

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4611690号
(P4611690)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl.	F I
GO3F 7/023 (2006.01)	GO3F 7/023 511
GO3F 7/40 (2006.01)	GO3F 7/40 501
HO1L 21/027 (2006.01)	GO3F 7/40 521
HO1L 29/786 (2006.01)	HO1L 21/30 502R
HO1L 21/336 (2006.01)	HO1L 21/30 502P

請求項の数 9 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-256746 (P2004-256746)
 (22) 出願日 平成16年9月3日(2004.9.3)
 (65) 公開番号 特開2006-72080 (P2006-72080A)
 (43) 公開日 平成18年3月16日(2006.3.16)
 審査請求日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100101465
 弁理士 青山 正和
 (74) 代理人 100094400
 弁理士 鈴木 三義
 (74) 代理人 100106057
 弁理士 柳井 則子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レジストパターンの形成方法ならびにこれを用いた微細パターンの形成方法および液晶表示素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 基体上にホトレジスト被膜を形成する工程、(B) ハーフトーンマスクを介した選択的露光を含むホトリソグラフィ工程を経て、前記ホトレジスト被膜を、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンの形状にパターンニングする工程、および(D) ポストバーク処理を行う工程を有し、前記(C)工程と前記(D)工程との間に、(C) UVキュア処理を行う工程を有しないレジストパターンの形成方法であって、

(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)が8000を超えるアルカリ可溶性ノボラック樹脂、(b) ナフトキノンジアド基含有化合物、および(d) 有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を用いて前記ホトレジスト被膜を形成し、

上記基体として、ガラス基板上にゲート電極、第1の絶縁膜、第1のアモルファスシリカ膜、エッチングストップ膜、第2のアモルファスシリカ膜、およびソースドレイン電極形成用金属膜が、ガラス基板側から順に積層された多層構造を有するものを用いることを特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項2】

前記アルカリ可溶性ノボラック樹脂の前記ポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)が10000以上である請求項1記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項3】

前記(D) ポストバーク処理における温度条件を120 以下とすることを特徴とする

請求項 1 または 2 記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載の方法で、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、(E) 該段状レジストパターンをマスクとして前記基体にエッチング処理を施した後、(F) 該段状レジストパターンに対してアッシング処理(灰化処理)を行って、前記肉薄部を除去し、(G) 前記肉薄部を除去した後、肉厚部をマスクとして前記基体にエッチング処理を施し、しかる後に(H) 前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有することを特徴とする微細パターンの形成方法。

【請求項 5】

肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、(E) 該段状レジストパターンをマスクとして前記基体にエッチング処理を施した後、(F) 該段状レジストパターンに対してアッシング処理(灰化処理)を行って、前記肉薄部を除去し、(G) 前記肉薄部を除去した後、肉厚部をマスクとして前記基体にエッチング処理を施し、しかる後に(H) 前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有する微細パターンの形成方法であって、

前記段状レジストパターンの形成は、(A) 基体上にホトレジスト被膜を形成する工程、(B) ハーフトーンマスクを介した選択的露光を含むホトリソグラフィ工程を経て、前記ホトレジスト被膜を、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンの形状にパターンニングする工程、および(D) ポストバーク処理を行う工程を有し、前記(B) 工程と前記(D) 工程との間に、(C) UVキュア処理を行う工程を有しない段状レジストパターンの形成方法で行い、

前記段状レジストパターンの形成方法は、(a) ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算質量平均分子量(Mw)が8000を超えるアルカリ可溶性ノボラック樹脂、(b) ナフトキノンジアジド基含有化合物、および(d) 有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を用いて前記ホトレジスト被膜を形成することを特徴とする微細パターンの形成方法。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法で、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、(E') 該段状レジストパターンをマスクとして前記ソースドレイン電極形成用金属膜、前記第2のアモルファスシリカ膜、前記エッチングストップ膜、および前記第1のアモルファスシリカ膜をエッチング処理した後、(F) 前記段状レジストパターンに対してアッシング処理(灰化処理)を行って、前記肉薄部を除去し、(G') 前記肉薄部を除去した後、肉厚部をマスクとして前記ソースドレイン電極形成用金属膜および前記第2のアモルファスシリカ膜をエッチング処理して前記エッチングストップ膜層を露出させ、しかる後に(H) 前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有すること特徴とする微細パターンの形成方法。

【請求項 7】

前記ソースドレイン電極形成用金属膜のエッチング処理がウエットエッチング処理もしくはドライエッチング処理であり、前記第2のアモルファスシリカ膜のエッチング処理がドライエッチング処理であることを特徴とする請求項6記載の微細パターンの形成方法。

【請求項 8】

ガラス基板上に画素パターンを形成する工程を有する液晶表示素子の製造方法であって、
前記画素パターンの一部を、請求項4または5に記載の微細パターンの形成方法により形成することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

【請求項 9】

請求項6または7に記載の方法で微細パターンを形成した後、(I) 該微細パターン上に第2の絶縁膜を設ける工程、(J) 第2の絶縁膜をホトリソグラフィによりパターンニングする工程、(K) パターンニングされた第2の絶縁膜上に透明導電膜を形成する工程、(L) 透明導電膜をホトリソグラフィによりパターンニングする工程を有することを特徴とす

10

20

30

40

50

る液晶表示素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レジストパターンの形成方法、これを用いた微細パターンの形成方法および液晶表示素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、液晶表示素子のTFT（薄膜トランジスタ）アレイ基板の製造にはホットレジスト被膜を用いたホトリソグラフィ工程が用いられている。

図2～15は、図16に示す構造の-Si（アモルファスシリカ）形TFTアレイ基板を製造する工程の例を示したものである。この例では、まず図2に示すように、ガラス基板1上にゲート電極層2'を形成する。

次に、ゲート電極層2'上にホットレジスト被膜を形成し、該ホットレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターニングして、図3に示すようにレジストパターンR1を形成する（第1のホトリソグラフィ工程）。

そして、得られたレジストパターンR1をマスクとしてゲート電極層2'をエッチングした後、レジストパターンR1を除去することにより、図4に示すようにゲート電極2を形成する。

【0003】

続いて、図5に示すように、ゲート電極2が形成されたガラス基板1上に第1の絶縁膜3を形成し、さらにその上に第1の-Si層4'およびエッチングストッパ膜5'を順に形成する。

エッチングストッパ膜5'上にホットレジスト被膜を形成し、該ホットレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターニングして、図6に示すようにレジストパターンR2を形成する（第2のホトリソグラフィ工程）。

そして、得られたレジストパターンR2をマスクとしてエッチングストッパ膜5'および第1の-Si層4'をエッチングした後、レジストパターンR2を除去することにより、図7に示すようなパターニングされた第1の-Si層4とエッチングストッパ膜5の積層体を形成する。

その上に、図8に示すように、第2の-Si層6'およびソースドレイン電極形成用金属膜7'を順に形成する。

【0004】

そして、該金属膜7'上にホットレジスト被膜を形成し、該ホットレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターニングして、図9に示すようなレジストパターンR3を形成する（第3のホトリソグラフィ工程）。

この後、得られたレジストパターンR3をマスクとして金属膜7'および第2の-Si層6'をエッチングした後、レジストパターンR3を除去することにより、図10に示すように、エッチングストッパ膜5上に、パターニングされた第2の-Si層6とソース電極およびドレイン電極7を形成する。

【0005】

続いて、図11に示すように、ガラス基板1上に第2の絶縁膜8'を形成する。

そして、該第2の絶縁膜8'上にホットレジスト被膜を形成し、該ホットレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターニングして、図12に示すようなレジストパターンR4を形成する（第4のホトリソグラフィ工程）。

この後、得られたレジストパターンR4をマスクとして第2の絶縁膜8'をエッチングした後、レジストパターンR4を除去することにより、図13に示すように、コンタクトホールを有する形状にパターニングされた第2の絶縁膜8を形成する。

【0006】

続いて、図14に示すように、ガラス基板1上に透明導電膜9'を形成する。

10

20

30

40

50

そして、該透明導電膜 9' 上にホトレジスト被膜を形成し、該ホトレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターンニングして、図 15 に示すようなレジストパターン R5 を形成する（第 5 のホトリソグラフィ工程）。

この後、得られたレジストパターン R5 をマスクとして透明導電膜 9' をエッチングした後、レジストパターン R5 を除去することにより、図 16 に示すようにパターンニングされた透明導電膜 9 が形成され、TFT アレイ基板が得られる。

【0007】

このような工程を経て TFT アレイ基板を作製する方法にあつては、ホトマスクを使用して選択露光を行うホトリソグラフィ工程が合計 5 回（第 1 ~ 第 5 のホトリソグラフィ工程）行われていた。

ところで、近年、液晶表示素子の低価格化が強く求められており、そのために製造工程の簡略化、レジスト消費量の抑制等が求められている。

そこで、このような要望に応えるべく、領域によって厚さを異ならせた段状のレジストパターンを用いることによって、従来は 2 回のホトリソグラフィ工程を用いていた工程を 1 回のホトリソグラフィ工程で行う方法が提案されている。この方法では、段状レジストパターンをマスクとしてエッチングを行った後、その厚さの差を利用することによって、ホトリソグラフィ工程によらずにこの段状レジストパターンの平面形状を変形させたものを、再度マスクとして使用してエッチングを行う。

【0008】

特許文献 1 ~ 4 には、ホトリソグラフィ工程の回数を削減する技術について記載されており、特許文献 5 ~ 6 には、レジストパターンに対して紫外線照射処理を行うことについて記載されている。

【特許文献 1】特開 2004 - 171002 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 334830 号公報

【特許文献 3】特開 2000 - 133636 号公報

【特許文献 4】特開 2000 - 131719 号公報

【特許文献 5】特開平 9 - 15851 号公報

【特許文献 6】特許第 2552648 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上記方法によれば、理論的には、ホトリソグラフィ工程の回数を減らすことができるので、これによりホトレジストの消費量を抑制することができ、工程も簡略化されるので、安価な液晶表示素子の製造に有効であることが期待される。

しかしながら、従来の液晶表示素子製造に好適とされてきたレジスト材料で、このような段状レジストパターンを形成しようとしても、耐エッチング性や耐熱性が不十分となり、かかる方法を実現するのは難しい。

【0010】

具体的には、上述したように、段状レジストパターンはその変形前と変形後にエッチングのマスクとして使用されるので、高いエッチング耐性を有することが必要であるが、そのような高エッチング耐性を有する段状のレジストパターンを形成するのは困難である。

また、液晶表示素子製造に用いられるレジストパターンは、エッチングプロセスやインプラントーションプロセスに耐え得るよう、ポストバーク処理を施して耐熱性を高めることが行われる場合があるが、従来の液晶表示素子製造に好適とされてきたレジスト材料は、安価かつ高感度である反面、耐熱性に劣る傾向にあるので、ポストバーク処理によって段状のレジストパターンがフローしてしまい、厚さを異ならせた形状を維持するのが難しい。

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、耐エッチング性および耐熱性に優れ、段状のレジストパターンを形成できるようにしたレジストパターンの形成方法を提供

10

20

30

40

50

することを目的とする。

また本発明は、本発明のレジストパターンの形成方法を用いた微細パターンの形成方法、およびそれを用いた液晶表示素子の製造方法を提供することを目的とする。

また本発明は、本発明のレジストパターンの形成方法および微細パターンの形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の目的を達成するために、本発明のレジストパターンの形成方法は（A）基体上にホトレジスト被膜を形成する工程、（B）ハーフトーンマスクを介した選択的露光を含むホトリソグラフィ工程を経て、前記ホトレジスト被膜を、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンの形状にパターンニングする工程、および（D）ポストベーク処理を行う工程を有し、前記（B）工程と前記（D）工程との間に、（C）UVキュア処理を行う工程を有しないレジストパターンの形成方法であって、（a）ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算質量平均分子量（Mw）が8000を超えるアルカリ可溶性ノボラック樹脂、（b）ナフトキノンジアジド基含有化合物、および（d）有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を用いて前記ホトレジスト被膜を形成し、上記基体として、ガラス基板上にゲート電極、第1の絶縁膜、第1のアモルファスシリカ膜、エッチングストップ膜、第2のアモルファスシリカ膜、およびソースドレイン電極形成用金属膜が、ガラス基板側から順に積層された多層構造を有するものを用いることを特徴とする。

10

20

【0013】

本発明の微細パターンの形成方法は、本発明のレジストパターンの形成方法で、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、（E）該段状レジストパターンをマスクとして前記基体にエッチング処理を施した後、（F）該段状レジストパターンに対してアッシング処理（灰化処理）を行って、前記肉薄部を除去し、（G）前記肉薄部を除去した後、肉厚部をマスクとして前記基体にエッチング処理を施し、しかる後に（H）前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有することを特徴とする。

また、本発明の微細パターンの形成方法の別の態様は、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、（E）該段状レジストパターンをマスクとして前記基体にエッチング処理を施した後、（F）該段状レジストパターンに対してアッシング処理（灰化処理）を行って、前記肉薄部を除去し、（G）前記肉薄部を除去した後、肉厚部をマスクとして前記基体にエッチング処理を施し、しかる後に（H）前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有する微細パターンの形成方法であって、前記段状レジストパターンの形成は、（A）基体上にホトレジスト被膜を形成する工程、（B）ハーフトーンマスクを介した選択的露光を含むホトリソグラフィ工程を経て、前記ホトレジスト被膜を、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンの形状にパターンニングする工程、および（D）ポストベーク処理を行う工程を有し、前記（B）工程と前記（D）工程との間に、（C）UVキュア処理を行う工程を有しない段状レジストパターンの形成方法で行い、前記段状レジストパターンの形成方法は、（a）ゲルパーミエーションクロマトグラフィによるポリスチレン換算質量平均分子量（Mw）が8000を超えるアルカリ可溶性ノボラック樹脂、（b）ナフトキノンジアジド基含有化合物、および（d）有機溶剤を含有してなるポジ型ホトレジスト組成物を用いて前記ホトレジスト被膜を形成することを特徴とする。

30

40

【0014】

または、本発明の微細パターンの形成方法は、前記多層構造を有する基体を用いる本発明のレジストパターンの形成方法で、肉厚部と肉薄部を有する段状レジストパターンを形成した後、（E'）該段状レジストパターンをマスクとして前記ソースドレイン電極形成用金属膜、前記第2のアモルファスシリカ膜、前記エッチングストップ膜、および前記第1のアモルファスシリカ膜をエッチング処理した後、（F）前記段状レジストパターンに対してアッシング処理（灰化処理）を行って、前記肉薄部を除去し、（G'）前記肉薄部

50

を除去した後、肉厚部をマスクとして前記ソースドレイン電極形成用金属膜および前記第2のアモルファスシリカ膜をエッチング処理して前記エッチングストップ膜層を露出させ、しかる後に(H)前記段状レジストパターンの肉厚部を除去する工程を有すること特徴とする。

【0015】

本発明の液晶表示素子の製造方法は、ガラス基板上に画素パターンを形成する工程を有する液晶表示素子の製造方法であって、前記画素パターンの一部を、本発明の微細パターンの形成方法により形成することを特徴とする。

または、本発明の液晶表示素子の製造方法は、前記多層構造を有する基体を用いる本発明の微細パターンの形成方法で微細パターンを形成した後、(I)該微細パターン上に第2の絶縁膜を設ける工程、(J)第2の絶縁膜をホトリソグラフィによりパターンニングする工程、(K)パターンニングされた第2の絶縁膜上に透明導電膜を形成する工程、(L)透明導電膜をホトリソグラフィによりパターンニングする工程を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0016】

本発明のレジストパターンの形成方法によれば、樹脂成分としてアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用い、感光性成分としてナフトキノンジアジド基含有化合物を用いたポジ型レジスト組成物の中でも、特に、アルカリ可溶性ノボラック樹脂のMwが上記の特定範囲であるポジ型レジスト組成物を用いることにより、耐熱性および耐エッチング性が良好で、形状安定性に優れた段状レジストパターンを形成することができる。

【0017】

本発明の微細パターンの形成方法によれば、段状レジストパターンの耐エッチング性が優れているので、該段状レジストパターンをマスクとして基体をエッチングした後、該段状レジストパターンの肉薄部をアッシング処理で除去したものを再度マスクとして用いて基体をエッチングすることができる。したがって、ホトマスクを使ってホトレジスト被膜をパターンニングするホトリソグラフィ工程の回数を減らすことができる。

その結果、ホトレジストの消費量を抑制することができ、比較的高価なホトマスクの費用も削減することができ、さらに工程も簡略化することができる。

【0018】

本発明のポジ型レジスト組成物は、樹脂成分としてアルカリ可溶性ノボラック樹脂を用い、感光性成分としてナフトキノンジアジド基含有化合物を用いたポジ型レジスト組成物の中でも、特に、アルカリ可溶性ノボラック樹脂のMwが上記の特定範囲の高分子量を有するものであるため、この組成物からなるホトレジスト被膜をパターンニングして形成されるレジストパターンは、耐熱性および耐エッチング性が良好で、形状安定性に優れる。したがって、かかるポジ型レジスト組成物は、本発明のレジストパターンの形成方法および微細パターンの形成方法における、段状レジストパターンを形成するためのホトレジスト被膜の材料として好適である。

【0019】

本発明の液晶表示素子の製造方法によれば、ガラス基板上に画素パターンを形成する工程におけるホトリソグラフィ工程の回数を減らすことができるので、これにより、ホトレジストの消費量の抑制、使用ホトマスクの削減を実現することができる。また製造工程も簡略化することができるので、安価な液晶表示素子の製造に有効である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

<ポジ型ホトレジスト組成物>

[(a)成分]

本発明に係るポジ型レジスト組成物のアルカリ可溶性ノボラック樹脂(a)は、ポジ型ホトレジスト組成物において被膜形成物質として通常用いられ得るものの中から任意に選択して利用することができ、(a)成分全体として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(本明細書においてGPCと略記することもある。)によるポリスチレン換算質量

10

20

30

40

50

平均分子量（本明細書においてMwとのみ記載することもある。）が8000を超えるように調製されているものであればよい。

（a）成分のMwを8000を超えとすることによって、ポストベーク処理時の加熱などにおいてフロー現象が生じない程度の高耐熱性を有するとともに、耐エッチング性が良好であり、特に耐ドライエッチング性に優れた段状レジストパターンを実現することができる。Mwの値が大きいほど、より高い耐熱性および耐エッチング性を達成することができる。（a）成分のMwのより好ましい範囲は10000以上である。ただし、（a）成分のMwが大きすぎるとレジスト感度が劣る傾向にあるので、（a）成分のMwの上限値は80000以下とすることが好ましく、より好ましくは50000以下である。

【0021】

アルカリ可溶性ノボラック樹脂（a）の具体例としては、下記に例示するフェノール類と、下記に例示するアルデヒド類とを酸触媒下で反応させて得られるノボラック樹脂が挙げられる。

前記フェノール類としては、例えばフェノール；m-クレゾール、p-クレゾール、o-クレゾール等のクレゾール類；2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、3,4-キシレノール等のキシレノール類；m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-エチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,3,5-トリエチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、3-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2-tert-ブチル-5-メチルフェノール等のアルキルフェノール類；p-メトキシフェノール、m-メトキシフェノール、p-エトキシフェノール、m-エトキシフェノール、p-プロポキシフェノール、m-プロポキシフェノール等のアルコキシフェノール類；o-イソプロペニルフェノール、p-イソプロペニルフェノール、2-メチル-4-イソプロペニルフェノール、2-エチル-4-イソプロペニルフェノール等のイソプロペニルフェノール類；フェニルフェノール等のアリールフェノール類；4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビスフェノールA、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール等のポリヒドロキシフェノール類等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのフェノール類の中では、特にm-クレゾール、p-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノールが好ましい。

【0022】

前記アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、トリオキサソ、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、トリメチルアセトアルデヒド、アクロレイン、クロトンアルデヒド、シクロヘキサナルデヒド、フルフラール、フリルアクロレイン、ベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、-フェニルプロピルアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-メチルベンズアルデヒド、m-メチルベンズアルデヒド、p-メチルベンズアルデヒド、o-クロロベンズアルデヒド、m-クロロベンズアルデヒド、p-クロロベンズアルデヒド、ケイ皮アルデヒド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのアルデヒド類の中では、入手のしやすさからホルムアルデヒドが好ましいが、特に耐熱性を向上させるためにはヒドロキシベンズアルデヒド類とホルムアルデヒドを組み合わせ用いるのが好ましい。

前記酸性触媒としては、塩酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、パラトルエンスルホン酸等を使用することができる。

【0023】

また（a）成分中の2核体含有量を低く抑えることによって、ポストベークなどの加熱処理が施されたときの、脱ガス量を低減させて、段状レジストパターンのシュリンク現象、マクロポーラス、クラック等の発生を防止することができるとともに、段状レジストパターンからの脱ガスによる処理室内の汚染を抑えることができるので好ましい。

【0024】

10

20

30

40

50

ここで、本発明における2核体は2個のフェノール核を有する縮合体分子であり、2核体含有量は、GPCによる検出波長280nmにおけるクロマトグラム上での存在割合である。本明細書において、2核体の含有量は具体的には次のGPCシステムを用いて測定した値を用いる。

装置名：SYSTEM 11（製品名、昭和電工社製）

プレカラム：KF-G（製品名、Shodex社製）

カラム：KF-802（製品名、Shodex社製）

検出器：UV41（製品名、Shodex社製）、280nmで測定。

溶媒等：流量1.0ml/分でテトラヒドロフランを流し、35℃にて測定。

【0025】

(a)成分中の2核体含有量は4.0%以下であることが好ましい。(a)成分における2核体含有量は小さいほど加熱時の脱ガス量をより低減できるが、2核体含有量が小さいほど製造コストが増大するので、(a)成分中の2核体含有量の下限値は0.1%程度とすることが好ましい。(a)成分中の2核体含有量のより好ましい範囲は1.0~3.0%程度である。

(a)成分のMwおよび2核体含有量は、通常のノボラック樹脂の合成反応によりフェノール類と、アルデヒド類の縮合物を合成し、しかる後に既知の分別等の操作により低分子領域をカットすることによって調整可能である。

分別等の処理は、例えば、縮合反応により得られたノボラック樹脂を良溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトンや、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、テトラヒドロフラン等に溶解し、次いで水中に注ぎ沈殿させる等の方法により行うことができる。

または、ノボラック樹脂の合成反応（縮合反応）の途中で例えば水蒸気蒸留を行うことによっても2核体含有量を減少させることができる（特開2000-13185号公報）。

【0026】

(a)成分は、1種のノボラック樹脂からなっているてもよく、2種以上のノボラック樹脂からなっているてもよい。2種以上のノボラック樹脂からなる場合、Mw8000を超えて、好ましくは2核体含有量4%以下の範囲に含まれないノボラック樹脂を含有してもよく、(a)成分全体としてMw8000を超えて、好ましくは2核体含有量4%以下となっていればよい。したがって、Mwおよび2核体含有量が互いに異なる2種以上のノボラック樹脂を適宜混合して用いることによっても、(a)成分のMwおよび2核体含有量を調整することができる。

[(b)成分]

(b)ナフトキノンジアジド基含有化合物は、感光性成分である。該(b)成分としては、例えば、従来より液晶表示素子製造用ポジ型ホトレジスト組成物の感光性成分として用いられてきたものを用いることができる。

例えば、(b)成分として、下記式(I)で表わされるフェノール性水酸基含有化合物と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物(b1)および/または下記式(II)で表わされるフェノール性水酸基含有化合物と1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物(b2)を好ましく用いることができる。上記1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物は、好ましくは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン化合物である。

【0027】

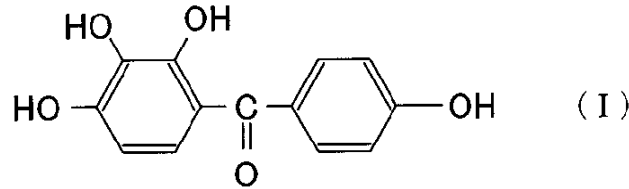
10

20

30

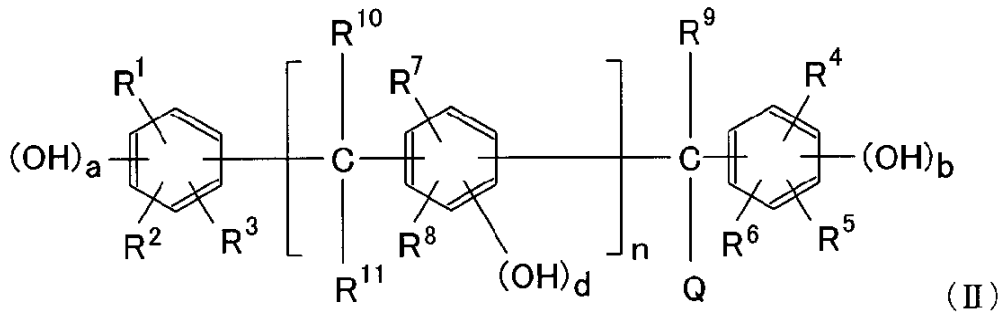
40

【化1】



【0028】

【化2】



10

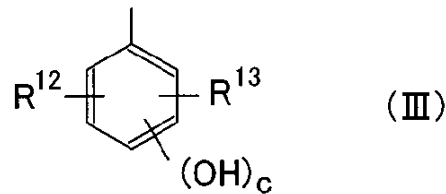
【0029】

〔式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、または炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し； $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を表し；Q は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^9 と結合し、炭素原子鎖 3 ~ 6 のシクロアルキル基、または下記の化学式 (III) で表される残基

20

【0030】

【化3】



30

【0031】

〔式中、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、または炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し；c は 1 ~ 3 の整数を示す〕を表し；a、b は 1 ~ 3 の整数を表し；d は 0 ~ 3 の整数を表し；n は 0 ~ 3 の整数を表す〕

【0032】

(b1) 成分の平均エステル化率は 50 ~ 70%、好ましくは 55 ~ 65% であり、50% 未満では現像後の膜減りが発生し易く、残膜率が低くなる点で問題があり、70% を超えると、保存安定性が低下する傾向にあるため好ましくない。

(b2) 成分の平均エステル化率は 40 ~ 60%、好ましくは 45 ~ 55% であり、40% 未満では現像後の膜減りが発生し易く、残膜率が低くなり易い。60% を超えると、感度が著しく劣化する傾向がある。

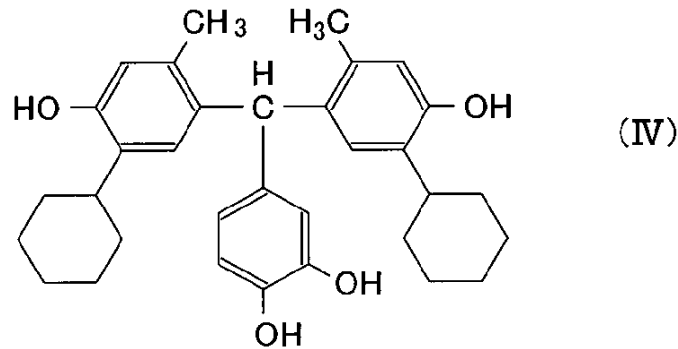
(b2) 成分としては、下記式 (IV) で表わされるフェノール性水酸基含有化合物と 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応生成物 (b3) が特に高解像性のレジストパターンの形成能に優れていて好ましい。

【0033】

40

50

【化4】



10

【0034】

また(b)成分は、上記感光性成分の他に、他のキノンジアジドエステル化物を用いることができるが、それらの使用量は(b)成分中、30質量%以下、特に25質量%以下であることが好ましい。

【0035】

ホトレジスト組成物における(b)成分の配合量は、アルカリ可溶性ノボラック樹脂(a)とフェノール性水酸基含有化合物(c)の合計量100質量部に対して15~40質量部、好ましくは20~30質量部の範囲内とするのが好ましい。(b)成分の含有量が上記範囲より少ないと、転写性の低下が大きくなり、所望の形状のレジストパターンが形成されなくなる。一方、上記範囲よりも多いと感度や解像性が劣化し、また現像処理後に残渣物が発生し易くなる。

20

【0036】

(b)成分として、特に(b1)は、非常に安価でありながら、高感度のホトレジスト組成物を調製でき、耐熱性も優れている点で好ましい。

また(b)成分は、現像工程で使用する露光波長に応じて好ましいものを選択することができる。例えば選択露光を行なう工程で、ghi線(g線、h線、およびi線)露光を行なう場合は(b1)を好適に用いることができ、i線露光を行なう場合は、(b2)成分を用いるか、または(b1)と(b2)を併用することが好ましい。

特にi線露光を行なう際に、(b1)と(b2)を併用する場合には、これらの配合割合を、(b2)に対して(b1)を50質量部以下とすることが好ましい。(b1)の配合量が多すぎると解像性や感度の低下が大きくなるおそれがある。

30

【0037】

[(c)成分]

本発明に係るポジ型ホトレジスト組成物に、分子量が1000以下のフェノール性水酸基含有化合物(c)を含有させることが好ましく、これにより感度向上効果が得られる。特に、液晶表示素子製造の分野においては、スループットの向上が非常に大きい問題であり、またレジスト消費量が多いため、ホトレジスト組成物にあっては高感度でしかも安価であることが望ましく、該(c)成分を用いると、比較的安価で高感度化を達成できるので好ましい。また(c)成分を含有させると、レジストパターンにおいて表面難溶化層が強く形成されるため、現像時に未露光部分のレジスト膜の膜減り量が少なく、現像時間の差から生じる現像ムラの発生が抑えられて好ましい。

40

【0038】

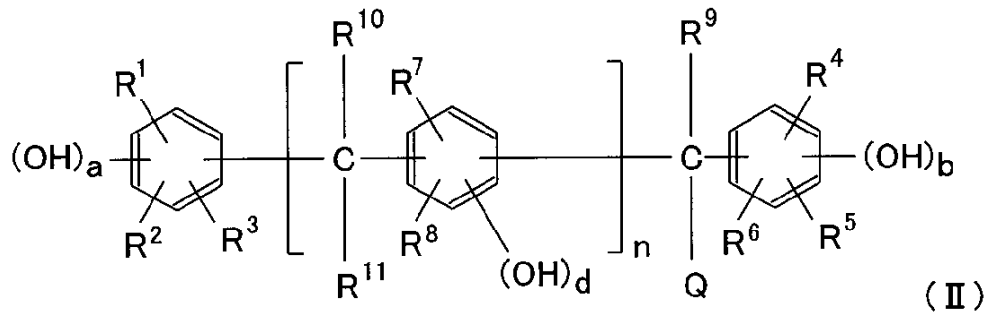
(c)成分の分子量が1000を超えると感度の向上効果があまり得られないので好ましくない。

該(c)成分としては、従来液晶表示素子製造用のポジ型ホトレジスト組成物に用いられている分子量1000以下のフェノール性水酸基含有化合物を適宜用いることができるが、下記一般式(II)で表わされるフェノール性水酸基含有化合物は、感度を効果的に向上でき、耐熱性も良好であるのでより好ましい。

【0039】

50

【化5】



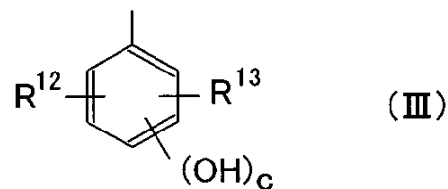
10

【0040】

〔式中、 $R^1 \sim R^8$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、または炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し； $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基を表し；Q は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、 R^9 と結合し、炭素原子鎖 3 ~ 6 のシクロアルキル基、または下記の化学式 (III) で表される残基

【0041】

【化6】



20

【0042】

〔式中、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルコキシ基、または炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルキル基を表し； c は 1 ~ 3 の整数を示す) を表し； a 、 b は 1 ~ 3 の整数を表し； d は 0 ~ 3 の整数を表し； n は 0 ~ 3 の整数を表す〕

30

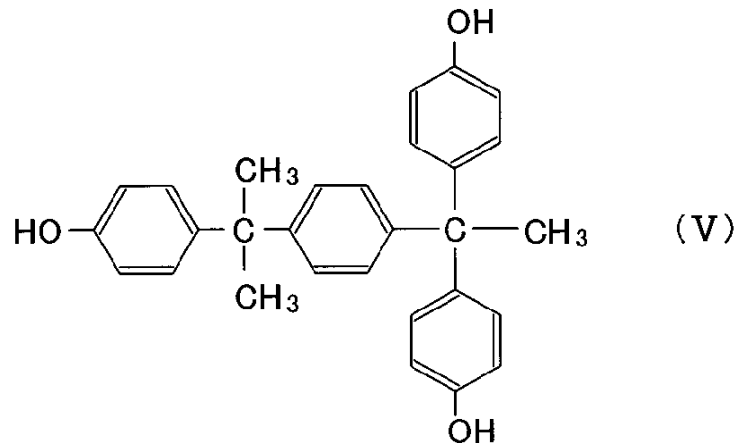
これらは、いずれか 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0043】

当該フェノール化合物の中でも、下記式 (V) で示される化合物 (1 - [1 - (4 - ヒドロキシフェニル) イソプロピル] - 4 - [1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) エチル] ベンゼン)、およびビス(2, 3, 5 - トリメチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - ヒドロキシフェニルメタンは、高感度化、高残膜率化に優れるので特に好ましく、特に該式 (V) で示される化合物が高感度化に優れる点で好ましい。

【0044】

【化7】



10

【0045】

(c)成分の配合量は、(a)成分であるアルカリ可溶性ノボラック樹脂100質量部に対し1~25質量部、好ましくは5~20質量%の範囲が好ましい。ホトレジスト組成物における(c)成分の含有量が少なすぎると、高感度化、高残膜率化の向上効果が十分に得られず、多すぎると現像後の基板表面に残渣物が発生しやすく、また原料コストも高くなるので好ましくない。

20

【0046】

[(d)成分]

本発明に係るホトレジスト組成物は、(a)および(b)成分、好ましくは(a)~(c)成分と、各種添加成分を、有機溶剤(d)に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。

有機溶剤(d)としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)が塗布性に優れ、大型ガラス基板上でのレジスト被膜の膜厚均一性に優れている点で好ましい。

PGMEAは単独溶媒で用いることが最も好ましいが、PGMEA以外の溶媒も用いることができ、例えば乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。

30

乳酸エチルを用いる場合は、PGMEAに対して質量比で0.1~10倍量、好ましくは1~5倍量の範囲で配合することが望ましい。

また、 γ -ブチロラクトンを用いる場合は、PGMEAに対して質量比で0.01~1倍量、好ましくは0.05~0.5倍量の範囲で配合することが望ましい。

【0047】

本発明において、段状レジストパターンを形成するためのレジスト被膜を形成する際には、該ホトレジスト被膜の厚さを1.0~3.0 μ m、特に1.5~2.5 μ mの膜厚に形成する必要があるが、そのためには、これら有機溶剤を使用して、ホトレジスト組成物中における上記(a)~(c)成分の合計量が、組成物の全質量に対して30質量%以下、好ましくは20~28質量%になるように調整することが、良好な塗布性を得るうえで好ましい。

40

【0048】

[その他の成分]

本発明に係るホトレジスト組成物には、さらに本発明の目的を損なわない範囲において、界面活性剤、保存安定剤などの各種添加剤を用いることができる。例えばハレーション防止のための紫外線吸収剤、例えば2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ-2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、5-アミノ-3-メチル-1-フェニル-4-(4-ヒドロキシフェニルアゾ)ピラゾール、4-ジメチルアミノ-4'-ヒドロキシアゾベンゼン、4-ジエチルアミノ-4'-エトキシアゾベンゼン、

50

4 - ジエチルアミノアゾベンゼン、クルクミン等や、またストリーション防止のための界面活性剤、例えばフロラードFC - 430、FC431（商品名、住友3M（株）製）、エフトップEF122A、EF122B、EF122C、EF126（商品名、トーケムプロダクツ（株）製）等のフッ素系界面活性剤、メガファックR - 60（商品名、大日本インキ化学工業社製）等のフッ素 - ケイ素系界面活性、BYK - 310（商品名、ビツケミー社製）などを適宜含有させることができる。

【0049】

以下、本発明のレジストパターンの形成方法およびこれを用いた微細パターンの形成方法の実施形態を、液晶表示素子の製造に適用した例を挙げ、図1を参照しながら説明する。

まず基体を用意する。本発明における基体は、特に限定されないが、基板上にエッチングされるべき層が2層以上積層されている基体を用いると、本発明による効果が有効に得られるので好ましい。

液晶表示素子を製造する場合は、基体10として、例えば図1(a)に示すように、ガラス基板1上に、ゲート電極2、第1の絶縁膜3、第1のアモルファスシリカ膜4'、エッチングストップ膜5'、第2のアモルファスシリカ膜6'、およびソースドレイン電極形成用金属膜7'が、ガラス基板1側から順に積層された多層構造を有するものが用いられる。ゲート電極2のパターニングは、前述の図2～図4に示した手順（第1のホトリソグラフィ工程を含む）で行うことができる。

ガラス基板の大きさは特に限定されないが、 $500 \times 600 \text{ mm}^2$ 以上、特に、 $550 \times 650 \text{ mm}^2$ 以上の大型基板とすることもできる。

【0050】

ゲート電極2は、例えばアルミニウム(Al)、クロム(Cr)、チタン(Ti)、またはモリブデン(Mo)等の金属などの導電性材料を用いて形成される。

第1の絶縁膜3は、例えば SiN_x で形成される。

エッチングストップ膜5'は、例えば SiN_x で形成される。

ソースドレイン電極形成用金属膜7'は、例えばチタン(Ti)とアルミニウム(Al)とチタン(Ti)をこの順で積層した積層膜で構成される。

【0051】

(A) まず、基体10上にホトレジスト被膜R'を形成する。具体的には、基体10上にホトレジスト組成物を塗布し、 $100 \sim 140$ 程度で加熱乾燥（プリベーク）することによりホトレジスト被膜R'を形成する。

ホトレジスト被膜R'の厚さは $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度とすることが好ましい。ホトレジスト被膜R'の厚さをこの範囲内とすることはレジスト感度と製造安定性の両立の点で好ましい。

(B) 次いで、ホトリソグラフィ工程を経て、図1(b)に示すように、ホトレジスト被膜R'を肉厚部r1と肉薄部r2を有するパターン形状にパターニングする。具体的には、例えばハーフトーンマスク等の透過率が設定されたマスク（レチクル）を介してホトレジスト被膜R'に対して選択的露光を行い、続いて現像、水洗を行うことにより、領域によって厚さが異なっており、肉厚部r1と肉薄部r2を有する段状レジストパターンRを形成する。（第2のホトリソグラフィ工程）

段状レジストパターンRにおける肉厚部r1と肉薄部r2との厚さの差は、後のアッシング処理により肉薄部r2のみを除去して肉厚部r1を好適な厚さで残すためには、 $0.5 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度とするのが好ましく、より好ましい範囲は $0.7 \sim 1.3 \mu\text{m}$ 程度である。

【0052】

(C) パターニング後、UV（紫外線）キュア処理を行うことが好ましい。

本発明において、UVキュア処理は必須ではないが、これを行うことにより段状レジストパターンRの耐エッチング性および耐熱性をさらに向上させることができる。

UVキュアは公知の方法を用いて行うことができる。例えばウシオ電機社製「製品名：

10

20

30

40

50

UMA-802-HC552」などの紫外線照射装置を用いて、段状レジストパターンR全面に紫外線を照射する。

紫外線の照射条件は、UVキュアによってレジストパターンの形状を変形させることなく、耐エッチング性に優れ、耐熱性が良好な段状レジストパターンRを得るには、特にDeep UV領域から可視光領域にわたる波長(波長200~500nm程度)の紫外線を約1000~50000mJ/cm²程度の照射量で照射することが好ましい。より好ましい照射量は2000~20000mJ/cm²程度である。照射量は、照射する紫外線の強度と照射時間によって制御することができる。

なお、UVキュア(照射)に際しては、照射部にしわの発生が起こらないように、急激な照射や照射による温度上昇をコントロールすることが望ましい。

10

【0053】

(D)また、段状レジストパターンRに対してポストベーク処理を行うことが好ましい。UVキュア処理を行う場合には、該UVキュア処理後にポストベークを行う。

UVキュア処理を行った場合には、ポストベーク処理は必須ではないが、ポストベークを行うことにより段状レジストパターンRの耐熱性および耐エッチング性、特にドライエッチング性がさらに向上する。また、ポストベーク処理により、段状レジストパターンRと基体10との密着性が向上するため、ウェットエッチング処理に対しても高い耐性を得るのに有効である。

本発明においてはホトレジスト被膜の形成に用いられるポジ型レジスト組成物自体の耐エッチング性が高いため、ポストベーク処理工程における温度条件を低めに設定しても、

20

ポストベークによる耐エッチング性を効果的に向上させることができる。例えばポストベーク処理における加熱条件は、温度条件が100~150で、加熱時間が1~5分間程度に好ましく設定することができる。より好ましい加熱条件は110~130、1~2分間程度である。なお、特に段状レジストパターンRの形状変化を確実に防止するためには、120以下の温度条件で行うことが好ましい。

なお、ホトレジスト被膜の形成に用いられるポジ型レジスト組成物自体の耐熱性が高いため、この点からもポストベーク処理工程における段状レジストパターンRの変形は抑えられる。また、UVキュア処理を行った後にポストベーク処理を行う場合には、UVキュア処理によって段状レジストパターンRの耐熱性がより向上しているため、ポストベーク処理によるパターン変形はより確実に抑えられる。

30

【0054】

(E)この後、段状レジストパターンRをマスクとして、図1(c)に示すように、基体10の金属膜7'をエッチングする。金属膜7'のエッチングは周知の手法で行うことができる。一般的にはウェットエッチング処理が用いられるが、ドライエッチングでもよい。

続いて、同じ段状レジストパターンRをマスクとして、図1(d)に示すように、前記金属膜7'のエッチングにより露出された第2のアモルファスシリカ膜6'とその下のエッチングストップ膜5'、および第1のアモルファスシリカ膜4'をエッチングする。これらの層のエッチングは、周知の手法で行うことができる。一般的にはドライエッチング処理が用いられる。

40

ここで、ドライエッチング処理には、物理的方法と化学的方法があるが、本発明ではいずれも使用可能であり、エッチングされる対象の材質に応じて適宜選択できる。

【0055】

(F)この後、段状レジストパターンRに対してアッシング処理を施して、図1(e)に示すように、肉薄部r2を除去する。アッシング処理は周知の手法で行うことができる。段状レジストパターンRがアッシング処理されると、肉厚部r1および肉薄部r2が同時に膜減りしていき、やがて肉薄部r2は完全に除去されて、その下の金属膜7'が露出し、肉厚部r1は残っている状態となる。この状態でアッシング処理を停止させることにより肉薄部r2のみを除去することができる。残った肉厚部r1が薄すぎるとエッチングマスクとしての機能が不十分となるので、残った肉厚部r1の厚さは0.5μm以上である

50

ことが好ましい。

【0056】

(G) 続いて、図1(f)に示すように、前記肉薄部r2の除去によって露出された金属膜7'を、残った肉厚部r1をマスクとしてエッチング処理することにより、ソース電極およびドレイン電極7が形成される。

続いて、図1(g)に示すように、前回の金属膜7'のエッチング処理によって露出された第2のアモルファスシリカ膜6'を、残った肉厚部r1をマスクとしてエッチング処理して、パターンニングされた第2のアモルファスシリカ膜6を形成する。

(H) しかる後、肉厚部r1を除去する。肉厚部r1の除去方法は、アッシング処理など周知の手法で行うことができる。

ここまでの工程で、前述の図10に示す構造と同じ構造の微細パターンが得られる。

【0057】

この後は、前述の図11~図15に示した工程と同様の工程でTFTアレ基板を製造することができる。すなわち、

(I) 図11に示すように、前回の工程で得られた微細パターン上に第2の絶縁膜8'を形成する。第2の絶縁膜8'は、例えばSiNxで形成される。

(J) 第2の絶縁膜8'上にホトレジスト被膜を形成し、該ホトレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程含むホトリソグラフィでパターンニングして、図12に示すようなレジストパターンR4を形成する(第3のホトリソグラフィ工程)。得られたレジストパターンR4をマスクとして第2の絶縁膜8'をエッチングした後、レジストパターンR4を除去することにより、図13に示すように、コンタクトホールを有する形状にパターンニングされた第2の絶縁膜8を得る。

(K) 図14に示すように、パターンニングされた第2の絶縁膜8上に透明導電膜9'を形成する。透明導電膜9'は、例えばITO(酸化インジウムスズ)で形成される。

(L) 透明導電膜9'上にホトレジスト被膜を形成し、該ホトレジスト被膜を、マスクを介して選択的露光する工程を含むホトリソグラフィでパターンニングして、図15に示すようなレジストパターンR5を形成する(第4のホトリソグラフィ工程)。

この後、得られたレジストパターンR5をマスクとして透明導電膜9'をエッチングした後、レジストパターンR5を除去することにより、図16に示すようにパターンニングされた透明導電膜9を形成し、TFTアレ基板が得られる。

このようにして得られたTFTアレ基板と対向基板との間に液晶を挟持させるように、周知の方法で組み立てることにより液晶表示素子が得られる。

【0058】

本実施形態によれば、耐エッチング性が高い段状のレジストパターンRを形成することができるので、この段状レジストパターンRをマスクとして基体10の金属膜7'、第2のアモルファスシリカ膜6'、エッチングストップ膜5'、および第1のアモルファスシリカ膜4'をエッチングした後、該段状レジストパターンRの肉厚部r1をマスクとして金属膜7'および第2のアモルファスシリカ膜6'をエッチングすることができる。

したがって、TFTアレ基板の製造工程におけるホトリソグラフィ工程の回数を減らすことができる。例えば図2~図15に示す従来の方法では、TFTアレ基板を製造するのにホトリソグラフィ工程が5回必要であったのが(第1~第5のホトリソグラフィ工程)、本実施形態では、同じ構造のTFTアレ基板を4回のホトリソグラフィ工程(第1~第4のホトリソグラフィ工程)で製造することができる。これによりホトレジストの消費量を抑制することができ、工程も簡略化するため、TFTアレ基板の製造コスト削減を図ることができる。

また、本実施形態において形成される段状レジストパターンRは、耐熱性も良好であるのでポストバーク処理における変形が防止される。

さらにUVキュア処理および/またはポストバーク処理を施すことにより、段状レジストパターンRの耐熱性および耐エッチング性をより向上させることができる。UVキュア処理とポストバーク処理の両方を行えば、段状レジストパターンRの耐熱性および耐エ

10

20

30

40

50

チング性をさらに向上させることができる。

【0059】

なお、本実施形態では、段状レジストパターンを断面凹状としたが、段状レジストパターンは、領域によって厚さが異ならせてあって、肉厚部と肉薄部を有する形状であればよく、エッチングにより形成される微細パターンに形状に応じて適宜設計される。例えば、肉厚部の外側に肉薄部が設けられている断面凸状であってもよいし、断面山形状であってもよい。

また、本実施形態では、本発明を図16に示す構造の - Si (アモルファスシリカ) 形 TFT アレイ基板を製造する工程に適用したが、この例に限られるものではない。本発明は各種の駆動素子を備えた画素パターンを有する液晶パネル基板の製造に適用可能であり、特に、各種構造の TFT 素子を備えた画素パターンを有する TFT アレイ基板の製造に好適である。本発明の微細パターンの形成方法を用いて画素パターンの一部を形成することにより、本実施形態と同様の効果が得られる。

【実施例】

【0060】

下記実施例および比較例において、下記レジストパターン形成方法1~4の各方法で段状レジストパターンを形成し、耐熱性、耐ドライエッチング性、および耐ウェットエッチング性について、下記の方法で評価した。

【0061】

(レジストパターン形成方法1: UVキュア 無、ポストバーク 120)

調製したポジ型ホトレジスト組成物を、中央滴下&スピン塗布法によるレジスト塗布装置〔TR-36000(東京応化工業(株)製)〕を用いて、所定の膜厚(50 μ m)で液盛りし、次いで1000rpmにて10秒間回転することにより、Ti膜が形成されたガラス基板(360mm \times 460mm)上にレジスト層を形成した。

次いで、ホットプレートの温度を130 とし、約1mmの間隔をあけたプロキシミティバークにより60秒間の第1回目の乾燥を行い、次いでホットプレートの温度を120 とし、0.5mmの間隔をあけたプロキシミティバークにより60秒間の第2回目の乾燥を施し、膜厚2.0 μ mのホトレジスト被膜を形成した。

当該ホトレジスト被膜に対しマスクを介した選択的露光を行い、現像処理、洗浄を行なって、図1に示すような断面凹状で、肉厚部の厚さ2.0 μ m、肉薄部の厚さ1.0 μ m、全体の幅15 μ m、肉薄部の幅5 μ mの段状のレジストパターンの形状にパターニングした。

この後、120、180秒間のポストバーク処理を行って段状レジストパターンを得た。

【0062】

(レジストパターン形成方法2: UVキュア 無、ポストバーク 130)

前記レジストパターン形成方法1において、ポストバーク処理温度を130 に変更した他は同様にして、段状レジストパターンを形成した。

(レジストパターン形成方法3: UVキュア 有、ポストバーク 無)

前記レジストパターン形成方法1において、パターニング後にポストバーク処理を行わず、代わりに波長200~500nm、照射量3000mJ/cm²のUVキュア(照射)処理を施した他は同様にして段状レジストパターンを形成した。

(レジストパターン形成方法4: UVキュア 有、ポストバーク 120)

前記レジストパターン形成方法1において、パターニング後に波長200~500nm、照射量3000mJ/cm²のUVキュア(照射)処理を施し、さらに120、180秒間のポストバーク処理を行った他は同様にして段状レジストパターンを形成した。

【0063】

(1)耐熱性評価:

実施例および比較例で得られたレジストパターンに対して、130、300秒間の加熱処理を行い、レジストパターンの形状が変形しなかったものを、変形したものを \times と

10

20

30

40

50

して表した。

(2) 耐ドライエッチング性評価：

実施例および比較例で得られたレジストパターンに対して、ドライエッチング装置「TC E - 7 6 1 2 X」(装置名；東京応化工業社製)を用い、エッチングガスとして CF_4 、 CF_3 、Heを、各々40ミリリットル/min、40ミリリットル/min、160ミリリットル/minで用い、 300 m Torr^{-1} の減圧雰囲気下、700W - 400kHz、ステージ温度：20、ターゲット温度：25の処理条件によるドライエッチング処理を行い、処理前後でレジストパターンの形状が変形しなかったものを、やや変形したものをとして表した。

(3) 耐ウェットエッチング性評価：

実施例および比較例で得られたレジストパターンに対して、当該レジストパターンが形成された基板を20に設定されたウェットエッチング液[フッ化水素酸(HF)/フッ化アンモニウム(NH_4F) = 1/6(質量比)の混合液を含有する20質量%水溶液]中に10分間浸漬することでウェットエッチング処理を行い、処理後のレジストパターンが、下地基板から剥離しなかったものを、わずかに剥離したものを、剥離してしまったものをxとして表した。

【0064】

(実施例1)

ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

(a) 成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール = 4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw) = 30000の樹脂] 100質量部

(b) 成分：2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c) 成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d) 成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、(ビッケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2 μm のメンブランフィルターを用いてろ過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

得られたポジ型ホトレジスト組成物を用い、前記レジストパターン形成方法1~4のそれぞれの方法で段状レジストパターンを形成した。

得られた段状レジストパターンのそれぞれについて、耐熱性、耐ドライエッチング性、および耐ウェットエッチング性を評価した。その結果を下記表1に示す。

【0065】

(実施例2)

ポジ型ホトレジスト組成物の組成を下記に変更した他は実施例と同様に段状レジストパターンを形成し、その特性を評価した。

(a) 成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール = 4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw) = 30000の樹脂] 100質量部

(b) 成分：上記式(IV)で表されるフェノール化合物[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン]1モルと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c) 成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d) 成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、

10

20

30

40

50

(ビックケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0066】

(実施例3)

ポジ型ホトレジスト組成物の組成を下記に変更した他は実施例と同様に段状レジストパターンを形成し、その特性を評価した。

(a)成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール=4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw)=15000の樹脂] 100質量部

(b)成分：2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c)成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d)成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、(ビックケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0067】

(比較例1)

ポジ型ホトレジスト組成物の組成を下記に変更した他は実施例と同様に段状レジストパターンを形成し、その特性を評価した。

(a)成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール=4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw)=8000の樹脂] 100質量部

(b)成分：2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c)成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d)成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、(ビックケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0068】

(比較例2)

ポジ型ホトレジスト組成物の組成を下記に変更した他は実施例と同様に段状レジストパターンを形成し、その特性を評価した。

(a)成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール=4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw)=8000の樹脂] 100質量部

(b)成分：上記式(IV)で表されるフェノール化合物[ビス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)-3,4-ジヒドロキシフェニルメタン]1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c)成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d)成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、(ビックケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2μmのメンブランフィル

10

20

30

40

50

ターを用いてる過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0069】

(比較例3)

ポジ型ホトレジスト組成物の組成を下記に変更した他は実施例と同様に段状レジストパターンを形成し、その特性を評価した。

(a) 成分：クレゾールノボラック樹脂[m-クレゾール/p-クレゾール=4/6(モル比)の混合フェノール類とホルムアルデヒドとを常法により縮合反応して得られた、質量平均分子量(Mw)=5000の樹脂] 100質量部

(b) 成分：2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライド2.34モルとのエステル化反応生成物 27.5質量部

(c) 成分：1-[1-(4-ヒドロキシフェニル)イソプロピル]-4-[1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン 10質量部

(d) 成分：PGMEA 372.5質量部

上記(a)~(d)成分を均一に溶解した後、これに界面活性剤としてBYK-310、(ビックケミー社製)を400ppm配合し、これを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてる過して、ポジ型ホトレジスト組成物を調製した。

【0070】

【表1】

	レジストパターン形成			耐熱性	耐ドライ エッチング性	耐ウェット エッチング性
	方法	UVキュア	ポストバーク			
実施例1	1	無	120°C	○	△	○
	2	無	130°C	○	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△
実施例2	1	無	120°C	○	△	○
	2	無	130°C	○	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△
実施例3	1	無	120°C	○	△	○
	2	無	130°C	○	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△
比較例1	1	無	120°C	×	△	○
	2	無	130°C	×	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△
比較例2	1	無	120°C	×	△	○
	2	無	130°C	×	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△
比較例3	1	無	120°C	×	△	○
	2	無	130°C	×	○	○
	3	有	無	○	○	×
	4	有	120°C	○	○	△

【図面の簡単な説明】

【0071】

【図1】本発明に係るレジストパターンの形成方法および微細パターンの形成方法の実施

形態を工程順に示した断面図である。

【図 2】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を示した断面図である。

【図 3】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 4】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 5】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 6】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

10

【図 7】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 8】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 9】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 10】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 11】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

20

【図 12】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 13】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 14】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 15】従来の T F T アレイ基板の製造工程の一部を前図に引き続いて示した断面図である。

【図 16】T F T アレイ基板の例を示す断面図である。

【符号の説明】

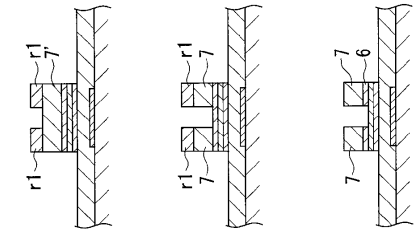
30

【0072】

- 1 ... ガラス基板
- 2 ... ゲート電極
- 3 ... 第 1 の絶縁膜
- 4 ' ... 第 1 のアモルファスシリカ膜
- 5 ' ... エッチングストップ膜
- 6 ' ... 第 2 のアモルファスシリカ膜
- 7 ' ... ソースドレイン電極形成用金属膜
- 10 ... 基体
- R ... 段状レジストパターン
- r 1 ... 肉厚部
- r 2 ... 肉薄部

40

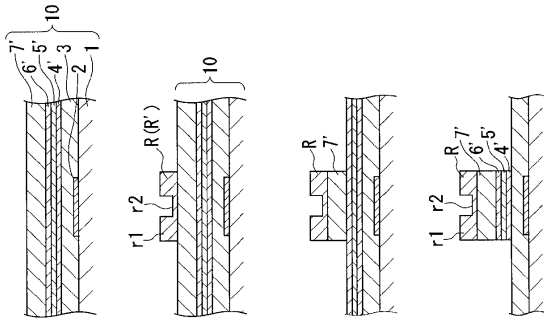
【 図 1 】



(e)

(f)

(g)



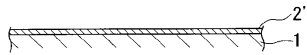
(a)

(b)

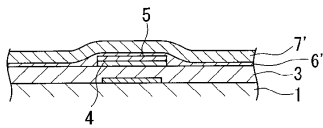
(c)

(d)

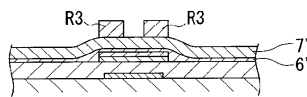
【 図 2 】



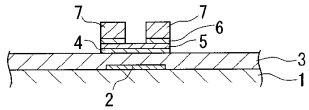
【 図 8 】



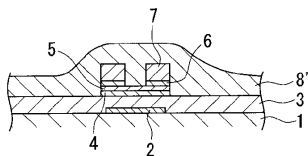
【 図 9 】



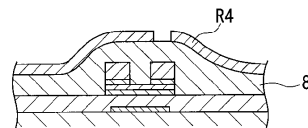
【 図 10 】



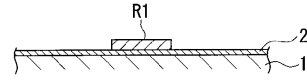
【 図 11 】



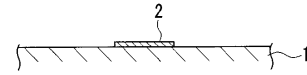
【 図 12 】



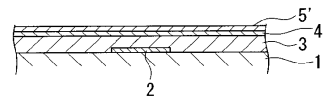
【 図 3 】



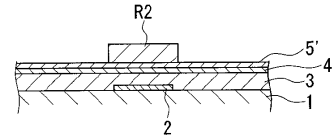
【 図 4 】



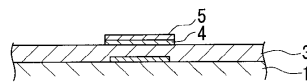
【 図 5 】



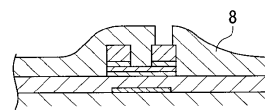
【 図 6 】



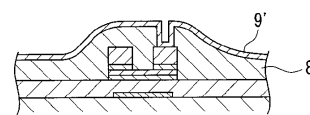
【 図 7 】



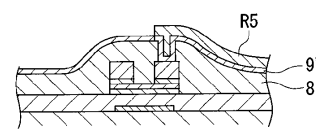
【 図 13 】



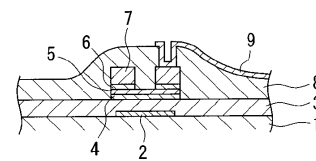
【 図 14 】



【 図 15 】



【 図 16 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 29/78 6 2 7 C
H 0 1 L 29/78 6 1 6 K

(72)発明者 森尾 公隆
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開昭62-172341(JP,A)
特開昭62-014148(JP,A)
特開2004-006788(JP,A)
特開2006-003422(JP,A)
特開平07-191346(JP,A)
特開2002-098996(JP,A)
特開2004-177683(JP,A)
特開昭62-014147(JP,A)
特開昭61-275748(JP,A)
特開昭60-057339(JP,A)
特開2004-333964(JP,A)
特開2004-333963(JP,A)
特開平05-040336(JP,A)
特開2001-296654(JP,A)
特開平01-011259(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7 / 0 0 - 7 / 4 2
G 0 2 F 1 / 1 3 4 3 - 1 / 1 3 4 5
G 0 2 F 1 / 1 3 5 - 1 / 1 3 6 8
H 0 1 L 2 9 / 7 8