



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I513769 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：103122550

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08L83/06 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

(30)優先權：2008/02/25 美國

61/031,328

(71)申請人：哈尼威爾國際公司 (美國) HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (US)

美國

(72)發明人：洛特 艾德華 二世 RUTTER, EDWARD JR. (US)；克利希納摩西 阿希拉
KRISHNAMOORTHY, AHILA (IN)；肯尼迪 喬瑟夫 KENNEDY, JOSEPH (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200510937A

JP 2007-137944A

WO 2007/146353A2

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：29 共 70 頁

(54)名稱

可加工之無機及有機聚合物調配物、其製造方法及用途

PROCESSABLE INORGANIC AND ORGANIC POLYMER FORMULATIONS, METHODS OF
PRODUCTION AND USES THEREOF

(57)摘要

本文揭示且描述聚合物調配物，其包含：至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物，至少一種酸源，及至少一種與該聚合物反應之酸活化交聯劑。在涵蓋實施例中，此等聚合物調配物相較於不包含涵蓋交聯劑之聚合物調配物可在相對低溫固化。亦揭示由此等涵蓋調配物形成之透明膜。亦揭示有機透明膜組合物，其包含：至少一種基於酚之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。形成具有改良透射率之有機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物及在低於約 200°C 之溫度固化調配物或組合物。揭示無機透明膜組合物，其包括：至少一種基於矽烷醇之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。揭示形成無機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物及在 200°C 或 200°C 以下之溫度固化調配物或組合物。

Polymer formulations are disclosed and described herein that comprise: at least one polymer comprising at least one hydroxy functional group, at least one acid source, and at least one acid-activated crosslinker that reacts with the polymer. In contemplated embodiments, these polymer formulations are curable at relatively low temperatures, as compared to those polymer formulations not comprising contemplated crosslinkers. Transparent films formed from these contemplated formulations are also disclosed. Organic transparent film compositions are also disclosed that comprise: at least one at least one phenol-based polymer, at least one solvent; at least one acid-activated crosslinker; and at least one acid source. Methods of forming organic transparent films with improved transmittance by depositing on a substrate the formulations disclosed herein and curing the formulations or compositions at a temperature of less than

100 · · · 涵蓋之反應
路徑

120 · · · 涵蓋之交聯
劑

140 · · · 最終交聯產物



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

可加工之無機及有機聚合物調配物、其製造方法及用途
PROCESSABLE INORGANIC AND ORGANIC POLYMER
FORMULATIONS, METHODS OF PRODUCTION AND USES
THEREOF

【技術領域】

本發明之領域為可加工之無機及有機聚合物調配物、其製造方法及用途。

本申請案為主張2008年2月25日申請之美國臨時申請案第61/031328號之優先權的專利合作條約申請案(Patent Cooperation Treaty Application)，其係共同擁有且全部併入本文中。

【先前技術】

向消費者提供可攜帶至任何地方之形式的電子、光電子或任何其他組件之動力為推動此項技術中漸寬之陣列的小型化。自行動電話至太陽能電池，在微電子及光電子裝置的製造中一般需要如下材料：可以低成本沈積、為透明的、在有限熱預算內固化且可向複雜裝置及互連結構所產生之構形提供平坦化。

構形由在需要間隙填充及需要介電質平坦化之製造方法中選擇性添加或移除材料之過程產生。諸如可撓性顯示器之新穎且新興應用使用具有亦需要平坦化亦或基板平滑之惡劣構形(表面粗糙度)的塑膠基板。

有機材料因其高固化溫度而應用受限。舉例而言，一些基於酚醛清漆之組合物(包括由Honeywell International Inc.製造之T27

ACCUFLO™)需要加熱至高達275°C之溫度來製造耐溶劑膜。彼等高溫之使用使得發生導致膜發黃或發黑之競爭反應(諸如氧化)，此為顯示器應用所不可接受。

基於矽氧烷之無機材料為高度光學透明的；然而，此等無機材料在低於300°C之溫度下僅部分交聯且因此含有可能不利於裝置特徵之殘餘矽烷醇。基於矽氧烷之膜中的殘餘矽烷醇產生釋氣、低電擊穿強度及高洩漏。

因此，研發一類低溫熱固化聚合物調配物將為理想的，該等聚合物調配物展現優良平坦化及間隙填充、良好熱穩定性、低釋氣及優良調配物存放期，而同時在一些實施例中，使所得膜的發黃或發黑減至最低。調配此等膜之方法以及特定化學在有機及無機聚合物中應通用。

【發明內容】

本文揭示且描述聚合物調配物，其包含：至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物、至少一種酸源及至少一種與該聚合物反應之酸活化交聯劑。在涵蓋實施例中，此等聚合物調配物相較於彼等不包含涵蓋交聯劑之聚合物調配物可在相對低溫下固化。亦揭示由此等涵蓋調配物形成之透明膜。

亦揭示有機透明膜組合物，其包含：至少一種基於酚之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。在一些實施例中，揭示一種有機透明膜，其包括至少一種酚醛清漆聚合物；至少一種甘脲交聯劑；及至少一種酸源。形成具有改良透射率之有機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物且在200°C或200°C以下之溫度下使調配物或組合物固化來進行。

揭示無機透明膜組合物，其包括：至少一種基於矽烷醇之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。揭示

形成無機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物且在200℃或200℃以下之溫度下使調配物或組合物固化來進行。

【圖式簡單說明】

圖1展示涵蓋之反應路徑。

圖2展示涵蓋實施例之交聯機制。

使用無機聚合物材料之涵蓋材料之兩種應用展示於圖3(隔片原理)及圖4(玻璃抗蝕原理)中。

表1展示涵蓋之有機聚合物調配物隨烘焙溫度變化之耐溶劑性資料。

表2中展示涵蓋之旋塗製法(recipe)。

圖5展示一系列連續塗層之膜厚度，其中烘焙溫度為135℃，涵蓋之有機聚合物調配物之各塗層使用三個連續加熱板歷時60秒。

圖6展示使用以10℃/min升至300℃之單一快速熱升溫階段的涵蓋有機聚合物調配物之熱解重量分析資料。

圖7展示經受高達220℃之兩次連續溫度循環之涵蓋有機聚合物調配物的熱解重量分析資料。

圖8展示經受高達300℃之兩次連續溫度循環之涵蓋有機聚合物調配物的熱解重量分析資料。

圖9展示經受四種不同烘焙溫度之涵蓋有機聚合物調配物的n(折射率)及k(吸收係數)。

圖10展示在氮氣下烘焙之涵蓋有機聚合物調配物之透射率%對波長的曲線。

圖11展示在空氣中烘焙之涵蓋有機聚合物調配物之透射率%對波長的曲線。

圖12展示在氮氣下在300℃下烘焙之涵蓋有機聚合物膜與習知基於酚醛清漆之聚合物膜(Accuflo-T27)的透明度。

表3展示涵蓋之有機聚合物調配物之模數及硬度資料。

圖13展示與玻璃參考物一起在空氣中在250°C下烘焙之聚(4-乙烯基苯酚)及酚醛清漆聚合物的透射率%。

圖14展示解釋PVP聚合物為何比酚醛清漆聚合物更具抗氧化性且因此更光學透明之化學結構。

表4展示涵蓋之有機調配物以及酚醛清漆在烘焙期間之昇華程度的定性評估(稱為煙霧測試)。

圖15展示一系列交聯劑(三聚氰胺/苯并胍胺/脲-甲醛交聯劑)之透射率%資料，其表明相對於四丁氧基甘脲交聯劑(D)在250-425 nm範圍內增加之光學透射率。

圖16展示由含有不同交聯劑之涵蓋有機調配物獲得之膜隨烘焙溫度變化之耐溶劑性。

圖17展示三種使用在不同溫度下活化之催化劑的三種涵蓋有機調配物隨烘焙溫度變化之耐溶劑性。

圖18展示使用涵蓋之有機聚合物調配物獲得之膜的半全面平坦化。此由場區(field area)至密集溝槽陣列之平均梯級高度差異表示。

圖19展示儲存於40°C下之含有不同催化劑之涵蓋有機調配物的標準化分子量。

圖20展示由含有不同交聯劑之涵蓋有機調配物獲得之膜以及玻璃參考物自250-800 nm的透射率%。

表5展示涵蓋之有機調配物之代表性配方電子錶。

圖21展示隨TAG濃度變化之在耐PGMEA溶劑性測試之後剩餘的膜厚度。甚至在0.125% TAG下，膜亦具有>75%膜保留率。

圖22展示經設計以測定在由涵蓋之無機聚合物調配物獲得之膜中使用高含量TAG(Nacure 1557)之交聯起始溫度的實例。

圖23展示在由涵蓋之無機聚合物調配物獲得之膜中使用Nacure

1557產生耐溶劑性所需之最小TAG含量的測定。

圖24展示含有TAG2690之由涵蓋之無機聚合物獲得之膜的耐溶劑性對烘焙溫度之曲線。

圖25展示含有TAG2690之由涵蓋之無機聚合物調配物獲得之膜的重量平均分子量對烘焙溫度之曲線，表明Mw不隨溫度顯著增加。

圖26展示含有對甲苯磺酸之由涵蓋之有機聚合物調配物獲得之膜的重量平均分子量對烘焙溫度之曲線，表明Mw在膠凝前迅速增加。與之相比，ACCULFO T-31之游離酸形式(使用有機材料)展示Mw在膠凝前急劇升高。

表6展示含固量為20%之含有不同交聯劑之涵蓋有機調配物的代表性配方電子錶。

圖27展示表6中所述之涵蓋有機調配物之耐溶劑性對烘焙溫度之曲線。

表7描述由涵蓋之有機及無機聚合物之混合物獲得的材料。

圖28展示由涵蓋之有機及無機聚合物調配物之混合物獲得的膜在烘焙後之折射率。此表明可藉由改變相對組成來調節折射率。

圖29展示由涵蓋之有機及無機聚合物調配物之混合物獲得的膜在固化後之折射率。

【實施方式】

已研發出一類低溫熱固化聚合物調配物，其展現優良平坦化及(>94%)間隙填充、良好熱穩定性、低釋氣(在固化溫度下 $<10^{-7}$ 托(Torr))及優良調配物存放期(在40℃下大於3個月)。此等材料可與光阻軌道及其他聚合物沈積系統相容且適用於諸如犧牲層回蝕平坦化、永久鈍化/平坦化薄膜電晶體及可撓性基板之介電塗層、微機電系統(MEMS)之犧牲介電質之應用且適用作底膠及晶圓鍵合材料。

涵蓋之調配物及材料具有：a)允許在熱敏性基板(諸如可撓性或

塑膠基板)上使用之低溫耐溶劑性；b)即使在高溫下加工(在惰性氣氛中)時相對於起始聚合物增強之透明度(對於有機聚合物而言)；c)優良調配物穩定性；d)優良間隙填充/平坦化能力；e)能夠不必使用高黏度溶液而藉由多個塗層製造厚膜之能力；f)在三層微影製程、顯示器應用、使用有機及無機聚合物之混合系統調節折射率及蝕刻特性中作為底層之效用；g)在液晶顯示器中提供穩定且增強之電學特性(諸如穩定之電壓保持率)的能力，及h)在基於MEMS之裝置中形成犧牲平坦化介電質的能力。如本文中將揭示，當使用有機聚合物與無機聚合物兩者時，涵蓋之方法及合成一般亦通用。

可經由細緻且特定的配方最佳化來達成此等不同應用之預期效能需求。若組份未經適當選擇，則在有機膜中可出現去濕、在烘焙加工期間揮發及膜發黃，以及形成粒子及不良平坦化。在極端狀況下，一些聚合物調配物在烘焙期間產生明顯煙霧，導致隨時間在儀器上凝聚及形成微粒。

化學家與裝置製造商之間的緊密合作已減少及/或消除塗層及揮發問題。可調整調配物以提供特定應用特性，諸如在特定烘焙溫度下之耐溶劑性及不同程度之光學反射率、透明度及折射率匹配。此調整某些特性而不犧牲平坦化之能力使此等調配物成為半導體及光電子顯示器應用的良好候選物。

涵蓋之無機材料顯示許多與有機類似物相同之特性，包括低溫耐溶劑塗層及優良平坦化間隙填充特性，但亦顯示此方法所產生之改良的電學特性，據稱此係由交聯劑與殘餘矽烷醇官能基之間的反應引起。此可在無需在有機矽氧烷聚合物上具有含有酚系或其他有機醇系官能基之有機基團的情況下實現。

涵蓋之無機聚合物調配物提供優良平坦化及光學透明度，單個塗層具有1000 Å至5 μm之厚度範圍，且具有120°C之最低交聯溫度。

膜本質上為混合物，因為基礎框架係由有機分子與無機分子形成。涵蓋之無機聚合物膜適用作顯示器、MEMS裝置、濾色器及觸摸面板中之應用的平坦化膜。

涵蓋之有機聚合物調配物提供優良間隙填充及平坦化，單個塗層或多個塗層具有寬泛膜厚度範圍(300 Å至5 μm)，厚膜(大於12 μm)使用中間烘焙，展示與相鄰膜之良好黏著且具有約135°C之最低膜固化溫度，此促進達成極厚膜之多塗層加工而有機物不發生熱降解且不損失光譜之可見光區域中之光學清晰度。涵蓋之聚合物膜展現適於顯示器、光投射及耦合領域中應用且適於多層抗蝕劑圖案化的光學特性(n及k)。此外，一些涵蓋聚合物調配物形成完全有機之膜，該膜在約275°C之溫度下具熱穩定性，且在整個可見光譜上具有具有改良之透明度。

本文揭示且描述聚合物調配物，其包含：至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物、至少一種酸源及至少一種與該聚合物反應之酸活化交聯劑。在涵蓋實施例中，此等聚合物調配物相較於彼等不包含涵蓋交聯劑之聚合物調配物可在相對低溫下固化。亦揭示由此等涵蓋調配物形成之透明膜。

如上文所論述，涵蓋之聚合物調配物包含至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物。在一些涵蓋調配物中，該至少一個羥基包含至少一個醇取代基或至少一個矽烷醇取代基。在一些實施例中，該至少一種聚合物因其包含矽而具有無機特徵，諸如矽氧烷樹脂。在其他實施例中，該至少一種聚合物因其包含碳而具有有機特徵。在此等實施例中，該至少一種聚合物可包含基於酚之聚合物。在其他實施例中，該至少一種聚合物包含酚醛清漆或基於酚醛清漆之聚合物或基於聚(羥基苯乙烯)之聚合物。

為製造本文揭示之涵蓋聚合物調配物，提供至少一種可溶、可

混溶且可分散之可交聯聚合物。此等涵蓋聚合物可包含R-OH、R-NH或R-SH基團或其組合，其中R為碳、矽、金屬、磷、硼等。意欲本文揭示之金屬可包括任何合適金屬，包括鋁。在一些實施例中，此等可交聯聚合物可以奈米粒子形式利用。適用組合物包括聚合物與此等材料以及經由交聯劑而在不同材料之間存在共價鍵之材料的物理混合物。

涵蓋之可交聯聚合物應為足夠發生反應之酸性或親核性，且聚合物調配物或此等反應之產物應不揮發。藉由自交聯劑中除去揮發性副產物(諸如甲醇、乙醇或丁醇)來驅使反應之完成。當此等聚合物在酸存在下在相對低溫下交聯時，其變為不可溶、不可混溶且不可分散之聚合物膜。

在特定反應路徑中，基於酚之聚合物與諸如甘脲之交聯劑(其在酸存在下為四官能性)交聯。聚合物經此單元交聯。低分子量醇R-OH(甲醇或丁醇)揮發且驅使反應完成。由於當量差異，相較於四甲氧基衍生物而言需要較高量之四丁氧基衍生物以達成相同程度之交聯。圖1展示涵蓋之反應路徑100，其中基於酚醛清漆之聚合物110及涵蓋之交聯劑120在酸130存在下反應形成最終交聯產物140。圖2展示涵蓋實施例之交聯機制200，其中交聯劑220與酚系實體210反應。涵蓋之交聯劑及酸活化交聯劑包含甘脲、苯并胍胺、三聚氰胺或具有多個醇基之脲，或其組合。

涵蓋之有機聚合物調配物係藉由將各種組份混合或摻合直至其均質，繼之以經適當過濾器過濾而製備，因而可製造高品質膜。涵蓋之有機調配物或組合物包含以下組份：至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物，諸如基於酚之聚合物或酚醛清漆聚合物，其中該聚合物溶解於溶劑(例如，PGMEA)中；至少一種酸活化交聯劑，其可包括甘脲，諸如烷氧基甘脲、POWDERLINK 1174(四甲氧基甘脲)或

CYMEL 1170(四丁氧基甘脲)；及至少一種酸源，諸如PGMEA中之5%單水合對甲苯磺酸。

對於彼等包含至少一種無機聚合物之聚合物調配物而言，反應機制類似於有機聚合物之反應機制，但矽烷醇基團替代與涵蓋之交聯劑(諸如甘脲)反應之羥基官能基，與涵蓋之交聯劑發生反應。矽烷醇之pKa值(約5.5)意謂此物質比基於酚之聚合物(其具有約9.95之pKa值)酸性更強，因此矽烷醇基團應更具反應性。

在有機或無機涵蓋調配物中，涵蓋交聯劑皆包含甘脲，諸如烷氧基甘脲、POWDERLINK 1174(四甲氧基甘脲)或CYMEL 1170(四丁氧基甘脲)；苯并胍胺、三聚氰胺或具有多個醇基之脲。

由基於矽烷醇之聚合物製造之膜展示對通常用於在圖案化之後洗提光阻劑之濕式化學洗提劑的抗性。在一些實施例中，捕獲額外有益特徵，包括改良之電學特性或品質。基礎樹脂自純苯基倍半矽氧烷至甲基/苯基倍半矽氧烷(SSQ)之共聚物至純甲基SSQ變化。其他適用倍半矽氧烷、有機矽氧烷、有機矽酸鹽或有機聚矽氧之範疇不限於此等樹脂。涵蓋之樹脂在160-200°C下有效交聯且一般熱固化以轉化所有矽烷醇。含有游離酸之調配物當在4°C下冷儲存時展示合理穩定性，但在室溫下分子量增加。然而，使用熱酸產生劑(TAG)作為酸源之調配物展示優異穩定性。預期使用光酸產生劑將對調配物產生類似的穩定作用。

應瞭解其他酸及酸源、熱酸產生劑及/或光酸產生劑亦可用作酸源。合適的熱酸產生劑尤其包括來自King Industries之產品出售物。合適的光酸產生劑為相應於所用之特定類型之輻射(365(i線)、248(DUV、KrF)、193 (DUV、ArF)、157(DUV、F2)、13.5(EUV)nm)產生酸且可溶於調配物中之光酸產生劑。寬頻帶輻射(350-450 nm)可用於較不苛刻但在Hg譜之i線、g線或h線(365 nm、405 nm、436 nm)

下敏感之應用中。

涵蓋之聚合物調配物中亦可使用至少一種界面活性劑，諸如BYK307(來自BYK Chemie)或FC4430(來自3M Corporation)。添加界面活性劑以改良濕潤或膜品質。界面活性劑之選擇可由聚合物之性質指示。舉例而言，BYK307含有矽，因此其將與基於矽之無機聚合物最佳配對，而FC4430為有機的且將與有機聚合物調配物或系統最佳配對。若基於矽之界面活性劑與有機系統一起使用，則在乾式蝕刻過程中可能產生問題，其中可能因形成 SiO_2 而遮蔽下層有機聚合物之蝕刻。

可使用至少一種溶劑或溶劑混合物來達到所要厚度。涵蓋之溶劑亦可包含任何合適的純極性化合物及非極性化合物或極性化合物與非極性化合物之混合物。如本文所用，術語「純」意謂組份具有恆定組成。舉例而言，純水僅由 H_2O 構成。如本文所用，術語「混合物」意謂組份不純，包括鹽水。如本文所用，術語「極性」意謂在分子或化合物之一點或沿分子或化合物產生不均勻電荷、部分電荷或自發電荷分布的分子或化合物特性。如本文所用，術語「非極性」意謂在分子或化合物之一點或沿分子或化合物產生均勻電荷、部分電荷或自發電荷分布的分子或化合物特性。

在一些涵蓋實施例中，溶劑或溶劑混合物(包含至少兩種溶劑)包含視為烴溶劑家族部分的溶劑。烴溶劑為包含碳及氫之溶劑。應瞭解，多數烴溶劑為非極性；然而，少數烴溶劑可視為極性。烴溶劑一般分為三類：脂族、環狀及芳族。脂族烴溶劑可包含直鏈化合物與分支且可能交聯之化合物，然而，脂族烴溶劑不認為環狀的。環狀烴溶劑為包含至少三個碳原子定位於環結構中且具有類似於脂族烴溶劑特性的溶劑。芳族烴溶劑為一般包含三個或三個以上不飽和鍵、具有單環或由共用鍵連接之多環及/或稠合在一起之多環的溶劑。涵蓋之烴

溶劑包括：甲苯；二甲苯；對二甲苯；間二甲苯；均三甲苯；溶劑石油精H；溶劑石油精A；烷烴，諸如戊烷、己烷、異己烷、庚烷、壬烷、辛烷、十二烷、2-甲基丁烷、十六烷、十三烷、十五烷、環戊烷、2,2,4-三甲基戊烷；石油醚(petroleum ethers)；鹵化烴，諸如氯化烴；硝化烴；苯；1,2-二甲基苯；1,2,4-三甲基苯；礦油精；煤油；異丁基苯；甲基萘；乙基甲苯；石油英(ligroine)。尤其涵蓋之溶劑包括(但不限於)戊烷、己烷、庚烷、環己烷、苯、甲苯、二甲苯及其混合物或其組合。

在其他涵蓋實施例中，溶劑或溶劑混合物可包含不視為烴溶劑化合物家族部分的溶劑，諸如酮，諸如丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮及其類似物；醇；酯；醚及胺。在其他涵蓋實施例中，溶劑或溶劑混合物可包含任何本文提及之溶劑的組合。

聚合物(不管為有機或無機)的此等選擇中之每一者視應用而定提供不同優勢。舉例而言，經設計以使與不鏽鋼基板及相關高溫(>400℃)加工有關之構形平坦化的涵蓋矽氧烷樹脂(其在某些狀況下包含Honeywell International Inc.擁有且製造之無機樹脂系列)可在120-200℃範圍內的低溫下交聯。涵蓋之有機調配物經設計以對具有在120-200℃範圍內之低溫加工的塑膠基板進行間隙填充及表面平坦化。間隙填充、平坦化、平滑或平整對於眾多製程(尤其包括微影圖案化)而言為關鍵的。

基於溶液之材料對於可撓性顯示器而言具有吸引力，此係由於其與卷軸式加工之相容性及使基板彎曲而膜不破裂之能力，使用PECVD無機膜時將發生膜破裂。基板膜之CTE與溶液沈積膜的更緊密匹配亦有利於此等調配物及膜之實施。基於溶液之材料允許使用不同塗佈方法，諸如浸塗、噴塗、旋塗或槽模塗佈、噴墨印刷、絲網印刷、凹板印刷或任何其他方法。

如先前所述，涵蓋調配物中的一些完全為基於有機物之聚合物系統且因此將展現對無機材料之高蝕刻選擇性。因為此等涵蓋膜完全有機，所以可使用基於氧之電漿(乾式蝕刻)容易地將其蝕刻或使用過氧化硫混合物將其濕式蝕刻。此等特定材料因其有機性質而可在氧存在下在高溫下氧化，但若溫度保持為低溫($<200^{\circ}\text{C}$)，則其即使在空氣中加工時亦保持其高透明度。此亦可用作藉由在此等調配物中一起使用有機矽氧烷與有機聚合物之混合物將有機特徵併入膜中來增加有機矽氧烷膜之蝕刻速率的優勢。

併入含有至少一種在酸源(諸如游離酸、熱酸產生劑、光酸產生劑或其組合)存在下與聚合物反應之酸活化交聯劑之調配物封裝產生耐溶劑膜，當該膜經加熱至適度高溫($140-200^{\circ}\text{C}$)時容許進行後續加工。應瞭解本文所用之片語「耐溶劑性」意謂耐加工溶劑(諸如PGMEA，其因用於許多光阻調配物中而經選擇)性。

在聚合物調配物本質上為有機之涵蓋實施例中，低溫加工防止與未經改良之聚合物交聯有關的非所要氧化反應，產生光學上更透明之膜。涵蓋之有機材料亦滿足其他應用需求，包括高熱穩定性、優良平坦化及間隙填充特性，且保持聚合物調配物之機械性能。當對無機聚合物調配物利用低溫加工時，亦可增強介電膜之電學行為。

在一些實施例中，可形成有機透明膜，其包含：至少一種酚醛清漆聚合物；至少一種甘脲交聯劑；及至少一種酸源。此等膜可在低於約 200°C 之溫度下固化，可為可圖案化的，且在可見光波長下可具有至少80%的膜透射率或其組合。

在其他實施例中，可形成無機透明膜，其包含：至少一種基於矽烷醇之聚合物、矽氧烷聚合物或其組合；至少一種酸活化交聯劑，諸如甘脲交聯劑；及至少一種酸源。此等膜可在低於約 200°C 之溫度下固化，可為可圖案化的，且在可見光波長下可具有至少80%的膜透

射率或其組合。

在一些實施例中，涵蓋膜可藉由任何方法在低於約180℃之溫度下固化。在其他實施例中，涵蓋膜可藉由任何方法在低於約160℃之溫度下固化。在其他實施例中，涵蓋膜可藉由任何方法在低於約140℃之溫度下固化。

在一些實施例中，涵蓋膜具有大於約80%之膜透射率。在其他實施例中，涵蓋膜具有大於約85%之膜透射率。在其他實施例中，涵蓋膜具有大於約90%之膜透射率。在其他實施例中，涵蓋膜具有大於約95%之膜透射率。且在其他實施例中，涵蓋膜具有大於約99%之膜透射率。

如先前所揭示之涵蓋聚合物調配物可用於需要材料之犧牲層或永久層之任何合適應用中。舉例而言，材料可用於壓印微影術/負型色調光可成像介電質、由低至高調節折射率(RI)(包括與奈米粒子反應)、紫外可固化材料、低溫可撓性顯示器介電應用、低溫噴墨調配物及黏著應用(諸如3D晶圓鍵合)及基於MEMS之裝置中的犧牲介電質中。使用無機聚合物材料之涵蓋材料之兩種應用展示於圖3(隔片原理)及圖4(玻璃抗蝕原理)中。在圖3中，針對兩個路徑350及375展示隔片原理300。提供圖案化光阻310。應用含有酸反應性或酸活化交聯劑之旋塗式調配物320。進行可選低溫烘焙330以移除溶劑。在路徑1 350中，加熱光阻310以自光阻中之光酸產生劑產生酸，其中該酸擴散入起始交聯之調配物中355。洗提溶劑360且移除未反應之調配物及交聯劑365。接著對層狀材料進行蝕刻/圖案轉移370。在路徑2 375中，使用光固化之固化步驟以光化學方式產生酸380。接著烘焙材料以使酸擴散入調配物中385。間距相對於光阻圖案減小且隔片可移除或留下以用於後續加工390。接著對層狀材料進行蝕刻/圖案轉移370。

在圖4中，展示玻璃抗蝕原理400。將涵蓋之調配物420塗覆至圖

案化光阻410，在某些狀況下可藉由旋塗技術來實現。可進行可選低溫烘焙430以移除溶劑(未圖示)。熱使得酸與聚合物及酸活化交聯劑反應形成不可溶材料440。進行洗提/灰分抗蝕(ash resist)步驟以形成由基於SiO₂之材料製成的玻璃抗蝕450。蝕刻/圖案轉移至下層460，其可用於影像反轉或負型色調470。

在另一涵蓋應用中，聚合物調配物可用於巨磁電阻(GMR)磁頭及感應器之滑件。在該種狀況下，在GMR頭應用中需要填充滑件之極深(>400 μm)溝槽。所用材料(在該種狀況下為聚合物調配物)需要平坦化以使得可在其頂部進行微影。最終，平坦化材料全部經蝕刻除去(犧牲)。此材料可用於平面度對於微影亦重要之其他犧牲應用(諸如MEM)中。

實例

實驗：

成膜及表徵

將介電調配物調配於有機溶劑(通常為PGMEA)中，經0.2 μm PTFE過濾器過濾且旋塗於矽或玻璃晶圓上。將膜在140℃至200℃之各種溫度下進行加熱板烘焙歷時60-90秒。在塗覆後烘焙(PAB)之後，無需進行額外熱固化。此對於膜之快速加工對於高產量可撓性應用(諸如智慧卡)而言為理想的。

在烘焙後使用1200型n&k分析器或Thermawave®計算膜厚度來量測膜厚度。在烘焙後及在固化後量測膜之折射率(RI)。使用熱解重量分析(TGA)測定與各種熱加工有關之重量損失來量測熱穩定性。使用熱脫附質譜法(TDMS)測定在晶圓保持於固化溫度下時揮發物的身份以及揮發物總含量。使用標準乾式蝕刻製法測定蝕刻速率及介電膜選擇性。

實例1：聚合物調配物膜烘焙研究：交聯溫度

在此實例中且如表1中所示，將一涵蓋之聚合物調配物塗層以1500 RPM旋塗於一表面上且在不同溫度下烘焙60秒。藉由測定膜厚度損失及膜保留率百分比(保留率%)來測試該等膜之耐溶劑性。用於此等研究之溶劑為PGMEA。在80℃下烘焙時開始出現聚合物分子量因實質交聯而增加，其中在120℃下形成完全交聯。在此等研究中觀測到支持上文塗佈之膜進行完全交聯的最低膜烘焙溫度為130℃。

表2中展示涵蓋之旋塗製法。在聚合物沈積之前，可應用1000 RPM基板表面預濕潤。在一些實施例中推薦使用PGMEA、OK73及乙酸乙酯作為預濕潤溶劑。OK73為TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD製造的通常用於邊緣珠粒移除之有機溶劑，其含有3:7比率之丙二醇單甲醚(PGME)及丙二醇單甲醚乙酸酯(PGMEA)。

在塗佈及烘焙製程中，每板之單步烘焙為60-90秒。最低烘焙溫度為140℃，其中膜在約130℃下交聯。最大烘焙溫度看似為約300℃，熱降解在約275℃下發生。對於兩步烘焙製程而言，烘焙1在約100℃下且烘焙2在約140-300℃下，各自歷時60-90秒。在此等情況中之每一者中，最大或最終烘焙溫度係由後續膜塗佈及/或方法步驟之溫度指示。涵蓋之有機聚合物調配物之最終烘焙溫度理想地應等於或超過任何其他熱加工步驟之溫度。

烘焙周圍環境可為氮氣或潔淨乾燥空氣。對於有機聚合物而言氮氣較佳，因為其在大於200℃之烘焙溫度下保持在可見光譜中之透明度，此將在隨後實例中展示。可使用乾燥空氣，但在烘焙溫度大於200℃時，出現有機聚合物之顯著透明度損失。

實例2：聚合物調配物；膜及平面度研究：單層

利用涵蓋之調配物以若干種方式形成膜。在此實例中，將一涵蓋之聚合物調配物塗層以1500 RPM旋塗於一圖案化表面(其中通道之深度為約500 nm，而最小開口收縮至83 nm，產生6:1之縱橫比)上且

在200℃下烘焙60秒。

烘焙步驟後之掃描電子顯微鏡觀測展示膜具有優良通道填充特性及優良之通道孔陣列構形平坦度，毯覆式膜上之膜厚度為約270 nm。使用此有希望之基板觀測到無孔隙或橋接之完全填充。可使用雙重烘焙(例如，80/200)增強具有較窄孔口之基板的流動，若直接使用200℃之高溫烘焙，則該等孔口可能橋接(填充失敗)。

實例3：聚合物調配物；膜及平面度研究：多層

利用涵蓋之調配物以若干種方式形成膜。在此實例中，將涵蓋之聚合物調配物之第一塗層以1500 RPM旋塗於矽晶圓上且在140℃下烘焙60秒。此第一塗層之厚度為19090 Å。將相同涵蓋之聚合物調配物之第二塗層以1500 RPM旋塗且在140℃下烘焙60秒。第二塗佈後之總厚度為38243 Å。將雙塗佈表面最終在200℃下烘焙60秒。最終烘焙後的厚度為36061 Å。此方法具有在前兩次烘焙後氧氣向膜中之擴散比以一步沈積且隨後在200℃下烘焙之單層膜將發生之擴散更有限的優勢，此將改良厚有機膜之光學透明度。

最終烘焙之後的觀測展示此膜展現塗層之間的優良耐溶劑性，在聚合物調配物之兩個塗層之間無界面且由於第二塗層而無顯著膜厚度損失。導致膜不均一性的第一塗層之溶解或混合為此實例中未觀測到之兩種失敗機制。此調配物使用游離對甲苯磺酸作為催化劑。

此系列之顯著優勢為進行多次塗佈之能力，其中僅使用低溫中間烘焙以提供耐溶劑塗層。圖5展示一系列連續塗層，其中烘焙溫度為135℃，各塗層使用三個連續加熱板歷時60秒。此調配物使用含有熱酸產生劑(TAG2713)作為催化劑之35%含固量之有機聚合物調配物。塗覆塗層至多5次，且在一些實施例中，使用低黏度調配物塗覆更多次。本文之目標為達成10微米塗層，因此藉由使用5個塗層而超越此目標。

實例4：熱穩定性研究

圖6-8展示涵蓋之有機聚合物調配物膜之三組熱穩定性研究之結果。

在圖6中，涵蓋之聚合物調配物經受以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升至 300°C 之單一快速熱升溫階段。樣品製備：將膜塗佈於4吋矽晶圓上且在低溫下烘焙(60°C ， $3\times 120\text{ s}$)以移除溶劑且使分子量增加最小化。接著將膜以刀片刮去且用於適當熱分析中。聚合物調配物最初在氮氣環境下保持於 25°C 下歷時20分鐘。重量損失對溫度之曲線展示兩個不同區域：a)由PGMEA溶劑蒸發及交聯過程引起的重量損失及b)由基質聚合物熱分解引起的重量損失。對於圖6中之資料而言，TGA法包含在 25°C 下淨化氮氣歷時20分鐘，其中其接著以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 300°C 。

在圖7中，涵蓋之有機聚合物調配物經受兩個高達 220°C 之獨立溫度循環。同樣，聚合物調配物最初在氮氣環境中保持於 25°C 下歷時20分鐘。溫度接著以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 220°C 且在 220°C 下保持5分鐘。聚合物調配物接著以 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 25°C 。接著，調配物以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 220°C 且在 220°C 下保持5分鐘。在此實施例中，發現在第二熱循環期間存在極小重量損失。

在圖8中，涵蓋之有機聚合物調配物經受兩個高達 300°C 之獨立溫度循環。同樣，聚合物調配物最初在氮氣環境中保持於 25°C 下歷時20分鐘。溫度接著以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 300°C 且在 300°C 下保持15分鐘。聚合物調配物接著以 $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 25°C 。接著，調配物以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 快速上升至 300°C 且在 300°C 下保持15分鐘。在此實施例中，發現在第二熱循環期間存在極小重量損失。因為第一熱循環模擬烘焙(或固化)製程，所以此為重要的。第二循環模擬上覆膜將暴露之狀況。此時最小化釋氣避免黏著失敗或起泡。

實例5：光學特性研究

圖9-12展示涵蓋之聚合物調配物膜之四組光學特性研究之結果。

在**圖9**中，涵蓋之聚合物調配物經受四種不同烘焙溫度以測定不同光波長下的 n 及 k 值。此等研究展示聚合物調配物膜在UV光譜中吸收且在可見光譜中透明。此外，在250°C或250°C以上之烘焙溫度下，開始在可見光譜中出現吸收。

在**圖10**及**圖11**中，展示在三種不同烘焙溫度下製備之聚合物調配物膜之透明度。**圖10**展示氮氣烘焙環境且**圖11**展示乾燥空氣烘焙環境。在氮氣環境中，展示在整個可見光譜上大於90%之透明度。在乾燥空氣環境中，在大於200°C之溫度下出現膜發黃增加。

圖12展示在氮氣下使用300°C烘焙之涵蓋有機聚合物調配物膜相較於習知基於酚醛清漆之聚合物膜的透明度。涵蓋之聚合物調配物膜相較於習知膜展示改良之透明度。

實例6：機械性能研究

在此實例中且如**表3**中所示，將一涵蓋之有機聚合物調配物塗層以1500 RPM旋塗於一表面上且在不同溫度下在空氣中烘焙60秒。膜厚度為2.0 μm 。測試膜之膜模數及硬度。在多種烘焙溫度下性能不變。

實例7：起始聚合物研究：聚(乙烯基苯酚)與酚醛清漆樹脂

在此研究中，研究兩種不同類型之起始聚合物在250°C之相對高溫下烘焙時的光學透明度。兩種聚合物為聚(4-乙烯基苯酚)(亦稱為PVP)、聚(羥基苯乙烯)、PHS或PHOST及基於甲酚之酚系酚醛清漆樹脂。特定言之，此研究利用聚(4-乙烯基苯酚)及CRJ-406(基於鄰甲酚及甲醛之低分子量聚合物)。

此等起始聚合物中之每一者在250°C下烘焙60秒。如**圖13**中所示，在空氣中在低溫(110°C/60秒)烘焙下，CRJ及PVP之透射率百分比(%T)看似完全相當。當膜在空氣中以250°C烘焙60秒時，在相當厚度

下在所有波長下PVP提供比CRJ-406高的%T。在一些波長下，透射率增加高達25%至35%。此外，在臨界300-700 nm可見光區域中保持光學清晰度。圖14展示解釋PVP聚合物為何比酚醛清漆聚合物更具抗氧化性且因此更光學透明之化學結構。在此圖中，酚醛清漆寡聚物結構1410具有由兩個苯環雙活化使其更易於氧化之苯甲基CH鍵1420，及更易於氧化產生高度顯色之奎寧型結構的對位CH鍵1430。聚(4-乙烯基苯酚)寡聚物結構1440具有僅由一個苯環活化之苯甲基CH鍵1450及苯酚上OH之對位1460，該對位藉由與聚合物連接而阻斷，因此其不容易經氧化。在該種狀況下，248 nm附近改良之透明度係為何在DUV微影中使用PVP聚合物替代i線微影中所用之上覆材料(酚醛清漆)的原因。

此溫度在一定程度上造成酚醛清漆聚合物發黃，但PVP展示改良之透明度。此研究說明，就光學清晰度而言PVP樹脂優於酚醛清漆樹脂。換言之，聚(4-乙烯基)苯酚具有較優熱-氧化穩定性。

實例8：聚合物調配物研究：基於酚醛清漆之聚合物調配物相對於涵蓋之聚合物調配物之煙霧測試

在此實例中且如表4中所示，將一基於酚醛清漆之聚合物調配物塗層(習知)及一涵蓋之有機聚合物調配物塗層旋塗於一表面上且在不同溫度下在空氣中烘焙90秒。膜厚度為2.0 μm 。測試該等膜是否冒煙及此等膜冒煙或釋氣至何種程度。

在烘焙製程期間目測檢查該等膜且記錄任何釋氣的持續時間(以秒計)。此測試為定性測試，其中昇華程度分為低、中或高。

基本上，基於酚醛清漆之調配物在低於200°C之溫度下不昇華，在高於200°C之溫度下輕度/中度揮發。對於涵蓋之聚合物調配物而言，在高達270°C之溫度下未觀測到冒煙或昇華。此對於使揮發物昇華最小化從而防止在加熱板上凝聚及以疵點形式再沈積於隨後晶圓上

而言為重要的。

實例9：交聯劑研究

在此研究中，研究若干種不同類型之交聯劑的透明度特性。各類交聯劑看似均提供在125-135°C溫度狀況(在加熱板上60秒)下發生的低溫交聯。圖15展示此研究之結果。甘脲交聯劑相對於不使用任何交聯劑而言提供光學透明度之改良，此為本揭示案全文中提及之習知酚醛清漆聚合物狀況之狀況。脲-甲醛(C)、苯并胍胺-甲醛(B)、三聚氰胺-甲醛(A)交聯劑看似在250-425 nm之間的低波長區域中提供優於甘脲-甲醛交聯劑(D)的透明度。脲-甲醛調配物具有一些限制，原因在於在PGMEA中之溶解度不如其他材料高且以PGMEA稀釋使得一些材料離開溶液，使得此交聯劑不如用於此溶劑系統之其他交聯劑有用。

實例10：成膜

控制此等膜之最關鍵參數為使其與所有後續加工步驟相容。在大多數應用中，此意謂為將圖案自光阻最終轉移至底層的微影圖案化。因此，此等有機介電膜在塗覆光阻時應不溶解或混合。為模擬光阻圖案化過程，在塗覆後烘焙之後，將PGMEA於膜上攪拌60秒且接著旋乾。在PAB之後量測膜厚度且在嘗試溶劑洗提後再次量測。圖16顯示利用不同交聯劑時涵蓋之有機聚合物膜的耐溶劑性。展示各交聯劑在大致相同的溫度下適當起作用。在此圖中，1170=四丁氧基甘脲；U-65=脲甲醛交聯劑；1123=苯并胍胺甲醛交聯劑；且303 LF =三聚氰胺甲醛交聯劑。

圖17顯示兩種使用在不同溫度下活化之催化劑的調配物隨烘焙溫度變化之耐溶劑性。低溫交聯(LTC)調配物使用TAG2713，而高溫交聯(HTC)調配物使用來自King Industries的TAG2690。由此等熱酸產生劑產生之酸的pKa值顯著變化。以潛在或阻斷酸催化劑活化後，TAG2713產生對甲苯磺酸，而TAG2690產生三氟甲磺酸。

已針對不同溫度狀況設計不同有機聚合物調配物。儘管下文針對有機系統描述此原理，但其亦適用於涵蓋之無機聚合物調配物。針對在185°C至200°C之區域中的高溫交聯設計一者，稱為HTC。另一者，LTC表示在140-150°C之範圍內交聯。含有游離酸之調配物展示最低溫度交聯，但調配物儲存穩定性受限制。交聯的靈敏起始溫度僅容許當在低於起始溫度之溫度下烘焙時發生聚合物回流，而不產生分子量增加之複雜問題。然而，此等材料甚至在高於交聯溫度之溫度下烘焙時回流且實現有效間隙填充，表明聚合物回流比交聯迅速。

各系統有不同優點。HTC調配物直至較高溫度才發生交聯，此容許較大程度的回流發生於分子量增加至產生耐溶劑網絡點之前。LTC調配物具有可與溫度敏感性基板相容之優點。此等調配物除所用催化劑之外均相同。

圖18顯示由場區(field area)至密集溝槽陣列之平均梯級高度(step height)差異。此資料組之溝槽的CD在0.22 μm 至6 μm 的範圍內。使用高解析度表面輪廓儀(profilometer)測量此梯級高度差異。不同材料表現有機聚合物系統之廣泛範圍平坦化能力。無催化劑樣品發生最佳平坦化，但其具有直至約250°C才出現耐溶劑性之缺點。在250°C，由於發生大量競爭性氧化而使膜發黑。最差平坦化(在此組中)來自稱為初始調配物之材料，其使用游離對甲苯磺酸作為催化劑。其顯示低溫交聯，但具有有限之存放期，此在圖19中突顯。LTC調配物顯示梯級高度約為初始調配物規格之一半，而HTC相對於LTC顯示半全面(semiglobal)平坦化的50%改良。此外，HTC顯示幾乎與無催化劑系統相同程度之平坦化，同時保持光學透明度。

調配物設計-調配物係使用已知微電子學工業中可接受之材料設計。其與加工工具相容，與光阻軌道有良好旋轉碗(spin-bowl)相容性，且顯示使用環境可接受溶劑的低金屬或離子含量。圖13顯示LTC

調配物之存放期。甚至在暴露於40℃約90天之後亦無分子量增加。該調配物之穩定化顯著，因為相對分子量在此加速老化測試中未改變，而初始調配物(具有游離對甲苯磺酸)顯示分子量增加一個數量級。

乾式蝕刻：

此等有機膜係使用TEL Unity II, U2e-855DD型蝕刻器使用基於氧之電漿(1000 W, 20 mT, O₂/N₂ 30 sccm/120 sccm)容易地蝕刻。實驗蝕刻速率為6119 Å/min，與熱氧化物之選擇性為62:1。此暗示材料對於用作具有上覆高Si含量BARC或硬遮罩的三層微影中之底層而言具有優良蝕刻特徵。

玻璃基板上沈積之膜的透射率百分比繪製於圖20中。該等膜在1500 rpm下旋塗且在180℃下進行塗覆後烘焙歷時60秒。玻璃空白與LTC調配物一起展示。顯著特徵為在140℃下交聯之LTC調配物相對於玻璃參考物在380 nm至700 nm下96-97%範圍的透明度。此實例為圖15中所示資料的全頻譜且調配物相同(LTC在圖15中為調配物D，圖15顯示脲-甲醛、三聚氰胺-甲醛及苯并胍胺-甲醛交聯劑相對於四丁氧基甘脲而言透射率增強)。

此等有機材料中之任一者的主要限制為在空氣中在高溫下的非所要氧化。聚合物膜之氧化導致在電磁波譜之可見光部分中的光透射率降低。已研發第二代材料，其展示基於更抗氧化之有機物以及涵蓋之無機聚合物調配物之改良的高溫抗氧化性。涵蓋之無機聚合物調配物展示氧化穩定性之改良，此亦產生膜之光學透明度的改良。

實例11：涵蓋之調配物之製造

在此等調配物中，非揮發性組份係以固體形式處理。因此，聚合物、酸、交聯劑及界面活性劑(視情況)視為固體且包括於所計算之含固量%中。基質聚合物為依賴於以實驗方式測定之交聯劑及酸濃度的變數。接著計算補足調配物中剩餘含固量之聚合物量。表5中展示

代表性配方電子錶。

輸入調配物規格及目標固含量百分比。濃度欄係指材料為固體(100%濃度)或於溶劑中之溶液(通常為PGMEA)。所計算含固量(20.668)與總含固量(20.574)的較小差異係由於在單水合對甲苯磺酸酯中存在水，其中水不作為固體包括在內。添加順序視特定調配物而定可為重要或不重要的，但通常先饋入有機聚合物(CRJ406)溶液，繼之以交聯劑(powderlink 1170)，繼之以酸(於PGMEA中之5% p-TSA)，界面活性劑(於PGMEA中之1% BYK307)且最終添加足夠的額外PGMEA，以致達成調配物之目標含固量百分比(%)。目標濃度欄係指各組份在理論固體膜中之百分比，其中已移除所有溶劑。

實例12：TAG2713(產生對甲苯磺酸)含量的最佳化

為了使調配物中存在之熱酸產生劑的含量最佳化，兩個因素為重要的。首先為測定TAG濃度在何水準下變得不足以提供耐溶劑性且其次為在飽和曲線之平台上選擇使誤饋稱重的較小誤差對於效能而言無關緊要的位置。

在此實例中，各調配物在PAB之後的膜厚度約為4000 Å。烘焙後，將膜以PGMEA攪拌以試圖將其溶解。隨著TAG含量降低，最終所產生之酸不足以使整個膜交聯，從而產生較薄膜。烘焙溫度為150℃歷時60秒(使用TAG2713)，恰好超過140℃之最低交聯溫度。如圖21中所示，即使在0.125% TAG下，膜亦具有一些耐溶劑性。在0.25%下，耐溶劑性基本上完備。針對此調配物選擇1% TAG的目標含量容許產生可容易地交聯之穩定調配物，其中饋料時的較小誤差對於膜效能無關緊要。

實例13：PTS系列

倍半矽氧烷樹脂適用，因為其提供在高溫下穩定且釋氣極少之極透明高品質塗層。在此等系統之限制中，需要使用較高溫度固化以

使材料對後續加工步驟具有耐溶劑性。與低溫加工無關之第二限制為由於不完全固化而使膜中存在極性矽烷醇基團。認為使此等材料與交聯劑反應之能力產生優異電學特性。

在此實例中，首要問題為測定所需TAG之百分比。圖22展示經設計以測定使用高含量TAG之交聯起始溫度以使其無限制之實例。展示三種不同TAG含量(2.5%、1.25%、0.65%)且各自使用評估範圍溫度(120°C、160°C、200°C)展示幾乎無差異之幾乎相同的行為。此表明甘脲交聯劑與TAG之組合與無機聚合物一起產生耐溶劑網路，否則該等無機聚合物在無甘脲交聯劑與TAG的情況下使用此等烘焙條件將溶解於PGMEA中。亦表明120°C不足以交聯(低於TAG之活化溫度)且膜在160°C時完全交聯。

圖23展示獲得交聯膜所需之最低TAG含量的測定。在許多狀況下，聚合物本身具有優良特性且僅缺乏一或兩種關鍵特性(諸如低溫耐溶劑性)。因此，使所添加之調配物組份之含量最小化有時為有利的。在TAG含量下(高於0.25%)，反應在平台含量下飽和。然而隨著TAG含量降低，最終反應之曲率指示存在之酸不足以完成交聯。儘管存在此向下趨勢，但當TAG含量自圖23中之最大含量0.65%降低約10倍時，90%之膜仍交聯。

圖22及圖23顯示膜在160°C下展示耐溶劑性，160°C為不具有TAG之聚合物在不存在酸源時在具有或不具有交聯劑之狀況下展示完全溶解性之溫度。此外，此等圖展示較低TAG濃度(0.25%)基本上呈現完全耐溶劑性。此處產生之酸為DNNSA(二壬基萘磺酸)。

除低溫交聯之外的其他因素視應用而定成為關鍵因素。舉例而言，在低溫下交聯之材料使分子量增加且平坦化或流動不如在較高溫度下交聯之聚合物佳。在該種狀況下，在較高溫度下交聯之熱酸產生劑的選擇容許使用較高溫度範圍以使聚合物在交聯之前回流。在圖24

中，在熱活化後產生三氟甲磺酸之TAG 2690使涵蓋之無機聚合物膜在170°C與175°C之間交聯，其轉而容許使用低於170°C之溫度僅進行回流且使用快速升溫至此等溫度以在增加分子量之前促進聚合物回流。

圖25顯示如GPC資料所示，即使在高達180°C之溫度下此系統之分子量亦不顯著增加，在180°C之溫度下如圖24所示膜完全不溶於PGMEA中。在此實驗中，將與上文類似之膜在各溫度下旋塗且以刀片移除(在烘焙後)且溶解於四氫呋喃中，過濾且藉由尺寸大小排除層析法表徵。此表明此等系統之另一優勢。儘管其完全不溶於進行後續加工之PGMEA中，但其可溶解於四氫呋喃中，表明其在需要時(由於疵點或其他問題)能夠使用適當洗提溶液洗提，以容許再加工高附加值基板。圖19亦表明聚合物基質確實對TAG活化之溫度具有影響。對於有機聚合物而言(圖11)，使用TAG2690及有機聚合物以完全交聯之溫度為185°C，而對於使用120秒之較長時間烘焙的無機聚合物而言，溫度為175°C(低10°C)。

圖25中所示在180°C下烘焙之樣品展示大量不溶物，因此GPC未取到整個分子量分布的樣品，因為一些物質已膠凝且藉由過濾法移除。然而，所有其他樣品完全溶解且容易地過濾。此等材料在烘焙後展示最小分子量改變。此表明其將一直保持其流動特徵直至活化TAG及酸催化交聯之溫度。

與之相比，涵蓋之有機聚合物調配物之游離酸形式展示在膠凝之前Mw急劇上升(圖26)。在該種狀況下，自分析中排除具有凝膠之樣品(不在曲線圖上)，但在烘焙溫度下觀測到Mw急劇增加(在烘焙溫度下增加超過10倍)，此將抑制材料流動。重要的是，所有此等材料容易地溶解於THF溶劑中且容易地過濾，表明此為觀測反應程度及平坦化能力的有效方法。

實驗

使用以下方式製備總含固量為20%的一系列100公克溶液，且製法展示於下表6中。將33.857 g CRJ-406-40(SI Group，於PGMEA中40.34%含固量)與Cymel 1170(Cytec Industries)於PGMEA中之12.245 g 50.16%溶液一起用於調配物中。添加TAG2713於1-甲氧基-2-丙醇(PGME)(King Industries)中之0.8 g的25%溶液，隨後添加FC4430(3M Corporation)於異丙醇：PGMEA之54:36溶劑摻合物中之1.429 g的10%溶液。以53.098 g PGMEA(General Chemical)將調配物稀釋至目標含固量負載。

調配物中所用之Cymel 1170之量相當於0.256當量。使用此值來計算下文之其他調配物中交聯劑的等效重量%目標。在所有狀況下，熱酸產生劑之量恆定且調節聚合物之量以使得總固體含量為20%。

效能測試。使用SVG旋塗器使用4吋基板(矽，或UV-VIS研究用玻璃)塗佈該等膜。將溶液靜態配製且接著以500 rpm旋塗5秒，隨後以1500 rpm旋塗30秒。在各種溫度下進行塗覆後烘焙歷時60秒且量測膜厚度。藉由在晶圓上攪拌PGMEA歷時60秒來測試耐溶劑性，隨後拋開溶劑且將其在3000 rpm下乾燥30秒。在此製程後量測膜厚度且計算膜保留率百分比。在某些狀況下，如圖27所示，膜保留率超過100%，表明聚合物膜出現一定程度的膨脹。此等交聯劑中之每一者在125-135°C下起作用產生低溫交聯，表明其均有效。

為了確保膜之吸光度小於1(亦即透射率>10%)，需要較薄膜且對於此等研究而言，使用額外PGMEA將上述調配物稀釋至5%總含固量且當以1500 rpm旋塗且在180°C下烘焙60秒時產生約1000 Å之膜厚度。圖15中之透射率資料展示其他交聯劑(三聚氰胺/苯并胍胺/脲-甲醛交聯劑)在250-425 nm範圍內具有優於四丁氧基甘脲交聯劑(D)的光學透射率。

實例14：使用有機及無機混合物調節RI來製備共聚物

如實例12中所述製備總含固量為20%之調配物，其中一種調配物含有與實例12相同之有機聚合物。另一種調配物使用不同聚合物(來自Techniglass, OH之GR-150F)。兩種調配物皆經0.2 μm 過濾器過濾且藉由以不同比例(以重量計)混合調配物來製備兩者之混合物。用SUSS旋塗器使用1000 rpm之旋塗速度旋塗膜。在160°C下歷時60秒，隨後在170°C下歷時60秒來進行雙重烘焙。在強制空氣對流烘箱內在烘焙後且在250°C下固化60分鐘後測定膜厚度及折射率。耐溶劑材料之折射率(在烘焙後)顯示折射率與組成(以有機物%表示)之間的優良線性關係。如表7與圖28及圖29中所示，固化後之關係遵循相同趨勢。

此資料表明此等材料之另一用途，且此方法容許藉由混合含有一種聚合物或另一種聚合物之純調配物而無需製備共聚物來製備膜，該等膜可以一極值至另一極值所需的任何組成製備。除調節此等材料之折射率之外，將亦可藉由選擇調配物中無機材料與有機材料之相對比例來調節電漿蝕刻速率。

因此，已揭示特定實施例、可加工之無機及有機聚合物調配物之方法、其製造方法及用途。然而，熟習此項技術者應明顯認識到，在不悖離本文之發明原理的情況下，除彼等已描述修改之外的更多修改為可能的。因此，除了在本文揭示內容之精神內，本發明之標的物不受限制。此外，為瞭解釋說明書，所有術語應以與內容一致之最寬泛可能的方式理解。詳言之，術語「包含」應理解為以非排他性方式提及要素、組份或步驟，表明所提及之要素、組份或步驟可與未明確提及之其他要素、組份或步驟一起存在，或利用，或組合。

表1

烘焙溫度	膜厚度(塗佈後)		膜厚度(PGMEA後)		膜厚度	
	平均值	Std Dev	平均值	Std Dev	膜厚度損失，Å	保留率%
60秒單次烘焙						
140	2794.2	11.5	2773.7	3.8	20.4	99.3
160	2760.9	5.1	2747.8	2.3	13.1	99.5
180	2738.0	7.5	2715.6	6.2	22.4	99.2
200	2729.1	5.5	2707.6	10.1	21.5	99.2

表 2

步驟 編號	時間 (秒)	旋塗 (rpm)	Acc	移動 (EBR)	速度 (EBR)	C1	N1	D1	HI	C2	N2	D2	H2	ER	ED	EH	BR	CR	CF	TC	NR	·	CE
1	0.2	0				1												1	1	1			
2	XXX	1000				1	1											1	1	1			
3	6.0	1000							1									1					
4	30.0		1.0															1					
5	1.0	1000					1											1					1
6	6.0	1000	0.5														1	1					1
7	4.0	1500	0.5	25	5									1	1			1					1
8	4.0	1500	0.5	25	5									1	1			1			1		1
9	10.0	2000														1							1
10																							
根據目標膜厚度調節旋轉速度																							
邊緣珠粒、後側及杯清洗：PGMEA、OK-73、乳酸乙酯																							

表3

烘焙溫度	E(Gpa)	E stdev(GPa)	H(GPa)	H stdev(GPa)
150℃	7.776	0.229	0.498	0.023
150℃	7.977	0.176	0.561	0.019
250℃	7.626	0.157	0.533	0.014
250℃	7.595	0.133	0.523	0.013

60秒接觸烘焙/空氣

2.0 μm膜厚度

表4

烘焙	酚醛清漆冒煙(秒)			量	涵蓋之有機調配物冒煙(秒)			量
	HP 1	HP 2	HP 3		HP 1	HP 2	HP 3	
160/180°C	0	0			0	0		
160/180/200°C	0	0	0		0	0	0	
200°C			26	中度			0	
180/210°C		40	3	輕度		0	0	
160/180/220°C	0	0	21	輕度	0	0	0	
160/180/230°C					0	0	0	
180/230°C		38	75	輕度		0	0	
160/180/240°C	0	0	73	中度	0	0	0	
240°C							1	邊緣略微
160/180/250°C							0	
250°C							2	邊緣略微
180/270°C						0	0	

表5

40851-35				計算之含固量	20.668
調配物規格		200 g	濃度		
目標調配物含固量%		10.33%		目標濃度	目標重量
CRJ-406-40			40.40%	68.74%	35.167
Powderlink1170			100%	30.71%	6.347
PGMEA中之5%對甲苯磺酸		40851-33A	5.00%	0.50%	2.067
PGMEA中之界面活性劑(0.05%之含固量)			1.00%	0.05%	1.033
總計(Xlliner酸界面活性劑)					6.460
PGMEA					155.386
總固體					20.574
總溶液					200.000

表 6

目標：比較替代交聯劑與甘脲交聯劑																
交聯劑																
Cymel 1170	當量重量	30.71% · 相當於0.258 eq														
Cymel 303LF批號WL6K7709	120 g/eq	30.71% 0.255917														
Cymel 1123批號WL6E8364	70 g/eq	17.91%														
Cymel U-65批號WL6L6400	110 g/eq	28.15%														
使用30.71% Cymel 1170 · 因此使用相同當量數之交聯劑進行公平比較																
A(三聚氰胺)																
調配物規格(g)	20	目標重量	實際重量													
目標調配物含固量%	計算之含固量	目標濃度	目標重量	實際重量												
CRJ-406-40批號22224	100	濃度														
	20.00%															
Cymel 303LF(三聚氰胺)	40.34%	81.09%	40.203													
TAG2713(於PGME中之25%活性酸)批號827109B	100.00%	17.91%	3.582													
稍後添加之界面活性劑FC4430	25.00%	1.00%	0.8													
總和(Xliner酸界面活性劑)	10.00%	0.00%	0													
PGMEA			3.782													
總固體			55.415													
總溶液			19.981													
在35%含固量下每100 g溶液添加2.5 g界面活性劑																
100.00%			100													
界面活性劑FC4430 PGMEA/IPA批號#50709																
1.428571																
B(苯并胍胺)																
調配物規格(g)	20	目標重量	實際重量													
目標調配物含固量%	計算之含固量	目標濃度	目標重量	實際重量												
CRJ-406-40批號22224	100	濃度														
	20.00%															
Cymel 1123	40.34%	70.85%	35.126													
TAG2713(於PGME中之25%活性酸)批號827109B	100.00%	28.15%	5.63													
稍後添加之界面活性劑FC4430	25.00%	1.00%	0.8													
總和(Xliner酸界面活性劑)	10.00%	0.00%	0													
PGMEA			5.83													
總固體			58.444													
總溶液			19.981													
在35%含固量下每100 g溶液添加2.5 g界面活性劑																
100.00%			100													
界面活性劑FC4430 PGMEA/IPA批號#50709																
1.428571																
C(脲)																
調配物規格(g)	20	目標重量	實際重量													
目標調配物含固量%	計算之含固量	目標濃度	目標重量	實際重量												
CRJ-406-40批號22224	100	濃度														
	20.00%															
Cymel U65	40.34%	73.41%	36.396													
TAG2713(於PGME中之25%活性酸)批號827109B	100.00%	25.59%	5.118													
稍後添加之界面活性劑FC4430	26.00%	1.00%	0.8													
總和(Xliner酸界面活性劑)	10.00%	0.00%	0													
PGMEA			5.318													
總固體			57.686													
總溶液			19.981													
在35%含固量下每100 g溶液添加2.5 g界面活性劑																
100.00%			100													
界面活性劑FC4430 PGMEA/IPA批號#50709																
1.428571																
D(甘脲)																
調配物規格(g)	20	目標重量	實際重量													
目標調配物含固量%	計算之含固量	目標濃度	目標重量	實際重量												
CRJ-406-40批號22224	100	濃度														
	20.00%															
PGMEA HEM185-011中之Cymel 1170	40.34%	68.29%	33.857													
TAG2713(於PGME中之25%活性酸)批號827109B	50.18%	30.71%	12.245													
稍後添加之界面活性劑FC4430	25.00%	1.00%	0.8													
總和(Xliner酸界面活性劑)	10.00%	0.00%	0													
PGMEA			6.342													
總固體			53.098													
總溶液			19.981													
在35%含固量下每100 g溶液添加2.5 g界面活性劑																
100.00%			100													
界面活性劑FC4430 PGMEA/IPA批號#50709																
1.428571																

表7

材料	有機物%	rpm	烘焙(各1分鐘)	烘箱固化	厚度(Å)	RI	%sig	厚度(Å)	RI	%sig
PTS-R-4	0.00	1000	160°C/170°C	250/60分鐘	5939	1.5147	0.29	5468	1.5136	0.28
20%含固量下之100%有機物	100.00	1000	160°C/170°C	250/60分鐘	7601	1.6154	0.21	7065	1.6923	0.24
20%含固量下之50:50有機矽氧烷/有機物	50.00	1000	160°C/170°C	250/60分鐘	6694	1.5628	0.34	6085	1.5832	0.39
20%含固量下之25%:75%有機矽氧烷/有機物	75.00	1000	160°C/170°C	250/60分鐘	7147	1.5864	0.23	6774	1.5978	0.25
20%含固量下之75%:25%有機矽氧烷/有機物	25.00	1000	160°C/170°C	250/60分鐘	6339	1.5378	0.63	5874	1.5423	1.59

【主要元件符號說明】

100	涵蓋之反應路徑
110	基於酚醛清漆之聚合物
120	涵蓋之交聯劑
130	酸
140	最終交聯產物
200	涵蓋實施例之交聯機制
210	酚系實體
220	交聯劑
300	隔片原理
310	圖案化光阻
320	含有酸反應性或酸活化交聯劑之旋塗式調配物
330	可選低溫烘焙
350	路徑1
355	加熱光阻310以自光阻中之光酸產生劑產生酸，其中該酸擴散入啟始交聯之調配物中
360	洗提溶劑
365	移除未反應之調配物及交聯劑
370	對層狀材料進行蝕刻/圖案轉移
375	路徑2
380	使用光固化之固化步驟以光化學方式產生酸
385	烘焙材料以使酸擴散入調配物中
390	間距相對於光阻圖案減小且隔片可移除或留下以用於後續加工
400	玻璃抗蝕原理
410	圖案化光阻

- 420 涵蓋之調配物
- 430 可選低溫烘焙
- 440 熱使得酸與聚合物及酸活化交聯劑反應形成不可溶材料
- 450 進行洗提/灰分抗蝕步驟以形成由基於SiO₂之材料製成的玻璃抗蝕
- 460 蝕刻/圖案轉移至下層
- 470 用於影像反轉或負型色調

發明摘要

※ 申請案號：

103/122550(由98105833分案)

※ 申請日：

98.2.24

※IPC 分類：

C08L 83/66 2006.01
C08J 5/18 2006.01
3/4 2006.01

【發明名稱】

可加工之無機及有機聚合物調配物、其製造方法及用途

PROCESSABLE INORGANIC AND ORGANIC POLYMER

FORMULATIONS, METHODS OF PRODUCTION AND USES

THEREOF

【中文】

本文揭示且描述聚合物調配物，其包含：至少一種包含至少一個羥基官能基之聚合物，至少一種酸源，及至少一種與該聚合物反應之酸活化交聯劑。在涵蓋實施例中，此等聚合物調配物相較於不包含涵蓋交聯劑之聚合物調配物可在相對低溫固化。亦揭示由此等涵蓋調配物形成之透明膜。亦揭示有機透明膜組合物，其包含：至少一種基於酚之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。形成具有改良透射率之有機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物及在低於約200℃之溫度固化調配物或組合物。揭示無機透明膜組合物，其包括：至少一種基於矽烷醇之聚合物；至少一種溶劑；至少一種酸活化交聯劑；及至少一種酸源。揭示形成無機透明膜之方法，其係藉由在基板上沈積本文揭示之調配物及在200℃或200℃以下之溫度固化調配物或組合物。

【英文】

Polymer formulations are disclosed and described herein that comprise: at least one polymer comprising at least one hydroxy functional group, at least one acid source, and at least one acid-activated crosslinker that reacts with the polymer. In contemplated embodiments, these polymer formulations are curable at relatively low temperatures, as compared to those polymer formulations not comprising contemplated crosslinkers. Transparent films formed from these contemplated formulations are also disclosed. Organic transparent film compositions are also disclosed that comprise: at least one at least one phenol-based polymer, at least one solvent; at least one acid-activated crosslinker; and at least one acid source. Methods of forming organic transparent films with improved transmittance by depositing on a substrate the formulations disclosed herein and curing the formulations or compositions at a temperature of less than about 200°C. Inorganic transparent film compositions are disclosed that include: at least one silanol-based polymer, at least one solvent; at least one acid-activated crosslinker; and at least one acid source. Methods of forming inorganic transparent films are disclosed by depositing on a substrate the formulations disclosed herein and curing the formulations or compositions at a temperature of 200°C or less.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

（無元件符號說明）

100	涵蓋之反應路徑
110	基於酚醛清漆之聚合物
120	涵蓋之交聯劑
130	酸
140	最終交聯產物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

申請專利範圍

104. 6. 02

1. 一種聚合物組合物，其包含：
包含矽烷醇官能基之甲基/苯基倍半矽氧烷共聚物，
至少一種溶劑；
至少一種酸活化交聯劑；及
至少一種酸源，其中該至少一種酸源為可產生對甲苯磺酸之熱酸產生劑。
2. 如請求項1之聚合物組合物，其中該至少一種酸活化交聯劑包含烷氧基甘脲、苯并胍胺、三聚氰胺或具有多個烷醇基之脲。
3. 如請求項1之聚合物組合物，其進一步包含界面活性劑。
4. 如請求項1之聚合物組合物，其進一步包含至少一種含矽界面活性劑。
5. 如請求項1之聚合物組合物，其進一步包含至少一種有機界面活性劑。
6. 如請求項1之聚合物組合物，其中該至少一種酸活化交聯劑為四丁氧基甘脲。
7. 如請求項1之聚合物組合物，其中該至少一種溶劑包含聚乙二醇單甲醚乙酸酯 (polyethylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)。
8. 如請求項1之聚合物組合物，其中該組合物可在160-200℃之溫度交聯。
9. 一種透明膜，其係由如請求項1之聚合物組合物形成。
10. 一種聚合物組合物，其包含：
包含矽烷醇官能基之甲基/苯基倍半矽氧烷共聚物，

至少一種選自熱酸產生劑之酸源；

至少一種溶劑；及

至少一種與矽氧烷聚合物反應之酸活化交聯劑，其中該至少一種酸活化交聯劑包含甘脲、具有多個烷醇基之脲或其組合。

11. 如請求項10之聚合物組合物，其中該酸活化交聯劑包含烷氧基甘脲。
12. 如請求項10之聚合物組合物，其進一步包含界面活性劑。
13. 如請求項10之聚合物組合物，其中該至少一種酸源為可產生對甲苯磺酸之熱酸產生劑。
14. 如請求項10之聚合物組合物，其中該至少一種酸活化交聯劑係選自由四甲氧基甘脲及四丁氧基甘脲組成之群。
15. 如請求項10之聚合物組合物，其進一步包含至少一種含矽界面活性劑。
16. 如請求項10之聚合物組合物，其進一步包含至少一種有機界面活性劑。
17. 如請求項10之聚合物組合物，其中該至少一種酸活化交聯劑為四丁氧基甘脲。
18. 如請求項10之聚合物組合物，其中該至少一種溶劑包含聚乙二醇單甲醚乙酸酯(polyethylene glycol monomethyl ether acetate, PGMEA)。
19. 如請求項10之聚合物組合物，其中該組合物可在160-200℃之溫度交聯。
20. 一種透明膜，其係由如請求項10之聚合物組合物形成。