

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410028333.1

[51] Int. Cl.

G03F 7/016 (2006.01)

G03F 7/039 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年6月17日

[11] 授权公告号 CN 100501571C

[22] 申请日 2004.1.3

[21] 申请号 200410028333.1

[30] 优先权

[32] 2003.1.3 [33] KR [31] 0000270/03

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

共同专利权人 东进瑟弥侃株式会社

[72] 发明人 姜圣哲 周振豪 李有京 李东基

金孝烈 姜勋 李承昱 金柄郁

[56] 参考文献

CN1304420A 2001.7.18

JP2000-112120A 2000.4.21

CN1224858A 1999.8.4

US5346799A 1994.9.13

EP0506593B1 1998.10.7

审查员 戴翀

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书1页 说明书7页 附图4页

[54] 发明名称

用于多个微型喷嘴涂布机的光致抗蚀剂组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种用于 MMN (多个微型喷嘴) 涂布机的光致抗蚀剂组合物, 更具体地, 本发明涉及一种用于液晶显示器电路的光致抗蚀剂组合物, 其包含分子量为 2000 ~ 12000 的酚醛清漆树脂、重氮化物光活性化合物、有机溶剂和硅基表面活性剂。本发明的用于液晶显示器电路的光致抗蚀剂组合物解决了在用于大型基底玻璃的 MMN 涂布机中出现的污染问题, 并提高了涂层性能, 因此它能够在工业上应用, 并预期明显提高生产率。

1. 一种用于多个微型喷嘴涂布机的光致抗蚀剂组合物，包括：

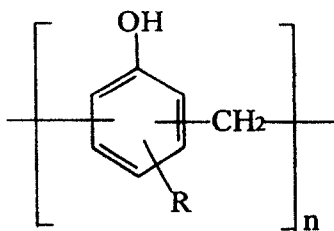
(a) 5~30wt%的下面化学式 1 所示的分子量为 2000~12000 的酚醛清漆树脂；

(b) 2~10wt%的重氮化物光活性化合物；

(c) 50~90wt%的混合溶剂，其包括 50~90wt%的丙二醇甲醚乙酸酯和 10~50wt%的乙基-3-乙氧基丙酸酯或乙酸正丁酯；及

(d) 500~4000ppm 的硅基表面活性剂，

化学式 1



式中，R 是 C₁~C₄ 烷基。

2. 根据权利要求 1 的光致抗蚀剂组合物，其中所述硅基表面活性剂是聚氧化烯二甲基聚硅氧烷共聚物化合物。

3. 根据权利要求 1 的光致抗蚀剂组合物，其中所述组合物进一步包含一种或多种选自下面的含氮交联剂：脲与甲醛的缩合产物，蜜胺与甲醛的缩合产物，羟甲基脲烷基醛缩合物，羟甲基脲烷基醚之一，及羟甲基蜜胺烷基醚之一。

4. 一种形成图案的方法，其包括：

(a) 在基底上涂布根据权利要求 1 的光致抗蚀剂组合物，并使其干燥而制备光致抗蚀剂膜的步骤；

(b) 将带图案的掩膜放置在基底上，并使光致抗蚀剂膜曝光的步骤；及

(c) 使已曝光的光致抗蚀剂膜显影，以获得光致抗蚀剂图案的步骤。

5. 根据权利要求 4 的形成图案的方法，其中所述光致抗蚀剂组合物是通过喷射-分配方法或者旋涂方法涂布的。

6. 根据权利要求 4 的形成图案的方法，其中所述光致抗蚀剂组合物是通过狭缝-旋转涂布方法涂布的。

7. 一种半导体器件，其具有通过权利要求 4 的方法形成的图案。

用于多个微型喷嘴涂布机的光致抗蚀剂组合物

技术领域

本发明涉及一种用于 MMN(多个微型喷嘴)涂布机的光致抗蚀剂组合物,更具体地涉及一种具有改进的均匀度和较少污染问题的光致抗蚀剂组合物,这种组合物适合于第五代生产线(5th generation line)的大型玻璃的 MMN 涂布机,并有助于提高生产率和产品质量。

背景技术

随着对 LCD 面板需求的增加,特别是对 TV 和监视器的面板(panel)需求的增加,需要更大的玻璃和更好的面板。由于这种趋势,需要开发一种需新工艺条件的新型光致抗蚀剂。在大型玻璃上的光刻工艺是决定作业线的生产率(line productivity)的重要工艺。光致抗蚀剂膜的涂层性能、污染的存在、对比度、分辨率、对基底的粘附、残留在膜上的材料等直接影响后面蚀刻工艺过程中形成的电路的质量。特别是,在光刻过程中利用涂布机涂布光致抗蚀剂之后形成的污染成为劣质涂布和不良 CD 均匀度的起因。在蚀刻过程中将 PR(光致抗蚀剂)剥离之后污染仍然存在,由此降低了 LCD 面板的生产率和产品质量。对于用作大型玻璃的光刻工艺的 MMN 涂布机,这一问题更加严重,并会产生新类型的污染。

出于以下原因引入使用 MMN 涂布机。

为了通过单一扫描而涂布用于第五代生产线中的 1100×1250mm 的玻璃,需要新型的多个微型喷嘴(MMM)。喷嘴的长度为 1,100mm,喷嘴孔具有 80 μ m 的直径和 0.3mm 的间距。PR 通过喷嘴孔喷射出来(参见图 1)。

这种类型的喷嘴比常规的狭缝-旋转(slit & spin)的方法具有以下优点:容易控制玻璃和喷嘴之间的间隙;可以大大减少 PR 的浪费。

然而,如果用 MMN 涂布 PR,那么会形成各种污染。其中最麻烦的是中心污染、侧面污染、以及云状污染(参见图 2)。

本发明的目的是提供一种具有改进的均匀度和较少污染问题的光致抗蚀剂组合物,这种组合物适合于第五代生产线的大型玻璃的 MMN 涂布机,

并有助于提高生产率和产品质量。

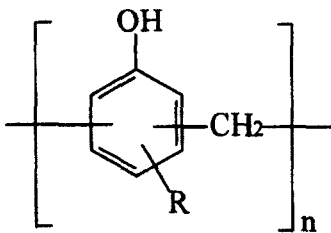
本发明的另一个目的是利用适合 MMN 涂布机的光致抗蚀剂组合物而提供一种形成图案的方法。

本发明的再一个目的是提供一种含有用该方法形成的图案的液晶显示器电路。

为了实现上述目的,本发明提供一种适用于 MMN 涂布机的光致抗蚀剂组合物,包括:

- (a) 5 至 30wt% 的下面化学式 1 所示的聚合物树脂;
- (b) 2 至 10wt% 的二叠(diazide)氮光活性化合物;
- (c) 50 至 90wt% 的有机溶剂; 及
- (d) 500 至 4000ppm 的硅基表面活性剂,

化学式 1



这里, R 是 C₁ 至 C₄ 烷基, n 是 15~10000 的整数。

优选地, R 是甲基。

本发明还提供一种形成图案的方法,该方法包括:

(a) 在基底上涂布光致抗蚀剂组合物并使其干燥而制备光致抗蚀剂膜的步骤;

(b) 放置带图案的掩膜并曝光该光致抗蚀剂膜的步骤; 以及

(c) 使已曝光的光致抗蚀剂膜显影以获得光致抗蚀剂图案的步骤。

本发明还提供一种包含由所述方法形成的图案的半导体器件。

附图说明

图 1 示出利用 MMN 涂布机的涂布方法。

图 2 示出使用 MMN 涂布机时产生的麻烦的污染。

图 3 和图 4 示出利用本发明的光致抗蚀剂的形成图案的方法。

图 5 示出使用 MMN 涂布机时产生的中心污染。

图 6a 示出使用比较例 1 和 2 的光致抗蚀剂组合物形成图案之后的云状

污染。

图 6b 示出使用实施例 1~3 的光致抗蚀剂组合物形成图案之后的云状污染。

发明内容

在下文，更详细地描述本发明。

本发明人开发了一种适用于 MMN 涂布机的新型光致抗蚀剂组合物，通过控制组合物和溶剂与表面活性剂的含量能够取代设备并改进 PR 材料，从而防止出现污染并提高涂布性能。

本发明的特征在于适用于 MMN 涂布机的光致抗蚀剂组合物，该涂布机适用于液晶显示器。

优选地，本发明的光致抗蚀剂组合物的聚合物树脂是由化学式 1 表示的线形酚醛清漆树脂。酚醛清漆树脂是通过苯酚化合物和醛化合物的缩聚制成。对于苯酚化合物，可以单独使用苯酚、间甲酚、对甲酚等或者将它们结合使用。对于醛化合物，可以使用甲醛、苯甲醛、乙醛等。任何酸性催化剂均可以用在苯酚化合物和醛化合物的缩聚中。优选地，酚醛清漆树脂的分子量是 2000~12000。

聚合物树脂的含量为 5~30wt%，更优选 10~20wt%。如果聚合物树脂的含量低于 5wt%，那么粘度太低而不能获得所需厚度的涂层。另外，如果含量超过 30wt%，那么粘度太高而不能获得均匀的基底。

在本发明的适用于 MMN 涂布机的光致抗蚀剂组合物中，重氮化物化合物用作光活性化合物(PAC)。

重氮化物光活性化合物可以通过反应重氮化物化合物而制备，重氮化物化合物如多羟基二苯甲酮、1,2-萘醌重氮化物、和 2-重氮基-1-萘酚-5-磺酸。优选地，使用由四羟基二苯甲酮和 2-重氮基-1-萘酚-5-磺酸的酯化作用制备的 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮-1,2-萘醌重氮化物-5-磺酸酯。

光活性化合物的含量为 2~10wt%，优选 3~7wt%。如果光活性化合物的含量低于 2wt%，那么感光速度太快，因此膜剩余比(film remaining ratio)变得太低。另外，如果含量超过 10wt%，那么感光速度变得太慢了。

本发明的光致抗蚀剂组合物包括 50~90wt%的有机溶剂。对于有机溶剂，可以单独使用选自于丙二醇甲醚乙酸酯(PGMEA)、乳酸乙酯(EL)、乙酸 2-

甲氧基乙酯(MMP)、乙酸正丁酯(nBA)、丙二醇单甲醚(PGME)、和乙基-3-乙氧基丙酸酯(EEP)中的一种或多种溶剂,或者将它们结合使用。更优选地,使用包括 50~90wt%的 PGMEA 和 10~50wt%的 EEP 或醋酸丁酯(nBA)的混合溶剂。

本发明的光致抗蚀剂组合物包括硅基表面活性剂以使得污染最小化并提高涂层性能。

优选地,将聚氧化烯二甲基聚硅氧烷共聚物用作硅基表面活性剂。优选地,硅基表面活性剂的含量为 500~4000ppm。

本发明的光致抗蚀剂组合物可以进一步包括具有 C_1 ~ C_4 链烷醇基团的含氮交联剂,作为促进聚合物树脂中所用酚醛清漆树脂交联的添加剂。所用的含氮交联剂可以是选自于下面物质中的一种或多种,所述物质包括脲和甲醛的缩合产物、蜜胺和甲醛的缩合产物、羟甲基脲烷基醛缩合物、羟甲基脲烷基醚系列之一、以及羟甲基蜜胺烷基醚系列之一。以 100 重量份光致抗蚀剂组合物计,所用的含氮交联剂的含量可以是 2~35 重量份,更优选为 5~25 重量份。其中,如果含氮交联剂的含量低于 2 重量份,那么不能获得充分的交联结构。并且,如果含量超过 35 重量份,那么未曝光部分的厚度就降低得过多。

如果需要,本发明的光致抗蚀剂组合物可以进一步包括添加剂从而提高加工性能,这些添加剂如着色剂、染料、抗条纹剂(anti-striation agent)、增塑剂、增粘剂、以及表面活性剂。

在下文,参考附图详细说明利用本发明的光致抗蚀剂组合物的形成图案的方法。

利用 MMN 涂布机将本发明的光致抗蚀剂组合物涂布在基底上以形成光致抗蚀剂膜(参见图 1)。光致抗蚀剂组合物可以喷射-分配涂布(spray-dispense coat)(PR 从狭缝喷嘴喷射出来然后旋转)或者旋涂。优选地,将光致抗蚀剂组合物进行狭缝-旋转涂布。例如利用旋涂方法,可以根据自旋装置和自旋方法改变光致抗蚀剂组合物的固含量,以获得具有所需厚度的涂层。

基底可以是绝缘膜或者导电膜。由硅、铝、铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、钼、二氧化硅、掺杂的二氧化硅、氮化硅、钽、铜、多晶硅、陶瓷、铝/铜混合物、各种聚合物树脂等制成的,可形成图案的任何基底均可

用作基底。

将涂布在基底上的光致抗蚀剂组合物加热到 80~130°C。这一工艺称为软烘烤工艺。进行这一热处理使溶剂蒸发而不会使光致抗蚀剂组合物的固体成分热分解。通常，建议通过软烘烤使溶剂浓度降为最低，因此热处理一直进行到大部分溶剂蒸发掉。特别是，对用于液晶显示器电路的光致抗蚀剂膜，软烘烤过程一直进行到涂层膜厚度减少到低于 2 μm 。

光致抗蚀剂膜 12 在基底 10 上形成，利用合适的掩膜或者框板 16 将基底 10 选择性地暴露于光下，特别是紫外光 14(参见图 3)。

已曝光的基底 10 浸入碱性显影液中，不去管它，直到使所有或者大部分光致抗蚀剂膜的曝光部分溶解(参见图 4)。对于显影液，可以使用含有碱性氧化物、氢氧化铵、或者氢氧化四甲铵的水溶液。

可以将已曝光部分通过溶解于显影液中而除去的基底再次进行热处理以提高对光致抗蚀剂膜的粘着性和耐化学品性。这一过程称为硬烘烤过程。所述热处理在低于光致抗蚀剂膜软化点的温度下进行，优选为 90~140°C。当热处理结束时，就形成所需的光致抗蚀剂图案 12a。

接着，上面形成光致抗蚀剂图案 12a 的基底用腐蚀性溶液或者气体等离子体进行处理。在这一过程中，光致抗蚀剂图案保护基底的未曝光部分。然后，利用适当的脱膜机除去光致抗蚀剂图案，以形成具有所希望设计图案的微型电路图案，该设计图案是在基底上获得的。

本发明的光致抗蚀剂组合物提高了光致抗蚀剂膜的均匀度，并解决了污染问题，因此可以用于各种半导体器件，包括液晶显示器。

在下文中，通过实施例和比较例更详细地描述本发明。然而，下面的实例仅仅是用于理解本发明，本发明不受下面实施例的限制。

具体实施方式

制备实施例：间/对酚醛清漆树脂的制备

将 45 克间甲酚、55 克对甲酚、65 克甲醛和 0.5 克草酸置于顶部(overhead)搅拌器中，进行搅拌以得到均匀混合物。将反应混合物加热到 95°C，在此温度持续 4 个小时。用蒸馏器代替回流冷凝器，反应混合物在 110°C 蒸馏 2 个小时。真空蒸馏在 180°C 进行 2 小时从而除去剩余单体，并将熔化的酚醛清漆树脂冷却到室温。酚醛清漆树脂的数均分子量由 GPC 确定为 3,500(基于

聚苯乙烯)。

实施例 1

将 5 克 2,3,4,4-四羟基二苯甲酮-1,2-萘醌重氮化物-5-磺酸酯(感光剂)、21 克在制备实施例 1 中制成的酚醛清漆树脂(聚合物树脂)、74 克 PGMEA/nBA 的 50/50 混合物(有机溶剂)、以及 500ppm 聚氧化烯二甲基聚硅氧烷共聚物(硅基表面活性剂)放入配有冷却管和搅拌器的反应器中。混合物在室温下以 40rpm 搅拌来制备光致抗蚀剂组合物。

制成的光致抗蚀剂组合物滴加在 0.7T(厚度, 0.7mm)的玻璃基底上。玻璃以恒定速度旋转, 然后通过 115°C 加热 90 秒进行干燥以形成厚度为 1.50 μ m 的薄膜。将带图案的掩膜放置于该薄膜上, 紫外光照射在薄膜上。然后将基底浸泡在 2.38% 的氢氧化四甲铵水溶液中 60 秒以除去暴露在紫外光下的部分, 并形成光致抗蚀剂图案。

实施例 2

利用 PGMEA/EEP 的 50/50 混合物作为有机溶剂完成实施例 1 的生产过程。

实施例 3

增加 500ppm 表面活性剂来完成实施例 2 的生产过程。

比较例 1

使用通常所用的 LCD 光致抗蚀剂组合物来形成光致抗蚀剂图案。光致抗蚀剂组合物包括常规的酚醛清漆树脂、DNQ PAC、有机溶剂、和氟基的表面活性剂。

比较例 2

通过利用具有良好敏感度的光致抗蚀剂组合物形成光致抗蚀剂图案。

试验例

评价实施例 1~3 和比较例 1~2 中的膜厚度均匀度和云状污染。

a. 评价中心污染和膜厚度均匀度(涂层均匀度)

玻璃中心形成的污染是模糊线条和清晰线条(参见图 5)。

对于每个涂布膜的厚度, 膜厚度均匀度约为 $\pm 2\%$ 。通过下面的公式计算膜厚度均匀度。结果示于下面的表 1 中。

公式 1

膜厚度均匀度(%) = [(最大厚度 - 最小厚度)/(最大厚度 + 最小厚

度)] $\times 100$

表 1

	模糊线条(μm)	清晰线条(μm)	膜厚度均匀度(%)
比较例 1	80	48	2.8
比较例 2	70	55	2.4
实施例 1	-	80	2.87
实施例 2	80	-	2.22
实施例 3	60	-	2.4

如表 1 所示, 利用实施例 1 至 3 制备的光致抗蚀剂组合物所形成的光致抗蚀剂膜与比较例 1 和 2 形成的光致抗蚀剂膜相比, 膜厚度均匀度(涂层均匀度)相当或更好。

并且, 就中心污染而言, 实施例 2 和实施例 3 的模糊线条与比较例 1 和 2 的模糊线条相当, 重要的是, 没有清晰线条。当看不到模糊线条或者清晰线条时, 最小的 PR 膜厚度是以 μm 为单位的值。最小的 PR 膜厚度指的是涂布之后烘烤之前在玻璃上形成的 PR 膜厚度。也就是说, 最小的 PR 膜厚度越小, 则由 MMN 涂布机喷射到玻璃上的 PR 就越少, 其具有经济优势。

b. 评价云状污染

云状污染的评价结果示于图 6a(比较例 1 和 2)和图 6b(实施例 1~3)中。比较例 1 和 2 分别标为 A 和 B, 实施例 1 至 3 分别标为 C、D、和 E。

根据云状污染的评价结果, 可以了解到实施例 3 的光致抗蚀剂组合物最好。这是因为增加了硅基表面活性剂的量。

如上所述, 实施例 3 示出了最佳的结果。这似乎是通过 PGMEA/EEP 溶剂系统和硅基表面活性剂的协同效应引起的。

如上所述, 本发明的用于液晶显示器电路的光致抗蚀剂组合物解决了用于大型基底玻璃的 MMN 涂布机中出现的污染问题, 并提高了涂层性能, 因此它能够在工业上利用, 并预期明显提高生产率。

尽管已经参考优选实施方式详细描述了本发明, 但是本领域的普通技术人员知道可以对其进行各种修改和替换而不脱离如附加的权利要求所阐明的本发明的精神和范围。

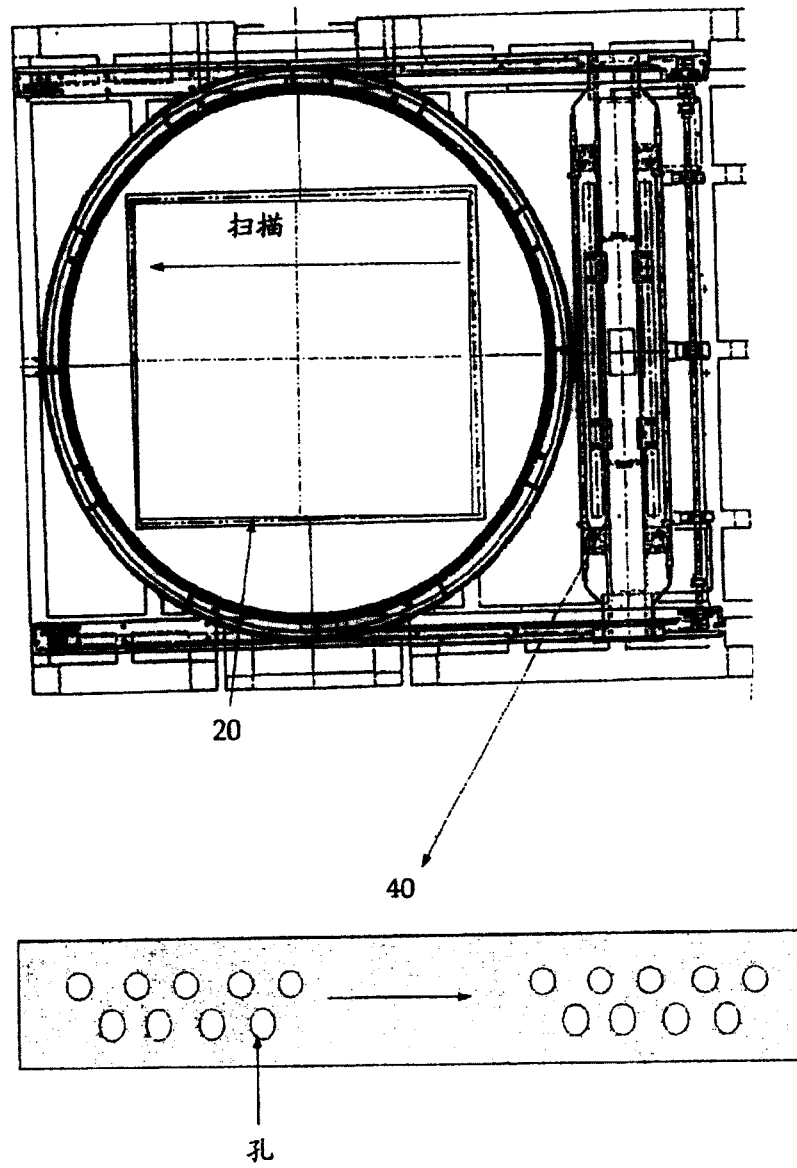


图 1

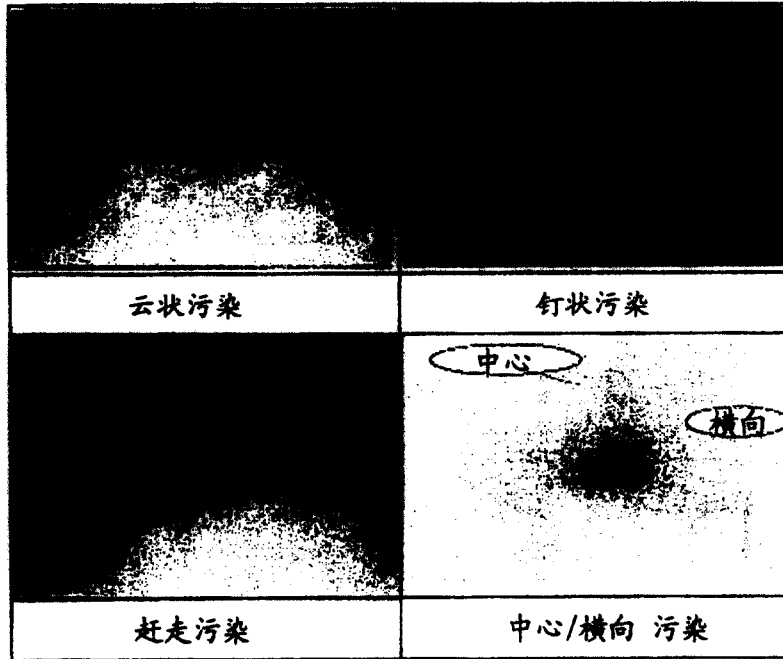


图 2

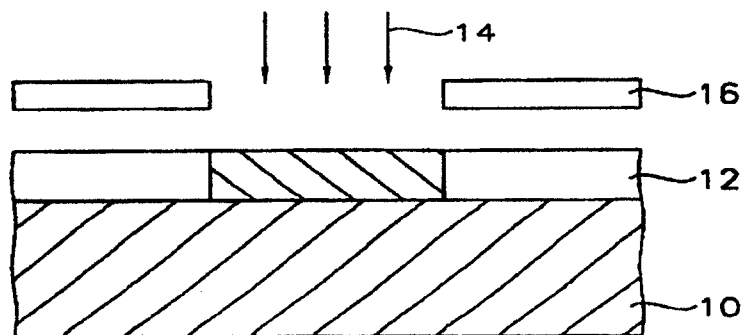


图 3

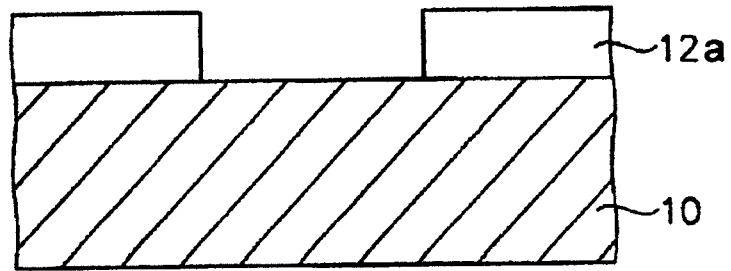


图 4

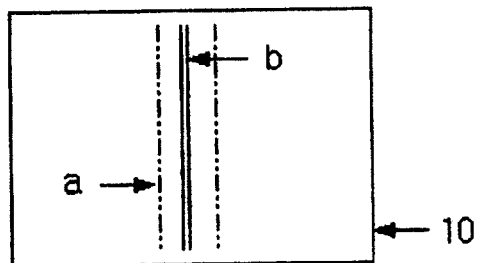


图 5

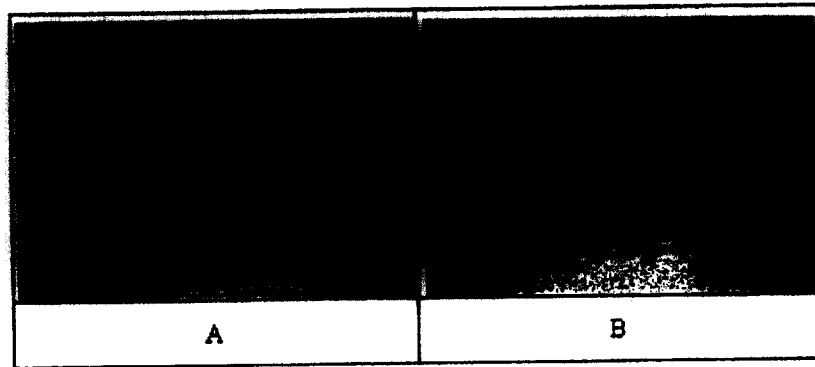


图 6a

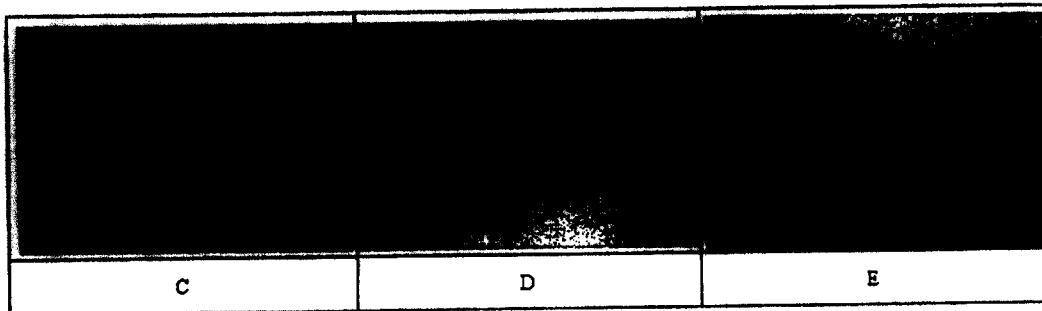


图 6b