



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월07일
 (11) 등록번호 10-1348607
 (24) 등록일자 2013년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G03F 7/004 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-0013925
 (22) 출원일자 2006년02월14일
 심사청구일자 2011년02월10일
 (65) 공개번호 10-2007-0081805
 (43) 공개일자 2007년08월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP평성06130670 A
 JP평성06194840 A

(73) 특허권자
 주식회사 동진세미켄
 인천광역시 서구 백범로 644 (가좌동)
 삼성디스플레이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
 (72) 발명자
 이회국
 경기도 용인시 처인구 양지면 한터로662번길 91
 김병욱
 경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 오세준, 권혁수, 송윤호

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 이병진

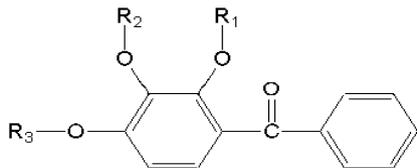
(54) 발명의 명칭 **포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 패터닝 방법과 이를 이용한 액정 표시 패널의 제조 방법**

(57) 요약

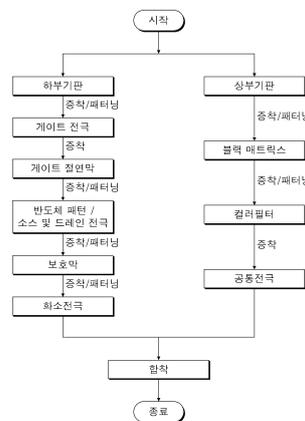
본 발명은 별도의 가열 공정 없이 고해상도의 패턴을 형성할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 패터닝 방법과 이를 이용한 액정 표시 패널의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 따른 포토레지스트의 조성물은 알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부와; 광산 발생제 0.5~10 중량부와; 하기 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부와; 용매 10~90 중량부를 포함한다.

[화학식2] 여기서 R1,R2,R3는 각각 동일하거나 다르며 수소원자 또는 t-부틸비닐에테르이다.



대표도 - 도3



(72) 발명자

윤혁민

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35

윤주표

경기도 화성시 양감면 작은돌래길 35

전우석

서울특별시 강남구 광평로19길 10, 까치마을 아파트 1004동 1407호 (수서동)

특허청구의 범위

청구항 1

알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부와;

광산 발생제 0.5~10 중량부와;

하기 화학식 2로 이루어진 화합물을 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부와;

용매 10~90 중량부를 포함하며,

상기 알칼리 가용성 노블락계 중합체는

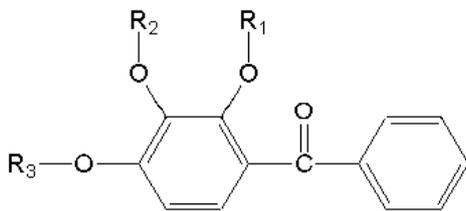
오르토-크레솔, 메타-크레솔, 및 파라-크레솔, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 단위로 하여 중합된 폴리(하이드록시 알킬 페놀);

폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌), 폴리(파라-하이드록시스티렌), 및 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌) 중 적어도 한 종을 포함하는 폴리(하이드록시 비닐 페놀);

하이드록시페닐알킬 카르보닐 중합체; 및

상기 폴리(하이드록시 페놀)과 상기 폴리(하이드록시 비닐 페놀) 공중합체;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 표시 장치용 포토레지스트 조성물.

[화학식2]



상기 화학식 2에서 R1,R2,R3는 각각 동일하거나 다르며 수소원자 또는 t-부틸비닐에테르이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 디아조늄염, 요오도늄염, 설포늄염, 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미드 및 니트로벤질 설포네이트 에스테르, 오늄염계, 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 페놀성 설포산 에스테르,비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄 또는 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리소(트리플루오로메틸설포닐)메타이드, 및 디페닐 요오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드 중 어느 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 표시 장치용 포토레지스트용 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 용해 억제제는 트리하이드록시벤조페논과 t-부틸비닐에테르를 아세톤에 용해시킨 후 염기의 존재하에서 상온반응시켜 t-부틸비닐에테르의 전환율이 60~95%의 화합물인 것을 특징으로 하는 표시 장치용 포토레지스트 조성물.

청구항 5

제 1 항, 제 3항, 및 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

언더컷 현상을 방지하는 염기성 첨가제 1~9.99 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 표시 장치용 포토

레지스트 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 염기성 첨가제는 아민, 수산화암모늄 및 광감성 염기, 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리옥틸아민, n-옥틸 아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 및 트리페닐설포늄 하이드록시드로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 표시 장치용 포토레지스트 조성물.

청구항 7

기판 상에 박막을 형성하는 단계와;

알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부, 광산 발생제 0.5~10 중량부, 하기 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부, 용매 10~90 중량부를 포함하는 포토레지스트를 상기 박막 상에 형성하는 단계와;

상기 포토레지스트를 노광 및 현상공정으로 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계와;

상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 상기 박막을 식각하는 단계를 포함하며,

상기 알칼리 가용성 노블락계 중합체는

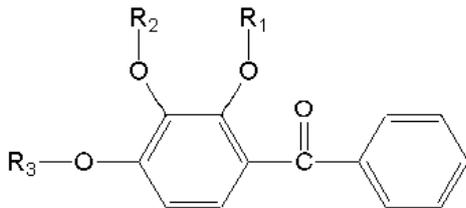
오르토-크레솔, 메타-크레솔, 및 파라-크레솔, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 단위로 하여 중합된 폴리(하이드록시 알킬 페놀);

폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌), 폴리(파라-하이드록시스티렌), 및 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌) 중 적어도 한 종을 포함하는 폴리(하이드록시 비닐 페놀);

하이드록시페닐알킬 카르보닐 중합체; 및

상기 폴리(하이드록시 페놀)과 상기 폴리(하이드록시 비닐 페놀) 공중합체;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 박막 패터닝 방법.

[화학식2]



상기 화학식 2에서 R₁,R₂,R₃는 각각 동일하거나 다르며 수소원자 또는 t-부틸비닐에테르이다.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 광산 발생제는 디아조늄염, 요오도늄염, 설포늄염, 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미드 및 니트로벤질 설포네이트 에스테르, 오늄염계, 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 페놀성 설포산 에스테르,비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄 또는 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리스 (트리플루오로메틸설포닐)메타이드 및 디페닐 요오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드 중 어느 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 박막 패터닝 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 용해 억제제는 트리하이드록시벤조페논과 t-부틸비닐에테르를 아세톤에 용해시킨 후 염기의 존재하에서 상온반응시켜 t-부틸비닐에테르의 전환율이 60~95%의 화합물인 것을 특징으로 하는 박막 패터닝 방법.

청구항 11

제 7 항, 제 9 항, 및 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

언더컷 현상을 방지하는 염기성 첨가제 1~9.99 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 패터닝 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 염기성 첨가제는 아민, 수산화암모늄 및 광감성 염기, 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리옥틸아민, n-옥틸 아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 및 트리페닐설포늄 하이드록시드로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 박막 패터닝 방법.

청구항 13

하부 기판 상에 게이트 라인 및 데이터 라인과 접속되도록 형성된 박막트랜지스터, 상기 박막트랜지스터를 보호하는 보호막, 상기 보호막 상에 상기 박막트랜지스터와 접속되는 화소전극을 포함하는 박막트랜지스터 기판을 형성하는 단계와;

상기 하부 기판과 액정을 사이에 두고 대향하는 상부기판 상에 화소 영역을 구분하는 블랙매트릭스, 상기 화소 영역에 형성된 컬러필터, 상기 화소 전극과 전계를 공통 전극을 포함하는 컬러필터 기판을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 박막트랜지스터, 보호막, 화소 전극, 블랙매트릭스, 컬러필터 및 공통 전극 중 적어도 어느 하나는 하기 화학식 1로 이루어진 단위를 적어도 하나 포함하는 알칼리 가용성 노블라계 중합체 10 내지 70 중량부, 광산 발생제 0.5~10 중량부, 하기 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부, 용매 10~90 중량부를 포함하는 포토레지스트를 이용한 패터닝 공정을 통해 형성되며,

상기 알칼리 가용성 노블라계 중합체는

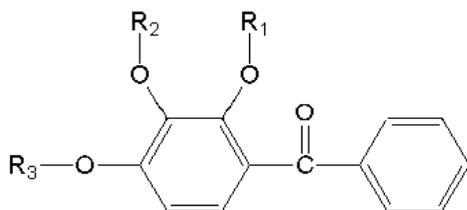
오르토-크레솔, 메타-크레솔, 및 파라-크레솔, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 단위로 하여 중합된 폴리(하이드록시 알킬 페놀);

폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌), 폴리(파라-하이드록시스티렌), 및 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌) 중 적어도 한 종을 포함하는 폴리(하이드록시 비닐 페놀);

하이드록시페닐알킬 카르보닐 중합체; 및

상기 폴리(하이드록시 페놀)과 상기 폴리(하이드록시 비닐 페놀) 공중합체;로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 액정 표시 패널의 제조방법.

[화학식2]



상기 화학식 2에서 R1,R2,R3는 각각 동일하거나 다르며 수소원자 또는 t-부틸비닐에테르이다.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

언더컷 현상을 방지하는 염기성 첨가제 1~9.99 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 액정 표시 패널의 제조방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 염기성 첨가제는 아민, 수산화암모늄 및 광감성 염기, 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리옥틸아민, n-옥틸 아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 및 트리페닐설포늄 하이드록시드로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 액정 표시 패널의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0011] 본 발명은 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 패터닝 방법에 관한 것으로, 특히 별도의 가열 공정 없이 고해상도의 패턴을 형성할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 패터닝 방법과 이를 이용한 액정 표시 패널의 제조방법에 관한 것이다.
- [0012] 최근, 음극선관(Cathode Ray Tube)의 단점인 두께와 부피를 줄일 수 있는 각종 평판 표시 소자들이 개발되고 있다. 평판 표시 소자로는 액정 표시 소자, 플라즈마 디스플레이 패널, 전계 방출 표시 소자, 전계 발광 소자 등이 있다.
- [0013] 이러한 평판 표시 소자는 다수의 마스크 공정을 이용하여 형성된다. 하나의 마스크 공정은 박막 증착(코팅) 공정, 세정 공정, 포토리소그래피 공정, 식각 공정, 포토레지스트 박리 공정, 검사 공정 등과 같은 다수의 공정을 포함한다.
- [0014] 이 중 포토리소그래피공정에 이용되는 포토레지스트는 대형화, 고해상도 및 고개구율 추세에 액정 표시 장치와 대응되도록 감도 및 해상력을 향상시키는 원자외선에서 사용되는 화학 증폭형 포토레지스트를 이용한다. 이러한 화학 증폭형 레지스트는 도 1에 도시된 바와 같이 기판 상에 화학 증폭형 포토레지스트를 도포한 후 소프트 베이킹하여 화학 증폭형 포토레지스트에 포함된 용매를 제거한다. 그런 다음 화학 증폭형 포토레지스트를 노광하면 화학 증폭형 포토레지스트에 포함된 광산 발생제로부터 산 성분이 생성된다. 생성된 산 성분은 화학 증폭형 포토레지스트에 포함된 고분자 수지의 골격에 결합된 보호기를 연쇄적으로 분해시켜 포토레지스트의 용해도를 변화시킨다. 노광된 화학 증폭형 포토레지스트는 노광 공정에서 생성된 산 성분을 활성화 및 확산시키기 위해 소정 온도로 가열된다. 가열된 화학 증폭형 포토레지스트는 현상액에 의해 현상된다.
- [0015] 이와 같이, 통상의 화학 증폭형 포토레지스트는 노광 공정에서 생성된 산 성분을 활성화 및 확산시키기 위해 별도의 가열 공정이 필요하므로 공정 시간이 증가됨과 아울러 설비가 변경되어야 하는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0016] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 별도의 가열 공정 없이 고해상도의 패턴을 형성할 수 있는 포토레지스트 조성물 및 이를 이용한 박막 패터닝 방법과 이를 이용한 액정 표시 패널의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

- [0017] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 표시 장치용 포토레지스트의 조성물은 하기 화학식 1로 이루어진 단위를 적어도 하나 포함하는 알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부와; 광산 발생제

0.5~10 중량부와; 하기 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부와; 용매 10~90 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

여기서, 상기 알칼리 가용성 노블락계 중합체는 폴리(하이드록시 알킬 페놀), 폴리(하이드록시 비닐 페놀), 하이드록시페닐알킬 카르보닐 중합체, 및 상기 폴리(하이드록시 알킬 페놀)과 폴리(하이드록시 비닐 페놀)의 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

상기 폴리(하이드록시 알킬 페놀)은 오르토-크레솔, 메타-크레솔, 파라-크레솔, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀 및 이의 혼합물 중 적어도 하나를 단위로 하여 중합될 수 있다.

[0018] 상기 폴리(하이드록시 비닐 페놀)은 폴리(파라-하이드록시스티렌, 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌), 폴리(파라-하이드록시스티렌, 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌) 중 적어도 한 종을 포함할 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 광산 발생제는 디아조늄염, 요오도늄염, 설포늄염, 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미트 및 니트로벤질 설포네이트 에스테르, 오늄염계, 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸, 페놀성 설포산 에스테르, 비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄 또는 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리소 (트리플루오로메틸설포닐)메타이드, 및 디페닐 요오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드 중 어느 하나의 화합물 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0020] 여기서, 상기 용해 억제제는 트리하이드록시벤조페논과 t-부틸비닐에테르를 아세톤에 용해시킨 후 염기의 존재 하에서 상온반응시켜 t-부틸비닐에테르의 전환율이 60~95%의 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 상기 표시 장치용 포토레지스트 조성물은 언더컷 현상을 방지하는 염기성 첨가제 1~9.99 중량부를 추가로 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 이 때, 상기 염기성 첨가제는 아민, 수산화암모늄 및 광감성 염기, 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리옥틸아민, n-옥틸 아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 및 트리페닐설포늄 하이드록시드로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 포토레지스트를 이용한 박막 패터닝 방법은 기판 상에 박막을 형성하는 단계와; 상기 박막 상에 하기 화학식 1로 이루어진 단위를 적어도 하나 포함하는 알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부와; 광산 발생제 0.5~10 중량부와; 하기 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부와; 용매 10~90 중량부를 포함하는 포토레지스트를 형성하는 단계와; 상기 포토레지스트를 노광 및 현상공정으로 패터닝하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계와; 상기 포토레지스트 패턴을 마스크로 이용하여 상기 박막을 식각하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 액정 표시 패널의 제조방법은 하부 기판 상에 게이트 라인 및 데이터 라인과 접속되도록 형성된 박막트랜지스터, 상기 박막트랜지스터를 보호하는 보호막, 상기 보호막 상에 상기 박막트랜지스터와 접속되는 화소전극을 포함하는 박막트랜지스터 기판을 형성하는 단계와; 상기 하부 기판과 액정을 사이에 두고 대향하는 상부기판 상에 화소 영역을 구분하는 블랙매트릭스, 상기 화소 영역에 형성된 컬러필터, 상기 화소 전극과 전계를 공통 전극을 포함하는 컬러필터 기판을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 박막트랜지스터, 보호막, 화소 전극, 블랙매트릭스, 컬러필터 및 공통 전극 중 적어도 어느 하나는 화학식 1로 이루어진 단위를 적어도 하나 포함하는 알칼리 가용성 노블락계 중합체 10 내지 70 중량부, 광산 발생제 0.5~10 중량부, 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 용해억제제 5~50 중량부, 용매 10~90 중량부를 포함하는 포토레지스트를 이용한 패터닝 공정을 통해 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 기술적 과제 외에 본 발명의 다른 기술적 과제 및 이점들은 첨부한 도면들을 참조한 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 설명을 통하여 명백하게 드러나게 될 것이다.

[0026] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 도 2를 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0027] 본 발명에 따른 포지티브형 포토레지스트 조성물은 10~70 중량부의 알칼리 가용성 노블락계 중합체와, 0.5~10 중량부의 광산 발생제와, 5~50 중량부의 용해억제제와, 10~90 중량부의 포토레지스트 용매를 포함한다.

[0028] 알칼리 가용성 노블락계 중합체는 수성 알칼리 현상액 등의 알칼리성 용액에 가용성이고 물에 불용성하도록 하이드록실기가 포함된 바인더 수지이다.

이러한 알칼리 가용성 노블락계 중합체는 고내열성 및 고현상성을 가지도록 포름알데히드 등의 알데히드와 축합되는 치환된 페놀로부터 유도된 노블락 수지일 수 있다.

상기 알칼리 가용성 노블락계 중합체는, 크레솔, 2,4-크실레놀, 2,5-크실레놀, 3,4-크실레놀, 3,5-크실레놀, 및 이의 혼합물로부터 유도된 폴리(하이드록시 알킬 페놀)일 수 있다. 상기 크레솔은 예를 들어, 오르토(ortho)-크레솔, 메타-크레솔, 파라-크레솔일 수 있다.

상기 가용성 노블락계 중합체는 또한 폴리(하이드록시 비닐 페놀)일 수 있다. 상기 폴리(하이드록시 비닐 페놀)은 폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌), 폴리(파라-하이드록시스티렌), 폴리(파라-하이드록시-알파메틸스티렌)일 수 있다.

상기 가용성 노블락계 중합체는 또한 하이드록시페닐알킬카르보닐 중합체일 수 있다.

[0029] 삭제

[0030] 상기 가용성 노블락계 중합체는 또한 상기 폴리(하이드록시 알킬 페놀) / 폴리(하이드록시 비닐 페놀) 공중합체일 수 있다.

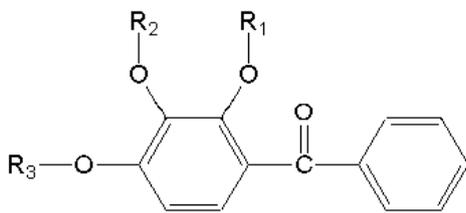
[0031] 광산 발생제는 용해 억제제의 탈보호반응을 발생시키기 위하여 노광 공정을 통해 산을 형성한다. 이러한 광산 발생제는 디아조늄염, 요오도늄염, 설포늄염, 또는 디아조설포닐 화합물, 설포닐옥시 이미드 및 니트로벤질 설포네이트 에스테르 등이 이용된다. 그리고, 오염염계로는 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트, 디페닐요오도늄 노나플루오로부탄 설포네이트, 트리페닐설포늄 트리플루오로메탄 설포네이트 등이 이용된다. 그 외에 트리아진, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아졸 등이 이용된다.

[0032] 또한, 페놀성 설포산 에스테르, 비스-설포닐메탄, 비스-설포닐메탄 또는 비스-설포닐디아조메탄, 트리페닐설포늄 트리스 (트리플루오로메틸설포닐)메타이드, 디페닐 요오도늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드 및 이들의 동족체 역시 광산 발생제로 이용될 수 있으며, 상기의 화합물은 단독 혹은 혼합물로 이용될 수 있다.

[0033] 용해 억제제는 노광 공정을 통해 광산 발생제로부터 생성된 산에 노출시 탈보호기 반응을 유발한다. 구체적으로 노광공정시 이용되는 마스크의 노광 영역과 중첩되게 위치하는 용해 억제제는 노광 공정을 통해 생성된 산에 의해 보호기가 탈리되어 2,3,4-트리하이드록시벤조페논이 저분자 첨가제 역할을 하여 용해속도를 가속화시킨다.

[0034] 그리고, 노광공정시 이용되는 마스크의 비노광영역과 중첩되게 위치하는 용해 억제제는 보호기인 t-부틸비닐에테르가 치환된 벤조페논화합물(화학식2)에 의해 용해가 억제된다. 이 용해 억제제는 화학식 2로 이루어진 단위를 하나 이상 포함하는 알칼리 불용성 화합물로 형성된다. 화학식 2에서 R1,R2,R3는 각각 동일하거나 다르며, 수소원자 또는 t-부틸비닐에테르를 나타낸다.

화학식 2



[0035]

[0036] 이러한 용해 억제제는 유기 합성법으로 형성된다. 예를 들면, 2,3,4-트리 하이드록시 벤조 페논과 t-부틸비닐 에테르를 아세톤에 용해시킨 후 트리에틸아민 등의 염기의 존재하에서 상온 반응시키면, t-부틸비닐에테르의 전환율이 60~95%인 광감성 화합물을 얻을 수 있다. 이 때, t-부틸비닐에테르의 전환율은 75~85%가 바람직하며, 75%이하인 경우 현상 공정에서 잔막이 발생되며, 전환율이 85%이상인 경우 기관과의 접촉력이 저하된다.

[0037] 용제는 메탄올, 에탄올 등의 알코올류; 테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 에틸렌글리콜모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 메틸셀로솔브아세 테이트, 에틸셀로솔브아세테이트 등의 에틸렌글리콜알킬에테르 아세테이트류; 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르 등의 디에틸렌글리콜류; 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌 글리콜에틸에테르, 프로필렌글리콜 프로필에테르, 프로필렌글리콜부틸에테르 등의 프로필렌글리콜모노알킬에테르류; 프로필렌글리콜 메틸에테르아세

테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜프로필에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 부틸에테르아세테이트 등의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 프로필렌글리콜메틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜에틸에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜프로필에테르프로피오네이트, 프로필렌글리콜부틸에테르프로피오네이트의 프로필렌글리콜알킬에테르아세테이트류; 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소류; 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 4-히드록시 4-메틸 2-펜타논 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, 히드록시 초산 부틸, 유산 메틸, 유산에틸, 유산 프로필, 유산 부틸, 3-히드록시 프로피온산 메틸, 3-히드록시프로피온산에틸, 3-히드록시프로피온산 프로필, 3-히드록시 프로피온산 부틸, 2-히드록시 3-메틸부탄산 메틸, 메톡시초산 메틸, 메톡시초산 에틸, 메톡시초산 프로필, 메톡시초산 부틸, 에톡시초산 메틸, 에톡시초산에틸, 에톡시 초산 프로필, 에톡시초산 부틸, 프로폭시초산 메틸, 프로폭시초산에틸, 프로폭시 초산 프로필, 프로폭시초산 부틸, 부톡시초산 메틸, 부톡시초산 에틸, 부톡시초산 프로필, 부톡시초산 부틸, 2-메톡시프로피온산 메틸, 2-메톡시프로피온산 에틸, 2-메톡시프로피온산프로필, 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 등이 이용된다. 바람직하게는 용해성, 각 성분과의 반응성 및 도포막의 형성이 용이한 글리콜에테르류, 에틸렌글리콜알킬에테르아세테이트류 및 디에틸렌글리콜류로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용한다.

[0038] 또한, 본 발명에 따른 포지티브형 포토레지스트의 조성물은 계면 활성제, 첨가제, 특정 과장 범위에서 에너지를 상이한 과장으로 전달하는 감광제 및 패터의 상부 폭보다 하부 폭이 좁게 형성되는 언더컷 현상을 억제하기 위한 염기성 물질 중 적어도 어느 하나를 수 중량부, 예를 들어 1~9.99 중량부를 추가로 포함할 수도 있다. 이 중 염기성 물질은 아민, 수산화암모늄 및 광감성 염기 등을 포함한다. 바람직한 예로 염기성 물질은 테트라부틸암모늄 하이드록시드, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리옥틸아민, n-옥틸 아민, 트리메틸설포늄 하이드록시드, 트리페닐설포늄 하이드록시드 등이 이용된다.

[0039] 이와 같이, 본 발명에 따른 포지티브형 포토레지스트는 보호기가 알칼리 수용액에 친수성이 강한 폴리하이드록시벤조페논류에 결합된다. 이에 따라, 보호기가 결합된 수지에 비해 저분자인 폴리하이드록시벤조페논류에 보호기를 결합하게 되면 산의 이동거리가 종래 포지티브형 포토레지스트에 비해 짧아 노광공정 후 별도의 가열 공정없이도 포토레지스트를 현상할 수 있다.

[0040] 한편, 본 발명의 실시예들과 비교예를 예로 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그리고, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0041] <실시예1>

[0042] 분자량 8,000 (중량평균분자량(Mw)/수평균분자량(Mn)=1.71)인 메타-크레졸/포름알데히드 노블락 수지 100g, 광산 발생제인 오늄염계로 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트를 3.0g, 용해억제제 35g, 아민첨가제인 트리 옥틸 아민(TOA)을 1.0g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하였다.

[0043] <실시예2>

[0044] 분자량 8,000(Mw/Mn=1.71)인 메타-크레졸/포름알데히드 노블락 수지 100g, 광산 발생제인 오늄염계로 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트를 3.0g, 용해억제제 25g, 아민첨가제인 트리 옥틸 아민(TOA)을 1.0g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하였다.

[0045] <실시예3>

[0046] 분자량 12,000(Mw/Mn=1.95)인 메타-크레졸/포름알데히드 노블락 수지 100g, 광산 발생제인 오늄염계로 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트를 3.0g, 용해억제제 30g, 아민첨가제인 트리 옥틸 아민(TOA)을 1.0g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하

였다.

[0047] <실시예4>

[0048] 분자량 12,000(Mw/Mn=1.95)인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지 100g, 광산 발생제인 오늄염계로 디페닐요오도늄 트리플루오로메탄 설포네이트를 3.0g, 용해억제제 25g, 아민첨가제인 트리 옥틸 아민(TOA)를 1.0g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하였다.

[0049] <비교예1>

[0050] 분자량 8,000 (Mw/Mn=1.71)인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지 100g, 감광성 물질인 2,3,4-트리하이드록시벤조페논 1,2-나프토퀴논디아지도-5-술폰산 에스테르 25g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하였다.

[0051] <비교예2>

[0052] 분자량 12,000(Mw/Mn=1.95)인 메타-크레졸/포름알데히드 노볼락 수지 100g, 감광성 물질인 2,3,4-트리하이드록시벤조페논 1,2-나프토퀴논디아지도-5-술폰산 에스테르25g, 용매인 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 프로피오네이트 400g의 혼합물을 첨가하여 포지티브형 포토레지스트를 제조하였다.

[0053] 이러한 실시예1, 실시예2, 실시예3, 실시예4, 비교예1,비교예2 각각에 의해 얻어진 결과는 표 1과 같다.

표 1

[0054]

	노광 감도(mJ/cm ²)	잔막율(%)	해상도(μm)
실시예1	7.0	99	1.4
실시예2	9.1	95	1.6
실시예3	10.1	99	0.8
실시예4	13.5	98	0.8
비교예1	20.0	95	3.0
비교예2	29.0	98	2.0

[0055] 표 1의 결과로 알 수 있듯이 실시예 1 내지 실시 예 4에 의해 제조된 포토레지스트는 노광 감도가 7~10mJ/cm²으로 비교예 1과 비교예 2에 의해 제조된 포토레지스트에 비해 우수하다. 또한, 실시예 1 내지 실시 예 4에 의해 제조된 포토레지스트는 해상도가 0.8~1.4μm으로 비교예 1과 비교예2에 의해 제조된 포토레지스트에 비해 우수하다. 뿐만 아니라, 노광 및 현상공정 후 실시예 1 내지 실시 예 4에 의해 제조된 포토레지스트의 잔막율이 매우 우수하여 잔사가 거의 남지 않는다.

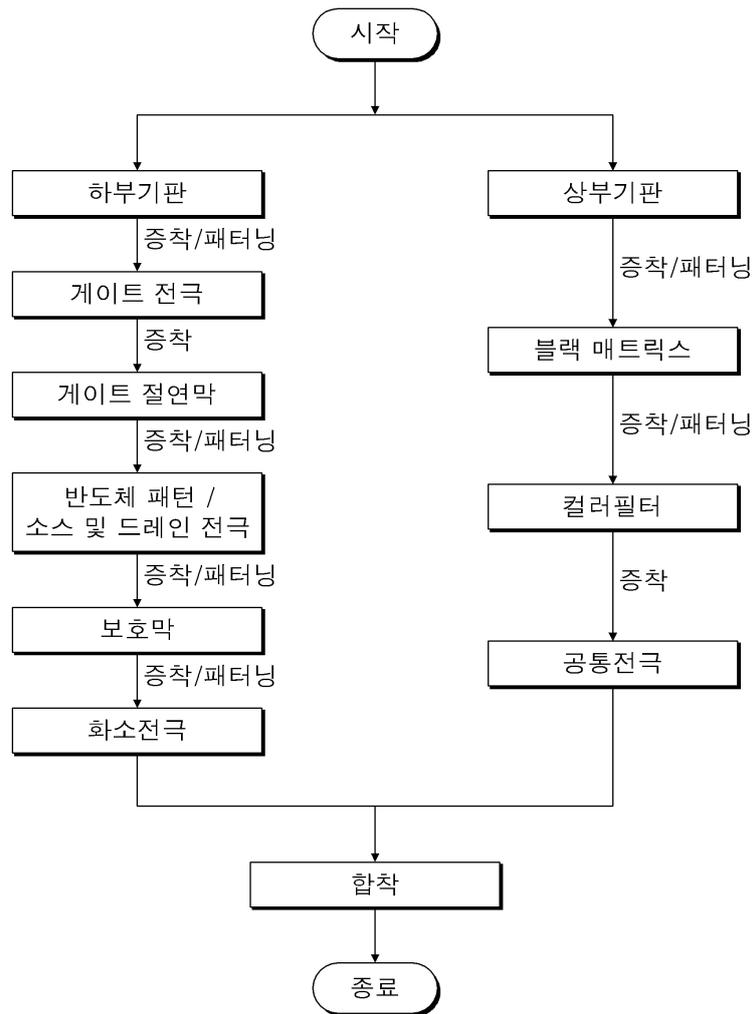
[0056] 도 2는 본 발명에 따른 포토레지스트를 이용한 포토리소그래피공정과 식각공정에 의한 박막 패터닝 방법을 이용하여 형성되는 액정 표시 패널을 나타내는 도면이다.

[0057] 도 2에 도시된 액정 표시 패널은 액정(24)을 사이에 두고 접합된 칼라 필터 기관(10)과 박막 트랜지스터 기관(20)으로 구성된다.

[0058] 칼라 필터 기관(10)은 상부 기관(2) 상에 순차적으로 형성된 블랙 매트릭스(4)와 칼라 필터(6) 및 공통 전극(8)을 구비한다. 블랙 매트릭스(4)는 상부 기관(2)에 매트릭스 형태로 형성된다. 이러한 블랙 매트릭스(4)는 상부 기관(2)의 영역을 칼라 필터(6)가 형성되어질 다수의 셀영역들로 나누고, 인접한 셀들간의 광 간섭 및 외부광 반사를 방지한다. 칼라 필터(6)는 블랙 매트릭스(4)에 의해 구분된 셀영역에 적(R), 녹(G), 청(B)으로 구분되게 형성되어 적, 녹, 청색 광을 각각 투과시킨다. 공통 전극(8)은 칼라 필터(6) 위에 전면 도포된 투명 도전층으로 액정(24) 구동시 기준이 되는 공통 전압(Vcom)을 공급한다.

[0059] 박막 트랜지스터 기관(20)은 하부 기관(12)에서 게이트 라인(14)과 데이터 라인(16)의 교차로 정의된 셀영역마다 형성된 박막 트랜지스터(18)와 화소 전극(22)을 구비한다. 박막 트랜지스터(18)는 게이트 라인(12)으로부터의 게이트 신호에 응답하여 데이터 라인(16)으로부터의 데이터 신호를 화소 전극(22)으로 공급한다. 이를 위해, 박막 트랜지스터(18)는 게이트 라인(14)과 접속된 게이트 전극, 데이터 라인(16)과 접속된 소스 전극, 화소 전극(22)과 접속된 드레인 전극, 소스 및 드레인 전극 사이의 채널을 형성하며 게이트 절연막을 사이에 두고 게이

도면3



도면4

