



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101952925 A

(43) 申请公布日 2011.01.19

(21) 申请号 200880127314.0

H01J 9/02 (2006.01)

(22) 申请日 2008.12.19

H05K 3/40 (2006.01)

(30) 优先权数据

61/016028 2007.12.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/087673 2008.12.19

(87) PCT申请的公布数据

W02009/086100 EN 2009.07.09

(71) 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 L-T·A·程

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

72001

代理人 孟慧岚 李连涛

(51) Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01)

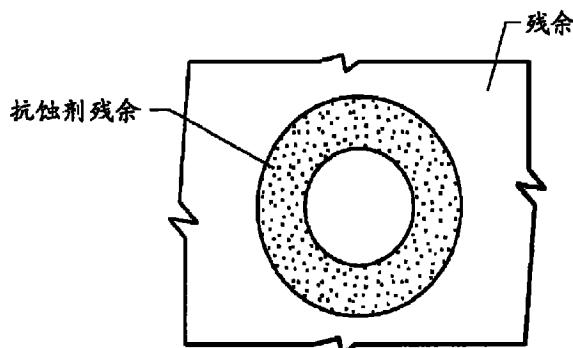
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

图案化表面部件中的厚膜糊料

(57) 摘要

本发明涉及利用沉积到在器件结构中预存在的通孔中的光致抗蚀剂和厚膜糊料来制造电气及电子器件的方法，以及由此类方法制备的器件。所述方法使得厚膜糊料能够沉积在通孔的角落中。本发明还涉及利用厚膜糊料制备的器件，所述厚膜糊料利用由沉积在通孔中的残余光致抗蚀剂制备的扩散层而被图案化。



1. 将厚膜糊料沉积到具有侧壁的通孔中的方法,所述方法包括

(a) 提供包括基底层和外层的层叠,所述外层设置在所述基底层的表面上,或设置在居中位于外层和基底层之间的一个或多个层的表面上,其中所述外层包括多个通孔,所述通孔穿过外层和任何中间层以暴露基底层的表面;

(b) 用光致抗蚀剂材料涂覆外层以跨越外层和在通孔中提供光致抗蚀剂材料层;

(c) 固化所述光致抗蚀剂材料;

(d) 广泛照射所述光致抗蚀剂材料以将下列材料转化成可溶形式:(i) 外层上的固化的光致抗蚀剂材料,和(ii) 下至通孔中所选深度的光致抗蚀剂材料层的固化的光致抗蚀剂材料;

(e) 使所述光致抗蚀剂材料显影以将固化的光致抗蚀剂材料(i)从外层上移除,和(ii)从下至所述层的所选深度的通孔内移除,其中从所述通孔内移除光致抗蚀剂材料暴露基底层的表面;

(f) 用包含溶剂的厚膜糊料涂覆外层以跨越外层和在通孔中提供厚膜糊料层;

(g) 在通孔内在所述厚膜糊料接触光致抗蚀剂材料的位置,用溶剂溶解所述光致抗蚀剂材料;和

(h) 使厚膜糊料显影以将其从除了厚膜糊料已接触光致抗蚀剂材料的那些位置之外的所有位置上移除。

2. 根据权利要求1的方法,其中从下至所选深度的通孔内移除光致抗蚀剂材料使得光致抗蚀剂材料残留在通孔的一个或多个侧壁与基底层表面的结点处。

3. 根据权利要求1的方法,其中从下至所选深度的通孔内移除光致抗蚀剂材料将光致抗蚀剂材料从基底层的表面的外接区域的内部移除。

4. 根据权利要求1的方法,其中厚膜糊料已在通孔的一个或多个侧壁与基底层的表面的结点处接触光致抗蚀剂材料。

5. 根据权利要求1的方法,其中所述层叠包括一个或多个位于基底层和外层之间的中间层,并且所述通孔穿过中间层以暴露基底层的表面。

6. 根据权利要求1的方法,其中所述层叠在与外层相对的基底层的侧面上包括基板。

7. 根据权利要求5的方法,其中至少一个中间层为导电的。

8. 根据权利要求5的方法,其中至少一个中间层为介电的。

9. 根据权利要求1的方法,其中所述厚膜糊料包括电子发射材料。

10. 根据权利要求9的方法,其中所述电子发射材料包括碳纳米管。

11. 根据权利要求1的方法,所述方法还包括以下步骤:将作为柔性膜前体的材料涂覆到外层上以在外层上和在通孔中提供前体材料层,聚合或固化所述前体材料以形成柔性膜,并移除所述柔性膜。

12. 根据权利要求1的方法,其中所述光致抗蚀剂材料选自酚醛树脂、DNQ/酚醛树脂抗蚀剂、丙烯酸类聚合物、具有叔丁基侧基的聚合物、聚苯乙烯、以及乙基纤维素。

13. 根据权利要求1的方法,所述方法还包括将所述层叠安装在电子器件中。

14. 电子发射设备,所述电子发射设备包括(a) 基板;(b) 设置在所述基板上的第一导电层;(c) 设置在所述第一导电层上的介电层;(d) 设置在所述介电层上的第二导电层;(e) 多个通孔,每个通孔均具有一个或多个侧壁并且穿过第二导电层和介电层以暴露第一导电

层的表面；和 (f) 设置在通孔的一个或多个侧壁与第一导电层的表面的结点处的电子发射材料。

15. 根据权利要求 14 的设备，其中所述第一导电层的表面的外接区域内部不含或基本上不含电子发射材料。

16. 根据权利要求 14 的设备，其中所述电子发射材料包括碳纳米管。

17. 电子器件，所述电子器件包括多层的层叠、以及光致抗蚀剂材料与厚膜糊料材料的混合物的层的表面的一个或多个暴露部分上的图案化沉积。

18. 根据权利要求 17 的器件，其中所述沉积图案包括进入到所述层叠的层中的一排通孔内的沉积。

图案化表面部件中的厚膜糊料

[0001] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求优先权，并且要求 2007 年 12 月 21 日提交的美国临时申请 61/016,028 的优先权，所述临时申请以引用方式全文并入本文来作为其一部分以用于所有目的。

技术领域

[0002] 本发明涉及利用光致抗蚀剂材料和厚膜糊料制造电气与电子器件的方法以及由其制备的器件。

[0003] 发明背景

[0004] 使厚膜糊料的沉积物图案化在电子器件工业中备受关注。这方面的一个具体实例为包含碳纳米管的糊料沉积物的图案化，所述碳纳米管用作场发射显示器中的场发射器。

[0005] US 04/173,818 描述了一种粘合剂扩散转印方法，其中先前沉积的光致抗蚀剂扩散到随后沉积的厚膜糊料中。US 05/136,787 描述了将厚膜发射器糊料沉积到场发射阴极上的小孔中的粘合剂扩散转印方法。

[0006] 然而，仍需要将厚膜糊料沉积到电子器件内的通孔中的改进方法。

[0007] 发明概述

[0008] 本文所公开的本发明包括用于制造层叠的方法、用于制造所述层叠能够安装到其中的产品的方法、此类方法的利用、以及通过此类方法获得的和可获得的产品。

[0009] 本文在一个或多个具体实施方案的上下文中描述了本发明中某些方法和设备的特征，所述实施方案结合了各种此类特征。然而本发明的范围不限于任何具体实施方案中的单独几个特征的描述，并且本发明还包括 (1) 少于任何所述实施方案的所有特征的子组合，所述子组合的特征在于不存在形成子组合所省略的特征；(2) 独立地包括在任何所述实施方案的组合中的每一个特征；和 (3) 通过仅将两个或更多个所述实施方案中选定的特征进行分组，任选地与本文别处所公开的其他特征一起所形成的其他的特征组合。本文方法中的一些具体实施方案如下所示：

[0010] 在一个实施方案中，本发明提供了将厚膜糊料沉积到具有侧壁的通孔中的方法，所述方法通过 (a) 提供包括基底层和外层的层叠，所述外层设置在基底层的表面上，或设置在居中位于外层和基底层之间的一个或多个层的表面上，其中所述外层包括多个通孔，所述通孔穿过外层和任何中间层以暴露基底层的表面；(b) 用光致抗蚀剂材料来涂覆外层以在外层上和通孔中提供光致抗蚀剂材料层；(c) 固化所述光致抗蚀剂材料；(d) 广泛照射光致抗蚀剂材料以将下列材料转化成可溶形式：(i) 外层上的固化光致抗蚀剂材料，和 (ii) 下至通孔中所选深度的光致抗蚀剂材料层的固化的光致抗蚀剂材料；(e) 使光致抗蚀剂材料显影以将固化的光致抗蚀剂材料 (i) 从外层上移除，和 (ii) 从下至所述层的所选深度的通孔内移除，其中从通孔内移除光致抗蚀剂材料暴露基底层的表面；(f) 用包括溶剂的厚膜糊料涂覆外层以在外层上和在通孔中提供厚膜糊料层；(g) 在通孔内厚膜糊料接触光致抗蚀剂材料的位置，用溶剂溶解光致抗蚀剂材料；和 (h) 使厚膜糊料显影以将其从除了其中厚膜糊料已接触光致抗蚀剂材料的那些位置之外的所有位置上移除。

[0011] 在另一个实施方案中，本发明提供了电子发射设备，所述电子发射设备包括 (a) 基板；(b) 设置在基板上的第一导电层；(c) 设置在第一导电层上的介电层；(d) 设置在介电层上的第二导电层；(e) 多个通孔，每个通孔均具有一个或多个侧壁并穿过第二导电层和介电层以暴露第一导电层的表面；和 (f) 设置在通孔的一个或多个侧壁与第一导电层表面结点处的电子发射材料。

[0012] 在另一个实施方案中，本发明提供了电子器件，所述电子器件包括多层层叠、以及光致抗蚀剂材料与厚膜糊料材料的混合物的层的表面的暴露部分上的图案化沉积。

[0013] 本发明还公开了上述方法的附加步骤，包括焙烧已被厚膜糊料图案化的基板。本发明还描述了上述方法中另外包括活化厚膜糊料的步骤。

[0014] 本发明涉及利用沉积在通孔中的光致抗蚀剂材料和厚膜糊料来制造电气与电子器件的方法，所述通孔可在器件基板上成型为圆柱形轴或椭圆形或规则或不规则形状的多边形。具体地讲，本方法使得厚膜糊料精确沉积在孔的一个或多个侧壁与孔底部相交的结点处。本方法使得此类糊料能够沉积而无需使用外部光掩模及其对齐。本发明还涉及利用厚膜糊料所制备的器件，所述厚膜糊料利用由沉积在通孔中的残余光致抗蚀剂制备的扩散层而被图案化。

[0015] 本发明描述了能够利用粘合剂扩散转印方法但不利用外部光掩模及任何掩模对齐过程将诸如包含碳纳米管的发射器糊料的厚膜糊料沉积在侧壁与孔底部结点处的方法。本发明提出了用光致抗蚀剂涂覆包含孔表面部件的电子器件基板。光致抗蚀剂在一定条件下被广泛照射（不使用外部光掩模）使得光致抗蚀剂部分转化成可溶解形式。随后光致抗蚀剂被显影以移除转化的材料。据发现，在孔中，光致抗蚀剂沉积物残余在孔的一个或多个侧壁与孔底部相交的结点处。厚膜糊料随后沉积到孔中并使得残余光致抗蚀剂扩散到厚膜糊料中。厚膜糊料随后被显影，留下光致抗蚀剂已扩散到其中的厚膜糊料沉积物。该糊料沉积物位于一个或多个侧壁与孔底部汇合的结点处，但是基本上不存在于孔底部的中心处。

[0016] 附图简述

[0017] 本发明的各种特征和 / 或实施方案示出于如下所述的附图中。这些特征和 / 或实施方案仅是代表性的，并且选择将这些特征和 / 或实施方案包括在附图中不应被认为附图中未包括的主题不适用于实施本发明，或附图中未包括的主题被排除在所附权利要求和它们的等同内容的范围之外。

[0018] 图 1 示出了本发明方法的示意图。

[0019] 图 2 示出了通孔底部的光致抗蚀剂环。

[0020] 图 3 示出了通孔底部的发射器糊料环。

[0021] 发明详述

[0022] 本发明的一个实施方案提供了将厚膜糊料沉积到电子器件内的通孔中的方法。通孔通常存在于电子器件内的多层的层叠中，术语“通孔”的由来直接反映了通孔仅仅为一个小孔的事实，该孔穿过层叠中除了厚膜糊料沉积于其上的层（“沉积层”）和沉积层位于其上或承载沉积层的任何其它层之外的所有层。层叠中的各层可根据需要为导电的或非导电的。

[0023] 如图 1 所示，当根据其垂直剖面图观察层叠时，各层中的每一层均是可见的。然而，通孔以此类视图可见仅仅是由于所示层被剖开至其中通孔由层叠顶部下至沉积层的通

孔位置。当层叠由顶部观察时,如图 2 和 3 的顶部图像部分所示,每个通孔的顶部开口以及其中光致抗蚀剂与厚膜糊料沉积于其上的沉积层处的通孔底部可见,如下文所描述。

[0024] 当由层叠顶部观察时,通孔的形状可为圆形,如术语“孔”通常所指。然而,通孔并不限于圆形,并且可具有其它形状,例如椭圆形、或诸如矩形(例如正方形)的多边形,或者可仅仅具有不完全为圆形的大致圆形。在一个尺寸上细长的通孔,例如形成为椭圆形或非方矩形的那种,有时称作沟槽。无论形状如何,每个通孔均具有一个或多个侧壁。

[0025] 其中可能存在一个通孔或多个通孔的多层的层叠可包含例如基板,其将在层叠的垂直剖面图情况下形成层叠的底层;并且还将具有设置、驻留或积聚在基板顶部的其它层。设置、驻留或积聚在基板顶部的其它层不存在最小或最大数。然而,通常至少存在设置于基板之上或由基板支撑的基底层(沉积层)以及层叠顶部上的外层。一个或多个中间层可位于基底层与外层之间的层叠中。在此类情况中,在外层中将有一个或多个通孔由其贯穿至作为沉积层的基底层。在其中多个层设置在基底层上并位于基底层与外层之间时,通孔将存在于每个此类孔中并穿过每个此类孔。通孔因此将在层叠顶部上的外层中提供开口,并且将由外层穿过可存在的每一个其它内部中间层,直至到达其中出现材料沉积的基底层。

[0026] 光致抗蚀剂材料作为涂层施加在外层上。光致抗蚀剂材料也沉积在外层中的每个通孔中,并且因此还沿着通孔的深度向下沉积,并沉积到在通孔底部暴露的基底层部分上。具有多个通孔的层叠通常但不总是具有相同尺寸和深度的通孔,并且光致抗蚀剂材料层优选在整个外层上均匀。光致抗蚀剂材料层可通过各种方法形成,包括旋涂、辊涂、槽模涂布、镂空版印刷、喷墨印刷和光图案化。

[0027] 本文优选利用那些使得涂层厚度、暴露区域的清洁显影、以及显影剂溶解度对暴露时间等方面易于高度控制的光致抗蚀剂材料。光致抗蚀剂材料可包含聚合物、溶解抑制剂、单体、光引发剂、光酸发生剂、和/或溶剂。选择可溶解于配制后来施用的厚膜糊料的溶剂的光致抗蚀剂材料。

[0028] 光致抗蚀剂材料可为例如酚醛树脂型的正性光致抗蚀剂材料,或化学增强型的正性光致抗蚀剂材料(例如得自 IBM 的 APEX 抗蚀剂)。合适的光致抗蚀剂材料的实例包括酚醛树脂、DNQ/Novalac 酚醛树脂抗蚀剂、丙烯酸类聚合物、具有叔丁基侧基的聚合物、聚苯乙烯、以及乙基纤维素。

[0029] 适用于本文存在的精细部件图案化类型的光致抗蚀剂材料的实例包括 DNQ/酚醛树脂抗蚀剂及化学增强抗蚀剂。常规得到低于 1 微米的部件尺寸。在 DNQ/酚醛树脂型抗蚀剂中,DNQ(溶解度抑制剂)在暴露于紫外线辐射时分解,使得暴露区域溶解于弱碱性显影剂中。在化学增强抗蚀剂中,光酸发生剂包括在抗蚀剂配方中。照射和烘焙时生成的酸能够从抗蚀剂的聚合物中除去叔丁基。随着丁基被去除,聚合物则开始溶解于碱性显影剂中。光致抗蚀剂的未暴露区域极不易溶解于碱性显影剂中。此外,这些抗蚀剂通常高度溶解于大多数有机溶剂中,例如酮、醇、酯、醚、长链乙酸酯及芳族。不受限制地包括酯醇-12(texanol,2,2,4-三甲基-1,3 戊二醇单异丁酸酯)和 β-酷品醇的这些溶剂也经常用于配制许多厚膜糊料。

[0030] 选择用于该用途的有用的光致抗蚀剂材料类型为酚醛树脂型或化学增强型抗蚀剂,这是由于它们以正向模式工作,并且抗蚀剂的暴露区域通过施用显影剂洗液被溶解和除去。此类情况中的显影剂可为例如适度碱性的水溶液(例如,1%的氢氧化钠)。

[0031] 在光致抗蚀剂被沉积、干燥并低强度烘焙之后，沉积在通孔中的光致抗蚀剂材料层的厚度大于沉积在层叠外层表面上的光致抗蚀剂材料层的厚度。此外，已发现，光致抗蚀剂材料沉积在其中每个通孔的一个或多个侧壁与基底层相交的结点处最厚，而在外层表面上以及通孔中心处和附近的基底层部分中较薄。

[0032] 光致抗蚀剂材料层，包括其位于每个通孔中的沉积物，随后被广泛照射，即，其在不使用光掩模的情况下被照射，使得受到足量辐射的光致抗蚀剂材料的任何部分转化成可溶解形式。选择照射的持续时间使得光致抗蚀剂材料层的较薄部分（例如，位于外层表面上的部分）被充分照射，而每个通孔中的光致抗蚀剂材料由于通孔底部的较大材料厚度仅被部分照射。换句话讲，由于光致抗蚀剂材料层不同的厚度，对于所选持续时间的辐射量照射所述层至不同深度，这是由于较薄区域在所选的持续时间内被充分照射而较厚区域仅仅被照射到局部厚度。由于这种广泛照射，每个通孔中心处及附近的光致抗蚀剂材料（即，在壁 / 层结点内部的基底层表面的包括区域内的材料）被转化成可溶解形式，这是由于其足够薄以在所选的持续时间内被充分照射，但是位于壁 / 层结点区域本身处的光致抗蚀剂材料由于材料在该位置处较厚而不能够溶解。

[0033] 照射后，光致抗蚀剂材料接触显影液。照射后的光致抗蚀剂材料的较薄部分因受到充足的辐射而变得可溶，从而被溶解和除去。从下至所选深度的通孔内除去光致抗蚀剂材料，从而移除了基底层表面的外接区域内部的光致抗蚀剂材料。然而，位于和邻近通孔的一个或多个侧壁与基底层结点处的通孔内的光致抗蚀剂材料保持不溶解，这是由于它们所接纳的辐射量不足以使得它们溶解。换句话讲，如先前所注明，选择光致抗蚀剂材料暴露于辐射的程度以使得仅仅其中沉积物足够薄以在所选的持续时间内得以充分照射的位置处的材料溶解，而其它位置处的材料由于其沉积有较大厚度而不被赋予可溶解性并因此不被增溶。用显影剂洗涤后剩余的光致抗蚀剂材料（例如处于和邻近通孔的一个或多个侧壁与基底层结点处）示于图2中；随后为了控制其在后续步骤中的扩散而对其进行高强度烘焙。

[0034] 本文所用的显影液可为例如碳酸钠、氢氧化钾、氢氧化钠或四甲基氢氧化铵（TMAH）的弱碱性水溶液。

[0035] 在所述方法的这一点上，厚膜糊料层沉积在整个外表面上，其也包括将厚膜糊料沉积在其中在每个通孔的底部接触剩余的光致抗蚀剂沉积的位置处。诸如丝网印刷或槽模涂布的技术可用于施用并沉积厚膜糊料。沉积之后，所得厚膜糊料膜层可被干燥，所述干燥操作可在例如约 50°C 至约 150°C 范围内的温度下进行约 1 至约 30 分钟的时间。在干燥步骤期间，厚膜糊料中的溶剂溶解和 / 或诱导溶解剩余的光致抗蚀剂沉积物，紧接着为光致抗蚀剂材料扩散混合到厚膜糊料层中。

[0036] 光致抗蚀剂材料在干燥步骤期间扩散到厚膜糊料层中的程度将根据例如以下因素改变：光致抗蚀剂材料在施用厚膜糊料之前被高强度烘焙的程度、用于厚膜糊料的溶剂体系的选择、以及干燥步骤的温度及持续时间。由于光致抗蚀剂材料的剩余沉积物受到不足以溶解于显影剂中的辐射，因此光致抗蚀剂材料扩散到其中的部分厚膜糊料层相应地不溶解于显影剂。因此，当显影剂随后被施用到层叠表面上时，除了其中已发生光致抗蚀剂材料扩散的那些扩散区域之外，厚膜糊料会在所有区域中移除。换句话讲，光致抗蚀剂材料已扩散到其中的厚膜糊料层部分通过其内的光致抗蚀剂材料的存在而变得不溶解，并且主要处于和邻近通孔的一个或多个侧壁与基底层结点处的那些部分在施用显影剂之后保持完

整,然而所述显影剂确实移除了厚膜糊料层的所有其它部分。

[0037] 最终的材料沉积物,即,在施用显影剂之后保持为不溶解的沉积物,通常大于被厚膜糊料中的溶剂溶解的光致抗蚀剂材料的相应残余沉积物约 30% 至约 50%。最终不溶沉积物的这种尺寸膨胀示于图 3 中,并且由溶解的光致抗蚀剂材料扩散到厚膜糊料层中而产生。其中发生扩散的厚膜糊料层部分变成增加其尺寸的最终不溶沉积物部分,并且最终不溶沉积物的尺寸增加程度(即将厚膜糊料转化成不溶材料的光致抗蚀剂材料的扩散程度)将根据以上提及的相同因素改变,例如光致抗蚀剂材料在施用厚膜糊料之前被高强度烘焙的程度、用于厚膜糊料的溶剂体系的选择、以及干燥步骤的温度及持续时间。

[0038] 厚膜糊料可包含玻璃料、无机粉末、金属粉末、碱溶性或水溶性的粘合剂或粘合剂聚合物、光敏单体、引发剂和 / 或有机溶剂。用作显示器中的电子场发射器的专用厚膜糊料可另外包含诸如碳纳米管之类的针状发射物质。

[0039] 厚膜糊料用可溶解糊料粘合剂聚合物和光致抗蚀剂的溶剂体系配制。糊料粘合剂聚合物另外溶解于其中光致抗蚀剂具有低溶解度的显影溶剂或溶液中。合适的糊料粘合剂聚合物包括具有羧基的丙烯酸类聚合物、具有酸性基团的丙烯酸类聚合物、聚乙烯醇、聚乙二醇和聚乙酸乙烯酯的共聚物、以及聚羟基苯乙烯。适用于厚膜糊料配方中的溶剂实例包括有机溶剂,例如酮、醇、酯、醚和芳族,包括但不限于醋醇 -12 和 β - 蒽品醇。

[0040] 就用碱溶性粘合剂聚合物配制的厚膜糊料而言,干燥浆膜能够通过用碱性显影剂喷雾或者浸泡在超声作用搅拌下的显影剂中而易于洗刷掉。去除的合适方法为用含水的碱性显影剂(例如,0.5% 的碳酸钠)喷雾或者通过超声处理。

[0041] 通过利用与碱溶性厚膜糊料一起的酚醛树脂型或化学增强型的光致抗蚀剂,厚膜糊料的精细部件图案化可通过本文方法中的表面部件的粘合剂扩散转印图案化实现。

[0042] 本文的制造方法由层叠构型的侧正视图的视图序列示出,如图 1 所示。在结构 1 中,光致抗蚀剂材料沉积在基底层上,所述基底层位于基板上。光致抗蚀剂材料还沉积在外层上和中间层的一部分上,其中中间层沉积在基底层和基板上。通孔存在于中间层内,光致抗蚀剂材料的沉积物通过所述通孔接近基底层。在结构 1 所代表情形的一个实施方案中,基底层可为例如阴极层,中间层可为介电层,并且外层可为栅电极层。

[0043] 在结构 1(a) 中,润湿的光致抗蚀剂材料通过低强度烘焙干燥。

[0044] 在结构 2 中,光致抗蚀剂材料被广泛照射,这是指其在涂覆有材料但缺乏任何类型的光掩模的整个区域之上暴露于紫外线辐射以屏蔽某些材料区域免受暴露,而剩余的区域得到暴露。光致抗蚀剂材料暴露于照射的程度将对应于暴露程度的下至其所选层深度的光致抗蚀剂材料转化成可溶解形式。

[0045] 在结构 3 中,光致抗蚀剂材料在显影剂中显影以移除已通过照射赋予可溶性的其部分。具体地讲,光致抗蚀剂材料被显影以将固化材料 (i) 从外层和中间层表面上移除,和 (ii) 从下至其中辐射导致光致抗蚀剂材料层不溶性的深度的通孔内移除。光致抗蚀剂材料从通孔内的移除暴露基底层的表面。因此,在施用显影剂之后,残余的光致抗蚀剂材料存在于与基底层表面相交的通孔侧壁的结点处,即,存在于通孔侧壁与通孔底部的结点处。

[0046] 在结构 4 中,厚膜糊料随后沉积在层叠的顶部表面上,即,沉积在外层与中间层表面上,沉积在通孔中,并且最重要的是沉积在位于通孔的一个或多个侧壁与基底层表面结点处的残余光致抗蚀剂材料上。

[0047] 在结构 5 中,厚膜糊料的沉积物在例如约 50°C 至约 100°C 的温度和约 1 至约 30 分钟的持续时间的条件下被干燥。在此期间,厚膜糊料中的溶剂溶解并增溶光致抗蚀剂材料,从而导致光致抗蚀剂材料与厚膜糊料层混合或者光致抗蚀剂材料扩散到厚膜糊料层中。从而使得光致抗蚀剂材料已扩散到其中的厚膜糊料层部分不溶解于具有相同类型显影剂的显影中,所述显影剂将移除已接触光致抗蚀剂材料的厚膜糊料部分。

[0048] 在结构 6 中,厚膜糊料层随后被显影以在其中光致抗蚀剂材料未接触厚膜糊料、与厚膜糊料混合或扩散到厚膜糊料中的所有位置或区域中移除厚膜糊料。这在最终沉积物中不仅留下了未被充分照射而变得不溶的光致抗蚀剂材料,而且还留下了光致抗蚀剂材料扩散到其中并因此变得同样不溶解的厚膜糊料。

[0049] 在所述方法的该阶段中,电子器件用作需要焙烧的厚膜糊料存在的器件制造中的中间体。因此,本发明的另一个实施方案为其中在光致抗蚀剂材料与厚膜糊料材料的混合物的其表面上存在的图案化沉积。沉积图案可为例如进入层叠层中的一排通孔中的沉积。该中间体,即,在其通孔中包含干燥且显影的最终不溶沉积物的层叠,随后可在例如空气或惰性气体气氛中于 300 至 550°C 下焙烧 5 至 30 分钟。所述最终不溶沉积物通过本文所述的选择性照射和扩散技术而被图案化。光致抗蚀剂材料与厚膜糊料混合物中的有机组分在焙烧步骤中被烧掉,留下烧结的厚膜糊料。

[0050] WO 01/99146 描述了包含碳纳米管用作电子场发射器中的电子发射材料的厚膜糊料,以及用于改善场发射性能的方法。该改善方法涉及在发射器表面上层压聚合物薄膜,随后剥离该层压薄膜。作为另外一种选择,液体弹性体前体用于涂覆发射器,紧接着通过前体的热或紫外线诱导的聚合反应形成薄膜,随后移除薄膜。该活化步骤适于在根据本文方法由厚膜糊剂制成的发射器上进行。本文方法因此还可涉及以下步骤:将作为柔性膜前体的材料施用到外层上以在外层上和在通孔中提供前体材料层,聚合或固化所述前体材料以形成柔性膜,并移除所述柔性膜。

[0051] 本发明的方法用于实现厚膜糊料在诸如通孔的表面部件中的图案化,其中厚膜糊料本身仅仅通过筛网或丝网印刷而具有有限的图案分辨率。厚膜糊料的光图案化常常受糊料中固体含量的限制,所述固体趋于降低糊料的光学透明性。例如通孔的表面部件中的粘合剂扩散转印图案化提供了获得厚膜糊料的精细部件图案化的简单方法,所述方法是通过将图案化方法与厚膜糊料至第二光致抗蚀剂层分离开。本发明的方法因此尤其有用,因为其提供实现厚膜糊料在通孔的一个或多个侧壁与基底结点处的精确沉积的低成本装置而无需使用和对齐外部光掩模。

[0052] 此外,能够确定变压装置制造方法及材料成本降低。无需光掩模和掩模对齐。在厚膜糊料中无需感光成分。无需背部成像,因此基底无需透明。如果需要,用于本文方法中的所有溶液可为透明的,因此无需有机溶剂。

[0053] 在例如其中基底层导电处,其中厚膜糊料包含电子发射材料处,尤其是其中外层或中间层中的一个导电处,场发射可在将电压施加到基底层上时由层叠获得。因此,本发明在此类实例中赋予的装置性能及方法优点如下:本发明的方法容许发射材料的更多覆盖,其改善给定驱动电压下的电流。场发射装置的由像素至像素的发射均匀性及发射器寿命也可用较强的发射器覆盖改善。由于发射器位于通孔底部,发射器 / 棚电极距离也可被减小。这可用于降低驱动电压。此外,可使得发射器与棚电极之间的角度接近于垂直。这减少了

电子发散。通孔中心不存在发射器减少了二极管与热点发射。

[0054] 由本文方法制备的层叠可用作例如电子场发射器，并在另外的实例中同样用于平板电脑显示器中、电视及其它类型的显示器中、真空电子器件、发射栅放大器、调速管中、以及照明装置中。它们尤其适用于大面积的平板显示器，即，用于尺寸大于 30 英寸 (76cm) 的显示器。平板显示器可以为平面的或弯曲的。这些器件更具体地描述于 US 2002/0074932 中，该专利申请全文作为本文的一部分以引用方式并入本文以用于所有用途。

实施例

[0055] 本文的设备、组合物及方法的有利属性和效应可见于如下所述的具体实施例中。所述实施例所基于的本文主题的实施方案仅仅是代表性的，并且选择那些实施方案来示例本发明不表示没有描述在这些实施例中的材料、反应物、条件、步骤、技术或方案不适用于实施这些方法，或者不表示没有描述在这些实施例中的主题在附加权利要求及其等同物范畴之外。

[0056] 将得自 Clariant Cooperation 的酚醛树脂型光致抗蚀剂 AZ4330 旋涂在包括玻璃基板的装置基板上，所述玻璃基板涂覆有铬基底层、 $15 \mu\text{m}$ 厚的介电中间层、铬顶层、以及直到顶部与中间层的 $50 \mu\text{m}$ 直径的小孔。采用 1500rpm 的旋转速度和 45 秒的旋转时间。将 AZ4330 薄膜放在 100°C 的热板上干燥 2 分钟。从铬顶层、至孔底部结点处的侧壁、以及孔中心区域处测量的光致抗蚀剂薄膜分别为 4、15 和 $10 \mu\text{m}$ 厚。

[0057] 光致抗蚀剂广泛暴露于具有约 200mJ/cm^2 的暴露剂量的紫外线 (350–450nm) 辐射。基板在也得自 Clariant 的 AZ300MIF 显影液中显影 4 分钟。图 2 示出了此类显影后在孔侧壁与底部结点处残余的光致抗蚀剂环。将光致抗蚀剂薄膜从基板顶部表面以及孔底部的中心区域完全移除。

[0058] 利用醋醇 -12 作为糊料溶剂来制备包含粘合剂聚合物、氧化物颗粒和碳纳米管的碱性可显影厚膜糊料。将 CNT 糊料覆盖薄膜丝网印刷到外罩通孔与残余光致抗蚀剂的基板上。C350 目筛网用于印刷。将 CNT 浆膜置于 100°C 的热板上干燥 5 分钟。由铬顶层测量发现的干燥 CNT 糊料的厚度为 8 微米。

[0059] 干燥的 CNT 浆膜用 0.5% NaCO₃ 水溶液喷雾 60 秒钟，期间从不含残余抗蚀剂的区域洗涤掉 CNT 浆膜。在侧壁与底部结点处碱性显影后残留一个 CNT 浆膜环。图 3 示出了 CNT 糊料沉积，其具有与图 2 所示的光致抗蚀剂沉积相比扩大的尺寸。

[0060] 凡在本文中给出某一数值范围之处，所述范围包括其端值和位于所述范围内的所有单个整数和分数，并且还包括由其中那些端值和内部整数和分数的所有各种可能组合形成的每一个较窄范围，以在相同程度的所述范围内形成更大数值群的子群，如同每一个那些较窄范围有明确表示一样。当本文中的数值范围被描述为大于某设定值时，所述范围仍然是有限的，并且被如本文所述的发明上下文中切实可行的值限定其上限。当本文中的数值范围被描述为小于某设定值时，所述范围仍然被非零值限定其下限。

[0061] 在本说明书中，除非在使用情形下另外明确指明或有相反指明，否则

[0062] (a) 本文给出的数量、尺寸、范围、配方、参数、以及其他量和特性，当用术语“约”具体修饰时，可以但不必是精确的，并且还可为近似和 / 或大于或小于 (如所期望的) 所述的，在本发明的上下文中，表达公差、转换因子、四舍五入、测量误差等，以及包含在其以外

的那些值的所述值中具有与所述值相当的实用性和 / 或可操作性；

[0063] (b) 针对本发明存在的元素或特征的陈述或描述而使用的不定冠词“一个”或“一种”并不将存在的所述元素或特征的数目限制为一；

[0064] (c) 其中本文主题的实施方案被陈述或描述为包含、包括、含有、具有某些部件或元件，由某些部件或元件组成或构成，除了那些明确陈述或描述的之外，一个或多个部件或元件也可存在于实施方案中。然而，本发明主题的一个可供选择的实施方案可被论述或描述为基本上由一些特征或要素组成，其中将会显著地改变操作原理或实施方案显著特性的实施方案特征或要素不存在于本文中。本发明主题的另一个可供选择的实施方案可被论述或描述为基本上由一些特征或要素组成，在所述实施方案或其非本质变型中，仅存在所具体论述或描述的特征或要素。

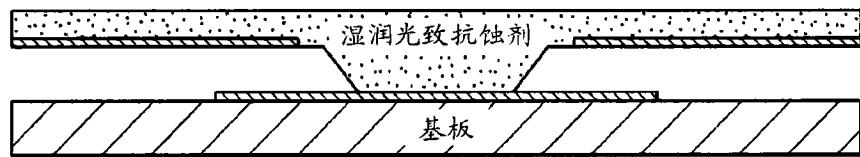


图 1A

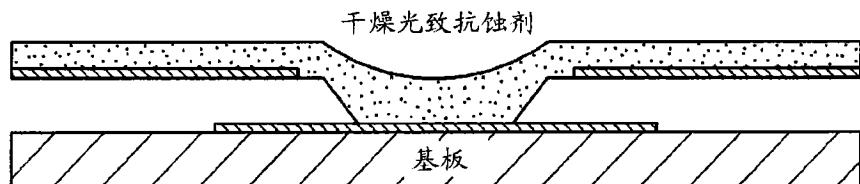


图 1B

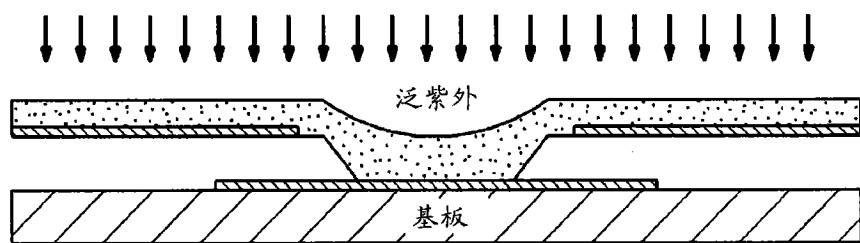


图 1C

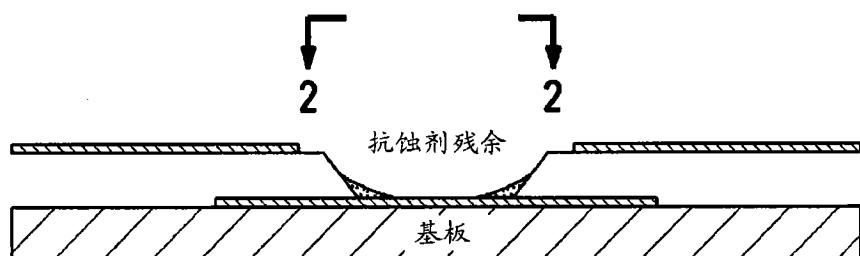


图 1D

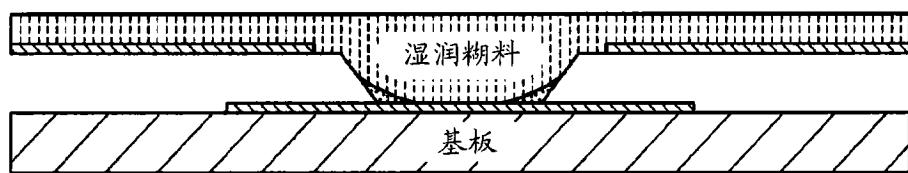


图 1E

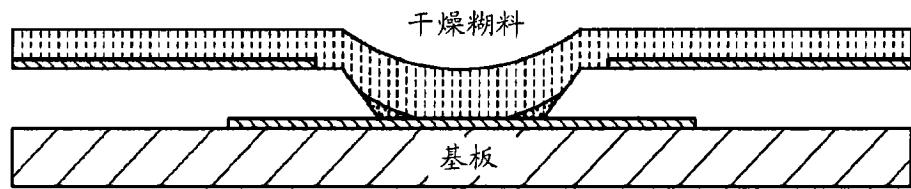


图 1F

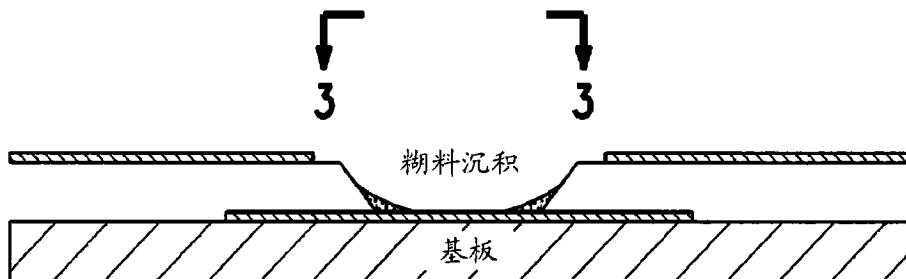


图 1G

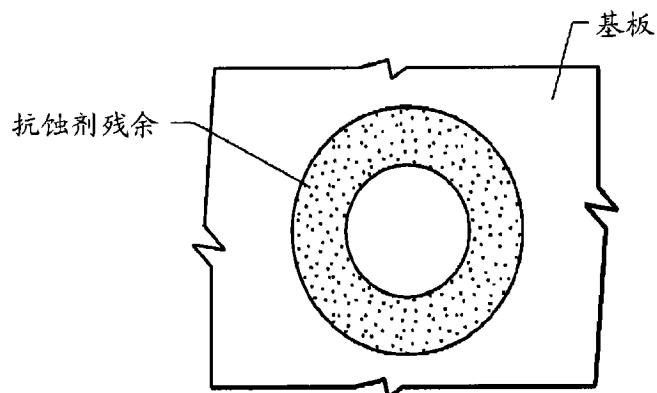


图 2

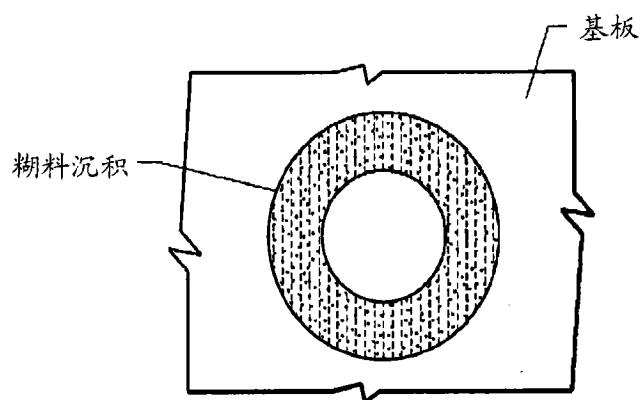


图 3