



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월22일
(11) 등록번호 10-1298940
(24) 등록일자 2013년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G03F 7/004 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0077308

(22) 출원일자 2005년08월23일

심사청구일자 2010년08월23일

(65) 공개번호 10-2007-0023103

(43) 공개일자 2007년02월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR100309901 B1*

KR1020030076229 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 동진씨미켄

인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)

삼성디스플레이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)

(72) 발명자

박정민

서울특별시 서초구 강남대로10길 91, 3층 (양재동)

이희국

경기도 용인시 처인구 양지면 한터로662번길 91 (뒷면에 계속)

(74) 대리인

박영우

전체 청구항 수 : 총 17 항

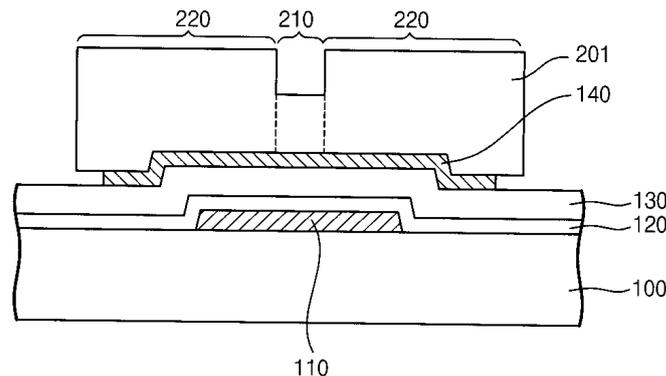
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터기판의 제조방법

(57) 요약

포토레지스트 조성물은 페놀계 중합체를 포함하는 바인더 수지 10 내지 70 중량%, 광산 발생제 0.5 내지 10 중량%, 가교 결합제 1 내지 20 중량%, 염료 0.1 내지 5 중량% 및 용매 10 내지 80 중량%를 포함한다. 상기 포토레지스트 조성물은 4매 마스크를 이용한 박막 트랜지스터 기판의 제조 공정에 적용된다. 상기 포토레지스트 조성물은 박막 트랜지스터 기판의 제조 공정시 포토레지스트층을 형성하고 상기 포토레지스트층은 슬릿 노광에 의하여 안정적으로 하프톤(half tone)을 구현할 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

윤혁민

서울특별시 동작구 여의대방로 22, 7동 205호 (신
대방동, 우성아파트)

구기혁

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35

김병욱

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

기판 상에 제 1 금속층을 형성하고 사진-식각 공정에 의하여 게이트 전극 패턴을 형성하는 단계;

상기 게이트 전극 패턴 상에 절연층, 반도체층 및 제 2 금속층을 순차적으로 적층하는 단계;

상기 제2 금속층 위에 포토레지스트 조성물을 도포하여 포토레지스트층을 형성하는 단계;

상기 포토레지스트층 상에 슬릿 노광부를 포함하는 마스크를 배치하고 상기 포토레지스트층을 노광하는 단계;

비노광 영역의 상기 포토레지스트층 및 슬릿 노광 영역의 상기 포토레지스트층의 일부를 제거하여 90도 이상의 테이퍼 각을 갖는 잔류 포토레지스트층을 형성하는 단계;

노출된 상기 제 2 금속층 및 상기 반도체층을 식각하는 단계;

상기 잔류 포토레지스트층을 1차 스트립핑하여 상기 제2 금속층의 일부를 노출시키는 단계;

상기 노출된 제 2 금속층을 식각하여 상기 반도체층 상에 소오스-드레인 전극 패턴을 형성하는 단계;

상기 소오스 전극 및 드레인 전극 사이에 노출된 반도체층의 일부를 식각하는 단계; 및

상기 포토레지스트층을 2차 스트립핑하여 상기 포토레지스트층을 기판으로부터 완전히 제거하는 단계를 포함하며, 상기 포토레지스트 조성물은,

노블락 수지 10 내지 70 중량%;

광산 발생제 0.5 내지 10 중량%;

가교 결합제 1 내지 20 중량%;

아조계 염료 0.1 내지 5 중량%; 및

용매 10 내지 80 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 소오스-드레인 전극 패턴을 덮도록 보호막을 형성하는 단계를 더 포함하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 보호막의 일부를 노광 및 현상하여 상기 드레인 전극의 일부를 노출시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 보호막 상에 제 3 금속층을 형성하고 상기 제 3 금속층을 패터닝하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 18

제 14 항에 있어서, 상기 제 1 금속층은 서로 다른 두 개의 금속층을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 19

제 14 항에 있어서, 상기 반도체층은 아몰퍼스 실리콘을 포함하는 제 1 반도체층 및 상기 제 1 반도체층 상에 형성되고 n+ 아몰퍼스 실리콘을 포함하는 제 2 반도체층을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 20

제 14 항에 있어서, 상기 포토레지스트층은 70 내지 110℃의 온도 하에서 1 내지 15분간 프리베이킹 (prebake)시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 21

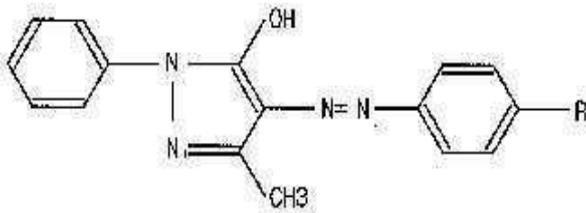
삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

제 14 항에 있어서, 상기 아조계 염료는 하기 화학식(2)으로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.



(2)

(상기 식에서, R은 할로젠 원자; 탄소수 1~5의 알킬기; 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 각각 치환기로 알콕시기를 갖는 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 치환기로 각각 탄소수 1~5의 알콕시기, 니트릴 할로젠, 수산기 또는 수소원자를 갖는 탄소수 2~5의 알케닐기; 치환기로 탄소수 1~5의 알킬기, 니트릴기, 할로젠 원자 또는 수산기를 갖는 페닐기로 치환된 탄소수 2~5의 알케닐기이다.)

청구항 24

제 14 항에 있어서, 상기 슬릿 노광부는 상기 소오스 전극 및 드레인 전극 사이의 영역에 대응하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 마스크는 상기 슬릿 노광부에 인접하는 양쪽 영역에 각각 소오스 전극 및 드레인 전극에 대응하는 개구를 갖는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 26

제 14 항에 있어서, 상기 잔류 포토레지스트층은 상기 슬릿 노광부에 대응하는 제 1 영역 및 상기 소오스-드레인 전극에 대응하는 제 2 영역으로 구분되는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 27

제 26 항에 있어서, 상기 제 1 영역의 포토레지스트층의 높이는 상기 제 2 영역의 포토레지스트층의 높이보다 작은 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 상기 제 1 영역의 포토레지스트층은 상기 제 2 영역의 포토레지스트층의 높이를 기준으로 40 내지 60%의 높이를 갖는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 29

제 28 항에 있어서, 상기 제 1 영역의 포토레지스트층 표면은 평탄한 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 30

제 27 항에 있어서, 상기 포토레지스트층은 1차 스트립핑된 후 제 2 영역의 포토레지스트만이 잔류하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 31

제 19 항에 있어서, 상기 소오스 전극 및 드레인 전극 사이에 노출된 반도체층은 표면의 제 2 반도체층이 완전

히 제거되도록 식각되는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

청구항 32

제 14 항에 있어서, 상기 1차 스트립핑 및 2 차 스트립핑은 산소 플라즈마를 이용한 애싱 공정에 의하여 수행되는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0007] 본 발명은 포토레지스트 조성물 및 상기 포토레지스트 조성물을 이용한 박막 트랜지스터 기판의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 4매 마스크를 이용하여 박막 트랜지스터 기판의 제조시 소오스-드레인 메탈 하부의 반도체층의 돌출에 의한 개구율 저하를 최소화할 수 있고 슬릿 노광 방식에 의하여 하프톤(half tone)의 포토레지스트층을 용이하게 구현할 수 있는 네가티브형 포토레지스트 조성물 및 상기 네가티브형 포토레지스트를 이용한 박막 트랜지스터 기판의 제조방법에 관한 것이다.
- [0008] 일반적으로, 4매 마스크를 이용하여 박막 트랜지스터 기판을 제조하기 위하여 포지티브형 포토레지스트 조성물을 사용한다. 그러나 상기 포지티브형 포토레지스트 조성물을 이용하여 포토레지스트층을 형성할 경우, 채널부에 대응한 포토레지스트층의 잔량 균일성이 매우 불량하여 이로 인한 단선, 화소 불량 등이 발생할 수 있다. 또한 소오스-드레인 전극 하부로 반도체 층이 과도하게 돌출되기 때문에 표시장치의 개구율 저하를 발생시킬 수 있다. 또한 2회에 걸친 에칭 공정에 의하여 스큐(skew)가 증가되는 문제점이 있다.
- [0009] 상기와 같은 문제점을 극복하기 위하여 포토레지스트층의 에지부에 높은 패턴 앵글(angle)을 형성할 수 있는 네가티브형 포토레지스트 조성물을 이용한 박막 트랜지스터 기판의 제조가 시도되고 있다. 그러나 기존의 네가티브 포토레지스트 조성물의 경우 콘트라스트가 매우 높아서 슬릿 노광에 의한 하프톤 구현이 불가능한 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안한 것으로서, 슬릿 노광에 의하여 네가티브형 포토레지스트층의 하프톤(half tone)을 안정적으로 구현할 수 있고 우수한 내열성 및 현상성을 갖는 포토레지스트 조성물을 제공한다.
- [0011] 본 발명은 또한 상기 포토레지스트 조성물을 적용함으로써 안정적으로 4매 마스크 공정에 의하여 박막 트랜지스터 기판을 제조할 수 있는 박막 트랜지스터 기판의 제조방법을 제공한다.

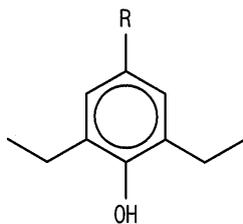
발명의 구성 및 작용

- [0012] 본 발명의 일 특징에 따른 포토레지스트 조성물은 페놀계 중합체를 포함하는 바인더 수지 10 내지 70 중량%, 광산 발생제 0.5 내지 10 중량%, 가교 결합제 1 내지 20 중량%, 염료 0.1 내지 5 중량% 및 용매 10 내지 80 중량%를 포함한다.
- [0013] 상기 바인더 수지로서는 노볼락 수지가 사용될 수 있으며 상기 염료로서 아조계 염료가 사용될 수 있다. 상기 포토레지스트 조성물은 박막 트랜지스터 기판의 제조 공정에서 네가티브형 포토레지스트층을 형성한다.
- [0014] 본 발명의 일 특징에 따른 박막 트랜지스터 기판을 제조하기 위해서는 먼저, 기판 상에 제 1 금속층을 형성하고 사진-식각 공정에 의하여 게이트 전극 패턴을 형성한다. 상기 게이트 전극 패턴 상에는 절연층, 반도체층, 제 2 금속층 및 포토레지스트층이 순차적으로 적층된다. 상기 포토레지스트층 상에는 마스크가 배치되고 상기 마스크를 이용하여 포토레지스트층이 노광 된다. 상기 마스크는 중앙부에 복수의 슬릿을 포함하는 슬릿 노광부를 포함하며 상기 슬릿 노광부에 인접한 영역에는 각각 개구가 형성되어 있다. 노광 공정 후에는 상기 포토레지스트층의 비노광 영역 및 슬릿 노광 영역이 현상되고 노출된 제 2 금속층 및 반도체층을 식각한다. 이어서 잔류 포토레지스트층을 1차 스트립핑하여 2 금속층의 일부를 노출시킨다. 상기 노출된 제 2 금속층은 식각액 등에 의하여 식각되고 상기 반도체층 상에는 소오스-드레인 전극 패턴이 형성된다. 상기 소오스 전극 및 드레인 전극 사이에

노출된 반도체층은 일부가 식각된다. 상기 포토레지스트층은 2차 스트립핑되어 기판으로부터 완전히 제거된다.

- [0015] 상기 포토레지스트 조성물은 슬릿 노광시 하프톤의 포토레지스트층을 안정적으로 구현할 수 있어 4매 마스크를 이용한 박막 트랜지스터 기판의 제조 공정에 네거티브형 포토레지스트를 효과적으로 적용될 수 있도록 한다.
- [0016] 상기 박막 트랜지스터 제조방법에 따르면, 반도체층의 돌출 길이의 감소로 인한 개구율 증가 등의 네거티브형 포토레지스트층의 장점을 제조 공정에서 안정적으로 활용될 수 있다.
- [0017] 이하, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물을 자세하게 설명하도록 한다.
- [0018] 포토레지스트 조성물
- [0019] 본 발명의 일 특징에 따른 포토레지스트 조성물은 바인더 수지, 광산 발생제, 가교 결합제, 염료 및 용매를 포함한다.
- [0020] 상기 바인더 수지는 수성 알칼리 현상액 등의 알칼리성 용액에 대하여는 가용성이며 물에 대하여는 불용성인 하이드록시 방향족 중합체인 것이 바람직하다.
- [0021] 상기 바인더 수지는 상기 가교 결합제의 존재 하에서 가교 결합을 형성할 수 있으며, 가교 결합되기 전에는 상기 수성 알칼리 현상액에 용해될 수 있다. 반면, 가교 결합 후에는 알칼리성 용액에 용해되지 않는 성질을 갖는다.
- [0022] 상기 바인더 수지는 페놀계 중합체를 포함할 수 있다. 상기 바인더 수지는 포름 알데히드 등의 알데히드 화합물과 페놀계 화합물이 축중합되어 합성될 수 있다. 상기 페놀 화합물로서는 오르토-크레졸, 메타-크레졸, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 이들로부터 유도된 노볼락 등을 들 수 있다. 상기 페놀계 화합물은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다. 상기 바인더 수지로는 폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌) 등의 폴리(비닐 페놀); 파라-하이드록시스티렌, 파라-하이드록시-알파메틸스티렌, 아세톡시스티렌, 아크릴산 또는 메타크릴산으로부터 공중합된 공중합체; 하이드록시페닐 카르보닐 중합체 또는 노볼락/폴리(비닐 페놀) 공중합체 등을 들 수 있다. 상기 바인더 수지로는 노볼락 수지를 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로는 하기 화학식(1)으로 표시되는 화합물을 반복단위로 갖는 노볼락 수지가 사용된다.

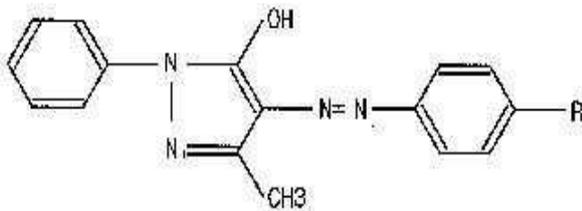
화학식 1



- [0023]
- [0024] 상기 화학식(1)에서, R은 탄소수 1~5의 알킬기이다.
- [0025] 상기 노볼락 수지의 폴리하이드록시 스티렌 환산 중량평균 분자량은 3000 내지 20000인 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 4000 내지 12000이다.
- [0026] 전체 포토레지스트 조성물 내에서 상기 바인더 수지의 함량은 10 내지 70 중량%이다.
- [0027] 상기 광산 발생제는 노광 공정시 광을 흡수하여 산을 발생시킨다. 상기 산은 가교 결합제에 의한 가교 결합반응에서 촉매 역할을 한다.
- [0028] 상기 광산 발생제의 예로서는, 디아조늄염, 요오도늄염, 설포늄염, 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미드, 니트로벤질 설포네이트 에스테르, 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트, 디페닐요오도늄 노나플루오로부탄 설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄 설포네이트, 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 페놀계 설포산 에스테르, 비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄, 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리스 (트리플루오로메틸설포닐)메타이드, 디페닐 요오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드 및 이들의 동족체들을 들 수 있다. 상기 화합물들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

- [0029] 전체 포토레지스트 조성물 내에서 상기 광산 발생제의 함량은 0.5 내지 10 중량%이다.
- [0030] 상기 가교 결합제는 상기 광산 발생제에 의하여 발생된 산의 존재 하에서 카르보늄염을 제공하여 상기 바인더 수지를 가교 결합시킬 수 있는 올리고머를 포함한다. 상기 가교 결합제는 노광 영역의 바인더 수지가 알칼리 용액에 용해되지 않도록 하여 포토레지스트층의 패턴형성을 가능하게 한다.
- [0031] 상기 가교 결합제는 우레아, 멜라민 및 글리콜우레아 등의 아민 화합물 및 아미노 플라스틱을 포함한다. 상기 가교 결합제의 예로서는, 우레아-포름알데히드 올리고머, 멜라민-포름알데히드 올리고머, 벤조구아나민-포름알데히드 올리고머, 글리콜우릴-포름알데히드 올리고머, 헥사(메톡시메틸)멜라민 올리고머 등을 들 수 있으며 특히 헥사(메톡시메틸)멜라민 올리고머가 바람직하다.
- [0032] 전체 포토레지스트 조성물 내에서 상기 가교 결합제의 함량은 1 내지 20 중량%이다.
- [0033] 상기 염료는 네가티브형 포토레지스트층의 콘트라스트를 조절하기 위하여 사용된다. 상기 네가티브형 포토레지스트층은 콘트라스트가 매우 높아서 슬릿 노광에 의한 하프톤(half tone)의 포토레지스트층을 형성할 수 없다. 그러나 상기 염료를 첨가하면 상기 염료가 광에너지를 적절하게 흡수할 수 있으므로 하프톤의 포토레지스트층을 안정적으로 구현할 수 있다. 결국, 네가티브형 포토레지스트층을 적용한 4매 마스크 공정을 실현할 수 있도록 한다.
- [0034] 상기 염료의 예로서는, 아조계 염료, 트리페닐메탄계 염료, 안트라퀴논계 염료, 안트라피리돈계 염료, 벤질리덴계 염료, 옥소놀계 염료, 시아닌계 염료, 페니티아딘계 염료, 피롤피라졸아조메틴계 염료, 크산텐계 염료, 프탈로시아닌계 염료, 벤조피란계 염료 등을 들 수 있다. 상기 염료는 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.
- [0035] 특히, 상기 아조계 염료는 하기 화학식(2)으로 표시되는 염료 화합물을 포함한다.

화학식 2



- [0036]
- [0037] 상기 화학식(2)에서, R은 할로겐 원자; 탄소수 1~5의 알킬기; 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 각각 치환기로 알콕시기를 갖는 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 치환기로 각각 탄소수 1~5의 알콕시기, 니트릴 할로겐, 수산기 또는 수소원자를 갖는 탄소수 2~5의 알케닐기; 치환기로 탄소수 1~5의 알킬기, 니트릴기, 할로겐 원자 또는 수산기를 갖는 페닐기로 치환된 탄소수 2~5의 알케닐기일 수 있다.
- [0038] 따라서 상기 염료의 함량은 0.1 내지 5 중량%이며, 바람직하게는 0.5 내지 3중량%이다. 상기 염료의 함량이 상기 범위 내이면 슬릿 노광시 하프톤의 포토레지스트층의 구현이 용이하고, 과도한 노광량이 요구되지 않는다.
- [0039] 상기 용매로는, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르 아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌 글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 4-히드록시 4-메틸 2-펜탄논 등의 케톤류; 및 초산 메틸, 초산에틸, 초산 프로필,

초산 부틸, 2-히드록시 프로피온산 에틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산 메틸, 2-히드록시 2-메틸프로피온산 에틸, 히드록시초산 메틸, 히드록시초산 에틸, 히드록시초산 부틸, 유산 메틸, 유산에틸, 유산 프로필, 유산 부틸, 3-히드록시 프로피온산 메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산 프로필, 3-히드록시프로피온산 부틸, 2-히드록시 3-메틸부탄산 메틸, 메톡시초산 메틸, 메톡시초산에틸, 메톡시초산 프로필, 메톡시초산 부틸, 에톡시초산 메틸, 에톡시초산에틸, 에톡시초산 프로필, 에톡시초산 부틸, 프로폭시초산 메틸, 프로폭시초산에틸, 프로폭시초산 프로필, 프로폭시초산 부틸, 부톡시초산 메틸, 부톡시초산 에틸, 부톡시초산 프로필, 부톡시초산 부틸, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산 프로필, 2-메톡시프로피온산 부틸, 2-에톡시프로피온산 메틸, 2-에톡시프로피온산 에틸, 2-에톡시프로피온산 프로필, 2-에톡시프로피온산 부틸, 2-부톡시프로피온산 메틸, 2-부톡시프로피온산 에틸, 2-부톡시프로피온산 프로필, 2-부톡시프로피온산 부틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 3-메톡시프로피온산 에틸, 3-메톡시프로피온산 프로필, 3-메톡시프로피온산 부틸, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 3-에톡시프로피온산 프로필, 3-에톡시프로피온산 부틸, 3-프로폭시 프로피온산 메틸, 3-프로폭시프로피온산 에틸, 3-프로폭시프로피온산 프로필, 3-프로폭시프로피온산 부틸, 3-부톡시프로피온산 메틸, 3-부톡시프로피온산 에틸, 3-부톡시프로피온산 프로필, 3-부톡시프로피온산 부틸 등의 에스테르류 등을 들 수 있다. 특히, 용해성 및 각 성분과의 반응성이 우수하고 도포막의 형성이 용이한 글리콜에테르류, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류 및 디에틸렌글리콜류가 바람직하다.

[0040] 전체 포토레지스트 조성물 내에서 상기 용매의 함량은 10 내지 80 중량%이다.

[0041] 상기 포토레지스트 조성물은 접착 증진제, 계면활성제, 감광제, 티탑(T-TOP) 형성 억제제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 감광제는 특정 파장 범위에서 광 에너지를 상이한 파장으로 전달할 수 있다. 상기 티탑 형성 억제제는 패턴 표면의 티탑의 형성을 억제할 수 있다. 상기 티탑 형성 억제제는 염기성 물질을 포함한다. 상기 티탑 형성 억제제의 예로서는, 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올 아민, 트리옥틸아민, n-옥틸아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 트리페닐설포늄 하이드록시드 등의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 티탑 형성 억제제에 포함되는 상기 화합물들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수 있다.

[0043] 상기 포토레지스트 조성물은 스프레이법, 롤코터법, 회전도포법 등의 도포방식을 이용하여 기판에 도포되고 프리베이크(prebake) 과정을 통해 도포막으로 형성되어진다.

[0044] 상기 포토레지스트 조성물은 네가티브형 포토레지스트층을 형성함에도 불구하고 슬릿 노광에 의한 하프톤을 안정적으로 구현할 수 있다. 또한 내열성 및 현상성이 우수하고 90° 이상의 테이퍼 앵글(taper angle)을 갖는 포토레지스트층을 형성할 수 있어 여러 차례의 에칭 공정에 의한 포토레지스트층의 소모(consume)를 최소화할 수 있다. 따라서 소오스-드레인 금속층 하부에 형성되는 반도체층의 돌출을 최소화할 수 있다.

[0045] 이하에서는, 구체적인 실시예들을 들어 본 발명의 포토레지스트 조성물을 더욱 자세하게 설명하도록 한다. 그러나 하기 실시예들에 의하여 본 발명의 기술적 사상이 한정되는 것은 아니다.

[0046] 실시예 1

[0047] 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g에 노볼락 수지로서 분자량이 6000인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지(Mw/Mn=1.69) 100g, 가교 결합제로서 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 10 g, 광산 발생제로서 트리페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트 3.0g, 아조계 염료(UV yellow 1549) 0.6g, 아민 첨가제로서 트리옥틸아민 1.0g을 각각 첨가 및 혼합하여 포토레지스트 조성물을 완성하였다.

[0048] 실시예 2

[0049] 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g에 노볼락 수지로서 분자량이 7000인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지(Mw/Mn=1.71) 수지 100g, 가교 결합제로서 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 8.0 g, 광산 발생제로서 트리아진 4.0g, 아조계 염료(UV yellow 1549) 1.0g, 아민 첨가제로서 트리옥틸아민 1.0g을 각각 첨가 및 혼합하여 포토레지스트 조성물을 완성하였다.

[0050] 실시예 3

[0051] 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g에 노볼락 수지로서 분자량이 8000인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지(Mw/Mn=1.74) 100g, 가교 결합제로서 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 12 g, 광산

발생제로서 트리아진 5.0g, 아조계 염료(UV yellow 1549) 1.5g, 아민 첨가제로서 트리옥틸아민 1.0g을 각각 첨가 및 혼합하여 포토레지스트 조성물을 완성하였다.

[0052] 실시예 4

[0053] 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g에 노볼락 수지로서 분자량이 9000인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지 (Mw/Mn=1.83) 100g, 가교 결합제로서 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 10 g, 광산 발생제로서 트리아진 4.0g, 아조계 염료(UV yellow 1549) 2.0g, 아민 첨가제로서 트리옥틸아민 1.0g을 각각 첨가 및 혼합하여 포토레지스트 조성물을 완성하였다.

[0054] 비교예

[0055] 용매로서 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g에 노볼락 수지로서 분자량이 6000인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지 (Mw/Mn=1.69) 100g, 가교 결합제로서 헥사메틸올멜라민 헥사메틸 에테르 10 g, 광산 발생제로서 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트 3.0g, 아민 첨가제로서 트리옥틸아민 1.0g을 각각 첨가 및 혼합하여 포토레지스트 조성물을 완성하였다.

[0056] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예에서 완성된 포토레지스트 조성물을 기판에 도포하고 건조시켜 포토레지스트층을 형성하였다. 각 포토레지스트층의 감도, 현상속도, 열유동(thermal flow)온도, 콘트라스트, 현상 후의 에지부 각도 및 중심부 각도를 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	감도(mj/cm ²)	현상속도(sec)	열유동온도(°C)	콘트라스트(λ)	에지부각도(°)	중심부각도(°)
실시예 1	20	30	130	1.5	88	55
실시예 2	22	25	135	1.2	95	60
실시예 3	15	23	140	0.8	105	63
실시예 4	12	21	145	0.57	110	67
비교예	15	20	130	5.0	88	55

[0057]

[0058] 상기 표 1 에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따른 포토레지스트 조성물에 의하여 형성된 포토레지스트층은 감도가 우수하고, 고해상도를 나타내며 염료 첨가에 의하여 콘트라스트를 감소시킬 수 있었다. 또한 슬릿 노광에 의한 하프톤 구현시 중심부 각도가 55° 이상으로 나타났으며, 분자량이 높은 노볼락 수지를 사용함으로써 하드 베이 크 이후에도 현상 후 형성된 에지부 각도가 크게 낮아지지 않았다. 또한 현상성이 매우 우수하여 현상 후에도 잔사가 남지 않았다. 이하에서는, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 트랜지스터 기판의 제조방법을 자세하게 설명하도록 한다.

[0059] 박막 트랜지스터 기판의 제조방법

[0060] 도 1은 기판 상에 게이트 전극 패턴이 형성된 것을 도시한 단면도이다.

[0061] 도 1을 참조하면, 게이트 전극 패턴(110)을 기판(100) 상에 형성하기 위해서 먼저 상기 기판(100) 상에 게이트 전극 패턴(110)용 제 1 금속층(미도시)을 형성한다. 상기 금속층은 단일층 또는 서로 다른 금속을 포함하는 두 개의 금속층을 포함할 수 있다. 상기 제 1 금속층은 몰리브덴, 크롬, 구리 등의 도전성 금속 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0062] 상기 기판(100) 상에 형성된 제 1 금속층은 사진-식각 공정에 의하여 패턴닝되어 게이트 전극 패턴(110)을 형성한다.

[0063] 도 2는 도 1의 게이트 전극 패턴 상에 절연층, 반도체층, 제 2 금속층 및 포토레지스트층이 순차적으로 형성된 것을 도시한 단면도이다.

[0064] 도 2를 참조하면, 상기 게이트 전극 패턴(110) 상에 절연층(120)을 형성한다. 상기 절연층(120)은 상기 게이트 전극 패턴(110)을 절연한다. 상기 절연층(110)은 질화실리콘(SiNx) 등을 포함할 수 있다. 상기 절연층(120) 상에는 반도체층(130)이 형성된다. 상기 반도체층(130)은 제 1 반도체층(미도시) 및 상기 제 1 반도체층 상에 형성된 제 2 반도체층을 포함할 수 있다. 상기 제 1 반도체층은 아몰퍼스 실리콘을 포함하고 상기 제 2 반도체층은 상기 제 1 반도체층 표면을 고농도의 이온으로 도핑하여 형성되며 n+ 아몰퍼스 실리콘을 포함할 수 있다. 상기 반도체층(130) 상에는 제 2 금속층(140)이 형성된다. 상기 제 2 금속층(140)은 몰리브덴, 크롬, 구리 등의

도전성 금속 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다. 상기 제 2 금속층(140) 상에는 포토레지스트층(200)이 형성된다.

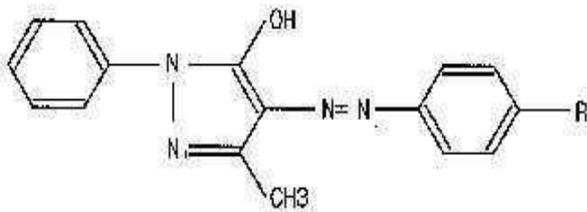
[0065] 상기 포토레지스트층(200)은 상기 제 2 금속층(140) 상에 포토레지스트 조성물을 도포하고 70 내지 110℃의 온도 조건 하에서 1 내지 15분간 프리베이킹(prebake)시켜 형성된다.

[0066] 상기 포토레지스트 조성물은 네가티브형 포토레지스트 조성물이며, 형성된 네가티브형 포토레지스트층(200)은 노광되지 않은 영역에서만 현상액에 의하여 현상된다.

[0067] 상기 포토레지스트 조성물은 상기 포토레지스트 조성물은 노볼락 수지 10 내지 70 중량%, 광산 발생제 0.5 내지 10 중량%, 가교 결합제 1 내지 20 중량%, 아조계 염료 0.1 내지 5 중량% 및 용매 10 내지 80 중량%를 포함한다.

[0068] 상기 아조계 염료는 슬릿 노광시 광에너지를 흡수하여 포토레지스트층의 콘트라스트를 감소시킬 수 있어 하프톤의 포토레지스트층을 안정적으로 구현할 수 있다. 상기 아조계 염료의 예로서는 하기 화학식(2)으로 표시되는 아조계 화합물을 들 수 있다.

[0069] [화학식 2]



[0070]

[0071] 상기 화학식(2)에서, R은 할로젠 원자; 탄소수 1~5의 알킬기; 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 각각 치환기로 알콕시기를 갖는 시클로헥실기, 비시클로헥실기, 페닐기 또는 비페닐기; 치환기로 각각 탄소수 1~5의 알콕시기, 니트릴 할로젠, 수산기 또는 수소원자를 갖는 탄소수 2~5의 알케닐기; 치환기로 탄소수 1~5의 알킬기, 니트릴기, 할로젠 원자 또는 수산기를 갖는 페닐기로 치환된 탄소수 2~5의 알케닐기일 수 있다.

[0072] 도 3은 도 2의 포토레지스트층 상에 마스크를 배치하고 노광하는 공정을 도시한 단면도이다. 도 4는 노광 및 현상 공정 후 제 2 금속층이 식각된 것을 도시한 단면도이다.

[0073] 도 3을 참조하면, 마스크(300)는 게이트 전극 패턴(110)과 대응하는 영역의 중앙부에 복수의 슬릿을 포함하는 슬릿 노광부(310)를 포함한다. 또한 상기 마스크(300)의 슬릿 노광부(310)에 인접하는 양쪽 영역에는 각각 개구(320)가 형성되어 있다. 상기 개구(320)는 각각 소오스-드레인 전극(미도시)에 대응하는 영역이다.

[0074] 도 4를 참조하면, 포토레지스트층(200)의 비노광 영역은 현상액에 의하여 현상되어 제거된다. 잔류 포토레지스트층(201)은 상기 슬릿 노광부(310)에 대응하는 제 1 영역(210) 및 상기 개구(320)에 대응하는 제 2 영역(220)으로 구분된다.

[0075] 상기 제 1 영역(210)의 포토레지스트층(201)은 슬릿 노광처리되어 하프톤의 포토레지스트층(201)을 형성하므로 현상 후에 포토레지스트층(200)의 일부만 제거된다. 일부 포토레지스트층(200)이 제거된 후 제 1 영역(210)의 잔류 포토레지스트층(201)의 표면에는 평탄면이 형성된다.

[0076] 상기 잔류 포토레지스트층(201)의 예지부는 90° 이상의 테이퍼 앵글(taper angle)을 갖는다. 상기 제 1 영역(210)의 포토레지스트층(201)은 상기 제 2 영역(220)의 포토레지스트층(201)보다 낮은 높이를 갖으며 바람직하게는 제 1 영역(210)의 포토레지스트층(201)의 높이에 대하여 40 내지 60%의 높이를 갖는다.

[0077] 완전히 현상되어 제거된 포토레지스트층 하부의 제 2 금속층(140)은 상기 잔류 포토레지스트층(201)을 마스크로 하여 식각액 등에 의하여 식각된다. 도 5는 제 2 금속층의 식각에 의하여 노출된 반도체층이 식각된 것을 도시한 단면도이다.

[0078] 도 5를 참조하면, 상기 반도체층(130)은 상기 제 2 금속층(140)이 식각됨에 따라 노출된다. 노출된 상기 반도체층(130)은 식각액 등에 의하여 완전히 식각되어진다. 상기 반도체층(130)을 식각하는 동안 잔류 포토레지스트층(201)의 일부가 소실된다(A). 그러나 본 발명의 포토레지스트층(201)은 네가티브형 포토레지스트층으로서 테이

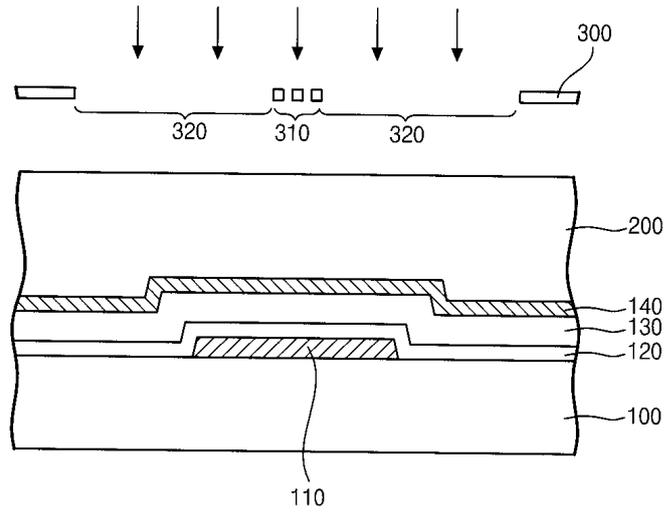
퍼 앵글이 매우 크므로 포지티브형 포토레지스트층과 비교하면 소실되는 양은 현저하게 적다.

- [0079] 도 6은 잔류 포토레지스트층을 1차 스트립핑한 것을 도시한 단면도이다.
- [0080] 도 6을 참조하면, 잔류 포토레지스트층(201)은 산소 플라즈마를 이용한 애싱(ashing) 공정 등에 의하여 1차 스트립핑 된다. 상기 잔류 포토레지스트층(201)이 애싱되면 제 1 영역(210)에 잔류하던 포토레지스트층(201)은 제거된다. 또한 제 2 영역(220)에 잔류하던 포토레지스트층(201)의 높이는 제거된 제 1 영역(210)의 포토레지스트층(201)의 높이와 거의 동일한 높이만큼 낮아지게 된다. 또한 제 2 영역(210)의 잔류 포토레지스트층(201)의 주변부는 일부가 소실된다. 그러나 소실되는 양은 포지티브형 포토레지스트층에 비하여 상대적으로 매우 적다.
- [0081] 상기 제 2 영역(210)의 포토레지스트층(201)이 제거됨으로써, 제 1 영역(210)에 대응하는 제 2 금속층(140)이 노출된다.
- [0082] 반도체층(130)은 아몰퍼스 실리콘을 포함하는 제 1 반도체층(132) 및 n+ 아몰퍼스 실리콘을 포함하는 제 2 반도체층(134)을 포함한다.
- [0083] 도 7은 제 1 영역에 대응하는 제 2 금속층 및 반도체층의 일부가 식각된 것을 도시한 단면도이다.
- [0084] 도 7을 참조하면, 제 1 영역(210)의 포토레지스트층(201)이 제거되어 노출된 제 2 금속층(140)은 에천트 등에 의하여 식각되어 반도체층(130) 상에는 소오스 전극(142) 및 드레인 전극(144)이 형성된다. 또한 상기 소오스 전극(142) 및 드레인 전극(144) 사이의 제 2 금속층(140)이 식각되면 제 1 영역에 대응하는 제 2 반도체층(134)이 노출된다. 노출된 상기 제 2 반도체층(134)은 식각액 등에 의하여 식각된다. 이 과정에서, 제 1 반도체층(132)의 일부도 식각될 수 있다. 제 2 금속층(140) 및 제 2 반도체층(134)이 식각되는 동안 잔류 포토레지스트층(202)의 일부가 미량 소실된다(C).
- [0085] 도 8은 소 7의 'D' 부분의 확대도이다.
- [0086] 도 8을 참조하면, 제 2 반도체층(134) 및 제 1 반도체층(132)의 일부가 식각되면 제 1 반도체층(132)이 양쪽으로 돌출된다(E). 그러나 에칭과정에서 잔류 포토레지스트층(202)의 소실량이 적기 때문에 제 1 반도체층(132)의 돌출길이는 포지티브형 포토레지스트를 적용한 공정에 비하여 상대적으로 감소된다. 따라서 픽셀의 개구율의 저하를 방지할 수 있다.
- [0087] 도 9는 잔류 포토레지스트층이 완전히 제거된 것을 도시한 단면도이다.
- [0088] 도 9를 참조하면, 잔류 포토레지스트층(202)은 산소 플라즈마를 이용한 애싱 공정에 의하여 완전히 제거된다. 이때 반도체층(130)은 산소 플라즈마에 대한 식각 선택비가 크기 때문에 거의 식각되지 않는다.
- [0089] 이로써 박막 트랜지스터 기판이 완성된다.
- [0090] 도시하지는 않았으나, 상기 소오스 전극(142) 및 드레인 전극(144)을 덮도록 기판(100) 상에는 보호막이 형성될 수 있다. 또한 상기 드레인 전극(144)에 대응하는 보호막에는 노광 및 현상 공정에 의하여 컨택홀(미도시)이 형성될 수 있다.
- [0091] 상기 보호막 상에는 제 3 금속층(미도시)이 더 형성될 수 있다. 상기 제 3 금속층은 표시용 박막 트랜지스터 기판에서 화소전극으로서 기능할 수 있으며 상기 컨택홀에 의하여 드레인 전극과 전기적으로 연결된다.
- [0092] 상기 박막 트랜지스터 기판 제조 공정은 염료를 포함하는 네거티브 포토레지스트 조성물을 적용하여 네거티브형 포토레지스트층을 형성하기 때문에 상기 네거티브형 포토레지스트층의 장점을 충분히 활용하면서 동시에 안정적으로 4매 마스크를 이용하여 박막 트랜지스터 기판을 제조할 수 있게 한다.

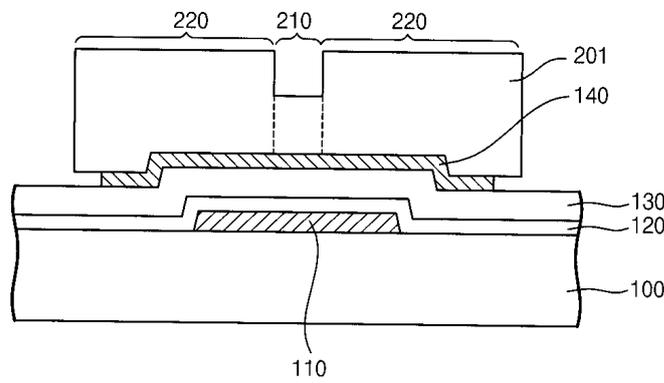
발명의 효과

- [0093] 이상에서 설명한 바에 따르면, 본 발명의 포토레지스트 조성물은 네가티브형 포토레지스트 조성물로서 기판에 형성된 포토레지스트층의 테이퍼 앵글이 매우 크므로 에칭 공정시 포토레지스트층의 소실량이 포지티브형 포토레지스트층에 비하여 상대적으로 적다. 따라서 반도체층의 돌출 길이를 감소시켜 표시장치의 픽셀 개구율의 저하를 방지할 수 있다.
- [0094] 또한 상기 포토레지스트 조성물은 네가티브형 포토레지스트층의 콘트라스트를 감소시켜 하프톤의 포토레지스트층을 안정적으로 구현할 수 있고 나아가 네가티브형 포토레지스트를 적용한 4매 마스크 공정에 의하여 박막 트랜지스터 기판을 안정적으로 제조할 수 있게 한다.

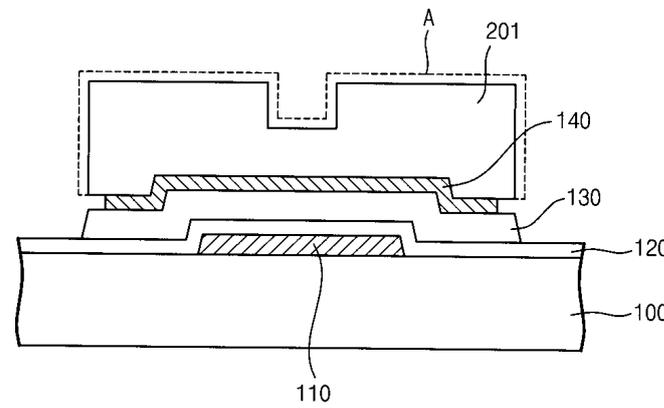
도면3



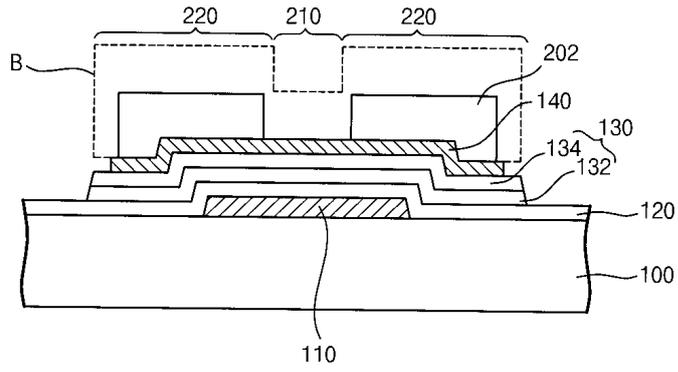
도면4



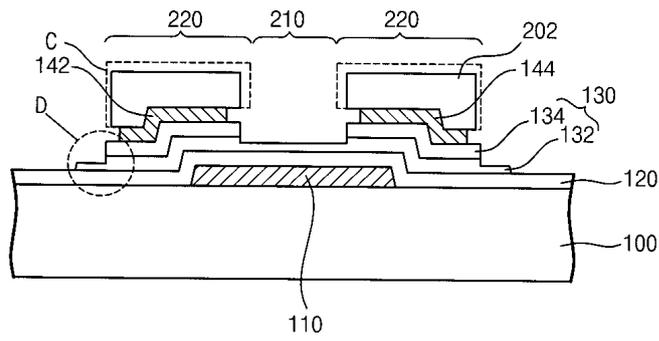
도면5



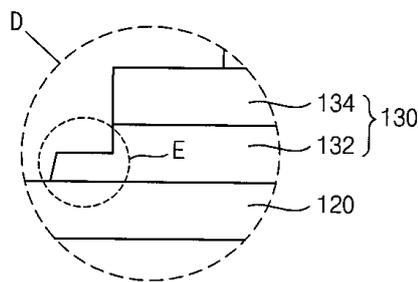
도면6



도면7



도면8



도면9

