

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/20

G03F 7/00

H01L 21/027



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510068750.3

[43] 公开日 2005 年 11 月 9 日

[11] 公开号 CN 1693993A

[22] 申请日 2005.4.28

[21] 申请号 200510068750.3

[30] 优先权

[32] 2004.5.7 [33] GB [31] 0410236.4

[71] 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 李顺普 克里斯托夫·纽瑟姆
托马斯·库格勒 大卫·拉塞尔

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

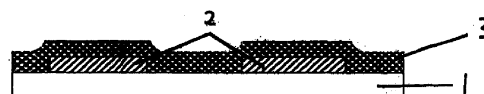
代理人 宋合成

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

[54] 发明名称 制作电子功能材料的需求图案的方法

[57] 摘要

本发明提供一种在基片(1)上形成电子功能材料(3)需求图案的方法,其包括的步骤如下:在基片上生成形成图案材料(2)的第一层,同时暴露基片剩余区域以限定所述需求图案;在所述图案材料和暴露的基片上印刷包括在液体分散剂中的电子功能材料的颗粒的悬浮液,其中所述图案材料不渗透该悬浮液;从悬浮液中去掉至少一些液体分散剂,以便能够使颗粒固结;以及将第一溶剂施加于所述固结颗粒上,所述第一溶剂可以使所述图案材料(2)溶解,并且所述固结颗粒可渗透所述第一溶剂,这样,所述图案材料与覆盖的电子功能材料(3)一同从基片上被去除。



ISSN 1008-4274

1.一种在基片上形成电子功能材料需求图案的方法，包括步骤：

在基片上生成图案材料的第一层，同时使暴露的基片区域去限定所
5 述需求图案；

在所述图案材料和暴露的基片上印刷包括在液体分散剂中的电子
功能材料的颗粒的悬浮液，其中所述图案材料不渗透该悬浮液；

从悬浮液中去掉至少一些液体分散剂，以便能够使所述颗粒固结；
以及

10 将第一溶剂施加于所述固结颗粒上，所述第一溶剂可以使所述图案
材料溶解，并且所述固结颗粒可渗透所述第一溶剂，这样，所述图案材
料与覆盖的电子功能材料一同从基片上被去除。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

所述形成图案材料是光致抗蚀剂，并且通过沉积光致抗蚀剂层以形
15 成所述需求图案，并接着通过照相平版印刷技术去除光致抗蚀剂的选择
部分以生成所述第一层。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：

所述图案材料是热塑性聚合材料，并且通过设置热塑性聚合材料层
以形成所述需求图案，并接着通过微型凹凸印刷所述层以生成所述第一
20 层。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于：

所述热塑性聚合材料是聚甲基丙烯酸甲酯。

5. 根据前述任何一项权利要求所述的方法，其特征在于：

所述电子功能材料的悬浮液呈胶质状。

25 6. 根据前述任何一项权利要求所述的方法，其特征在于：

所述悬浮液通过以液滴形式喷射而进行印刷。

7. 根据前述任何一项权利要求所述的方法，其特征在于：

通过在室温中干燥，或通过热接触、微波照射、入射红外线辐射或
通过使所述印刷的悬浮液处在比大气压要低的较低压力下加热的加速
30 干燥的方法实现从悬浮液中去掉至少一些液体分散剂。

8. 根据前述任何一项权利要求所述的方法, 其特征在于, 所述液体分散剂是水。

9. 根据前述任何一项权利要求所述的方法, 其特征在于, 所述第一溶剂是丙酮。

5 10. 根据前述任何一项权利要求所述的方法, 其特征在于, 所述电子功能材料是绝缘体。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其特征在于:
所述绝缘体是二氧化硅、云母、胶乳或电介质聚合物。

12. 根据权利要求 1-9 中任何一项所述的方法, 其特征在于, 所述
10 电子功能材料是半导体。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其特征在于:
所述半导体是碳纳米管、层状过渡金属二硫属元素化物的薄片、并五苯颗粒或有机半导体聚合物。

14. 根据权利要求 13 所述的方法, 其特征在于:
15 所述有机半导体聚合物是聚 3-己基噻吩。

15. 根据权利要求 1-9 中任何一项所述的方法, 其特征在于, 所述电子功能材料是导体。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其特征在于:
所述导体是金属、氧化铟锡、氧化锡、聚噻吩、聚苯胺或聚吡咯。

17. 根据权利要求 16 所述的方法, 其特征在于:
20 所述聚噻吩可以是聚(3, 4-乙烷基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 还进一步包括步骤:
在施加所述第一溶剂后, 通过溶解在 N-甲基吡咯烷和异丙醇中的 D-山梨糖醇对所述固结颗粒进行处理。

19. 根据权利要求 17 所述的方法, 还进一步包括在施加第一溶剂后, 通过包含交联剂的第二溶剂对所述固结颗粒进行处理的步骤。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的方法, 其特征在于:
对所述固结颗粒进行退火, 以便在对所述固结颗粒进行处理之后, 使其表面光滑。

21. 一种制作场效应晶体管的方法, 其包括根据权利要求 15-20 中

任何一项所限定的方法在基片上形成导体需求图案的步骤，所述图案限定源极和漏极，沉积与源极和漏极电气接触的半导体层，在所述半导体层上沉积绝缘层，并在所述绝缘层沉积栅极。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于：

5 所述绝缘层通过根据权利要求 10 或 11 的方法进行沉积，和/或所述半导体层根据权利要求 12-14 中任何一项沉积。

23. 根据权利要求 21 所述的方法，其特征在于：

所述半导体层通过以液滴形式喷射或通过凹板移印进行沉积。

24. 根据权利要求 21 或 23 所述的方法，其特征在于：

10 所述绝缘层通过以液滴形式喷射或通过凹板移印进行沉积。

25. 一种在普通基片上制作的场效应晶体管的阵列，其特征在于：

所述各个场效应晶体管根据权利要求 22-24 中任何一种方法进行制作。

26. 根据权利要求 21-25 中任何一项所述的方法，其特征在于：

15 所述栅极可以通过以液滴形式喷射或通过凹板移印进行沉积。

27. 根据权利要求 20-26 中任何一项所述的方法，其特征在于，所述半导体层由有机半导体聚合物形成。

28. 根据权利要求 20-27 所述的方法，其特征在于，所述绝缘层由聚甲基丙烯酸甲酯形成。

20 29. 根据权利要求 20-28 中任何一项所述的方法，其特征在于：

所述栅极由聚(3, 4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸形成。

30. 一种在基片上形成电子功能材料的需求图案的方法，其特征在于按照图 1-3、5 和 6 所述的步骤进行制造。

制作电子功能材料的需求图案的方法

5 技术领域

本发明涉及一种在基片上制作电子功能材料需求图案的方法，并且可以应用于制作具有这种电子功能材料图案的薄膜式晶体管。

背景技术

10 目前，电子功能材料主要采用照相平版印刷术进行形成图案。这种技术可以使形成于基片上的元件具有很高的分辨率。照相平版印刷术的主要缺点在于其设备昂贵，需要许多加工步骤，并且由于采用减除（subtractive）技术，还需要大量的原材料。

众所周知，在基片上制作电子装置的现有技术是通过印刷设置材料。为了减少加工成本，这些方法现在已经得到进一步的发展，其方法之一是采用爱普生的微液体技术。由于通过印刷设置实际上是添加材料，所以与照相平版印刷术相比，微液体技术需要较少的电子功能材料，以及较少的加工步骤。然而，至今为止，与照相平版印刷术相比，微液体技术具有两个主要缺点。首先，在自由形态微液体技术中所获得的分辨率要比通过照相平版印刷术所获得的分辨率要差。其次，很难提供墨水的配方，以使在打印头上圆满地实现精确喷射，但是在墨水沉积和烘干之后所得材料的电子性能对于制作诸如薄膜式晶体管电子元件而言是足够高的。

25 发明内容

本发明的目的在于提供一种形成图案的方法，其可以减少对照相平版印刷技术的需求，但又能保持后者能获得高分辨率的能力。

本发明的另一目的在于提供一种可以应用印刷技术的形成图案的方法，其可以不需要优化用于精确沉积的墨水配方，从而使得对所得材料

30 料的电子性能的墨水配方进行优化。

在其最广泛的方面，本发明提供一种在基片上制作电子功能材料的需求图案的方法，包括步骤如下：在基片上生成图案材料的第一层，同时使暴露的基片区域限定为所述需求图案；在所述图案材料和暴露的基片上印刷包括在液体分散剂中的电子功能材料的颗粒的悬浮液，其中所述图案材料不渗透该悬浮液；从悬浮液中去掉至少一些液体分散剂，以便能够使颗粒固结（consolidate）；以及将第一溶剂施加于所述固结的颗粒上，所述第一溶剂可以使所述图案材料溶解，并且所述固结的颗粒可渗透所述第一溶剂，这样，所述图案材料与覆盖的电子功能材料一同从基片上被去除。

10 将第一溶剂用于溶解和去除图案材料以及任何覆盖的电子功能材料，可以使得剩余的电子功能材料的图案能够精确地限定，看起来象其被沉积的一样，或者通过用诸如照相平版印刷技术之类的高分辨率技术的方式进行限定。

此外，由于与用于传统的照相平版印刷技术中的诸如旋涂或浸涂之类的技术相比，印刷技术可以更精确地沉积电子功能材料，那么在去除的步骤中，较少的电子功能材料被浪费。这种优点还是十分明显的，尽管印刷技术本身并不足够精确以便能够将电子功能材料直接沉积成需求图案，以获得足够高的分辨率。

在此说明中的“印刷”意味着“喷墨印刷”或“凹板移印”或任何能够以可控的方式在材料层上沉积，以便在基片上的预选区域上生成需求图案的技术。“喷墨印刷”意味着在从用微小液滴形式的打印头上沉积包括悬浮液的液体。

图案材料可以是光致抗蚀剂，并且需求图案可以通过沉积光致抗蚀剂层而形成，并接着通过照相平版印刷技术去除光致抗蚀剂的所选部分以生成第一层。照相平版印刷技术是高分辨率的技术，其可以使得电子功能材料的获得的图案在溶解和去除光致抗蚀剂后能够更加精确地限定。

图案材料可选择地是通过激光转移技术或通过热转移印刷相类似的方法进行沉积。

30 图案材料同样可以是热塑性聚合材料，并且需求图案可以通过沉积

热塑性聚合材料层而形成，并接着通过微型凹凸印刷所述层以生成第一层。热塑性聚合材料可以在升高的温度下，也就是说，在液态中进行微型凹凸印刷。微型凹凸印刷技术同样也是高分辨率的技术。

热塑性聚合材料可以是特别适合于通过微型凹凸印刷形成图案的聚甲基丙烯酸甲酯。

电子功能材料的悬浮液可以是胶状的。胶体特别适用于制作电子功能材料的图案。在悬浮液中的电子功能材料颗粒的平均尺寸优选为 0.01 至 1 微米。

悬浮液可以通过以液滴形式射出的方式印刷（喷墨印刷），这种印刷方法可以很快地通过传统的喷墨印刷技术实现。

印刷的悬浮液可以在干燥步骤中进行干燥以去除至少一些液体分散剂。干燥可以在室温中进行或者可以通过热接触、微波照射、入射红外线辐射或通过使印刷的悬浮液处在比大气压要低的较低压力下的加速干燥的方法加热实现。这些方法中的任何一种可以用于去除至少一些液体分散剂，并且采用加速干燥的方法之一可以有效地减少使颗粒固结的所需时间。

液体分散剂可以是自由获得的水，以及用于电子功能材料的各种颗粒的有效液体分散剂。

第一溶剂可以是有机溶剂，诸如醚或酮。特别优选的是价格便宜，并且能有效地对许多不同类型的图案材料进行溶解的丙酮。

电子功能材料可以是电绝缘体，例如二氧化硅、云母、胶乳或电介质聚合物颗粒。这些材料中的任何一种都适用于形成例如薄膜式晶体管的绝缘元件。

电子功能材料可以是半导体材料，例如碳纳米管、化合物半导体如硒化镉、层状过渡金属二硫属元素化物的薄片、并五苯颗粒或有机半导体聚合颗粒。有机半导体聚合颗粒可以是聚-3-己基噻吩。这些材料中的任何一种都适用于形成例如薄膜式晶体管的半导体元件。

电子功能材料可以是电导体，例如金属、氧化铟锡、氧化锡、聚噻吩、聚苯胺或聚吡咯。聚噻吩可以是聚(3,4-乙烷基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸。这些材料中的任何一种都适用于形成例如薄膜式晶体管的元

件。

当电子功能材料是聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸时，在施加第一溶剂后，固结颗粒可以通过溶解在N-甲基吡咯烷和异丙醇中的D-山梨糖醇进行处理。这种处理增强了聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸的获得的图案的电导率。

当电子功能材料是聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸时，在施加第一溶剂后，固结颗粒可以通过包含诸如 Silquest® 的交联结合剂之类的第二溶剂进行处理。这种处理方法改善了聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸的机械特性。

当固结颗粒由聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸中形成时，可以进行退火，以便在对所述固结颗粒进行处理之后，使电子功能材料的图案表面光滑，退火可以从固结颗粒中去除残留溶剂，从而导致更紧凑的形态，以及增加的电导率。

如果电子功能材料是导体，那么在制作场效应晶体管中，优选需求图案采用源极和漏极的形式。制作过程包括步骤：沉积与源极和漏极电气接触的半导体层，在半导体层上沉积绝缘层，并在绝缘层沉积栅极的步骤。这种场效应晶体管可以很快并精确地制作。

场效应晶体管可以通过以上述的方式沉积绝缘体需求图案，和/或通过上述的方式沉积半导体需求图案以进行制造。这样，半导体和/或绝缘体可以精确地沉积成源极和漏极。

半导体层可以由有机半导体聚合材料如聚3-己基噻吩形成，有机半导体聚合材料可以通过以液滴的形式（喷墨印刷）喷射或通过凹板移印进行沉积；绝缘层可以从通过以液滴的形式（喷墨印刷）喷射或通过凹板移印沉积聚甲基丙烯酸甲酯形成；栅极可以从通过以液滴的形式（喷墨印刷）喷射或通过凹板移印沉积聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸形成。这些材料以及沉积方法各用于很好实现精确制作场效应晶体管的目的。但是，各种沉积方法可以用于各个材料。

场效应晶体管的阵列可以制作在普通基片上，其中半导体层各通过以液滴形式喷射或通过凹板移印进行沉积。采用诸如以液滴形式喷射或通过凹板移印，或本发明提供的图案形成方法之类的精确印刷技术可以

沉积半导体的图案，从而覆盖在场效应晶体管的源极和漏极，而不会与相邻场效应晶体管的半导体覆盖层电气接触。

场效应晶体管的阵列可以制作在普通基片上，其中绝缘层各通过以液滴形式喷射或通过凹板移印进行沉积。采用诸如以液滴形式喷射或通过凹板移印，或本发明提供的图案形成方法之类的精确印刷技术可以沉积绝缘层，从而只覆盖一个场效应晶体管的源极和漏极，这样各源极和漏极的部分暴露，并且可以沉积场效应晶体管的漏极和相邻场效应晶体管的栅极之间的电气接触，而不需要产生过孔或采用其他破坏性的加工。

上述精确限定的电子功能材料图案同样也适合于形成其他电路、磁路和光学回路、生物芯片以及微电子机械系统。

在本说明中，“PEDOT:PSS”意味着聚(3,4-乙烯基二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸，“PMMA”意味着聚甲基丙烯酸甲酯，“P3HT”意味着聚-3-己基噻吩。

15

附图说明

参照附图对本发明的优选实施方式进行详细说明，本发明的上述和/或其它方面和优点将得到更加清晰地理解，其中在整个说明书中采用相同的数字标号。

图 1 是显示根据本发明的具体实施方式的基片在制作的第一阶段的侧视图；

图 2 是显示图 1 的基片在制作的第二阶段的示意图；

图 3 是显示图 1 的基片在制作的第三阶段的示意图；

图 4 是图 3 所示的基片在制作的第三阶段浸没于丙酮中的侧视图；

图 5 是图 1 的基片在制作的第四阶段的侧视图；

图 6 是图 1 的基片在制作的第五阶段的侧视图。

图 7 是从图 1 在制作的第五阶段的基片上制作场效应晶体管的示意图；

图 8 是显示具有通过使用照相平版技术去除光致抗蚀剂的 PEDOT:PSS 图案的基片的顶视图；

图 9 和 10 显示根据本发明制作的典型源-漏极结构的顶视图；

图 11 显示根据本发明的另一具体实施方式，使用 PPA 和微型凹凸印刷制作的 PEDOT:PSS 的图案的基片的顶视图；以及

图 12 显示根据本发明的另一具体实施方式，使用 PMMA 和微型凹凸印刷制作的 PEDOT:PSS 的另一图案的基片的顶视图。

具体实施方式

首先，参照图 1，显示的是具有英国 Shipley 的 S1818 光致抗蚀剂 2 的覆盖层，由玻璃形成的基片 1。通过照相平版印刷技术去除光致抗蚀剂 2 的部分以限定出需求图案，从而产生出图 2 所示的图案。

具有大约 100 纳米的平均直径并且在分散剂水中的 PEDOT:PSS 的胶体颗粒层 3，以具有大约 30 微米的平均尺寸的液滴形式，通过经常称作喷墨印刷的加工过程喷射到基片 1 和光致抗蚀剂 2 上。然后，经过干燥步骤，使颗粒固结。获得的层具有大约 300 纳米的厚度。

PEDOT:PSS 的固结颗粒层 3 包含有少量的水。图 4 显示出水分子 4 散布于其中的 PEDOT:PSS 颗粒 3，然后使 PEDOT:PSS 层 3 浸没在丙酮 5 中。在 PEDOT:PSS 层 3 上的水分子 4 存在确保其具有疏松结块，低密度的形态。这种形态很方便使丙酮分子（未示出）通过光致抗蚀剂 2 中。丙酮 5 溶解并且去除光致抗蚀剂 2，结果，直接覆盖在光致抗蚀剂 2 上的 PEDOT:PSS 区域 3 也同样可以去除。

图 5 示出了基片 1 上获得的 PEDOT:PSS 3 的图案。去除光致抗蚀剂层 2 使在 PEDOT:PSS 3 的末端出现粗糙或尖锐的边缘 6。然后用溶解在 N-甲基吡咯烷和异丙醇中的 D-山梨糖醇对 PEDOT:PSS 3 进行处理，并且之后用在惰性溶剂中的 Silquest® 进行处理。接着使边缘 6 在 100-200 °C 的退火步骤中变平滑。图 6 显示的是平滑处理后所获得的 PEDOT:PSS 3 的图案。

上述获得的 PEDOT:PSS 3 的图案组成用于制作场效应晶体管的源极和漏极。图 7 所示的是场效应晶体管，其中通过在 PEDOT:PSS 源极和漏极 3 上印刷而沉积具有厚度为 40 纳米的 P3HT 层 7，并且在其之间能够电气连接。通过在 P3HT 层 7 上印刷而沉积具有厚度为 600 纳米的

PMMA 层 8, 最后, 通过印刷而沉积具有厚度为 300 纳米的 PEDOT:PSS 的另一层 9。P3HT 层 7 组成半导体层, PMAA 层 8 组成绝缘层, 并且 PEDOT:PSS 层 9 组成栅极。

图 8 显示通过使用本发明具体实施方式制作的 PEDOT:PSS 的图案, 其中图案材料是光致抗蚀剂。

图 9 和 10 显示根据本发明具体实施方式制作的典型的源极-漏极结构。

在本发明的可选具体实施方式中, 图案材料可以是诸如 PMMA 之类的热塑性聚合物, 接着其可以通过微型凹凸印刷形成图案, 并具有 300 纳米的厚度。除了光致抗蚀剂 2 层由热塑性聚合物替代之外, 与图 2 中所示的结构相似的结构可以在本具体实施方式中获得。

图 11 和 12 显示通过采用根据本发明的另一具体实施方式的方法制作 PEDOT:PSS 的图案, 其中图案材料是 PMMA, 并通过微型凹凸印刷技术形成图案。

在液体分散剂中的电子功能材料的胶体可以是金属、氧化铟钛、氧化锡、聚苯胺、聚吡咯的胶体; 诸如硅、锗、硒、碳纳米管、C₆₀ 之类的元素半导体; 诸如层状过渡金属二硫属元素化物的薄片、砷化镓、磷化铟之类的化合物半导体; 诸如并五苯颗粒之类的小分子有机半导体; 有机半导体聚合物颗粒; 或诸如二氧化硅、云母、胶乳或电介质聚合物颗粒之类的绝缘体。

当电子功能材料是金属胶体时, 合适的后续图案处理是加温退火, 从而使电导率有很大的增加。当电子功能材料是聚苯胺时, 合适的后续图案处理是通过采用甲酚进行“二次掺杂”, 从而使电导率有很大的增加。

过去采用的用于去除聚合物的一些蚀刻剂在采用标准的照相平版印刷术的过程中可能使光致抗蚀剂覆盖层发生膨胀, 或甚至去除光致抗蚀剂覆盖层, 从而引起下层聚合物图案不必要的损坏。虽然这个问题可以通过采用氧等离子体蚀刻克服, 这种技术需要昂贵的设备。采用由本发明提供的形成图案的方法用于使聚合物形成图案, 无论是绝缘体、半导体还是导体, 可以避免对这种蚀刻剂的需要。各种可以用于使光致抗蚀

剂层溶解的诸如丙酮之类的蚀刻剂不是十分具有侵蚀性从而对适合于用作形成图案聚合物的各种聚合物产生影响。同样，也可以避免需要采用氧等离子体技术。

5 这里所描述的方法展示了两种众所周知的制作电子元件的方法的优点。配方成用于高性能、预成形电子功能材料的颗粒基“墨水”可以通过采用任何印刷技术沉积在预形成图案结构上。在喷墨印刷的过程中，由于不需要悬浮液高精度的沉积，包含电子功能材料颗粒的悬浮液的喷射特性与众所周知的微液体技术相比，一点也不重要。此外，如果
10 优选凹板移印而不是喷墨印刷的话，那么通过凹板移印可能会用合适的墨水印刷。这里所述的方法具有高分辨率的性能，并且有可能用于大范围、大批量的生产，即可以分批也可以连续输送（web）加工。

虽然本发明的一些具体实施方式已经进行了公开和说明，但是应当认为本领域的熟练技术人员可能在此基础上做出各种变更而不会脱离由权利要求所限定的发明保护范围和主题精神。

15

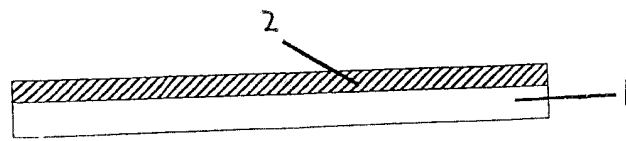


图 1

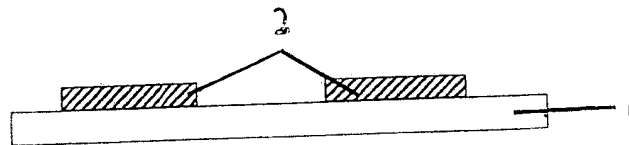


图 2

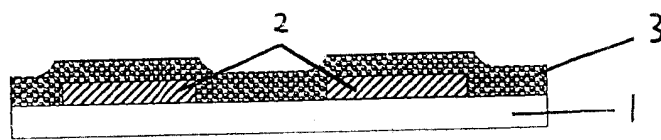


图 3

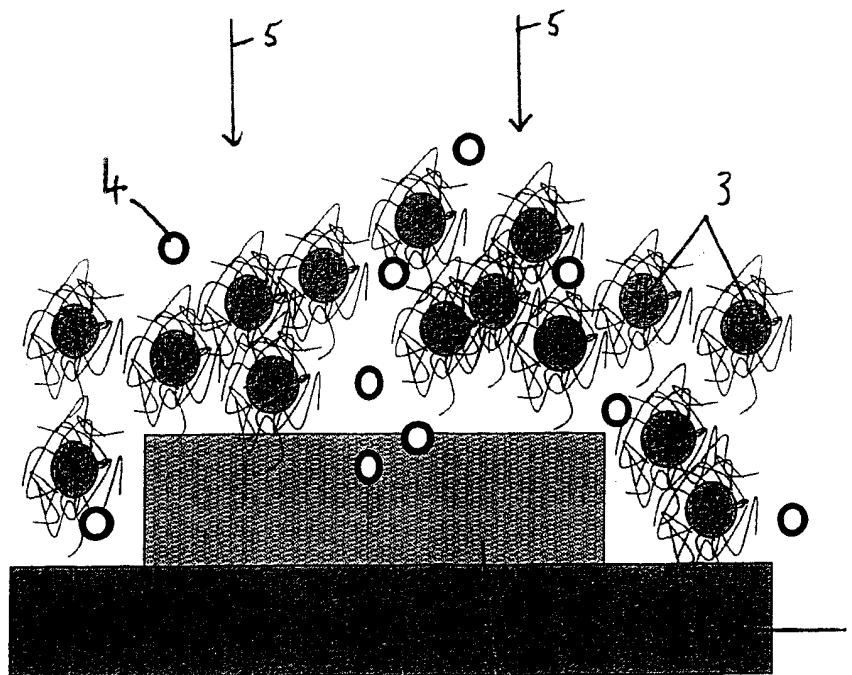


图 4

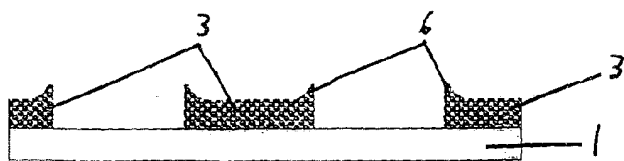


图 5



图 6

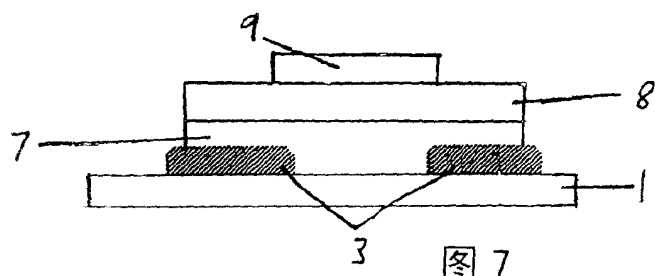


图 7

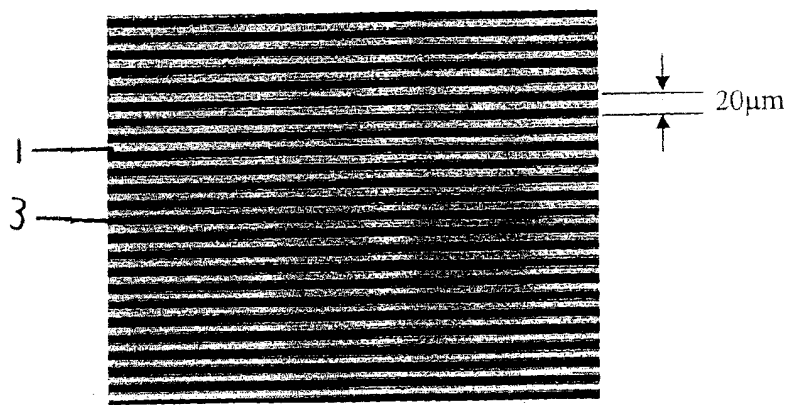


图 8

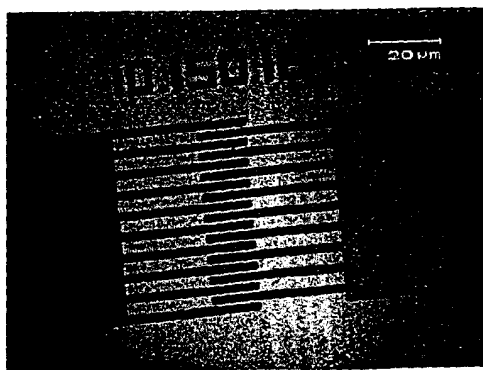


图 9

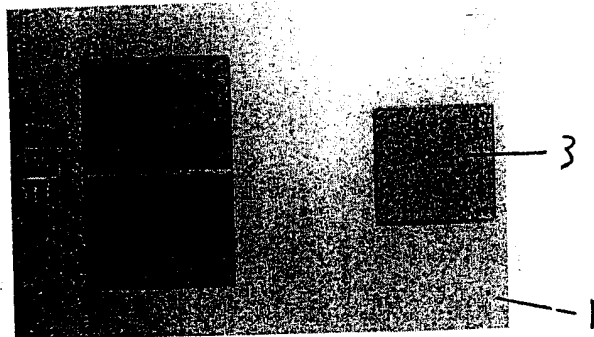


图 10

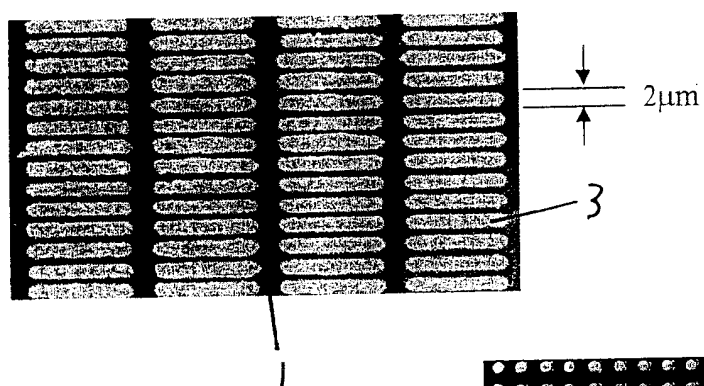


图 11

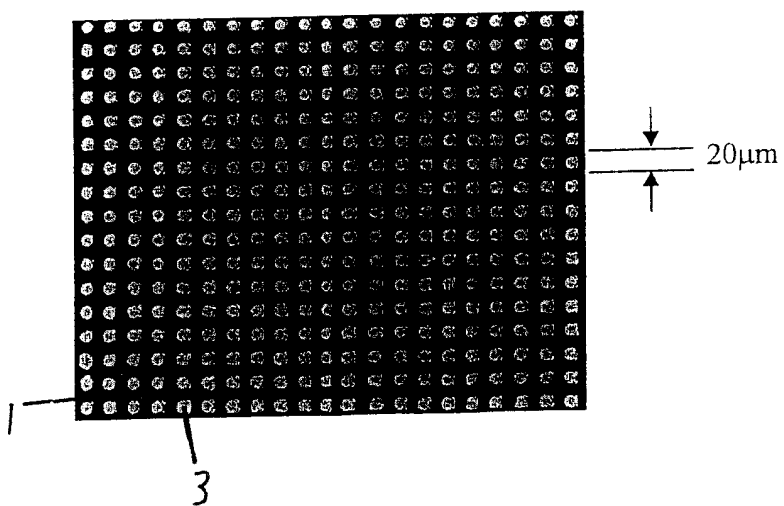


图 12