(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2007-334152
(P2007-334152A)
(43)公開日　平成19年12月27日(2007.12.27)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03F	7/022	(2006.01)	G03F	7/022	601	2H025
G03F	7/023	(2006.01)	G03F	7/023	511	2H088
G02F	1/13	(2006.01)	G02F	1/13	101	

審査請求 未請求　請求項の数 4　OL　（全 49 頁）

(21)出願番号　特願2006-167974 (P2006-167974)
(22)出願日　平成18年6月16日 (2006.6.16)

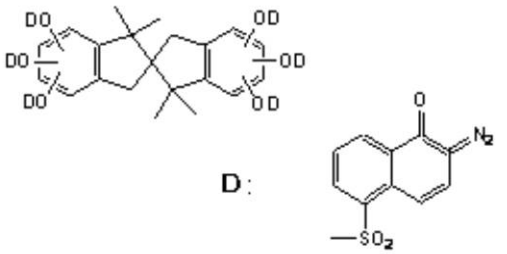
(71)出願人　306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布２丁目２６番３０号
(74)代理人　100107515
弁理士　廣田　浩一
(74)代理人　100107733
弁理士　流　良広
(74)代理人　100115347
弁理士　松田　奈緒子
(72)発明者　高島　正伸
静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　高柳　丘
静岡県富士宮市大中里２００番地　富士写真フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポジ型感光性組成物及びパターン形成方法

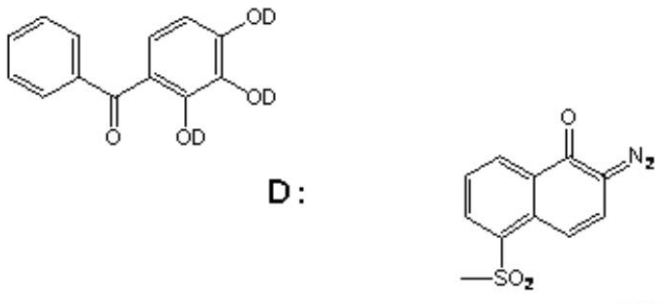
(57)【要約】
【課題】大画面用の液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）の作製に好適なポジ型感光性組成物及びパターン形成方法の提供。
【解決手段】３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長に感度を有し、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基を有する化合物、界面活性剤、及び溶剤を含み、前記アルカリ可溶性樹脂が、ｍ－クレゾールと、ｐ－クレゾールとを含むノボラック型フェノール樹脂であり、形成されたポジ型感光層の、波長４０５ｎｍの吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０、感度が７５ｍＪ/ｃｍ^2 以下、かつ露光後現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率が７０％以上であるポジ型感光性組成物及び前記ポジ型感光性組成物を用いて基材の表面にポジ型感光層を形成するポジ型感光層形成工程等を含むパターン形成方法である。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長に感度を有し、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基を有する化合物、界面活性剤、及び溶剤を含み、
前記アルカリ可溶性樹脂が、ｍ－クレゾールと、ｐ－クレゾールとを含むノボラック型フェノール樹脂であり、
形成されたポジ型感光層の、波長４０５ｎｍの吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０、感度が７５ｍＪ/ｃｍ^2 以下、かつ露光後現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率が７０％以上であることを特徴とするポジ型感光性組成物。
【請求項２】
キノンジアジド基を有する化合物が、下記構造式（Ｉ）及び構造式（II）のいずれかで表される請求項１に記載のポジ型感光性組成物。
【化１】



構造式(Ｉ)

【化２】



構造式(Ⅱ)

【請求項３】
請求項１から２のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を用いて基材の表面にポジ型感光層を形成するポジ型感光層形成工程と、フォトマスクを用いずに前記ポジ型感光層を露光する露光工程と、該露光工程により露光された前記ポジレジスト層を現像する現像工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。
【請求項４】
液晶表示装置用薄膜トランジスタアレイの製造に用いられる請求項３に記載のパターン形成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、大画面用の液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）の作製に好適なポジ型感光性組成物及びパターン形成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）等の基板の大型化や高精細化の動向に伴って、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）や電極板の製造時に使用するエッチングフォトレジストには、高感度化、均一性、省レジスト化を中心として、各種基板との密着性、ドライエッチング耐性（耐熱性）などが望まれている。特に、前記均一性に関しては基板の大型化により、基板の中央部と周辺部に関する塗布膜厚の均一性や高解像度化による寸法均一性、膜厚、形状など様々な部分で要求が厳しくなっている。

【０００３】

従来のエッチングフォトレジストとしては、例えば、アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、１，２－キノンジアジド化合物、及び溶剤を含み、更に必要に応じて密着促進剤、塗布助剤、着色剤等を含有する液状組成物が提案されている（特許文献１及び２参照）。

この場合、ＴＦＴアレイ基板やＰＤＰの電極板の製造は、ガラス基板や透明プラスチック基板上にスパッタした導電性基材や絶縁性基材上に、エッチングフォトレジストを塗布し、乾燥、パターン露光、現像、エッチング、及びレジスト剥離の工程（以下、「フォトエッチング工程」と称することがある）を各層の薄膜に施すことにより行われる。

前記エッチングには、各種液体エッチャントを用いるウエットエッチング法と、減圧装置内でプラズマによりガスを分解して発生させたイオンやラジカル（活性種）を用いて、基板上の膜を気化除去するドライエッチング法とがある。

【０００４】

このようなフォトエッチングによる微細パターンの形成のために、１，２－キノンジアジド基を感光基とする感光性物質と、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性のノボラック系樹脂からの、２成分を主成分とするフォトレジスト組成物が一般的に使用されている。フォトレジスト膜の塗布厚みは０．５～数μｍが一般的である。

このようなフォトレジスト組成物を使い、画像パターン寸法が０．３μｍ程度のサブハーフミクロン領域のものから、数十～数百μｍ程度のかなり大きな寸法幅のものまで、広い範囲に渡る寸法の画像が形成され、各種基板表面の微細加工を可能としている。

【０００５】

このタイプのフォトレジスト組成物はアルカリ水現像可能なポジ型フォトレジストであって、例えば、ゴム系のネガ型フォトレジストより広く使われている。これは、（１）ネガ型ゴム系フォトレジストよりも、ポジ型フォトレジストの方が解像性に優れていること、（２）耐酸性・耐エッチング特性が良好であること、（３）非溶剤現像のため廃液処理の問題が溶剤系ほどには大きくないこと、（４）最も大きな違いとして、ポジ型では現像時の膨潤に起因する画像寸法変化は極めて小さく、寸法制御性が比較的容易なこと、などが理由として挙げられる。

また、ＬＣＤ等の分野でも、ＴＦＴ、ＳＴＮなどの技術の進展に伴い、線幅が細くなり微細化する傾向となり、例えば、従来のＴＮ、ＳＴＮ液晶を利用した素子では、２００μｍ～数百μｍ程度の設計寸法であったものが、新技術の開発で最小設計寸法が１００μｍ以下に、また、応答性又は画像性の良好なＴＦＴ表示素子では数μｍレベルまで微細化している。

【０００６】

一方、フォトレジスト材料に期待される特性としては、上記の微細な加工能力を保有しつつ、大面積への対応が必要とされている。液晶ディスプレイの大型基板化やプラズマディスプレイ（ＰＤＰ）のように初めから大画面を指向した基板には面内の膜厚均一性を実現することが重要な技術となりつつある。

また、大面積のディスプレイにおける共通の課題としては、コストダウンを一層進める必要があり、使用するフォトレジストの省液化も課題になっている。また、面内の膜厚均一性の改善と使用するフォトレジストの省液化を達成すべく、コーティング方式の検討が続けられ、従来一般的であったスピンコーターから、新たにスリットコーターが開発されてきている。

しかしながら、ＬＣＤのＴＦＴ加工用に求められている技術としては、まず、解像性が

２～１０μｍと高く、メタイオンフリー現像、有機剥離液による剥離、ＩＴＯやＴａ、Ａｌ等の金属薄膜やＳｉＮｘ、ＩＴＯなど無機薄膜のエッチング加工である。これに対応するには、数ミクロン厚のフォトレジスト層、各種スパッタ済み金属膜や無機薄膜材料への密着性、膜厚均一性などが主な課題である。

【０００７】

また、従来より、前記フォトリソグラフィー法に用いる露光装置としては、フォトマスクを用いた露光方式が一般的である。しかし、基板の大型化対応での均一露光技術やフォトマスクの位置ずれやプロセス中の異物付着によるマスク汚れが問題になっている。

近年、これらの露光機とフォトマスクに基づく問題の解決策として、配線パターン等のデジタルデータから形成された露光パターンに基づいて、半導体レーザ、ガスレーザなどの紫外から可視領域のレーザ光を感光層上に直接スキャンしてパターニングを行う、レーザダイレクトイメージング（以下、「ＬＤＩ」と称することがある）システムによる露光装置が研究されている。

【０００８】

例えば、約１ｍ角以上の大画面ＬＣＤをフォトリソグラフィーで製造する場合、微細なＴＦＴを多数欠陥無く大型基板上に形成する必要がある。例えば、ＨＤＴＶ規格の１０２４×１０２４画素を表示するパネルは画素数が１９７万個必要である。つまり、数万～数百万個の画素に必要なＴＦＴパネルには、同一基板上の１個たりとも欠陥が許されないという品質上の厳しさが要求される。この点ＣＰＵなど向けにはせいぜい直径３０ｃｍサイズのシリコン基板上に形成し、良品チップのみを分画して製造することのできる、半導体や超ＬＳＩチップなどのためのフォトリソグラフィーとは大きく事情が異なる。

【０００９】

このようないわゆるジャイアントマイクロリソグラフィーにおける露光機としては、大画面のＬＣＤ用には、既に巨大なレンズなどの光学系を使用するタイプは対応が困難になってきており、分割露光システムが提案されている。しかし、この分割露光では分割部分のパターンのつなぎ部の精度などに問題があり、未だ決定的なものは現れていない。また、大画面化に伴い、フォトマスクにかかるコストも大きくなってきている。

【００１０】

このような現状を考慮して本出願人により、フォトマスクを使用しないで直接パターン化が可能であり、高生産性、低コスト生産及び高歩留まり生産が実現できるシステムを提案が提案されている（特許文献３参照）。

【００１１】

しかし、従来のアルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂及び１，２－キノンジアジド化合物を主成分とするポジ型感光性組成物の露光感度は高くても５０ｍＪ／ｃｍ^2 程度であるため、生産量に制約が生じる問題があり、更にポジ型エッチングレジストの高感度化が必須である。また、高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との両立を図る観点からは、レジストの吸光度、及び露光後の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率も規定する必要がある。

【００１２】

更に、前記提案以外にも、従来のアルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂及び１，２－キノンジアジド化合物を主成分とするポジ型感光性組成物をマスクレス露光装置で露光する方法が提案されている（特許文献４参照）。

しかしながら、この提案では、用いられる現像液が無機アルカリ水溶液であり、ＬＣＤ用ＴＦＴアレイ基板に用いると無機イオンが半導体の動作に悪影響を及ぼすため、使用することができない。このため現像液として、半導体に悪影響を及ぼさない有機アルカリ水溶液、特にＴＭＡＨ（テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド）を使用できるようにする必要がある。

【００１３】

したがって、マスクレス露光により、高感度で、有機アルカリ水溶液、特にＴＭＡＨを用いて現像でき、かつレジストの吸光度、及び露光後の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜

率を規定して高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との両立を図れるポジ型感光性組成物、パターン形成方法、及び前記パターン形成方法を用いたＴＦＴ基板は未だ提供されておらず、その速やかな開発が望まれているのが現状である。

【００１４】

【特許文献１】特開平６－２７６５７号公報

【特許文献２】特開２０００－１０５４６６号公報

【特許文献３】特開２００６－３４２２号公報

【特許文献４】特開２００４－２７２１８２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、マスクレス露光により、高感度で、有機アルカリ水溶液、特にＴＭＡＨを用いて現像でき、かつレジストの吸光度、及び露光後の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率を規定して高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との両立を図れるポジ型感光性組成物及び前記ポジ型感光性組成物を用いたパターン形成方法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】

【００１６】

前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

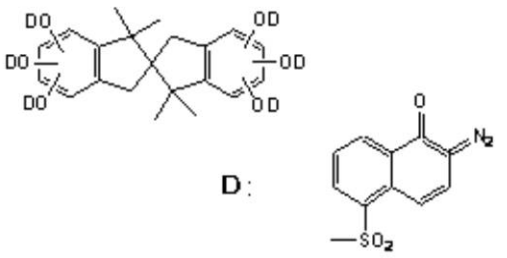
＜１＞　３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長に感度を有し、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基を有する化合物、界面活性剤、及び溶剤を含み、

前記アルカリ可溶性樹脂が、ｍ－クレゾールと、ｐ－クレゾールとを含むノボラック型フェノール樹脂であり、

形成されたポジ型感光層の、波長４０５ｎｍの吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０、感度が７５ｍＪ/ｃｍ^2 以下、かつ露光後現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率が７０％以上であることを特徴とするポジ型感光性組成物である。

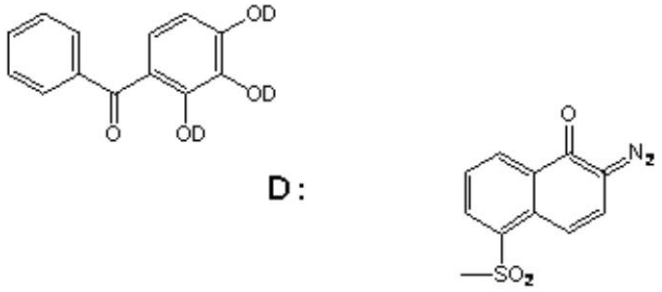
＜２＞　キノンジアジド基を有する化合物が、下記構造式（Ｉ）及び構造式（II）のいずれかで表される前記＜１＞に記載のポジ型感光性組成物である。

【化３】



構造式(Ｉ)

【化４】



構造式(Ⅱ)

【００１７】

＜３＞　前記＜１＞から＜２＞のいずれかに記載のポジ型感光性組成物を用いて基材の表面にポジ型感光層を形成するポジ型感光層形成工程と、フォトマスクを用いずに前記ポジ型感光層を露光する露光工程と、該露光工程により露光された前記ポジレジスト層を現像する現像工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法である。

＜４＞　ポジ型感光層が、ポジ型感光性組成物を基材の表面に塗布し、乾燥することにより形成される前記＜３＞に記載のパターン形成方法である。

＜５＞　露光が、光照射手段及び光変調手段を少なくとも備えた露光ヘッドと、ポジ型感光層との少なくともいずれかを移動させつつ、前記ポジ型感光層に対して、前記光照射手段から出射された光を前記光変調手段によりパターン情報に応じて変調しながら前記露光ヘッドから照射して行なわれる前記＜３＞から＜４＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜６＞　光変調手段が、ｎ個の描素部の中から連続的に配置された任意のｎ個未満の前記描素部をパターン情報に応じて制御可能である前記＜５＞に記載のパターン形成方法である。

＜７＞　光変調手段が、空間光変調素子である前記＜５＞から＜６＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜８＞　空間光変調素子が、デジタル・マイクロミラー・デバイス（ＤＭＤ）である前記＜７＞に記載のパターン形成方法である。

＜９＞　露光が、アパーチャアレイを通して行われる前記＜５＞から＜８＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜１０＞　露光が、露光光とポジ型感光層とを相対的に移動させながら行われる前記＜５＞から＜９＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜１１＞　光照射手段が、２以上の光を合成して照射可能である前記＜５＞から＜１０＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜１２＞　光照射手段が、複数のレーザと、マルチモード光ファイバと、該複数のレーザからそれぞれ照射されたレーザビームを集光して前記マルチモード光ファイバに結合させる集合光学系とを備える前記＜５＞から＜１１＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

＜１３＞　レーザ光の波長が３５０～４１５ｎｍである前記＜１２＞に記載のパターン形成方法である。

＜１４＞　液晶表示装置用薄膜トランジスタアレイの製造に用いられる前記＜３＞から＜１３＞のいずれかに記載のパターン形成方法である。

【発明の効果】

【００１８】

本発明によると、従来における問題を解決することができ、マスクレス露光により、高感度で、有機アルカリ水溶液、特にＴＭＡＨを用いて現像でき、かつレジストの吸光度、及び露光後の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率を規定して高精細なパターンの形成と、

レジストのエッチング耐性の向上との両立を図れるポジ型感光性組成物及び前記ポジ型感光性組成物を用いたパターン形成方法を提供することができる。

また、フォトマスクを使用しないで直接パターン化が可能になり、フォトマスク起因の問題が解消されるので、歩留まりが向上する。更に、ハーフトーンマスク法と同等の機能が低コストで実現でき、ＴＦＴ製造工程の数を減少可能である。したがって、本発明の露光装置と高感度ポジ型感光性組成物を用いることで、高生産性、低コスト生産、及び高歩留まり生産が実現できるシステムが構築できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１９】

（ポジ型感光性組成物）

本発明のポジ型感光性組成物は、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長に感度を有し、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド基を有する化合物、界面活性剤、及び溶剤を含み、更に必要に応じてその他の成分を含む。

【００２０】

ここで、本発明において、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長に感度を有するとは、３６５ｎｍ及び４０５ｎｍのいずれかの波長で露光した際に、ポジ型感光性組成物が感光し、パターン形成が可能なことを意味する。

【００２１】

アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を有する化合物とを混合すると、両者間に相互作用が生じ、アルカリ可溶性樹脂が現像液に不溶化する。

しかし、露光により、キノンジアジド基が分解し、キノンジアジド基を有する化合物にカルボン酸が生じると、アルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド基を有する化合物との間の相互作用が消失する。この結果、露光部はアルカリ現像液により溶出する。一方、未露光部はアルカリ現像液に不溶であり、現像後、パターンが形成できる。

ここで、キノンジアジド基の濃度が高いほど、感光層の吸光度は高くなり、現像液への溶解性が低くなる。このため、露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が低いことにより残膜率は高くなるが、感度は低下する。

一方、キノンジアジド基の濃度を小さくすると、感光層の吸光度は低くなり、アルカリ現像液への溶解性が高くなる。したがって、感度は高くなるが、残膜率が低くなる。

【００２２】

前記ポジ型感光性組成物により形成したポジ型感光層は、波長４０５ｎｍにおける吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０であり、感度が７５ｍＪ／ｃｍ^2 以下であり、かつ露光後現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率が７０％以上である。前記吸光度が、０．４０を超えると、前記感度を７５ｍＪ／ｃｍ^2 以下とできなくなると共に、形成されるパターンの線幅も太くなり、高精細なパターンの形成が困難になる一方、０．１０未満であると、残膜率が低くなると共に、形成されるパターンの線幅が細くなり、パターンと基板との密着性が悪くなる。また、レジストパターンの線幅が太くなった場合は、スペース部へのエッチャントの入りが悪くなり、十分にエッチングが進まなくなる。一方、残膜率が低くてパターンの密着が悪い場合は、エッチング時にパターン剥がれが生じることもあり、エッチング耐性不良につながる。

【００２３】

前記吸光度は、例えば、ＵＶ２１００（島津製作所社製）を用いてポジ型感光層の吸光度を測定した後、前記ポジ型感光層の膜厚で除して求めることができる。前記吸光度は、前述のように０．１０～０．４０であるが、高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との、更なる両立を図る観点からは、０．１２～０．３８が好ましく、０．１４～０．３２がより好ましい。

【００２４】

前記感度は、更なる高精細なパターンを形成する観点からは、６０ｍＪ／ｃｍ^2 以下が好ましく、５０ｍＪ／ｃｍ^2 以下がより好ましい。なお、前記感度とは、ライン／スペース＝１／１のパターンが適正に得られる、波長４０５ｎｍにおける露光量を意味する。

【００２５】
前記残膜率は、例えば、レーザ顕微鏡（キーエンス社製、ＶＩＯＬＥＴ　ＬＡＳＥＲ　ＣＯＬＯＲ　３Ｄ　ＰＲＯＦＩＬＥ　ＭＩＣＲＯＳＣＯＰＥ　ＶＫ－９５００）を用い、前記ポジ型感光層における、露光後現像前の厚みｄ１と、現像後の厚みｄ２とを測定した後、次式、ｄ２／ｄ１×１００（％）により求めることができる。前記残膜率は、前記吸光度と同様の観点から、７０～９０％が好ましく、８０～９０％がより好ましい。
【００２６】
＜ノボラック型フェノール樹脂＞
前記ノボラック型フェノール樹脂としては、アルカリ可溶性であることが好ましく、該アルカリ可溶性ノボラックフェノール樹脂は、フェノール類１モルに対してアルデヒド類０．６～１．０モルを酸性触媒下、付加縮合することにより得られる。
本発明のポジ型感光性組成物では、前記ノボラック型フェノール樹脂は、ｍ－クレゾールとｐ－クレゾールとを必須成分として含み、好ましくは、更に前記必須成分以外の第三成分としてのフェノール類を縮合させることにより、高感度、かつ有機アルカリ水溶液での現像を可能にできる。
【００２７】
前記第三成分のフェノール類としては、例えば、フェノール、ｐ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、２，３－ジメチルフェノール、２，４－ジメチルフェノール、２，５－ジメチルフェノール、２，６－ジメチルフェノール、３，４－ジメチルフェノール、３，５－ジメチルフェノール、２，３，４－トリメチルフェノール、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール、２，４，５－トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスｐ－クレゾール、レゾルシン、カテコール、２－メチルレゾルシン、４－メチルレゾルシン、ｏ－クロロフェノール、ｍ－クロロフェノール、ｐ－クロロフェノール、２，３－ジクロロフェノール、ｐ－メトキシフェノール、ｍ－メトキシフェノール、ｐ－ブトキシフェノール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、２，３－ジエチルフェノール、２，５－ジエチルフェノール、ｐ－イソプロピルフェノール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、α－ナフトール、β－ナフトール・４－フェニルフェノールなどが挙げられ、これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。
これらの中でも、特にクレゾール、ジメチルフェノール、トリメチルフェノールなどの、アルキルフェノールの複数混合物を用いるのが好ましい。また、これらのフェノール類のモノメチロール化体又はジメチロール化体を置換フェノール類として用いることもできる。
【００２８】
前記アルデヒド類としては、例えば、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、グリオキザール、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、ブロモアルデヒドなどが挙げられ、これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。
【００２９】
前記酸性触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、蟻酸、シュウ酸、酢酸等が挙げられる。
また、比較的狭い分子量分布を有するノボラック樹脂が、現像ラチチュードの広いフォトレジストを得るためには特に好ましい。このようなポリマーの分子量分布の広がりは、一般に重量平均分子量（Ｍｗ）と数平均分子量（Ｍｎ）の比、即ち、Ｍｗ／Ｍｎ値(分散度)で表すことができる。分子量分布が広いほど数値は大きくなり、分子量分布のないものではこの比の値は１となる。典型的なポジ型フォトレジストに用いられるノボラック樹脂は比較的広い分子量分布を有しており、例えば、特開昭６２－１７２３４１号公報に示されているように、多くは分散度が５～１０の間にある。また、ＳＰＩＥプロシーディンク「Ａｄｖａｎｃｅｓ　ｉｎ　Ｒｅｓｉｓｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ　ａｎｄ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ　Ｖ」第９２０巻、３４９ページには、分散度の値が３．０のものよりは、４．５５～６．７５のものの方が高いγ値を与えることが示唆されている。

【００３０】
本発明のノボラック型フェノール樹脂は、分散度がこれらと異なり、１．５～４．０が好ましく、２．０～３．５がより好ましい。前記分散度が大きすぎる場合には、本発明の効果である広い現像ラチチュードが得られないことがあり、小さすぎると、ノボラック型フェノール樹脂を合成する上で、高度の精製工程を要するので実用上の現実性を欠くがゆえに不適切である。
【００３１】
前記小さな分散度を有するノボラック型フェノール樹脂を製造するには様々な方法が考えられる。
例えば、特定のフェノール性モノマーの選択、縮合反応条件の選択、更には分散度の大きな通常のノボラック型フェノール樹脂を分別沈澱する等の方法でこれを得ることができる。本発明の効果を得るためにはこれらのいずれの方法を用いて製造したものでもよい。
【００３２】
本発明のノボラック型フェノール樹脂の質量平均分子量（Ｍｗ）は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、１，０００～３０，０００が好ましく、２，０００～１５，０００がより好ましい。前記質量平均分子量（Ｍｗ）が大きすぎると、上記同様に、広い現像ラチチュードが得られないことがある。
【００３３】
＜キノンジアジド基を有する化合物＞
前記キノンジアジド基を有する化合物は、アルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を抑制すると共に、放射線を受けることによって酸を発生し、アルカリ可溶性カルボン酸基含有樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を促進する化合物である。
【００３４】
前記キノンジアジド基を有する化合物としては、例えば、１，２－ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル類、１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類、１，２－ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド類、１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類、等が挙げられる。
前記１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類としては、例えば、トリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ペンタヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、ヘキサヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、（ポリヒドロキシフェニル）アルカンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等が挙げられる。
【００３５】
前記トリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が挙げられる。
前記テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，３’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，３’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４

’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，２’－テトラヒドロキシ－４’－メチルベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，２’－テトラヒドロキシ－４’－メチルベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が挙げられる。

前記ペンタヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、２，３，４，２’，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，２’，６’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が挙げられる。

前記ヘキサヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、２，４，６，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，４，６，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，４，５，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、３，４，５，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が挙げられる。

前記（ポリヒドロキシフェニル）アルカンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとしては、例えば、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－〔４－〔１－〔４－ヒドロキシフェニル〕－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－〔４－〔１－〔４－ヒドロキシフェニル〕－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノン

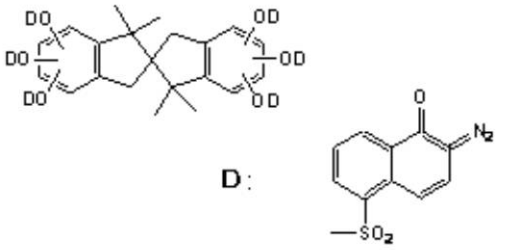
ジアジド－４－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等が挙げられる。

これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、２，３，４，－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインダン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルが好ましい。

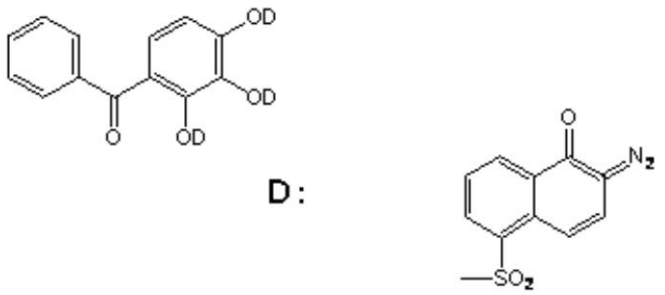
また、下記構造式（Ｉ）及び構造式（II）のいずれかで表される化合物も好ましい。

【化５】



構造式(Ｉ)

【化６】



構造式(Ⅱ)

【００３６】

前記キノンジアジド基を有する化合物の含有量は、特に制限はなく、波長４０５ｎｍの吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０になるように適宜添加すればよい。

前記キノンジアジド基を有する化合物と前記ノボラック型フェノール樹脂との使用比率は、ノボラック型フェノール樹脂１００質量部に対しキノンジアジド基を有する化合物５～１００質量部が好ましく、１０～５０質量部がより好ましい。この使用比率が５質量部未満であると、残膜率が著しく低下することがあり、１００質量部を超えると感度及び溶剤への溶解性が低下することがある。

【００３７】

＜界面活性剤＞

前記界面活性剤は、塗布性、得られる塗膜の平滑性を向上させるために用いることができ、その具体例としては、例えばＢＭ－１０００（ＢＭ　Ｃｈｅｍｉｅ社製）、メガファックスＦ１４２Ｄ、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１８３、同F１７６ＰＦ、同Ｆ１７７ＰＦ（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードＦＣ－１３５、同ＦＣ－１７０Ｃ、フロラードＦＣ－４３０、同ＦＣ－４３１（以上、住友スリーエム（株）製）、サ

ーフロンＳ－１１２、同Ｓ－１１３、同Ｓ－１３１、同Ｓ－１４１、同Ｓ－１４５（以上、旭硝子（株）製）、ＳＨ－２８ＰＡ、ＳＨ－１９０、ＳＨ－１９３、ＳＺ－６０３２、ＳＦ－８４２８、ＤＣ－５７、ＤＣ－１９０（以上、東レシリコーン（株）製）の商品名で市販されているフッ素系又はシリコーン系界面活性剤を使用することができる。

前記界面活性剤の使用量は、前記ポジ型感光性組成物の全固形分の０．０５～１０質量％が好ましく、０．０８～５質量％がより好ましく、０．１～３質量％が特に好ましい。前記使用量が、０．０５質量％未満であると、有効でなくなることがあり、１０質量％を超えると、レジストパターンの密着性が劣化することがある。

【００３８】

＜溶剤＞

前記溶剤は、本発明のポジ型感光性組成物に含有される成分を均一に混合することによって調製することができ、通常、各成分を有機溶剤に溶解又は分散して組成物溶液として調製する。ここにおける有機溶剤としては、必要に応じて含有されるその他の成分を溶解及び均一分散し、かつこれらの成分と反応しないものであればよい。

【００３９】

前記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；テトラヒドロフラン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン等のケトン類；２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類等のエステル類などが挙げられる。

更に、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアニリド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。これらは１種を単独使用してもよく、２種類以上を併用しても構わない。

これらの中でも、メトキシプロピレングリコールアセテート、２－ヒドロキシプロピン酸エチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどが特に好ましい。

【００４０】

また、本発明のポジ型感光性組成物溶液の調製においては、例えば、本発明の感光性組成物の成分を所定の溶剤及びその混合液の少なくともいずれか中に所定の割合で溶解することにより調製できる。前記ポジ型感光性組成物の溶液は、例えば、孔径０．２μｍのミクロ濾過フィルター等を用いて濾過した後、使用に供することもできる。

【００４１】

前記溶剤の添加量は、例えば、感光性組成物に対し、３０～９５質量％が好ましく、４０～９０質量％がより好ましい。

【００４２】

＜その他の成分＞

本発明のポジ型感光性組成物には、上記成分以外にも、種々の目的で、必要に応じてその他の添加剤を添加することができる。該その他の添加剤としては、例えば、溶解促進剤、密着促進剤、熱架橋剤、可塑剤、着色剤などが挙げられる。

【００４３】

－溶解促進剤－

前記溶解促進剤は、感度の向上などの目的で用いられるものであり、ポジ型感光性組成物への添加については多数の例が開示されている。例えば、特開昭６１－１４１４４１号公報には、トリヒドロキシベンゾフェノンを含有するポジ型フォトレジスト組成物が開示されている。このトリヒドロキシベンゾフェノンを含有するポジ型フォトレジストでは感度及び現像性が改善されるが、耐熱性やプロファイルが悪化するという問題があった。

また、特開昭６４－４４４３９号公報、特開平１－１７７０３２号公報、特開平１－２８０７４８号公報、特開平２－１０３５０号公報、特開平３－２００２５１号公報、特開平３－１９１３５１号公報、特開平３－２００２５５号公報、特開平４－２９９３４８号公報、及び特開平５－２０４１４４号公報には、トリヒドロキシベンゾフェノン以外の芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加することにより、耐熱性を悪化させないで高感度化する工夫が示されている。しかし、かかる化合物はこれを添加すると未露光部の膜減りが増加し、結果としてレジストの形状を悪化させるのが普通である。また、現像速度を増加させるが故に、現像ラチチュードも低下するのが一般的である。従って、これらを最小限に抑えるようにして好ましい化合物の構造選択が行われてきた。

代表的なものとしては、分子中の炭素数の総数が１２～５０であり、かつフェノール性水酸基の総数が２～８の化合物を用いる。かかる化合物のうち、本発明で使用するノボラック型フェノール樹脂に添加した際に、該ノボラック型フェノール樹脂のアルカリ溶解速度を増大させる化合物が特に望ましい。また、炭素数が５１以上の化合物では本発明の効果が著しく減少することがある。また、１１以下の化合物では耐熱性が低下するなどの新たな欠点が発生する。本発明の効果を発揮させるためには、分子中に少なくとも２個の水酸基数を有することが好ましいが、これが９以上になると、現像ラチチュードの改良効果が失われることがある。

【００４４】

前記溶解促進剤としては、例えば、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，３’，４’，５’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン－ピロガロール縮合樹脂、プロログルシド、２，４，２’，４’－ビフェニルテトロール、４，４’－チオビス(１，３－ジヒドロキシ)ベンゼン、２，４，２’，４’－テトラヒドロキシジフェニルエーテル、２，４，２’，４’－テトラヒドロキシジフェニルスルホキシド、２，４，２’，４’－テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(４－ヒドロキシフェニル)メタン、１，１－ビス(4－ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、４，４’－(α－メチルベンジリデン)ビスフェノール、α，α’，α”－トリス(４－ヒドロキシフェニル)－１－１，３，５－トリイソプロピルベンゼン、α，α’，α”－トリス(４－ヒドロキシフェニル)－1－エチル－４－イソプロピルベンゼン、１，２，２－トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、１，１，２－トリス(３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル)プロパン、２，２，５，５－テトラキス(４－ヒドロキシフェニル)ヘキサン、１，１，２，２－テトラキス(４－ヒドロキシフェニル)エタン、１，１，３－トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α，α，α’，α’－テトラキス(４－ヒドロキシフェニル)－キシレン等が挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【００４５】

前記溶解促進剤の添加量は、前記ノボラック型フェノール樹脂に対し２～３０質量％が好ましく、５～２５質量％がより好ましい。前記添加量が３０質量％を超えると、現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生することがあり、２質量％未満であると、感度の向上などの目的を達成することが困難となることがある。

【００４６】

－密着促進剤－

前記密着促進剤としては、本発明のポジ型感光性組成物においては、基体との密着性を向上させるために、添加剤として密着促進剤を含有させることができる。このような密着促進剤としては、官能性シランカップリング剤を好適に用いることができる。

前記官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有するシラン化合物を意味する。該官能性シランカップリング剤としては、例えば、トリメトキシシリル安息香酸、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【００４７】

その他の密着促進剤としては、例えば、ベンズイミダゾール類やポリベンズイミダゾール類（特開平６－２７６５７号公報）、低級ヒドロキシアルキル置換ピリジン誘導体（特許第３０２４６９５号公報）、含窒素複素環化合物（特開平７－３３３８４１号公報）、ウレア又はチオウレア（特開平８－６２８４７号公報）、有機燐化合物（特開平１１－８４６４４号公報）、８－オキシキノリン、４－ヒドロキシプテリジン、１，１０－フェナントロリン、２，２’－ビピリジン誘導体（特開平１１－２２３９３７号公報）、ベンゾトリアゾール類（特開２０００－１７１９６８号公報）、有機燐化合物とフェニレンジアミン化合物、２－アミノ－１－フェニルエタノール、Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン，Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルエタノールアミン又はその誘導体（特開平９－１５８５２号公報）、シクロヘキシル環、モルホリン環を有するベンゾチアゾール、ベンゾアチゾールアミン塩（特開平８－７６３７３号公報）などが挙げられる。

【００４８】

前記密着促進剤の使用量は、前記ポジ型感光性組成物の全固形分の１０質量％以下が好ましく、７質量％以下が好ましい。

【００４９】

－熱架橋剤－

前記熱架橋剤は、フォトレジスト膜にドライエッチング耐性を向上する場合に添加することができる。熱架橋剤を添加し、ポストベークを行うことによりドライエッチング耐性が改善されるが、添加量とポストベーク条件は、剥離処理適性を考慮して選ぶ必要がある。使用可能な熱架橋剤は保存安定性を考慮して選択される。

高分子型の熱架橋剤としては、例えば、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレートとシクロヘキシルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレートとベンジルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体などが挙げられる。

また、低分子型架橋剤としては、例えば、ビスフェノールＡ－ジ（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、フェノールノボラック樹脂のポリ（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラ（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、トリメチロールメタントリ（３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル）エーテルフェノール、ビスフェノールＡ－ジ（３－アセトキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、フェノールノボラック樹脂のポリ（３－アセトキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラ（３－アセトキシ－２－ヒドロキシプロピ

ル）エーテル、ペンタエリスリトールポリ（３－クロロアセトキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、トリメチロールメタントリ（３－アセトキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテルなどが挙げられる。

前記熱架橋剤化合物の添加量は、ポジ型感光性組成物の全固形分中の１～５０質量％が好ましく、１．５～３０質量％がより好ましく、３～１０質量％が特に好ましい。

【００５０】

－可塑剤－

前記可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等が挙げられる。

前記可塑剤の添加量は、前記ポジ型感光性組成物の全固形分の３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が特に好ましい。

【００５１】

－着色剤－

前記着色剤は、ポジ型感光層は使用時には、塗布後のポジ型感光層表面の性状や、塗布欠陥の検査のために着色する際に好適に用いられる。なお、前記着色剤は、それ自身の光吸収によりポジ型感光層の感度が阻害されないように選択される。

前記着色剤としては、トリアリールメタン染料や有機顔料が好ましい。前記有機顔料は樹脂中に微粒子分散した状態で添加される。好ましい染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、エチルバイオレット、オイルブルー＃６０３、ビクトリアピュアーブルーＢＯＨ、マラカイトグリーン、ダイアモンドグリーンなどが挙げられる。その他の染料としては、特開平１０－９７０６１号公報、特開平１０－１０４８２７号公報、特公平３－６８３７５号公報などに記載の着色剤が使用できる。

前記有機顔料としては、例えば、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタン、ブリリアント・グリーン・ダイ（Ｃ．Ｉ．４２０４０）、ビクトリア・ラインブラウＦＧＡ、ビクトリア・ラインブラウＢＯ（Ｃ．Ｉ．４２５９５）、ビクトリア・ブラウＢＯ（Ｃ．Ｉ．４４０４５）、ローダミン６Ｇ（Ｃ．Ｉ．４５１６０）を挙げることができ、安定な分散物として添加される。

前記着色剤の使用量は、前記ポジ型感光性組成物の全固形分の１０質量％以下が好ましく、７質量％以下がより好ましく、５質量％以下が特に好ましい。

【００５２】

（パターン形成方法、及び薄膜トランジスタアレイ基板並びに液晶表示素子）

本発明のパターン形成方法は、少なくとも、ポジ型感光層形成工程と、露光工程と、現像工程とを含んでなり、更に必要に応じて適宜選択されたその他の工程を含んでなる。

本発明の薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）アレイ基板は、本発明の前記パターン形成方法により製造される。

本発明の液晶表示素子は、本発明の前記ＴＦＴアレイ基板を用いてなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

以下、本発明のパターン形成方法の説明を通じて、本発明のＴＦＴアレイ基板及び液晶表示素子の詳細についても明らかにする。

【００５３】

［ポジ型感光層形成工程］

ポジ型感光層形成工程は、ポジ型感光性組成物を用いて基材の表面に、少なくとも、ポジ型感光層を形成し、更に適宜選択されたその他の層を形成する工程である。

【００５４】

前記ポジ型感光層、及びその他の層を形成する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、塗布により形成する方法、シート状の各層を加圧及び加熱の少なくともいずれかを行うことにより、ラミネートする方法、それらの併用などが挙げられる。

前記ポジ型感光層形成工程としては、以下に示す第１の態様のポジ型感光層形成工程及び第２の態様のポジ型感光層形成工程が好適に挙げられる。

【００５５】

前記第１態様のポジ型感光層形成工程としては、前記ポジ型感光性組成物を基材の表面に塗布し、乾燥することにより、基材の表面に、少なくとも、ポジ型感光層を形成し、更に、適宜選択したその他の層を形成する工程が挙げられる。

【００５６】

前記第２態様のポジ型感光層形成工程としては、前記ポジ型感光性組成物をフィルム状に成形した感光性フィルムを基材の表面に加熱及び加圧の少なくともいずれかの下において積層することにより、基材の表面に、少なくとも、ポジ型感光層を形成し、更に、適宜選択したその他の層を形成する工程が挙げられる。

【００５７】

前記第１態様のポジ型感光層形成工程において、前記塗布及び乾燥の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記基材の表面に、前記ポジ型感光性組成物を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させてポジ型感光性組成物溶液を調製し、該溶液を直接塗布し、乾燥させることにより積層する方法が挙げられる。

【００５８】

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどを用いて、前記基材に直接塗布する方法が挙げられる。

前記乾燥の条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、通常６０～１１０℃の温度で３０秒間～１５分間程度である。

【００５９】

前記ポジ型感光層の厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、０．５～１０μｍが好ましく、０．７５～６μｍがより好ましく、１～３μｍが特に好ましい。

【００６０】

前記第１態様のポジ型感光層形成工程において形成されるその他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、クッション層、酸素遮断層、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層などが挙げられる。

前記その他の層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記ポジ型感光層上に塗布する方法などが挙げられる。

【００６１】

前記第２態様のポジ型感光層形成工程において、基材の表面に感光層、及び必要に応じて適宜選択されるその他の層を形成する方法としては、前記基材の表面に支持体と該支持体上にポジ型感光性組成物が積層されてなる感光層と、必要に応じて適宜選択されるその他の層とを有する感光性フィルムを加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層する方法が挙げられ、支持体上にポジ型感光性組成物が積層されてなる感光性フィルムを、該ポジ型感光層が基材の表面側となるように積層する。次いで、支持体をポジ型感光層上から剥離する方法が好適に挙げられる。

前記支持体を剥離することにより、支持体による光の散乱や屈折の等影響により、ポジ型感光性組成物層上に結像させる像にボケ像が生じることが防止され、所定のパターンが高解像度で得られる。

なお、前記感光性フィルムが、後述する保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離し、前記基材に前記ポジ型感光層が重なるようにして積層するのが好ましい。

【００６２】

前記加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、７０～１３０℃が好ましく、８０～１１０℃がより好ましい。

前記加圧の圧力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、０．０１～１．０ＭＰａが好ましく、０．０５～１．０ＭＰａがより好ましい

。

【００６３】

前記加熱及び加圧の少なくともいずれかを行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ヒートプレス、ヒートロールラミネーター（例えば、大成ラミネーター株式会社製、ＶＰ－ＩＩ）、真空ラミネーター（例えば、名機製作所製、ＭＶＬＰ５００）などが好適に挙げられる。

【００６４】

前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記ポジ型感光層を剥離可能であり、かつ光の透過性が良好であるのが好ましく、更に表面の平滑性が良好であるのがより好ましい。

【００６５】

前記支持体の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、４～３００μｍが好ましく、５～１７５μｍがより好ましく、１０～１００μｍが特に好ましい。

【００６６】

前記支持体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、長尺状が好ましい。前記長尺状の支持体の長さとしては、特に制限はなく、例えば、１０～２０，０００ｍの長さのものが挙げられる。

【００６７】

前記支持体は、合成樹脂製であり、かつ透明であるものが好ましく、例えば、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース等のセルロース系フィルム；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリスチレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル／酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフロロエチレン、ポリトリフロロエチレン、ナイロン等の各種のプラスチックフィルムが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

なお、前記支持体としては、例えば、特開平４－２０８９４０号公報、特開平５－８０５０３号公報、特開平５－１７３３２０号公報、特開平５－７２７２４号公報などに記載の支持体を用いることもできる。

【００６８】

前記感光性フィルムにおけるポジ型感光層の形成は、前記基材への前記ポジ型感光性組成物溶液の塗布及び乾燥（前記第１の態様の感光層形成方法）と同様な方法で行うことができ、例えば、該ポジ型感光性組成物溶液をスピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどを用いて塗布する方法が挙げられる。

【００６９】

前記保護フィルムは、前記ポジ型感光層の汚れや損傷を防止し、保護する機能を有するフィルムである。

前記保護フィルムの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、５～１００μｍが好ましく、８～５０μｍがより好ましく、１０～４０μｍが特に好ましい。

【００７０】

前記保護フィルムの前記感光性フィルムにおいて設けられる箇所としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、前記ポジ型感光層上に設けられる。

【００７１】

前記保護フィルムを用いる場合、前記ポジ型感光層及び前記支持体の接着力Ａと、前記ポジ光層及び保護フィルムの接着力Ｂとの関係としては、接着力Ａ＞接着力Ｂであること

が好適である。

【００７２】

前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、０．３～１．４が好ましく、０．５～１．２がより好ましい。

前記静摩擦係数が、０．３未満であると、滑り過ぎるため、ロール状にした場合に巻ズレが発生することがあり、１．４を超えると、良好なロール状に巻くことが困難となることがある。

【００７３】

前記保護フィルムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体に使用されるもの、シリコーン紙、ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、ポリオレフイン又はポリテトラフルオロエチレンシート、などが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが特に好ましいものとして挙げられる。

前記支持体と保護フィルムとの組合せ（支持体／保護フィルム）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ポリ塩化ビニル／セロファン、ポリイミド／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

【００７４】

前記保護フィルムとしては、上述の接着力の関係を満たすために、前記保護フィルムと前記ポジ型感光層との接着性を調整するために表面処理することが好ましい。

前記支持体の表面処理方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下塗層の塗設、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、高周波照射処理、グロー放電照射処理、活性プラズマ照射処理、レーザ光線照射処理などが挙げられる。

前記下塗層の塗設方法の具体例としては、例えば、前記保護フィルムの表面に、ポリオルガノシロキサン、弗素化ポリオレフイン、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等のポリマーからなる下塗層を形成させる。該下塗層の形成は、前記ポリマーの塗布液を前記保護フィルムの表面に塗布した後、３０～１５０℃（特に５０～１２０℃）で１～３０分間乾燥させることにより形成する方法が挙げられる。

【００７５】

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱可塑性樹脂層、中間層、などが挙げられる。

【００７６】

－熱可塑性樹脂層－

前記熱可塑性樹脂層は、アルカリ現像を可能とし、また、転写時にはみ出した該アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層により被転写体が汚染されるのを防止可能とする観点からアルカリ可溶性であることが好ましく、前記感光性フィルムを被転写体上に転写させる際、該被転写体上に存在する凹凸に起因して発生する転写不良を効果的に防止するクッション材としての機能を有していることが好ましく、該感光性フィルムを前記被転写体上に加熱密着させた際に該被転写体上に存在する凹凸に応じて変形可能であるのがより好ましい。

【００７７】

前記熱可塑性樹脂層に用いる材料としては、例えば、特開平５－７２７２４号公報に記載されている有機高分子物質が好ましく、ヴイカーＶｉｃａｔ法（具体的には、アメリカ材料試験法エーエステーエムデーＡＳＴＭＤ１２３５によるポリマー軟化点測定法）による軟化点が約８０℃以下の有機高分子物質より選択されることが特に好ましい。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフイン、エチレンと酢酸ビニル又はそのケン化物の様なエチレン共重合体、エチレンとアクリル酸エステル又はそのケン化物、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルと酢酸ビニル又はそのケン化物のような塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン共重合体、ポリスチレン、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル又はそのケン化物の様なスチレン共重合体、ポリビニルトルエン、ビニ

ルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル又はそのケン化物の様なビニルトルエン共重合体、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等の（メタ）アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル共重合体ナイロン、共重合ナイロン、Ｎ－アルコキシメチル化ナイロン、Ｎ－ジメチルアミノ化ナイロンの様なポリアミド樹脂等の有機高分子などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

前記熱可塑性樹脂層の乾操厚さは、２～３０μｍが好ましく、５～２０μｍがより好ましく、７～１６μｍが特に好ましい。

【００７８】

－中間層－

前記中間層は、前記ポジ型感光層上に設けられ、前記感光性フィルムがアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層を有する場合には該ポジ型感光層と該アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層との間に設けられる。該ポジ型感光層と該アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層との形成においては有機溶剤を用いるため、該中間層がその間に位置すると、両層が互いに混ざり合うのを防止することができる。

【００７９】

前記中間層としては、水又はアルカリ水溶液に分散乃至溶解するものが好ましい。

前記中間層の材料としては、公知のものを使用することができ、例えば、特開昭４６－２１２１号公報及び特公昭５６－４０８２４号公報に記載のポリビニルエーテル／無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド類、水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種澱粉及びその類似物からなる群の水溶性塩、スチレン／マレイン酸の共重合体、マレイネート樹脂、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも親水性高分子を使用するのが好ましく、該親水性高分子の中でも、少なくともポリビニルアルコールを使用するのが好ましく、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンとの併用が特に好ましい。

【００８０】

前記ポリビニルアルコールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、その鹸化率は８０％以上が好ましい。

前記ポリビニルピロリドンを使用する場合、その含有量としては、該中間層の固形分に対し、１～７５体積％が好ましく、１～６０体積％がより好ましく、１０～５０体積％が特に好ましい。

前記含有量が、１体積％未満であると、前記感光層との十分な密着性が得られないことがあり、７５体積％を超えると、酸素遮断能が低下することがあり、好ましくない。

【００８１】

前記中間層は、酸素透過率が小さいことが好ましい。前記中間層の酸素透過率が大きく酸素遮断能が低い場合には、前記ポジ型感光層に対する露光時における光量をアップする必要が生じたり、露光時間を長くする必要が生ずることがあり、解像度も低下してしまうことがある。

【００８２】

前記中間層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、０．１～５μｍが好ましく、０．５～２μｍがより好ましい。

前記厚みが、０．１μｍ未満であると、酸素透過性が高過ぎてしまうことがあり、５μｍを超えると、現像時や中間層除去時に長時間を要し、好ましくない。

【００８３】

前記感光性フィルムの構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体上に、仮支持体上に、熱可塑性樹脂層と、中間層と、ポジ型感光層とを、この順に有してなる形態などが挙げられる。なお、前記ポジ型感光層は、単層であってもよいし、複数層であってもよい。

【００８４】
前記感光性フィルムは、例えば、円筒状の巻芯に巻き取って、長尺状でロール状に巻かれて保管されるのが好ましい。前記長尺状の感光性フィルムの長さとしては、特に制限はなく、例えば、１０～２０，０００ｍの範囲から適宜選択することができる。また、ユーザーが使いやすいようにスリット加工し、１００～１，０００ｍの範囲の長尺体をロール状にしてもよい。なお、この場合には、前記支持体が一番外側になるように巻き取られるのが好ましい。また、前記ロール状の感光性フィルムをシート状にスリットしてもよい。保管の際、端面の保護、エッジフユージョンを防止する観点から、端面にはセパレーター（特に防湿性のもの、乾燥剤入りのもの）を設置するのが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いるのが好ましい。

【００８５】
前記感光性フィルムは、以下に詳細に説明する本発明のパターン形成方法に好適に用いることができる。
なお、前記第２態様の感光層形成方法により形成されたポジ型感光層を有する積層体への露光方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、支持体上にクッション層を介して存在する感光層からなるフィルムの場合は、前記支持体及びクッション層を剥離した後、前記酸素遮断層を介して前記ポジ型感光層を露光することが好ましい。

【００８６】
＜ポジ型感光層＞
前記ポジ型感光層は、本発明の前記ポジ型感光性組成物を用いて形成され、所望のパターンで露光した際に該露光部をアルカリ水溶液等による現像によって除去するポジ型の感光性組成物から形成される。即ち、アルカリ可溶性のノボラック型フェノール樹脂に対し、キノンジアジド基を有する化合物は溶解禁止剤として作用するが、光を受けると３－インデンカルボン酸を生成し、溶解禁止効果がなくなる。このため、ノボラック型フェノール樹脂、及びキノンジアジド基を有する化合物を含むポジ型感光層は、アルカリ現像により光照射部のみが溶解されるポジ型レジストとして機能する。

【００８７】
前記ポジ型感光層は、一般によく知られた塗布方法、例えば、ディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法などにより上記ポジ型感光性組成物塗布液を塗布することにより形成することができる。

【００８８】
前記ポジ型感光層の膜厚は、通常０．２～３０μｍが好ましく、０．５～１０μｍがより好ましく、１～６μｍが特に好ましい。前記膜厚が０．２μｍ未満であると、耐エッチング性が劣ることがあり、３０μｍを超えると解像度が劣化することがある。

【００８９】
＜基材＞
前記ポジ型感光層形成工程で用いられる前記基材としては、特に制限はなく、公知の材料の中から表面平滑性の高いものから凸凹のある表面を有するものまで、目的に応じて適宜選択することができるが、板状の基材（基板）が好ましく、具体的には、ガラス板（例えば、ソーダガラス板、酸化ケイ素をスパッタしたガラス板、石英ガラス板等）、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられる。
先行パターンや薄膜を有する基体上を洗浄後に、例えばＨＭＤＳ（ヘキサメチルホスホルアミド）のような溶剤で処理して基板表面の水分を除去する。ポジ型感光性組成物をスピンコーターを用いて、塗布乾燥する。乾燥温度は１００～１５０℃が好ましい。

【００９０】
［露光工程］
前記露光工程としては、前記ポジ型感光層形成工程により形成されたポジ型感光層を、フォトマスクを用いずに露光する工程を有する。

前記露光としては、フォトマスクを用いずに行なうのであれば特に制限はないが、例えば、光照射手段及び光変調手段を少なくとも備えた露光ヘッドと、前記感光層の少なくともいずれかを移動させつつ、前記感光層に対して、前記光照射手段から出射した光を前記光変調手段によりパターン情報に応じて変調しながら前記露光ヘッドから照射して行なうことが好ましい。

【００９１】

前記露光工程において、光を変調する方法としては、前記光照射手段からの光を受光し出射する描素部をｎ個有する光変調手段により変調する方法であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ｎ個の描素部の中から連続的に配置された任意のｎ個未満の描素部をパターン情報に応じて制御する方法が好適に挙げられる。

前記描素部の数（ｎ）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記光変調手段における描素部の配列としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、２次元的に配列されることが好ましく、格子状に配列されることがより好ましい。

【００９２】

前記露光工程において、前記変調手段により変調された光は、アパーチャーアレイ、結合光学系、適宜選択されるその他の光学系などを通過させられることが好ましい。

【００９３】

前記露光工程において、感光層を、露光する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デジタル露光、アナログ露光などが挙げられるが、デジタル露光が好適である。

前記デジタル露光の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、所定のパターン情報に基づいて生成される制御信号に応じて変調されたレーザ光を用いて行われることが好適である。

【００９４】

本発明のパターン形成方法について、画像データに基づいて光を変調しながら相対走査して露光することで２次元画像の形成を行なう露光方式（マスクレスパターン露光）を利用した露光工程を中心に説明する。

【００９５】

マスクレスパターン露光は、２次元状に並んだ空間光変調デバイスを用い、画像データに基づいて光を変調しながら相対走査することで２次元画像の形成を行なう露光方法である。

【００９６】

より具体的には、露光光を透過させない又は弱めて透過させる材質で画像（露光パターン；以下、パターンともいう。）が形成された「マスク」と呼ばれる物体を露光光の光路に配置し、感光性の層を前記画像に対応したパターン状に露光する従来のマスク露光方式（マスク露光ともいう。）に対して、前記「マスク」を用いずに感光性の層をパターン状に露光する露光方法のことである。

【００９７】

マスクレスパターン露光では、光源として超高圧水銀灯や、レーザが用いられる。

超高圧水銀灯とは、石英ガラスチューブなどに水銀を封入した放電灯であり水銀の蒸気圧を高く設定して発光効率を高めたものである（点灯時の水銀の蒸気圧はおよそ５ＭＰａになるものもある。W. Elenbaas:Light Sources、Philips Technical Library 148-150）である。輝線スペクトルのうち、４０５ｎｍ±４０ｎｍの単一露光波長が用いられ、ｈ線（４０５ｎｍ）が主として用いることができる。

【００９８】

レーザは、Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation（誘導放出による光の増幅）の頭字語である。反転分布を持った物質中で起きる誘導放出の現象を利用し、光波の増幅、発振によって干渉性と指向性が一層強い単色光を作り出す発振器

及び増幅器。励起媒質として結晶、ガラス、液体、色素、気体などあり、これらの媒質から固体レーザ（ＹＡＧレーザ）、液体レーザ、気体レーザ（アルゴンレーザ、Ｈｅ－Ｎｅレーザ、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ）、半導体レーザなどの公知のレーザを前記波長領域において用いることができる。

【００９９】

半導体レーザは、搬送子の注入、電子ビームによる励起、衝突によるイオン化、光励起などによって電子と正孔とが接合部に流出する時、pn接合で可干渉光を誘導放出するような発光ダイオードを用いるレーザである。この放出される可干渉光の波長は、半導体化合物によって決まる。レーザの波長は、４０５ｎｍ±４０ｎｍの単一露光波長である。

【０１００】

本発明における単一露光波長とは、レーザによる場合は主波長のことをさし、超高圧水銀灯による場合は４０５ｎｍ以外の輝線をＮＤフイルターなどで３６５ｎｍや４０５ｎｍより大きい波長をカットして主波長を１波長のみにしたものをいう。前記レーザによる主波長は３５０～４１５ｎｍが特に好ましい。

【０１０１】

光を変調しながら相対走査する方法について説明する。

そのひとつの代表的な方法は、例えば、1987年に米国テキサス・インスツルメンツのラリー・ホーンベック博士他が開発した光半導体、すなわちＤＭＤ（デジタル　マイクロミラー　デバイス）のような、微小なミラーが二次元に並んだ空間変調素子を用いる方法である。

この場合、光源からの光は、適切な光学系によってDMD上に照射され、DMDに二次元に並んだ各ミラーからの反射光が、別の光学系などを経て、感光層上に、二次元に並んだ光点の像を形成する。このままでは光点と光点の間は露光されないが、前記二次元に並んだ光点の像を、二次元の並び方向に対して、やや傾いた方向に移動させると、最初の列の光点と光点の間を、後方の列の光点が露光する、という形で、感光層の全面を露光することができる。ＤＭＤの各ミラーの角度を制御し、前記光点をON-OFFすることで、画像パターンを形成することができる。このようなＤＭＤを有す露光ヘッドを並べて用いることで色々な幅の基板に対応することができる。

前記ＤＭＤでは、前記光点の輝度は、ＯＮかＯＦＦの２階調しかないが、ミラー階調型空間変調素子を用いると、２５６階調の露光を行なうことができる。

【０１０２】

一方、本発明の光を変調しながら相対走査する方法の、別の代表的な方法は、ポリゴンミラーを用いる方法である。ポリゴンミラー（polygon　mirror）とは、周囲に一連の平面反射面を持った回転部材のことである。感光層上に光源からの光を反射して照射するが、反射光の光点は、該平面鏡の回転によって走査される。この走査方向に対して直角に基板を移動させることで、基板上の感光層の全面を露光することができる。光源からの光の強度を適切な方法でＯＮ－ＯＦＦ、又は中間調に制御することで、画像パターンを形成することができる。光源からの光を複数本とすることで、走査時間を短縮することができる。

【０１０３】

本発明の光を変調しながら相対走査する方法としては、例えば、以下の方法も適用することができる。

特開平５－１５０１７５に記載のポリゴンミラーを用いて描画する例、特表２００４－５２３１０１（ＷＯ２００２／０３９７９３）に記載の下部レイヤの画像の一部を視覚的に取得し、ポリゴンミラーを用いた装置で上部レイヤの位置を下部レイヤ位置に揃えて露光する例、特開２００４－５６０８０に記載のＤＭＤ有する露光する例、特表２００２－５２３９０５に記載のポリゴンミラー備えた露光装置、特開２００１－２５５６６１に記載のポリゴンミラー備えた露光装置、特開２００３－５０４６９に記載のＤＭＤ、ＬＤ、多重露光の組み合わせ例、特開２００３－１５６８５３に記載の基板の部位により露光量を変える露光方法の例、特開２００５－４３５７６に記載の位置ずれ調整を行なう露光方

法の例等である。

【０１０４】

以下、相対走査露光について詳細に説明する。

－相対走査露光－

本発明の露光方法としては、超高圧水銀灯を用いる方法とレーザを用いる方法があるが、好ましいのは後者である。本発明におけるレーザとしては、４０５ｎｍ±４０ｎｍの単一露光波長のレーザを用い、具体的には、半導体レーザ（ＧａＮ系など）などの公知のレーザを用いることができる。

【０１０５】

パターニング工程において、照射される光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、光重合開始剤や増感剤を活性化する電磁波、紫外から可視光、電子線、Ｘ線、レーザ光などが挙げられる。これらの中でも、光のオンオフ制御が短時間で行え、光の干渉制御が容易なレーザ光が好適である。

前記紫外光から可視光の波長としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、感光性組成物の露光時間の短縮を図る目的から、３３０～６５０ｎｍが好ましく、３６５～４４５ｎｍがより好ましく、４０５ｎｍであることが特に好ましい。

【０１０６】

光の照射方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、ハロゲンランプ、複写機用冷陰極管、ＬＥＤ、半導体レーザなどの公知の光源によって照射する方法が挙げられる。また、これらの光源からの光を２以上合成して照射することが好適であり、２以上の光を合成したレーザ光（以下、「合波レーザ光」ということがある。）を照射することが特に好適に挙げられる。

【０１０７】

前記合波レーザ光の照射方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、複数のレーザ光源と、マルチモード光ファイバと、該複数のレーザ光源から照射されるレーザ光を集光して前記マルチモード光ファイバに結合させる集合光学系とにより合波レーザ光を構成して照射する方法が挙げられる。

【０１０８】

レーザのビーム径は、特に制限はないが、濃色離隔壁の解像度の観点から、ガウシアンビームの１／e^2値で５～３０μｍが好ましく、７～２０μｍがより好ましい。

レーザビームのエネルギー量としては、特に制限はないが、露光時間及び解像度の観点から、１～１００ｍＪ／cm^2が好ましく、５～２０ｍＪ／cm^2がより好ましい。

本発明ではレーザ光を画像データに応じて空間光変調することが好ましい。この目的のため空間光変調素子であるデジタル　マイクロ　デバイスを用いることが好ましい。

【０１０９】

露光装置としては、例えば下記装置を用いることができる。以下、レーザ光を用いた3次元露光装置の一例を示すが、本発明における露光装置はこれに限定されるものではない。

【０１１０】

露光ユニットは、図１に示すように、ガラス基板１５０を表面に吸着して保持する平板状のステージ１５２を備えている。４本の脚部１５４に支持された厚い板状の設置台１５６の上面には、ステージ移動方向に沿って延びた２本のガイド１５８が設置されている。ステージ１５２は、その長手方向がステージ移動方向を向くように配置されると共に、ガイド１５８によって往復移動可能に支持されている。なお、この露光装置には、ステージ１５２をガイド１５８に沿って駆動するための図示しない駆動装置が設けられている。

【０１１１】

設置台１５６の中央部には、ステージ１５２の移動経路を跨ぐようにコ字状のゲート１６０が設けられている。コ字状のゲート１６０の端部の各々は、設置台１５６の両側面に固定されている。このゲート１６０を挟んで一方の側にはスキャナ１６２が設けられ、他

方の側には感光材料１５０の先端及び後端を検知する複数（例えば、２個）の検知センサ１６４が設けられている。スキャナ１６２及び検知センサ１６４はゲート１６０に各々取り付けられて、ステージ１５２の移動経路の上方に固定配置されている。なお、スキャナ１６２及び検知センサ１６４は、これらを制御する図示しないコントローラに接続されている。

【０１１２】

スキャナ１６２は、図２及び図３Ｂに示すように、ｍ行ｎ列（例えば、３行５列）の略マトリックス状に配列された複数（例えば、１４個）の露光ヘッド１６６を備えている。この例では、感光材料１５０の幅との関係で、３行目には４個の露光ヘッド１６６を配置した。なお、ｍ行目のｎ列目に配列された個々の露光ヘッドを示す場合は、露光ヘッド１６６$_{mn}$と表記する。

【０１１３】

露光ヘッド１６６による露光エリア１６８は、副走査方向を短辺とする矩形状である。従って、ステージ１５２の移動に伴い、感光材料１５０には露光ヘッド１６６毎に帯状の露光済み領域１７０が形成される。なお、ｍ行目のｎ列目に配列された個々の露光ヘッドによる露光エリアを示す場合は、露光エリア１６８$_{mn}$と表記する。

【０１１４】

また、図３Ａ及び図３Ｂに示すように、帯状の露光済み領域１７０が副走査方向と直交する方向に隙間無く並ぶように、ライン状に配列された各行の露光ヘッドの各々は、配列方向に所定間隔（露光エリアの長辺の自然数倍、ここでは２倍）ずらして配置されている。このため、１行目の露光エリア１６８$_{11}$と露光エリア１６８$_{12}$との間の露光できない部分は、２行目の露光エリア１６８$_{21}$と３行目の露光エリア１６８$_{31}$とにより露光することができる。

【０１１５】

露光ヘッド１６６$_{11}$～１６６$_{mn}$各々は、図４、図５Ａ、及び図５Ｂに示すように、入射された光ビームを画像データに応じて各画素毎に変調する空間光変調素子として、デジタル・マイクロミラー・デバイス（ＤＭＤ）５０を備えている。このＤＭＤ５０は、データ処理部とミラー駆動制御部とを備えた図示しないコントローラに接続されている。このコントローラのデータ処理部では、入力された画像データに基づいて、各露光ヘッド１６６毎にＤＭＤ５０の制御すべき領域内の各マイクロミラーを駆動制御する制御信号を生成する。なお、制御すべき領域については後述する。また、ミラー駆動制御部では、画像データ処理部で生成した制御信号に基づいて、各露光ヘッド１６６毎にＤＭＤ５０の各マイクロミラーの反射面の角度を制御する。なお、反射面の角度の制御に付いては後述する。

【０１１６】

ＤＭＤ５０の光入射側には、光ファイバの出射端部（発光点）が露光エリア１６８の長辺方向と対応する方向に沿って一列に配列されたレーザ出射部を備えたファイバアレイ光源６６、ファイバアレイ光源６６から出射されたレーザ光を補正してＤＭＤ上に集光させるレンズ系６７、レンズ系６７を透過したレーザ光をＤＭＤ５０に向けて反射するミラー６９がこの順に配置されている。

【０１１７】

レンズ系６７は、ファイバアレイ光源６６から出射されたレーザ光を平行光化する１対の組合せレンズ７１、平行光化されたレーザ光の光量分布が均一になるように補正する１対の組合せレンズ７３、及び光量分布が補正されたレーザ光をＤＭＤ上に集光する集光レンズ７５で構成されている。組合せレンズ７３は、レーザ出射端の配列方向に対しては、レンズの光軸に近い部分は光束を広げ且つ光軸から離れた部分は光束を縮め、且つこの配列方向と直交する方向に対しては光をそのまま通過させる機能を備えており、光量分布が均一となるようにレーザ光を補正する。

【０１１８】

また、ＤＭＤ５０の光反射側には、ＤＭＤ５０で反射されたレーザ光を感光材料１５０

の走査面（被露光面）５６上に結像するレンズ系５４、５８が配置されている。レンズ系５４及び５８は、ＤＭＤ５０と被露光面５６とが共役な関係となるように配置されている。

【０１１９】

ＤＭＤ５０は、図６に示すように、ＳＲＡＭセル（メモリセル）６０上に、微小ミラー（マイクロミラー）６２が支柱により支持されて配置されたものであり、画素（ピクセル）を構成する多数の（例えば、６００個×８００個）の微小ミラーを格子状に配列して構成されたミラーデバイスである。各ピクセルには、最上部に支柱に支えられたマイクロミラー６２が設けられており、マイクロミラー６２の表面にはアルミニウム等の反射率の高い材料が蒸着されている。なお、マイクロミラー６２の反射率は９０％以上である。また、マイクロミラー６２の直下には、ヒンジ及びヨークを含む支柱を介して通常の半導体メモリの製造ラインで製造されるシリコンゲートのＣＭＯＳのＳＲＡＭセル６０が配置されており、全体はモノリシック（一体型）に構成されている。

【０１２０】

ＤＭＤ５０のＳＲＡＭセル６０にデジタル信号が書き込まれると、支柱に支えられたマイクロミラー６２が、対角線を中心としてＤＭＤ５０が配置された基板側に対して±α度（例えば±１０度）の範囲で傾けられる。図７Ａは、マイクロミラー６２がオン状態である＋α度に傾いた状態を示し、図７Ｂは、マイクロミラー６２がオフ状態である－α度に傾いた状態を示す。従って、画像信号に応じて、ＤＭＤ５０の各ピクセルにおけるマイクロミラー６２の傾きを、図６に示すように制御することによって、ＤＭＤ５０に入射された光はそれぞれのマイクロミラー６２の傾き方向へ反射される。

【０１２１】

なお、図６には、ＤＭＤ５０の一部を拡大し、マイクロミラー６２が＋α度又は－α度に制御されている状態の一例を示す。それぞれのマイクロミラー６２のオンオフ制御は、ＤＭＤ５０に接続された図示しないコントローラによって行われる。なお、オフ状態のマイクロミラー６２により光ビームが反射される方向には、光吸収体（図示せず）が配置されている。

【０１２２】

また、ＤＭＤ５０は、その短辺が副走査方向と所定角度θ（例えば、１°～５°）をなすように僅かに傾斜させて配置するのが好ましい。図８ＡはＤＭＤ５０を傾斜させない場合の各マイクロミラーによる反射光像（露光ビーム）５３の走査軌跡を示し、図８ＢはＤＭＤ５０を傾斜させた場合の露光ビーム５３の走査軌跡を示している。

【０１２３】

ＤＭＤ５０には、長手方向にマイクロミラーが多数個（例えば、８００個）配列されたマイクロミラー列が、短手方向に多数組（例えば、６００組）配列されているが、図８Ｂに示すように、ＤＭＤ５０を傾斜させることにより、各マイクロミラーによる露光ビーム５３の走査軌跡（走査線）のピッチP_1が、ＤＭＤ５０を傾斜させない場合の走査線のピッチP_2より狭くなり、解像度を大幅に向上させることができる。一方、ＤＭＤ５０の傾斜角は微小であるので、ＤＭＤ５０を傾斜させた場合の走査幅W_2と、ＤＭＤ５０を傾斜させない場合の走査幅W_1とは略同一である。

【０１２４】

また、異なるマイクロミラー列により同じ走査線上が重ねて露光（多重露光）されることになる。このように、多重露光されることで、露光位置の微少量をコントロールすることができ、高精細な露光を実現することができる。また、主走査方向に配列された複数の露光ヘッドの間のつなぎ目を微少量の露光位置制御により段差無くつなぐことができる。

【０１２５】

なお、ＤＭＤ５０を傾斜させる代わりに、各マイクロミラー列を副走査方向と直交する方向に所定間隔ずらして千鳥状に配置しても、同様の効果を得ることができる。

【０１２６】

ファイバアレイ光源６６は、図９Ａに示すように、複数（例えば、６個）のレーザモジ

ュール６４を備えており、各レーザモジュール６４には、マルチモード光ファイバ３０の一端が結合されている。マルチモード光ファイバ３０の他端には、コア径がマルチモード光ファイバ３０と同一で且つクラッド径がマルチモード光ファイバ３０より小さい光ファイバ３１が結合され、図９Ｃに示すように、光ファイバ３１の出射端部（発光点）が副走査方向と直交する主走査方向に沿って１列に配列されてレーザ出射部６８が構成されている。なお、図９Ｄに示すように、発光点を主走査方向に沿って２列に配列することもできる。

【０１２７】

光ファイバ３１の出射端部は、図９Ｂに示すように、表面が平坦な２枚の支持板６５に挟み込まれて固定されている。また、光ファイバ３１の光出射側には、光ファイバ３１の端面を保護するために、ガラス等の透明な保護板６３が配置されている。保護板６３は、光ファイバ３１の端面と密着させて配置してもよく、光ファイバ３１の端面が密封されるように配置してもよい。光ファイバ３１の出射端部は、光密度が高く集塵し易く劣化し易いが、保護板６３を配置することにより端面への塵埃の付着を防止することができると共に劣化を遅らせることができる。

【０１２８】

ここでは、クラッド径が小さい光ファイバ３１の出射端を隙間無く１列に配列するために、クラッド径が大きい部分で隣接する２本のマルチモード光ファイバ３０の間にマルチモード光ファイバ３０を積み重ね、積み重ねられたマルチモード光ファイバ３０に結合された光ファイバ３１の出射端が、クラッド径が大きい部分で隣接する２本のマルチモード光ファイバ３０に結合された光ファイバ３１の２つの出射端の間に挟まれるように配列されている。

【０１２９】

このような光ファイバは、例えば、図１０に示すように、クラッド径が大きいマルチモード光ファイバ３０のレーザ光出射側の先端部分に、長さ１～３０ｃｍのクラッド径が小さい光ファイバ３１を同軸的に結合することにより得ることができる。２本の光ファイバは、光ファイバ３１の入射端面が、マルチモード光ファイバ３０の出射端面に、両光ファイバの中心軸が一致するように融着されて結合されている。上述した通り、光ファイバ３１のコア３１ａの径は、マルチモード光ファイバ３０のコア３０ａの径と同じ大きさである。

【０１３０】

また、長さが短くクラッド径が大きい光ファイバにクラッド径が小さい光ファイバを融着させた短尺光ファイバを、フェルールや光コネクタ等を介してマルチモード光ファイバ３０の出射端に結合してもよい。コネクタ等を用いて着脱可能に結合することで、クラッド径が小さい光ファイバが破損した場合等に先端部分の交換が容易になり、露光ヘッドのメンテナンスに要するコストを低減できる。なお、以下では、光ファイバ３１を、マルチモード光ファイバ３０の出射端部と称する場合がある。

【０１３１】

マルチモード光ファイバ３０及び光ファイバ３１としては、ステップインデックス型光ファイバ、グレーテッドインデックス型光ファイバ、及び複合型光ファイバの何れでもよい。例えば、三菱電線工業（株）製のステップインデックス型光ファイバを用いることができる。ここでは、マルチモード光ファイバ３０及び光ファイバ３１は、ステップインデックス型光ファイバであり、マルチモード光ファイバ３０は、クラッド径＝１２５μｍ、コア径＝２５μｍ、ＮＡ＝０．２、入射端面コートの透過率＝９９．５％以上であり、光ファイバ３１は、クラッド径＝６０μｍ、コア径＝２５μｍ、ＮＡ＝０．２である。

【０１３２】

一般に、赤外領域のレーザ光では、光ファイバのクラッド径を小さくすると伝搬損失が増加する。このため、レーザ光の波長帯域に応じて好適なクラッド径が決定されている。しかしながら、波長が短いほど伝搬損失は少なくなり、ＧａＮ系半導体レーザから出射された波長４０５ｎｍのレーザ光では、クラッドの厚み｛（クラッド径－コア径）／２｝を

８００ｎｍの波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の１／２程度、通信用の１．５μｍの波長帯域の赤外光を伝搬させる場合の約１／４にしても、伝搬損失は殆ど増加しない。従って、クラッド径を６０μｍと小さくすることができる。

【０１３３】

ただし、光ファイバ３１のクラッド径は６０μｍには限定されない。従来のファイバ光源に使用されている光ファイバのクラッド径は１２５μｍであるが、クラッド径が小さくなるほど焦点深度がより深くなるので、マルチモード光ファイバのクラッド径は８０μｍ以下が好ましく、６０μｍ以下がより好ましく、４０μｍ以下が特に好ましい。一方、コア径は少なくとも３～４μｍ必要であることから、光ファイバ３１のクラッド径は１０μｍ以上が好ましい。

【０１３４】

レーザモジュール６４は、図１１に示す合波レーザ光源（ファイバ光源）によって構成されている。この合波レーザー光源は、ヒートブロック１０上に配列固定された複数（例えば、７個）のチップ状の横マルチモード又はシングルモードのＧａＮ系半導体レーザＬＤ１，ＬＤ２，ＬＤ３，ＬＤ４，ＬＤ５，ＬＤ６，及びＬＤ７と、ＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７の各々に対応して設けられたコリメータレンズ１１，１２，１３，１４，１５，１６，及び１７と、１つの集光レンズ２０と、１本のマルチモード光ファイバ３０と、から構成されている。なお、半導体レーザの個数は７個には限定されない。例えば、クラッド径＝６０μｍ、コア径＝５０μｍ、ＮＡ＝０．２のマルチモード光ファイバには、２０個もの半導体レーザ光を入射することが可能であり、露光ヘッドの必要光量を実現して、且つ光ファイバ本数をより減らすことができる。

【０１３５】

ＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７は、発振波長が総て共通（例えば、４０５ｎｍ）であり、最大出力も総て共通（例えば、マルチモードレーザでは１００ｍＷ、シングルモードレーザーでは３０ｍＷ）である。なお、ＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７としては、３６５ｎｍ～４４５ｎｍの波長範囲で、上記の４０５ｎｍ以外の発振波長を備えるレーザを用いてもよい。

【０１３６】

上記の合波レーザ光源は、図１２及び図１３に示すように、他の光学要素と共に、上方が開口した箱状のパッケージ４０内に収納されている。パッケージ４０は、その開口を閉じるように作成されたパッケージ蓋４１を備えており、脱気処理後に封止ガスを導入し、パッケージ４０の開口をパッケージ蓋４１で閉じることにより、パッケージ４０とパッケージ蓋４１とにより形成される閉空間（封止空間）内に上記合波レーザ光源が気密封止されている。

【０１３７】

パッケージ４０の底面にはベース板４２が固定されており、このベース板４２の上面には、前記ヒートブロック１０と、集光レンズ２０を保持する集光レンズホルダー４５と、マルチモード光ファイバ３０の入射端部を保持するファイバホルダー４６とが取り付けられている。マルチモード光ファイバ３０の出射端部は、パッケージ４０の壁面に形成された開口からパッケージ外に引き出されている。

【０１３８】

また、ヒートブロック１０の側面にはコリメータレンズホルダー４４が取り付けられており、コリメータレンズ１１～１７が保持されている。パッケージ４０の横壁面には開口が形成され、この開口を通してＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７に駆動電流を供給する配線４７がパッケージ外に引き出されている。

【０１３９】

なお、図１３においては、図の煩雑化を避けるために、複数のＧａＮ系半導体レーザのうちＧａＮ系半導体レーザＬＤ７にのみ番号を付し、複数のコリメータレンズのうちコリメータレンズ１７にのみ番号を付している。

【０１４０】

図１４は、上記コリメータレンズ１１～１７の取り付け部分の正面形状を示すものである。コリメータレンズ１１～１７の各々は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取った形状に形成されている。この細長形状のコリメータレンズは、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することによって形成することができる。コリメータレンズ１１～１７は、長さ方向がＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７の発光点の配列方向（図１４の左右方向）と直交するように、上記発光点の配列方向に密接配置されている。

【０１４１】

一方、ＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７としては、発光幅が２μｍの活性層を備え、活性層と平行な方向、直角な方向の拡がり角が各々例えば１０°、３０°の状態で各々レーザビームＢ１～Ｂ７を発するレーザが用いられている。これらＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７は、活性層と平行な方向に発光点が１列に並ぶように配設されている。

【０１４２】

したがって、各発光点から発せられたレーザビームＢ１～Ｂ７は、上述のように細長形状の各コリメータレンズ１１～１７に対して、拡がり角度が大きい方向が長さ方向と一致し、拡がり角度が小さい方向が幅方向（長さ方向と直交する方向）と一致する状態で入射することになる。つまり、各コリメータレンズ１１～１７の幅が１．１ｍｍ、長さが４．６ｍｍであり、それらに入射するレーザビームＢ１～Ｂ７の水平方向、垂直方向のビーム径は各々０．９ｍｍ、２．６ｍｍである。また、コリメータレンズ１１～１７の各々は、焦点距離f_1＝３ｍｍ、ＮＡ＝０．６、レンズ配置ピッチ＝１．２５ｍｍである。

【０１４３】

集光レンズ２０は、非球面を備えた円形レンズの光軸を含む領域を平行な平面で細長く切り取って、コリメータレンズ１１～１７の配列方向、つまり水平方向に長く、それと直角な方向に短い形状に形成されている。この集光レンズ２０は、焦点距離f_2＝２３ｍｍ、ＮＡ＝０．２である。この集光レンズ２０も、例えば、樹脂又は光学ガラスをモールド成形することにより形成される。

【０１４４】

次に、上記露光装置の動作について説明する。

スキャナ１６２の各露光ヘッド１６６において、ファイバアレイ光源６６の合波レーザ光源を構成するＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７の各々から発散光状態で出射したレーザビームＢ１，Ｂ２，Ｂ３，Ｂ４，Ｂ５，Ｂ６，及びＢ７の各々は、対応するコリメータレンズ１１～１７によって平行光化される。平行光化されたレーザビームＢ１～Ｂ７は、集光レンズ２０によって集光され、マルチモード光ファイバ３０のコア３０ａの入射端面に収束する。

【０１４５】

ここでは、コリメータレンズ１１～１７及び集光レンズ２０によって集光光学系が構成され、その集光光学系とマルチモード光ファイバ３０とによって合波光学系が構成されている。即ち、集光レンズ２０によって上述のように集光されたレーザビームＢ１～Ｂ７が、このマルチモード光ファイバ３０のコア３０ａに入射して光ファイバ内を伝搬し、１本のレーザビームＢに合波されてマルチモード光ファイバ３０の出射端部に結合された光ファイバ３１から出射する。

【０１４６】

各レーザモジュールにおいて、レーザビームＢ１～Ｂ７のマルチモード光ファイバ３０への結合効率が０．８５で、ＧａＮ系半導体レーザＬＤ１～ＬＤ７の各出力が３０ｍＷの場合には、アレイ状に配列された光ファイバ３１の各々について、出力１８０ｍＷ（＝３０ｍＷ×０．８５×７）の合波レーザビームＢを得ることができる。したがって、６本の光ファイバ３１がアレイ状に配列されたレーザ出射部６８での出力は約１Ｗ（＝１８０ｍＷ×６）である。

【０１４７】

ファイバアレイ光源６６のレーザ出射部６８には、この通り高輝度の発光点が主走査方

向に沿って一列に配列されている。単一の半導体レーザからのレーザ光を１本の光ファイバに結合させる従来のファイバ光源は低出力であるため、多数列配列しなければ所望の出力を得ることができなかったが、合波レーザ光源は高出力であるため、少数列、例えば１列でも所望の出力を得ることができる。

【０１４８】

例えば、半導体レーザと光ファイバを１対１で結合させた従来のファイバ光源では、通常、半導体レーザとしては出力３０ｍＷ（ミリワット）程度のレーザが使用され、光ファイバとしてはコア径５０μｍ、クラッド径１２５μｍ、ＮＡ（開口数）０．２のマルチモード光ファイバが使用されているので、約１Ｗ（ワット）の出力を得ようとすれば、マルチモード光ファイバを４８本（８×６）束ねなければならず、発光領域の面積は０．６２ｍｍ^2（０．６７５ｍｍ×０．９２５ｍｍ）であるから、レーザ出射部６８での輝度は１．６×１０^6（Ｗ／ｍ^2）、光ファイバ１本当りの輝度は３．２×１０^6（Ｗ／ｍ^2）である。

【０１４９】

これに対して上述した通り、マルチモード光ファイバ６本で約１Ｗの出力を得ることができ、レーザ出射部６８での発光領域の面積は０．００８１ｍｍ^2（０．３２５ｍｍ×０．０２５ｍｍ）であるから、レーザ出射部６８での輝度は１２３×１０^6（Ｗ／ｍ^2）となり、従来に比べ約８０倍の高輝度化を図ることができる。また、光ファイバ１本当りの輝度は９０×１０^6（Ｗ／ｍ^2）であり、従来に比べ約２８倍の高輝度化を図ることができる。

【０１５０】

ここで、図１５Ａ及び図１５Ｂを参照して、露光ヘッドによる焦点深度の違いについて説明する。図１５Ａにおいて、露光ヘッドのバンドル状ファイバ光源の発光領域の副走査方向の径は０．６７５ｍｍであり、図１５Ｂにおいて、露光ヘッドのファイバアレイ光源の発光領域の副走査方向の径は０．０２５ｍｍである。図１５Ａに示すように、この露光ヘッドでは、光源（バンドル状ファイバ光源）１の発光領域が大きいので、ＤＭＤ３へ入射する光束の角度が大きくなり、結果として走査面５へ入射する光束の角度が大きくなる。このため、集光方向（ピント方向のずれ）に対してビーム径が太くなりやすい。

【０１５１】

一方、図１５Ｂに示すように、この露光ヘッドでは、ファイバアレイ光源６６の発光領域の副走査方向の径が小さいので、レンズ系６７を通過してＤＭＤ５０へ入射する光束の角度が小さくなり、結果として走査面５６へ入射する光束の角度が小さくなる。即ち、焦点深度が深くなる。この例では、発光領域の副走査方向の径は従来の約３０倍になっており、略回折限界に相当する焦点深度を得ることができる。したがって、微小スポットの露光に好適である。この焦点深度への効果は、露光ヘッドの必要光量が大きいほど顕著であり、有効である。この例では、露光面に投影された１画素サイズは１０μｍ×１０μｍである。なお、ＤＭＤは反射型の空間変調素子であるが、図１５Ａ及び図１５Ｂは、光学的な関係を説明するために展開図とした。

【０１５２】

露光パターンに応じた画像データが、ＤＭＤ５０に接続された図示しないコントローラに入力され、コントローラ内のフレームメモリに一旦記憶される。この画像データは、画像を構成する各画素の濃度を２値（ドットの記録の有無）で表したデータである。

【０１５３】

感光材料１５０を表面に吸着したステージ１５２は、図示しない駆動装置により、ガイド１５８に沿ってゲート１６０の上流側から下流側に一定速度で移動される。ステージ１５２がゲート１６０下を通過する際に、ゲート１６０に取り付けられた検知センサ１６４により感光材料１５０の先端が検出されると、フレームメモリに記憶された画像データが複数ライン分ずつ順次読み出され、データ処理部で読み出された画像データに基づいて各露光ヘッド１６６毎に制御信号が生成される。そして、ミラー駆動制御部により、生成された制御信号に基づいて各露光ヘッド１６６毎にＤＭＤ５０のマイクロミラーの各々がオ

ンオフ制御される。

【０１５４】

ファイバアレイ光源６６からＤＭＤ５０にレーザ光が照射されると、ＤＭＤ５０のマイクロミラーがオン状態のときに反射されたレーザ光は、レンズ系５４、５８により感光材料１５０の被露光面５６上に結像される。このようにして、ファイバアレイ光源６６から出射されたレーザ光が画素毎にオンオフされて、感光材料１５０がＤＭＤ５０の使用画素数と略同数の画素単位（露光エリア１６８）で露光される。また、感光材料１５０がステージ１５２と共に一定速度で移動されることにより、感光材料１５０がスキャナ１６２によりステージ移動方向と反対の方向に副走査され、各露光ヘッド１６６毎に帯状の露光済み領域１７０が形成される。

【０１５５】

図１６Ａ及び図１６Ｂに示すように、ＤＭＤ５０には、主走査方向にマイクロミラーが８００個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に６００組配列されているが、ここではコントローラにより一部のマイクロミラー列（例えば、８００個×１００列）だけが駆動されるように制御する。

【０１５６】

図１６Ａに示すように、ＤＭＤ５０の中央部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよく、図１６Ｂに示すように、ＤＭＤ５０の端部に配置されたマイクロミラー列を使用してもよい。また、一部のマイクロミラーに欠陥が発生した場合は、欠陥が発生していないマイクロミラー列を使用するなど、状況に応じて使用するマイクロミラー列を適宜変更してもよい。

【０１５７】

ＤＭＤ５０のデータ処理速度には限界があり、使用する画素数に比例して１ライン当りの変調速度が決定されるので、一部のマイクロミラー列だけを使用することで１ライン当りの変調速度が速くなる。一方、連続的に露光ヘッドを露光面に対して相対移動させる露光方式の場合には、副走査方向の画素を全部使用する必要はない。

【０１５８】

例えば、６００組のマイクロミラー列の内、３００組だけ使用する場合には、６００組全部使用する場合と比較すると１ライン当り２倍速く変調することができる。また、６００組のマイクロミラー列の内、２００組だけ使用する場合には、６００組全部使用する場合と比較すると１ライン当り３倍速く変調することができる。即ち、副走査方向に５００ｍｍの領域を１７秒で露光できる。更に、１００組だけ使用する場合には、１ライン当り６倍速く変調することができる。即ち、副走査方向に５００ｍｍの領域を９秒で露光できる。

【０１５９】

使用するマイクロミラー列の数、即ち、副走査方向に配列されたマイクロミラーの個数は、１０以上で且つ２００以下が好ましく、１０以上で且つ１００以下がより好ましい。１画素に相当するマイクロミラー１個当りの面積は１５μｍ×１５μｍであるから、ＤＭＤ５０の使用領域に換算すると、１２ｍｍ×１５０μｍ以上で且つ１２ｍｍ×３ｍｍ以下の領域が好ましく、１２ｍｍ×１５０μｍ以上で且つ１２ｍｍ×１．５ｍｍ以下の領域がより好ましい。

【０１６０】

使用するマイクロミラー列の数が上記範囲にあれば、図１７Ａ及び図１７Ｂに示すように、ファイバアレイ光源６６から出射されたレーザ光をレンズ系６７で略平行光化して、ＤＭＤ５０に照射することができる。ＤＭＤ５０によりレーザ光を照射する照射領域は、ＤＭＤ５０の使用領域と一致することが好ましい。照射領域が使用領域よりも広いとレーザ光の利用効率が低下する。

【０１６１】

一方、ＤＭＤ５０上に集光させる光ビームの副走査方向の径を、レンズ系６７により副走査方向に配列されたマイクロミラーの個数に応じて小さくする必要があるが、使用する

マイクロミラー列の数が１０未満であると、ＤＭＤ５０に入射する光束の角度が大きくなり、走査面５６における光ビームの焦点深度が浅くなるので好ましくない。また、使用するマイクロミラー列の数が２００以下が変調速度の観点から好ましい。なお、ＤＭＤは反射型の空間変調素子であるが、図１７Ａ及び図１７Ｂは、光学的な関係を説明するために展開図とした。

【０１６２】

スキャナ１６２による感光材料１５０の副走査が終了し、検知センサ１６４で感光材料１５０の後端が検出されると、ステージ１５２は、図示しない駆動装置により、ガイド１５８に沿ってゲート１６０の最上流側にある原点に復帰し、再度、ガイド１５８に沿ってゲート１６０の上流側から下流側に一定速度で移動される。

【０１６３】

以上説明した通り、露光ユニット（露光装置）は、主走査方向にマイクロミラーが８００個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に６００組配列されたＤＭＤを備えているが、コントローラにより一部のマイクロミラー列だけが駆動されるように制御するので、全部のマイクロミラー列を駆動する場合に比べて、１ライン当りの変調速度が速くなる。これにより高速での露光が可能になる。

【０１６４】

［現像工程］

前記現像工程としては、前記露光工程により前記感光層を露光し、未露光部分を除去することにより現像する工程を有する。

前記未硬化領域の除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、現像液を用いて除去する方法などが挙げられる。

本発明では、現像工程において、２種以上の現像強度の異なる現像液を用いて現像を行うことにより、上記露光工程での強度変調露光と組み合わせて、ＴＦＴアレイ基板の製造工程での工程数の減少が可能となる。

【０１６５】

前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤などが挙げられ、これらの中でも、弱アルカリ性の水溶液が好ましい。

該アルカリ性の水溶液は、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものを用いてもよい。前記アルカリ性物質としては、例えば、アルカリ金属水酸化物類（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）、アルカリ金属メタケイ酸塩類（例えば、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、アンモニア、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモンニウムヒドロキシド類（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド）、ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ〔５，４，０〕－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ〔４，３，０〕－５－ノナン又は燐酸三ナトリウムを挙げることができる。

前記アルカリ性物質の濃度は、０．０１～３０質量％であり、ｐＨは８～１４が好ましい。

また、上記の水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、２－プロパノール、１－プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ－ｎ－ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε－カプロラクトン、γ－ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε－カプ

ロラクタム、Ｎ－メチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、０．１質量％～３０質量％が一般的である。

現像液には、更に公知のアニオン型、ノニオン型界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の濃度は０．０１～１０質量％が好ましい。

前記現像液の温度としては、前記感光層の現像性に合わせて適宜選択することができるが、例えば、約２５～４０℃が好ましい。

【０１６６】

前記現像方式としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、パドル現像、シャワー現像、シャワー＆スピン現像、ディプ現像等が挙げられる。

前記シャワー現像について説明すると、露光後の感光層に現像液をシャワーにより吹き付けることにより、未硬化部分を除去することができる。尚、現像の前に感光層の溶解性が低いアルカリ性の液をシャワーなどにより吹き付け、熱可塑性樹脂層、中間層などを除去しておくことが好ましい。また、現像の後に、洗浄剤などをシャワーにより吹き付け、ブラシなどで擦りながら、現像残渣を除去することが好ましい。

【０１６７】

［その他の工程］

前記その他の工程としては、特に制限はなく、公知のパターン形成における工程の中から適宜選択することが挙げられるが、例えば、硬化処理工程、エッチング工程、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

【０１６８】

－硬化処理工程－

前記現像工程後に、ポジ型感光層に対して硬化処理を行う硬化処理工程を備えることが好ましい。

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。

【０１６９】

前記全面露光処理の方法としては、例えば、前記現像工程の後に、前記パターンが形成された前記積層体上の全面を露光する方法が挙げられる。該全面露光により、前記感光層を形成する感光性組成物中の樹脂の硬化が促進され、前記パターンの表面が硬化される。

前記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高圧水銀灯などのＵＶ露光機が好適に挙げられる。

【０１７０】

前記全面加熱処理の方法としては、前記現像工程の後に、前記パターンが形成された前記積層体上の全面を加熱する方法が挙げられる。該全面加熱により、前記パターンの表面の膜強度が高められる。

前記全面加熱における加熱温度としては、１２０～２５０℃が好ましく、１２０～２００℃がより好ましい。該加熱温度が１２０℃未満であると、加熱処理による膜強度の向上が得られないことがあり、２５０℃を超えると、前記ポジ型感光性組成物中の樹脂の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることがある。

前記全面加熱における加熱時間としては、１０～１２０分が好ましく、１５～６０分がより好ましい。

前記全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、ＩＲヒーターなどが挙げられる。

【０１７１】

－エッチング工程－

前記エッチング工程としては、公知のエッチング処理方法の中から適宜選択した方法により行うことができ、レジストパターンで覆われていない下地部分を除去するために行い、薄膜のパターンを得る。

エッチング液による処理（ウエットエッチング）、及び減圧下でのガス放電により反応

させてガス状にして処理（ドライエッチング）のいずれかを行う。

前記ウエットエッチングを行う場合は、エッチャントの浸透によるアンダーカットを防止するためにポストベークを行うことが望ましい。通常これらのポストベークは１１０℃～１４０℃程度で行われるが、必ずしもこれに限られてはいない。使用されるエッチャントには、塩化第二鉄／塩酸系、塩酸／硝酸系、臭化水素酸系などを代表例として、多くのエッチャントが開発され使用されている。Ｃｒ用には硝酸セリウムアンモニウム溶液、Ｔｉ、Ｔａ用には希釈フッ酸、Ｍｏ用には過酸化水素水、ＭｏＷ、Ａｌにはリン硝酸、ＩＴＯ用には希釈王水、塩化第二鉄溶液、ヨウ化水素水、ＳｉＮｘやSiO_2には緩衝フッ酸、ａ－Ｓｉ、ｎ＋ａ－Ｓｉにはフッ硝酸がそれぞれ使用される。

【０１７２】

本発明の感光性組成物においては、熱架橋剤をポジ型感光層中に添加して、ポストベークを行うことによりレジストパターンの耐ドライエッチ性を改良することができる。

前記ドライエッチングにおいて用いられるエッチャントガスとしては、それぞれの膜種に適合するエッチャントガスが使用される。ａ－Ｓｉ／n^+やｓ－Ｓｉ用には四フッ化炭素（塩素）＋酸素、四フッ化炭素（六フッ化硫黄）＋塩化水素（塩素）、ａ－ＳｉＮｘ用には四フッ化炭素＋酸素、ａ－ＳｉＯｘ用には四フッ化炭素＋酸素、三フッ化炭素＋酸素、Ｔａ用には四フッ化炭素（六フッ化硫黄）＋酸素、ＭｏＴａ／ＭｏＷ用には四フッ化炭素＋酸素、Ｃｒ用には塩素＋酸素、Ａｌ用には三塩化硼素＋塩素、ＩＴＯ用にはメタン系、臭化水素、臭化水素＋塩素、ヨウ化水素等が挙げられる。

【０１７３】

－レジスト剥離－

終わりに、パターン形成のために用いたレジストを剥離液にて取り除く（ウエット剥離）か、あるいは、減圧下での酸素ガスの放電により酸化させてガス状にして取り除く（ドライ剥離／アッシング）か、あるいはオゾンとＵＶ光によって酸化させてガス状にして取り除く（ドライ剥離／ＵＶアッシング）など、いくつかの剥離方法によってレジスト除去を行う。剥離液には、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液のような水溶液系とアミンとジメチルスルホキシドやＮ－メチルピロリドンの混合物のような有機溶剤系が一般的に知られている。後者の例としてはモノエタノールアミン／ジメチルスルホキシド混合物（質量混合比＝７／３）が良く知られている。

【０１７４】

本発明のパターン形成方法は、パターン形成材料上に結像させる像の歪みを抑制することにより、パターンを高精細に、かつ、効率よく形成可能であるため、高精細な露光が必要とされる各種パターンの形成などに好適に使用することができ、特に大面積のＴＦＴアレイ基板の形成に好適に使用することができる。

【０１７５】

（ＴＦＴアレイ基板）

ＴＦＴアレイ基板は、本発明の前記パターン形成方法により形成することができる。即ち、前記本発明のポジ型感光性組成物からなるポジ型感光層を、ＴＦＴ（薄膜トランジスター）アクティブマトリクス基板（ＴＦＴアレイ基板）上に形成し、露光し現像して同一のＴＦＴアレイ基板上に複数の画素電極を形成する。

この場合、前記ポジ型感光層の形成、露光、現像、エッチング等については、本発明の前記パターン形成方法と同様である。

【０１７６】

ここで、ＬＣＤ用ＴＦＴアレイ基板について図１９を参照して説明する。

図１９は、ＬＣＤ用ＴＦＴアレイ基板の基本的な断面構造図を示す。このＴＦＴアレイ基板は、（１）まず、ガラス基板５０１上にモリブデンタンタル（ＭｏＴａ）などによりゲート電極５０２ａ、Ｃｓ電極５０２ｂを設ける。（２）次に、ゲート電極の上にシリコン酸化膜（ＳｉＯｘ）５０３やシリコン窒化膜（ＳｉＮｘ）５０４などによりゲート酸化膜を形成し、このゲート酸化膜上に、（３）半導体活性層である非晶質シリコン層（ａ－Ｓｉ）５０５を形成する。（４）更に、接合抵抗を低減するためのN^+不純物を混合した

ａ－Ｓｉ層５０６を設ける。（５）その後、アルミニウムなどの金属によりドレイン電極５０７ａ、ソース電極５０７ｂを形成する。このドレイン電極５０７ａはデータ信号線に接続され、ソース電極５０７ｂは画素電極（又は、サブ画素電極）５０９に接続される。（６）最後に、半導体層（ａ－Ｓｉ層）やドレイン電極、ソース電極を保護するような窒化膜（ＳｉＮｘ）５０８などによる保護膜が設けられる。

【０１７７】

次に、ＴＦＴアレイ基板の製造工程について、図２０に基づいて説明する。

まず、図２０Ａ工程に示すように、絶縁性基板５２１上に、ゲート電極になる金属膜５２２をガラス基板の全面にスパッタリングにて付ける。この金属膜における金属としては、例えば、タンタル（Ｔａ）、モリブデンタンタル（ＭｏＴａ）、モリブデンタングステン（ＭｏＷ）などの合金、アルミニウム（Ａｌ）などが挙げられる。

次に、図２０Ｂ工程に示すように、フォトレジスト塗布、乾燥、マスク露光、現像、エッチングにより金属パターン５２２ａを形成する（以下、この一連の工程を「フォトエッチング工程」と称することもある）。このフォトエッチング工程は、前記本発明のパターン形成方法により行われる。

次に、ＣＶＤ技術により図２０Ｃ工程に示すように、ゲート酸化膜（ＳｉＯｘ）５２３を形成する。

次に、ＣＶＤ技術によって図２０Ｄ工程に示すように、半導体膜（ａ－Ｓｉ）５２４を蒸着する。

更に、図２０Ｅ工程に示すように、リン（N^+）を微量添加した半導体膜５２５を形成する。その後、ＴＦＴとなる部分のみを前記本発明のフォトエッチング工程により図２０Ｆ工程に示すように、パターニングして、半導体層（ａ－Ｓｉ膜）５２４ａを形成する。

その後、画素電極となる部分に透明導電膜であるＩＴＯ膜５２６を図２０Ｇ工程に示すように、スパッタし、前記本発明のフォトエッチング工程によって図２０Ｈ工程に示すように、画素電極５２６ａを形成する。

一方、蓄積キャパシタＣｓの電源部を形成するため、Ｃｓ上のゲート酸化膜の一部を前記本発明のフォトエッチング工程により図２０Ｉ工程に示すように、パターニングして除去する（５２３ａ）。

次に、ＴＦＴのドレイン電極、ソース電極になる部分にアルミニウムやチタンなどの金属層５２７を図２０Ｊ工程に示すように、スパッタリングにより成膜する。次いで、前記本発明のフォトエッチング工程によって図２０Ｋ工程に示すように、パターニングして、ソース電極５２７ａとドレイン電極５２７ｂを形成する。

最後に、ＴＦＴなどの素子を保護するために窒化膜（ＳｉＮｘ）などの保護膜をＣＶＤ法によって成長させる。この保護膜を成長させた後に、前記本発明のフォトエッチング工程によってパターニングして保護膜を形成する。以上により、ＴＦＴアレイ基板を作製できる。

【０１７８】

（液晶表示素子）

本発明の液晶表示素子は、既述の本発明のパターン形成方法により製造した前記本発明のＴＦＴアレイ基板を備えてなり、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

【０１７９】

前記液晶表示素子の基本的な構成態様としては、（１）ＴＦＴ等の駆動素子と画素電極（導電層）とが配列形成された前記本発明のＴＦＴアレイ基板（駆動側基板）と、カラーフィルタ及び対向電極（導電層）を備えるカラーフィルタ側基板とをスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるもの、（２）カラーフィルタが前記本発明のＴＦＴアレイ基板に直接形成されたカラーフィルタ一体型ＴＦＴアレイ基板と、対向電極（導電層）を備える対向基板とをスペーサを介在させて対向配置し、その間隙部に液晶材料を封入して構成されるもの等が挙げられる。

【０１８０】

前記導電層としては、例えば、ＩＴＯ膜；Ａｌ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｍｏ

等の金属膜；SiO_2等の金属酸化膜などが挙げられ、これらの中でも、透明性を有するものが好ましく、ＩＴＯ膜が特に好ましい。

前記本発明のＴＦＴアレイ基板、カラーフィルタ側基板、対向基板は、その基材として、例えば、ソーダガラス板、低膨張ガラス板、ノンアルカリガラス板、石英ガラス板等の公知のガラス板、又はプラスチックフィルム等を用いて構成される。

【０１８１】

本発明の液晶表示素子は、本発明のパターン形成方法により形成された微細なＴＦＴを欠陥無く密に形成したＴＦＴアレイ基板を用いているので、約１ｍ角以上の大画面のＬＣＤを高品質であり、かつ安価に提供できる。

【実施例】

【０１８２】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【０１８３】

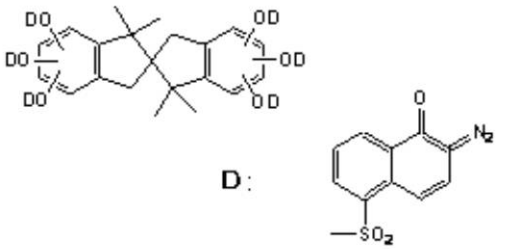
（実施例１）

＜ポジ型感光層形成工程＞

アルカリ可溶性樹脂としてクレゾールノボラック樹脂（ｍ／ｐ比＝６０／４０、重量平均分子量　５，５００）３７質量部、キノンジアジド基を有する化合物として下記構造式（Ｉ）で表される化合物（以下、「感光剤１」と称する。）４．４４質量部、密着促進剤としてシクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア１．３質量部、及び界面活性剤として下記化合物（＊）０．０４質量部を、溶剤としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１６４．５５質量部に溶解し、ポジ型感光性組成物を調製した。

＊界面活性剤：$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$；４０質量部とＨ（ＯＣＨ（$CH_3$）$CH_2$）$_7$ＯＣＯＣＨ＝$CH_2$；５５部とＨ（$OCH_2CH_2$）$_7$ＯＣＯＣＨ＝$CH_2$；５部との共重合体（質量平均分子量３０，０００）

【化７】



構造式（Ｉ）

【０１８４】

調製したポジ型感光性組成物を、Ｃｒ膜が形成されたガラス基板（３６０ｍｍ×４６０ｍｍ）上に膜厚１．５μｍになるようにスピンナー塗布したのち、ホットプレートの温度を１２０℃とし、基板の裏面とホットプレートとの間が約０．５ｍｍになるように両者を設置し、６０秒間乾燥を行い、次いでホットプレート上に基板の裏面が直接接触するように配置して１１０℃で６０秒間加熱してポジ型感光層を得た。

得られたポジ型感光層の波長４０５ｎｍにおける吸光度を、ＵＶ　ＶＩＳＩＢＬＥ　ＲＥＣＯＲＤＩＮＧ　ＳＰＥＤＴＲＯＭＥＴＥＲ　ＵＶ２１００（島津製作所社製）を用いて測定した後、前記ポジ型感光層の膜厚で除して求めた、１μｍあたりの波長４０５ｎｍにおける吸光度は、０．２６５であった。

【０１８５】

＜露光工程＞

次に、基材上のポジ型感光層に対し、以下に説明するパターン形成装置を用いて、ポジ型感光層と露光ヘッドとを相対移動させながら、波長４０５ｎｍ、２０～１００ｍＪ／ｃ

m^2の範囲で露光量を変化させ、ライン／スペース＝1／1（以降Ｌ／Ｓ＝１／１と略す）になる種々のライン（スペース）幅でレジストパターンを形成した。この時のビーム径は、８μｍφ（１／e^2）であり、照度は２，０００ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。

【０１８６】

－パターン形成装置－

前記光照射手段として、図９～図１４に示す合波レーザ光源と、光変調手段として、図１６に示す主走査方向にマイクロミラーが８００個配列されたマイクロミラー列が、副走査方向に６００組配列された光変調手段のうち、８００個×使用領域の列数のみを駆動するように制御されたＤＭＤ５０と、図１８に示したマイクロレンズをアレイ状に配列したマイクロレンズアレイ４７２及び該マイクロレンズアレイを通した光を前記感光性樹脂層に結像する光学系４８０、４８２と、を有するパターン形成装置を用いた。また、マイクロレンズアレイの集光位置近傍に配置されるアパーチャアレイは、その各アパーチャに、それと対応するマイクロレンズを経た光のみが入射するように配置されている。

【０１８７】

＜現像工程＞

２．３８質量％テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド（ＴＭＡＨ）水溶液中に６５秒間浸せきすることにより、露光部分を除去し、ＩＴＯスパッタ膜上にレジストパターンを形成した。

【０１８８】

－ライン幅及び感度の測定－

このようにして得られたレジストパターンの線幅をレーザ顕微鏡（キーエンス社製、ＶＩＯＬＥＴ　ＬＡＳＥＲ　ＣＯＬＯＲ　３Ｄ　ＰＲＯＦＩＬＥ　ＭＩＣＲＯＳＣＯＰＥ　ＶＫ－９５１０）により測長したところ、Ｌ／Ｓ＝１／１の条件で６．１１μｍであり、現像後の膜厚ｄ２は１．３１μｍ、露光後現像前の膜厚をｄ１とし、ｄ２／ｄ１×１００（％）により求めた残膜率は８７％、この条件での感度、すなわちＬ／Ｓ＝１／１のパターンが適正に得られる露光量は４５ｍＪ／ｃｍ^{2}であった。

【０１８９】

＜エッチング工程＞

リン硝酸エッチャントによりレジストに被覆されていないアルミニウム（Ａｌ）部を除去し、アルミニウム（Ａｌ）製ゲート電極パターンを形成した。

また、エッチング耐性について下記基準により評価した。結果を表１に示す。

－評価基準－

○・・・電極パターンの欠けや隣接電極パターン間のショートが無く、パターンのエッジがスムースで使用できる。

△・・・エッジに凹凸が見られるが、電極パターンの欠けや隣接電極パターン間のショートは無く使用できる。

×・・・電極パターンの欠けや隣接電極パターン間のショートがあり、使用できない。

【０１９０】

（実施例２～５及び比較例１～２）

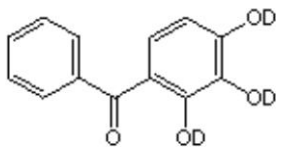
実施例１において、ポジ型感光性組成物の組成を、表１に示すように代えた以外は、実施例１と同様に、吸光度、感度、レジストパターンの線幅、現像後の膜厚(ｄ２)、残膜率、及びエッチング耐性を測定した。結果を表１に示す。

【０１９１】

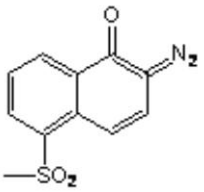
【表１】

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	比較例１	比較例２
組成（質量部）	アルカリ可溶性樹脂	37	37	37	37	37	37	37
	感光剤１	4.44	6.11	－	－	－	－	6.66
	感光剤２	－	－	2.96	5.18	8.88	2.59	－
	密着促進剤	1.3	1.35	1.25	1.32	1.44	1.24	1.37
	界面活性剤	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	溶剤	224.55	233.6	216.6	228.5	248.6	214.5	236.6
評価	吸光度（感光層１μｍあたり）	0.265	0.377	0.102	0.146	0.301	0.09	0.419
	感度（mJ／cm^2）	45	70	26	32	55	23	90
	レジストパターンの線幅（μｍ）	6.11	6.42	5.83	5.96	6.2	5.15	6.87
	d2（μｍ）	1.31	1.37	1.25	1.35	1.33	0.69	1.4
	残膜率（%）	87	90	75	81	90	48	91
	エッチング耐性	○	△	△	○	○	×	×

表１中、各成分の具体的内容は以下の通りである。
アルカリ可溶性樹脂：クレゾールノボラック樹脂（ｍ／ｐ比＝６０／４０、重量平均分子量　５，５００）
感光剤１：前記構造式（Ｉ）で表される化合物
感光剤２：下記構造式(II)で表される化合物
密着促進剤：シクロヘキシルモルホリノエチルチオウレア
界面活性剤：$C_6F_{13}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$；４０質量部と$H(OCH(CH_3)CH_2)_7OCOCH=CH_2$；５５部と$H(OCH_2CH_2)_7OCOCH=CH_2$；５部との共重合体（質量平均分子量３０，０００）
溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
【化８】



D:



構造式(Ⅱ)

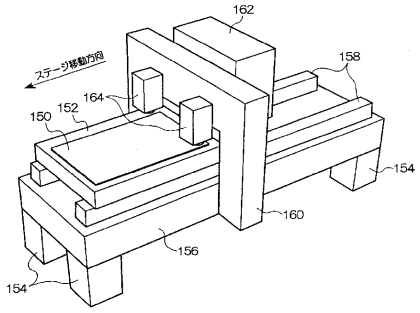
【０１９２】
表１の結果より、波長４０５ｎｍの吸光度が１μｍあたり０．１０～０．４０であり、露光現像前の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率が７０％以上であるポジ型感光層を用いた実施例１～５では、感度が７５ｍＪ／ｃｍ^{2}以下であり、かつエッチング耐性に優れていた。したがって、高感度で高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との両立を図れることが判った。
【産業上の利用可能性】
【０１９３】
本発明のポジ型感光性組成物及びパターン形成方法は、マスクレス露光により、高感度で、有機アルカリ水溶液、特にＴＭＡＨを用いて現像でき、かつレジストの吸光度、及び露光後の膜厚に対する現像後の膜厚の残膜率を規定して高精細なパターンの形成と、レジストのエッチング耐性の向上との両立を図れるため、高精細な露光が必要とされるテレビモニター等の大型の液晶表示装置（ＬＣＤ）用ＴＦＴアレイ基板の電極板の製造に好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】
【０１９４】
【図１】図１は、パターン形成装置の一例の外観を示す概略斜視図の一例である。
【図２】図２は、パターン形成装置のスキャナの構成を示す概略斜視図の一例である。
【図３Ａ】図３Ａは、感光層に形成される露光済み領域を示す平面図の一例である。
【図３Ｂ】図３Ｂは、各露光ヘッドによる露光エリアの配列を示す図の一例である。
【図４】図４は、光変調手段を含む露光ヘッドの概略構成を示す斜視図の一例である。
【図５Ａ】図５Ａは、図４に示す露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った副走査方向の断面図である。
【図５Ｂ】図５Ｂは、図５Ａの側面図である。
【図６】図６は、デジタル・マイクロミラー・デバイス（ＤＭＤ）の構成を示す部分拡大図の一例である。
【図７Ａ】図７Ａは、ＤＭＤの動作を説明するための説明図の一例である。
【図７Ｂ】図７Ｂは、ＤＭＤの動作を説明するための説明図の一例である。
【図８Ａ】図８Ａは、ＤＭＤを傾斜配置しない場合の、露光ビームの配置及び走査線を示した平面図の一例である。
【図８Ｂ】図８Ｂは、ＤＭＤを傾斜配置する場合の、露光ビームの配置及び走査線を示した平面図の一例である。
【図９Ａ】図９Ａは、ファイバアレイ光源の構成を示す斜視図である。
【図９Ｂ】図９Ｂは、図９Ａの部分拡大図の一例である。
【図９Ｃ】図９Ｃは、レーザ出射部における発光点の配列を示す平面図の一例である。
【図９Ｄ】図９Ｄは、レーザ出射部における発光点の配列を示す平面図の一例である。
【図１０】図１０は、マルチモード光ファイバの構成を示す図の一例である。
【図１１】図１１は、合波レーザ光源の構成を示す平面図の一例である。
【図１２】図１２は、レーザモジュールの構成を示す平面図の一例である。
【図１３】図１３は、図１２に示すレーザモジュールの構成を示す側面図の一例である。
【図１４】図１４は、図１３に示すレーザモジュールの構成を示す部分側面図である。
【図１５Ａ】図１５Ａは、露光装置における焦点深度を示す断面図である。
【図１５Ｂ】図１５Ｂは、露光装置における焦点深度を示す断面図である。
【図１６Ａ】図１６Ａは、ＤＭＤの使用領域の例を示す図である。
【図１６Ｂ】図１６Ｂは、ＤＭＤの使用領域の例を示す図である。
【図１７Ａ】図１７Ａは、ＤＭＤの使用領域が適正である場合の側面図である。
【図１７Ｂ】図１７Ｂは、図１７Ａの光軸に沿った副走査方向の断面図である。
【図１８Ａ】図１８Ａは、結合光学系の異なる他の露光ヘッドの構成を示す光軸に沿った断面図の一例である。
【図１８Ｂ】図１８Ｂは、マイクロレンズアレイ等を使用しない場合に被露光面に投影される光像を示す平面図の一例である。
【図１８Ｃ】図１８Ｃは、マイクロレンズアレイ等を使用した場合に被露光面に投影される光像を示す平面図の一例である。
【図１９】図１９は、ＬＣＤ用ＴＦＴ基板の代表的な断面構造を示す図である。
【図２０】図２０は、ＬＣＤ用ＴＦＴアレイの製造工程を示す断面図である。
【符号の説明】
【０１９５】

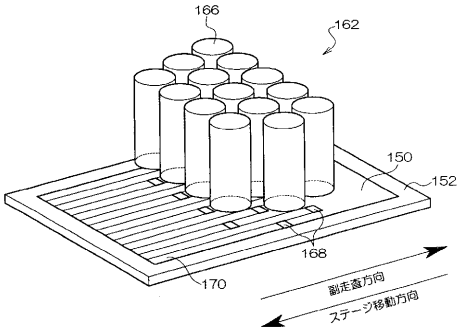
ＬＤ１～ＬＤ７	ＧａＮ系半導体レーザ
１１～１７	コリメータレンズ
３０～３１	マルチモード光ファイバ
４４	コリメータレンズホルダー
４５	集光レンズホルダー
４６	ファイバホルダー
５０	デジタル・マイクロミラー・デバイス（ＤＭＤ）

５４	第２結像光学系のレンズ
５６	被露光面（走査面）
５８	第２結像光学系のレンズ
６４	レーザモジュール
６６	ファイバアレイ光源
６７	レンズ系
６８	レーザ出射部
６９	ミラー
７３	組合せレンズ
１００	ヒートブロック
１５０	感光層
１５２	ステージ
１５６	設置台
１５８	ガイド
１６０	ゲート
１６２	スキャナ
１６４	センサ
１６６	露光ヘッド
１６８	露光エリア
１７０	露光済み領域
４５４	レンズ系
４６８	露光エリア
４７２	マイクロレンズアレイ
４７６	アパーチャアレイ
４７８	アパーチャ
４８０	レンズ系
５０１	ガラス基板
５０２ａ	ゲート電極
５０２ｂ	Ｃｓ電極
５０３	シリコン酸化膜
５０４	シリコン窒化膜
５０５	非晶質シリコン層（ａ－Ｓｉ）
５０６	N^+ 不純物を混合したａ－Ｓｉ層
５０７ａ	ドレイン電極
５０７ｂ	ソース電極
５０８	保護層
５０９	画像電極
５２１	絶縁性基板
５２２ａ	金属パターン
５２３	ゲート酸化膜
５２４	半導体膜
５２５	N^+ 不純物を混合したａ－Ｓｉ層
５２６	ＩＴＯ膜
５２７ａ	ドレイン電極
５２７ｂ	ソース電極

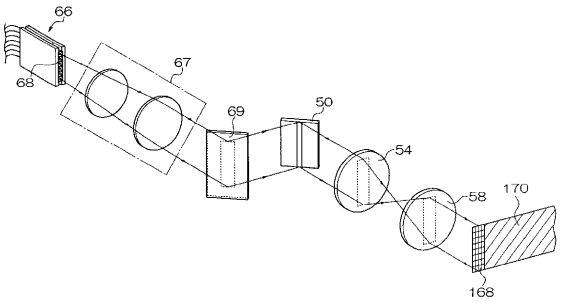
【図１】



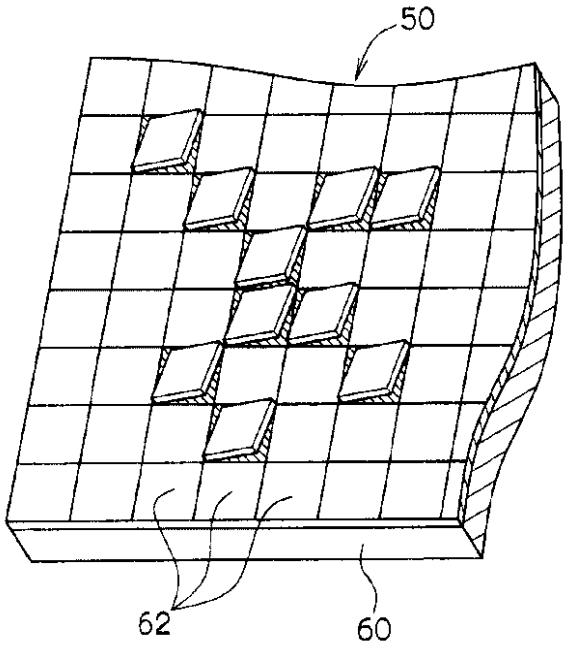
【図２】



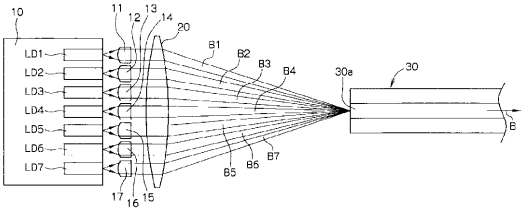
【図４】



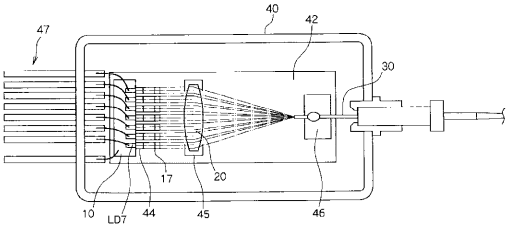
【図６】



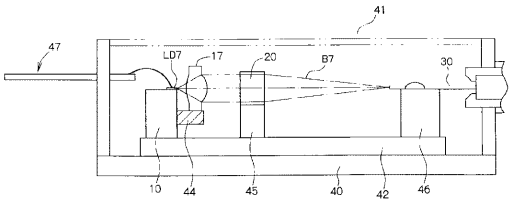
【図１１】



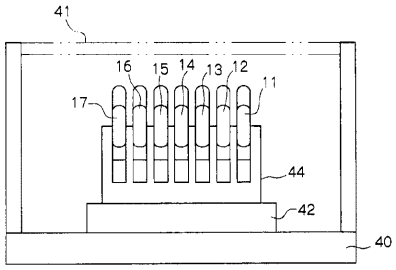
【図１２】



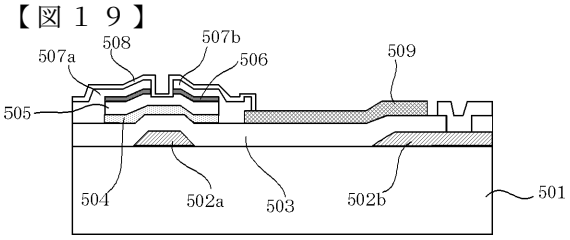
【図１３】



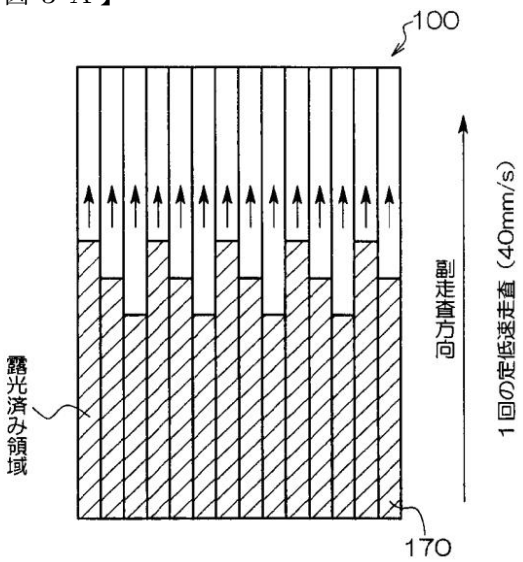
【図１４】



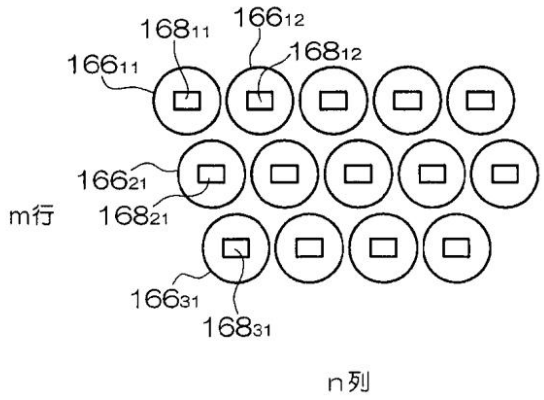
【図１９】



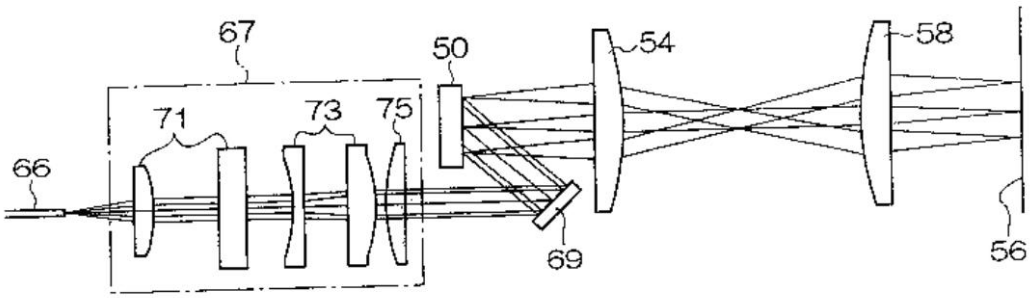
【図３Ａ】



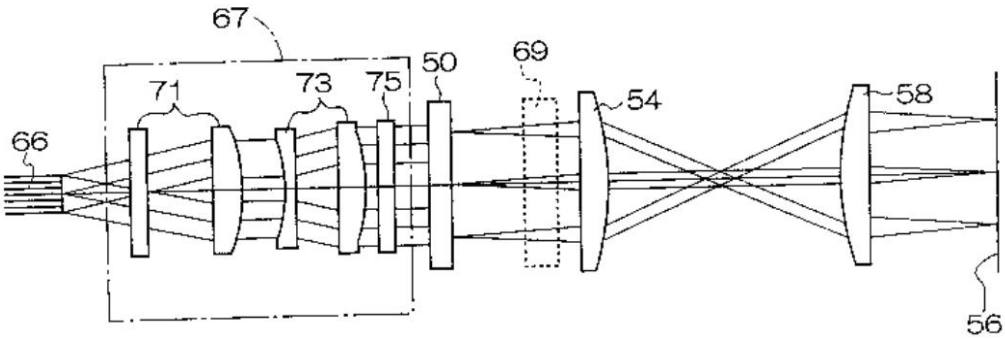
【図３Ｂ】



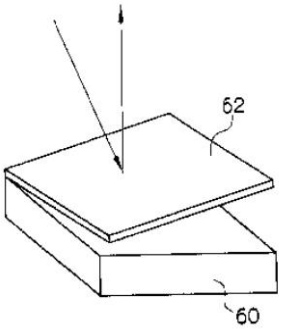
【図５Ａ】



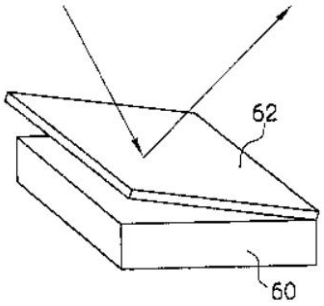
【図５Ｂ】



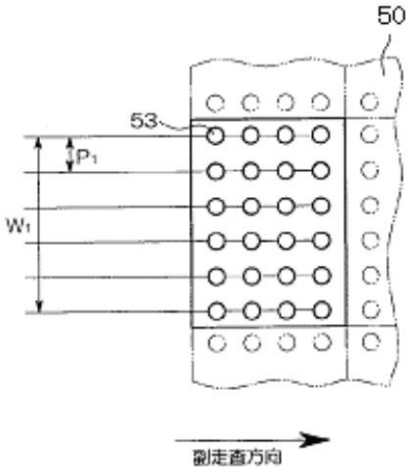
【図７Ａ】



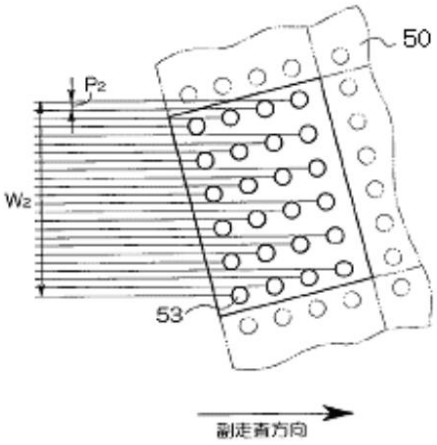
【図７Ｂ】



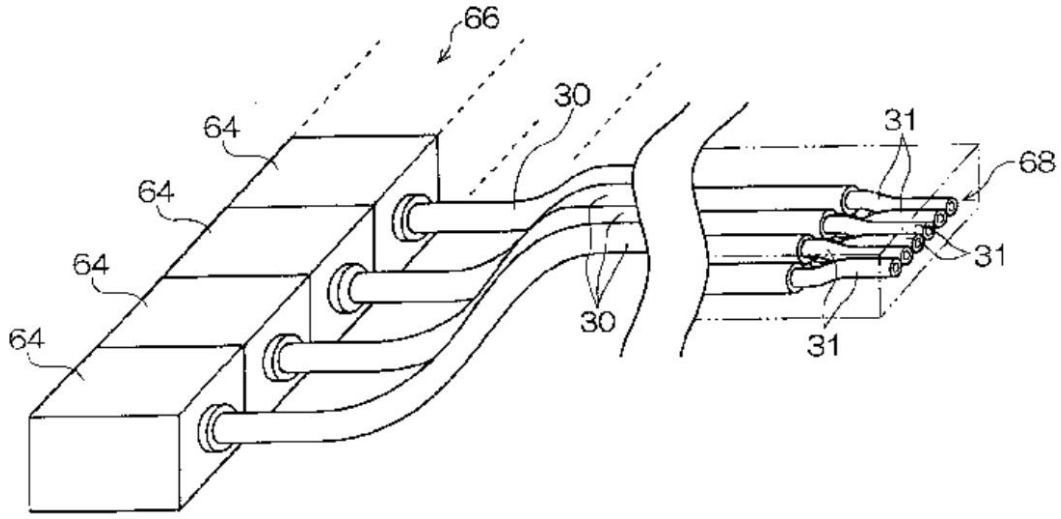
【図８Ａ】



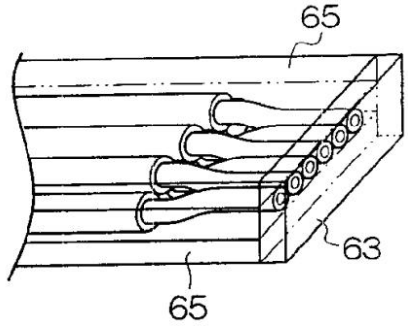
【図８Ｂ】



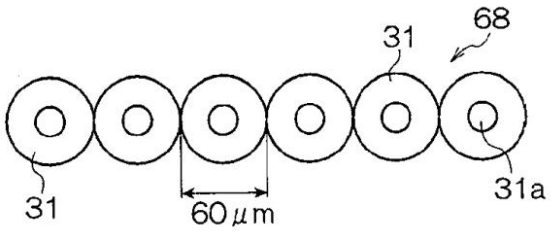
【図９Ａ】



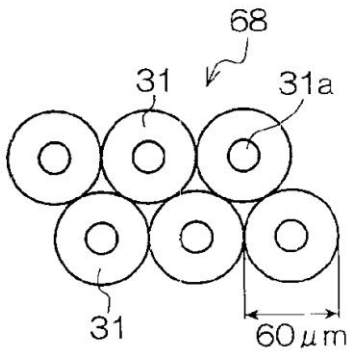
【図９Ｂ】



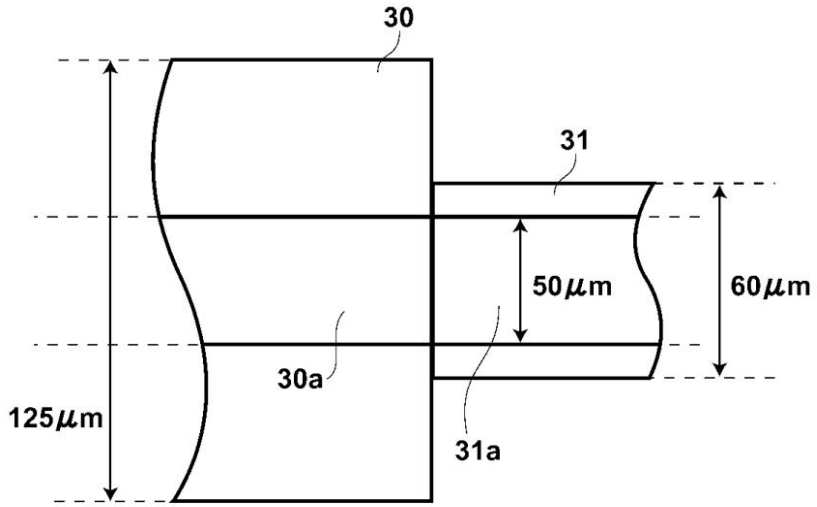
【図９Ｃ】



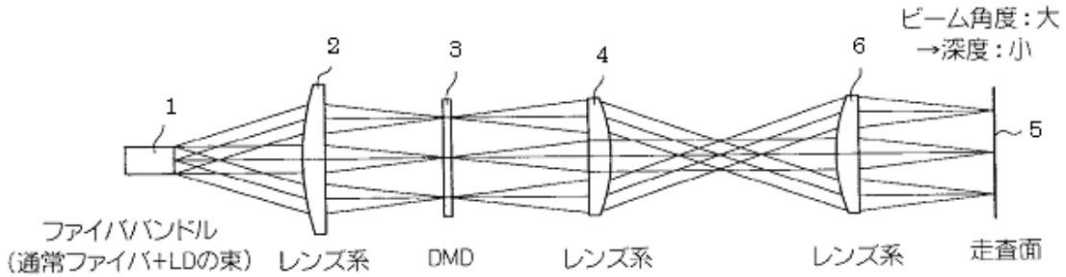
【図９Ｄ】



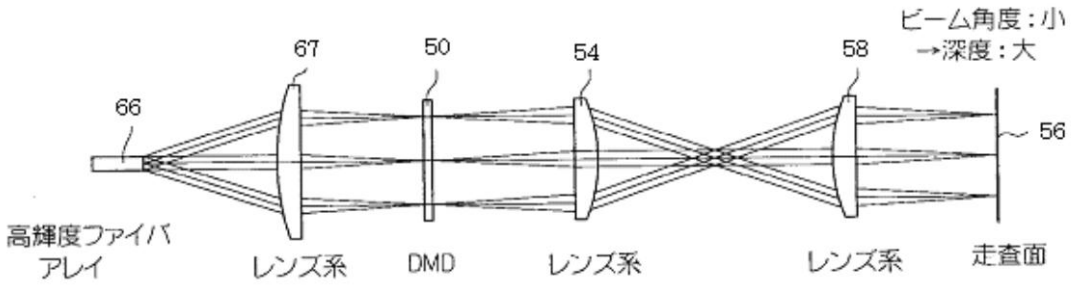
【図１０】



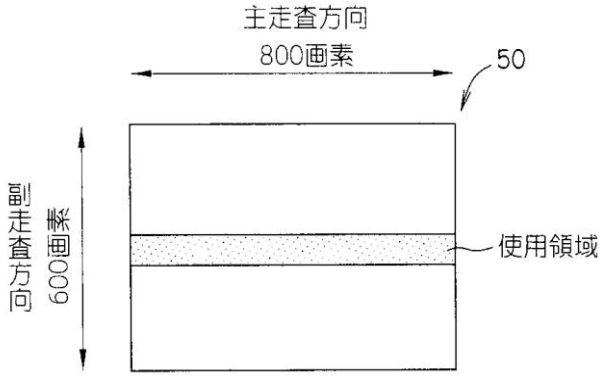
【図１５Ａ】



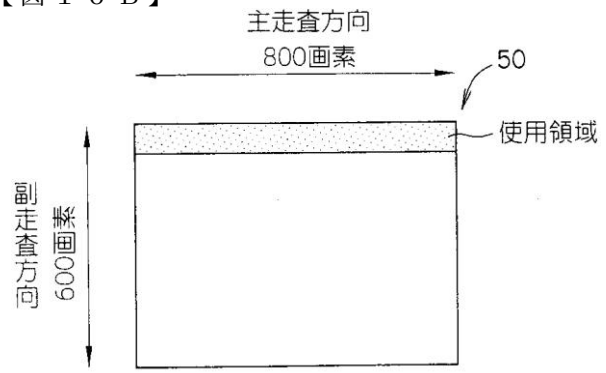
【図１５Ｂ】



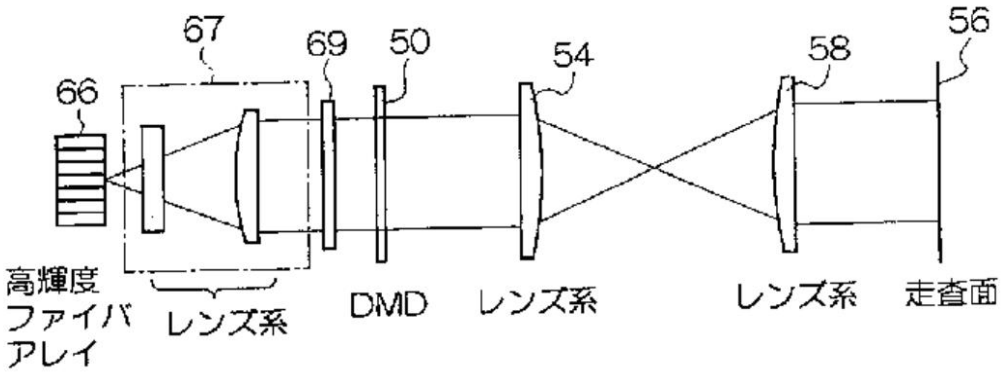
【図１６Ａ】



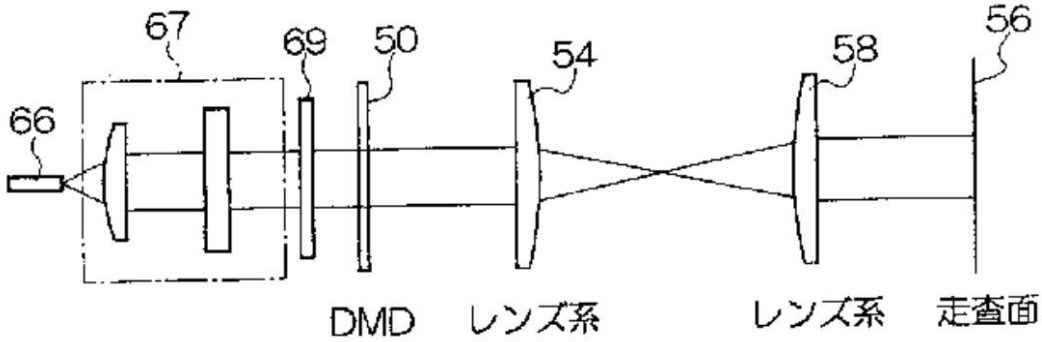
【図１６Ｂ】



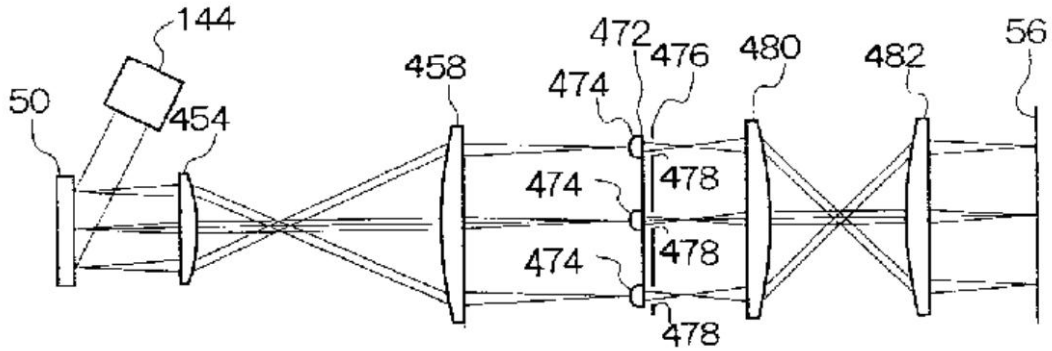
【図１７Ａ】



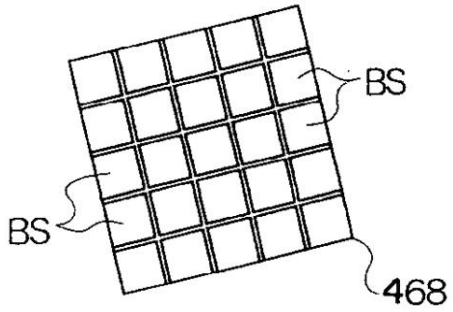
【図１７Ｂ】



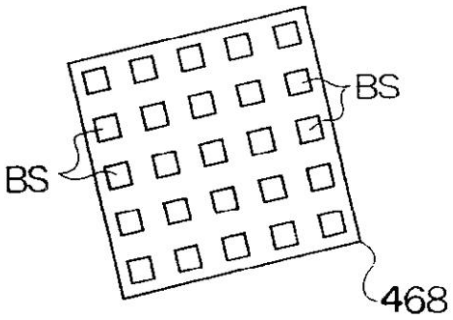
【図１８Ａ】



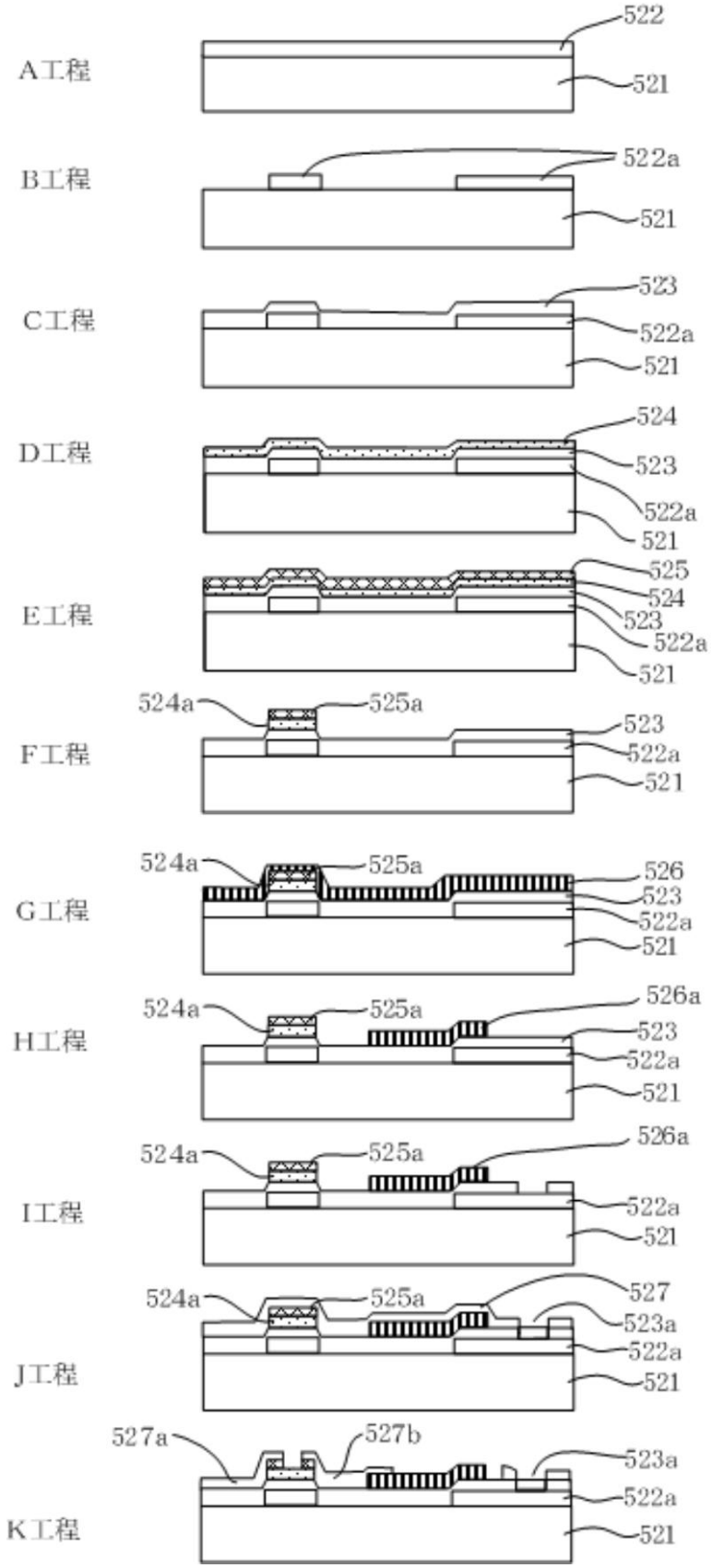
【図１８Ｂ】



【図１８Ｃ】



【図２０】


A工程
522
521
B工程
522a
521
C工程
523
522a
521
D工程
524
523
522a
521
E工程
525
524
523
522a
521
F工程
524a
525a
523
522a
521
G工程
524a
525a
526
523
522a
521
H工程
524a
525a
526a
523
522a
521
I工程
524a
525a
526a
522a
521
J工程
524a
525a
527
523a
522a
521
K工程
527a
527b
523a
522a
521

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 2H025 AA01 AB17 AC01 AC08 AD03 BE01 CB29 CB52
2H088 FA18 FA30 HA02 HA08 MA20