



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104821337 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201510046590.6

(22)申请日 2015.01.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104821337 A

(43)申请公布日 2015.08.05

(30)优先权数据

2014-017619 2014.01.31 JP

(73)专利权人 国立大学法人奈良先端科学技术  
大学院大学

地址 日本奈良县

专利权人 AZ电子材料(卢森堡)有限公司

(72)发明人 石河泰明 浦冈行治 野中敏章

(74)专利代理机构 北京三幸商标专利事务所  
(普通合伙) 11216

代理人 刘激扬

(51)Int.Cl.

H01L 29/786(2006.01)

H01L 27/12(2006.01)

C08G 77/06(2006.01)

G03F 7/038(2006.01)

G03F 7/039(2006.01)

(56)对比文件

CN 103069341 A,2013.04.24,

CN 103493187 A,2014.01.01,

TW 201403241 A,2014.01.16,

CN 103348483 A,2013.10.09,

US 2006/0192481 A1,2006.08.31,

审查员 张玉萍

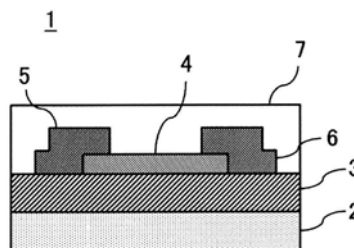
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

具备保护膜的薄膜晶体管基板及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种具备保护膜的薄膜晶体管基板及其制造方法,该基板可赋予高的驱动稳定性。一种薄膜晶体管基板,其为包含薄膜晶体管、以及由覆盖薄膜晶体管的感光性硅氧烷组合物的固化物形成的保护膜的薄膜晶体管基板,其特征在于,薄膜晶体管具有由氧化物半导体形成的半导体层,感光性硅氧烷组合物含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂。



1. 一种薄膜晶体管基板, 其为包含薄膜晶体管、以及由覆盖所述薄膜晶体管的感光性硅氧烷组合物的固化物形成的保护膜的薄膜晶体管基板, 其特征在于,

所述薄膜晶体管具有由氧化物半导体形成的半导体层,

所述感光性硅氧烷组合物含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂,

并且, 所述薄膜晶体管基板是通过包含如下工序的制造方法制造的:

准备含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物的工序,

将所述感光性硅氧烷组合物涂布于薄膜晶体管, 将所述溶剂干燥而形成保护膜前体层的工序,

将所述保护膜前体层曝光的工序,

将曝光了的所述保护膜前体层显影的工序,

将显影了的所述保护膜前体层加热固化而形成保护膜的工序,

将具备加热固化而得到的所述保护膜的薄膜晶体管进行至少一次退火的工序。

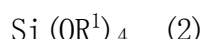
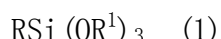
2. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其特征在于, 所述加热固化在200℃以上500℃以下的温度下进行10分钟以上的时间, 并且, 所述退火在250℃以上450℃以下的温度下进行30分钟以上不足120分钟的时间。

3. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其特征在于, 所述退火在氧气环境下在250℃以上400℃以下的温度下进行。

4. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其特征在于, 所述退火在300℃以上400℃以下进行。

5. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其中, 所述聚硅氧烷包含聚硅氧烷(I) 以及聚硅氧烷(II),

该聚硅氧烷(I) 是在碱性催化剂的存在下使由下述式(1) 表示的硅烷化合物与由下述式(2) 表示的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷, 并且预烘烤后的膜能溶于5重量% 四甲基氢氧化铵水溶液, 其溶解速度为1000Å/秒以下,



式中, R表示碳原子数1~20的直链状、支链状或环状烷基、或者至少一个亚甲基也可被氧取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或者环状烷基、或碳原子数6~20的芳基、或者至少一个氢也可被氟取代的碳原子数6~20的芳基, R<sup>1</sup>表示碳原子数1~5的烷基,

该聚硅氧烷(II) 是在酸性或者碱性催化剂的存在下至少使上述通式(1) 的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷, 并且预烘烤后的膜能溶于2.38重量% 四甲基氢氧化铵水溶液, 其溶解速度为100Å/秒以上。

6. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其中, 所述感光性硅氧烷组合物是含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、重氮基萘醌衍生物以及溶剂的正型感光性硅氧烷组合物。

7. 根据权利要求1所述的薄膜晶体管基板, 其中, 所述感光性硅氧烷组合物是含有碱溶

解速度不同的至少两种聚硅氧烷、可通过光而产生酸或者碱的固化助剂以及溶剂的负型感光性硅氧烷组合物。

8. 根据权利要求5所述的薄膜晶体管基板, 其中, 所述聚硅氧烷(I)以及聚硅氧烷(II)中的上述通式(2)的硅烷化合物的含量占各聚硅氧烷化合物中的3mol%至40mol%。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的薄膜晶体管基板, 其中, 在所述保护膜上具有第二保护膜。

10. 一种薄膜晶体管基板的制造方法, 其为权利要求1所述的薄膜晶体管基板的制造方法, 其包含如下工序:

准备含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物的工序,

将所述感光性硅氧烷组合物涂布于薄膜晶体管, 将所述溶剂干燥而形成保护膜前体层的工序,

将所述保护膜前体层曝光的工序,

将曝光了的所述保护膜前体层显影的工序,

将显影了的所述保护膜前体层加热固化而形成保护膜的工序,

将具备加热固化而得到的所述保护膜的薄膜晶体管进行至少一次退火的工序。

11. 根据权利要求10所述的制造方法, 其特征在于, 所述加热固化在200℃以上500℃以下的温度下进行10分钟以上的时间, 并且, 所述退火在250℃以上450℃以下的温度下进行30分钟以上不足120分钟的时间。

12. 根据权利要求10所述的制造方法, 其特征在于, 所述退火在氧气环境下在250℃以上400℃以下的温度下进行。

## 具备保护膜的薄膜晶体管基板及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具备保护膜的薄膜晶体管基板及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,以高分辨率显示器为方向,正在活跃地开发着一种使用了以非晶态InGaZnO为代表的氧化物半导体的薄膜晶体管。关于氧化物半导体,与在液晶显示器中使用的非晶态硅薄膜晶体管相比较而言,电子迁移率大,显示出大的ON/OFF比等优异的电特性,因而期待成为有机EL显示器的驱动元件、省电元件。在朝向显示器的开发中,特别是保持作为晶体管而言的设备运作稳定性以及在大面积基板上的均匀性成为重要的课题。作为对于设备运作稳定性而言极其重要的要素,存在有保护氧化物半导体层不受外部环境的损害的绝缘膜。然而,作为这样的绝缘膜,主要使用着以往的使用了非晶态硅的薄膜晶体管中所利用的保护用绝缘膜(专利文献1和2),有可能没有充分发挥氧化物半导体本质上具有的物性。而且,可认为这成为使用了氧化物半导体的薄膜晶体管的性能受限制的主要原因之一。

[0003] 氧化物半导体中的保护膜必须是抑制水分、氢、氧等的侵入的保护膜。这些杂质的侵入显著地改变氧化物半导体的导电性,阻碍阈值的变动等运作稳定性。从这样的观点考虑,关于以往的保护用绝缘膜,主要以单层或者多层适用通过利用化学气相沉积法(CVD)、溅射等物理气相沉积法(PVD)而得到的 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{SiN}_x$ 、 $\text{SiON}_x$ 等。用于成膜出这些高阻隔性的无机膜的CVD等制造工艺有可能对使用了氧化物半导体的薄膜晶体管的基底层(即氧化物半导体)造成损伤。具体而言,作为利用真空蒸镀装置而形成出的以往的保护膜,存在有 $\text{SiO}_2$ 膜、 $\text{SiN}$ 膜,但是这些膜通过利用等离子体等将原料气体分解而成膜,因而在该制作工艺中,存在有通过等离子体而产生的离子种对氧化物半导体表面造成损伤,使得膜特性发生劣化的情况。另外,在制造氧化物半导体元件之时,有可能因各种各样的化学溶液、干法蚀刻等工艺而导致氧化物半导体进一步劣化。因此,作为不受工序的伤害的保护,一并适用了蚀刻阻挡膜等保护膜(专利文献3)。

[0004] 另外,在使用了这样的以气体为原料的成膜方法的情况下,在制作大屏幕的显示器时,不易成膜出均匀的保护膜。因此,为了解决这样的问题,提出了利用涂布法而成膜出保护膜。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2013-211410号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2013-207247号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2012-235105号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2013-89971号公报

[0011] 非专利文献

[0012] 非专利文献1:Juan Paolo Bermundo、Yasuaki Ishikawa、Haruka Yamazaki、Toshiaki Nonaka、Yukiharu Uraoka、“Effect of polysilsesquioxane passivation

layer on the dark and illuminated negative bias stress of amorphous InGaZnO thin-film transistors”、第60次应用物理学会春季学术讲演会讲演预备稿集、2013年3月29日、29p-F 1-5

[0013] 非专利文献2:Juan Paolo Bermundo、Yasuaki Ishikawa、Haruka Yamazaki、Toshiaki Nonaka、Yukiharu Uraoka、“Effect of reactive ion etching and post-annealing conditions on the characteristics and reliability of a-InGaZnO thin-film transistors with polysilsesquioxane based passivation layer”、The 13th International Meeting on Information Display (IMID) 讲演预备稿集、2013年8月26日、431页(P2-30)

## 发明内容

[0014] 发明想要解决的课题

[0015] 但是,在一直以来这样的涂布法中使用的保护膜形成用溶液中,主要地包含有聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂,使用该溶液形成的膜无法在高温进行退火,因而大多无法发挥充分的性能,留有改良的余地。另外,还提出了一种使用了硅氧烷树脂的涂布型保护膜(专利文献4),但是在该文献中,虽然具备有该保护膜的半导体元件显示了初期的晶体管特性,但是对于驱动稳定性没有进行充分的公开,可认为存有改良的余地。另外提出了如下的方法:使用硅氧烷树脂作为涂布型保护膜,将在利用干法蚀刻对保护膜进行加工时劣化了的氧化物半导体元件在氧气环境下以300℃退火2小时,从而恢复半导体元件特性,制造可靠性高的元件(非专利文献1和2)。但是,利用干法蚀刻对保护膜进行加工的方法、高温下的半导体元件的长时间退火是高成本的,另外从生产效率的观点考虑也存有更进一步改良的余地。

[0016] 本发明人对解决上述那样的课题的方法进行研讨,获得了如下的见解:可以利用简便的方法,由含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物形成具备保护膜的薄膜晶体管基板。进一步获得了如下的见解:在这样的具备保护膜的薄膜晶体管基板中,可抑制薄膜晶体管的劣化,可利用比较平缓的退火而赋予薄膜晶体管基板以高的驱动稳定性。本发明基于相关的见解而完成。

[0017] 因此,本发明的目的在于提供一种薄膜晶体管基板,其为具备保护膜的薄膜晶体管基板,并且可赋予高的驱动稳定性。

[0018] 另外,本发明的另一目的在于提供一种具备保护膜的薄膜晶体管基板的制造方法,该制造方法可通过曝光显影而进行保护膜的加工,可进一步通过薄膜晶体管基板的退火而赋予薄膜晶体管以高的驱动稳定性。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 本发明的一个实施方式提供一种薄膜晶体管基板,其为包含薄膜晶体管、以及由覆盖前述薄膜晶体管的感光性硅氧烷组合物的固化物形成的保护膜的薄膜晶体管基板,其特征在于,前述薄膜晶体管具有由氧化物半导体形成的半导体层,前述感光性硅氧烷组合物含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂。

[0021] 另外,根据本发明的优选实施方式,提供由感光性硅氧烷组合物形成的上述的薄膜晶体管基板,关于该感光性硅氧烷组合物,上述聚硅氧烷包含聚硅氧烷(I)和聚硅氧烷

(II),

[0022] 该聚硅氧烷(I)是在碱性催化剂的存在下使由下述式(1)表示的硅烷化合物与由下述式(2)表示的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷,并且预烘烤后的膜可溶于5重量%四甲基氢氧化铵水溶液,其溶解速度为1000Å/秒以下,

[0023]  $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$  (1)

[0024]  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (2)

[0025] 式中,R表示碳原子数1~20的直链状、支链状或环状烷基、或者至少一个亚甲基也可被氧取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或者环状烷基、或碳原子数6~20的芳基、或者至少一个氢也可被氟取代的碳原子数6~20的芳基, $\text{R}^1$ 表示碳原子数1~5的烷基,

[0026] 该聚硅氧烷(II)是在酸性或者碱性催化剂的存在下至少使前述通式(1)的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷,并且预烘烤后的膜可溶于2.38重量%四甲基氢氧化铵水溶液,其溶解速度为100Å/秒以上。

[0027] 本发明的其它的实施方式提供上述的薄膜晶体管基板的制造方法,该制造方法包含如下工序:

[0028] 准备含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物的工序,

[0029] 将前述感光性硅氧烷组合物涂布于薄膜晶体管,将前述溶剂干燥而形成保护膜前体层的工序,

[0030] 将前述保护膜前体层曝光的工序,

[0031] 将曝光了的前述保护膜前体层显影的工序,

[0032] 将显影了的前述保护膜前体层加热固化而形成保护膜的工序,

[0033] 将具备加热固化而得到的前述保护膜的薄膜晶体管进行至少一次退火的工序。

[0034] 发明的效果

[0035] 本发明可提供一种相对于电压应力、光应力、光/电压应力而显示高稳定性的、具备保护膜的薄膜晶体管基板。在以往的涂布型保护膜中,将相对于应力为高的稳定性赋予薄膜晶体管是非常困难的。另外,根据本发明,可实现能够更简便地稳定运作的薄膜晶体管。而且,不必需要真空装置等,因而也可大幅地提高生产率。

## 附图说明

[0036] 图1是表示本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板的一个实施方式(实施例1)的模式图。

[0037] 图2是表示本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板的另一个实施方式的模式图。

[0038] 图3是表示本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板的另一个实施方式的模式图。

[0039] 图4是表示本发明的薄膜晶体管基板的传输特性的曲线图。

[0040] 图5是表示比较例2的薄膜晶体管基板的基于退火的性能恢复的曲线图。

[0041] 图6是表示比较例2的薄膜晶体管基板的传输特性的曲线图。

[0042] 图7是表示参考例1的薄膜晶体管基板的基于退火的性能恢复的曲线图。

[0043] 图8是表示参考例1的薄膜晶体管基板的传输特性的曲线图。

[0044] 图9是表示参考例2的薄膜晶体管基板的基于退火的性能恢复的曲线图。

## 具体实施方式

[0045] 关于本发明的实施方式,如下那样一边参照附图一边详细地说明。

[0046] 首先,图1示出了利用本发明的制造方法而形成出的具备保护膜的薄膜晶体管基板1的一个实施方式。在图1中,在栅极层2之上形成有栅极绝缘层3,在其上形成有金属氧化物半导体层4。进一步在金属氧化物半导体层4的两端按照与栅极绝缘层3相接的方式分别形成源极5和漏极6。另外,虽然没有图示,但也可在金属氧化物半导体层4之上形成蚀刻阻挡膜。保护膜7按照覆盖这些金属氧化物半导体层4、源极5以及漏极6的方式形成。作为其它的实施方式,例如,也可同样地适用:具有介由保护膜7上的接触孔(contact hole)9而形成了与氧化物半导体层4接触的源极5以及漏极6的结构的薄膜晶体管基板(图2),或者顶栅结构的薄膜晶体管基板。另外,此处所示的结构仅仅是例示出的结构,根据本发明的制造方法,也可制造具有此处所示的之外的结构的薄膜晶体管基板。

[0047] 图3表示了在保护膜7上形成了像素电极8的薄膜晶体管基板的一个实施方式。介由形成于保护膜的接触孔9而使像素电极8与漏极6接触。

[0048] [具备保护膜的薄膜晶体管基板]

[0049] 本发明的薄膜晶体管基板包含薄膜晶体管、以及由覆盖薄膜晶体管的硅氧烷组合物的固化物形成的保护膜。本发明的薄膜晶体管基板也可具备多个保护膜,也可在将薄膜晶体管覆盖的保护膜之上具有第二保护膜。在本说明书中,薄膜晶体管是指构成薄膜晶体管基板的元件全体,该薄膜晶体管基板例如为在表面具备有电极、电路、半导体层以及绝缘层等的基板等等。另外,作为配置于基板上的配线,列举出栅极配线、数据配线、用于连接两种以上的配线层的导通孔(via)配线等。作为半导体层,一般为非晶态硅半导体、多晶硅半导体以及氧化物半导体。关于本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板,特别是从氧化物半导体以及可通过退火工艺而获得高的保护特性的观点考虑,是优选的。以往,为了可进行高温退火,因而适用了利用PE-CVD法而形成出的硅氧化膜、氮化硅等的无机膜作为保护膜,但是为了在这些无机膜上形成接触孔,因而必须进行反应性离子蚀刻等。然而,反应性离子蚀刻显著地促进氧化物半导体的劣化,因而在加工后为了恢复半导体的性能,需要提高后述的退火温度。在本发明中,保护膜抑制半导体的劣化,可利用比较平缓的退火而赋予薄膜晶体管以高的驱动稳定性。

[0050] 关于本发明的薄膜晶体管基板中的保护膜,由含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物形成。通过使用这样的感光性硅氧烷组合物,从而可利用曝光显影而进行保护膜的加工,不利用干法蚀刻等进行图案加工也无妨,因此具有如下优点:对薄膜晶体管性能的损伤比较小,退火时间短也无妨。对于这样的感光性硅氧烷组合物,在以下进行详细说明。

[0051] [感光性硅氧烷组合物]

[0052] 感光性硅氧烷组合物根据感光剂的种类而分类为正型感光性硅氧烷组合物和负型感光性硅氧烷组合物。为了形成本发明的薄膜晶体管基板中的保护膜而使用的优选的正型感光性硅氧烷组合物含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷(I)以及(II)、作为感光剂的重氮基萘醌衍生物以及溶剂。关于这样的正型感光性硅氧烷组合物,通过使曝光部变得可溶于碱显影液,利用显影而去除,从而形成正型感光层。另一方面,用于形成本发明的薄膜晶体管基板中的保护膜的优选的负型感光性硅氧烷组合物的特征在于,包含碱溶解速

度不同的至少两种聚硅氧烷(I)以及(II)、在光的作用下可产生酸或者碱的固化助剂以及溶剂而成。关于这样的负型感光性硅氧烷组合物,通过使得曝光部变得不溶于碱显影液而在显影后残留,从而形成负型感光层。

[0053] <聚硅氧烷>

[0054] 聚硅氧烷是指以Si-O-Si键(硅氧烷键)为主链的聚合物。另外在本说明书中,在聚硅氧烷中,也包含由通式 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 表示的倍半硅氧烷聚合物。

[0055] 在本发明中,作为为了形成保护膜而使用的感光性硅氧烷组合物中所含的聚硅氧烷,优选使用碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷。作为这样的碱溶解速度不同的聚硅氧烷,优选使用下述的聚硅氧烷(I)以及(II)。聚硅氧烷(I)是,在碱性催化剂的存在下使由下述式(1)表示的硅烷化合物与由下述式(2)表示的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷。聚硅氧烷(I)的预烘烤后的膜可溶于5重量%TMAH溶液,其溶解速度为 $1000\text{\AA}/\text{秒}$ 以下,优选为 $10\sim 700\text{\AA}/\text{秒}$ 。溶解性为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 以上的情况下,在显影后残留不溶物的可能性变得极低,在防止断线等方面是优选的。

[0056]  $\text{RSi}(\text{OR}^1)_3$  (1)

[0057]  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (2)

[0058] 式中,R表示碳原子数1~20的直链状、支链状或环状烷基、或者至少一个亚甲基也可被氧取代的碳原子数1~20的直链状、支链状或者环状烷基、或碳原子数6~20的芳基、或者至少一个氢也可被氟取代的碳原子数6~20的芳基, $\text{R}^1$ 表示碳原子数1~5的烷基。

[0059] 聚硅氧烷(II)是,在酸性或者碱性催化剂的存在下至少使通式(1)的硅烷化合物进行水解以及缩合而获得的聚硅氧烷。聚硅氧烷(II)的预烘烤后的膜可溶于2.38重量%TMAH水溶液,其溶解速度为 $100\text{\AA}/\text{秒}$ 以上,优选为 $100\sim 15,000\text{\AA}/\text{秒}$ 。关于聚硅氧烷(II)的溶解速度,按照作为目标的保护膜的厚度,可在 $100\text{\AA}/\text{秒}$ 至 $15,000\text{\AA}/\text{秒}$ 的范围选定。进一步优选为 $100\text{\AA}/\text{秒}$ 至 $10,000\text{\AA}/\text{秒}$ 。通过设为 $15,000\text{\AA}/\text{秒}$ 以下,使得与聚硅氧烷(I)的溶解速度差不过大,可进行均匀的显影。

[0060] 关于聚硅氧烷(I),显影后的图案在加热固化时不易引起“图案”塌陷,但是碱溶解性极其小,因而无法单独使用。另外,即使为了单独使用聚硅氧烷(I)或者聚硅氧烷(II)而调整碱溶解性,也无法获得在本发明中为了形成保护膜而使用的感光性硅氧烷组合物所示那样的图案的稳定性,因而优选将聚硅氧烷(I)以及(II)进行组合而使用。另外,在溶解速度差大的情况下,优选使用溶解速度不同的多种聚硅氧烷(II)。

[0061] 关于上述聚硅氧烷(I)以及聚硅氧烷(II)中的前述通式(2)的硅烷化合物的含量,可根据用途而适当设定,但是在各聚硅氧烷化合物中,优选为 $3\text{mol}\%$ ~ $40\text{mol}\%$ ,在控制膜的硬度、图案的热稳定的方面更优选为 $5\text{mol}\%$ 至 $30\text{mol}\%$ 。通过使该含量为 $3\text{mol}\%$ 以上,从而高温下的图案稳定性变得更良好,通过使其为 $40\text{mol}\%$ 以下,从而抑制反应活性,使得储藏时的稳定性变得更良好。

[0062] <碱溶解速度(ADR)的测定、计算方法>

[0063] 关于聚硅氧烷(I)以及(II)对TMAH水溶液的溶解速度,如以下那样测定并计算。

[0064] 首先,将聚硅氧烷按照成为35重量%左右的方式溶解于丙二醇单甲醚乙酸酯



(PGMEA)。将该溶液按照干燥膜厚成为约2 $\mu$ m的厚度的方式旋转涂布于硅晶圆上,其后在100℃的热板上进行60秒加热从而进一步去除溶剂。利用分光椭圆偏振光谱仪(Woollam社),进行涂布膜的膜厚测定。接着,对于具有该膜的硅晶圆,在聚硅氧烷(I)的情况下在室温(25℃)浸没于5%TMAH水溶液,在聚硅氧烷(II)的情况下,在室温(25℃)浸没于2.38%TMAH水溶液,测定覆膜消失为止的时间。溶解速度通过将初期膜厚除以覆膜消失为止的时间而求出。在溶解速度显著迟缓的情况下,进行浸没了一定时间后的膜厚测定,将浸没前后的膜厚变化量除以浸没时间,计算溶解速度。

[0065] 在聚硅氧烷(I)、(II)中的任一种聚合物中,聚苯乙烯换算的重均分子量都一般为700~10,000,都优选为1,000~4,000。如果分子量为上述范围内,则通过防止显影残差的产生而获得充分的分辨率,感光度也变良好,因而优选将分子量调整为上述范围内。

[0066] 关于聚硅氧烷(I)、(II)的混合比例,可根据层间绝缘膜的膜厚、感光性组合物的感光度、分辨率等以任意的比例调整,但是通过包含20重量%以上的聚硅氧烷(I)从而具有加热固化中的“图案”塌陷防止效果,因而优选。此处“图案”塌陷是指如下的现象:在将图案加热时图案发生变形,例如,剖面是矩形并且棱线是明确的图案在加热之后棱线部分变圆,或者接近为垂直的矩形形状的侧面变得倾斜。

[0067] <感光剂>

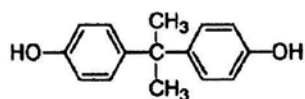
[0068] 关于本发明中的通过光而形成图案的感光性硅氧烷组合物,包含各种感光剂作为其成分。作为正型感光性硅氧烷组合物中使用的感光剂,列举出重氮基萘醌衍生物,作为负型感光性硅氧烷组合物中使用的感光剂,列举出照射光时则发生分解而促进硅烷醇基的缩合的固化助剂。以下,对各自的感光剂进行说明。

[0069] <重氮基萘醌衍生物>

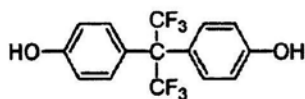
[0070] 本发明中的重氮基萘醌衍生物是萘醌二叠氮基磺酸(naphthoquinone diazido sulfonic acid)以酯键结合于具有酚羟基的化合物而得到的化合物,在结构上不受特别限制,但是优选为与具有1个以上酚羟基的化合物的酯化合物。作为萘醌二叠氮基磺酸,可使用4-萘醌二叠氮基磺酸、或者5-萘醌二叠氮基磺酸。4-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物在i线(波长365nm)区域具有吸收,因此适于i线曝光。另外,5-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物在广范围的波长范围存在吸收,因而适于进行在广范围的波长下的曝光。根据曝光的波长而优选选择4-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物、5-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物。也可将4-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物与5-萘醌二叠氮基磺酸酯化合物混合而使用。

[0071] 作为具有酚羟基的化合物,没有特别限制,例如列举出以下的化合物(商品名,本州化学工业株式会社制)。

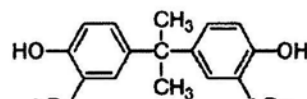
[0072] 【化学式1】



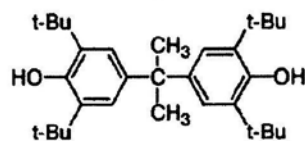
双酚 A



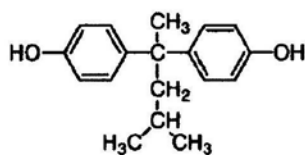
BisP-AF



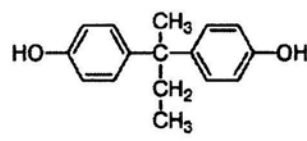
BisOTBP-A



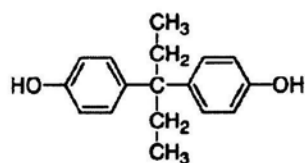
Bis26B-A



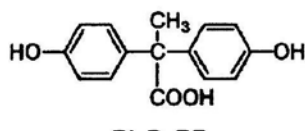
BisP-MIBK



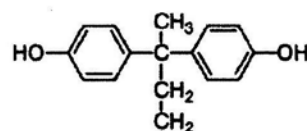
BisP-B



BisP-DEK

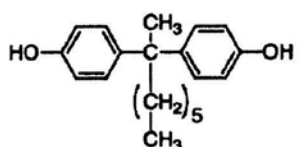


BisP-PR

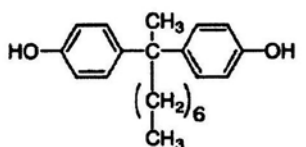


BisP-LV

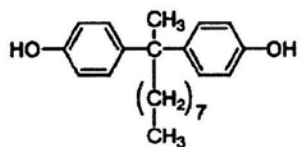
[0074] 【化学式2】



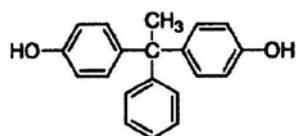
BisP-OT



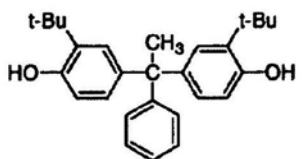
BisP-NO



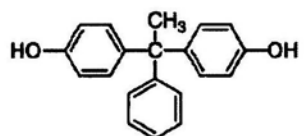
BisP-DE



BisP-AP

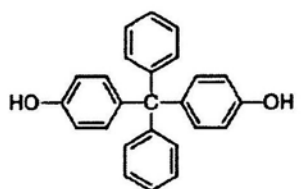


BisOTBP-AP

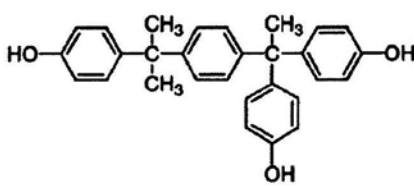


TrisP-HAP

[0075]

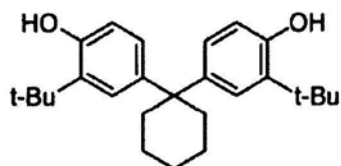


BisP-DP

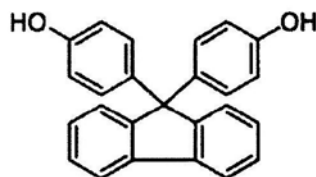


TrisP-PA

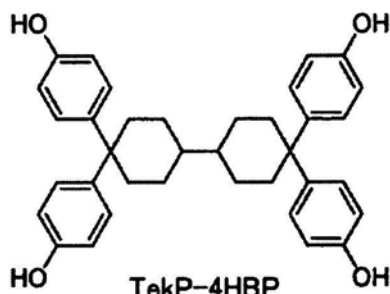
[0076] 【化学式3】



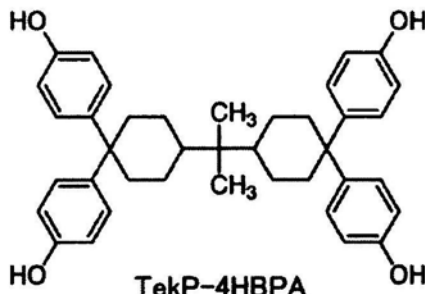
BisOTBP-Z



BisP-FL

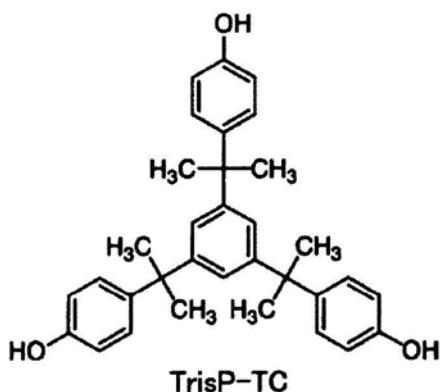


TekP-4HBP



TekP-4HBPA

[0077]



TrisP-TC

[0078] 关于重氮基萘醌衍生物的添加量,根据萘醌二叠氮基磺酸的酯化率、或者使用的聚硅氧烷的物性、所要求的感光度、曝光部与未曝光部的溶解对比,而使得最优量有不同,但是作为本发明的层间绝缘膜,优选为相对于聚硅氧烷混合物100重量份,为3~20重量份,进一步优选为5~15重量份。重氮基萘醌衍生物的添加量为3重量份以上时,则曝光部与未曝光部的溶解对比变高,具有良好的感光性。另外,为了获得更良好的溶解对比而优选为5重量份以上。另一方面,重氮基萘醌衍生物的添加量为20重量份以下时,则提高固化膜的无色透明性。

[0079] <固化助剂>

[0080] 作为本发明中使用的固化助剂,存在有当照射光时则发生分解而促进硅烷醇基的缩合的固化助剂。列举出释放出作为使组合物进行光固化的活性物质的酸的光酸产生剂、释放出碱的光碱产生剂等。此处,作为光,可列举出可见光、紫外线,或者红外线等。特别是,优选为利用在薄膜晶体管的制造中使用的紫外线而产生酸或者碱的固化助剂。

[0081] 关于固化助剂的添加量,根据固化助剂分解而产生的活性物质的种类、产生量、所要求的感光度、曝光部与未曝光部的溶解对比而使得最优量有不同,但是相对于聚硅氧烷混合物100重量份,优选为0.001~10重量份,进一步优选为0.01~5重量份。添加量为0.001重量份以上时,则曝光部与未曝光部的溶解对比变高,添加效果变良好。另一方面,如果固化助剂的添加量为10重量份以下,那么抑制向形成的覆膜中的裂纹,也抑制因固化助剂的

分解而导致的着色,因而提高覆膜的无色透明性。

[0082] 作为光酸产生剂的例子,列举出重氮甲烷化合物、二苯基碘鎓盐、三苯基铊盐、铊盐、铵盐、磷盐、磺酰亚胺类化合物等。这些光酸产生剂的结构可由通式(A)表示。

[0083]  $R^+X^-$  (A)

[0084] 此处, $R^+$ 表示从由被氢、碳原子或者其它杂原子修饰了的烷基、芳基、烯基、酰基以及烷氧基组成的组中选出的有机离子,例如,二苯基碘鎓离子、三苯基铊离子。

[0085] 另外, $X^-$ 优选为由下述通式表示的任一个抗衡离子。

[0086]  $SbY_6^-$

[0087]  $AsY_6^-$

[0088]  $R^a_pPY_{6-p}^-$

[0089]  $R^a_qBY_{4-q}^-$

[0090]  $R^a_qGaY_{4-q}^-$

[0091]  $R^aSO_3^-$

[0092]  $(R^aSO_2)_3C^-$

[0093]  $(R^aSO_2)_2N^-$

[0094]  $R^bCOO^-$

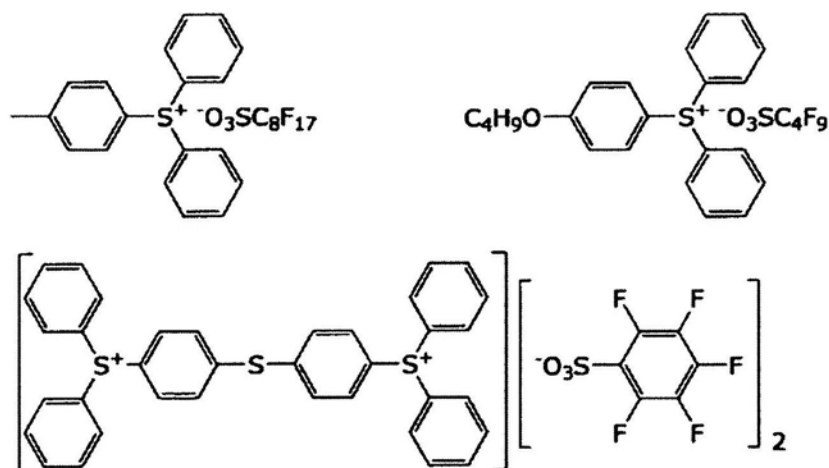
[0095]  $SCN^-$

[0096] 式中,Y是卤素原子, $R^a$ 是被从氟、硝基以及氰基中选出的取代基取代了的碳原子数1~20的烷基或者碳原子数6~20的芳基, $R^b$ 是氢或者碳原子数1~8的烷基,p是0~6的数值,q是0~4的数值。

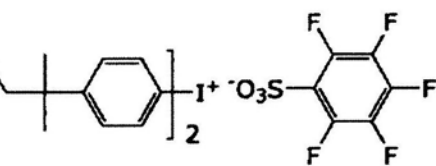
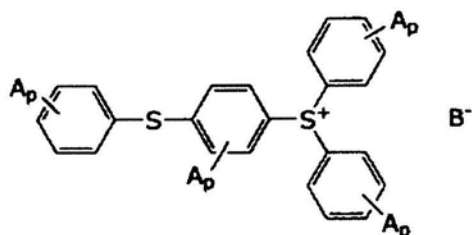
[0097] 作为具体的抗衡离子,列举出从由 $BF_4^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4B^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $(CF_3CF_2)_3PF_3^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $(C_6F_5)_4Ga^-$ 、 $((CF_3)_2C_6H_3)_4Ga^-$ 、 $SCN^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、甲酸根离子、乙酸根离子、三氟甲磺酸根离子、九氟丁烷磺酸根离子、甲磺酸根离子、丁烷磺酸根离子、苯磺酸根离子、对甲苯磺酸根离子以及磺酸根离子组成的组中选出的抗衡离子。

[0098] 本发明中使用的光酸产生剂之中,特别是,产生磺酸类或者硼酸类的光酸产生剂是良好的,例如列举出:甲基苯基枯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸(Rhodia公司制PHOTOINITIATOR2074(商品名))、二苯基碘鎓四(全氟苯基)硼酸、阳离子部由铊离子构成并且阴离子部由五氟硼酸根离子构成的物质等。此外,列举出三苯基铊三氟甲磺酸、三苯基铊樟脑磺酸、三苯基铊四(全氟苯基)硼酸、4-乙酰氧基苯基二甲基铊六氟硼酸、1-(4-正丁氧基萘-1-基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸、1-(4,7-二丁氧基-1-萘基)四氢噻吩鎓三氟甲磺酸、二苯基碘鎓三氟甲磺酸、二苯基碘鎓六氟硼酸等。进一步,也可使用由下述式表示的光酸产生剂。

[0099] 【化学式4】



[0100]



[0101] 式中,A分别独立地为从碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的烷氧基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数1~20的烷基羰基、碳原子数6~20的芳基羰基、羟基以及氨基中选出的取代基,p分别独立地为0~5的整数,B<sup>-</sup>列举出氟化了的烷基磺酸根基团、氟化了的芳基磺酸根基团、氟化了的烷基硼酸根基团、烷基磺酸根基团、芳基磺酸根基团等。也可使用:将这些式子所示的阳离子以及阴离子进行相互交换而得到的化合物、将这些式子所示的阳离子或者阴离子与前述的各种阳离子或者阴离子进行组合而得到的光酸产生剂。例如,将由式子表示了的铊离子中的任一个与四(全氟苯基)硼酸根离子进行组合而得到的物质、将由式子表示了的碘鎓离子中的任一个与四(全氟苯基)硼酸根离子进行组合而得到的物质也可用作光酸产生剂。

[0102] 作为前述光碱产生剂的例子,列举出具有酰胺基的多取代酰胺化合物、内酰胺、酰亚胺类化合物或者包含该结构的光碱产生剂。

[0103] 作为前述热碱产生剂的例子,列举出N-(2-硝基苄基氧基羰基)咪唑、N-(3-硝基苄基氧基羰基)咪唑、N-(4-硝基苄基氧基羰基)咪唑、N-(5-甲基-2-硝基苄基氧基羰基)咪唑、N-(4-氯-2-硝基苄基氧基羰基)咪唑等咪唑衍生物、1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳-7-烯、叔胺类、季铵盐、它们的混合物。这些碱产生剂与酸产生剂同样,可单独使用或混合使用。

[0104] <溶剂>

[0105] 作为溶剂,例如列举出乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚等乙二醇单烷基醚类,二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二

丁醚等二乙二醇二烷基醚类,甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯等乙二醇烷基醚乙酸酯类,PGMEA、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等丙二醇烷基醚乙酸酯类,苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类,甲乙酮、丙酮、甲基戊基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类等。这些溶剂分别单独地使用,或者组合两种以上而使用。关于溶剂的配混比,根据涂布方法、涂布后的膜厚的要求而不同。例如,在喷雾涂布的情况下,以聚硅氧烷与任意的成分的总重量为基准,设为90重量%以上,但是在显示器的制造中使用的大型玻璃基板的狭缝式涂布(slit coat)中,通常为50重量%以上,优选为60重量%以上,通常为90重量%以下,优选为85重量%以下。

[0106] <任选成分>

[0107] 另外,本发明的感光性硅氧烷组合物也可根据需要而包含其它的任选成分。作为这样的成分,列举出表面活性剂等。

[0108] 它们之中,为了改善涂布性而优选使用表面活性剂。作为本发明中的感光性硅氧烷组合物中可以使用的表面活性剂,例如列举出非离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、两性表面活性剂等。

[0109] 作为上述非离子类表面活性剂,例如列举出:聚氧化乙烯烷基醚例如聚氧化乙烯月桂基醚、聚氧化乙烯油烯基醚、聚氧化乙烯鲸蜡基醚等聚氧化乙烯烷基醚类、聚氧化乙烯脂肪酸二酯、聚氧化乙烯脂肪酸单酯、聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段聚合物,炔属醇、炔二醇、炔属醇的聚氧乙烯醚、炔二醇的聚氧乙烯醚等炔二醇衍生物,含氟表面活性剂例如Fluorad(商品名,Sumitomo 3M Limited制)、Megafac(商品名,DIC株式会社制)、Surflon(商品名,旭硝子株式会社制),或者有机硅氧烷表面活性剂例如KP341(商品名,信越化学工业株式会社制)等。作为前述炔二醇,列举出3-甲基-1-丁炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇、2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2,5-二甲基-3-己炔-2,5-二醇、2,5-二甲基-2,5-己烷二醇等。

[0110] 另外,作为阴离子类表面活性剂,列举出烷基二苯基醚二磺酸的铵盐或有机胺盐、烷基二苯基醚磺酸的铵盐或有机胺盐、烷基苯磺酸的铵盐或有机胺盐、聚氧化乙烯烷基醚硫酸的铵盐或有机胺盐、烷基硫酸的铵盐或有机胺盐等。

[0111] 进一步作为两性表面活性剂,列举出2-烷基-N-羧甲基-N-羟乙基咪唑鎓甜菜碱、月桂酰胺丙基羟基磺基甜菜碱等。

[0112] 这些表面活性剂可单独地使用或者混合两种以上而使用,关于其配混比,相对于感光性硅氧烷组合物的总重量,通常为50~10,000ppm,优选为100~5,000ppm。

[0113] [具备保护膜的薄膜晶体管的制造方法]

[0114] 将感光性硅氧烷组合物涂布于薄膜晶体管,进行加热,从而获得具备保护膜(固化膜)的薄膜晶体管基板。此时,介由所希望的掩模而进行曝光、显影,从而形成接触孔等的图案。

[0115] 作为具有氧化物半导体层的薄膜晶体管基板的制造方法,列举图1所示的底部栅极型的TFT作为例子,而进行说明。在利用玻璃等而成的基板上图案形成出栅极2。作为栅极材料,钼、铝以及铝合金、铜以及铜合金、钛等材料以单层或者两种以上的层叠膜的方式构成。在栅极上形成栅极绝缘膜3。作为栅极绝缘膜,一般而言利用PE-CVD法而形成硅氧化膜、硅氮化膜、硅氮化氧化膜等。栅极绝缘膜的厚度通常为100至300nm。关于栅极绝缘膜上的氧

化物半导体层4,存在有如下方法:将组成与氧化物半导体相同的溅射靶利用DC溅射或者RF溅射而进行成膜的溅射法;以及将金属醇盐、金属有机酸盐、氯化物等的前体溶液、氧化物半导体纳米颗粒的分散液进行涂布而焙烧,从而形成氧化物半导体层的液相法。进行了氧化物半导体层4的图案形成之后,图案形成出源极/漏极5及6。关于源极/漏极材料,钼、铝以及铝合金、铜以及铜合金、钛等材料以单层或者两种以上的层叠膜的方式构成。

[0116] 关于具备保护膜的薄膜晶体管基板的制造方法,在具有上述氧化物半导体层的薄膜晶体管上涂布感光性硅氧烷组合物并且利用预烘烤等进行干燥,然后进行曝光,由四甲基氢氧化铵水溶液(一般而言,使用2.38%水溶液)进行显影而形成了接触孔等的图案,然后将所涂布的感光性硅氧烷组合物(保护膜前体层)进行固化而形成保护膜7。进一步,在保护膜上例如通过溅射法形成ITO膜,进行图案化从而形成图3的元件。另外,在该保护膜上,也可利用CVD、PVD而形成了无机膜,或者也可出于保护膜、平整化的目的利用涂布法而具有有机材料。

[0117] 以下说明本发明的制造方法的各工序。

[0118] <准备感光性硅氧烷组合物的工序>

[0119] 在本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板的制造方法中,准备含有碱溶解速度不同的至少两种聚硅氧烷、感光剂以及溶剂的感光性硅氧烷组合物。感光性硅氧烷组合物的各构成成分的细节如上述。

[0120] <涂布工序>

[0121] 关于本发明中的涂布工序,通过将上述的感光性硅氧烷组合物涂布于薄膜晶体管表面来进行。关于该涂布工序,可通过一般的涂布方法来进行,即,可通过浸没涂布、辊涂、刮棒涂布、刷涂、喷雾涂布、刮刀涂布、流涂、旋涂、狭缝式涂布等、以往的作为感光性组合物的涂布方法而公知的任意方法来进行。根据需要而涂布一次或者反复两次以上而涂布,从而可将保护膜前体层制成所希望的膜厚。

[0122] <预烘烤工序>

[0123] 形成了保护膜前体层后,将该层进一步干燥,并且为了减少溶剂残留量,因而优选将该层进行预烘烤(加热处理)。关于预烘烤工序,一般在70~150℃的温度,优选在90~130℃的温度,在基于热板而进行的情况下可实施10~180秒,优选可实施30~90秒,在基于洁净烘箱而进行的情况下可实施1~5分钟。在预烘烤之前优选包含基于旋转、真空的溶剂去除工序。

[0124] <曝光工序>

[0125] 形成了保护膜前体层后,对其表面进行光照射。关于光照射中使用的光源,可使用以往在图案形成方法中使用的任意的光源。作为这样的光源,可列举出高压水银灯、低压水银灯、金属卤化物、氙等的灯、激光二极管、LED等。作为照射光,通常使用g线、h线、i线等紫外线。除了半导体那样的超微细加工以外,在数 $\mu\text{m}$ 至数十 $\mu\text{m}$ 的图案化中一般使用的是360~430nm的光(高压水银灯)。其中,在液晶显示装置的情况下大多使用430nm的光。照射光的能量也与光源、保护膜前体层的膜厚有关,但一般而言重氮基萘醌衍生物的正型的情况下,设为20~2000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,优选设为50~1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射光能低于20 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时则有时会无法获得充分的分辨率,相反地高于2000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 时,则存在有曝光变得过多,招致光晕的产生的情况。另外,在负型的情况下,设为1~500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ,优选设为10~100 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。照射光能低于1 $\text{mJ}/$

cm<sup>2</sup>时则膜减少程度(film thinning)大,相反地高于500mJ/cm<sup>2</sup>时,则曝光有时会变得过多,有时将无法获得分辨率。

[0126] 为了图案状地照射光,可使用一般的光掩模。这样的光掩模可从周知的光掩模中任意选择。照射之时环境没有特别限定,但一般而言设为周围环境(大气中)、氮气环境即可。另外,在基板表面整面形成膜的情况下,对基板表面整面进行光照射即可。在本发明中,关于图案膜,也包括在这样的基板表面整面形成了膜的情况。

[0127] <曝光后加热工序>

[0128] 曝光后,为了利用在曝光部位产生出的反应引发剂而促进膜内的聚合物间反应,因而可根据需要而进行曝光后加热(Post Exposure Baking)。关于该加热处理,不是为了将保护膜前体层完全地固化而进行的加热处理,而是按照在显影后可以仅使所希望的图案残留于基板上,其外的部分可以通过显影而去除的方式进行的加热处理。

[0129] <显影工序>

[0130] 曝光后,根据需要而进行曝光后加热后,对保护膜前体层进行显影处理。作为显影之时所使用的显影液,可使用以往所知的在感光性硅氧烷组合物的显影中使用的任意的显影液。在本发明中,为了特定出聚硅氧烷的溶解速度而使用四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液,但是在形成固化膜时使用的显影液不局限于此。作为优选的显影液,列举出四烷基氢氧化铵、胆碱、碱金属氢氧化物、碱金属偏硅酸盐(水合物)、碱金属磷酸盐(水合物)、氨、烷基胺、烷醇胺、杂环式胺等碱性化合物的水溶液,即碱显影液,特别优选的碱显影液是TMAH水溶液。在这些碱显影液中,也可根据需要进一步包含甲醇、乙醇等水溶性有机溶剂、或者表面活性剂。显影方法也可从以往所知的方法中任意选择。具体列举出向显影液中的浸渍(dip)、旋覆浸没(puddle)、淋浴、狭缝式涂布(slit)、罩式涂布(cap coat)、喷雾等方法。通过该显影,可获得图案。利用显影液进行了显影后,优选进行水洗。另外,在本发明的制造方法中,如图3所示那样,也可介由通过显影而形成出的接触孔9,将漏极6与形成于保护膜7之上的透明电极(像素电极8)导通。

[0131] <显影后照射工序>

[0132] 使用正型的组合物,将形成的保护膜用作透明膜的情况下,优选进行称作漂白曝光(bleaching exposure)的光照射。通过进行漂白曝光,从而膜中残留的未反应的重氮基萘醌衍生物发生光解,故进一步提高膜的光透明性。作为漂白曝光的方法,使用高压水银灯、低压水银灯等,根据膜厚将100~2,000mJ/cm<sup>2</sup>左右(波长365nm曝光量换算)对整面进行曝光。另外,在负型的情况下,通过光照射,使显影后残膜中的固化助剂活化,从而可更容易地进行之后的加热固化。根据膜厚将100~2,000mJ/cm<sup>2</sup>左右(波长365nm曝光量换算)对整面进行曝光。

[0133] <加热固化(焙烧)工序>

[0134] 关于保护膜前体层固化时的焙烧温度,如果是保护膜发生固化的温度则可任意选择。然而,焙烧温度过低时则有时反应进行的不充分,而不充分地固化。由此,焙烧温度优选为200℃以上,更优选为250℃以上。另外,考虑到温度过度高时则制造成本上升的情况、聚合物有时会分解的情况等,因而优选为500℃以下。更优选为400℃以下。另外,焙烧时间没有特别限制,但一般为10分钟以上,优选为20分钟以上。焙烧在非活性气体或者大气中进行。



[0135] <退火工序>

[0136] 进一步,在形成具备保护膜的薄膜晶体管之后,进行薄膜晶体管的退火。特别是,关于使用了氧化物半导体的元件,因基于PVD、CVD的膜形成、干法蚀刻、湿法刻蚀的图案加工、抗蚀剂的剥离工序等而导致薄膜晶体管性能发生劣化,因而优选通过退火将性能恢复。在形成本发明中的保护膜之后,通过在250℃以上进行退火,从而将在加工时暂时降低了的薄膜晶体管的性能恢复。特别是,在本发明中具有如下特征:具有较大地劣化了的氧化物半导体层的薄膜晶体管通过在氧存在下的退火而引起大幅的性能恢复。根据氧化物半导体的劣化的程度,通过提高退火温度、或者延长退火时间从而可提高薄膜晶体管的性能恢复和元件的可靠性。退火温度为250℃以上450℃以下,优选为300℃以上400℃以下。退火时间为30分钟以上,优选为60分钟以上,但是从成本以及生产效率的观点考虑更优选设为60分钟以上不足120分钟。退火优选在氧的存在下进行。在具备有通过以往的有机类涂布膜而形成的保护膜的薄膜晶体管基板的情况下,由于无法进行这样的高温下的退火,因而无法实现基于退火的大幅的性能恢复。但是,在氧存在下的退火中,考虑到因电极的氧化、本发明的保护膜的氧化而导致的着色等的影响,因而优选在400℃以下进行。另外,由本发明中的感光性硅氧烷组合物形成的保护膜具有如下的优点:由于具有感光性,因而不利用干法蚀刻等进行图案加工也无妨,因此对薄膜晶体管性能的损伤比较小,退火时间短也无妨。

[0137] 实施例

[0138] 通过各个例子来具体说明本发明时,则如以下那样。

[0139] 合成例1(聚硅氧烷(I)的合成)

[0140] 向具备有搅拌机、温度计、冷凝管的2L的烧瓶中,加入25重量%四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液36.5g、异丙醇(IPA)300ml、水1.5g,接着在滴液漏斗中制备了苯基三甲氧基硅烷44.6g、甲基三甲氧基硅烷34.1g、四甲氧基硅烷3.8g的混合溶液。在60℃下将该混合溶液滴加,在相同温度下搅拌3小时后,加入10%HC1水溶液进行了中和。向中和液中添加甲苯200ml、水300ml,分离为两层,将所获得的有机层在减压下浓缩而去除溶剂,向浓缩物中按照固形物浓度成为40重量%的方式而添加丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA),进行了制备。所获得的聚硅氧烷(I)的分子量(聚苯乙烯换算)为重均分子量( $M_w$ )=1,420。将所获得的树脂溶液按照预烘烤后的膜厚成为2 $\mu$ m的方式涂布于硅晶圆,测定了对5%TMAH水溶液的溶解速度,结果为950Å/秒。

[0141] 合成例2(聚硅氧烷(II)的合成)

[0142] 向具备有搅拌机、温度计、冷凝管的2L的烧瓶中,加入25重量%TMAH水溶液36.5g、IPA800ml、水2.0g,接着在滴液漏斗中制备了苯基三甲氧基硅烷39.7g、甲基三甲氧基硅烷34.1g、四甲氧基硅烷7.6g的混合溶液。在10℃下将该混合溶液滴加,在相同温度下搅拌24小时,然后加入10%HC1水溶液进行了中和。向中和液中添加甲苯400ml、水100ml,分离为两层,将所获得的有机层在减压下浓缩而去除溶剂,向浓缩物中按照固形物浓度成为40重量%的方式添加PGMEA,进行了制备。所获得的聚硅氧烷(II)的分子量(聚苯乙烯换算)为 $M_w$ =2,200。将所获得的树脂溶液按照预烘烤后的膜厚成为2 $\mu$ m的方式涂布于硅晶圆,测定了对2.38%TMAH水溶液的溶解速度,结果为490Å/秒。

[0143] 正型感光性硅氧烷组合物A

[0144] 以聚硅氧烷(I):(II)=(80重量%):(20重量%)的比例进行搅混,然后将聚硅氧

烷混合物调整为35%的PGMEA溶液,添加了相对于聚硅氧烷而言12重量%的4,4'-(1-(4-(1-(4-羟基苯酚)-1-甲基乙基)苯基)亚乙基)双酚的重氮基萘醌2.0摩尔改性体(以下简称为“PAC”)。另外,添加相对于聚硅氧烷而言0.3重量%的作为表面活性剂的信越化学工业公司制KF-53,获得了感光性硅氧烷组合物A。

[0145] 实施例1(本发明的具备保护膜的薄膜晶体管基板)

[0146] 在n掺杂了的硅晶圆上,设置了100nm的硅氧化膜作为栅极绝缘膜。在栅极绝缘膜上通过RF溅射法而成膜出非晶态InGaZnO(70nm)。在图案形成出非晶态InGaZnO膜后,图案形成出源极/漏极。作为源极/漏极材料,利用了钼。其后,在300℃以1小时进行了该薄膜晶体管的退火。接着,作为保护膜,利用旋涂法而涂布正型感光性硅氧烷组合物A。在100℃、90秒的预烘烤后,通过曝光以及显影而形成了接触孔。

[0147] 接着,在250℃、60分钟的氮气环境下进行固化而形成了保护膜。将具备该保护膜的薄膜晶体管进行了退火。关于退火,在250℃在氧气环境下进行1小时。保护膜厚度为400nm。图4示出退火后的具备该保护膜的薄膜晶体管的传输特性。特性相对于正电压施加应力基本上不变化,获得了良好的薄膜晶体管的传输特性。

[0148] 比较例1(具备包含感光剂以及一种聚硅氧烷的保护膜的薄膜晶体管基板)

[0149] 将聚硅氧烷(II)调整为35%的PGMEA溶液,添加了相对于聚硅氧烷(II)而言12重量%的4,4'-(1-(4-(1-(4-羟基苯酚)-1-甲基乙基)苯基)亚乙基)双酚的重氮基萘醌2.0摩尔改性体(以下简称为“PAC”)。另外,添加相对于聚硅氧烷而言0.3重量%的作为表面活性剂的信越化学工业公司制KF-53,获得了感光性硅氧烷组合物B。与实施例1同样地,作为保护膜,利用旋涂法而涂布感光性硅氧烷组合物B。在100℃、90秒的预烘烤后,通过曝光以及显影而形成了接触孔。接着,在250℃、60分钟的氮气环境下进行固化,结果,通过显影而形成出的接触孔因热流动而消失,无法测定晶体管特性。

[0150] 比较例2(不具有保护膜的薄膜晶体管基板)

[0151] 在栅极之上,设置了100nm的硅氧化膜作为栅极绝缘膜。在栅极绝缘膜上通过RF溅射法而成膜出非晶态InGaZnO。对非晶态InGaZnO膜进行了图案形成之后,图案形成出源极/漏极。作为源极/漏极材料,利用了钼。不设置保护膜,将不具有该保护膜的薄膜晶体管进行了退火。退火在300℃、2小时进行。如图5所示那样,基于退火的性能恢复不充分。图6示出薄膜晶体管的传输特性。特性相对于正电压施加应力而较大地发生变化,获得了不稳定的薄膜晶体管的传输特性。

[0152] 参考例1(具备包含一种聚硅氧烷的保护膜的薄膜晶体管基板)

[0153] 在碱性催化剂的存在下合成了甲基苯基倍半硅氧烷(甲基:苯基=60摩尔:40摩尔)。分子量(聚苯乙烯换算)为 $M_w=1,800$ 。相对于5%TMAH水溶液基本上不溶解,溶解速度为大致 $0\text{Å}/\text{秒}$ 。将所获得的聚合物调整为35%的PGMEA溶液,添加相对于聚硅氧烷而言0.3重量%的作为表面活性剂的信越化学工业公司制KF-53,获得了硅氧烷组合物C。在与实施例1同样地操作而制成了的非晶态InGaZnO上,通过旋涂而涂布硅氧烷组合物C后,进行100℃、90秒的预烘烤、固化(300℃,1小时,氮气中),从而形成了保护膜。利用干法蚀刻而形成了接触孔,然后在氧气环境下,在300℃以1小时进行了薄膜晶体管的退火。图7示出薄膜晶体管的传输特性。因保护膜涂布后的干法蚀刻而导致发现了特性劣化。另外,通过退火而显示出接近初期特性的特性。验证基于应力施加的特性变化,结果确认出如图8所示那样大的

特性变化。

[0154] 参考例2(具备包含丙烯酸类材料的保护膜的薄膜晶体管基板)

[0155] 制备了包含由甲基丙烯酸2-羟乙酯和含乙烯基的硅烷单体(信越化学KBM-5103)的聚合物形成的丙烯酸类树脂与、由参考例1合成出的甲基苯基倍半硅氧烷的组合物。关于丙烯酸类树脂,相对于甲基苯基倍半硅氧烷100重量%,添加了30重量%。与实施例同样地,添加表面活性剂而制备了35%的溶液。与参考例1同样地操作而在非晶态InGaZnO上形成保护膜,利用干法蚀刻而形成了接触孔后,在氧气环境下,在300℃以1小时进行了薄膜晶体管的退火。图9示出薄膜晶体管的退火前后的传输特性。即使在退火后,也没有获得在负电压区域高的电流在流动等良好的晶体管特性。

[0156] 附图标记说明

[0157] 1 具备保护膜的薄膜晶体管基板,2 栅极层,3 栅极绝缘层,4 金属氧化物半导体层,5 源极,6 漏极,7 保护膜,8 像素电极,9 接触孔。

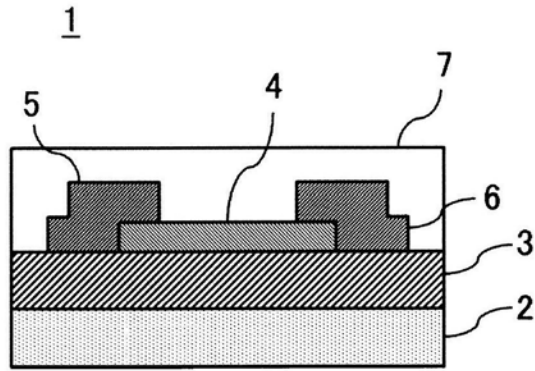


图1

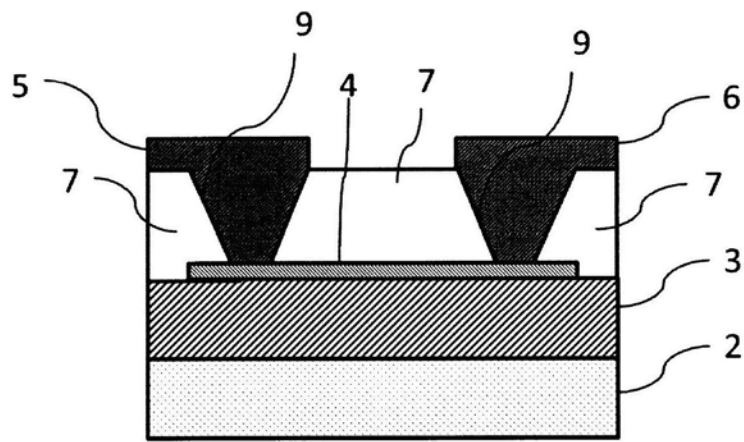


图2

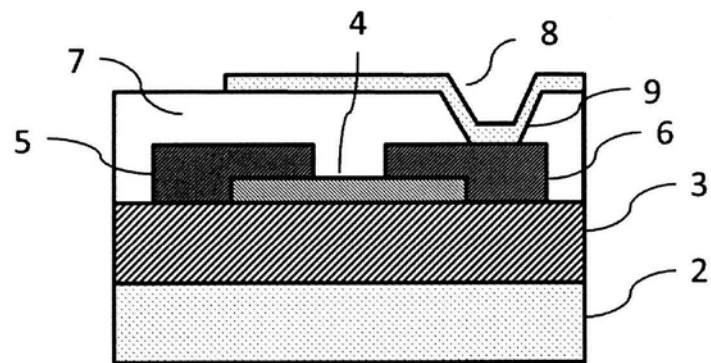


图3

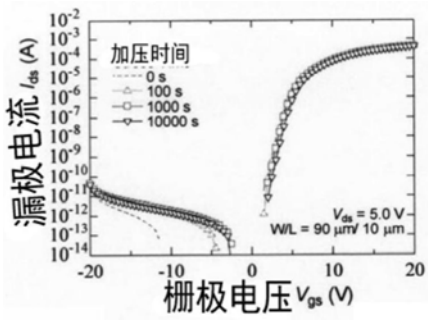


图4

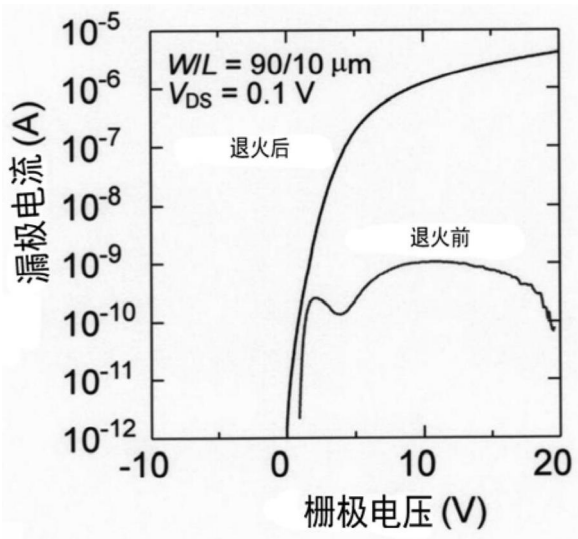


图5

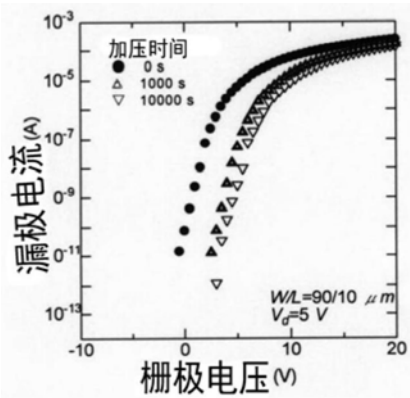


图6

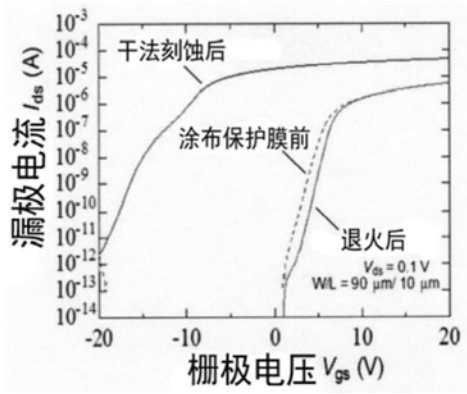


图7

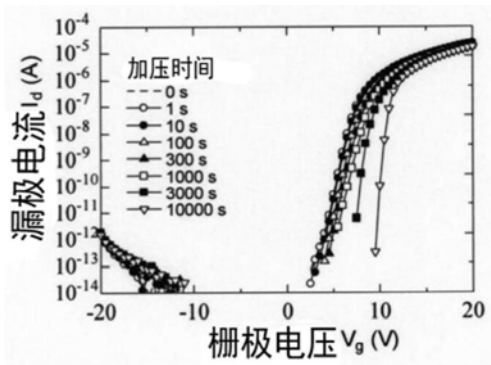


图8

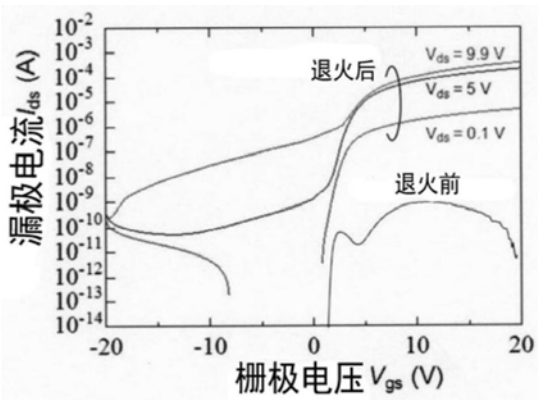


图9