



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101868761 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 200880116812. 5

代理人 韦欣华 林毅斌

(22) 申请日 2008. 11. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

11/986169 2007. 11. 20 US

G03F 7/00 (2006. 01)

G03F 7/20 (2006. 01)

H01L 21/77 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012762 2008. 11. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/067162 EN 2009. 05. 28

(71) 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L·M·欧文 D·C·弗里曼

P·J·考德里-科万 C·杨

D·H·莱维

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

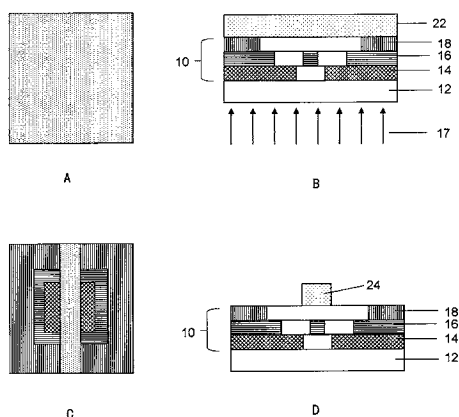
权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图 14 页

(54) 发明名称

使用与选区沉积相结合的着色掩模的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种形成结构的方法,其包括 a) 提供透明载体;b) 在透明载体的第一侧上形成彩色掩模;c) 施加含有对可见光敏感的沉积抑制剂材料的第一层;d) 通过用可见光透过彩色掩模对第一层曝光,将第一层图案化以形成第一图案,并将沉积抑制剂材料显影以提供实际上不具有沉积抑制剂材料的第一层的选区;和 e) 在透明载体上沉积功能材料第二层;其中功能材料第二层基本上只被沉积在透明载体上不具有沉积抑制剂材料的选区内。



1. 一种形成结构的方法,包括:
 - a) 提供透明载体;
 - b) 在透明载体的第一侧上形成具有彩色图案的彩色掩模;
 - c) 在形成彩色掩模之后在透明载体的第一侧或与第一侧相对的一侧上施加含有对可见光敏感的沉积抑制剂材料的第一层;
 - d) 通过用可见光透过彩色掩模对第一层曝光,将含有沉积抑制剂材料的第一层图案化以形成第一图案,其中第一图案由处于第二曝光状态的沉积抑制剂材料构成,所述第二曝光状态不同于第一涂覆状态,并将沉积抑制剂材料显影以提供实际上不具有沉积抑制剂材料的第一层的选区;和
 - e) 在透明载体上沉积功能材料第二层;其中功能材料第二层基本上只被沉积在透明载体上不具有沉积抑制剂材料的选区内。
2. 权利要求1的方法,其中所述实际上不具有沉积抑制剂材料的选区与所述由第一涂覆状态构成的第一图案部分相应。
3. 权利要求1的方法,其中所述沉积功能材料的步骤包括通过原子层沉积在所述透明载体上沉积无机薄膜。
4. 权利要求3的方法,其中所述沉积无机薄膜的步骤包括同时导向一系列气流,其中所述一系列气流依次包括:至少一种第一活性气态材料、惰性吹扫气体和第二活性气态材料,任选重复多次,其中所述第一活性气态材料能够与被第二活性气态材料处理过的基底反应以形成所述无机薄膜,其中所述第一活性气态材料是挥发性的有机金属前体化合物,其中上述工艺基本上在大气压或大气压以上进行同时在沉积过程中基底的温度低于300℃,且其中所述无机薄膜基本上只被沉积在基底表面实际上不具有所述沉积抑制剂材料的选区内。
5. 权利要求1的方法,其中所述沉积抑制剂材料施加在所述透明载体的第一侧,且其中所述选区内的所述彩色掩膜、载体和功能材料保留在结构中。
6. 权利要求1的方法,其中进一步包括在沉积所述功能材料之后除去所述沉积抑制剂材料。
7. 权利要求1的方法,其中所述彩色掩膜包括至少两个不同的彩色图案且步骤(d)使用所述彩色图案中的一个。
8. 权利要求1的方法,其中所述用于曝光的可见光的光谱基本上包含在所述彩色掩膜的吸收光谱之内。
9. 权利要求1的方法,其中所述用于曝光的可见光为白光,且所述沉积抑制剂材料针对通过彩色掩膜过滤后的光谱敏化。
10. 权利要求1的方法,其中所述功能材料通过包括凹版印刷或喷墨在内的额外印刷方法施加。
11. 权利要求1的方法,其中所述沉积抑制剂包括光引发剂和聚合物材料。
12. 权利要求1的方法,其中所述沉积抑制剂材料包括多官能丙烯酸酯树脂。
13. 权利要求1的方法,其中所述沉积抑制剂材料具有至少50Å的抑制力。
14. 权利要求1的方法,其中所述具有彩色图案的彩色掩膜形成在透明载体上与施加了所述包括沉积抑制剂的第一层和沉积了所述透明载体第二层相同的一侧,其中所述可光

图案化材料层是正性工作或负性工作的。

15. 权利要求 1 的方法,所述具有彩色图案的彩色掩膜形成在透明载体上与施加了所述包括沉积抑制剂的第一层和沉积了所述透明载体第二层相对的一侧,其中所述可光图案化材料层是正性工作的。

使用与选区沉积相结合的着色掩模的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可用于形成电学和光学元件的着色掩模方法。

背景技术

[0002] 许多电子元件的制造,包括平板显示器、RFID 标签和各种传感应用在内,都依赖于精确图案化施加在相对较大基底上的电活性材料层。这些产品由若干层不同图案化的材料组成,其中重要的是这些层处于特定的配准(registration)。图案化精确性的原因有两重。首先,必须在基底的大区域上复制图案化的特征并同时对其尺寸拥有精确控制。其次,具有这些特征的产品通常是由若干层不相同但又相互作用的图案化的层组成的,其中重要的是这些层处于特定的定位或对准。

[0003] 传统上,制造电子元器件所需的精确层对准是使用传统的照相平版印刷术实现的。在基底上沉积电活性层和光致抗蚀剂层,检测基底上已有图案的位置,使曝光掩模对准该已有图案。对光致抗蚀剂曝光,显影,蚀刻掉电活性材料。在此精确操作中,很小的温度和湿度变化都足以引入对准误差;为减少这些变化,使用了在严格环境控制下的刚性玻璃基底。另一方面,传统的印刷方法如平版胶印术、橡胶版轮转印刷术和凹板印刷术也能以极高速度施加多个层,不过覆盖精确性却低得多。

[0004] 发展在柔性或塑性基底上制造薄膜电元件(如 TFT)的印刷技术越来越吸引人的注意。这些基底机械强度高、重量更轻且通过使得能够采用卷到卷工艺(roll-to-roll processing)而最终导致了更低的制造成本。尽管柔性基底具有潜在的优势,但有许多问题会影响晶体管元件在 1 米或 1 米以上的典型基底宽度上的性能或进行对准的能力。特别是,例如,用柔性塑料基底替换传统的刚性玻璃基底后,使用传统的照相平版印刷术设备所能达到的覆盖精确度会受到严重影响。尺寸稳定性,特别是当加工温度接近载体的玻璃化转变温度时,水和溶剂溶胀性、各向异性变形和应力松弛都是塑性载体不及玻璃的关键参数。

[0005] 典型的制造涉及顺序沉积和图案化步骤。在这些制造工艺中有三类常见的对准误差:固定误差、标度误差和局部未对准。固定误差是指一个图案相对于另一个图案的一致性移位,其通常受运动控制系统的具体情况控制。具体的,系统集成的机械公差和细节从根本上决定了可以多么精确地将基底与掩模对准,或多么精确地将集成的打印装置相对于移动的卷材(web)上的对准标志定位。除固定误差之外,标度误差也是相当可观的。图案标度的误差横跨基底发生累积,可由载体尺寸变化、热膨胀和基底与图案化装置的角度位置误差而产生。尽管运动控制系统会影响角度位置,但图案标度失配主要是由载体的特征支配的。载体的热膨胀、由暴露于湿气或溶剂导致的膨胀、由暴露于高温导致的收缩、以及在储藏期间的应力松弛(蠕变)都造成图案标度误差。此外,还可能发生由各向异性变形,特别是由于输送过程涉及施加张力,而导致的局部图案失配。用于卷到卷制造的柔性载体通常会在输送方向上发生拉伸而在宽度方向上变窄。

[0006] 解决在柔性基底上制造电子器件的定位问题的方法有几种,但到目前为止仍未出

现一种主导的方法。French 等人研究了附着 / 分离 (Attach/detach) 技术,其中柔性基底被层压到刚性的载体上并走一遍传统的光刻工艺 (I.French 等,“Flexible Displays and Electronics Made inAM-LCD Facilities by the EPLaRTM Process”SID 07 Digest,第 1680-1683 页 (2007))。遗憾的是,这些技术最终只能使用目前基于玻璃的工艺的成本结构来制造柔性电子元件。Jain 的美国专利公开 US2006/0063351 记述了在基底的正反面涂覆一或多个抗蚀剂层,所述一或多个抗蚀剂层可被同时活化以在每个抗蚀剂层内产生不同的图案图象。将所述预涂布的基底插入一组预对准的掩模之间,或使用双波长无掩模直接激光写入式平版印刷系统,使正反面同时曝光。Brost 等人在美国专利 US7,100,510 中还提出了使用主动对准系统来检测预先存在的图案和对变形的补偿方案。使用此方法,不是通过保持对载体尺寸稳定性的严格规定和严格的环境控制来获得精确的图案覆盖,而是使运动控制系统针对每个基底都进行多次对准来补偿变形。Brost 等人提出的解决方案是将传统的印刷设备改造成进行主动对准,可看作是用集成打印装置交换现代化的步进器的镜头、掩模和灯。难以想象巨大的设备成本差或处理能力优势,特别是在包括变形补偿的额外工作时。制造成本优势可能将主要来自材料节约使用或省去昂贵的真空沉积步骤。

[0007] 另一种方法是采用自对准制造工艺,其可能能使低投资下的高速处理成为可能。在自对准工艺中,用于期望结构中的最重要对准的模板在一个步骤中被施加到基底上,并从该点起随后层的对准是自动的。制造自对准的 TFT 的方法已经有很多种。这些方法大多都能实现一个层与另一个层的自动对准,但未能有效地消除对在几个层之间的极其复杂的对准步骤的需要。例如,在某些 a-Si TFT 工艺中栅电极被用作“掩模”来保护沟道区域,使其免于被掺杂或使沟道区域两侧上的硅免于被激光退火。自对准制造的概念可从Kwasnick 等人的美国专利 US5,391,507、Andry 等人的美国专利 US6,338,988 以及 Battersby 的美国专利公布 2004/229411 了解到。

[0008] 一种为消除对复杂定位的需要的完全自对准工艺提供了可能性的公开技术是自对准压印光刻技术 (SAIL),如 Mei 等人在美国专利 US7,056,834 中所述。在压印光刻技术中,在电活性层上准备了可变厚度的抗蚀剂并配合一系列的化学刻蚀和材料沉积来控制光致抗蚀剂的腐蚀,从而制造 TFT 结构。然而,SAIL 工艺也存在难处。首先,对于卷材 (webs) 需要加强的纳米压印技术。其次,SAIL 工艺要求高精度的蚀刻深度控制,这可能不符合低成本工艺的需要。最后,SAIL 工艺的一个明显限制在于通过掩模制造的层不能是完全独立的。例如,利用该方法在连续层下形成开口是非常困难的,而这在矩阵背板设计中是一个基本要素。

[0009] 令人感兴趣的还有利用不涉及与真空处理和减去法图案化工艺相关的费用的低成本工艺进行材料沉积。在典型的真空沉积中,为提供必要的环境,需要大的金属室和复杂的抽真空系统。在典型的减去法图案化系统中,在真空室中沉积的大部分材料被除去,例如在刻蚀步骤中。这些沉积和减去法图案化方法投资成本高,还排除了基于连续卷材的系统的便利使用。

[0010] 可取的是采用选区沉积 (SAD) 将材料沉积与图案化相结合。顾名思义,选区沉积涉及基底的某些部分从而使材料只沉积在那些期望的或选择的区域上。在此方法中,可以对采用液相或汽相化学供给的沉积工艺加以改造使以能将材料选择性地只沉积在特定区域内的方式工作。

[0011] 原子层沉积 (“ALD”) 是可用于形成许多类型的薄膜电子元件的制造步骤的薄膜沉积技术的一个例子, 所述薄膜电子元件包括半导体器件和载体电子元件如电阻器和电容器、绝缘体、总线及其它导电结构。ALD 特别适用于形成电子仪器元件中的金属氧化物薄层。可利用 ALD 沉积的几大类功能材料包括导体、电介质或绝缘体、以及半导体。Conley Jr. 等人的美国专利 US7, 160, 819 中介绍了一种结合了图案化和通过 ALD 沉积半导体的方法。Conley Jr. 等人讨论了可用于在硅晶片上图案化氧化锌的材料。但未提供有关使用其它基底或有关其它金属氧化物的结果的信息。Sinha 等人 (J. Vac. Sci. Technol. B24 62523-2532 (2006)) 已经提到, 选区 ALD 要求将表面的指定区域掩盖或 “保护” 起来以防在这些选区内发生 ALD 反应, 从而保证 ALD 膜只在期望的未掩盖区域上成核和生长。还可以使用其中表面区域的选定区域被 “活化” 或被表面改性从而使膜只被沉积在所述活化区域上的 SAD 工艺。

[0012] 有许多材料被研究人员用作选区沉积的导向抑制剂化合物。Sinha 等人, 参考上面, 在他们的掩模层中使用了聚 (甲基丙烯酸甲酯 (PMMA))。Conley Jr. 等人使用了丙酮和去离子水连同其它工艺杂质一起作为沉积抑制剂材料。以前使用的这些导向抑制剂的问题在于它们只对导向选择的薄材料有效。另外, 为了能用于构造器件, 需要对导向抑制剂化合物进行图案化。图案化导向抑制剂的附加方法如平版印刷或喷墨的分辨率都有限。而且, 还存在仅通过选区沉积并不能解决的在最终器件中定位不同层的困难。

[0013] 因此需要一种能用于一系列薄膜材料、容易图案化、并适于以简单方式高精密度地图案化的导向抑制剂化合物。本发明促成了以简单方式进行高精密度图案化, 并解决了一或多个上述问题。

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 本发明要解决的问题是在跨越大面积复制图案化特征同时精确控制特征尺寸以及不同层中的图案化特征的定位和对准。另外, 非常希望以不需昂贵设备或昂贵工艺的方式克服这些问题。

发明内容

[0016] 总的来说, 本发明是通过一种形成结构的方法实现的, 该方法包括:

[0017] a) 提供透明载体;

[0018] b) 在透明载体的第一侧上形成具有彩色图案的彩色掩模;

[0019] c) 在形成彩色掩模之后在透明载体的第一侧或与第一侧相对的一侧上施加含有对可见光敏感的沉积抑制剂材料的第一层;

[0020] d) 通过用可见光透过彩色掩模对第一层曝光, 将含有沉积抑制剂材料的第一层图案化以形成第一图案, 其中第一图案由处于第二曝光状态的沉积抑制剂材料构成, 所述第二曝光状态不同于第一涂覆状态, 将沉积抑制剂材料显影以提供实际上不具有沉积抑制剂材料的第一层的选区; 和

[0021] e) 在透明载体上沉积功能材料第二层; 其中功能材料第二层基本上只被沉积在透明载体上不具有沉积抑制剂材料的选区内。

[0022] 发明的有益效果

[0023] 本发明的一个优点在于其提供了一种无需昂贵的对准设备和工艺就能形成对准

的层的方法。本发明的另一优点在于其提供了一种在选区沉积工艺中附加图案化无机薄膜的方法。选区沉积技术有许多潜在的优点,如省去用于薄膜图案化的蚀刻过程、减少所需的清洗步骤的数目、能图案化难以蚀刻的材料、以及能图案化难以选择性蚀刻的层状结构。另一优点在于可使用多色掩模来实现层的自动对准,所述多色掩模能以确保使用正确的掩模的颜色编码 (color coded) 的形式直接在载体上制备。另外,如建议的使用可见光曝光来图案化的沉积抑制剂材料可被用于图案化直接位于彩色掩模上的晶体管结构的所有层,例如包含透明氧化物半导体如基于氧化锌的材料的晶体管。多色掩模的优点在于具有比灰阶掩模包含更多可独立寻址的层次以及特别适用于图案化透明电子材料。

附图说明

[0024] 结合以下说明和附图,本发明的上述及其他目的、特征和优点将更加显而易见,附图中使用相同的标记来指代这些附图所共有的相同或类似特征,其中:

[0025] 图 1 和 1A 显示了位于透明载体上的蓝滤光片的图案;

[0026] 图 2 和 2A 显示了位于透明载体上的绿滤光片的图案;

[0027] 图 3 和 3A 显示了位于透明载体上的红滤光片的图案;

[0028] 图 4 和 4A 显示了位于载体材料上构成多色掩模的层状结构中的各个滤光片层;

[0029] 图 5A-5D 显示了用于选择性形成与多色掩模的蓝滤光片图案配准的材料图案的方法;

[0030] 图 6A-6D 显示了用于选择性形成与多色掩模的绿滤光片图案配准的材料图案的方法;

[0031] 图 7A-7D 显示了用于选择性形成与多色掩模的红滤光片图案配准的材料图案的方法;

[0032] 图 8A-8H 显示了通过改变穿过多色掩模的曝光用光的颜色来选择性形成三种不同图案化的结构的方法;

[0033] 图 9A-9F 显示了使用多色掩模的剥离 (lift-off) 图案化工艺的例子;

[0034] 图 10A-10F 显示了使用多色掩模的选择性蚀刻图案化工艺的例子;

[0035] 图 11A-11F 显示了使用多色掩模的选择性沉积图案化工艺;

[0036] 图 12A-14H 显示了使用透明元件和多色掩模形成多层电子器件的可能的曝光、加工和沉积步骤工序;

[0037] 图 15A 和 15B 显示了本发明的多色掩模的另一实施方案;和

[0038] 图 16A、16B 和 16C 显示了使用本发明的多色掩模形成的层状电子器件的另一实施方案。

[0039] 发明的详细说明

[0040] 为便于理解,下面详细描述了本文所用的以下术语。

[0041] 在此,术语“正”在应用于本发明的制品时是指载体上载有功能化图案层的一侧。术语“背”在此是指载体上与载有图案化功能层一侧相对的一侧。

[0042] “垂直”是指基本上垂直于基底表面。

[0043] “透明”通常表示不会吸收大量在电磁光谱可见光部分(和/或在某些变体中红外部分)的光的材料或构造。在本发明中,材料的透明度只以具体工艺步骤中所用光的颜色

为基准。透明是指至少 65% 的基准光穿过该元件。

[0044] “可光图案化”是指材料在曝光后会发生状态的变化,例如,在溶解度、粘性、机械强度、蚀刻剂或气体的渗透性、表面活性和 / 或折射率方面变化,其使得可以随后对材料进行光图案化,例如通过显影和基于光图案化去除某些区域内施加的材料。

[0045] “正性”是指在光掩模的有色部分之上的那些区域内包含材料的图案。

[0046] “负性”是指在光掩模的透明部分之上的那些区域内包含材料的图案。

[0047] “多色掩模”是指在图案化的结构中垂直对准的一组滤光层。多色掩模的彩色图案可以在不同的层内也可以在同一层内。

[0048] 薄膜晶体管 (TFT) 是一种可受益于本发明的图案化工艺的可能电子元件。以下三个限定特别涉及薄膜晶体管。

[0049] 在本文中,术语“上面”、“之上”和“之下”等,就薄膜晶体管中的层而论,是指该层相对于载体的顺序,但并不一定表示该层是直接相邻的或没有中间层。

[0050] “栅极”在用于晶体管电路构造的范围内时通常是指三端子 FET 中的绝缘栅极端子。

[0051] 上述术语说明仅用于辅助读者,不应被解释为具有小于所属领域技术人员理解的范围或解释为限制权利要求的范围。

[0052] 在本文中“沉积抑制剂材料”是指在向基底上沉积无机薄膜之前施加在基底上的材料,以及由任何可能发生的任选随后交联或其它改变该材料的反应所产生的材料。优选地,在将聚合物型可光图案化的沉积抑制剂材料施加到基底上之后可通过暴露于可见光使其交联。

[0053] 本发明的方法可用于产生含有发生固定垂直配准的图案化层的任何类型的多层结构。因此此方法能够制造可被用来充当导体、电感器、电容器、晶体管、二极管、光电二极管、发光二极管及其他电子或光电子元件的单片集成结构。此外,该图案化技术还可用于同时制造以能够产生有用的电子线路的方式排列的多个这些器件。

[0054] 在一个实施方案中,通过使用颜色编码的掩模、直接制备在载体上的多色掩模,结合光谱敏化的可光图案化层,实现了在面积和在柔性载体上的精确图案叠加。颜色编码的掩模在一个结构或多个部分中包括用于该系统的全部或大部分图案化信息。随后以逐层方式沉积透明电子材料。光谱敏化的可光图案化层透过多色掩模曝光以在载体的前侧形成与所述彩色掩模垂直对准的光刻图案。至少一个电活性层的图案化是通过采用选择性沉积工艺实现的。如果需要,通过透过多色掩模曝光形成的其它可光图案化层可被用于采用蚀刻或剥离工艺对电活性层进行图案化。可将多色掩模附着到透明载体上,并且可在载体的任一侧形成多色掩模或在载体两侧形成多色掩模的一部分。在一个实施方案中,可以只在载体上与活性层相同一侧形成掩模。多色掩模可以包含用于工艺中的所有层的图案信息。使用本发明的制造可以是完全自对准的,并且可以避免由载体的尺寸变化、卷材摇晃和传输误差导致的严重叠加误差。

[0055] 在本发明的一个实施方案中,整个多色掩模保留为最终器件的一部分。在本发明的另一实施方案中,只有多色掩模的第一部分保留在最终器件中。这些实施方案可以参照附图得到更好地理解。

[0056] 附图和以下说明解释了本发明的一种掩模方案。本发明的此说明性实施例使用了

三个由不同滤光材料构成的掩模层,还利用了对彩色光敏感的可光图案化的材料来对透明功能层进行图案化。附图用于说明本发明,不应被当作限制。两个掩模层的多色掩模,以及大于三个掩模层的多色掩模是本发明的可选实施方案。

[0057] 用于曝光的光可以是全色的也可以是彩色的。全色光是指在可见光谱上具有一定光谱强度的光。全色光应被所属领域技术人员认为是包含多种颜色的光。彩色光泛指在某些光谱区强度高而在其它光谱区强度较低的光。彩色光可用最大强度的波长 ($\lambda_{\max}$) 和 FWHM (半峰全宽) 来描述,或用带通来描述。

[0058] 如上所述,本发明的方法涉及在形成彩色掩模之后向透明载体的第一侧或与第一侧相对的一侧上施加包含对可见光敏感的沉积抑制剂材料的第一层,通过用可见光透过彩色掩模对第一层曝光将第一层图案化以形成第一图案,对沉积抑制剂材料显影以提供实际上不具有沉积抑制剂材料的第一层选区;然后施加基于图案化的第一层进行图案化的功能材料层。不过,此步骤也可以与用于整体结构中的其它功能材料层的其它图案化技术相结合。

[0059] 现在参照附图,图 1-3A 的实施方案显示了三个不同掩模层的图案。图 1 和 1A 显示了作为位于透明载体 (12) 上的蓝滤光片 (14) 图案的第一掩模层图案。图 2 和 2A 显示了作为位于透明载体 (12) 上的绿滤光片 (18) 图案的第二掩模层图案。图 3 和 3A 显示了作为位于透明载体 (12) 上的红滤光片 (16) 图案的第三掩模层图案。图 4 和 4A 显示了由位于载体材料上构成多色掩模 (10) 的层状结构中的各个滤光片层 (14, 16, 18) 构成的制品 11。此实施方案的一个重要方面是多色掩模在一个结构中包含呈颜色编码形式的用于系统的大部分或所有图案化信息。这点之所以重要是因为在制造和涂覆步骤过程中整个制品,包括载体 (12) 在内,可能会暴露于不同的温度、压力、溶剂和湿气处理,自然会导致载体的尺寸变化 (如收缩或热膨胀)。卷材输送系统向载体施加张力,同样会导致尺寸不稳定性。事实上,成本最低和尽可能最便宜的载体材料很可能尺寸不稳定性更高。例如,聚酯膜的热膨胀系数为 $0.0018\% / ^\circ\text{C}$,由此 5°C 的变化在 1 米上会产生 $90\text{ }\mu\text{m}$ 的尺寸变化。当提供了多色掩模单元 (10) 时,湿膨胀和热膨胀的影响不一定会导致累积和严重的对准误差。简而言之,图案化信息包含在附着于载体上的滤光层中,从而当载体收缩或膨胀时会保持固定的垂直对准并且不受载体尺寸变化影响。

[0060] 图 5A-7D 显示了用于选择性形成与多色掩模 (10) 的具体滤光片图案配准的可光图案化材料的图案的方法。通过调整可光图案化膜的敏感度分布来选择待形成的具体图案。在多色掩模上涂覆对蓝光、绿光或红光具有灵敏度的可光图案化层 (22)。透过多色掩模用光对此可光图案化层曝光。

[0061] 多色掩模的滤光片选择性地透射照射光,从而将可光图案化层曝光于彩色光图案。例如,青色掩模吸收红光但透射蓝光和绿光。类似地,洋红掩模吸收绿光但透射红光和蓝光,而黄色掩模吸收蓝光但透射红光和绿光。由此,通过组合所述单独掩模的性能,可以形成多色掩模来提供选择性透射光的图案。在一个优选实施方案中,可光图案化层的敏感度分布被完全包含在用于多色掩模 (10) 的滤光材料之一的吸收光谱中,并与多色掩模 (10) 中的其它滤光材料的吸收光谱完全分离。在本发明的一个优选实施方案中,可光图案化层包含可聚合化合物和只对彩色光的特定波长产生响应的光引发剂。彩色光被光引发剂吸收引发光致聚合反应。可光图案化层中还可包含其它组分,该其它组分包括但不限于聚

合粘合剂、填料、颜料、表面活性剂、粘合调节剂、抗氧化剂、辅助引发剂、链转移剂等。改变可光图案化层敏感度分布的一种便利方式是利用光引发剂的特性。可以具体选择照射光的光谱分布以最小化由滤光材料的不期望的吸收和 / 或可光图案化层的不期望的敏感度产生的影响。曝光之后,对可光图案化层进行显影。取决于所用可光图案化材料的类型,剩下的图案可能是掩模层的正像或者是掩模层的负像。

[0062] 图 5A-7D 显示了可光致固化或负性工作的可光图案化层的使用。图 5A-5D 显示了用于选择性形成与多色掩模的蓝滤光片图案配准的材料图案的方法。现在参见图 5A 和 5B,其中显示了已经涂覆了蓝光可光图案化层 (22) 并用包含蓝光的光源曝光了的多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图。此光源可提供白光或全色光。在此实施方案中,可光图案化层的可光图案化材料是负性工作的。图 5C 和 5D 显示了图 5A 的已曝光的可蓝光固化膜在显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的蓝滤光片图案 (14) 配准的蓝光固化的材料 (24) 的图案。

[0063] 图 6A-6D 显示了用于选择性形成与多色掩模的绿滤光片图案配准的材料图案的方法。

[0064] 图 6A 和 6B 显示了已经涂覆了绿光可光图案化层 (30) 并用包含绿光的光源曝光了的多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图。同样,在此实施方案中,光源可提供白光或全色光,且可光图案化层的可光图案化材料是负性工作的。

[0065] 图 6C 和 6D 显示了图 6A 的已曝光的可绿光固化膜在显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的绿滤光片图案 (18) 配准的绿光固化的材料的图案 (32)。

[0066] 图 7A-7D 显示了用于选择性形成与多色掩模的红滤光片图案配准的材料图案的方法。图 7A 和 7B 显示了已经涂覆了红光可固化膜 (38) 并用包含红光的光源曝光了的多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图。同样,在此实施方案中,光源可提供白光或全色光,且可光图案化层的可光图案化材料是负性工作的。

[0067] 图 7C 和 7D 显示了图 7A 的已曝光的可红光固化膜在显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的红滤光片图案 (16) 配准的红光固化的材料的图案 (40)。

[0068] 图 8A-8H 显示了通过改变穿过多色掩模的曝光用光的颜色和采用可用全色光固化的膜 44 选择性形成三种不同图案化的结构的方法。例如可以配制可全光固化的 (pan-curable) 膜,例如,其包含可聚合化合物以及红、绿和蓝响应性光引发剂的混合物。当可全光固化膜被用于本发明的工艺时,通过调整曝光用光的光谱能量分布可以选择待形成的具体图案。因此,对于预期图案,滤光材料的吸收光谱应当与曝光用光的波长相匹配。

[0069] 图 8A-8H 还用于说明本发明的另一实施方案。多色掩模 10 可以任选地在其顶面具有透明涂层 50。透明涂层 50 可以具有绝缘、平滑、平整或其它能改进将在多色掩模 10 上形成的最终器件的性能的特性。图 8A-8H 使用负性工作的可光图案化材料对本发明进行了说明,但所属领域技术人员应当理解,本发明也可使用正性工作的材料。图 8A 和 8B 显示了已经涂覆了可用全色光光图案化的膜 (44) 的多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图。

[0070] 图 8C 和 8D 显示了图 8A 的可用全色光光图案化的膜 (44) 在用蓝光曝光并显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的蓝滤光片图案 (14) 配准

的固化的可全色光光图案化材料的图案 (46)。

[0071] 图 8E 和 8F 显示了图 8A 的可用全色光光图案化的膜 (44) 在用绿光曝光并显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的绿滤光片图案 (18) 配准的固化的可全色光光图案化材料的图案 (46)。

[0072] 图 8G 和 8H 显示了图 8A 的可用全色光光图案化的膜 (44) 在用红光曝光并显影之后得到的结构的示意俯视图和剖视图,形成了与多色掩模 (10) 的红滤光片图案 (16) 配准的固化的可全色光光图案化材料的图案 (46)。很容易理解,仅通过调节曝光用光的颜色就可以将图 8C-8H 所示的图案加以组合 (即蓝光加绿光曝光将同时固化图 8C 和 8E 所示的阴影区 (46))。

[0073] 本发明方法的优选实施方案的一个重要方面在于,能够使用多色掩模的彩色图案之一在多色掩模的至少一部分上形成功能材料的对准图案。有许多方法可用于导致此图案化。由此,向多色掩模上既施加功能材料又施加可光图案化材料,并使用彩色光加以图案化。可用的几大类功能材料包括导体、电介质或绝缘体、以及半导体。通过所有预先施加和图案化的层的透射率来调制照射光的光谱分布。为了此记述的目的,将多色掩模 (10) 定义为包括图案化的结构中除可光固化膜之外的所有滤光部分。由于上面描述和使用图 5A-8H 加以说明的彩色光光图案化工艺导致了渗透性、溶解度、粘性、机械强度、表面反应性或光图案化的材料的折射率的变化,在随后的制造步骤中可以利用这些性能。特别可用于图案化功能材料和电子材料的方法有剥离法、选择性蚀刻和选择性沉积工艺。

[0074] 图 9A-9F 显示了剥离法图案化工艺。图 9A 和 9B 显示了多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图,其中多色掩模 (10) 具有与绿滤光片图案 (18) 配准的光图案化的材料 (46) 的图案。现在参见图 9C 和 9D,在光图案化的材料 (46) 的图案上施加了透明功能材料的均匀涂层 (48)。图 9D 和 9E 显示了剥离工序的最终步骤,其中固化的材料 (46) 和位于该固化的材料之上的一部分透明功能材料被除去。这是通过例如用能选择性地腐蚀位于功能材料之下的残留固化材料 (46) 的材料来完成的。从而在原来没有光图案化的材料的地方留下功能材料。

[0075] 图 10A-10F 显示了选择性蚀刻图案化工艺。图 10A 和 10B 显示了多色掩模 (10) 的示意俯视图和剖视图,其中多色掩模 (10) 具有位于与绿滤光片均匀涂层 (18) 配准的固化的材料 (46) 的图案之下的透明功能材料的均匀涂层 (48)。图 10C 和 10D 显示了在蚀刻工艺中除去透明功能材料的曝光部分之后的后续步骤。样品暴露于能腐蚀或溶解功能层的材料。透明功能材料上受固化的材料 (46) 的图案保护的区域在蚀刻步骤中未被除去。透明功能材料 (48) 的图案与固化的材料 (46) 的图案配准,还与绿滤光片图案 (18) 配准。现在参见图 10E 和 10F,其中显示了在除去固化的材料 (46) 的图案之后得到的结构。这可以,例如,通过适合的溶剂或氧等离子体处理来完成。

[0076] 可以对许多采用液相以及汽相化学供给的沉积工艺加以改造,使其以能将材料选择性地只沉积在特定区域内的方式工作。与蚀刻和剥离法图案化工艺相比,选区沉积工艺在构造结构化的材料方面特别有吸引力。这是因为它们可以消除对用于膜图案化的蚀刻工艺的需要,并可减少所需的清洗步骤的次数。它们还使得可以图案化难以蚀刻的材料,或图案化难以选择性蚀刻的层状结构。综上所述,本发明的工艺的目的是提供不仅包括沉积抑制剂材料而且可使用多色掩模直接光图案化的图案化的薄膜。

[0077] 如上所述, SAD 工艺使用了沉积抑制剂化合物, 以抑制非选区内的薄膜沉积。此工艺可以参照图 11A-11F 得到更好的理解, 图中显示了使用选择性沉积图案化工艺结合多色掩模的该系统的操作。

[0078] 图 11A 和 11B 显示了具有与绿滤光片图案 (18) 配准的固化的材料 (46) 的图案的多色掩模 (10)。图 11C 和 11D 显示了在未被固化的材料 (46) 的图案覆盖的载体区域 (12) 上选择性沉积透明功能材料 (48) 之后的后续步骤。现在参见图 11E 和 11F, 其中显示了通过处理整体来腐蚀残留的固化的材料从而除去固化的材料 (46) 的图案。透明功能材料 (48) 的图案与绿滤光片图案 (18) 配准。

[0079] 图 12A-14H 显示了将使得可以构造出如图 14G 和 14H 所示的多层电子器件的曝光、处理和沉积步骤的可能工序。

[0080] 图 12A-12H 显示了用于电子器件的第一透明层的涂覆和图案化步骤, 其中使用了可蓝光光图案化的涂层和选择性蚀刻工艺。或者, 可通过选择性沉积工艺、剥离工艺或光固化工艺对第一透明层进行图案化。图 12A 和 12B 显示了涂有第一透明功能材料 (20) 和可蓝光光图案化材料 (22) 的多色掩模 (10)。用含蓝光的光源对此结构进行曝光。作为举例, 功能材料 (20) 可以是透明的导电氧化物材料如 IT0 或铝掺杂的 ZnO。由于此结构中引入的可光图案化涂层 (22) 只对蓝光敏感, 所以光源可以提供白光源或含蓝光的彩色光。现在参见图 12C 和 12D, 其中显示了已曝光的可蓝光光图案化膜在显影之后得到的结构, 形成了与多色掩模 (10) 的蓝滤光片图案 (14) 配准的蓝光固化的材料 (24) 的图案。图 12E 和 12F 显示了一个蚀刻步骤, 其中透明功能材料 (20) 的曝光部分被例如在酸浴中除去, 形成与多色掩模 (10) 的蓝滤光片图案 (14) 配准的透明功能材料图案 (26)。图 12G 和 12H 显示了在使用例如氧等离子体处理除去蓝光固化的材料 (24) 的图案之后的图 12E 的结构。

[0081] 图 13A-13H 显示了用于电子器件的第二透明层的涂覆和图案化步骤, 其中使用了可绿光固化的涂层和选择性蚀刻工艺。或者, 也可通过选择性沉积工艺、剥离工艺或光固化工艺对第二透明层进行图案化。图 13A 和 13B 显示了涂有均匀的透明功能材料层 (28) 和可绿光光图案化层 (30) 的多色掩模 (10), 其中多色掩模 (10) 包括第一图案化的透明层。用含绿光的光源对此结构进行曝光。作为举例, 透明功能材料 (28) 可以是介电材料如氧化铝, 或者是半导电的层如氧化锌。此材料可以是介电的或半导电层前体, 其在退火步骤中形成电功能材料。在此步骤中可以涂覆多层透明功能层。作为举例, 可以首先施加介电材料的透明涂层随后施加半导体材料的第二透明涂层。由于图 13A 和 13B 所示的可光图案化涂层 (30) 只对绿光敏感, 所以光源可以提供白光源或含绿光的彩色光。图 13C 和 13C 显示了来自图 30 的已曝光的可绿光光图案化材料 (30) 在显影之后得到的结构, 形成了与多色掩模 (10) 的绿滤光片图案 (18) 配准的绿光固化的材料的图案 (32)。

[0082] 现在参见图 13E 和 13F, 其中显示了在透明功能材料 (28) 的曝光部分在蚀刻步骤中被除去之后的图 13C 的结构, 形成与多色掩模 (10) 的绿滤光片图案 (18) 配准的透明功能材料的图案 (34)。图 13G 和 13H 显示了在使用例如氧等离子体处理除去绿光固化的材料的图案 (32) 之后的图 13E 的结构。

[0083] 图 14A-14H 显示了用于电子器件的第三透明层的涂覆和图案化步骤, 其中使用了可红光固化的涂层和选择性蚀刻工艺。或者, 也可通过选择性沉积工艺、剥离工艺或光固化工艺对第三层进行图案化。图 14A 和 14B 显示了涂有均匀的透明功能材料层 (36) 和可红

光图案化材料 (38) 的多色掩模 (10), 其中多色掩模 (10) 包括第一和第二图案化的透明层。用含红光的光源对此结构进行曝光。作为举例, 透明功能材料 (36) 可以为氧化铟锡或银纳米颗粒层。由于此结构中引入的可光图案化涂层 (38) 只对红光敏感, 所以光源可以提供白光或含红光的彩色光。

[0084] 图 14C 和 14D 显示了图 14A 的已曝光的可红光图案化材料 (38) 在显影之后得到的结构, 形成了与多色掩模 (10) 的红滤光片图案 (16) 配准的红光固化的材料的图案 (40)。

[0085] 现在参见图 14E 和 14F, 其中显示了在透明功能材料 (36) 的曝光部分在蚀刻步骤中被除去之后的图 14C 的结构, 形成了与多色掩模 (10) 的红滤光片图案 (16) 配准的透明功能材料的图案 (42)。图 14G 和 14H 显示了红光固化的材料 (40) 被除去之后的图 14E 的结构。在此多层结构中, 透明功能材料的图案 (26) 与多色掩模 (10) 的蓝滤光片图案 (14) 配准。透明功能材料的图案 (34) 与多色掩模 (10) 的绿滤光片图案 (18) 配准。透明功能材料的图案 (42) 与多色掩模 (10) 的红滤光片图案 (16) 配准。

[0086] 图 15A 和 15B 显示了本发明的多色掩模 10 的备选方案, 在这些实施方案中, 多色掩模 10 由形成在基底第一侧上的第一掩模部分 120 和形成在基底背侧上的第二掩模部分 122 构成。此备选方案的优点在于使得可以去除多色掩模的一部分。第一掩模部分 120 将保留在最终的器件中, 而第二掩模部分 122 在最终的器件完成之后将被除去。这对于透过透明基底观看的显示器件来说特别有用。根据以上附图, 这些备选多色掩模结构的使用应当很容易理解。

[0087] 图 16A 和 16B 与图 14G 和 14H 类似, 显示了使用具有形成在基底第一侧上的第一掩模部分 120 和形成在基底背侧上的第二掩模部分 122 的多色掩模形成的完成的器件。图 16C 显示了在除去第二掩模部分的额外步骤之后的完成的器件。

[0088] 本发明工艺的一个重要方面是多色掩模在一个结构中可以包含用于系统的大部分或所有图案化信息。此多色掩模可以通过能制造包含期望颜色并对于预期应用具有足够精度和配准度的图象的方法来形成。

[0089] 多色掩模中的不同滤光片可以通过许多方法顺序或同时沉积和图案化。制造多色掩模的一种方法是使用含具有适当光谱特性的染料或颜料的墨水来印刷掩模。用于印刷的墨水可以是任何普通配方的, 其通常包含着色剂材料以及载体或溶剂、粘合剂和表面活性剂。这类多色印刷系统的例子有喷墨打印、凹版印刷、胶版印刷、平版印刷、丝网或刻版印刷、以及凸版印刷。也可使用色温记录印刷来制造载体上的不同滤光层。可使用热变色的化合物、可漂白的染料、可热分解的化合物或化学成色剂来形成载体上的不同滤光层。可使用激光或热转移工艺将不同的滤光片从给体片材上施加到载体上。或者, 也可通过烧蚀记录工艺在载体上产生滤光图案。

[0090] 特别有用的滤光片是那些在可见频带的选择部分中具有最大吸收而在其余部分具有最大透射的材料。所谓的阻挡型 (block-type) 染料和截止滤光片材料对于多色掩模来说是理想的。可以以任何方便的顺序施加不同的滤光片, 也可以以分散在粘合剂中的单层来施加。在施加滤光材料之前可任选地在载体背侧上涂覆用于滤光材料的接收层。

[0091] 可通过照相平版印刷法使用例如染色的可光致固化涂层, 如含颜料的或含染料的光致抗蚀剂, 来形成多色掩模中的不同滤光片。

[0092] 特别方便和经济合算的是制造可用于在主基底上进行随后复制的可重复使用的

母版图象 (master image)。在此实施方案中,制造的母掩模图象具有极高的精确度和分辨率。这可以通过上述任何技术来完成。优选地,通过能制造极高质量的母版图象的照相平版印刷法来完成。更优选在刚性透明基底上制造母版图象,以实现滤光层之间的高度精确垂直对准。母版彩色图象中的颜色信息可使用颜色复制或彩色拷贝工艺复制在主基底上。对于负性工作的复制过程,母版彩色图象将以多色掩模的负片形式提供。

[0093] 在用于大面积电子器件制造的传统光刻工艺中,必须在极大面积上实现精良的对准。在上述母版复制法中,母版可能小得多,所以更易于制造,然后以重复图案的形式复制在最终基底上以覆盖大的面积。尽管在传统的照相平版印刷工艺中这种步进方法被用于单个的掩模层,但在那些工艺中在步进操作之内仍需要精良的对准。在本发明的工艺中,单次复制的位置可以存在相当大的误差,因为每个都将包含用于多层图案的所有必要信息。

[0094] 采用光敏材料的彩色图象俘获工艺也可被用来复制母版彩色图象。光敏层可以由能够俘获多色光图案和随后被以某种方式处理或显影以产生彩色图案的任何类型的材料构成。这类多色图象俘获材料的例子有彩色负片照相成象 (photographic imaging) 层、彩色反转片照相成象层、彩色光敏热显成象层、赛珂罗 (Cycolor) 成象层和扩散转印彩色照相成象层如彩色速溶膜 (color instant film) 和彩色 Pictography 膜。或者可以使用彩色复制或拷贝工艺如彩色电子照相术将母版彩色图象复制在主基底上。

[0095] 可以在分离的材料卷上制造多色掩模然后层压到基底上。优选地,使掩模的图象侧面对基底来进行所述层压,以使掩模图象尽可能靠近待图案化的功能层。对于有一部分掩模位于基底背面的实施方案,层压应当以能使掩模图象尽可能靠近基底的方式进行。

[0096] 出于光学方面的考虑,特别优选将主载体层直接涂覆到多色掩模的滤光层上。在此实施方案中,可将滤光层图案化在载体支撑卷上,然后可将主载体层直接浇注 (cast) 到滤光层上。

[0097] 或者,可将滤光层图案化在分离的 (给体) 材料卷上,然后所有的滤光层可在单个步骤中被从给体材料卷转移到主基底上。

[0098] 可以用阻挡层将多色掩模层与电活性层分开。根据应用,可能优选将彩色层设置在薄载体的背面,由此可以在制造过程的最后将它们漂白或除去而不会在活性器件层中产生平整度和污染物的问题。如上所述,为了可能发生的去除,在基底的器件侧面有一部分多色掩模并且在背面也具有有一部分,这对于某些器件来说是有利的。

[0099] 鉴于以上所述,知道间接 (remotely) 曝光的光致抗蚀剂层的分辨率极限是非常有用的。这类曝光在传统的照相平版印刷法中被称作接近式曝光。在接近式模式中,掩模不接触晶片,因此存在衍射效应导致的分辨率损失。有关这种所谓的接近式印刷模式的有用讨论可以在“Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists” A. Reiser, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1989, 第 234-246 页”中找到。

[0100] 接近式印刷中的衍射效应限制了由式 (1) 表示的掩模上的最小特征间隙:

$$[0101] \quad W_{\min} \approx \sqrt{k\lambda S} \quad k \approx 1 \text{ 式 (1)}$$

[0102] 其中 $W_{\min}$ 是掩模上的最小特征间隙, λ 是曝光波长, S 是掩模与晶片之间的间距。类似地,最小线/间隙周期由下式给出:

$$[0103] \quad 2b_{\min} = 3\sqrt{\lambda\left(s + \frac{z}{2}\right)} \text{ 式 (2)}$$

[0104] 其中 $b_{\min}$ 是最小线 / 间隙周期, λ 是曝光波长, S 是掩模与晶片之间的间距, z 是抗蚀剂厚度。

[0105] 这些模型表明,甚至在对于柔性载体来说典型的 $100\ \mu\text{m}$ 下,根据曝光波长, $6\text{--}8\ \mu\text{m}$ 的特征也是可分辨的。同样在 $100\ \mu\text{m}$ 的距离下,根据曝光波长,在 $9\text{--}12\ \mu\text{m}$ 范围内的线 / 间隙周期也应当是可分辨的。对于正面掩模的情形,阻挡层厚度同样是高度可调的。表 A 运用了式 (1) 和式 (2) 来预测最小特征尺寸和周期随掩模与抗蚀剂间距的变化。使用 365nm 或 650nm 的曝光用光的例子被显示为代表可见光谱的两端。

[0106] 表 A

[0107]

	曝光波长	掩模与抗蚀剂层间距		
	(nm)	$1\ \mu\text{m}$ 间距	$10\ \mu\text{m}$ 间距	$100\ \mu\text{m}$ 间距
W _{min} 最小 可辨间隙	365	0.6	2	6
	650	0.8	2.5	8
B _{min} 最小 可辨周期	365	1.1	3	9
	650	1.5	4	12

[0108] 基于这些模型,可以设计多色掩模来满足最终器件的分辨率和透明度要求。

[0109] 许多聚合物可通过曝光引起其性能变化,由此可用作可光图案化层,既可作为可光图案化的沉积抑制剂材料也可作为用于其它不涉及 SAD 的图案化技术的光致抗蚀剂。可用于本发明的可光图案化材料是那些能导致选区沉积的材料,其可由以下讨论得到更好地理解。许多典型的光敏聚合物只对 UV 和深 UV 辐射敏感。优选地,本发明的可光图案化材料对可见光敏感。

[0110] 在本文中“沉积抑制剂材料”是指在向基底上沉积功能材料之前施加在基底上的材料,以及由任何可能发生的任选的随后交联或其它改变该材料的反应产生的材料。优选地,在将聚合物型可光图案化沉积抑制剂材料施加到基底上之后可以通过暴露于可见光使其交联。

[0111] 可光图案化沉积抑制剂材料可包括在施加之后被随后聚合和 / 或交联的化合物或聚合物。聚合物优选地是加成聚合物,例如聚(全氟烷基甲基丙烯酸酯);聚(全氟烷基甲基丙烯酸酯);聚(甲基丙烯酸甲酯);聚(甲基丙烯酸环己酯);聚(甲基丙烯酸苄酯);聚(异丁烯);聚(9,9-二辛基芴基-2,7-二基);聚苯乙烯;聚(乙烯醇);聚(甲基丙烯酸甲酯);聚(甲基丙烯酸六氟丁酯),及其共聚物,其中所述烷基具有 1-6 个碳原子。沉积抑制剂材料优选地具有抑制能力;其中抑制能力被定义为至少 $50\text{\AA}$ 、更优选地至少 $100\text{\AA}$ 、最优选地至少 $300\text{\AA}$ 的功能层厚度,其中在等于或低于该厚度时沉积抑制剂材料是有效的。

[0112] 在将聚合物型沉积抑制剂材料施加到基底表面上之后可利用交联来使其变为不可溶的。例如,通过采用将可光图案化的沉积抑制剂透过多色掩模曝光引发的交联和加以图案化,继之以除去未交联聚合物(例如通过溶剂),交联可以在图案之前发生也可以在图案化期间发生以促进图案化步骤。

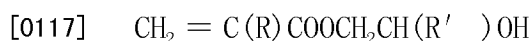
[0113] 作为用于光致抗蚀剂或可光图案化的沉积抑制剂材料,人们已经开发了许多能被可见光辐射激发的光致聚合体系。有关可 UV 固化和可见光光图案化材料的有用讨论可以在“Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists” A. Reiser, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1989, 第 102-129 页”中找到。本文引用的 Farid 等人的美国专利 US4, 859, 572 记述了一种照相成象系统,其依赖于使用可见光来硬化有机组分和产生图象图案。该参考文献记述了许多可用于本发明工艺的可固化层中的适合的可见光敏感的光引发剂、单体及膜配方指南。

[0114] 对可见光的敏感性可通过与光致聚合引发剂一起使用可聚合的化合物来实现。在本发明的一个优选实施方案中,光致抗蚀剂和 / 或可光图案化沉积抑制剂包含选自在末端具有至少一个、优选两个或两个以上烯键式不饱和键的化合物的可聚合化合物。这类化合物在本行业内是公知的,它们可以没有特别限制地用于本发明。这类化合物的化学形式可以为例如单体、预聚物(即二聚体、三聚体)和低聚物或混合物以及它们的共聚物。作为其单体和共聚物的例子,有不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸;巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、及其酯和酰胺,优选使用不饱和羧酸和脂肪族多元醇化合物的酯、以及不饱和羧酸和脂肪族多羟基胺化合物的酰胺。此外,还优选使用具有亲核取代基如羟基、氨基和巯基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能异氰酸酯和环氧树脂的加成反应产物,以及这些化合物与单官能或多官能羧酸的脱水缩合反应产物。还优选使用具有亲电取代基如异氰酸根合基和环氧基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能醇的加成反应产物,以及具有可释放的取代基如卤基和甲苯磺酰氧基的不饱和羧酸酯和酰胺与单官能或多官能醇、胺和硫醇的取代反应产物。作为另一个例子,也可以使用用不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等取代上述不饱和羧酸所得的化合物。

[0115] 脂肪族多元醇化合物和不饱和羧酸的酯单体的具体例子包括,作为丙烯酸酯,二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸三甘醇酯、二丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二丙烯酸丙二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、三丙烯酸三羟甲基丙酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三丙烯酸三羟甲基乙酯、二丙烯酸己二醇酯、三丙烯酸 1,4-环己二醇酯、二丙烯酸四甘醇酯、二丙烯酸季戊四醇酯、三丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、二丙烯酸二季戊四醇酯、六丙烯酸二季戊四醇酯、三丙烯酸山梨糖醇酯、四丙烯酸山梨糖醇酯、五丙烯酸山梨糖醇酯、六丙烯酸山梨糖醇酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物等等。作为甲基丙烯酸酯,例子包括二甲基丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸新戊二醇酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙酯、三甲基丙烯酸三羟甲基乙酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二甲基丙烯酸己二醇酯、二甲基丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸二季戊四醇酯、六甲基丙烯酸二季戊四醇酯、三甲基丙烯酸山梨糖醇酯、四甲基丙烯酸山梨糖醇酯和二[对-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙氧基)苯基]二甲基甲烷、二[对-(甲基丙烯酰乙氧基)-苯基]二甲基甲烷。作为衣康酸酯,例子包括二衣康酸乙二醇酯、二衣康酸丙二醇酯、二衣康酸 1,3-丁二醇酯、二衣康酸 1,4-丁二醇酯、二衣康酸四亚甲基二醇酯、二衣康酸季戊四醇酯和四衣康酸山梨糖醇酯。作为巴豆酸酯,例子包括二巴豆酸乙二醇酯、二巴豆酸 1,4-丁二醇酯、二巴豆酸季戊四醇酯和四巴豆酸山梨糖醇酯。作为异巴豆酸酯,例子包括二异巴豆酸乙二醇酯、二异巴豆酸季戊四醇酯和四异巴豆酸山梨糖醇酯。作为

马来酸酯,例子包括二马来酸乙二醇酯、二马来酸三甘醇酯、二马来酸季戊四醇酯和四马来酸山梨糖醇酯。此外,也可使用上述酯单体的混合物。另外,脂肪族多羟基胺化合物和不饱和羧酸的酰胺单体的具体例子包括亚甲基双丙烯酰胺、亚甲基双甲基丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双丙烯酰胺、1,6- 六亚甲基双甲基丙烯酰胺、二亚乙基三胺三丙烯酰胺、亚二甲苯基双丙烯酰胺和亚二甲苯基双甲基丙烯酰胺。

[0116] 此外,通过异氰酸酯与羟基的加成反应获得的氨基甲酸乙酯基可加成聚合化合物也可用在本发明的方法中作为光致抗蚀剂或可光图案化沉积抑制剂。一个具体例子是在一个分子内具有两个或两个以上可聚合乙烯基的乙烯基氨基甲酸乙酯化合物,其通过由下式(V)表示的具有羟基的乙烯基单体向在一个分子内具有两个或两个以上异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物的加成获得。



[0118] 其中 R 和 R' 各自地代表 H 或 CH_3 。

[0119] 其它例子包括多官能团丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,如聚酯丙烯酸酯以及通过使环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应获得的环氧丙烯酸酯。另外,也可使用 Sartomer Company Inc. (1999) 在 Sartomer 产品目录中所列的可光固化单体和低聚物。

[0120] 根据光敏材料的最终设计特性,可以使用具有期望结构和量的适合的可加成聚合化合物或可加成聚合化合物的组合。例如,从以下角度选择条件。对于感光速度,优选每个分子包含许多不饱和基团的结构,多数情况下优选双官能团或更多官能团。对于提高图象部件即固化膜的强度,优选三官能团或更多官能团。结合使用不同官能团数量和不同的可聚合基团(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯化合物、乙烯基醚化合物)可以有效地控制光敏感性和强度。具有大分子量的化合物或具有高疏水性的化合物在感光速度和膜强度方面非常出色,但是从显影速度和在显影液中析出的角度出发可能并不优选。可加成聚合化合物的选择和使用对于与在光致聚合组合物中的其它组分(视情况而定,例如粘合剂聚合物、引发剂、功能材料等)的相容性来说是非常重要的因素。例如,有时通过使用低纯度化合物或者两种或两种以上化合物的结合可以改善相容性。另外,为了改进粘附性,还可以选择具有特定结构的化合物。对于可加成聚合化合物在光致聚合组合物中的配比,含量越高,敏感性越高。但是,含量过大有时可能导致有害的相分离,在制造过程中由于光致聚合组合物的粘性导致的问题(例如由光敏材料组分的转移和粘连导致的制造故障),以及从显影液中析出。可加成聚合化合物可以单独使用也可以两种或两种以上结合使用。此外,在考虑了氧导致的聚合阻碍程度、分辨率、起雾特性、折射率变化和表面附着的基础上可以任意选择可加成聚合化合物的适当结构、配比和添加量。

[0121] 可任选地构成可光图案化层的成膜组分的一部分的有机聚合物粘合剂包括:(1) 聚酯,包括那些基于对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、己二酸和六氢化对苯二甲酸的聚酯;(2) 尼龙或聚酰胺;(3) 纤维素醚和酯;(4) 聚醛;(5) 平均重均分子量为 4000-4,000,000 的高分子量环氧乙烷聚合物,例如聚(乙二醇);(6) 聚氨酯;(7) 聚碳酸酯;(8) 合成橡胶,例如丁二烯均聚物和共聚物;以及(9) 由含有烯键式不饱和键的单体形成的均聚物和共聚物,如任何不同烯键式不饱和单体的聚合形式,如聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯;聚(乙醇);聚苯乙烯;聚(丙烯酸和甲基丙烯酸以及酯),例如聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚(丙烯酸乙酯),以及共聚物变体。所述可聚合化合物和所述聚合物粘合剂可以以变化很大的比例

共同使用,包括占成膜组分 3-97wt%的可聚合化合物和占成膜组分 97-3wt%的聚合物粘合剂。尽管更优选,但单独的聚合物粘合剂并不是可光图案化膜的主要部分,且当光可聚合化合物本身为聚合物时往往会被省略。

[0122] 可以选择不同的光引发剂来用于上述成象系统中。优选的光引发剂由有机染料构成。

[0123] 有机染料的用量基于光致聚合组合物的总重优选在 0.1-5wt%的范围内、更优选在 0.2-3wt%的范围内。

[0124] 在本发明中用作光引发剂的所述有机染料可适合地选自通常已知的最大吸收波长在 300-1000nm 范围内的化合物。可通过选择具有与上述多色掩模的相应滤光材料的吸收光谱重叠的吸收光谱的期望染料以及,任选地,调节所述吸收光谱以与所用光源匹配来获得高敏感性。此外,也可以适当选择用于成象式曝光的光源如蓝色、绿色或红色、或红外 LED(发光二极管)、固态激光器、OLED(有机发光二极管)或激光器等。

[0125] 光引发剂有机染料的具体例子包括 3-香豆素酮化合物、硫代吡喃鎓盐(thiopyrylium salts)、萘噻唑部花青化合物、部花青化合物和含硫代巴比妥酸的部花青染料、半噻唑(hemioxanole)染料、以及花青、半花青和具有假吲哚核的部花青染料。有机染料的其它例子包括《功能染料化学》(1981, CMC Publishing Co., Ltd., 第 393-416 页)和《有色材料》(60[4], 212-224, 1987)中所记述的染料。这些有机染料的具体例子包括阳离子甲川染料、阳离子碳鎓染料、阳离子醌亚胺(quinoimine)染料、阳离子二氢吲哚染料和阳离子苯乙烯染料。上述染料的例子包括酮染料如香豆素染料(包括香豆素酮和香豆素磺酸(sulfonocoumarin))、部苯乙烯(merostyryl)染料、氧杂菁(oxonol)染料和半氧杂菁(hemioxonol)染料;非酮染料如非酮聚甲炔染料、三芳基甲烷染料、氧杂蒽染料、蒽染料、罗丹明染料、吡啶染料、苯胺染料和偶氮染料;非酮聚甲炔染料如偶氮甲碱染料、花青染料、羰花青染料、二碳花青染料、三碳菁染料、半花青染料和苯乙烯染料;醌亚胺(quinoneimine)染料如吡嗪染料、噻嗪染料、噻嗪染料、喹啉染料和噻唑染料。

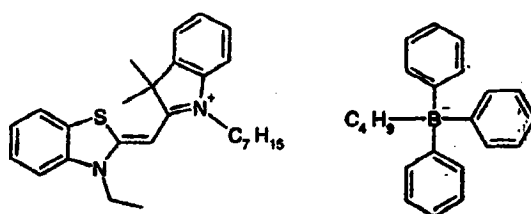
[0126] 优选地,光引发剂有机染料是由阳离子染料与阴离子有机硼酸盐形成的阳离子染料-硼酸盐阴离子络合物。阳离子染料吸收最大吸收波长在 300-1000nm 范围内的光,阴离子硼酸盐具有四个 R 基,其中三个 R 基各自代表芳基,其可以具有取代基,一个 R 为烷基或取代的烷基。这类阳离子染料-硼酸盐阴离子络合物已经在美国专利:US5,112,752;US5,100,755;US5,057,393;US4,865,942;US4,842,980;US4,800,149;US4,772,530 和 US4,772,541 中公开。

[0127] 当阳离子染料-硼酸盐阴离子络合物被用作本发明的光致聚合组合物中的有机染料时,不要求使用有机硼酸盐。然而,为了增加光致聚合敏感性,优选将有机硼酸盐与所述阳离子染料-硼酸盐络合物结合使用。有机染料可以单独使用也可以结合使用。

[0128] 上述阳离子染料-硼酸盐的具体例子如下。不过,应当清楚本发明并不仅限于这些例子。

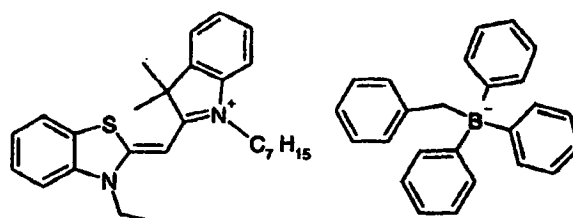
[0129] 染料-1

[0130]



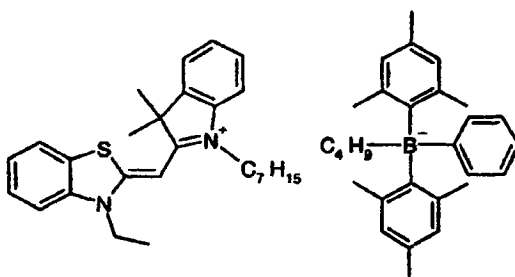
[0131] 染料-2

[0132]



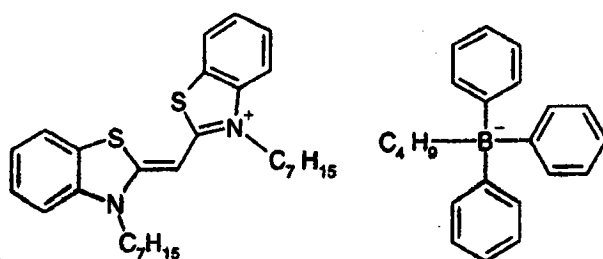
[0133] 染料-3

[0134]



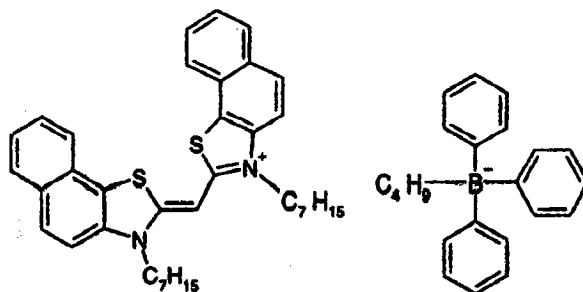
[0135] 染料-4

[0136]



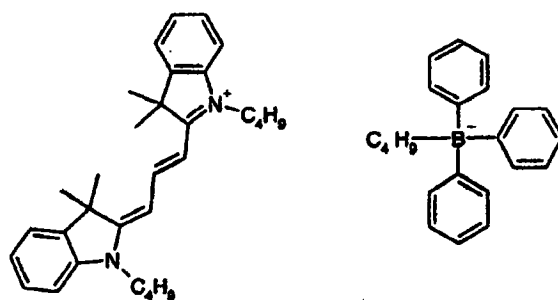
[0137] 染料-5

[0138]



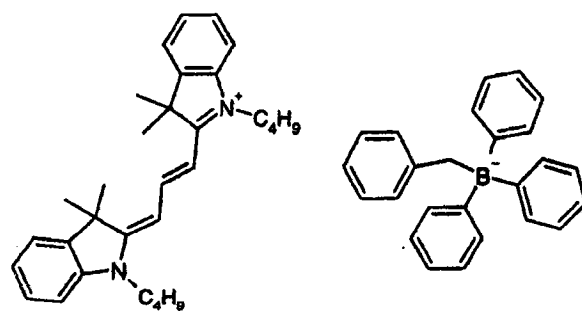
[0139] 染料-6

[0140]



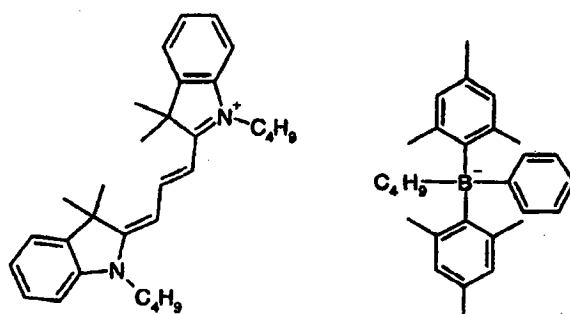
[0141] 染料-7

[0142]



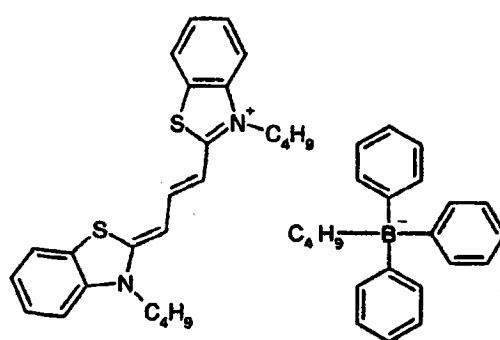
[0143] 染料-8

[0144]



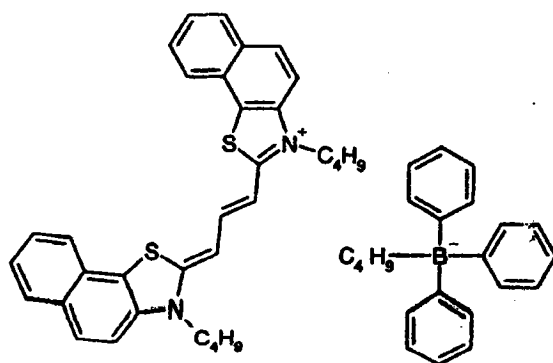
[0145] 染料-9

[0146]



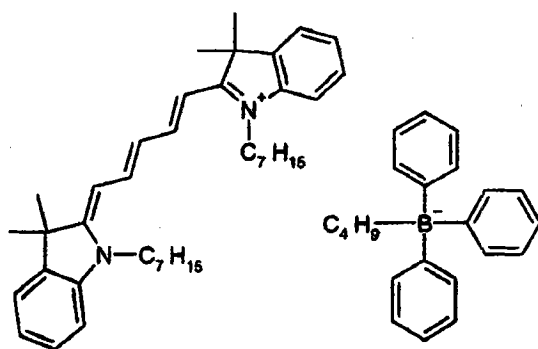
[0147] 染料-10

[0148]



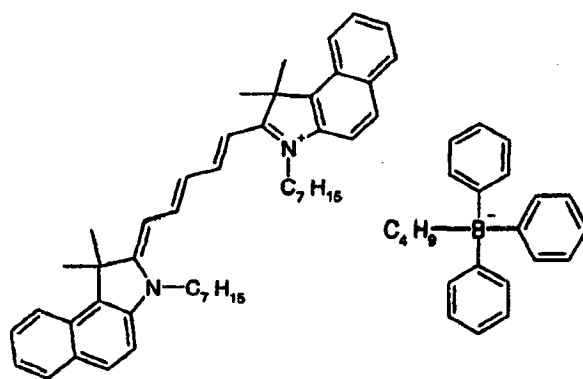
[0149] 染料-11

[0150]



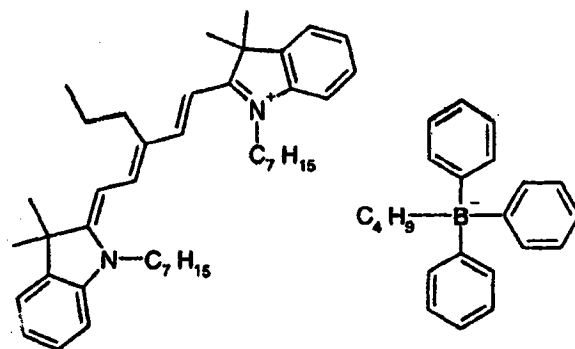
[0151] 染料-12

[0152]



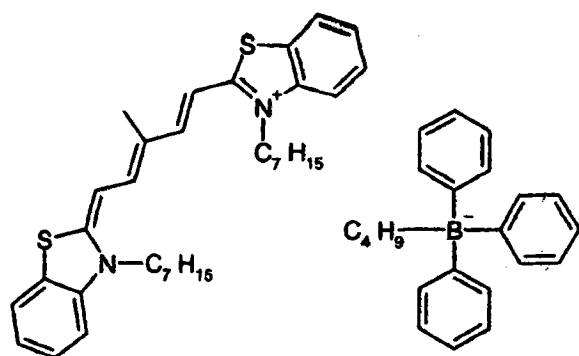
[0153] 染料-13

[0154]



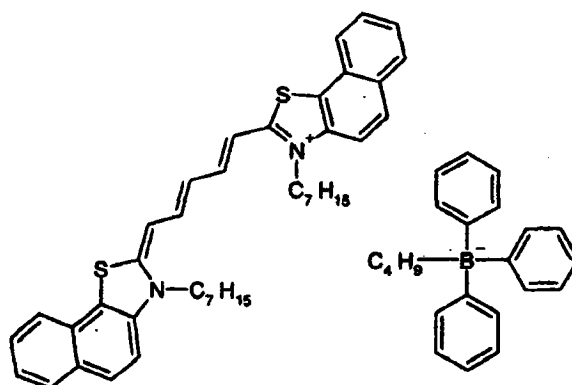
[0155] 染料-14

[0156]



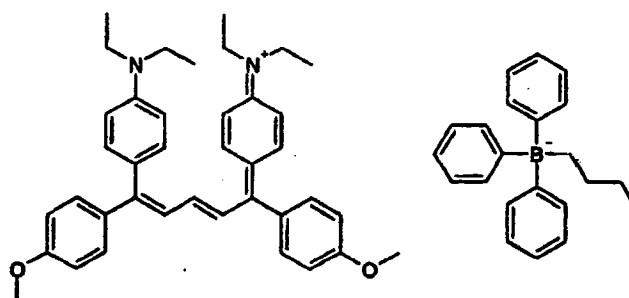
[0157] 染料 -15

[0158]



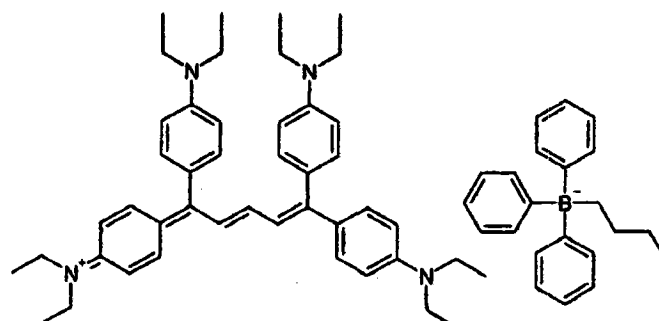
[0159] 染料 -16

[0160]



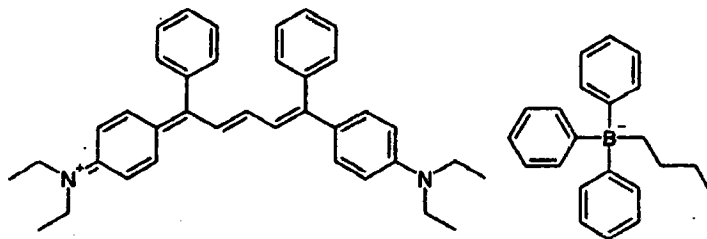
[0161] 染料 -17

[0162]



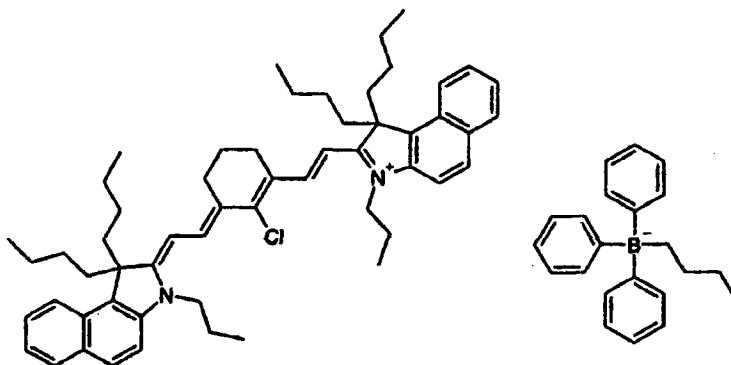
[0163] 染料 -18

[0164]



[0165] 染料-19

[0166]



[0167] 可能优选将光引发剂与有机硼酸盐如在美国专利:US5, 112, 752 ;US5, 100, 755 ;US5, 057, 393 ;US4, 865, 942 ;US4, 842, 980 ;US4, 800, 149 ;US4, 772, 530 和 US4, 772, 541 中公开的那些结合使用。使用时,本发明的光致聚合组合物中的硼酸盐化合物的量优选基于光致聚合组合物的总量为0-20wt%。可用于本发明的光敏组合物的硼酸盐由以下通式(I)表示。

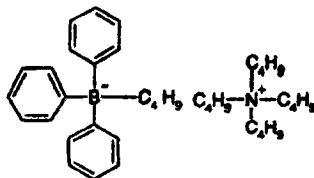
[0168] $[BR_4]^- Z^+$

[0169] 其中Z代表能够形成阳离子但非光敏性的基团, $[BR_4]^-$ 为具有四个R基的硼酸盐化合物,所述R基选自烷基、取代的烷基、芳基、取代的芳基、芳烷基、取代的芳烷基、烷芳基、取代的烷芳基、烯基、取代的烯基、炔基、取代的炔基、脂环基、取代的脂环基、杂环基、取代的杂环基、及其衍生物。多个R可以彼此相同或不同。此外,两个或两个以上这些基团可以直接或通过取代基结合在一起,形成含硼的杂环。 Z^+ 不吸收光,其代表碱金属、季铵鎓、吡啶鎓、喹啉鎓、重氮鎓、吗啉鎓、四唑鎓、吡啶鎓、磷鎓、铈鎓、氧硫鎓、碘鎓、S、P、Cu、Ag、Hg、Pd、Fe、Co、Sn、Mo、Cr、Ni、As 或 Se。

[0170] 上述硼酸盐的具体例子如下。不过,应当清楚本发明并不仅限于这些例子。

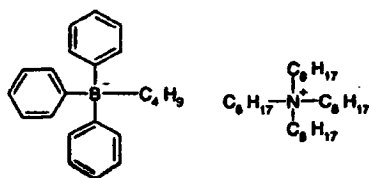
[0171] BS-1

[0172]



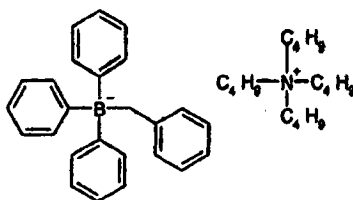
[0173] BS-2

[0174]



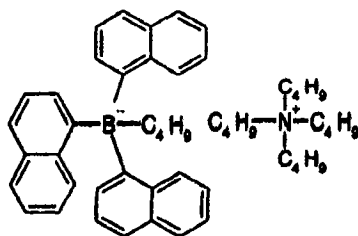
[0175] BS-3

[0176]



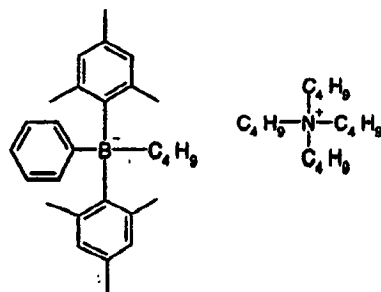
[0177] BS-4

[0178]



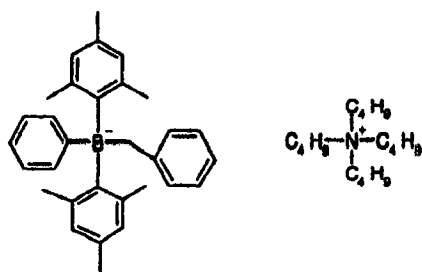
[0179] BS-5

[0180]



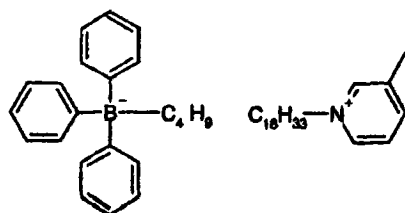
[0181] BS-6

[0182]



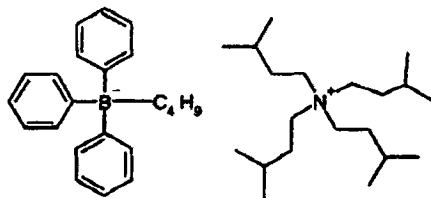
[0183] BS-7

[0184]



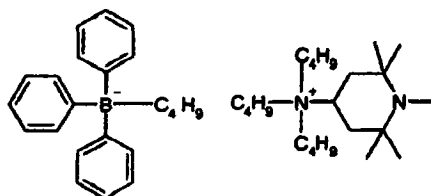
[0185] BS-8

[0186]



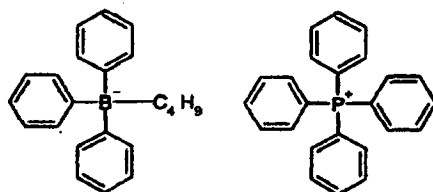
[0187] BS-9

[0188]



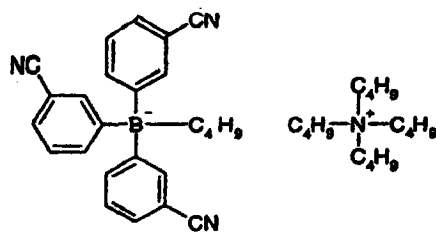
[0189] BS-10

[0190]



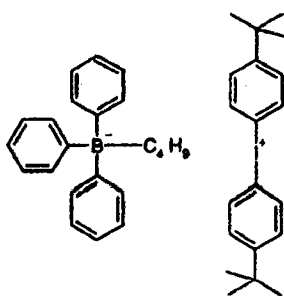
[0191] BS-11

[0192]



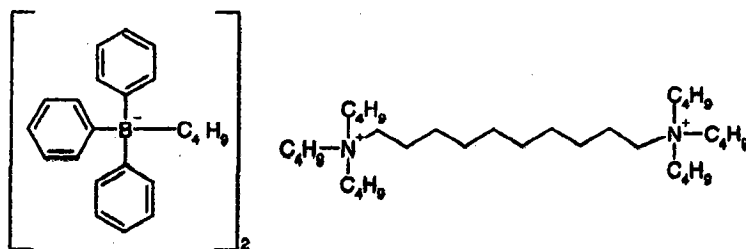
[0193] BS-12

[0194]



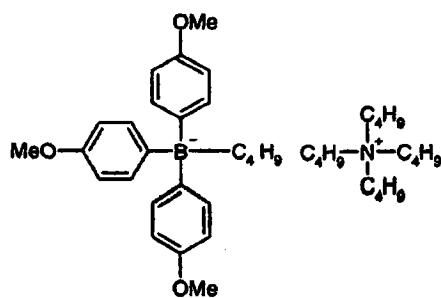
[0195] BS-13

[0196]



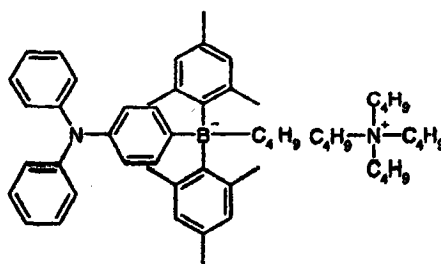
[0197] BS-14

[0198]



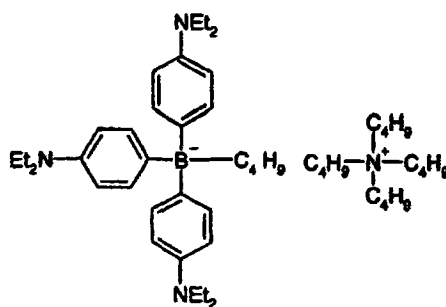
[0199] BS-15

[0200]



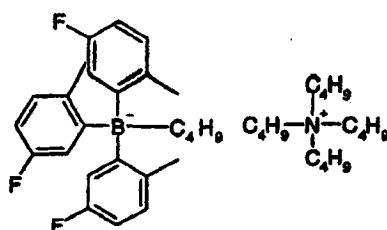
[0201] BS-16

[0202]



[0203] BS-17

[0204]



[0205] 可以与光引发剂体系一起使用各种添加剂以影响聚合速率。例如,可以使用还原剂如除氧剂或活性氢给体的链转移辅助、或其它化合物来加速聚合。除氧剂又称自氧化剂(autoxidizer),其能够在自由基链过程中消耗氧。可用的自氧化剂的例子有N,N-二烷基苯胺。优选的N,N-二烷基苯胺的例子包括在邻、间或对位中的一个或多个位置被以下基团取代的二烷基苯胺:甲基、乙基、异丙基、叔丁基、3,4-四亚甲基、苯基、三氟甲基、乙酰基、乙氧基甲酰基、羧基、羧酸基、三甲基甲硅烷基甲基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三甲基锗烷基、三乙基锗烷基、三甲基锡烷基、三乙基锡烷基、正丁氧基、正戊氧基、苯氧基、羟基、乙酰氧基、甲硫基、乙硫基、异丙硫基、硫代(巯基)、乙酰硫基、氟基、氯基、溴基和碘基。可用于本发明的N,N-二烷基苯胺的代表性例子有4-氰基-N,N-二甲基苯胺、4-乙酰基-N,N-二甲基苯胺、4-溴-N,N-二甲基苯胺、4-(N,N-二甲胺基)苯甲酸乙酯、3-氯-N,N-二甲基苯胺、4-氯-N,N-二甲基苯胺、3-乙氧基-N,N-二甲基苯胺、4-氟-N,N-二甲基苯胺、4-甲基-N,N-二甲基苯胺、4-乙氧基-N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基硫代苯胺(N,N-dimethylthioaniline)、4-氨基-N,N-二甲基苯胺、3-羟基-N,N-二甲基苯胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-双苯胺、4-乙酰氨基-N,N-二甲基苯胺、2,6-二异丙基-N,N-二甲基苯胺(DIDMA)、2,6-二乙基-N,N-二甲基苯胺、N,N,2,4,6-五甲基苯胺(PMA)和对-叔丁基-N,N-二甲基苯胺。

[0206] 优选将光引发剂与二硫化物辅助引发剂结合使用。可用的二硫化物的例子在Davis等人的美国专利US5,230,982中有记述。两种最优选的二硫化物为巯基苯并噻唑-2-基-二硫化物和6-乙氧基巯基苯并噻唑-2-基-二硫化物。此外,可用作聚合加速剂的化合物的例子还有硫醇、硫酮、三卤甲基化合物、洛粉碱二聚体化合物、碘鎓盐、铈盐、吡嗪鎓(azinium)盐、有机过氧化物和叠氮化物。

[0207] 可加入可光图案化涂层,即用在制造根据本发明方法的各种结构中的光致抗蚀剂或可光图案化沉积抑制剂,中的其他添加剂包括聚合物粘合剂、填料、颜料、表面活性剂、附着力调节剂等等。为便于涂覆在载体和功能层上,通常将可光图案化膜组合物分散在溶剂中形成溶液或浆料,然后在涂覆之后蒸发(通常是通过加热)除去液体。为此可采用对成膜组分呈惰性且能对可光图案化膜补遗的任何溶剂。

[0208] 也许优选选用正性工作的可光图案化材料来实施本发明。例如,Newman的美国专利US4,708,925记述了一种含酚醛清漆酚醛树脂、鎓盐和染料敏化剂的正性工作的可光图案化组合物。在该体系中,可碱溶性酚醛树脂与鎓盐之间存在相互作用,在其被浇注成膜时所述相互作用产生耐碱溶剂性。鎓盐的光解能恢复树脂的可溶性。与只能被稍微甚至不能被敏化的重氮奎宁(quinine diazides)不同,鎓盐很容易用从UV到红外(280-1100nm)的大范围电磁光谱敏化。

[0209] 已知能敏化鎘盐的化合物的例子有以下几类：包括取代的二苯甲烷在内的二苯甲烷、氧杂蒽、吡啶、甲川和聚甲炔（包括氧杂菁（oxonol）、花青和部花青）染料、噻唑、噻吩、吡嗪、氨基酮、卟啉、有色的芳族多环烃、对位取代的氨基苯乙烯化合物、氨基三噻唑基甲烷（aminotriazyl methane）、聚芳撑、聚芳基多烯（polyarylpolyene）、2,5-二苯基异苯并呋喃、2,5-二芳基环戊二烯、二芳基呋喃、二芳基噻吩、二芳基吡咯、聚芳基亚苯（polyaryl-phenylene）、香豆素和聚芳基-2-吡唑啉。敏化剂向体系中的添加使其对落入所述敏化剂的吸收光谱内的任何辐射都敏感。其它正性工作体系是所属领域技术人员已知的。

[0210] 在一个实施方案中，沉积抑制剂材料包含有机硅氧烷聚合物。有机硅氧烷一般包括在其化学结构内基本上包括由交替的 Si 和 O 原子构成的骨架或片段的化合物，其中至少一个、优选两个有机基团连接到 -O-Si-O- 重复单元两端的 Si 原子上。所述有机基团可以具有各种取代基如卤素，包括氟。最优选地，所述有机基团为独立取代或未被取代的具有 1-6 个碳原子、优选地 1-3 个碳原子的烷基、苯基或环烷基，优选地取代或未被取代的甲基。

[0211] 有机硅氧烷聚合物包括具有至少 20 个硅氧烷重复单元的聚合物、预聚物或大分子单体。特别优选在施加到基底上、和任何交联或分子相互反应之后不可溶的沉积抑制剂材料。这类有机硅氧烷聚合物包括无规或嵌段和 / 或交联聚合物。

[0212] 任选地，有机硅氧烷聚合物上可以存在官能团，比如作为端基（又称为端帽）。还可存在交联基团和 / 或官能团，例如位于硅氧烷主链之外的侧链上。

[0213] 有机硅氧烷聚合物的例子包括，例如，聚（烷基硅氧烷）、聚（芳基硅氧烷）、聚（烷基芳基硅氧烷）和聚（烷基（芳基）硅氧烷），其优选具有官能团。所述官能化的聚（硅氧烷）包括环氧官能化的、羧基官能化的、聚醚官能化的、酚官能化的、氨基官能化的、烷氧基官能化的、甲基丙烯酰基官能化的、甲醇官能化的、羟基官能化的、乙烯基官能化的、丙烯酸官能化的、硅烷官能化的、三氟官能化的或巯基官能化的聚（有机硅氧烷）。如果包含相当多的硅氧烷重复单元，也可使用嵌段共聚物。所述聚合物可以按许多专利和出版物中所述加以制备，也可以从例如 General Electric、Dow Corning 和 Petrarch 商购获得。

[0214] 优选的聚（有机硅氧烷）聚合物，包括无规或嵌段共聚物在内，包含独立选自以下基团的有机基团（附着在硅原子上）：氢，具有 1-18 个碳的烷基，如甲基、乙基、丙基、丁基等；具有 6-18 个碳、优选地 6-8 个碳原子的芳基，如苯基、苄基、萘基等；具有 1-18 个碳的硫烷基，如巯基丙基；具有 1-18 个碳的氨基烷基，如氨基丙基或氨基异丙基；具有 1-18 个碳的三氟烷基，如三氟甲基；或具有 6-18 个碳的三氟芳基，如三氟甲基苯基。聚（有机硅氧烷）聚合物的优选重均分子量范围，如果没有交联，为 200-140,000，更优选地 4,000-120,000。优选地，烷基具有 1-6 个碳原子，更优选 1-3 个碳原子。特别优选的有机硅氧烷聚合物包括交联的乙烯基封端的硅氧烷。

[0215] 有机硅氧烷与通过可见光辐射活化的可光致聚合基质的混合物是用于本发明的优选组合物。有机硅氧烷与环化橡胶（聚顺式异戊二烯）、双-叠氮化物（如 2,6-双（4-叠氮基亚苄基）-4-甲基环己酮）和光敏剂的共混物是用于本发明的特别优选的可光图案化组合物，特别是与 ALD 选择性沉积步骤结合时。已经有人，例如 Frejlich 和 R. Knoesel (Applied Optics, 18 8 1135-1136 (1979))，记述了使用三联体敏化剂如 9-苄酮进行的聚顺式异戊二烯抗蚀剂对可见光波长的敏化。在本发明的一个优选实施方案中，优

选在构成可光图案化沉积抑制剂的可光聚合组合物中包含有机硅氧烷。

[0216] 一旦可光图案化沉积抑制剂层已被曝光,就可通过所属领域已知的任何手段来对其显影。显影是除去可光图案化沉积抑制剂层的可溶解部分的过程。显影的方法通常包括暴露于选择性溶剂、加热或其组合。液体显影剂可以是能够根据暴露水平选择性去除或光图案化层的任何适宜的液体。可对曝光后的可光图案化层进行喷淋、冲洗、擦洗、浸泡、超声处理或其它方式的处理,以实现选择性去除。在最简单的情形下,液体显影剂可以是与涂覆可光固化膜时用作溶剂的同一液体。在有些情况下,光致抗蚀剂在最终会被除去时不制成可溶的,而是制成对暴露于显影液期间发生的具体反应敏感然后使得其可溶。

[0217] 在不打算使光图案化的沉积抑制剂层膜构成最终制品的一部分的图案化工艺中,在其已被用于成功地图案化某区域之后需要将其除去。此去除可以用所属领域已知的任何手段来实现,包括等离子体处理,特别是包括氧的等离子体,基于溶剂的剥除 (stripping) 和机械手段或粘合手段。

[0218] 在许多实施方案中,可光图案化层不过是用于图案化另一功能层的层。不过,也存在光固化的层同时也作为功能层的情形。这种情形的例子是由于可固化层的绝缘特性将其用作电介质,或由于其机械性能而将其用作结构元件如小壁或微室。可光图案化层作为功能层的这种应用并不仅限于上述例子。

[0219] 在制备本发明的制品的工艺中,需要能发射某些光谱的光的光源、包含至少两种颜色记录的多色掩模、和能够对某些光谱的光起反应的可光图案化层,其中所述至少两种颜色记录各自能够吸收某些光谱的光。

[0220] 该系统可以以几种模式运行:

[0221] (1) 可使用白光作为照射源,其中白光定义为具有极宽可见光谱的光。在这种情况下,需要可光图案化层具有与彩色掩模的目标颜色记录的吸收光谱充分匹配的敏感度分布。充分匹配的光谱定义为各自归一化到1的区域的两个光谱的积分成积大于0.5、优选大于0.75、最优选大于0.9。

[0222] (2) 可使用彩色光作为照射源,其中彩色光定义为窄谱的光。在这种情况下,可以使可光图案化层的吸收光谱与发射光的光谱充分匹配,或者吸收光谱可以很宽。前者的情形对于可光图案化层具有提高的敏感度和层间具有减少的串扰时可能是更可取的,而后者的情形对于允许几个工艺步骤使用单个可光图案化层配方时可能是更可取的。

[0223] 在某些情形下,可能可取的是向多色掩模的一部分上施加黑色层。这种黑色层具有吸收在那些具有黑色层的掩模区域内的基本上所有的光的特性。如果,例如,希望最终产品的大块面积上不具有图案,则可以在这些区域使用印黑掩模 (black printed mask)。

[0224] 在大部分前述讨论中,彩色掩模都被认为是具有与可见光谱的传统可见颜色相应的滤光性。不过,这并不对可以通过该方法达到的独立的掩模层次数目施加限制。原则上,只要每个颜色记录可在工艺中被独立地寻址,就可以使用很大数目的独立颜色记录。此外,通过利用光谱的红外和紫外部分,可以进一步提高掩模层次的数目。预期通过本发明可以实现6个以上的独立掩模层次。

[0225] 在本发明的工艺中,光穿过多色掩模然后穿过预先施加在基底正面的功能层。由此,光必须穿过预先施加的层,这必须产生足够弱的变化以至于不会过度影响形成在施加的光固化层上的结果图象。由此对所施加的功能层的透明度要求限于对固化层成像处理具

有可接受的低影响。因此原则上只要预先施加层的吸收很低,优选光密度小于 0.5,它就可以均匀地吸收光。此外,材料的吸收可以很强,但仅限于没有使用成象化学过程的区域,或在制品制造的早先阶段已经使用了这些光谱范围的地方。此外,工艺中最后一层可以是任何不透明度的,因为不需要在上面再进行另外的图案化了。

[0226] 本发明的一方面在于能够随意使用多色掩模的一个颜色通过穿过基底的定向光的作用在物品的正面形成图案。有许多方法可用于进行所述图案化。

[0227] (a) 可以在物品的多色掩模上均匀涂覆功能材料,然后涂覆在暴露于穿过基底的光时会硬化的可光图案化抗蚀剂材料。硬化的材料较难除去,所以在随后的显影步骤中,将可光图案化抗蚀剂图案化以在光未照射过之处具有开口。然后将物品暴露于能腐蚀功能层的材料,从而除去光未照射过之处的功能层。这是负性蚀刻工艺。图 9A-9F 显示了多色掩模如何用于负性蚀刻图案化工序。

[0228] (b) 可以在物品的多色掩模上均匀涂覆功能材料,然后涂覆在暴露于来自背面的光时会软化的可光图案化抗蚀剂材料。软化的材料较易于除去,所以在随后的显影步骤中,将抗蚀剂图案化以在光照射过之处具有开口。然后将物品暴露于能腐蚀功能层的材料,从而除去光照射过之处的功能层。这是正性蚀刻工艺。图 10A-10F 显示了多色掩模如何用于正性蚀刻图案化工序。

[0229] (c) 如 (a) 或 (b) 中所述的,可以涂覆可光图案化抗蚀剂材料,继之以曝光和显影步骤。这将产生其中具有孔的抗蚀剂图案。然后可以其上涂覆均匀的功能材料层。如果随后用能腐蚀位于功能材料之下的残留光致抗蚀剂的材料处理整个物品,则可以除去有光致抗蚀剂处的材料。这将在原来没有光致抗蚀剂的地方留下功能材料。这是剥离工艺。图 11A-11F 显示了多色掩模如何用于剥离图案化工艺。

[0230] (d) 许多既采用液相化学配送又采用汽相化学配送的沉积工艺可改造成以材料只选择地沉积在某些区域的方式工作。例如,如 (a) 或 (b) 中所述的,可以涂覆可光图案化抗蚀剂材料,继之以曝光和显影步骤。接下来是沉积过程,使材料只被沉积在那些没有残留抗蚀剂材料的区域。然后用能腐蚀残留抗蚀剂的材料或工艺处理整个物品。所述材料或工艺可以除去残留抗蚀剂或将其以良性的形式留下来以用于进一步的处理步骤。这是选择性沉积。图 12A-12F 显示了多色掩模如何用于采用选择性沉积图案化工艺的本发明。

[0231] 在制造、测试和 / 或使用期间可使用载体来支撑器件。在本公开中,术语“载体”和“基底”可以互换使用。所属领域技术人员将可理解,为工业实施方案选择的载体与为试验或筛选各种实施方案选择的载体可能是不同的。在某些实施方案中,载体不为器件提供任何必需的电功能。在本文中,此类载体被称作“不参与型载体”。可用的材料包括有机或无机材料。例如,载体可以包括无机玻璃、陶瓷箔、聚合物材料、填充的聚合物材料、丙烯酸、环氧、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚酮、聚(氧-1,4-亚苯氧基-1,4-亚苯羰基-1,4-亚苯基)(有时称作聚醚醚酮或 PEEK)、聚降冰片烯、聚苯醚、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)和纤维增强塑料(FRP)。

[0232] 在某些实施方案中使用了柔性载体。这使得可采用卷到卷或卷到片(roll-to-sheet)工艺,其可以是连续的,与平面和 / 或刚性载体相比提供规模经济性和制造经济性。所选柔性载体优选能够使用徒手施加的力绕直径小于 50cm、更优选地 25cm、最优选地 10cm 的圆柱卷绕而不发生变形或断裂。更优选的柔性载体可以绕自身卷绕。

[0233] 如果所关心的不是柔性,则基底可以为晶片或由包括玻璃以及任何其它透明材料在内的材料制成的片材。

[0234] 基底的厚度可以变化,根据具体实施例其可以为 $10\text{ }\mu\text{m}$ – 1mm 。优选地,基底的厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ – $300\text{ }\mu\text{m}$ 。假如将曝光光源充分瞄准以限制光穿过载体层的角分散,可以容许更厚的基底。特别是对于一部分多色掩模位于载体背面的实施方案,出于光学上的考虑,可能优选直接将主载体层涂覆或浇注到第二部分多色掩模的滤光层上。在某些实施方案中,这种载体是任选的,特别是当载体层为功能层或多色掩模的滤光层时。

[0235] 此外,可以用临时载体将多色掩模与载体结合在一起。在这种实施方案中,可将载体可分离地粘附或机械附着到多色掩模上。

[0236] 只要选择适当的蚀刻和 / 或沉积条件,就可以利用本发明对任何能在基底上成膜的材料进行图案化。可用的几大类功能材料包括导体、电介质或绝缘体、和半导体。可以使用任何便利的方法沉积本发明的功能材料。典型的沉积工艺包括化学气相沉积、溅射、蒸发、热转移或溶液过程。在本发明的一个实施方案,使用凹版印刷或喷墨来施加功能材料。在另一实施方案中,使用原子层沉积 (ALD) 来沉积功能材料。在本发明的一个优选实施方案中,通过包括气体分配歧管的 ALD 系统来沉积功能材料,其中所述气体分配歧管具有多个开口,当歧管与基底相对于彼此移动时第一和第二活性气体流过所述多个开口。共同未决、共同受让的美国专利公开 US2007/0238311 详细记述了这样一种方法。

[0237] 作为功能材料的导体可以为任何可用的导电材料。现有技术中已知的包括金属、简并掺杂的半导体、导电聚合物、以及可印刷材料如碳墨、银-环氧树脂、或可烧结金属纳米颗粒悬浮液在内的各种导体材料同样适合。例如,导体可以包括掺杂硅或金属,如铝、铬、金、银、镍、铜、钨、钼、铂、钽和钛。导体还可以包括透明导体如氧化铟锡 (ITO)、 ZnO 、 SnO_2 或 In_2O_3 。也可使用导电聚合物,例如聚苯胺、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐) (PEDOT:PSS)。此外,这些材料的合金、组合以及多层也大多可用。

[0238] 导体的厚度可以不同,根据具体的例子其可以为 $5\text{--}1000\text{nm}$ 。导体可以通过化学气相沉积、溅射、蒸发和 / 或掺杂或溶液过程引入到结构中。

[0239] 电介质将图案化的电路的各个部分电绝缘。介电层也可称作绝缘体或绝缘层。电介质应当具有适合的介电常数,其根据具体的器件和使用环境可以在很大范围内变化。例如,对于栅电介质,介电常数为 $2\text{--}100$,甚至更高。可用作电介质的材料包括,例如,无机电绝缘材料。可用作栅电介质的材料的具体例子包括锆酸盐、钽酸盐、钛酸盐、锆酸盐、氧化铝、氧化硅、氧化钽、氧化钛、氮化硅、钛酸钡、钛酸锆钡、锆钛酸钡、硒化锌和硫化锌。此外,这些例子的合金、组合以及多层也可用作电介质。在这些材料中,优选氧化铝、氧化硅和氮化硅。电介质可以包括聚合物材料,如聚偏二氟乙烯 (PVDF)、氰基纤维素 (cyanocelluloses)、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚(4-乙烯基苯酚)、聚苯乙烯及其取代衍生物、聚(乙烯基萘)及其取代衍生物、和聚(甲基丙烯酸甲酯)以及具有适合介电常数的其它绝缘体。栅电极可以包括多层具有不同介电常数的不同材料。

[0240] 介电层的厚度可以不同,根据具体的例子其可以为 $15\text{--}1000\text{nm}$ 。介电层可以通过诸如化学气相沉积、溅射、原子层沉积、蒸发或溶液工艺引入到结构中。

[0241] 用于此系统中的半导体可以是有机或无机的。无机半导体包括显示共价键连接的晶格的材料,还可以包括晶格只显示短程有序的无定型材料。可用的半导电材料的例子有

单分子如硅或锗,以及化合物半导体如砷化镓、氮化镓、硫化镉和氧化锌。可用的有机半导体包括线性并苯如并五苯,萘二酰亚胺如共同未决申请中记述的那些,二萘嵌苯二酰亚胺,聚噻吩,聚芴。

[0242] 在薄膜晶体管的典型应用中,期望的是能够控制穿过器件的电流流动的开关。就这点而论,期望的是当打开所述开关时,大电流可以流过器件。电流的大小与半导体载流子迁移率有关。当关闭所述器件时,期望的是所述电流非常小。这与载流子浓度有关。此外,还期望地器件不受可见光影响或只受轻微影响。为了实现这点,半导体带隙必须充分大($> 3\text{eV}$)从而在暴露于可见光不会导致带间跃迁。一种能够产生高迁移率、低载流子浓度和高带隙的材料是 ZnO 。

[0243] 制造本发明的薄膜晶体管或电子器件的整个工艺,或至少薄膜半导体的制造,优选在低于 200°C 、更优选低于 150°C ,更加优选低于 140°C 、甚至更优选低于 100°C 的最大载体温度下,或在室温左右(25°C – 70°C)的温度下进行。一旦清楚了本文所包含的本发明的知识之后,温度选择通常就取决于现有技术中已知的载体和工艺参数。这些温度远低于传统的集成电路和半导体加工温度,这使得可以使用各种相对较便宜的载体如柔性聚合物载体和多色掩模中的任何一种。由此,本发明使得可以制造相对较便宜的含薄膜晶体管的电路。

[0244] 可以采用溶液工艺、真空汽相沉积法或大气汽相沉积工艺如共同未决申请专利公开 2007/0228470 和 2007/0238311 中所述的那些来形成和掺杂电子活性层或光活性层。

[0245] 优选将本发明的图案化方法用于形成集成在选择的基底上的电活性元件和光活性元件。电路元件可包括晶体管、电阻器、电容器、导体、电感器、二极管和任何能通过选择适当的图案化和材料构造的其它电子元件。光学功能元件可包括波导、镜头、分光器、散射器、增亮膜以及其它光学电路。结构元件可包括井、填料和密封剂的选择性图案、图案化的阻挡层、壁和隔片。

[0246] 可使用 TFT 及其它器件的电子器件包括,例如,较复杂的电路,例如移位寄存器、集成电路、逻辑电路、智能卡、储存装置、射频识别标签、用于有源矩阵显示器的背板、有源矩阵显示器(例如液晶或 OLED)、太阳能电池、环形振荡器,和互补电路,如倒相电路,例如其中使用了 N 型和 P 型晶体管的组合。在有源矩阵显示器中,根据本发明制造的晶体管可被用作显示器的像素的电压保持电路的一部分。在这样一种器件中, TFT 通过现有技术已知的手段工作连接。

[0247] 微电子器件的一个例子是有源矩阵液晶显示器(AMLCD)。这类器件中的一种是包括具有电极和位于电极之间的光电材料的单元的光电子显示器。可将透明晶体管的连接电极连接到所述显示单元的电极,而开关单元和显示单元彼此至少部分重叠。光电子显示单元在此是指在电参数如电流或电压的影响下其光学性质会变化的显示单元,例如通常被称作液晶显示器(LCD)的单元。本文所详细记述的晶体管具有足够大的电流承载能力从而能以非常高的频率开关显示单元,使得可以将所述晶体管用作液晶显示器中的开关单元。显示单元在电学意义上用作电容器,被伴随的晶体管充放电。光电子显示器件可以包括,例如设置成矩阵的许多显示单元,每个显示单元具有其自己的晶体管。某些有源矩阵像素设计,特别是那些提供电流驱动显示效果的,可能在像素电路中需要几个晶体管及其他电子元件。

实施例

[0248] 以下非限制性实施例进一步描述了本发明的实施。

[0249] A. 可见光固化膜组分

[0250] 使用了以下材料和涂覆溶液来制备可见光固化膜。母液 CF-1 包含 2 克聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (MW ~ 75K)、6.5g 三丙烯酸三羟甲基丙酯和 20g 苯甲醚。母液 CF-2 包含在 4g 乙醇中的 1.5g 乙氧基化的三丙烯酸三羟甲基丙酯 (从 Sartomer Company, Inc 购买的 SR9035) 和 1.5g 聚乙二醇二丙烯酸酯 (从 Sartomer Company, Inc 购买的 SR610)。母液 CF-3 为 Fuji Photochemicals 提供的工业抗蚀剂 CT2000L, 包含在 2-丙醇-1-甲氧基醋酸酯与 1-乙氧基-2-丙醇醋酸酯的混合物中的甲基丙烯酸酯衍生物共聚物和多官能丙烯酸酯树脂。母液 CF-4 包含在 MEK 中的 1.25g 线性酚醛清漆 (Novolak) 树脂和 0.2g Irgacure 250 (购自 CIBASpecialty Chemicals)。母液 CF-5 为正性工作的工业抗蚀剂 SC-1827 (购自 Rohm and Haas Electronic Materials)。母液 CF-6 按如下所述制备。

[0251] DEHESIVE 944 是由 Wacker Chemie AG. 提供的乙烯基封端的二甲基硅氧烷聚合物。交联剂 V24 是由 Wacker 提供的甲基氢聚硅氧烷。催化剂 OL 是同样由 Wacker 提供的在聚二甲基硅氧烷中的有机铂络合物。交联剂 V24 和催化剂 OL 用于额外固化乙烯基封端的硅氧烷聚合物如 DEHESIVE 944。制备母液 CF-6, 其包含 3.3g1% 的聚甲基丙烯酸甲酯在甲苯中的溶液, 0.5g10% 的 TMPTA 在甲苯中的溶液, 0.25g0.1% 的光引发剂 A 在苯甲醚中的溶液, 0.5g 含在 33 份甲苯与 48 份庚烷的混合物中的 1.08% 的 DEHESIVE944、0.002% 的交联剂 V24 和 0.06% 的催化剂 OL 的溶液, 以及 0.85g 甲苯。母液 CF-7 按如下所述制备。制备含在 33 份甲苯与 48 份庚烷的混合物中的 0.108% 的 DEHESIVE 944、0.0002% 的交联剂 V24 和 0.006% 的催化剂 OL 的硅脱模剂 (dehesive) 溶液。母液 CF-7 包含 1.25g HNR-80、23.75g 甲苯和 0.5g 所述脱模剂溶液。

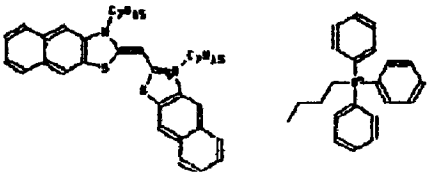
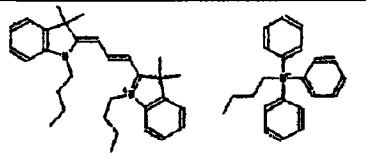
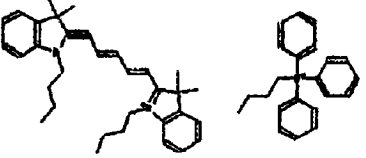
[0252] 通过添加染料光引发剂使母液 CF1-CF4 对可见光敏化。光引发剂结构如表 1 所示。按如下所述制备光引发剂溶液。YPI-1 是 1% 的黄光引发剂 A 在苯甲醚中的溶液。YPI-2 是 1% 的黄光引发剂 A 在乙醇中的溶液。YPI-3 是 1% 的黄光引发剂 A 在环己酮中的溶液。MPI-1 是 1% 的洋红光引发剂 B 在苯甲醚中的溶液。MPI-2 是 1% 的洋红光引发剂 B 在乙醇中的溶液。MPI-3 是 1% 的洋红光引发剂 B 在环己酮中的溶液。CPI-1 是 1% 的青色光引发剂 C 在苯甲醚中的溶液。CPI-2 是 1% 的青色光引发剂 C 在乙醇中的溶液。CPI-3 是 1% 的青色光引发剂 C 在环己酮中的溶液。

[0253] 通过添加光谱敏化溶液 F-1 使母液 CF-7 对可见光敏化。光谱敏化剂溶液 F-1 是 1% 的光谱敏化剂 9-苋酮在二甲苯中的溶液。

[0254] 显影液 D-1 为 MIBK。显影液 D-2 为乙醇。显影液 D-3 为含 0.002M 氢氧化四甲铵和 0.002M 二乙醇胺的水溶液。显影液 D-4 为 Microposit™MF™-319, 购自 Rohm and Haas Electronic Materials。显影液 D-5 为 WNRD, 由 Fujifilm Electronic Materials 获得。

[0255] 表 1

[0256]

	染料	$\lambda_{\max}$
光引发剂 A		450 nm
光引发剂 B		555 nm
光引发剂 C		645 nm

[0257] B. 电子材料沉积和图案化

[0258] 使用了以下溶液来蚀刻功能材料。E-1 为 50/50 的 HCl 与水的混合物。E-2 为购自 Rohm and Haas Electronic Materials 的 MicropositTMMFTM-319 显影剂。底层 (subbing layer) S-1 为 7.5% 的聚氰基丙烯酸酯在 50/50 的乙腈与环戊酮混合物中的溶液。S-2 为购自 MicroChem 的 OmnicoatTM。

[0259] C. 晶体管结构的电特性表征

[0260] 对制造的器件的电特性表征用 Hewlett Packard HP 4156[®] 参数分析仪进行。器件测试在空气和暗箱中进行。

[0261] 结果为几个器件的平均。对于每个器件,测量在不同的栅压 (V_g) 值下漏电流 (I_d) 随源漏电压 (V_d) 的变化。此外,对于每个器件还测量在不同源漏电压下漏电流随栅压的变化。对于每个测量的漏电压,将 V_g 从 -10V 扫描到 40V,通常为 5V、20V、35V 和 50V。由 35V 的扫描作迁移率测试。

[0262] 由数据求出的参数包括场效应迁移率 (μ)、阈值电压 (V_{th})、亚阈斜率 (S)、以及测量的漏电流的 I_{on}/I_{off} 之比。场效应迁移率是在饱和区,其中 $V_d > V_g - V_{th}$,求出的。在此区内,漏电流由下式给出 (参见 Sze in Semiconductor Devices-Physics and Technology, John Wiley&Sons(1981)):

$$[0263] \quad I_d = \frac{W}{2L} \mu C_{ox} (V_g - V_{th})^2$$

[0264] 其中, W 和 L 分别为沟道宽度和长度, C_{ox} 为氧化物层的电容,它是氧化物厚度和该材料的介电常数的函数。使用此式,可以由拟合到 $\sqrt{I_d}$ 对 V_g 曲线的直线段的直线求出饱和和场效应迁移率。阈值电压 V_{th} 为该直线拟合的 X 截距。

[0265] 实施例 1: 由直接印刷工艺形成的多色掩模

[0266] 在此实施例中,制备了含三个滤光层的多色掩模,每个颜色相应于薄膜晶体管器件阵列中的一个独立的功能层。将薄膜晶体管器件阵列的栅层设计转化成黑白位图文件。将薄膜晶体管器件阵列的半导体层设计转化成另一黑白位图文件。将薄膜晶体管器件阵列的源和漏层设计转化成第三个黑白位图文件。然后使用 Photoshop6.0 将这些位图引入

单个彩色图象文件的蓝色通道、绿色通道和红色通道。在此全色图象中,蓝色通道包含作为黄色图案的栅层设计。绿色通道包含作为洋红色图案的半导体层设计。红色通道包含作为青色图案的源和漏设计。使用装有柯达 Professional Ektatherm XLS 透明媒质的柯达 Professional 8670 热敏式打印机将此彩色图象打印在透明载体上。将得到的多色掩模层压到购自 Bekaert Specialty films 的柔性 ITO 膜的不导电侧。

[0267] 实施例 2:由照相平版印刷工艺形成的多色掩模

[0268] 在此实施例中,制备了含三个滤光层的多色掩模,每个颜色相应于薄膜晶体管器件阵列中的一个独立的功能层。从 Applied Image Incorporated 获得用于薄膜晶体管器件阵列的栅层 (CG-1)、半导体和介电层 (CG-2) 和源与漏层 (CG-3) 的镀铬玻璃掩模。通过用保持在约 100℃ 的 70% 硫酸与 30% 过氧化氢的溶液处理,清洗 0.7mm 厚的硼硅酸盐玻璃载体 10 分钟,其中所述过氧化氢为 30% 的溶液。清洗之后,用 ColorMosaic SC3200L (购自 Fujifilm Electronic Materials Co., Ltd.) 旋涂 (以 1000RPM) 干净的玻璃。SC-3200L 为 UV 固化光致抗蚀剂,其包含分散在丙二醇单甲醚醋酸酯与乙基-3-乙氧基-丙酸酯混合物中的 3-5% 的青色颜料、7-9% 的甲基丙烯酸酯衍生物共聚物、7-9% 的多官能丙烯酸酯树脂和 UV 光敏剂。

[0269] 将涂覆的玻璃片在 95℃ 下烘烤 1 分钟,使用 200W 的汞-氙灯以及掩模 CG-3 进行 UV 光图案曝光 1 分钟 (接触曝光)。用 0.03M 氢氧化四甲铵 / 0.03M 二乙醇胺在水中的溶液对青色光致抗蚀剂层显影 1 分钟,用水漂洗,并在 200℃ 下烘烤 5 分钟。

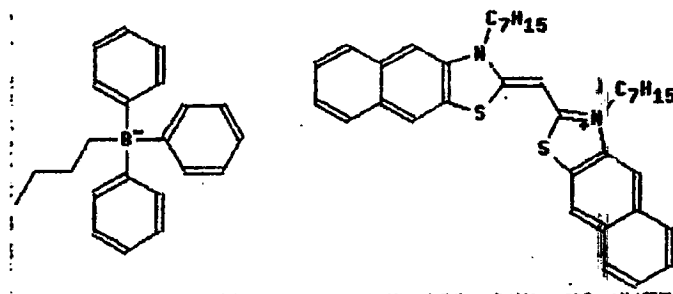
[0270] 然后用 Color Mosaic SM3000L (购自 Fujifilm Electronic Materials Co., Ltd.) 旋涂 (以 1000RPM) 该样品。SM-3000L 为 UV 固化光致抗蚀剂,其包含分散在丙二醇单甲醚醋酸酯与乙基-3-乙氧基-丙酸酯混合物中的 4-6% 的洋红颜料、6-8% 的甲基丙烯酸酯衍生物共聚物、6-8% 的多官能丙烯酸酯树脂和 UV 光敏剂。将涂覆的玻璃片在 95℃ 下烘烤 1 分钟,使用 200W 的汞-氙灯以及掩模 CG-2 进行 UV 光图案曝光 1 分钟 (接触曝光)。用 0.03M 氢氧化四甲铵 / 0.03M 二乙醇胺在水中的溶液对洋红光致抗蚀剂层显影 1 分钟,用水漂洗,并在 200℃ 下烘烤 5 分钟。所得玻璃衬底包含配准的青色和洋红图案的阵列。然后用 Color Mosaic SY3000L (购自 Fujifilm Electronic Materials Co., Ltd.) 旋涂 (以 1000RPM) 该样品。SY-3000L 为 UV 固化光致抗蚀剂,其包含分散在丙二醇单甲醚醋酸酯与乙基-3-乙氧基-丙酸酯混合物中的 3-5% 的黄色颜料、7-9% 的甲基丙烯酸酯衍生物共聚物、7-9% 的多官能丙烯酸酯树脂和 UV 光敏剂。将涂覆的玻璃片在 95℃ 下烘烤 1 分钟,使用 200W 的汞-氙灯以及掩模 CG-1 进行 UV 光图案曝光 1 分钟 (接触曝光)。用 0.03M 氢氧化四甲铵 / 0.03M 二乙醇胺在水中的溶液对黄色光致抗蚀剂层显影 1 分钟,用水漂洗,用水漂洗,并在 200℃ 下烘烤 5 分钟。所得多色掩模包含配准的青色、洋红和黄色图案的阵列。

[0271] 实施例 3:蓝光固化膜制剂

[0272] 按如下所述制备用于蓝光固化膜的涂覆溶液 C-1。通过向 3g 甲苯中添加 0.03g 光引发剂 A 制备蓝敏光引发剂溶液。

[0273] 光引发剂 A:

[0274]



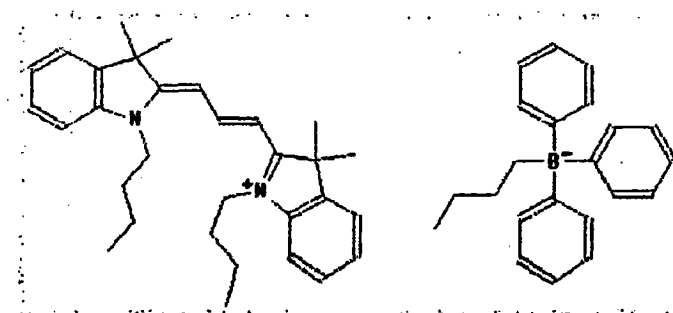
[0275] 在单独的小瓶中,将 5 克聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (MW ~ 75K) 溶于 45g 苯甲醚。向 2.9g 所得的 PMMA 溶液中添加 0.95g 三丙烯酸三羟甲基丙酯和 0.5g 所述光引发剂 A 的溶液。

[0276] 绿光固化膜制剂:

[0277] 按如下所述制备用于绿光固化膜的涂覆溶液 C-2。通过向 3g 苯甲醚中添加 0.03g 光引发剂 B 制备绿敏光引发剂溶液。在单独的小瓶中,将 5 克聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (MW ~ 75K) 溶于 45g 苯甲醚。向 2.9g 所得的 PMMA 溶液中添加 0.95g 三丙烯酸三羟甲基丙酯和 0.5g 所述光引发剂 B 的溶液。

[0278] 光引发剂 B:

[0279]

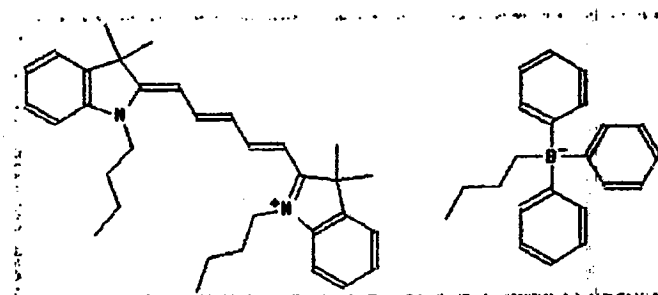


[0280] 实施例 4:红光固化膜制剂

[0281] 按如下所述制备用于红光固化膜的涂覆溶液 C-3。通过向 2.5g 苯甲醚中添加 0.025g 光引发剂 C 制备红敏光引发剂溶液。在单独的小瓶中,将 5 克聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) (MW ~ 75K) 溶于 45g 苯甲醚。向 2.9g 所得的 PMMA 溶液中添加 0.95g 三丙烯酸三羟甲基丙酯和 0.5g 所述光引发剂 C 的溶液。

[0282] 光引发剂 C:

[0283]



[0284] 实施例 5:以单个多色掩模形成的位于柔性膜上的配准的导电层图案

[0285] 将由实施例 1 得到的多色掩模层压到购自 Bekaert Specialty films 的柔性 ITO

膜的不导电侧。通过以 1000RPM 的速率进行旋涂来对导电侧涂以蓝光固化涂覆溶液 C-1。将样品在 80℃ 下烘烤 1 分钟,装入玻璃室中用氮气吹扫。使用 300W 的 GE Mini Multi-Mirror FHS 投射灯以使得照射光在到达蓝光固化涂层之前穿过多色掩模的方式照射样品 1/8"。通过在甲基异丁基酮 (MIBK) 中显影 30 秒除去蓝光固化涂层的未固化部分。这些步骤导致形成与颜色编码的掩模上的黄色图案配准的图案化的聚合物膜。在 HCl : H₂O (1 : 1) 中蚀刻 ITO 层以除去所述 ITO 未被蓝光固化膜覆盖的部分。受蓝光固化膜图案保护的 ITO 部分保留下来,形成与多色掩模上的黄色图案对齐的图案化的 ITO 层和图案化的聚合物膜。然后用银纳米颗粒旋涂样品并在 110℃ 下退火。所得半透明导电薄膜的中性密度 (neutral density) 为 0.6。通过以 1000RPM 的速率旋涂,在银纳米颗粒层上涂覆红光固化涂覆溶液 C-3。将样品在 80℃ 下烘烤 1 分钟并采用前面所述的曝光方法曝光 2"。以照射光在到达红光固化涂层之前穿过多色掩模、柔性膜、图案化的 ITO 层和银纳米颗粒层的方式照射样品 2"。通过在 MIBK 中显影 30 秒,除去红光固化涂层的未曝光部分。这些步骤导致形成与颜色编码的掩模上的青色图案配准的图案化的聚合物膜。使用 Kodak Ektacolor RA-4 漂白-定影溶液将银层蚀刻 30 秒以制造与多色掩模上的青色图案配准的图案化的银导电膜和图案化的红光固化聚合物膜,与多色掩模上的黄色图案配准的图案化的蓝光固化聚合物膜和图案化的 ITO 导电膜。

[0286] 实施例 6 :薄膜晶体管

[0287] 在此实施例中,使用多色掩模来图案化透明电子材料从而制备了薄膜晶体管。

[0288] 制造晶体管的第一步骤是以与实施例 1 中所述相同的方式制备多色掩模。将此掩模层压到一片 ITO 玻璃的不导电侧。通过以 1000RPM 的速率旋涂,在导电侧涂覆蓝光固化涂覆溶液 C-1。将样品在 80℃ 下烘烤 1 分钟,装入用氮气吹扫的玻璃室中。使用 300W 的 GE MiniMulti-Mirror FHS 投射灯以照射光在到达蓝光固化涂层之前穿过多色掩模的方式照射样品 1/8"。通过在 MIBK 中显影 30 秒,除去蓝光固化涂层的未固化部分。这些步骤导致形成与颜色编码的掩模上的黄色图案配准的图案化的聚合物膜,形成一系列条纹。在 HCl : H₂O (1 : 1 : 1 : 1) 中蚀刻 ITO 层 7 分钟以除去所述 ITO 未被蓝光固化膜覆盖的部分,形成一系列导电栅极线。受蓝光固化膜图案保护的 ITO 部分保留下来,形成与多色掩模上的黄色图案配准的图案化的 ITO 层和图案化的聚合物膜。除去掩模层,并采用 CVD 工艺用三甲基铝和水作为携带在氮气载气中的活性材料在图案化的 ITO 层上沉积氧化铝膜。接着,采用 CVD 工艺用二乙基锌和水作为携带在氮气载气中的活性材料沉积氧化锌膜。为促进与 ITO 栅极线的电接触,氧化铝和氧化锌膜没有覆盖样品区域的上边 5mm。采用真空蒸发通过阴影掩模沉积金属的源和漏极接点。典型电极的尺寸能导致 480 微米宽 50 微米长的沟道,不过由于小的沟道长度偏差,使用单独测量的长度来计算迁移率。然后测试器件的晶体管活性。使用多色掩模制备的晶体管达到了 0.8cm²/V-s 的迁移率。

[0289] 如上所概述的采用多色掩模的制造工序使得可以在基底上精确放置任意数目的透明功能层,即使在将基底暴露于不同的温度和溶剂处理时亦是如此。此外,即使是对于大面积基底,也不存在由于基底尺寸变形或机械对准误差导致累积和严重对准误差的问题。多色掩模和可见光固化膜的使用为配准难题提供了无需昂贵对准设备和工艺的独特解决方案。

[0290] 实施例 7 :由光刻工艺形成的多色掩模

[0291] 在此实施例中,制备了包含三个滤光层 RCA-2、GCA-2 和 BCA-2 和平整层 P-2 的多色掩模 MM-2,其中每个颜色对应于薄膜晶体管器件阵列的一个单独功能层。以与实施例 2 所述掩模相同的方式制备此掩模,不同之处在于为薄膜晶体管器件阵列的栅层 (CG-1)、半导体和介电层 (CG-2)、以及源和漏层 (CG-3) 制备了激光写入的钼掩模。此外,在此掩模中将期望的功能层编码成与实施例 2 中所用的不同的颜色记录。也就是说,使用青色光致抗蚀剂 SC32000L 制备红光滤光层 RCA-2 并使用掩模 CG-1 曝光。使用洋红光致抗蚀剂 SM3000L 制备绿光滤光层 GCA-2 并使用掩模 CG-3 曝光。使用黄色光致抗蚀剂 SY3000L 制备蓝光滤光层,并使用掩模 CG2 曝光。然后用透明光致抗蚀剂 CT2000L 旋涂 (1000RPM) 所得样品,暴露于 UV 光并在 200℃ 下烘烤 5 分钟。

[0292] 所得多色掩模 MM-2 包含配准的青色 (RCA-2)、洋红 (GCA-2) 和黄色 (BCA-2) 图案和透明的平整层 P-2 的阵列。MM-2 中的单个滤光层的吸光率和峰值波长如下表 2 所示。MM-2 中的单个滤光层的峰值波长和对红光 (青色 OD)、绿光 (洋红 OD) 和蓝光 (黄色 OD) 的光密度 (状态 M) 也如下表 2 所示。

[0293] 表 2

[0294]

	光密度(状态M)			$\lambda_{\max}$
	青色 OD	洋红 (OD)	黄色 (OD)	
BCA-2	0.03	0.05	0.97	465nm
GCA-2	0.05	1.02	0.18	565nm
RCA-2	0.94	0.13	0.05	625nm

[0295] 实施例 8:

[0296] 在这组实施例 (C4-C12) 中,结合蓝敏、绿敏和红敏涂层使用多色掩模 MM-2 来制造沉积抑制材料的清晰光刻图案。

[0297] 以下述方式制备可光图案化沉积抑制剂涂层 C4-C6。涂覆溶液包括 4g CF-3 和 0.5g 如下表 3 所示的光引发剂溶液。将涂覆溶液以 2000RPM 的速率旋涂 1 分钟并在 90℃ 下干燥 2 分钟,装入用氮气吹扫的玻璃室中,并以曝光用光在到达光敏涂层之前穿过载体和多色掩模 MM-2 的方式曝光。使用显影液 D-3 对涂层显影。这些步骤导致形成与多色掩模上的特定颜色图案相应的负性图案化的聚合物膜。结果汇总在下表 3 中。在实施例 C-4 中,制造的光刻图案与蓝光滤光片图案 BCA-2 相应,表明此涂层制剂是负性工作的蓝敏膜。在实施例 C-5 中,制造的光刻图案与绿光滤光片图案 GCA-2 相应,表明此涂层是负性工作的绿敏膜。在实施例 C-6 中,制造的光刻图案与红光滤光片图案 RCA-2 相应,表明此涂层是负性工作的红敏膜。

[0298] 可光图案化沉积抑制剂涂层 C7-C9 包含 7g CF-2 和 0.6g 如下表 3 所示的光引发剂溶液。以与实施例 C4-C6 相同的方式将这些溶液涂覆、曝光和显影,不同之处在于使用显影液 D-2 来对这些涂层显影。这些步骤导致形成与多色掩模上的特定颜色图案相应的负性图案化的沉积抑制剂膜,如表 3 所示。使用蓝光对涂层 C10 曝光并使用 D-4 显影,形成与 BCA-2 相应的正性抗蚀剂图象。

[0299] 以下述方式制备对蓝光敏感的可光图案化沉积抑制剂涂层 C-11。用 5g 甲苯稀释 1 克 CF-6。以 2000RPM 的速率旋涂所述溶液,在 80℃下烘烤 1 分钟,曝光和使用显影剂 D-1 显影,形成与 BCA-2 相应的负性抗蚀剂图象。

[0300] 以下述方式制备对蓝光敏感的可光图案化沉积抑制剂涂层 C-12。向 7.65gCF-7 中添加 0.06g F-1。以 2000RPM 的速率旋涂所得溶液 1 分钟,在 90℃下烘烤 1 分钟,用蓝光曝光和用显影剂 D-5 显影,用从 Fujifilm Electronic Materials 获得的 OCG Rinse 漂洗,形成与 BCA-2 相应的负性抗蚀剂图象。

[0301] 表 3

[0302]

实施例	母液	光引发剂	曝光用光	获得的光图案
C-4	CF-3	YPI-3	蓝	BCA-2/ 负性
C-5	CF-3	MPI-3	绿	GCA-2/ 负性
C-6	CF-3	CPI-3	红	RCA-2/ 负性
C-7	CF-2	YPI-2	蓝	BCA-2/ 负性
C-8	CF-2	MPI-2	绿	GCA-2/ 负性
C-9	CF-2	CPI-2	红	RCA-2/ 负性
C-10	CF-5	即买即用	蓝	BCA-2/ 正性
C-11	CF-6	YPI-1	蓝	BCA-2/ 负性
C-12	CF-7	F-1	蓝	BCA-2/ 负性

[0303] 实施例 9-13 :通过选择性沉积工艺进行的材料图案化

[0304] 在这些实施例中,结合可见光敏涂层使用根据实施例 7 所述步骤制备的多色掩模来在选择性沉积工艺中图案化材料。由于多色掩模中的着色剂在光谱上是不同的,所以仅仅通过使用适当的染料光引发剂和曝光用光颜色就寻址了氧化锌层的期望图案。

[0305] 实施例 9 :ZnO 选择性沉积

[0306] 根据上面针对涂层 C-4 所述的步骤制备、曝光和显影了可光图案化涂层。这些步骤导致形成与多色掩模中的蓝光滤光片相应的负性图案化的聚合物膜。在将光敏涂层显影之后,在未被所述光图案化的沉积抑制剂掩盖的区域上选择性沉积氧化锌涂层。在美国专利申请 US11/627,525 中详细记述了用于制备 ZnO 层的设备。采用此 ALD 涂覆设备以二乙基锌和水作为携带在氮气载气中的活性材料施加 200 埃厚的氧化锌涂层。椭圆对称数据表明, ZnO 被选择性沉积在未被所述光图案化的涂层掩盖的区域上。

[0307] 实施例 10 :ZnO 选择性沉积

[0308] 根据上面针对涂层 C-12 所述的步骤制备、曝光和显影了对蓝光敏感的可光图案

化涂层。在将光敏涂层显影之后,使用与实施例 9 相同的涂覆设备在未被所述光图案化的沉积抑制剂掩盖的区域上选择性沉积氧化锌涂层。为简单起见,抑制力被定义为在小于或等于其时基本上没有薄膜形成在沉积抑制剂表面的层厚。椭圆对称数据表明可光图案化涂层 C-12 的抑制力为 850 埃。

[0309] 实施例 11 :氧化铝选择性沉积

[0310] 根据上面针对涂层 C-11 所述的步骤制备、曝光和显影了对蓝光敏感的可光图案化涂层。这些步骤导致形成与多色掩模中的蓝光滤光片相应的负性图案化的聚合物膜,表明此涂层是负性工作的蓝敏膜。在将光敏涂层显影之后,在未被所述光图案化的沉积抑制剂掩盖的区域上选择性沉积氧化铝涂层。使用与实施例 9 相同的涂覆设备沉积氧化铝膜,只是使用二甲基铝异丙氧化物和水作为携带在氮气载气中的活性材料。椭圆对称数据表明该可光图案化层的抑制力为 500 埃。

[0311] 实施例 12 :选择性沉积导电薄膜

[0312] 根据上面针对实施例 C-8 所述的步骤制备、曝光和显影了对绿光敏感的可光图案化涂层。这些步骤导致形成与多色掩模上的特定绿光滤光片图案相应的负性图案化的聚合物膜。使用喷墨打印机选择性施加银纳米颗粒墨水(购自 Cabot, Albuquerque, NM)层,将样品退火以形成导电的图案化膜。光学显微照片清楚显示出形成的银图案与绿光滤光片图案相应,没有“溢出”到光图案化的涂层的上表面上。

[0313] 实施例 13 :选区沉积氧化铝层

[0314] 根据上面针对涂层 C-12 所述的步骤制备、曝光和显影了对蓝光敏感的可光图案化涂层。在将光敏涂层显影之后,使用与实施例 9 相同的涂覆设备在未被所述光图案化的沉积抑制剂掩盖的区域上选择性沉积氧化铝涂层。为简单起见,抑制力被定义为在小于或等于其时基本上没有薄膜形成在沉积抑制剂表面的层厚。椭圆对称数据表明可光图案化涂层 C-12 的抑制力为 800 埃。

[0315] 实施例 14 :通过选区沉积制造薄膜晶体管

[0316] 制造晶体管的第一步是使用与制造多色掩模 MM-2 时相同的步骤来制备多色掩模。在此彩色掩模中,青色光滤光片图案为期望的 TFT 栅极图案的负象。蓝光滤光片图案为期望的 TFT 栅极电介质和半导体图案的正象。绿光滤光片为期望的 TFT 源/漏/总线图案的负象。在样品上涂以 1000 埃的溅射氧化铟锡。使用红敏的可光图案化材料、采用针对实施例 C-6 所述的涂覆、曝光、显影步骤将 ITO 栅图案化,在 E-1 中蚀刻,冲洗,以及干燥。在丙酮浴和氧等离子体处理中除去残余的光敏材料。然后对样品涂以 1000 埃的使用大气压沉积工艺施加的氧化铝 A-2。使用蓝敏材料、采用针对实施例 C-10 所述的涂覆、曝光和显影工艺将氧化铝介电材料图案化。随后通过将样品浸入蚀刻浴 E-2 中将介电层图案化。在丙酮浴和氧等离子体处理中除去残余的光敏材料。在样品上涂以 1000 埃的溅射氧化铟锡。使用绿敏的可光图案化光敏材料、采用针对实施例 C-5 所述的涂覆、曝光、显影步骤将 ITO 源、漏和总线结构图案化,在 E-1 中蚀刻,冲洗以及干燥。在丙酮浴和氧等离子体处理中除去残余的光敏材料。在选择性沉积工艺使用蓝敏的光致交联材料将氧化锌半导体材料图案化。使用与针对实施例 9 所述相同的涂覆、曝光、显影和氧化锌沉积工艺。然后测试器件的晶体管活性。各晶体管之间的分离是很好的,说明采用的选择性沉积工艺是有效的。

[0317] 因此,根据本发明,制造了图案化的薄膜,其起沉积抑制剂材料的作用并使用多色

掩模直接光图案化。如上所概述的制造工序使得可以在基底上精确放置任意数目的透明功能层,即使在将基底暴露于不同的温度和溶剂处理时亦是如此。此外,与蚀刻和剥离图案化工艺相比,选区沉积工艺对于构造结构化的材料来说尤其有吸引力,这是因为它们不需要蚀刻步骤,减少了所需的清洗步骤的次数,且甚至可用于图案化难以蚀刻的材料。即使是对于大面积的基底,也不存在由于基底尺寸变形或机械对准误差导致累积和严重对准误差的问题。多色掩模和可见光固化膜的使用为配准难题提供了无需昂贵对准设备和工艺的独特解决方案。

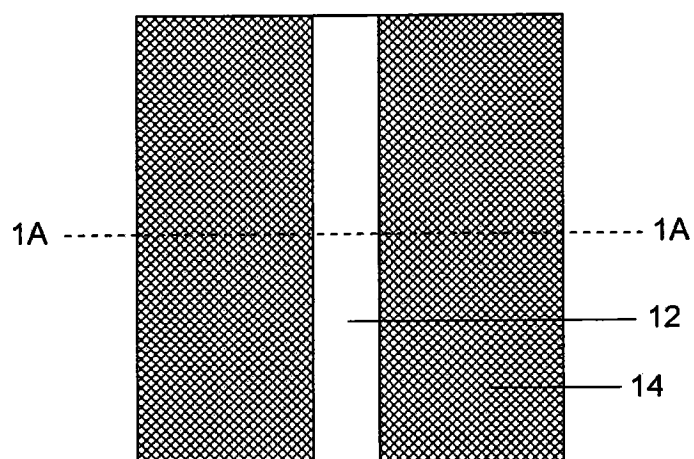


图 1



图 1A

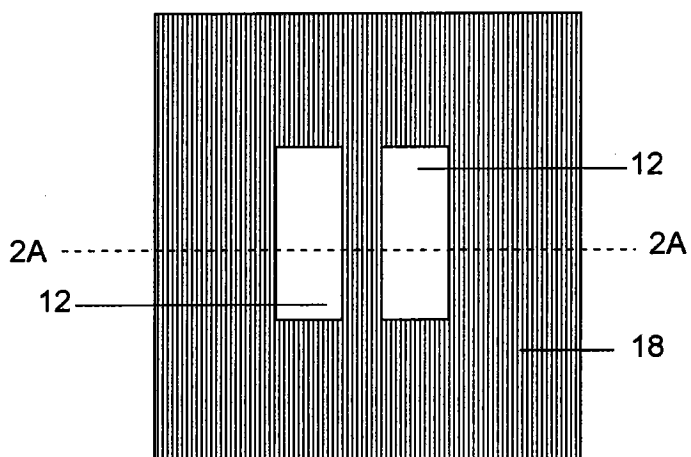


图 2

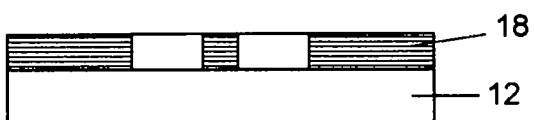


图 2A

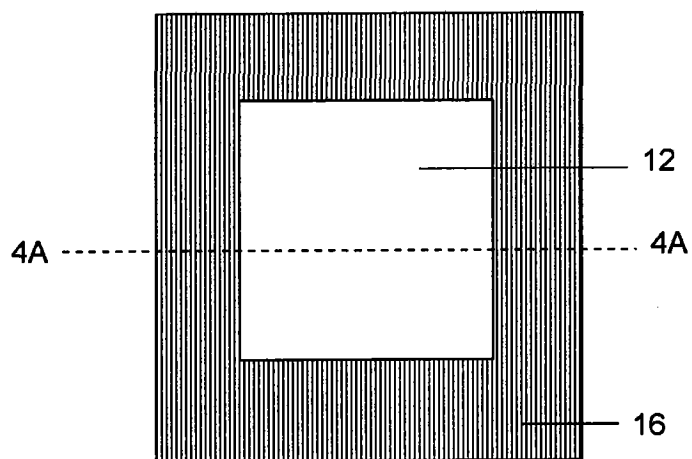


图 3

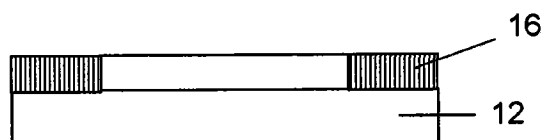


图 3A

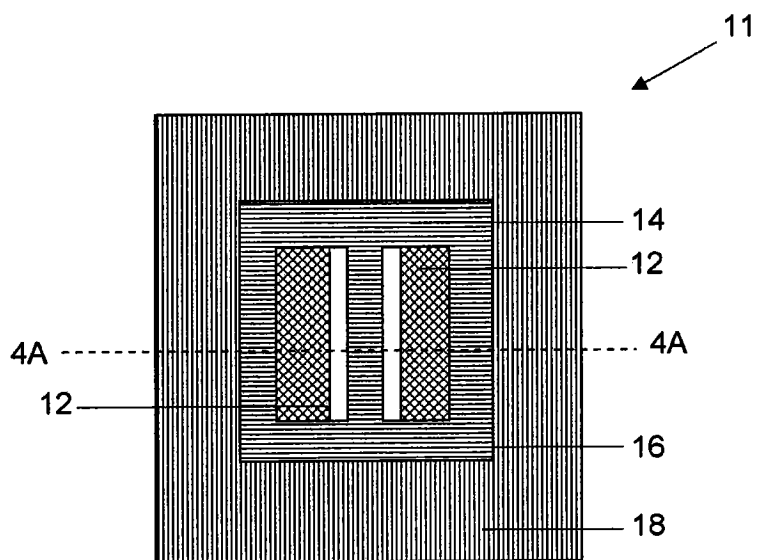


图 4

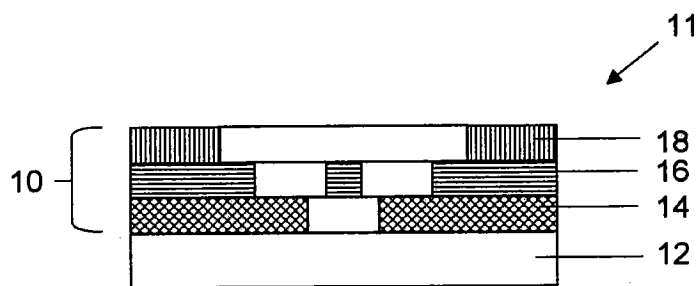


图 4A

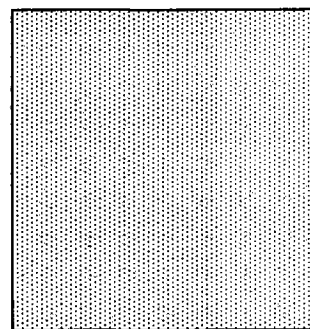


图 5A

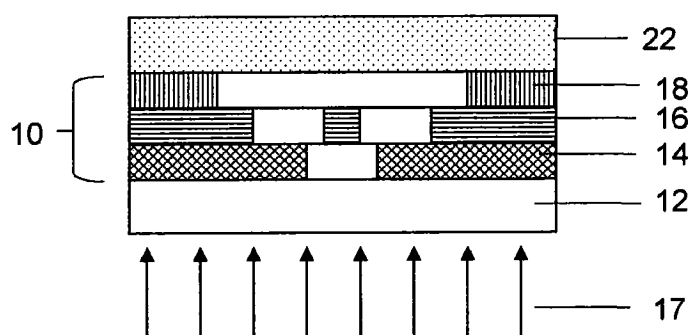


图 5B

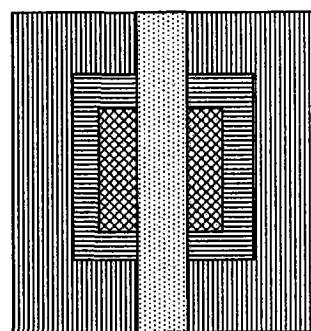


图 5C

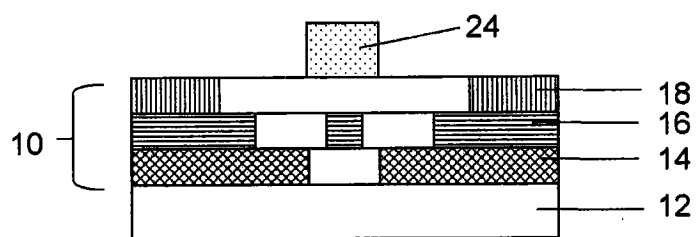


图 5D

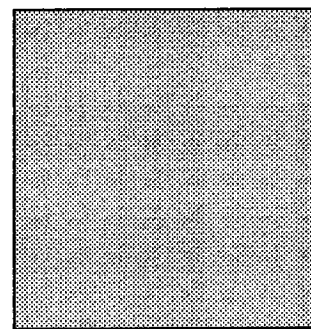


图 6A

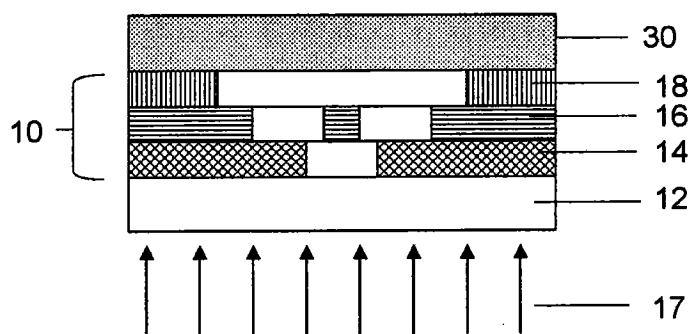


图 6B

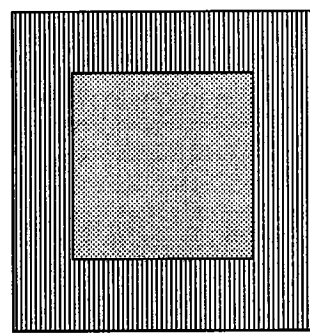


图 6C

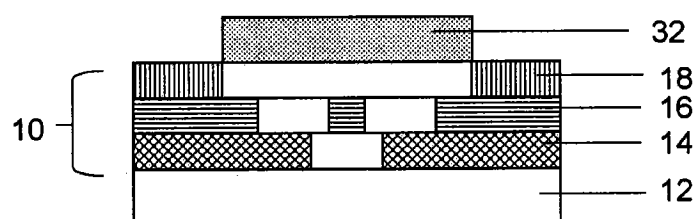


图 6D

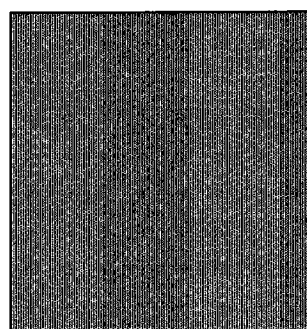


图 7A

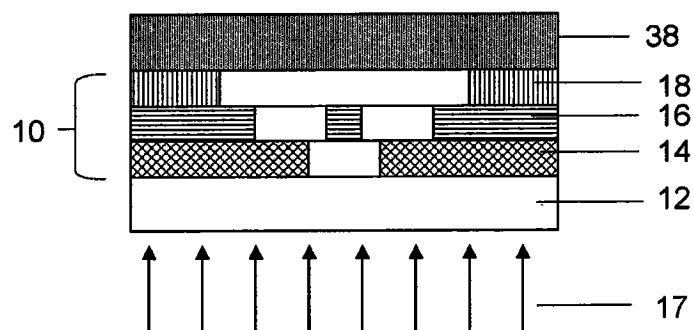


图 7B

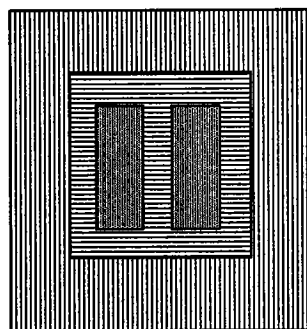


图 7C

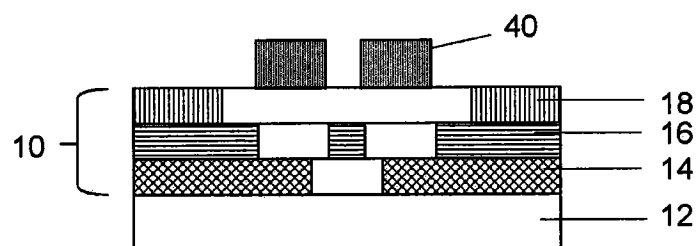


图 7D

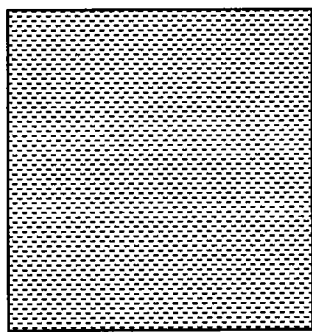


图 8A

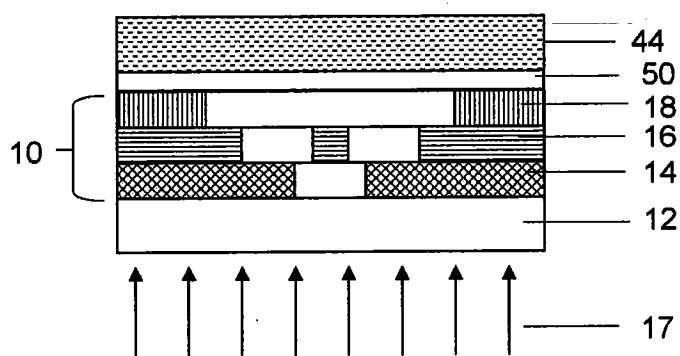


图 8B

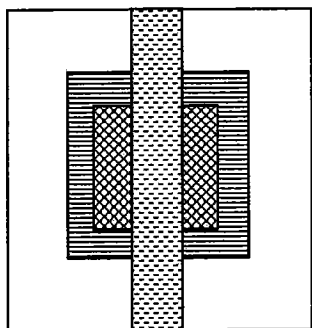


图 8C

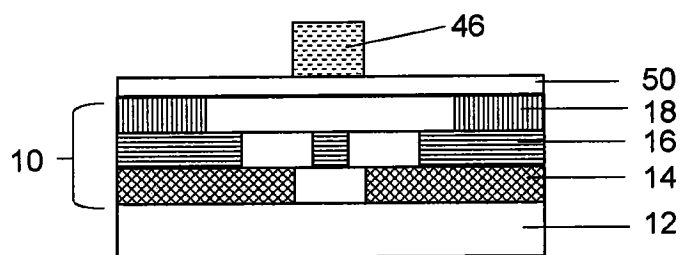


图 8D

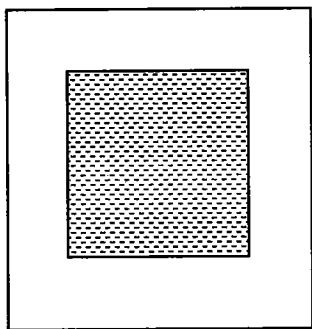


图 8E

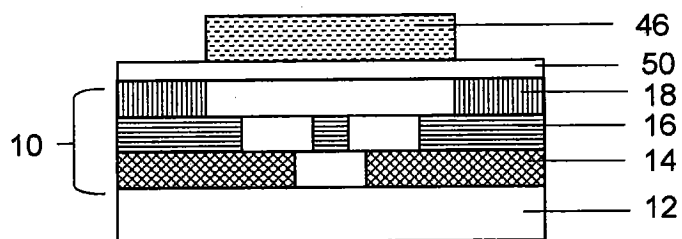


图 8F

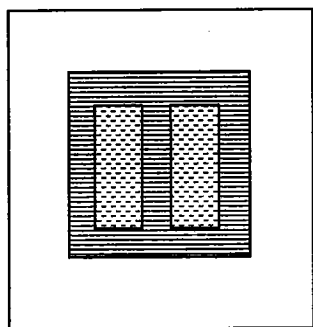


图 8G

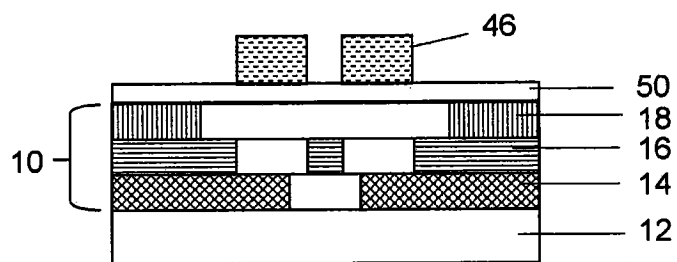


图 8H

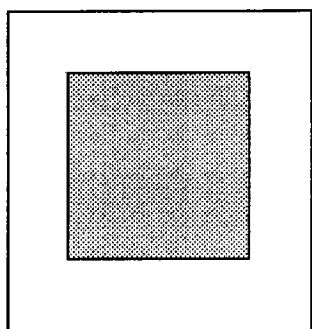


图 9A

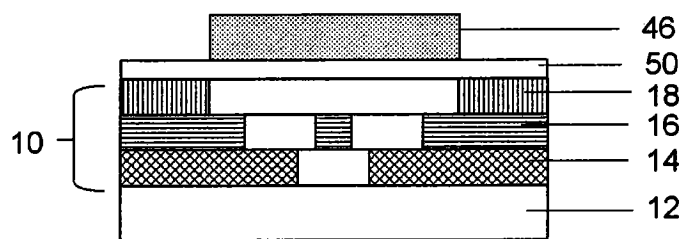


图 9B

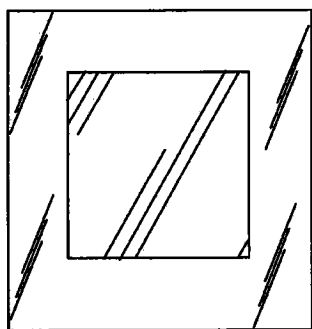


图 9C

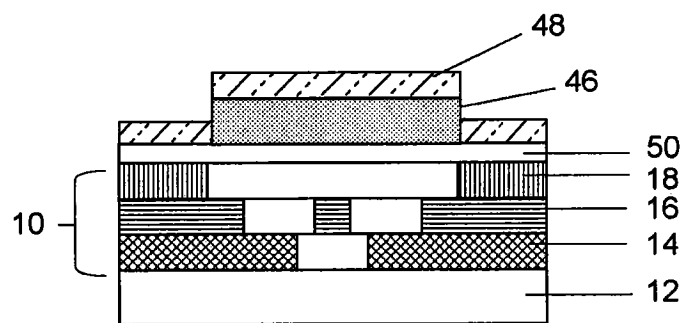


图 9D

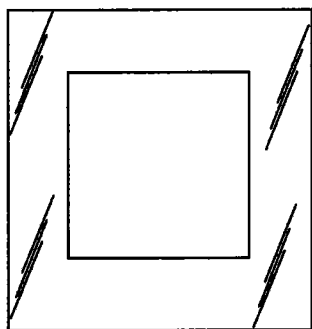


图 9E

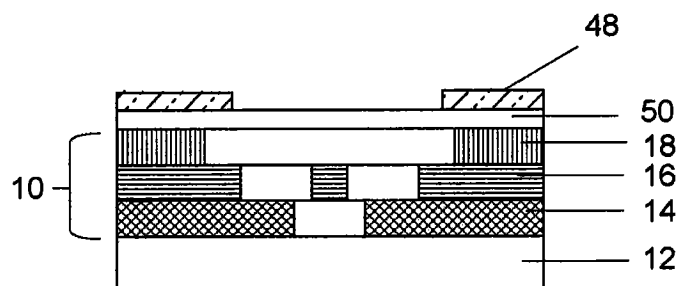


图 9F

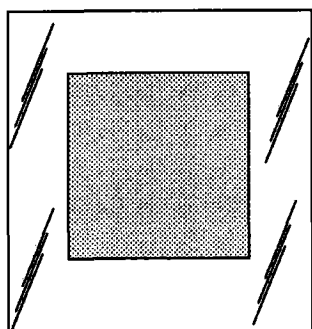


图 10A

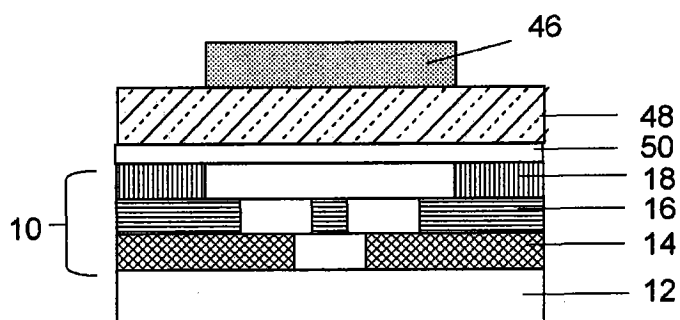


图 10B

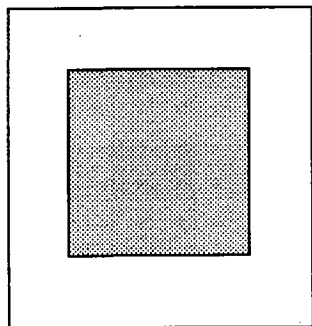


图 10C

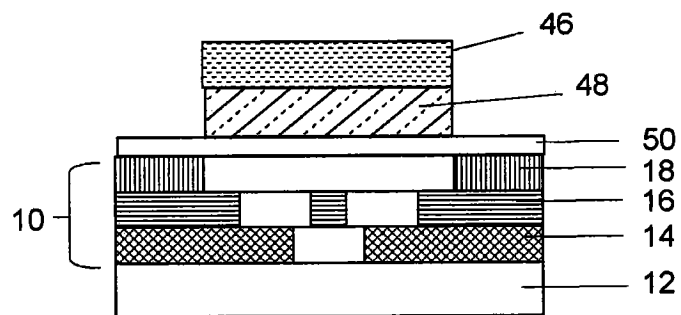


图 10D

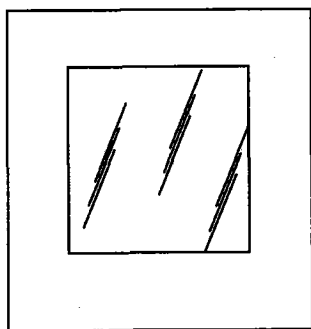


图 10E

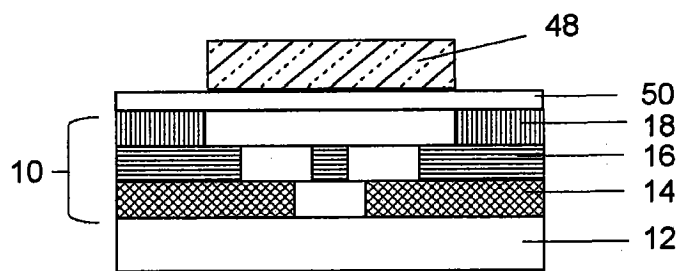


图 10F

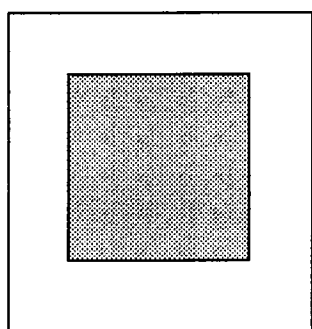


图 11A

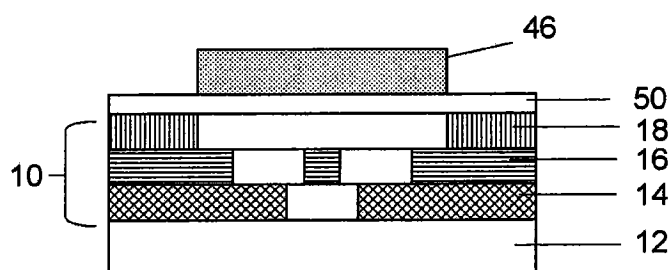


图 11B

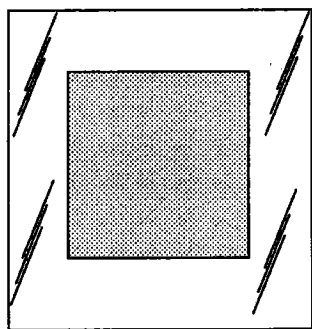


图 11C

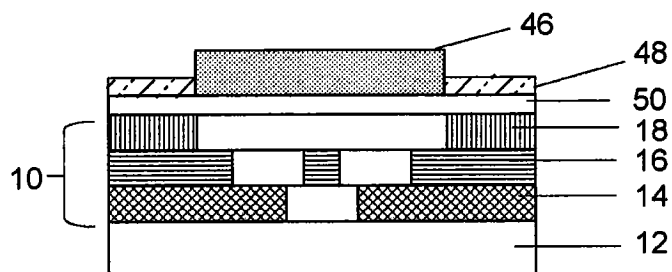


图 11D

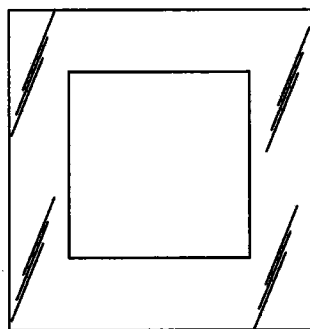


图 11E

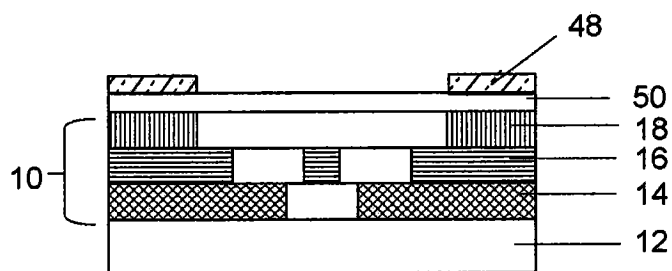


图 11F

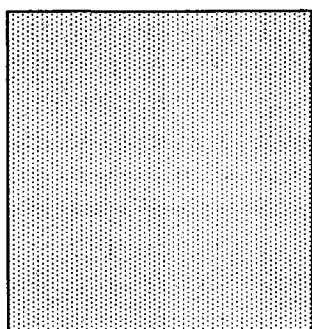


图 12A

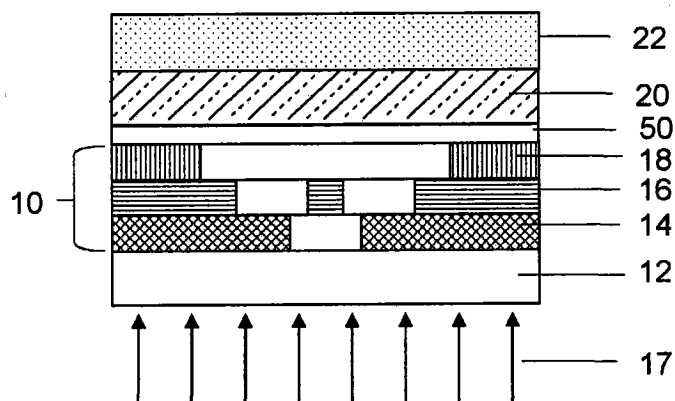


图 12B

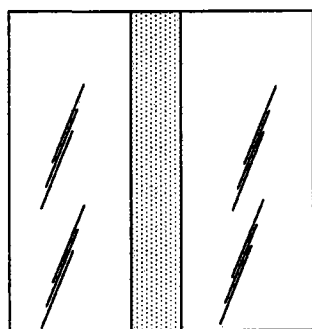


图 12C

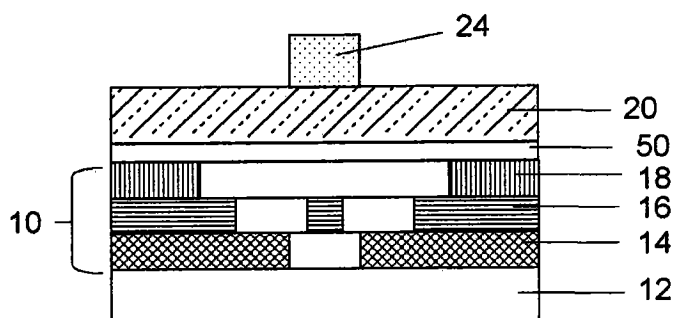


图 12D

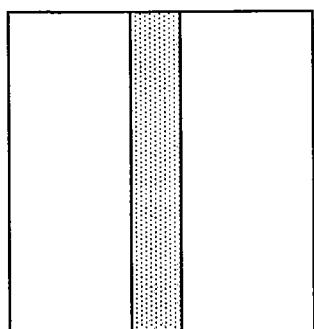


图 12E

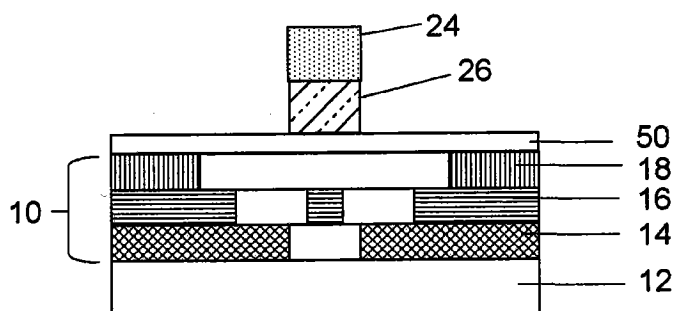


图 12F

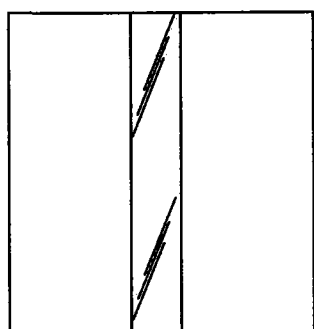


图 12G

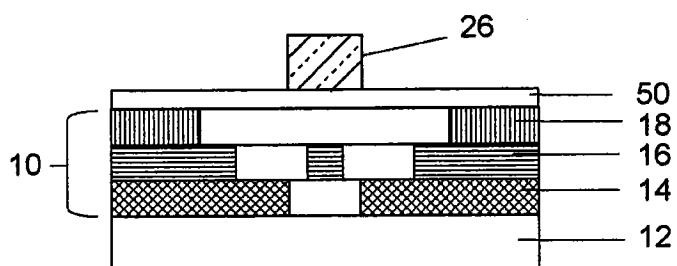


图 12H

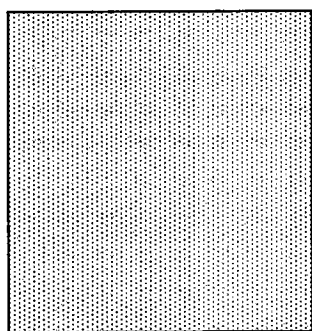


图 13A

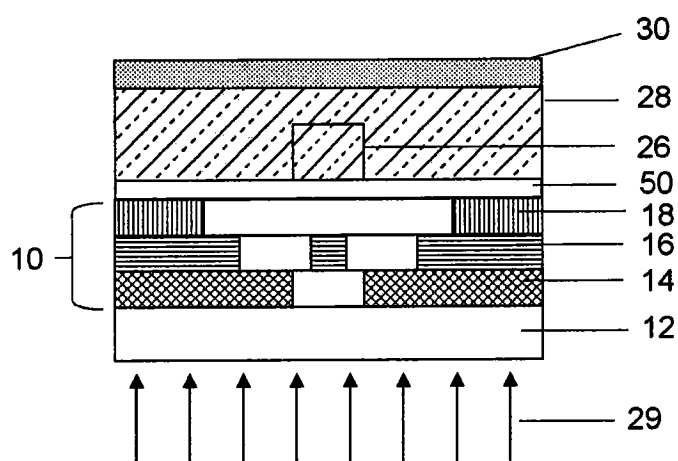


图 13B

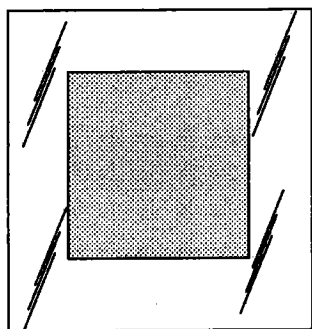


图 13C

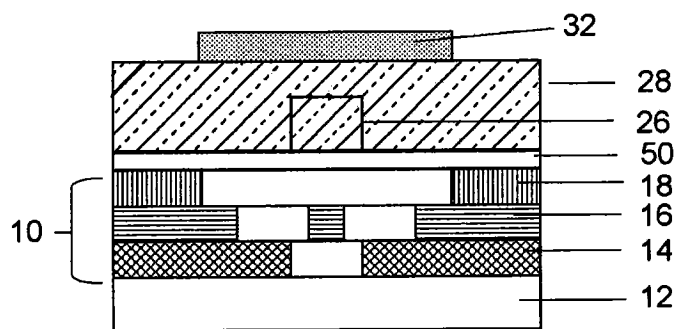


图 13D

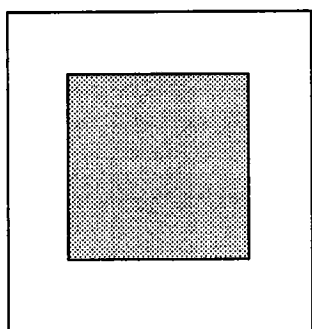


图 13E

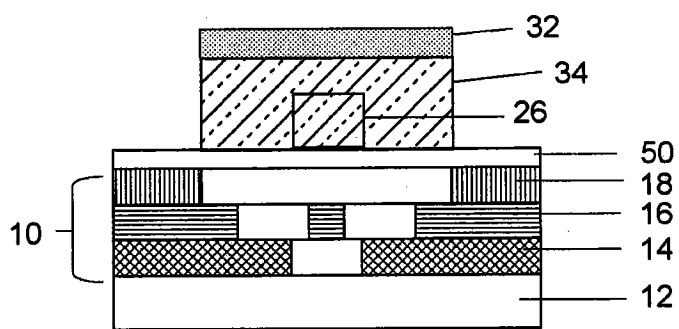


图 13F

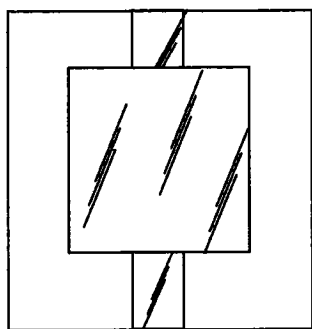


图 13G

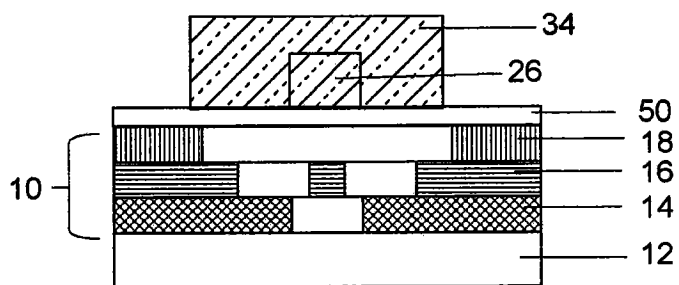


图 13H

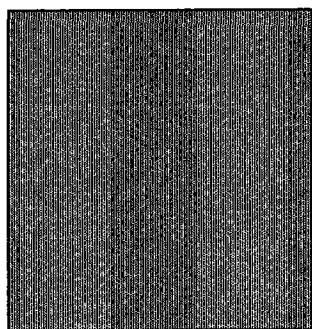


图 14A

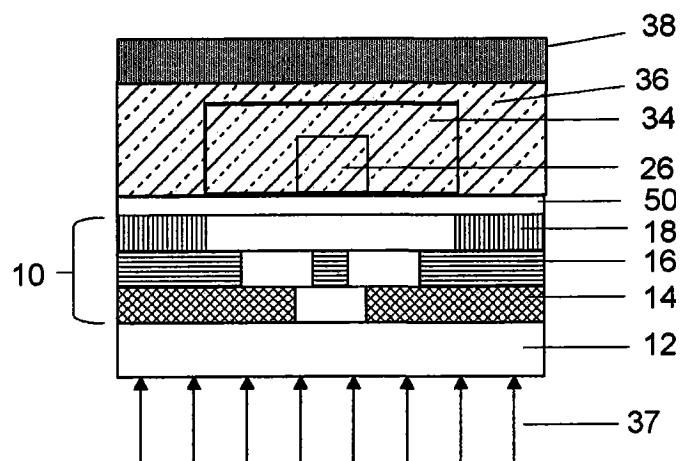


图 14B

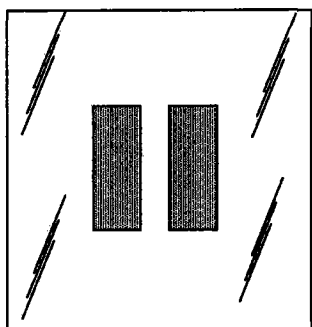


图 14C

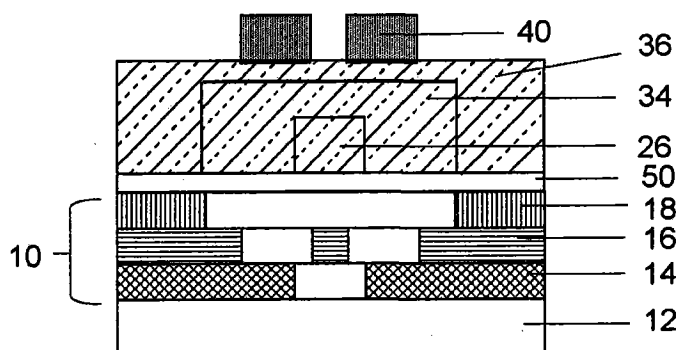


图 14D

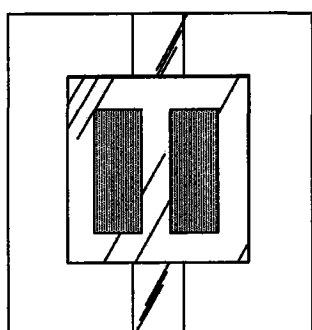


图 14E

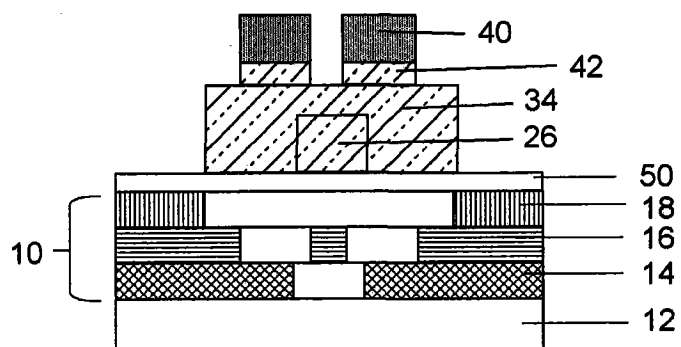


图 14F

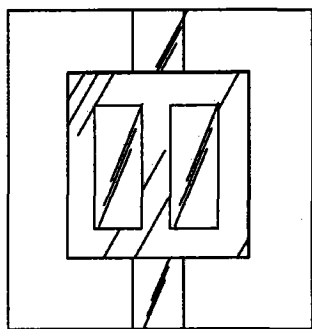


图 14G

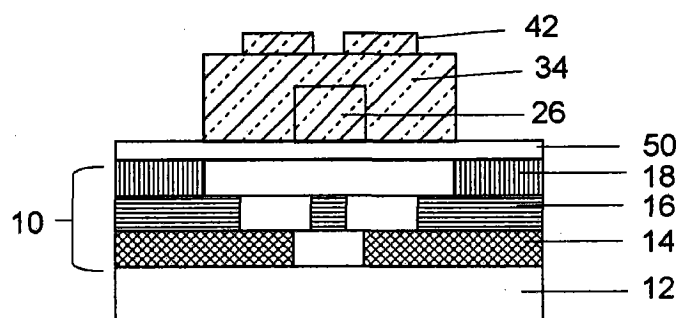


图 14H

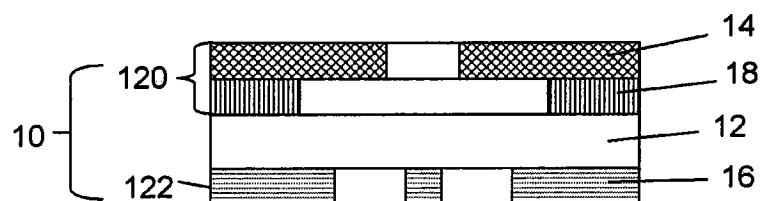


图 15A

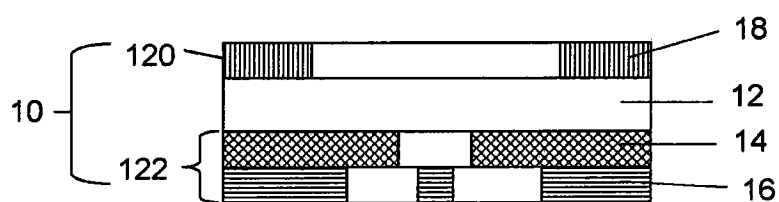


图 15B

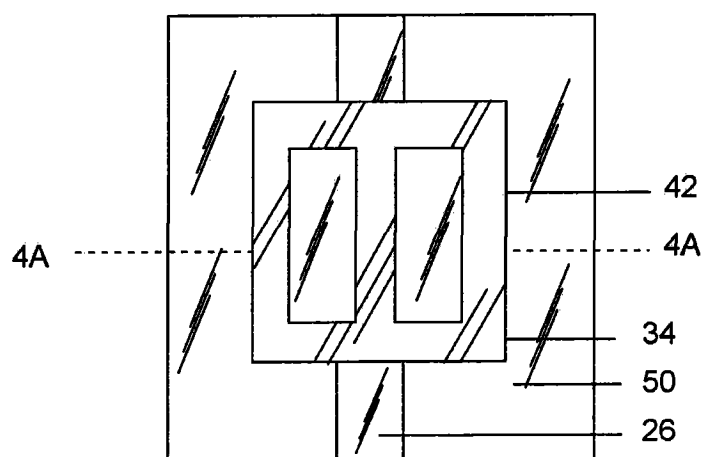


图 16A

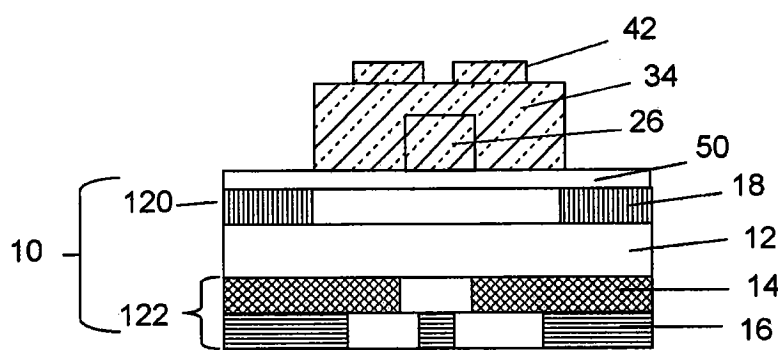


图 16B

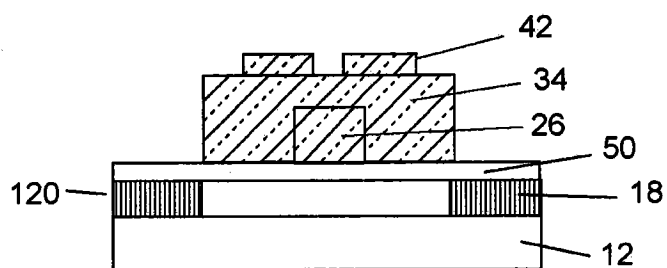


图 16C