

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580016866.0

[51] Int. Cl.

G03F 7/32 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月30日

[11] 公开号 CN 1973247A

[22] 申请日 2005.5.27

[21] 申请号 200580016866.0

[30] 优先权

[32] 2004.5.27 [33] US [31] 60/575,007

[86] 国际申请 PCT/US2005/018990 2005.5.27

[87] 国际公布 WO2005/119372 英 2005.12.15

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.24

[71] 申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 Y·H·金 R·J·小克伦普顿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 李炳爱

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

光聚合物保护层的显影剂

[57] 摘要

本发明涉及一种用来作为显影剂的组合物,该组合物含有一种表面活性剂,以改善可以含有至少50mol%含羧酸单体的光致抗蚀剂的显影。本发明也涉及使用方法。

1. 一种组合物，包含 0.1~10wt% 表面活性剂和一种选自下列组成的一组中的显影溶液：碳酸盐溶液，氢氧化钠溶液，氢氧化钾溶液，和氢氧化四甲铵溶液。

2. 权利要求 1 的组合物，其中该表面活性剂是阴离子型的。

3. 权利要求 1 的组合物，其中该表面活性剂是非离子型的。

4. 权利要求 1 的组合物，其中该表面活性剂是阴离子型表面活性剂与非离子型表面活性剂的混合物。

5. 权利要求 2 的组合物，其中该表面活性剂选自下列组成的一组：磺基琥珀酸二烷酯钠、二苯醚二磺酸烷酯钠、二苯醚二磺酸烷酯钠、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯钾盐、烷磺酸钠、以及含有 2,2',2''-次氨基三(乙醇)作为抗衡阳离子的上述任何一种的衍生物。

6. 权利要求 3 的组合物，其中该表面活性剂选自下列组成的一组：甘油酯、胺氧化物、炔醇衍生物、硅酮、氟化合物、和碳水化合物衍生物。

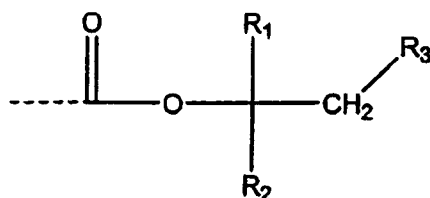
7. 使一种涂层中涂布材料溶解的方法，包含使该涂层暴露于权利要求 1~6 中任何一项的组合物。

8. 权利要求 7 的方法，其中该涂层包含电子器件中的保护层。

9. 权利要求 7 的方法，其中该涂层包含一种光致抗蚀剂材料。

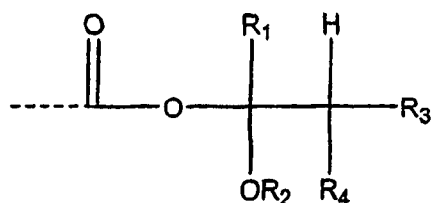
10. 权利要求 9 的方法，其中该光致抗蚀剂材料包含一种聚合物，该聚合物包括至少 50mol% 含有选自下列一组的结构的单体：

(a)



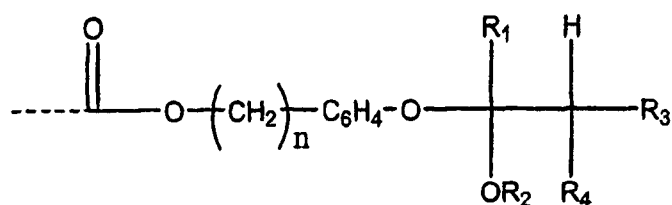
式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个线型或环状碳原子的烷基；

(b)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环；和

(c)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环。

光聚合物保护层的显影剂

本申请要求 2004 年 5 月 27 日提交的美国临时申请 No. 60/575.007 的权益，该申请的全文作为本文的一部分列入以用于所有目的。

技术领域

本发明涉及一种组合物及其使用方法。该组合物是一种在从厚膜糊制备的电子器件的制作中施用到一种保护层上的显影剂。

背景技术

本发明涉及一种组合物，及其与一种保护层一起用于制造电子器件的方法。该组合物用来作为一种显影剂。

在各种电子器件制造方法中，给一种基材涂布一个导电层，随后涂布一种厚膜糊。该厚膜糊可以含有玻璃料、导体、可光成像聚合物等材料，且通常含有溶剂。在这些器件的制造中，可光成像保护层可以用来使一种可光成像厚膜沉积物与这些电子器件的其它元件例如用来作为电极的导电层绝缘。

在这些器件当中的一些器件中，产生的一个问题在于，该厚膜糊中使用的溶剂—通常为酯型或醚型溶剂—往往侵蚀该聚合物保护层而且可能导致短路。这会导致该基材表面上的诸多问题，例如，当该层暴露于该厚膜糊时该保护层从该基材上剥离或溶解下来。

这个问题的一种解决方案业已介绍于专利申请 PCT/US03/36543 中，该申请公开了一种使用从基于 50mol% 以上甲基丙烯酸单体的聚合物制备的厚膜糊的系统。这种类型的系统的常用显影剂是一种稀碳酸钠或氢氧化四甲铵溶液。

在本发明中，该显影剂中少量表面活性剂的添加改善了显影时间和所显现影像的清洁度。本发明尤其可用于使一种从含有高水平羧酸的光致抗蚀剂材料制备的保护层显影。

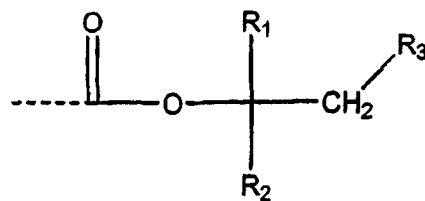
发明内容

本发明的一种实施方案是一种组合物，该组合物包括 0.1~10wt%

表面活性剂，和一种选自下列组成的一组的显影溶液：碳酸盐溶液，氢氧化钠溶液，氢氧化钾溶液，和氢氧化四甲铵溶液。

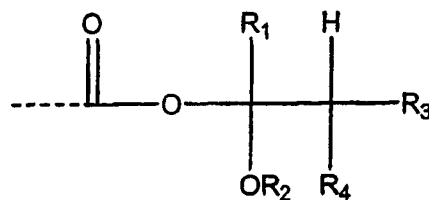
本发明的另一种实施方案是通过使一种涂层暴露于以上所述组合物而使该涂层中的涂布材料显影的方法。该涂层可以呈一种从光致抗蚀剂材料制备的保护层的形式。该光致抗蚀剂还可以从一种包括至少50mol%有选自下列一组的结构的单体的聚合物制备：

(a)



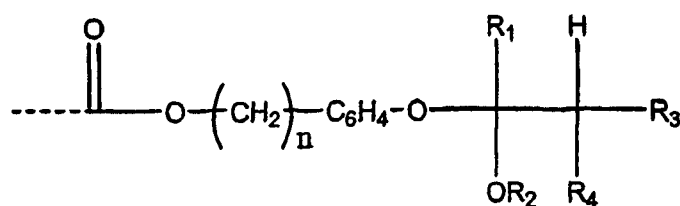
式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个线型或环状碳原子的烷基；

(b)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环；和

(c)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环。

具体实施方式

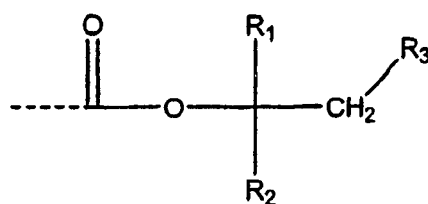
本发明提供一种适用于使一种保护层、例如从含有高水平羧酸的光致抗蚀剂材料制备的保护层显影的组合物及其使用方法。这些光致抗蚀剂材料可以用于与也使用厚膜糊印刷技术的电子器件制造有关的保护层中。

这种类型的电子器件制造的适用显影剂典型地包括碳酸盐溶液例如碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、或氢氧化四甲铵溶液。该显影剂中少量表面活性剂改善了显影时间和所显现影像的清洁度。

“Novalac-型”苯酚甲醛聚合物材料典型地在从可光成像厚膜糊例如 Fodel® 银糊（杜邦公司，特拉华州威尔明顿）制作电子器件的工艺过程中用来作为一种保护层中的光致抗蚀剂材料。这样一种保护层的作用是维持该厚膜沉积层与其它基材结构之间的间隔，以防止该厚膜糊对底部基材的沾污。如以上提到的，在一些情况下，底部基材的沾污可能导致短路。该保护层最终是通过与未成像厚膜材料一起溶解去除的。然而，人们经常发现这些保护层在该糊料施用到该保护层顶上的过程期间受到损害。该损害的原因是要么该保护层被糊料干燥过程期间发生的溶剂蒸气溶解，要么该光致抗蚀剂材料由于这些蒸气的增塑而塑性形变。丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、二丁基卡必醇、邻苯二甲酸二丁酯、texanol 和 茛品醇是当前用于厚膜糊配方中的溶剂的实例。

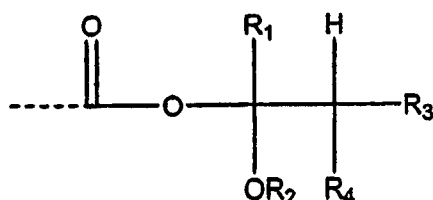
一种适用的且往往较好的光致抗蚀剂材料包括一种聚合物，其中该聚合物中的单体的至少 50mol% 包含一种选自下列组成的一组的结构：

(a)



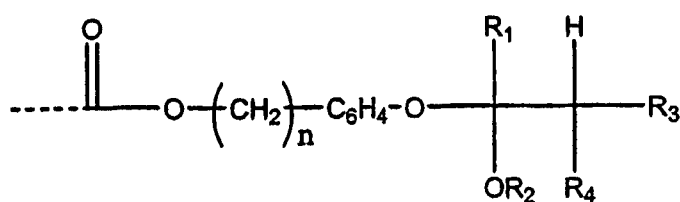
式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个线型或环状碳原子的烷基；

(b)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环；和

(c)



式中 R_1 是氢或低级烷基； R_2 是低级烷基；且 R_3 和 R_4 独立地是氢或低级烷基；且其中低级烷基包括有 1~6 个碳原子的烷基，且 R_1 和 R_2 、或 R_1 和 R_3 或 R_4 中任意一个、或 R_2 和 R_3 或 R_4 中任意一个结合形成一种 5 员、6 员或 7 员环。

该光致抗蚀剂材料典型地也包括光致酸引发剂和/或光致酸发生剂。该光致引发剂可以选自惯常光致酸发生剂，例如芳香族磷氟化铈或铈氟化铈、或有类似阴离子的芳香族碘鎓盐。其它适用的光致酸发

生剂的描述见 J.V.Crivello 的论文

"The Chemistry of Photoacid
Generating Compounds" in Polymeric Materials Science
and Engineering, Vol. 61, American Chemical Society
Meeting, Miami FL, Sect. 11-15, 1989, pp. 62-66

及其参考文献。所选择的光致酸发生剂在显影阶段期间不应发生分解或溶解。适用的非离子型光致酸发生剂包括 PI-105 (Midori Kagaku 公司, 日本东京) 等, 或高分子量光致酸发生剂例如 Cyracure UVI 6976 (Dow Chemical 公司, 密苏里州米德兰), 或 CD-1012 (Aldrich Chemical 公司, 威斯康星州密尔沃基)。

在本发明方法用来制造电子器件时, 将光致抗蚀剂的 0.5-5 μ m 厚涂层施用到一种基材上, 充当一个保护层。该光致抗蚀剂材料是从有侧链不稳定酸基的聚合物和光活性试剂制备的。这样一个涂层可以通过以一种适当有机溶剂进行旋涂或使用刮刀的台涂来获得。用于施用该涂层的较好有机溶剂是丙二醇-1-甲基醚-2-乙酸酯 (PGMEA) 或环己酮。其次, 该溶剂是通过用电热板在约 70~100 $^{\circ}$ C 将该基材加热典型地约 1~3 分钟脱除的。

然后, 该涂层容易地经由透过掩膜的紫外光照射产生图案。紫外光照射随后热处理会使酸不稳定的侧链基团断裂而使酯转化成酸。对于 248nm 以上的更大波长来说, 可能理想的是在该光致抗蚀剂材料中包括少量 (10~1000ppm) 能增加紫外光吸收的光敏剂。适用的光敏剂可以包括异丙基噻吨酮 (ITX)、2,4-二乙基-9H-噻吨-9-酮 (DETX)、二苯甲酮。紫外光照射剂量是 50~3000mJ/cm²。

然后进行曝光后烘烤, 其条件典型地是约 120~140 $^{\circ}$ C 和约 1~3 分钟。这种处理导致该保护层的曝光区可溶于水碱性显影溶剂。适用的碱性显影溶剂可以包括碳酸盐溶液或低浓度氢氧化钠或氢氧化钾溶液。较好, 可以使用商品水碱性显影剂, 例如 Clariant Corporation 的 AZ 300 (AZ Electronic Materials, 新泽西州索默维尔)。

显影之后, 该保护层就充当一种图案化模版。然而, 由于该保护层的剩余区域仍可溶于有机溶剂中, 因而这些区域与该厚膜糊的兼容性受到限制。该保护层可以通过对紫外光曝光和随后的热处理而转化

成一种不可溶于厚膜糊中采用的共同有机溶剂的、含有高水平多羧酸的薄膜。该紫外光照射剂量典型地是约 $50\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。曝光后烘烤条件典型地是约 $120\sim 140^\circ\text{C}$ 和 1~3 分钟。

然后，将一种厚膜糊沉积在该保护层上。较好的厚膜糊是一种可以用碱水溶液显影的可负成像的厚膜糊，例如 Fodel® 银糊（杜邦公司，特拉华州威尔明顿）。该厚膜糊也可以包括碳纳米管，以供场致发射显示应用。该厚膜糊用丝网印刷等方法施用到该转化的保护层顶上，使得该糊能填充通过光致显影而在该保护层上发生的图案化模版上的空位。随后，该厚膜糊通过玻璃等透明基材进行光照射。在通过光成像去除该保护层的情况下位于该图案化模版上的糊会优先成像。

当该糊在照射时负显影时，该糊变得不可溶于显影溶剂。典型地，这些厚膜糊是通过轻微喷洒一种碱水溶液显影的。未成像的糊是在一段称为清涂时间（time-to-clear, TTC）的时间长度内洗掉的。典型地，该喷洒将持续该 TTC 的约 1.5~约 3.0 倍。当该照射的保护层可溶于该碱水溶液中时，它是在该未成像厚膜糊随着喷洒显影而去除的同时去除的。

适合用于这种方法的显影剂典型地是一种碳酸盐溶液例如碳酸钠溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液、或氢氧化四甲铵溶液。该显影剂中少量表面活性剂的添加改善了显影时间和所显现影像的清洁度。在显影剂和表面活性剂的组合物中，以该组合物的总重量为基准，该表面活性剂是以约 0.1~10wt% 表面活性剂的数量存在的。

表面活性剂是一种由溶解度趋势相反的基团组成的分子，即一个或多个基团对该分子或离子溶解于其中的那个相有亲合力，且一个或多个基团是与该介质相憎的。表面活性剂是按照该表面活性片断上的电荷分类的。在阴离子型表面活性剂中，这种片断带有负电荷；在阳离子型表面活性剂中，该电荷是正的；在非离子型表面活性剂中，该分子上没有电荷且增溶效果可以由诸如羟基或氧乙烯基团长链供给；而在两性离子型表面活性剂中，增溶效果是由该分子中的正电荷和负电荷两者提供的。阴离子型表面活性剂的亲水增溶基团包括羧酸根、磺酸根、硫酸根（包括硫酸化醇类和硫酸化烷基苯酚类）、磷酸根（磷酸酯根）、N-酰基肌酸根、和酰化蛋白质水解物。阳离子型表面活性剂是由胺基和铵基增溶的。除聚氧乙烯外，非离子型表面活性剂包括

羧酸酯、失水山梨糖醇酯、脂肪酸的二醇酯、烷基聚苷、羧酰胺、和脂肪酸葡萄糖酰胺。这些表面活性剂的混合物也是有效的。

适用阴离子型表面活性剂的实例包括磺基琥珀酸二烷酯钠、二苯醚二磺酸烷酯钠、二苯醚二磺酸烷酯钠、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯钾盐、烷磺酸钠、或者含有 2,2',2''-次氨基三(乙醇)作为抗衡阳离子的上述任何一种的衍生物。

非离子型表面活性剂因其电中性而在化学掺合物和混合物中是非常有用的。这些表面活性剂为制备和结构提供了高度灵活性。这是通过聚合期间亲水基团与疏水基团的大小与比例的小心控制达到的。最近,除通常知道的乙氧基化物外,也已经发现非离子型表面活性剂例如甘油酯、胺氧化物、炔醇衍生物、硅酮、氟化合物、和碳水化合物衍生物是有用的。乙氧基化物表面活性剂的典型实例是 DOWFAX (Dow Chemical 公司, 密苏里州米德兰), 后者是通过使环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、和/或环氧丁烷(BO)聚合于同一分子中生产的。氧化物添加的比例和顺序连同引发剂的选择一起, 控制着化学性质和物理性质。非离子型表面活性剂的另一种众所周知类型是聚(氧-1,2-乙二基)- α -十一烷基- ω (Tomah Product 公司)。

替而代之以, 可以使用阴离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂的混合物。Micro-90, 即一种弱碱性水溶液(International Products 公司, 新泽西州伯灵顿), 对本发明是特别有效的。少量 Micro-90 溶液向各种浓度的碳酸钠中的添加, 能有效地使由至少 50mol% 有羧基的单体构成的聚合物保护层显影。

本发明的有利效果由如下所述的一系列实施例予以证实。这些实施例所依据的本发明实施方案只是说明性的, 而且不限制所附权利要求书的范围。

实施例 1~15

将下列成分在 895.40g 乙酸丙二醇—甲醚酯中溶解成一种清澈溶液:

491g 聚(丙烯酸乙氧基三甘醇酯无规共-甲基丙烯酸叔丁酯)共聚物[单体摩尔比为 70:30, $M_n=10,400$, 多分散性(PD)=2.8],

105g Cyracure® UVI-6976 光致酸发生剂(Dow Chemical, 密苏里

州米德兰),

0.26g 1% Quanticure ITX 光敏剂/甲乙酮溶液 (Aldrich),

1.0215g 1,4,4-三甲基-2,3-二氮杂双环[3.2.2]壬-2-烯-2,3-二氧化物
(Hampford Re-search 公司, 康涅狄格州斯特拉福德),

7.364g Triton® X100 非离子型表面活性剂, 和

0.43g 2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑。

使用一把 2 密耳刮刀, 将该溶液浇铸于一种玻璃板上, 并使其风干 10 分钟。然后, 该薄膜在电热板上于 70℃ 干燥 2min。该薄膜用一种 20μm 光掩膜对一种约 2.25J/cm² 宽带紫外光曝光, 然后在电热板上于 120℃ 热处理 2min。该成像部分是通过在如表 1 中所显示的时间内喷洒一种含有也如表 1 中所显示的碳酸盐和 Micro 90 成分的显影溶液显影的。然后, 该薄膜用去离子水洗涤 1min, 然后在电热板上于 90℃ 干燥 30 秒钟。剩余薄膜整体曝光于一种 1.5J/cm² 紫外光、然后在 120℃ 热处理 2min。该剩余薄膜可以用与表 1 中所显示的同一种显影剂洗涤。

表1

| | 碳酸盐浓度 wt % | Micro-90 表面活性剂 溶液 vol. % | 时间分钟 | 结果 |
|--------|---------------|-----------------------------------|------|-------|
| 实施例 1 | 0.25 | 3 | 1 | 几乎无残留 |
| 实施例 2 | 0.75 | 3 | 1 | 一些残留 |
| 实施例 3 | 0.5 | 3 | 2 | 几乎无残留 |
| 实施例 4 | 0.5 | 1 | 3 | 无残留 |
| 实施例 5 | 0.75 | 3 | 3 | 几乎无残留 |
| 实施例 6 | 0.5 | 3 | 2 | 无残留 |
| 实施例 7 | 0.75 | 1 | 2 | 残留 |
| 实施例 8 | 0.5 | 1 | 1 | 无残留 |
| 实施例 9 | 0.25 | 3 | 3 | 几乎无残留 |
| 实施例 10 | 0.5 | 5 | 1 | 无残留 |
| 实施例 11 | 0.5 | 5 | 3 | 无残留 |
| 实施例 12 | 0.25 | 1 | 2 | 无残留 |
| 实施例 13 | 0.25 | 5 | 2 | 几乎无残留 |
| 实施例 14 | 0.75 | 5 | 2 | 无残留 |
| 实施例 15 | 0.5 | 3 | 2 | 无残留 |