

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4918352号  
(P4918352)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月3日(2012.2.3)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 L	21/027	(2006.01)	HO 1 L	21/30	5 7 0
GO 3 F	7/40	(2006.01)	GO 3 F	7/40	5 2 1
GO 3 F	7/26	(2006.01)	GO 3 F	7/26	5 1 3
HO 1 J	9/02	(2006.01)	HO 1 J	9/02	B

請求項の数 16 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-501140 (P2006-501140)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成16年1月21日(2004.1.21)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2006-520529 (P2006-520529A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成18年9月7日(2006.9.7)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/003571		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02004/066364		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成16年8月5日(2004.8.5)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成19年1月16日(2007.1.16)		7
(31) 優先権主張番号	60/441, 773	(74) 復代理人	100133721
(32) 優先日	平成15年1月22日(2003.1.22)		弁理士 主代 静義
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 復代理人	100161344
			弁理士 深町 美音子
		(74) 代理人	100077481
			弁理士 谷 義一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 厚いフィルムペースト層のポリマー拡散によるパターン化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板の上にパターン化された厚いフィルムペーストを付着させる方法であって、

(a) 基板の上に溶媒に可溶性ポリマーのパターン化された層を提供する工程、

(b) 前記パターン化された層の上に溶媒を含む厚いフィルムペーストを付着させる工程、

(c) 前記フィルムペースト中の溶媒でポリマーを溶解し、前記厚いフィルムペースト中にポリマーを拡散させる工程、

(d) ポリマーが拡散されていない厚いフィルムペーストを除去する工程を含んでなる方法。

【請求項 2】

厚いフィルムペーストでパターン化された基板を焼成する工程をさらに含んでなる請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

厚いフィルムペーストを活性化する工程をさらに含んでなる請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ポリマーがフェノール樹脂、DNQ / ノボラックレジスト、アクリルポリマー、t-ブチル側基を有するポリマー、ポリスチレン、およびエチルセルロースよりなる群から選択される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

ポリマーのパターン化された層は基板の上に印刷されている請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記ポリマーはフォトレジストを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記フォトレジストはポジ型フォトレジストである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記溶媒は有機溶媒を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

前記有機溶媒はケトン、アルコール、エステル、エーテル、長鎖アセテートおよび芳香族化合物からなる群の一またはそれ以上から選択される請求項 8 に記載の方法。

10

【請求項 10】

前記厚いフィルムペーストは金属粉末、光活性モノマーおよび開始剤の一またはそれ以上を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

前記厚いフィルムペーストはカーボンナノチューブを含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

前記工程 (c) は厚いフィルムペーストを乾燥する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記工程 (d) はポリマーに対して溶解性の低い現像液を用いて付着した厚いフィルムペーストを現像する工程を含む請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 14】

前記現像する工程がアルカリスプレーまたは超音波処理を含む請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 に記載の工程 (a) ~ (d) を含む方法で前記厚いフィルムペーストが付着された基板を用いて電子デバイスを製造する方法。

【請求項 16】

製造された電子デバイスは電界放出体を含む請求項 15 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、フォトレジストであるポリマーフィルムと厚いフィルムペーストとを用いる電気デバイスおよび電子デバイスの製造方法に関する。前記方法は、微細解像度の厚いフィルムペースト付着物を可能にする。本発明はまた、パターン化ポリマーまたはフォトレジストから製造された拡散層を用いてパターン化される厚いフィルムペーストを用いて製造されたデバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

ブッシャー (Bouchard) らの特許文献 1 は、電界放出体 (field emitter) 組成物および電界放出体の改良方法について記載しているが、前記組成物とデバイスの製造において用いられる他の成分または材料との相溶性について言及していない。

40

【0003】

フクダ (Fukuda) らの特許文献 2 は、2 - テトラデカノール溶剤を用いる厚いフィルムペーストについて記載しているが、前記ペーストおよびその溶剤とフォトレジスト保護層との相溶性について記載していない。

【0004】

【特許文献 1】国際公開第 01 / 99146 号パンフレット

【特許文献 2】米国特許第 5601638 号明細書

【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、パターン化ポリマーまたはフォトレジストの上に付着された厚いフィルムペーストを含んでなる電気デバイスまたは電子デバイスの製造方法について記載する。ここでは、構造体を加熱して、ポリマーフィルムまたはフォトレジストの、厚いフィルムペースト中への拡散を可能にする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明は、

- a) ポリマーAのパターン化フィルムを基板上に付着させ、
- b) 厚いフィルムペーストをポリマーAのパターン化フィルムの上に付着させ、
- c) 厚いフィルムペーストを乾燥させ、その間にパターン化ポリマーAがペースト層中に拡散して、従ってパターンをペースト層に転写し、そして
- d) ポリマーAに対する低い溶解度を有するペースト現像剤溶液にペースト層を暴露することによって過剰な厚いフィルムペーストを、ポリマーAが拡散していない領域から除去する

10

ことを含んでなる方法を包含する。

## 【0007】

本発明はまた、

- a) ポジ型フォトレジストを基板上に付着させ、
- b) パターンをフォトレジスト上にマスクし、
- c) フォトレジストをパターン化マスクを通して光に露光し、
- d) フォトレジストを現像し、
- e) 厚いフィルムペーストをパターン化フォトレジストの上に付着させ、
- f) 厚いフィルムペーストを乾燥させ、
- g) フォトレジストと混合していない過剰な厚いフィルムペーストを除去する

20

ことを含んでなる方法を包含する。

## 【0008】

本発明はさらに、前記厚いフィルムペーストでパターン化された基板を焼成する付加的な工程をさらに含んでなる、上述の方法を開示する。

30

## 【0009】

本発明はさらに、前記厚いフィルムペーストを活性化する工程をさらに含んでなるものとして上述の方法を記載する。

## 【0010】

本発明はまた、上述の方法の第1または第2の方法によって製造された電気デバイスまたは電子デバイスも包含する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0011】

本発明は、ポリマーAのフィルムのパターンが基板上に形成される新規な方法に関する。ポリマーAは、後で適用される厚いフィルムペーストの溶剤に可溶性であるように選択される。かかる溶剤は、ケトン、アルコール、エステル、エーテルの他、テキサノールおよび - テルピネオールなどが挙げられるがそれらに限定されない芳香族化合物などの有機溶剤である。ポリマーAは、フェノール樹脂、DNQ/ノボラック (Novolac) レジスト、アクリルポリマー、t-ブチル側基を有するポリマー、ポリスチレン、およびエチルセルロースなどであってもよいがそれらに限定されない。

40

## 【0012】

ポリマーAのフィルムのパターンは、ステンシル印刷、インクジェット印刷、および光パターン化などがあるがそれらに限定されない様々な手段によって形成されてもよい。光パターン化については、ポリマーAはフォトレジストである。このフォトレジストは、ノボラックタイプのポジ型フォトレジストまたは化学増幅タイプのポジ型フォトレジストで

50

あってもよい。

【0013】

ポリマーAフィルムを付着およびパターン化した後に、アルカリ可溶性バインダーおよび有機溶剤を調合された厚いフィルムペーストが、ポリマーAのパターンの上に付着される。スクリーン印刷などの技術が、厚いフィルムペースト付着物を適用するために用いられてもよい。付着後に、得られた厚いフィルムペーストフィルムが、15～60分間、50～100の温度で乾燥される。この乾燥工程の間に、厚いフィルムペースト溶剤がパターン化ポリマーAの溶解を促進し、引き続いて、ポリマーAが厚いフィルムペースト付着物中に拡散混合するのを促進する。乾燥工程の間にポリマーAが厚いフィルムペースト付着物中に拡散する程度は、乾燥温度および時間などのパラメータによって制御され得る。それはさらに、厚いフィルムペーストのための溶剤の選択によって制御され得る。ポリマーA（例えばノボラックタイプのフォトレジスト）はアルカリペースト現像剤に不溶性であるので、乾燥する間に厚いフィルムペースト中へそれが拡散することにより、ペーストの拡散領域がアルカリ現像液に不溶性となる。アルカリ噴霧または超音波処理のいずれかの後続の現像工程を行なうことで、ポリマーAが存在しない領域から厚いフィルムペースト付着物を除去する。この新規な方法は、厚いフィルムペーストの付着物を含んでなる電気デバイスおよび電子デバイスの製造に有用である。

10

【0014】

本発明の方法は、スクリーンまたはステンシル印刷によって限られたパターン化解像度しかそれ自体は有さない厚いフィルムペーストの微細特徴パターン化を達成するのに有用である。様々な厚いフィルムペーストの光パターン化はしばしば、特定の厚いフィルムペーストの光学透明性を低減する傾向があるペーストの固形分によって制限される。バインダー拡散転写パターン化は、厚いフィルムペーストから第2のポリマー層へのパターン化方法を分離することによって厚いフィルムペーストの微細特徴パターン化を得る簡単な方法を提供する。

20

【0015】

微細特徴パターン形成のためにフォトレジストポリマーを使用することが特に好都合である。フォトレジストは、ポリマー、溶解抑制剤(dissolution inhibitors)、モノマー、光開始剤、光酸発生剤、および/または溶剤を含有してもよい。厚いフィルムペーストは、ガラスフリット、無機粉末、金属粉末、バインダーポリマー、光活性モノマー、開始剤および/または溶剤を含有してもよい。ディスプレイの電子電界放出体として使用するための特殊な厚いフィルムペーストは、カーボン・ナノチューブをさらに含有する。

30

【0016】

当業者によってしばしば実施されるように、DNQ/ノボラックおよび化学増幅レジストなどの一般的なフォトレジストが、微細特徴パターン化のために使用される。1ミクロン未満の特徴寸法が、通常達成される。DNQ/ノボラックタイプのレジストにおいて、DNQ、溶解度抑制剤(solubility inhibitor)は、紫外線放射線に露光した時に分解され、露光領域を弱塩基性現像剤に可溶性にする。化学増幅レジストにおいて、光酸発生剤が、レジスト調合物中に含有される。照射時に発生した酸が、レジストのポリマーから第三ブチル基を除去することができる。ブチル基が除去されると、ポリマーがアルカリまたは塩基性現像剤に可溶性になる。フォトレジストの非露光領域は、アルカリまたは塩基性現像剤への溶解に高い耐性がある。さらに、これらのレジストは典型的に、ケトン、アルコール、エステル、エーテル、長鎖アセテートおよび芳香族化合物などのほとんどの有機溶剤に高度に可溶性である。テキサノールおよび-テルピネオールなどが挙げられるがそれらに限定されないこれらの溶剤もまた、しばしば、多くの厚いフィルムペーストを調合するために用いられる。アルカリ可溶性バインダーポリマーを調合された厚いフィルムペーストについては、アルカリ現像剤で噴霧または超音波作用によって攪拌される間に現像剤中に浸漬することによって、乾燥ペーストフィルムを容易に洗い落とすことができる。厚いフィルムペーストは、ペーストバインダーポリマーおよびポ

40

50

リマー A を溶解する溶剤系と調合される。ペーストバインダーポリマーはさらに、ポリマー A が低い溶解度を有する現像溶剤または溶液に可溶性である。ペーストバインダーポリマーは、カルボキシル基を有するアクリルポリマー、酸性基を有するアクリルポリマー、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニルとのコポリマー、およびポリヒドロイルスチレン (polyhydroystyrene) であってもよいがそれらに限定されない。ノボラックタイプまたは化学増幅タイプのフォトレジストをアルカリ可溶性の厚いフィルムペーストと共に用いることによって、本発明において開示されたバインダー拡散転写パターン化方法によって厚いフィルムペーストの微細特徴パターン化を達成することができる。

#### 【0017】

本発明によって記載された方法において、得られた厚いフィルムペースト付着物の特徴寸法は、ポリマーフィルムまたはフォトレジストのパターンの特徴寸法に相関するが同一ではない。拡散制御された方法の性質のために、概して、初期のポリマーまたはフォトレジストパターン要素と比較したとき、乾燥された厚いフィルムペースト付着物の約 30% ~ 50% の膨張がある。しかしながら、この膨張は、ポリマー層の厚さ、乾燥温度、乾燥時間、ならびにペースト溶剤の選択などの様々な加工パラメータを制御することによって、制御または制限され得る。

#### 【0018】

本発明の方法を利用する電子デバイス製造方法を図 1 に示す。フォトレジストが、基板 (1) 上に付着される。このフォトレジストは一般に、DNQ / ノボラックタイプである。化学増幅フォトレジスト (IBM 製の APEX レジスト) などのフォトレジストの他のタイプもまた、用いることができる。外部光マスク (2) をフォトレジスト上に配置し、それと十分に接触させ、次いでそれを光マスクの上部から紫外線放射線に露光した。レジストを中程度の塩基性の水溶液 (例えば 1% の水酸化ナトリウム) 中で現像した (3)。レジストのノボラックまたは化学増幅タイプはポジ型として機能するので、レジストの露光面積が溶解され、基板表面が見えるようにする。次に、有機溶剤系およびアルカリ現像可能な厚いフィルムペースト (4) を基板上に付着させ、フォトレジストをオーバーコートし、レジスト層の光現像によって生じた空孔を塞ぐ。次いで、厚いフィルムペースト付着物を 15 ~ 60 分間、50 ~ 100 で乾燥させ (5)、その間、厚いフィルムペースト中の溶剤が、ノボラックレジストを厚いフィルムペーストに混合するのを促進し、従って、混合された領域をアルカリ現像液に不溶性にする。次に、厚いフィルムペーストをアルカリ水溶液 (例えば、0.5% の炭酸ナトリウム) の噴霧を用いてまたは超音波処理によって現像し (6)、レジストが厚いフィルムペーストと混合されていない領域のペーストを除去する。

#### 【0019】

加工のこの段階において厚いフィルムペーストデバイスは、焼成された厚いフィルムペーストを製造する時に中間体として有用である。次に、パターン化された厚いフィルムペーストおよびフォトレジストの乾燥および現像された混合物を空気または不活性ガス雰囲気中のいずれかで 5 ~ 30 分間、300 ~ 800 において焼成した。混合フォトレジストなどの有機成分を焼成工程において焼き取り、焼結された厚いフィルムペーストを残した。

#### 【0020】

ブウシャール (Bouchard) らの国際公開第 01 / 99146 号パンフレットには、電界放出体として使用するためのカーボン・ナノチューブを含有する厚いフィルムペーストおよび電界放出性能の著しい改良方法が記載されている。前記改良方法は、厚いフィルムペースト付着物にポリマーフィルムを積層し、次いで積層されたフィルムを剥離することを含んでなる。電界放出体として使用するために設計された厚いフィルムペーストのために、この活性化工程もまた行なうことができる。

#### 【実施例】

#### 【0021】

以下の実施例は、電子電界放出デバイスの製造においてカーボン・ナノチューブを含有する厚いフィルムペーストをパターン化するためのバインダー拡散転写方法の使用について説明する。

【0022】

クラリアント・コーポレーション (Clariant Corporation) から得られたノボラックタイプのフォトレジスト AZ4620 を、ITO のコートされたガラス基板上にスピコートした。3000 rpm のスピ速度および 45 秒のスピ時間を用いた。ノボラックポリマーフィルムを 5 分間、95 °C の熱板上で乾燥させた。厚さ 6 ミクロンのノボラックポリマーフィルムが、乾燥後に得られた。50 ミクロン × 50 ミクロンの寸法の視覚的に黒い四角形からなる光マスクを用いて、約 150 mJ / cm<sup>2</sup> の照射線量を有する紫外線 (350 ~ 450 nm) 放射線にフォトレジストを露光した。基板を、クラリアントから同様に得られた AZA21K 現像剤溶液中で 45 秒間、現像する。図 2 は、ポリマーの四角形のパターン化配列を示す。

10

【0023】

バインダーポリマー、銀粒子、ガラスフリット、およびカーボン・ナノチューブを含有するアルカリ現像可能な厚いフィルムペーストを、ペースト溶剤としてテキサノールを用いて調製した。CNT ペーストのブランケットフィルムを基板上にスクリーン印刷し、パターン化フォトレジストをオーバーコートした。C400 メッシュスクリーンを印刷のために使用した。CNT ペーストフィルムを 20 分間、80 °C の押込空気対流炉内で乾燥させた。乾燥 CNT ペーストフィルムの厚さは 8 ミクロンであった。

20

【0024】

乾燥 CNT ペーストフィルムに 30 秒間、0.5% NaCO<sub>3</sub> 水溶液を噴霧し、その間に、CNT ペーストフィルムを、ノボラックレジストが付着されていない領域から洗浄した。ノボラックレジストが付着された場所に、CNT ペーストフィルムの角を丸めた四角形がアルカリ現像後に残る。図 3 は、約 75 ミクロン × 75 ミクロンの寸法を有する CNT ペーストの角を丸めた四角形を示す。従って、50% の線寸法増加が観察された。CNT 四角形の厚さを測定すると約 8 μm であった。図 4 は、初期のフォトレジストの四角形と比較したときの厚いフィルムペーストの四角形の寸法の増加を示す。

【0025】

最高温度 525 °C に設定された 9 領域ベルト炉内で最高温度領域において 20 分の停滞時間で、基板を焼成した。感圧接着剤をコートされたテープを用いる接着剤活性化方法によって、焼成された基板を活性化した。CNT ペーストの四角形を付着されたカソードと P13 燐光体粒子をコートされた ITO 板からなるアノードとからなる電子電界放出ダイオードにおいて前記基板をカソードとして用いた。カソードとアノードとを 2 つの厚さ 1 mm のガラススペーサによって隔てた。次に、カソードが高電圧パルス電源に接続され、アノードが電位計を通して接地された、ダイオード組立体を真空室に置き、1 × E - 6 トール未満のバックグラウンド圧力まで脱気した。100 ヘルツの電圧パルスおよび 20 マイクロ秒の時間からなる高電圧パルス列によってカソードが電圧を印加されたとき、高電流電子電界放出が観察された。50 ミリアンペアのアノード電界放出電流が測定された。図 5 は、本発明のバインダー拡散転写パターン化方法によって製造された CNT ペーストの四角形の配列によるアノードの電子電界放出照明を示す。

30

40

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図 1】ポリマーフィルムがフォトレジストである、バインダー拡散転写画像化のための処理工程を示す。

【図 2】レジスト現像後のフォトレジストの四角形を示す。

【図 3】アルカリ溶液中でペースト洗浄後のカーボン・ナノチューブペーストの四角形を示す。

【図 4】拡散転写の間に生じる、レジストと比較したときのペーストの寸法増加を示す。

【図 5】カーボン・ナノチューブペーストの四角形の配列によるアノードの電子電界放出

50

照明を示す。

【図1】

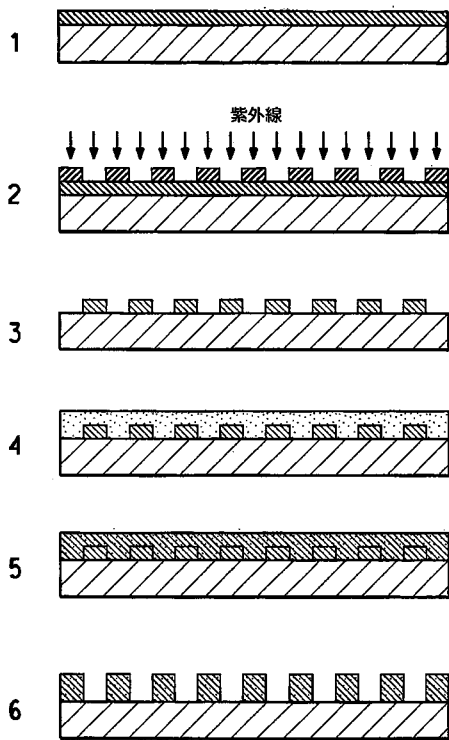


図 1

【図2】

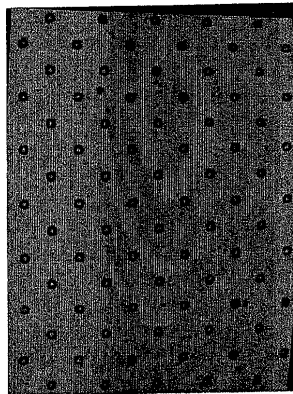


FIG. 2

【図3】

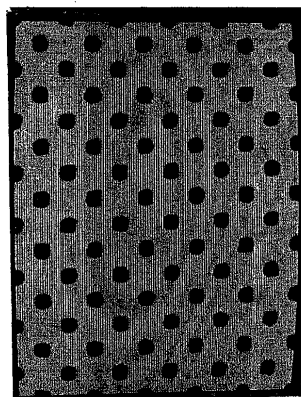
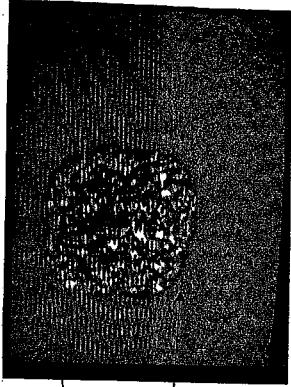


FIG. 3

【 図 4 】

約75  $\mu\text{m}$  四角形ペーサートのパッド



50  $\mu\text{m}$  四角形レジストのパッド

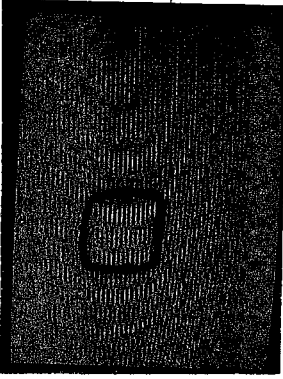


図 4

【 図 5 】

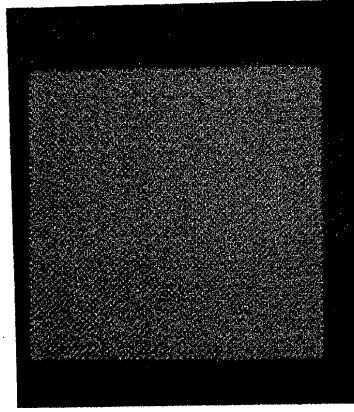


FIG. 5

---

フロントページの続き

(74)代理人 100088915

弁理士 阿部 和夫

(72)発明者 チエング, ラブ - タク・アンドリユー

アメリカ合衆国デラウェア州 1 9 7 1 1 ニューアーク・アデレンアベニュー 1 1

審査官 渡戸 正義

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 3 4 4 2 2 ( J P , A )

特開平 0 6 - 2 5 0 3 7 9 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 0 9 1 6 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 1 - 1 9 4 7 8 5 ( J P , A )

特開 2 0 0 4 - 0 4 6 0 6 0 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L 21/027

G03F 7/20 - 7/42