레지스트 패턴의 형성 방법으로서, 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (M_w) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지, 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 및 유기 용제를 함유하여 이루어지는 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 상기 포토레지스트 피막을 형성한다.

<65> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서, 상기 기체로서 유리 기판상에 게이트 전극, 제 1 절연막, 제 1 비정질 실리카막, 에칭 스톱퍼막, 제 2 비정질 실리카막, 및 소스 드레인 전극 형성용 금속막이 유리 기판측으로부터 순차로 적층된 다층 구조를 갖는 것을 사용해도 된다.

<66> 또한 본 발명은 (a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (M_w) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지, (b) 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 및 (d) 유기 용제를 함유하여 이루어지고, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에서의 상기 포토레지스트 피막의 형성에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다.

<67> 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법으로 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴을 형성한 후, (E) 그 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 상기 기체에 에칭 처리를 행한 후, (F) 그 계단형상 레지스트 패턴에 대해 애싱 처리 (ashing process)(회화 (灰化) 처리) 하여 상기 얇은 부분을 제거하고, (G) 상기 얇은 부분을 제거한 후, 상기 두꺼운 부분을 마스크로 하여 상기 기체에 에칭 처리를 행하고, 그러한 후에 (H) 상기 계단형상 레지스트 패턴의 두꺼운 부분을 제거하는 공정을 갖는다.

<68> 또는, 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법은 상기 다층 구조를 갖는 기체를 사용하는 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법으로 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 계단형상 레지스트 패턴을 형성한 후, (E') 그 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 소스 드레인 전극 형성용 금속막, 제 2 비정질 실리카막, 에칭 스톱퍼막, 및 제 1 비정질 실리카막을 에칭 처리한 후, (F) 상기 계단형상 레지스트 패턴에 대해 애싱 처리 (회화 처리) 하여 상기 얇은 부분을 제거하고, (G') 상기 얇은 부분을 제거한 후, 상기 두꺼운 부분을 마스크로 하여 상기 소스 드레인 전극 형성용 금속막 및 상기 제 2 비정질 실리카막을 에칭 처리하여 상기 에칭 스톱퍼막층을 노출시키고, 그러한 후에 (H) 상기 계단형상 레지스트 패턴의 두꺼운 부분을 제거하는 공정을 갖는다.

<69> 또한 본 발명은 (a) 겔 투과 크로마토그래피에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (M_w) 이 8000 을 초과하는 알칼리 가용성 노볼락 수지, (b) 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물, 및 (d) 유기 용제를 함유하여 이루어지고, 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법에서의 상기 포토레지스트 피막의 형성에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물을 제공한다.

<70> 본 발명의 액정 표시 소자의 제조 방법은 유리 기판상에 화소 패턴을 형성하는 공정을 갖는 액정 표시 소자의 제조 방법으로서, 상기 화소 패턴의 일부를 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법에 의해 형성한다.

<71> 또는, 본 발명의 액정 표시 소자의 제조 방법은 상기 다층 구조를 갖는 기체를 사용하는 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법으로 미세 패턴을 형성한 후, (I) 그 미세 패턴상에 제 2 절연막을 형성하는 공정, (J) 제 2 절연막을 포토리소그래피에 의해 패터닝하는 공정, (K) 패터닝된 제 2 절연막상에 투명 도전막을 형성하는 공정, (L) 투명 도전막을 포토리소그래피에 의해 패터닝하는 공정을 갖는다.

<72> 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

<73> <포지티브형 포토레지스트 조성물 [(a) 성분]

<74> 본 발명에 관한 포지티브형 레지스트 조성물의 알칼리 가용성 노볼락 수지 (a) 는 포지티브형 포토레지스트 조성물에 있어서 피막 형성 물질로서 통상 사용될 수 있는 것 중에서 임의로 선택하여 이용할 수 있고, (a) 성분 전체로서 겔 투과 크로마토그래피 (본 명세서에 있어서 GPC 라고 약기하는 경우도 있음) 에 의한 폴리스티렌 환산 질량 평균 분자량 (본 명세서에 있어서 M_w 라고만 기재하는 경우도 있음) 이 8000 을 초과하도록 조제되어

있는 것이면 된다.

- <75> (a) 성분의 Mw 를 8000 초과로 함으로써, 포스트 베이킹 처리시의 가열 등에 있어서 플로 현상이 생기지 않을 정도의 고내열성을 가짐과 함께, 내에칭성이 양호하고, 특히 내건식 에칭성이 우수한 계단형상 레지스트 패턴을 실현할 수 있다. Mw 의 값이 클수록 더욱 높은 내열성 및 내에칭성을 달성할 수 있다. (a) 성분의 Mw 의 보다 바람직한 범위는 10000 이상이다. 단, (a) 성분의 Mw 가 너무 크면 레지스트 감도가 떨어지는 경향이 있기 때문에, (a) 성분의 Mw 의 상한치는 80000 이하로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 50000 이하이다.
- <76> 알칼리 가용성 노블락 수지 (a) 의 구체예로는 하기에 예시하는 페놀류와, 하기에 예시하는 알데히드류를 산촉매하에서 반응시켜 얻어지는 노블락 수지를 들 수 있다.
- <77> 상기 페놀류로는, 예를 들어 페놀 ; m-크레졸, p-크레졸, o-크레졸 등의 크레졸류 ; 2,3-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,5-크실레놀, 3,4-크실레놀 등의 크실레놀류 ; m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-에틸페놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 2,3,5-트리에틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 3-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸-5-메틸페놀 등의 알킬페놀류 ; p-메톡시페놀, m-메톡시페놀, p-에톡시페놀, m-에톡시페놀, p-프로폭시페놀, m-프로폭시페놀 등의 알콕시페놀류 ; o-이소프로페닐페놀, p-이소프로페닐페놀, 2-메틸-4-이소프로페닐페놀, 2-에틸-4-이소프로페닐페놀 등의 이소프로페닐페놀류 ; 페닐페놀 등의 아릴페놀류 ; 4,4'-디히드록시비페닐, 비스페놀 A, 레졸시놀, 히드로퀴논, 피로갈롤 등의 폴리히드록시페놀류 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 페놀류 중에서는 특히 m-크레졸, p-크레졸, 2,3,5-트리메틸페놀이 바람직하다.
- <78> 상기 알데히드류로는, 예를 들어 포름알데히드, 파라포름알데히드, 트리옥산, 아세트알데히드, 프로피온알데히드, 부틸알데히드, 트리메틸아세트알데히드, 아크롤레인, 크로톤알데히드, 시클로헥산알데히드, 푸르푸랄, 푸릴아크롤레인, 벤즈알데히드, 테레프탈알데히드, 페닐아세트알데히드, α-페닐프로필알데히드, β-페닐프로필알데히드, o-히드록시벤즈알데히드, m-히드록시벤즈알데히드, p-히드록시벤즈알데히드, o-메틸벤즈알데히드, m-메틸벤즈알데히드, p-메틸벤즈알데히드, o-클로로벤즈알데히드, m-클로로벤즈알데히드, p-클로로벤즈알데히드, 신남알데히드 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 또한 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 알데히드류 중에서는 입수의 용이성에서 포름알데히드가 바람직한데, 특히 내열성을 향상시키기 위해서는 히드록시벤즈알데히드류와 포름알데히드를 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- <79> 상기 산성 촉매로는 염산, 황산, 포름산, 옥살산, 파라톨루엔술포산 등을 사용할 수 있다.
- <80> 또한 (a) 성분 중의 2핵체 함유량을 낮게 억제함으로써, 포스트 베이킹 등의 가열 처리가 행해졌을 때의 탈가스량을 저감시켜 계단형상 레지스트 패턴의 쉬링크 현상, 마크로포러스, 크랙 등의 발생을 방지할 수 있음과 함께, 계단형상 레지스트 패턴으로부터의 탈가스에 의한 처리실내의 오염을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.
- <81> 여기에서, 본 발명에서의 2핵체는 2 개의 페놀핵을 갖는 축합체 분자이고, 2핵체 함유량은 GPC 에 의한 검출 파장 280nm 에서의 크로마토그램상에서의 존재비율이다. 본 명세서에 있어서, 2핵체의 함유량은 구체적으로는 다음의 GPC 시스템을 사용하여 측정된 값을 사용한다.
- <82> 장치명 : SYSTEM 11 (제품명, 쇼와전공사 제조) 프리칼럼 : KF-G (제품명, Shodex 사 제조) 칼럼 : KF-802 (제품명, Shodex 사 제조) 검출기 : UV41 (제품명, Shodex 사 제조), 280nm 에서 측정.
- <83> 용매 등 : 유량 1.0ml/분으로 테트라히드로푸란을 흘리고, 35℃ 에서 측정.
- <84> (a) 성분 중의 2핵체 함유량은 4.0% 이하인 것이 바람직하다. (a) 성분에서의 2핵체 함유량은 작을수록 가열시의 탈가스량을 더욱 저감시킬 수 있는데, 2핵체 함유량이 작을수록 제조 비용이 증대되기 때문에, (a) 성분 중의 2핵체 함유량의 하한치는 0.1% 정도로 하는 것이 바람직하다. (a) 성분 중의 2핵체 함유량의 보다 바람직한 범위는 1.0 ~ 3.0% 정도이다.
- <85> (a) 성분의 Mw 및 2핵체 함유량은 통상의 노블락 수지의 합성 반응에 의해 페놀류와 알데히드류의 축합물을 합성하고, 그러한 후에 기지의 분별 등의 조작에 의해 저분자 영역을 절단함으로써 조정할 수 있다.
- <86> 분별 등의 처리는, 예를 들어 축합 반응에 의해 획득된 노블락 수지를 양용매, 예를 들어 메탄올, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤이나, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 테트라히드로푸란 등에 용해하고, 이어서 수중에 부어 침전시키는 등의 방법에 의해 행할 수 있다.

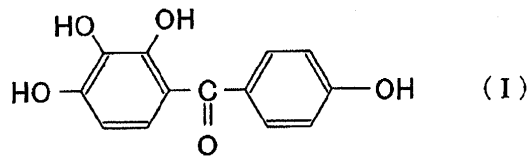
<87> 또는, 노볼락 수지의 합성 반응 (축합 반응) 의 도중에서 예를 들어 수증기 증류를 행함으로써도 2핵체 함유량을 감소시킬 수 있다 (일본 공개특허공보 2000-13185호).

<88> (a) 성분은 1 종의 노볼락 수지로 이루어져 있어도 되고, 2 종 이상의 노볼락 수지로 이루어져 있어도 된다.
2 종 이상의 노볼락 수지로 이루어지는 경우, Mw 가 8000 을 초과하고, 바람직하게는 2핵체 함유량 4% 이하의 범위에 포함되지 않는 노볼락 수지를 함유해도 되고, (a) 성분 전체로서 Mw 가 8000 을 초과하고, 바람직하게는 2핵체 함유량 4% 이하로 되어 있으면 된다. 따라서, Mw 및 2핵체 함유량이 서로 다른 2 종 이상의 노볼락 수지를 적절히 혼합하여 사용함으로써, (a) 성분의 Mw 및 2핵체 함유량을 조정할 수 있다.

<89> [(b)성분] (b) 나프토크논디아지드기 함유 화합물은 감광성 성분이다. 그 (b) 성분으로는, 예를 들어 종래부터 액정 표시 소자 제조용 포지티브형 포토레지스트 조성물의 감광성 성분으로서 사용되어 온 것을 사용할 수 있다.

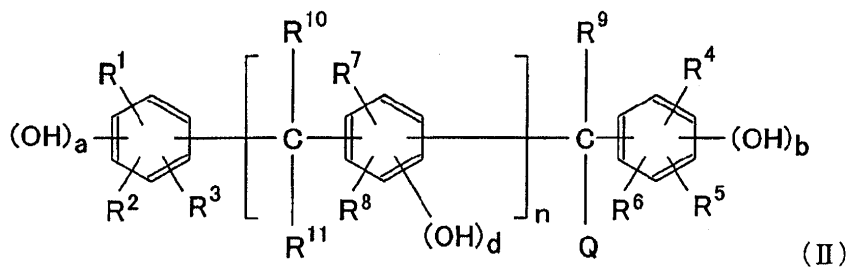
<90> 예를 들어, (b) 성분으로서 하기 식 (I) 로 표시되는 페놀성 수산기 함유 화합물과 1,2-나프토크논디아지드술폰산 화합물의 에스테르화 반응 생성물 (b1) 및/또는 하기 식 (II) 로 표시되는 페놀성 수산기 함유 화합물과 1,2-나프토크논디아지드술폰산 화합물의 에스테르화 반응 생성물 (b2) 을 바람직하게 사용할 수 있다. 상기 1,2-나프토크논디아지드술폰산 화합물은, 바람직하게는 1,2-나프토크논디아지드-5-술폰닐 화합물이다.

<91> (화학식 1)



<92>

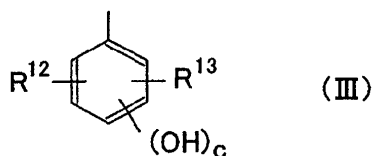
<93> (화학식 2)



<94>

<95> [식 중, R¹ ~ R⁸ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기를 표시하고 ; R⁹ ~ R¹¹ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기를 표시하고 ; Q 는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, R⁹ 와 결합하고, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 또는 하기 화학식 (III) 으로 표시되는 잔기

<96> (화학식 3)



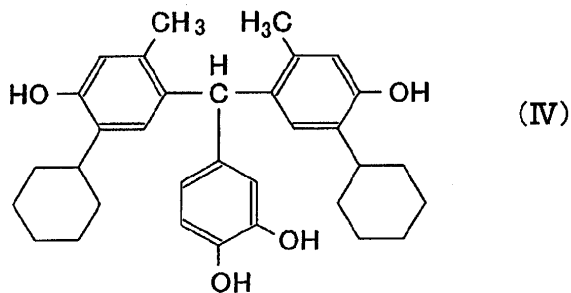
<97>

<98> (식 중, R¹² 및 R¹³ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기를 표시하고 ; c 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 를 표시하고 ; a, b 는 1 ~ 3 의 정수를 표시하고 ; d 는 0 ~ 3 의 정수를 표시하고 ; n 은 0 ~ 3 의 정수를 표시한다]

<99> (b1) 성분의 평균 에스테르화율은 50 ~ 70%, 바람직하게는 55 ~ 65% 이고, 50% 미만에서는 현상후의 막 감소가 발생하기 쉬워 잔막물이 낮아지는 점에서 문제가 있고, 70% 를 초과하면, 보존 안정성이 저하되는 경향이 있기 때문에 바람직하지 않다. (b2) 성분의 평균 에스테르화율은 40 ~ 60%, 바람직하게는 45 ~ 55% 이고, 40% 미만에서는 현상후의 막 감소가 발생하기 쉬워 잔막물이 낮아지기 쉽다. 60% 를 초과하면, 감도가 현저하게 열화되는 경향이 있다.

<100> (b2) 성분으로는 하기 식 (IV) 로 표시되는 페놀성 수산기 함유 화합물과 1,2-나프토크논디아지드술폰산 화합물의 에스테르화 반응 생성물 (b3) 이 특히 고해상도의 레지스트 패턴의 형성능이 우수하여 바람직하다.

<101> (화학식 4)



<102>

<103> 또한 (b) 성분은 상기 감광성 성분 외에, 다른 퀴논디아지드에스테르화물을 사용할 수 있는데, 그들의 사용량은 (b) 성분 중 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

<104> 포토레지스트 조성물에서의 (b) 성분의 배합량은 알칼리 가용성 노블락 수지 (a) 와 후술하는 페놀성 수산기 함유 화합물 (c) 의 합계량 100 질량부에 대해 15 ~ 40 질량부로 하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 30 질량부의 범위내로 하는 것이 바람직하다. (b) 성분의 함유량이 상기 범위보다 적으면, 전사성이 크게 저하되어 원하는 형상의 레지스트 패턴이 형성되지 않게 된다. 한편, 상기 범위보다 많으면 감도나 해상성이 열화되고, 또한 현상 처리후에 잔사물이 발생하기 쉬워진다.

<105> (b) 성분으로서 특히 (b1) 은 매우 저렴하면서, 고감도의 포토레지스트 조성물을 조제할 수 있고, 내열성도 우수한 점에서 바람직하다.

<106> 또한 (b) 성분은 현상 공정에서 사용하는 노광 파장에 따라 바람직한 것을 선택할 수 있다. 예를 들어 선택 노광을 행하는 공정에서, ghi 선 (g 선, h 선, 및 i 선) 노광을 행하는 경우에는 (b1) 을 바람직하게 사용할 수 있고, i 선 노광을 행하는 경우에는 (b2) 성분을 사용하거나, 또는 (b1) 과 (b2) 를 병용하는 것이 바람직하다.

<107> 특히 i 선 노광을 행할 때, (b1) 과 (b2) 를 병용하는 경우에는 이들의 배합 비율을 (b2) 에 대해 (b1) 을 50 질량부 이하로 하는 것이 바람직하다. (b1) 의 배합량이 너무 많으면 해상성이나 감도가 크게 저하될 우려가 있다.

<108> [(c) 성분]

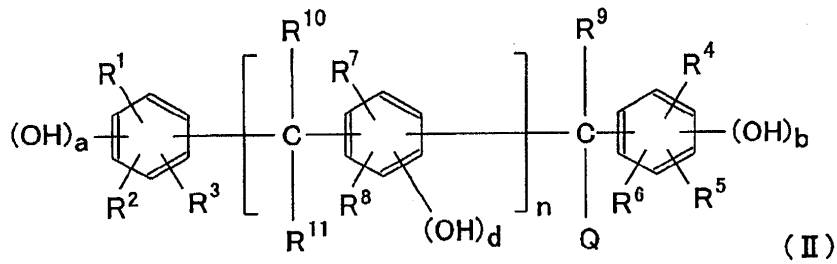
<109> 본 발명에 관한 포지티브형 포토레지스트 조성물에 분자량이 1000 이하의 페놀성 수산기 함유 화합물 (c) 를 함유시키는 것이 바람직하고, 이에 의해 감도 향상 효과가 획득된다.

<110> 특히, 액정 표시 소자의 제조 분야에서는 스루풋의 향상이 매우 큰 문제이고, 또한 레지스트 소비량이 많으므로, 포토레지스트 조성물에 있어서는 고감도이며 더욱이 저렴한 것이 바람직하고, 상기 (c) 성분을 사용하면, 비교적 저렴하게 고감도화를 달성할 수 있기 때문에 바람직하다. 또한 (c) 성분을 함유시키면, 레지스트 패턴에 있어서 표면 난용화층이 강하게 형성되므로, 현상시에 미노광 부분의 레지스트막의 막 감소량이 적어 현상 시간의 차이로부터 생기는 현상 불균일의 발생이 억제되어 바람직하다.

<111> (c) 성분의 분자량이 1000 을 초과하면, 감도의 향상 효과가 그다지 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다.

<112> 상기 (c) 성분으로는 종래의 액정 표시 소자 제조용 포지티브형 포토레지스트 조성물에 사용되고 있는 분자량 1000 이하의 페놀성 수산기 함유 화합물을 적절히 사용할 수 있는데, 하기 일반식 (II) 로 표시되는 페놀성 수산기 함유 화합물은 감도를 효과적으로 향상시킬 수 있고, 내열성도 양호하기 때문에 보다 바람직하다.

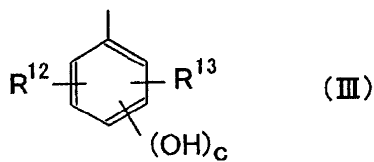
<113> (화학식 5)



<114>

<115> [식 중, $R^1 \sim R^8$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기를 표시하고 ; $R^9 \sim R^{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기를 표시하고 ; Q 는 수소 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, R^9 와 결합하고, 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기, 또는 하기 화학식 (III) 으로 표시되는 잔기

<116> (화학식 6)



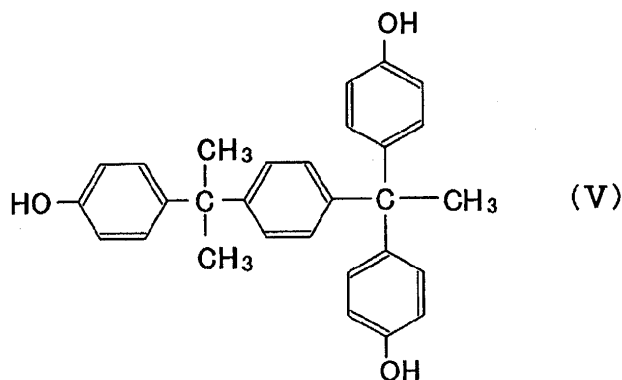
<117>

<118> (식 중, R^{12} 및 R^{13} 은 각각 독립적으로 수소 원자, 할로젠 원자, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소 원자수 1 ~ 6 의 알콕시기, 또는 탄소 원자수 3 ~ 6 의 시클로알킬기를 표시하고 ; c 는 1 ~ 3 의 정수를 나타낸다) 를 표시하고 ; a, b 는 1 ~ 3 의 정수를 표시하고 ; d 는 0 ~ 3 의 정수를 표시하고 ; n 은 0 ~ 3 의 정수를 표시한다]

<119> 이들은 어느 1 종을 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

<120> 당해 페놀 화합물 중에서도, 하기 식 (V) 로 나타나는 화합물 (1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠), 및 비스(2,3,5-트리메틸-4-히드록시페닐)-2-히드록시페닐메탄은 고감도화, 고잔막물화가 우수하므로 특히 바람직하고, 특히 상기 식 (V) 로 나타나는 화합물이 고감도화가 우수한 점에서 바람직하다.

<121> (화학식 7)



<122>

<123> (c) 성분의 배합량은 (a) 성분인 알칼리 가용성 노볼락 수지 100 질량부에 대해 1 ~ 25 질량부, 바람직하게는 5 ~ 20 질량% 의 범위가 바람직하다. 포토레지스트 조성물에서의 (c) 성분의 함유량이 너무 적으면, 고감도화, 고잔막물화의 향상 효과가 충분히 얻어지지 않고, 너무 많으면 현상후의 기관 표면에 잔사물이 발생하기

쉽고, 또 원료 비용도 높아지므로 바람직하지 않다.

- <124> [(d) 성분]
- <125> 본 발명에 관한 포토레지스트 조성물은 (a) 및 (b) 성분, 바람직하게는 (a) ~ (c) 성분과, 각종 첨가 성분을 유기 용제 (d) 에 용해하여 용액의 형태로 사용하는 것이 바람직하다.
- <126> 유기 용제 (d) 로는 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 가 도포성이 우수하고, 대형 유리 기관상에서의 레지스트 피막의 막두께 균일성이 우수한 점에서 바람직하다.
- <127> PGMEA 는 단독 용매로 사용하는 것이 가장 바람직한데, PGMEA 이외의 용매도 사용할 수 있고, 예를 들어 젯산 에틸, γ -부티로락톤, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등을 들 수 있다.
- <128> 젯산 에틸을 사용하는 경우에는 PGMEA 에 대해 질량비로 0.1 ~ 10 배량, 바람직하게는 1 ~ 5 배량의 범위로 배합하는 것이 바람직하다.
- <129> 또한, γ -부티로락톤을 사용하는 경우에는 PGMEA 에 대해 질량비로 0.01 ~ 1 배량, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 배량의 범위로 배합하는 것이 바람직하다.
- <130> 본 발명에 있어서, 계단형상 레지스트 패턴을 형성하기 위한 레지스트 피막을 형성할 때에는 상기 포토레지스트 피막의 두께를 1.0 ~ 3.0 μ m, 특히 바람직하게는 1.5 ~ 2.5 μ m 의 막두께로 형성할 필요가 있는데, 그를 위해서는 이들 유기 용제를 사용하여 포토레지스트 조성물 중에 있어서의 상기 (a) ~ (c) 성분의 합계량이 조성물의 전체 질량에 대해 30 질량% 이하, 바람직하게는 20 ~ 28 질량% 가 되도록 조정하는 것이 양호한 도포성을 획득하는데 있어서 바람직하다.
- <131> [그 밖의 성분]
- <132> 본 발명에 관한 포토레지스트 조성물에는 추가로 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 계면 활성제, 보존 안정제 등의 각종 첨가제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 할레이션 방지를 위한 자외선 흡수제, 예를 들어 2,2',4,4'-테트라히드록시벤조페논, 4-디메틸아미노-2',4'-디히드록시벤조페논, 5-아미노-3-메틸-1-페닐-4-(4-히드록시페닐아조)피라졸, 4-디메틸아미노-4'-히드록시아조벤젠, 4-디에틸아미노-4'-에톡시아조벤젠, 4-디에틸아미노아조벤젠, 쿠르쿠민 등이나, 또한 스트리레이션 방지를 위한 계면 활성제, 예를 들어 플로라드 FC-430, FC431 (상품명, 스미토모 3M (주) 제조), 에프톱 EF122A, EF122B, EF122C, EF126 (상품명, 토켄프로덕츠 (주) 제조) 등의 불소계 계면 활성제, 메가팩 R-60 (상품명, 다이닛폰인크화학공업사 제조) 등의 불소-규소계 계면 활성, BYK-310 (상품명, 빅케미사 제조) 등을 적절히 함유시킬 수 있다.
- <133> 이하, 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법 및 이것을 사용한 미세 패턴의 형성 방법의 실시 형태를 액정 표시 소자의 제조에 적용한 예를 들어 도 1 을 참조하면서 설명한다.
- <134> 먼저 기체를 준비한다. 본 발명에서의 기체는 특별히 한정되지 않지만, 기관상에 에칭되어야 하는 층이 2 층 이상 적층되어 있는 기체를 사용하면, 본 발명에 의한 효과가 유효하게 얻어지기 때문에 바람직하다.
- <135> 액정 표시 소자를 제조하는 경우에는 기체 (10) 로서, 예를 들어 도 1(a) 에 나타내는 바와 같이, 유리 기관 (1) 상에 게이트 전극 (2), 제 1 절연막 (3), 제 1 비정질 실리카막 (4'), 에칭 스톱퍼막 (5'), 제 2 비정질 실리카막 (6'), 및 소스 드레인 전극 형성용 금속막 (7') 이 유리 기관 (1) 측으로부터 순차로 적층된 다층 구조를 갖는 것이 사용된다. 게이트 전극 (2) 의 패턴닝은 상기 기술한 도 2 ~ 도 4 에 나타난 수순 (제 1 포토리소그래피 공정을 포함) 으로 행할 수 있다.
- <136> 유리 기관의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 500 × 600mm² 이상, 특히 바람직하게는 550 × 650mm² 이상의 대형 기관으로 할 수도 있다.
- <137> 게이트 전극 (2) 은, 예를 들어 알루미늄 (Al), 크롬 (Cr), 티탄 (Ti) 또는 몰리브덴 (Mo) 등의 금속 등의 도전성 재료를 사용하여 형성된다. 제 1 절연막 (3) 은, 예를 들어 SiN_x 로 형성된다.
- <138> 에칭 스톱퍼막 (5') 은, 예를 들어 SiN_x 로 형성된다.
- <139> 소스 드레인 전극 형성용 금속막 (7') 은, 예를 들어 티탄 (Ti) 과 알루미늄 (Al) 과 티탄 (Ti) 을 이 순서로 적층한 적층막으로 구성된다.
- <140> (A) 먼저, 기체 (10) 상에 포토레지스트 피막 (R') 을 형성한다. 구체적으로는 기체 (10) 상에 상기 기술한

본 발명의 포토레지스트 조성물을 도포하고, 100 ~ 140℃ 정도로 가열 건조 (프리베이크) 함으로써 포토레지스트 피막 (R') 을 형성한다.

- <141> 포토레지스트 피막 (R') 의 두께는 1.0 ~ 3.0 μ m 정도로 하는 것이 바람직하다. 포토레지스트 피막 (R') 의 두께를 이 범위내로 하는 것은 레지스트 감도와 제조 안정성의 양립의 면에서 바람직하다.
- <142> (B) 이어서, 포토리소그래피 공정을 거쳐 도 1(b) 에 나타내는 바와 같이, 포토레지스트 피막 (R') 을 두꺼운 부분 (r1) 와 얇은 부분 (r2) 를 갖는 패턴 형상으로 패터닝한다. 구체적으로는, 예를 들어 하프 톤 마스크 등의 투과율이 설정된 마스크 (레티클) 를 사이에 두고 포토레지스트 피막 (R') 에 대해 선택적 노광을 행하고, 이어서 현상, 물세정함으로써, 영역에 따라 두께가 다르고, 두꺼운 부분 (r1) 와 얇은 부분 (r2) 를 갖는 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 형성한다 (제 2 포토리소그래피 공정).
- <143> 계단형상 레지스트 패턴 (R) 에서의 두꺼운 부분 (r1) 와 얇은 부분 (r2) 의 두께의 차이는, 나중의 애싱 처리에 의해 얇은 부분 (r2) 만을 제거하고 두꺼운 부분 (r1) 를 바람직한 두께로 남기기 위해서는 0.5 ~ 1.5 μ m 정도로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직한 범위는 0.7 ~ 1.3 μ m 정도이다.
- <144> (C) 패터닝후, UV (자외선) 큐어 처리 (UV cure process) 를 행하는 것이 바람직하다.
- <145> 본 발명에 있어서, UV 큐어 처리는 필수는 아니지만, 이것을 행함으로써 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 내에칭성 및 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <146> UV 큐어는 공지된 방법을 사용하여 행할 수 있다. 예를 들어, 우시오전기사 제조 「제품명 : UMA-802-HC552」 등의 자외선 조사 장치를 사용하여 계단형상 레지스트 패턴 (R) 전면에 자외선을 조사한다.
- <147> 자외선의 조사 조건은 UV 큐어에 의해 레지스트 패턴의 형상을 변형시키지 않고, 내에칭성이 우수하고, 내열성이 양호한 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 얻기 위해서는 특히 Deep UV 영역으로부터 가시광 영역에 걸친 파장 (파장 200 ~ 500nm 정도) 의 자외선을 약 1000 ~ 50000mJ/cm² 정도의 조사량으로 조사하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 조사량은 2000 ~ 20000mJ/cm² 정도이다. 조사량은 조사하는 자외선의 강도와 조사 시간에 의해 제어할 수 있다.
- <148> 또, UV 큐어 (조사) 시에는 조사부에 주름의 발생이 일어나지 않도록 급격한 조사나 조사에 의한 온도 상승을 컨트롤하는 것이 바람직하다.
- <149> (D) 또한, 계단형상 레지스트 패턴 (R) 에 대해 포스트 베이크 처리를 행하는 것이 바람직하다.
- <150> UV 큐어 처리를 행하는 경우에는 그 UV 큐어 처리후에 포스트 베이크를 행한다.
- <151> UV 큐어 처리를 행한 경우에는 포스트 베이크 처리는 필수는 아니지만, 포스트 베이크를 행함으로써 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 내열성 및 내에칭성, 특히 건식 에칭성이 더욱 향상된다. 또한, 포스트 베이크 처리에 의해 계단형상 레지스트 패턴 (R) 과 기체 (10) 의 밀착성이 향상되므로, 습식 에칭 처리에 대해서도 높은 내성을 획득한다.
- <152> 본 발명에서는 포토레지스트 피막의 형성에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물 자체의 내에칭성이 높기 때문에, 포스트 베이크 처리 공정에서의 온도 조건을 낮게 설정해도, 포스트 베이크에 의한 내에칭성을 효과적으로 향상시킬 수 있다.
- <153> 예를 들어, 포스트 베이크 처리에 있어서의 가열 조건은 온도 조건이 100 ~ 150℃ 이고, 가열 시간이 1 ~ 5 분간 정도로 바람직하게 설정할 수 있다. 보다 바람직한 가열 조건은 110 ~ 130℃, 1 ~ 2 분간 정도이다. 또, 특히 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 형상 변화를 확실하게 방지하기 위해서는 120℃ 이하의 온도 조건으로 행하는 것이 바람직하다.
- <154> 또, 포토레지스트 피막의 형성에 사용되는 포지티브형 레지스트 조성물 자체의 내열성이 높기 때문에, 이 점으로부터도 포스트 베이크 처리 공정에서의 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 변형은 억제된다. 또한, UV 큐어 처리를 행한 후에 포스트 베이크 처리를 행하는 경우에는 UV 큐어 처리에 의해 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 내열성이 더욱 향상되어 있기 때문에, 포스트 베이크 처리에 의한 패턴 변형은 보다 확실하게 억제된다.
- <155> (E) 그 후, 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 마스크로 하여 도 1(c) 에 나타내는 바와 같이, 기체 (10) 의 금속막 (7') 을 에칭한다. 금속막 (7') 의 에칭은 공지된 방법으로 행할 수 있다. 일반적으로는 습식 에칭 처리가 사용되지만, 건식 에칭이어도 된다.

- <156> 이어서, 동일한 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 마스크로 하여 도 1(d) 에 나타내는 바와 같이, 상기 금속막 (7') 의 에칭에 의해 노출된 제 2 비정질 실리카막 (6') 과 그 아래의 에칭 스톱퍼막 (5'), 및 제 1 비정질 실리카막 (4') 을 에칭한다. 이들 층의 에칭은 공지된 방법으로 행할 수 있다. 일반적으로는 건식 에칭 처리가 사용된다.
- <157> 여기에서, 건식 에칭 처리에는 물리적 방법과 화학적 방법이 있는데, 본 발명에서는 모두 사용 가능하고, 에칭 되는 대상의 재질에 따라 적절히 선택할 수 있다.
- <158> (F) 그 후, 계단형상 레지스트 패턴 (R) 에 대해 애싱 처리를 행하여 도 1(e) 에 나타내는 바와 같이 얇은 부분 (r2) 를 제거한다. 애싱 처리는 공지된 방법으로 행할 수 있다.
- <159> 계단형상 레지스트 패턴 (R) 이 애싱 처리되면, 두꺼운 부분 (r1) 및 얇은 부분 (r2) 가 동시에 막 감소되어 가고, 얼마 안 있어 얇은 부분 (r2) 는 완전히 제거되고, 그 아래의 금속막 (7') 이 노출되고 두꺼운 부분 (r1) 는 남아 있는 상태가 된다. 이 상태에서 애싱 처리를 정지시킴으로써 얇은 부분 (r2) 만을 제거할 수 있다. 남은 두꺼운 부분 (r1) 가 너무 얇으면 에칭 마스크로서의 기능이 불충분해지므로, 남은 두꺼운 부분 (r1) 의 두께는 0.5 μ m 이상인 것이 바람직하다.
- <160> (G) 이어서, 도 1(f) 에 나타내는 바와 같이, 상기 얇은 부분 (r2) 의 제거에 의해 노출된 금속막 (7') 을 남은 두꺼운 부분 (r1) 를 마스크로 하여 에칭 처리함으로써, 소스 전극 및 드레인 전극 (7) 이 형성된다.
- <161> 계속해서, 도 1(g) 에 나타내는 바와 같이, 전회의 금속막 (7') 의 에칭 처리에 의해 노출된 제 2 비정질 실리카막 (6') 을 남은 두꺼운 부분 (r1) 를 마스크로 하여 에칭 처리하여 패터닝된 제 2 비정질 실리카막 (6) 을 형성한다.
- <162> (H) 그러한 후, 두꺼운 부분 (r1) 를 제거한다. 두꺼운 부분 (r1) 의 제거 방법은 애싱 처리 등 공지된 방법으로 행할 수 있다.
- <163> 여기까지의 공정에서, 상기 기술한 도 10 에 나타내는 구조와 동일한 구조의 미세 패턴이 획득된다.
- <164> 그 후는 상기 기술한 도 11 ~ 도 15 에 나타난 공정과 동일한 공정으로 TFT 어레이 기판을 제조할 수 있다. 즉, (I) 도 11 에 나타내는 바와 같이, 전회의 공정에서 획득된 미세 패턴상에 제 2 절연막 (8') 을 형성한다. 제 2 절연막 (8') 은, 예를 들어 SiN_x 로 형성된다.
- <165> (J) 제 2 절연막 (8') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 12 에 나타내는 레지스트 패턴 (R4) 을 형성한다 (제 3 포토리소그래피 공정). 획득된 레지스트 패턴 (R4) 을 마스크로 하여 제 2 절연막 (8') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R4) 을 제거함으로써, 도 13 에 나타내는 바와 같이 콘택트 홀을 갖는 형상으로 패터닝된 제 2 절연막 (8) 을 획득한다.
- <166> (K) 도 14 에 나타내는 바와 같이, 패터닝된 제 2 절연막 (8) 상에 투명 도전막 (9') 을 형성한다. 투명 도전막 (9') 은, 예를 들어 ITO (산화 인듐 주석) 로 형성된다.
- <167> (L) 투명 도전막 (9') 상에 포토레지스트 피막을 형성하고, 그 포토레지스트 피막을 마스크를 사이에 두고 선택적으로 노광하는 공정을 포함하는 포토리소그래피로 패터닝하여 도 15 에 나타내는 레지스트 패턴 (R5) 을 형성한다 (제 4 포토리소그래피 공정).
- <168> 그 후, 획득된 레지스트 패턴 (R5) 을 마스크로 하여 투명 도전막 (9') 을 에칭한 후, 레지스트 패턴 (R5) 을 제거함으로써, 도 16 에 나타내는 바와 같이 패터닝된 투명 도전막 (9) 을 형성하고, TFT 어레이 기판이 획득된다.
- <169> 이렇게 하여 획득된 TFT 어레이 기판과 대향 기판의 사이에 액정을 협지시키도록 주지된 방법으로 조립함으로써 액정 표시 소자가 획득된다.
- <170> 본 실시 형태에 의하면, 내에칭성이 높은 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 형성할 수 있기 때문에, 이 계단형상 레지스트 패턴 (R) 을 마스크로 하여 기체 (10) 의 금속막 (7'), 제 2 비정질 실리카막 (6'), 에칭 스톱퍼막 (5'), 및 제 1 비정질 실리카막 (4') 을 에칭한 후, 상기 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 두꺼운 부분 (r1) 를 마스크로 하여 금속막 (7') 및 제 2 비정질 실리카막 (6') 을 에칭할 수 있다.
- <171> 따라서, TFT 어레이 기판의 제조 공정에서의 포토리소그래피 공정의 횟수를 줄일 수 있다. 예를 들어, 도 2

~ 도 15 에 나타내는 종래의 방법에서는 TFT 어레이 기판을 제조하는데 포토리소그래피 공정이 5 회 필요했던 것이 (제 1 ~ 제 5 포토리소그래피 공정), 본 실시 형태에서는 동일한 구조의 TFT 어레이 기판을 4 회 의 포토리소그래피 공정 (제 1 ~ 제 4 포토리소그래피 공정) 으로 제조할 수 있다. 이에 의해 포토레지스트의 소비량을 억제할 수 있고, 공정도 간략화되므로, TFT 어레이 기판의 제조 비용 삭감을 도모할 수 있다.

- <172> 또한, 본 실시 형태에서 형성되는 계단형상 레지스트 패턴 (R) 은 내열성도 양호하기 때문에 포스트 베이킹 처리에 있어서의 변형이 방지된다.
- <173> 또한, UV 큐어 처리 및/또는 포스트 베이킹 처리를 행함으로써, 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 내열성 및 내에칭성을 보다 향상시킬 수 있다. UV 큐어 처리와 포스트 베이킹 처리의 양측을 행하면, 계단형상 레지스트 패턴 (R) 의 내열성 및 내에칭성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- <174> 또, 본 실시 형태에서는 계단형상 레지스트 패턴을 단면 오목형상으로 했는데, 계단형상 레지스트 패턴은 영역에 따라 두께가 다르고, 두꺼운 부분과 얇은 부분을 갖는 형상이면 되고, 에칭에 의해 형성되는 미세 패턴으로 형상에 따라 적절히 설계된다. 예를 들어, 두꺼운 부분의 외측에 얇은 부분이 형성되어 있는 단면 볼록형상이어도 되고, 단면 산형상이어도 된다.
- <175> 또한, 본 실시 형태에서는 본 발명을 도 16 에 나타내는 구조의 α -Si (비정질 실리콘) 형 TFT 어레이 기판을 제조하는 공정에 적용했는데, 이 예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 각종 구동 소자를 구비한 화소 패턴을 갖는 액정 패널 기판의 제조에 적용 가능하고, 특히 각종 구조의 TFT 소자를 구비한 화소 패턴을 갖는 TFT 어레이 기판의 제조에 바람직하다. 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법을 사용하여 화소 패턴의 일부를 형성함으로써, 본 실시 형태와 동일한 효과가 획득된다.
- <176> (실시예)
- <177> 하기 실시예 및 비교예에 있어서, 하기 레지스트 패턴 형성 방법 1 ~ 4 의 각 방법으로 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 내열성, 내건식 에칭성, 및 내습식 에칭성에 대하여 하기 방법으로 평가하였다.
- <178> (레지스트 패턴 형성 방법 1 : UV 큐어 없음, 포스트 베이킹 120℃)
- <179> 조제한 포토티브형 포토레지스트 조성물을 중앙 적하 & 스핀 도포법에 의한 레지스트 도포 장치 [TR-36000 (도쿄오카공업 (주) 제조)] 를 사용하고, 소정의 막두께 (50 μ m) 로 액을 채우고, 이어서 1000rpm 으로 10 초간 회전함으로써 Ti 막이 형성된 유리 기판 (360mm $\times$ 460mm) 상에 레지스트층을 형성하였다.
- <180> 이어서, 핫플레이트의 온도를 130℃ 로 하고, 약 1mm 의 간격을 둔 프록시미티 베이킹에 의해 60 초간 제 1 회째의 건조를 행하고, 이어서 핫플레이트의 온도를 120℃ 로 하고, 0.5mm 의 간격을 둔 프록시미티 베이킹에 의해 60 초간 제 2 회째의 건조를 행하여 막두께 2.0 μ m 의 포토레지스트 피막을 형성하였다.
- <181> 당해 포토레지스트 피막에 대해 마스크를 통한 선택적 노광을 행하고, 현상 처리, 세정하여 도 1 에 나타내는 단면이 오목형상이고, 두꺼운 부분의 두께 2.0 μ m, 얇은 부분의 두께 1.0 μ m, 전체 폭 15 μ m, 얇은 부분의 폭 5 μ m 의 계단형상 레지스트 패턴의 형상으로 패터닝하였다.
- <182> 그 후, 120℃, 180 초간의 포스트 베이킹 처리를 하여 계단형상 레지스트 패턴을 얻었다.
- <183> (레지스트 패턴 형성 방법 2 : UV 큐어 없음, 포스트 베이킹 130℃)
- <184> 상기 레지스트 패턴 형성 방법 1 에 있어서, 포스트 베이킹 처리 온도를 130℃ 로 변경한 것 이외에는 동일하게 하여 계단형상 레지스트 패턴을 형성하였다.
- <185> (레지스트 패턴 형성 방법 3 : UV 큐어 있음, 포스트 베이킹 없음)
- <186> 상기 레지스트 패턴 형성 방법 1 에 있어서, 패터닝후에 포스트 베이킹 처리를 행하지 않고, 그 대신에 파장 200 ~ 500nm, 조사량 3000mJ/cm² 의 UV 큐어 (조사) 처리를 행한 것 이외에는 동일하게 하여 계단형상 레지스트 패턴을 형성하였다.
- <187> (레지스트 패턴 형성 방법 4 : UV 큐어 있음, 포스트 베이킹 120℃)
- <188> 상기 레지스트 패턴 형성 방법 1 에 있어서, 패터닝후에 파장 200 ~ 500nm, 조사량 3000mJ/cm² 의 UV 큐어 (조사) 처리를 행하고, 추가로 120℃, 180 초간의 포스트 베이킹 처리를 행한 것 이외에는 동일하게 하여 계단형상 레지스트 패턴을 형성하였다.

- <189> (1) 내열성 평가 :
- <190> 실시예 및 비교예에서 획득된 레지스트 패턴에 대해 130℃, 300 초간의 가열 처리를 행하고, 레지스트 패턴의 형상이 변형되지 않은 것을 ○, 변형된 것을 × 로 표시하였다.
- <191> (2) 내건식 에칭성 평가 :
- <192> 실시예 및 비교예에서 획득된 레지스트 패턴에 대해 건식 에칭 장치 「TCE-7612X」 (장치명 ; 동경응화공업사 제조) 를 사용하고, 에칭 가스로서 CF₄, CF₃, He 를 각각 40 ml/min, 40 ml/min, 160 ml/min 으로 사용하고, 300mTorr⁻¹ 의 감압 분위기하, 700W-400kHz, 스테이지 온도 : 20℃, 타겟 온도 : 25℃ 의 처리 조건에 의한 건식 에칭 처리를 행하고, 처리 전후에서 레지스트 패턴의 형상이 변형되지 않은 것을 ○, 약간 변형된 것을 △ 로 표시하였다.
- <193> (3) 내습식 에칭성 평가 :
- <194> 실시예 및 비교예에서 획득된 레지스트 패턴에 대해 당해 레지스트 패턴이 형성된 기판을 20℃ 로 설정된 습식 에칭액 [불화 수소산 (HF)/불화 암모늄 (NH₄F) = 1/6 (질량비) 의 혼합액을 함유하는 20 질량% 수용액] 중에 10 분간 침지함으로써 습식 에칭 처리를 행하고, 처리후의 레지스트 패턴이 하지 기판으로부터 박리되지 않은 것을 ○, 약간 박리된 것을 △, 박리된 것을 × 로 표시하였다.
- <195> (실시예 1)
- <196> 포지티브형 포토레지스트 조성물을 이하와 같이 하여 조제하였다.
- <197> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비) 의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (Mw) = 30000 의 수지] 100 질량부
- <198> (b) 성분 : 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <199> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <200> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <201> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조) 을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 0.2μm 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.
- <202> 획득된 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용하여 상기 레지스트 패턴 형성 방법 1 ~ 4 의 각각의 방법으로 계단형상 레지스트 패턴을 형성하였다.
- <203> 획득된 계단형상 레지스트 패턴의 각각에 대하여, 내열성, 내건식 에칭성, 및 내습식 에칭성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1 에 나타낸다.
- <204> (실시예 2)
- <205> 포지티브형 포토레지스트 조성물의 조성을 하기로 변경한 것 이외에는 실시예와 동일하게 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.
- <206> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비) 의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (Mw) = 30000 의 수지] 100 질량부
- <207> (b) 성분 : 상기 식 (IV) 로 표시되는 페놀 화합물 [비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄] 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술포닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <208> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <209> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <210> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조) 을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 0.2μm 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.

- <211> (실시예 3)
- <212> 포지티브형 포토레지스트 조성물의 조성을 하기로 변경한 것 이외에는 실시예와 동일하게 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.
- <213> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비)의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (M_w) = 15000의 수지] 100 질량부
- <214> (b) 성분 : 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <215> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <216> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <217> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조)을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 $0.2\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.
- <218> (비교예 1)
- <219> 포지티브형 포토레지스트 조성물의 조성을 하기로 변경한 것 이외에는 실시예와 동일하게 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.
- <220> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비)의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (M_w) = 8000의 수지] 100 질량부
- <221> (b) 성분 : 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <222> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <223> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <224> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조)을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 $0.2\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.
- <225> (비교예 2)
- <226> 포지티브형 포토레지스트 조성물의 조성을 하기로 변경한 것 이외에는 실시예와 동일하게 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.
- <227> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비)의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (M_w) = 8000의 수지] 100 질량부
- <228> (b) 성분 : 상기 식 (IV)로 표시되는 페놀 화합물 [비스(2-메틸-4-히드록시-5-시클로헥실페닐)-3,4-디히드록시페닐메탄] 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <229> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <230> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <231> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조)을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 $0.2\mu\text{m}$ 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.
- <232> (비교예 3)
- <233> 포지티브형 포토레지스트 조성물의 조성을 하기로 변경한 것 이외에는 실시예와 동일하게 계단형상 레지스트 패턴을 형성하고, 그 특성을 평가하였다.
- <234> (a) 성분 : 크레졸 노볼락 수지 [m-크레졸/p-크레졸 = 4/6 (몰비)의 혼합 페놀류와 포름알데히드를 통상의 방법에 의해 축합 반응하여 획득된 질량 평균 분자량 (M_w) = 5000의 수지] 100 질량부

- <235> (b) 성분 : 2,3,4,4'-테트라히드록시벤조페논 1 몰과 1,2-나프토퀴논디아지드-5-술폰닐클로라이드 2.34 몰의 에스테르화 반응 생성물 27.5 질량부
- <236> (c) 성분 : 1-[1-(4-히드록시페닐)이소프로필]-4-[1,1-비스(4-히드록시페닐)에틸]벤젠 10 질량부
- <237> (d) 성분 : PGMEA 372.5 질량부
- <238> 상기 (a) ~ (d) 성분을 균일하게 용해한 후, 이것에 계면 활성제로서 BYK-310 (빅케미사 제조) 을 400ppm 배합하고, 이것을 구멍 직경 0.2 μ m 의 멤브레인 필터를 사용하여 여과하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 조제하였다.

【표 1】

	레지스트 패턴 형성			내열성	내건식에칭성	내습식에칭성
	방법	UV 큐어	포스트 베이킹			
실시에 1	1	무	120℃	○	△	○
	2	무	130℃	○	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△
실시에 2	1	무	120℃	○	△	○
	2	무	130℃	○	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△
실시에 3	1	무	120℃	○	△	○
	2	무	130℃	○	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△
비교예 1	1	무	120℃	×	△	○
	2	무	130℃	×	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△
비교예 2	1	무	120℃	×	△	○
	2	무	130℃	×	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△
비교예 3	1	무	120℃	×	△	○
	2	무	130℃	×	○	○
	3	유	무	○	○	×
	4	유	120℃	○	○	△

<239>

발명의 효과

- <240> 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하면, 수지 성분으로서 알칼리 가용성 노블락 수지를 사용하고, 감광성 성분으로서 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물을 사용한 포지티브형 레지스트 조성물 중에서도, 특히 알칼리 가용성 노블락 수지의 Mw 가 상기 특정 범위인 포지티브형 레지스트 조성물을 사용함으로써, 내열성 및 내에칭성이 양호하고, 형상 안정성이 우수한 계단형상 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- <241> 본 발명의 미세 패턴의 형성 방법에 의하면, 계단형상 레지스트 패턴의 내에칭성이 우수하기 때문에, 그 계단형상 레지스트 패턴을 마스크로 하여 기체를 에칭한 후, 그 계단형상 레지스트 패턴의 얇은 부분을 애싱 처리로 제거한 것을 다시 마스크로서 사용하여 기체를 에칭할 수 있다. 따라서, 포토마스크를 사용하여 포토레지스트 피막을 패터닝하는 포토리소그래피 공정의 횟수를 줄일 수 있다.
- <242> 그 결과, 포토레지스트의 소비량을 억제할 수 있고, 비교적 고가인 포토마스크의 비용도 삭감할 수 있고, 공정도 더욱 간략화할 수 있다.
- <243> 본 발명의 포지티브형 레지스트 조성물은 수지 성분으로서 알칼리 가용성 노블락 수지를 사용하고, 감광성 성분으로서 나프토퀴논디아지드기 함유 화합물을 사용한 포지티브형 레지스트 조성물 중에서도, 특히 알칼리 가용성

노볼락 수지의 Mw 가 상기 특정 범위의 고분자량을 갖는 것이기 때문에, 이 조성물로 이루어지는 포토레지스트 피막을 패터닝하여 형성되는 레지스트 패턴은 내열성 및 내에칭성이 양호하고, 형상 안정성이 우수하다. 따라서, 이러한 포지티브형 레지스트 조성물은 본 발명의 레지스트 패턴의 형성 방법 및 미세 패턴의 형성 방법에서의 계단형상 레지스트 패턴을 형성하기 위한 포토레지스트 피막의 재료로서 바람직하다.

<244> 본 발명의 액정 표시 소자의 제조 방법에 의하면, 유리 기판상에 화소 패턴을 형성하는 공정에서의 포토리소그래피 공정의 횟수를 줄일 수 있기 때문에, 이에 의해 포토레지스트의 소비량의 억제, 사용 포토마스크의 삭감을 실현할 수 있다. 또한 제조 공정도 간략화할 수 있기 때문에, 저렴한 액정 표시 소자의 제조에 유효하다.

도면의 간단한 설명

<1> 도 1 은 본 발명에 관한 레지스트 패턴의 형성 방법 및 미세 패턴의 형성 방법의 실시 형태를 공정순으로 나타낸 단면도.

<2> 도 2 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 나타낸 단면도.

<3> 도 3 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<4> 도 4 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<5> 도 5 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<6> 도 6 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<7> 도 7 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<8> 도 8 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<9> 도 9 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<10> 도 10 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<11> 도 11 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<12> 도 12 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<13> 도 13 은 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<14> 도 14 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<15> 도 15 는 종래의 TFT 어레이 기판의 제조 공정의 일부를 앞의 도면에 이어 나타낸 단면도.

<16> 도 16 은 TFT 어레이 기판의 예를 나타내는 단면도.

<17> * 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

<18> 1 : 유리 기판

<19> 2 : 게이트 전극

<20> 3 : 제 1 절연막

<21> 4' : 제 1 비정질 실리콘막

<22> 5' : 에칭 스톱퍼막

<23> 6' : 제 2 비정질 실리콘막

<24> 7' : 소스 드레인 전극 형성용 금속막

<25> 10 : 기체

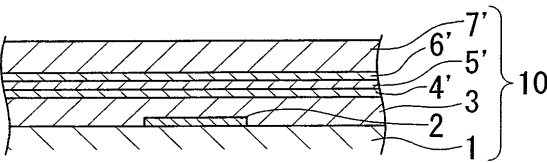
<26> R : 계단형상 레지스트 패턴

<27> r1 : 두꺼운 부분

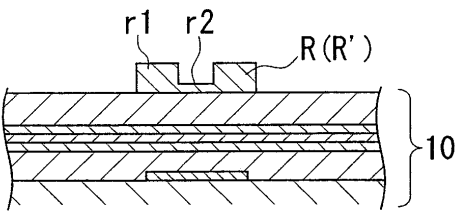
<28> r2 : 얇은 부분

도면

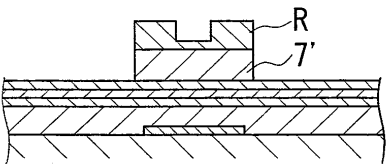
도면1a



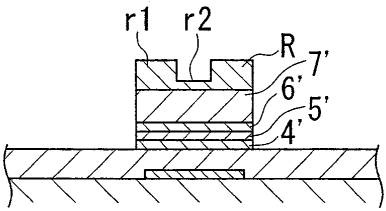
도면1b



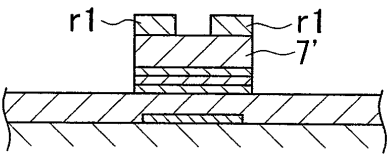
도면1c



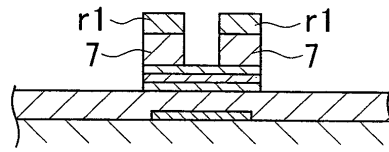
도면1d



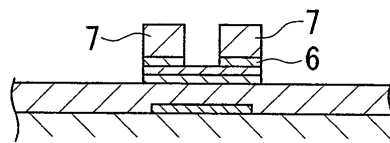
도면1e



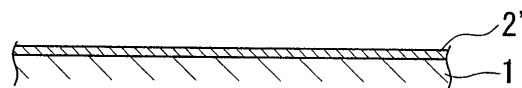
도면1f



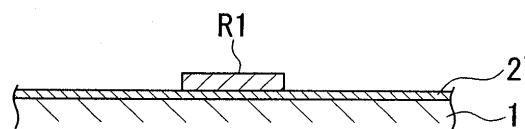
도면1g



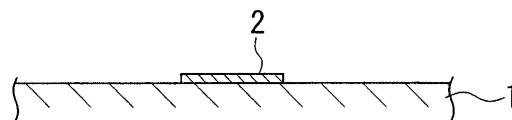
도면2



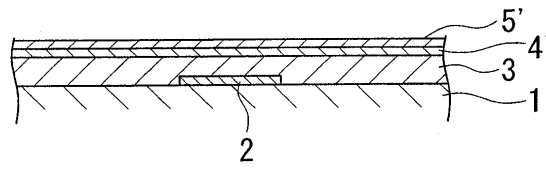
도면3



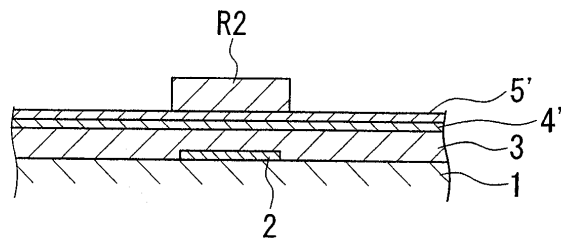
도면4



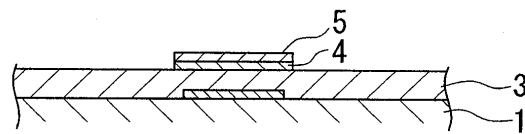
도면5



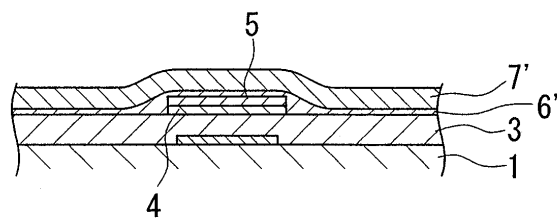
도면6



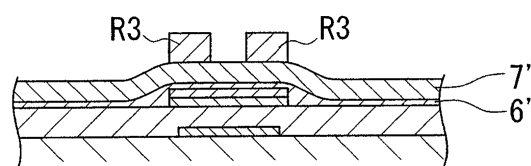
도면7



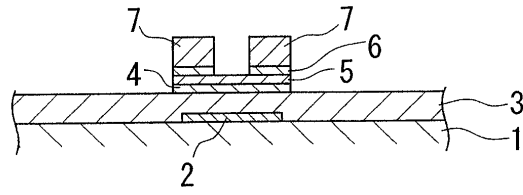
도면8



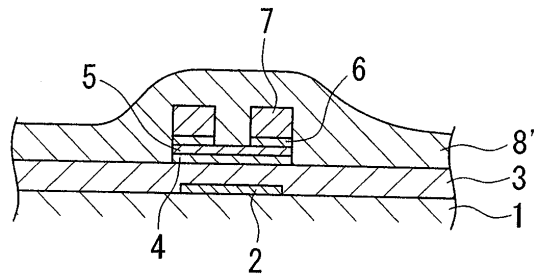
도면9



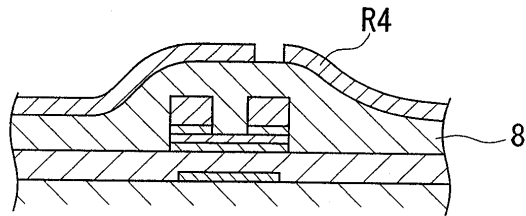
도면10



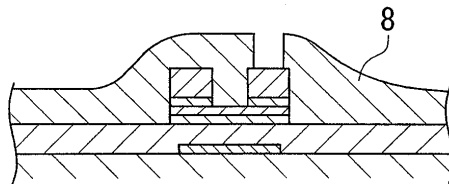
도면11



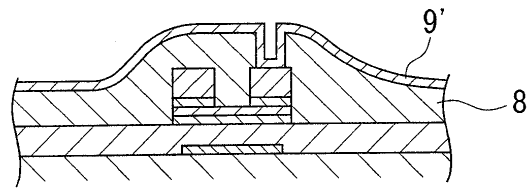
도면12



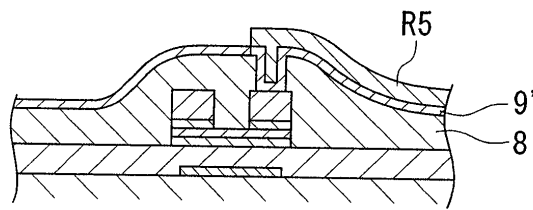
도면13



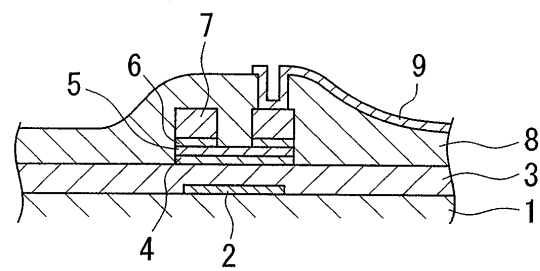
도면14



도면15



도면16



专利名称(译)	形成抗蚀图案的方法，使用其形成精细图案的方法，以及制造液晶显示元件的方法		
公开(公告)号	KR100758865B1	公开(公告)日	2007-09-14
申请号	KR1020050066128	申请日	2005-07-21
申请(专利权)人(译)	北海道高速公路有限公司kkyooh kkago ohgyo sikki		
当前申请(专利权)人(译)	北海道高速公路有限公司kkyooh kkago ohgyo sikki		
[标]发明人	MORIO KIMITAKA		
发明人	MORIO KIMITAKA		
IPC分类号	G02F1/136		
CPC分类号	G03F7/0236 G03F7/0392 G03F7/40 G03F7/42 H01L27/1262		
代理人(译)	韩国专利公司		
优先权	2004256746 2004-09-03 JP		
其他公开文献	KR1020060053968A		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

形成抗蚀剂图案的方法包括：(A)在基板上形成光致抗蚀剂膜；以及
(B)在经过包括选择性曝光的光刻步骤之后，将光致抗蚀剂膜图案化为具有厚部分和薄部分的图案形式，其中 使用正性抗蚀剂组合物形成光致抗蚀剂膜，该正性抗蚀剂组合物包含 (a) 碱溶性线型酚醛清漆树脂，其凝胶渗透色谱仪的聚苯乙烯当量重均分子量大于8000，(b) 含有萘醌二叠氨基的化合物，和 (d) 有机溶剂。

