



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101868762 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200880116804. 0

(22) 申请日 2008. 11. 10

(30) 优先权数据

11/942780 2007. 11. 20 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012632 2008. 11. 10

(87) PCT申请的公布数据

W02009/067148 EN 2009. 05. 28

(73) 专利权人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 L·M·欧文 D·H·莱维

D·C·弗里曼 C·杨

P·J·考德里-科万

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 王伦伟 林毅斌

(51) Int. Cl.

G03F 7/075(2006. 01)

G03F 7/40(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1825562 A, 2006. 08. 30, 说明书第 1 页第

6-17 行, 第 2 页第 6-10 行.

JP 特开 2005-274590 A, 2005. 10. 06, 全文.

US 2006/0240662 A1, 2006. 10. 26, 全文.

WO 2007/062962 A1, 2007. 06. 07, 说明书第
3 页第 28 行-第 4 页第 27 行, 第 5 页表 II, 附图
2-3.

WO 2007/062962 A1, 2007. 06. 07, 说明书第
3 页第 28 行-第 4 页第 27 行, 第 5 页表 II, 附图
2-3.

Ashwini Sinha. Area selective atomic
layer deposition of titanium dioxide:
Effect of precursor chemistry. 《J. Vac. Sci.
Technol. B》. 2006, 第 24 卷(第 6 期), 第 2527
页右栏第 8-9 行.

审查员 王妍

权利要求书 2 页 说明书 26 页 附图 3 页

(54) 发明名称

含硅氧烷的可光图案化沉积抑制剂

(57) 摘要

一种用于形成图案化薄膜的原子层沉积工
艺, 包括提供基材, 向基材上施加可光图案化的沉
积抑制剂材料, 其中所述沉积抑制剂材料包括有
机硅氧烷化合物; 图案化所述沉积抑制剂材料。
所述薄膜基本上只沉积在基材上不具有沉积抑制
剂材料的选区内。

1. 形成图案化薄膜的方法,包括:
 - (a) 提供基材;
 - (b) 向基材施加包括可光图案化的沉积抑制剂材料的组合物,其中所述沉积抑制剂材料包括有机硅氧烷;
 - (c) 将所述可光图案化的沉积抑制剂材料暴露于成象光化辐射以形成由处于第二曝光态的沉积抑制剂材料构成的图案,其中所述第二曝光态不同于第一施加态;
 - (d) 通过处理曝光的可光图案化的沉积抑制剂材料将所述沉积抑制剂材料图案化,以提供充分地不具有所述沉积抑制剂材料的选区;和
 - (e) 通过气相沉积工艺在基材上沉积功能材料层;其中所述功能材料只沉积在基材上的不具有所述沉积抑制剂材料的选区内,且其中所述有机硅氧烷是含有交联的乙烯基封端硅氧烷的聚合物或氟化的有机硅氧烷。
2. 权利要求 1 的方法,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。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述有机硅氧烷是氟化的有机硅氧烷。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述有机硅氧烷为部分氟化的有机硅氧烷。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述可光图案化的沉积抑制剂材料进一步包括用于烯键式加成聚合的引发剂体系,此引发剂体系包含作为光引发剂的能够吸收成象光化辐射以达到激发态的染料。
6. 权利要求 1 的方法,其中所述可光图案化的沉积抑制剂材料除包括有机硅氧烷之外,进一步包括可光图案化的材料,所述可光图案化的材料包括至少一种选自具有至少一个烯键式不饱和键的化合物的可聚合化合物,其选自单体、低聚物或可交联的聚合物及其混合物。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述可光图案化的材料为多官能的丙烯酸酯。
8. 权利要求 1 的方法,其中所述可光图案化的沉积抑制剂材料进一步包括含环化的聚顺式异戊二烯的可光图案化的材料,并用双-叠氮化物针对 UV 辐射敏化,任选地用染料敏化剂针对可见光波长敏化。
9. 权利要求 1 的方法,其中所述可光图案化的沉积抑制剂材料被暴露于穿过光掩模的光化辐射,或者在没有光掩模的情况下使用激光。
10. 权利要求 1 的方法,其中所述功能材料为金属或包括含金属的化合物。
11. 权利要求 10 的方法,其中所述含金属的化合物包含第 V 族或第 VI 族的阴离子。
12. 权利要求 10 的方法,其中所述含金属的化合物为氧化物,氮化物,硫化物或磷化物。
13. 权利要求 10 的方法,其中所述含金属的化合物包含锌、铝、钛、钪、锆和 / 或铟。
14. 权利要求 10 的方法,其中所述功能材料为铜、钨、铝、镍、钨或铈。
15. 权利要求 1 的方法,其中所述可光图案化的沉积抑制剂材料在使用期间具有至少 $500\text{\AA}$ 的抑制力,其中抑制力定义为在小于或等于其时沉积抑制剂材料有效的功能材料层厚度。
16. 权利要求 1 的方法,其中所述功能材料通过作为化学气相沉积或原子层沉积工艺的气相沉积工艺沉积。

17. 权利要求 16 的方法,其中所述原子层沉积工艺包括空间相关的原子层沉积。

含硅氧烷的可光图案化沉积抑制剂

技术领域

[0001] 本发明涉及通过选区沉积形成图案化 (patterned) 膜的方法。特别是,本发明涉及采用含有可光图案化的机硅氧烷化合物作为沉积抑制剂化合物的组合物的方法。

背景技术

[0002] 现代电子设备需要多个图案化的电或光活性材料层,有时是在较大的基材 (substrate) 上。诸如射频识别 (RFID) 标签、光电、光和化学传感器之类的电子设备在其电子线路中都需要一定水平的图案化。平板显示器,如液晶显示器或电致发光显示器 (例如 OLED) 依赖于精确图案化的序列层来形成背板薄膜元件。这些元件包括电容器、晶体管和电源总线。为了提升性能和降低成本,行业内不断探索材料沉积和层图案化的新方法。

[0003] 薄膜晶体管 (TFT) 可被看作许多薄膜元件的电子和制造问题的代表。TFT 在电子设备,例如有源矩阵 (active-matrix) 液晶显示器、智能卡和各种其它电子仪器及其部件,中被广泛用作开关元件。薄膜晶体管 (TFT) 是场效应晶体管 (FET) 的一个实例。FET 的最有名例子是 MOSFET (金属氧化物半导体 -FET), 当今用于高速应用的常规开关元件。对于需要将晶体管施加到基材上的应用,一般使用薄膜晶体管。制造薄膜晶体管的关键步骤涉及将半导体沉积到基材上。目前,大多数薄膜器件是使用真空沉积的非晶硅作为半导体,采用常规的光刻法对其图案化,来制造的。

[0004] 非晶硅作为半导体用于 TFT 仍存在其缺陷。在制造晶体管时,非晶硅的沉积需要相对较难或复杂的方法如等离子体增强化学气相沉积和高温 (一般 360°C) 来实现对于显示器应用来说足够的电特性。这种高处理温度使得不能实现在由某些塑料制成的基材上的沉积,而所述塑料可能对于诸如柔性显示器之类的应用来说是期望的。

[0005] 人们对在塑料或柔性基材上沉积薄膜半导体的兴趣越来越大,特别是由于这些载体机械强度较高、重量较轻且,例如通过允许采用卷对卷 (roll-to-roll) 工艺,使得可以实现更经济的制造。柔性基材的一个有用的例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯。然而,这类塑料将器件处理限制在低于 200°C。

[0006] 尽管柔性基材具有潜在优点,但在常规制造过程中采用传统的光刻法时存在许多与塑性载体有关的问题,使得难以在宽度达到 1 米或 1 米以上的典型基材上进行晶体管元件的排列 (alignment)。基材的最大处理温度、耐溶剂性、尺寸稳定性、水和溶剂溶胀可能会对传统的光刻工艺和设备产生严重影响,塑性载体的所有关键参数通常都不及玻璃。

[0007] 令人感兴趣的还有采用不涉及与真空处理和减去法图案化 (subtractive patterning) 工艺有关的费用的低成本沉积工艺。在典型的真空工艺中,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都,例如在蚀刻步骤中,被除去。这些沉积和图案化方法投资成本高,还排除了基于连续卷幅 (continuous web) 的系统的方便使用。

[0008] 在过去十年间,有许多材料作为用于薄膜晶体管的半导体沟道的非晶硅的可能的替代物引起了人们的注意。易于加工的半导体材料是可取的,特别是那些能够通过较简单

的工艺施加到大面积上的半导体材料。可在较低温度沉积的半导体材料将为柔性电子设备开拓出包括塑料在内的更宽范围的基材材料。易于加工和图案化的介电材料也是低成本和柔性电子设备成功实现的关键。

[0009] 为目前的硅基技术找到实用的无机半导体替代物也是许多研究工作的目标。例如,已知有金属氧化物半导体,包括沉积时有或者没有包括金属如铝在内的其它掺杂元素的氧化锌、氧化镉、氧化碲镉、氧化锡或氧化镉。如下所述,这类透明的半导体材料对于某些应用来说具有额外的优点。另外,金属氧化物电介质如氧化铝 (Al_2O_3) 和 TiO_2 在实际的电子应用以及光学应用如干涉滤光片中也很有用。

[0010] 许多器件结构可以使用如上所述的功能层来制造。将电介质放置在两个导体之间可以得到电容器。将两个互补载体类型的半导体放置在两个导电电极之间可以得到二极管。在所述互补载体类型的半导体之间还可存在本征半导体区,即该区具有低自由电荷载体数。也可以通过将单个半导体放置在两个导体之间来构造二极管,其中一个导体/半导体界面产生强烈阻止在一个方向上的电流的肖特基势垒。通过在导体(栅极)上放置绝缘层,接着放置半导体层可以得到晶体管。如果散布地(spaced apart)与所述顶端半导体层接触设置两个或两个以上额外的导体电极(源和漏极),可以形成晶体管。只要生成了关键的界面,可以以各种构型生成任何上述器件。

[0011] 人们对被称作选区沉积或 SAD 的技术越来越感兴趣。顾名思义,选区沉积涉及处理基材的某(些)部分从而使材料只沉积在那些期望的或选择的区域上。例如,Sinha 等人(J. Vac. Sci. Technol. B2462523-2532(2006))已经提到,选区 ALD(原子层沉积)要求将表面的指定区域掩盖或"保护"起来以防止在这些选区内发生 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。还可以采用其中表面区域的选区被"活化"或表面被改性从而使膜只被沉积在所述活化区域上的 SAD 工艺。选区沉积法有许多潜在的优点,例如消除了用于膜图案化的蚀刻过程,减少了所需的清洁步骤次数,以及可以图案化难以蚀刻的材料。Conley, Jr. 等人的发明名称为"METHOD TO PERFORM SELECTIVE ATOMIC LAYER DEPOSITION OF ZINC OXIDE"的美国专利 US7,160,819 中介绍了一种结合了图案化和沉积半导体的方法。Conley, Jr. 等人讨论了可用于在硅晶片(silicon wafer)上图案化氧化锌的材料。但未提供有关使用其它基材或有关其它金属氧化物的结果的信息。

[0012] 有许多材料被研究人员用作选区沉积的导向抑制剂(directorinhibitor)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作为沉积抑制剂材料。这些以前使用的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,为了可用于构造器件,需要对导向抑制剂化合物加以图案化。图案化导向抑制剂的其它方法如平版印刷或喷墨受限于其分辨率。同样,存在不能通过选区沉积单独解决的定位最终器件中的不同层的困难。因此存在对可用于一系列薄膜材料、容易图案化和适于以简单方式高度精确地图案化的导向抑制剂化合物的需要。

发明内容

[0013] 本发明涉及用于气相沉积工艺的可光图案化导向抑制剂材料。这种用于形成图案化薄膜的方法包括:

[0014] (a) 提供基材；

[0015] (b) 向基材上施加包括可光图案化的沉积抑制剂材料的组合物，其中所述沉积抑制剂材料包括有机硅氧烷；

[0016] (c) 将可光图案化的沉积抑制剂材料暴露于成像光化辐射以形成由处于第二曝光态的沉积抑制剂材料构成的图案，其中所述第二曝光态不同于第一涂覆态；

[0017] (d) 通过处理所述曝光的可光图案化的沉积抑制剂材料将沉积抑制剂材料图案化，以提供实际上不具有沉积抑制剂材料的选区；和

[0018] (e) 通过气相沉积工艺在基材上沉积功能材料层；

[0019] 其中功能材料基本上只沉积在基材上不具有沉积抑制剂材料的选区内。应当清楚，任何气相沉积方法都可用于所述可光图案化的沉积抑制剂材料。

[0020] 本发明的一个优点在于可以选择性沉积金属氧化物和其它材料。

[0021] 本发明的另一优点在于可适用于在卷幅或其它移动基材上的沉积，包括向大面积基材上的沉积。

[0022] 本发明的另一优点在于，在优选实施方案中，它使得可以在大气压条件下工作。

[0023] 本发明的又一优点在于可用于大气压下的低温工艺，这种工艺可以在不密封、向大气开放的环境下实施。

[0024] 在参照附图阅读以下详细说明之后，所属领域技术人员将可清楚本发明的目的、特征和优点，其中附图中显示和描述了本发明的说明性实施方案。

附图说明

[0025] 尽管以权利要求结束的本说明书具体指出并清楚地要求保护本发明的主题，但相信由以下说明参照附图可以更好地理解本发明，其中：

[0026] 图 1A-1E 显示了在本发明的一个实施方案中在工艺的不同点处基材上的层；

[0027] 图 2 是本发明工艺步骤的一个实施方案的流程图；

[0028] 图 3 是用于本发明方法的一个实施方案中的沉积装置的截面侧视图，在一个实施例中，显示了提供给经受实施例中所述薄膜沉积工艺处理的基材的气态材料配置；和

[0029] 图 4 是用于向图 3 的沉积装置供应气体的气体供给装置的侧视图，显示了提供给经受实施例中所述工艺处理的基材的气态材料配置。发明的详细说明

[0030] 本发明涉及采用选区沉积 (SAD) 形成图案化的薄膜。可以采用各种气相沉积方法来沉积所述薄膜，例如化学气相沉积 (CVD) 或原子层沉积 (ALD)。选区沉积，如上所述，涉及处理基材的某（些）部分从而使材料只被沉积在那些期望的区域内。本发明采用能抑制薄膜沉积在其表面上的可光图案化的沉积抑制剂材料。由此方式，基材上存在沉积抑制剂材料的部分将只有很少到没有程度的薄膜生长，而在一般不含所述抑制剂材料的基材区域将具有正常的膜生长。

[0031] 术语“沉积抑制剂材料”在本文中是指在通过气相沉积工艺施加在基材上的材料，或者来自于任何任选地随后交联或能对在沉积无机薄膜之前就可能存在的材料进行改性的其它反应的材料。

[0032] 本发明涉及有机硅氧烷作为可光图案化的沉积抑制剂材料的应用和包含有机硅氧烷的配制剂。有机硅氧烷一般定义为包括在其化学结构内基本上包括由 Si 和 O 原子交

替构成的骨架或部分的化合物,其中在 $-O-Si-O$ 重复单元的每一侧都有至少一个、优选地两个有机基团连接在 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,所述有机基团是独立地被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,优选取代或未被取代的甲基。

[0033] 有机硅氧烷聚合物定义为包括聚合物、预聚物或大分子单体。特别优选的是在施加到基材上和经过任何交联或分子间反应之后,是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。在将有机硅氧烷聚合物施加到基材表面上之后可以利用交联来使其变为不溶的。所述交联可以在图案化过程中发生以有助于该图案化步骤,例如通过采用由光化辐射引发的交联和进行的图案化,继之以去除未交联聚合物,例如通过溶剂。

[0034] 任选地,在有机硅氧烷聚合物上可以存在官能团,如端基(也称作封端基)。也可以存在交联性基团和 / 或官能团,例如存在于硅氧烷主链外的侧链上。

[0035] 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),优选地具有官能团。此类官能化的聚(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)。如果至少一个嵌段含有相当多的硅氧烷重复单元,那么也可以使用嵌段共聚物。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。

[0036] 优选的聚(有机硅氧烷)聚合物,包括无规或嵌段共聚物在内,包含独立地为以下基团的有机基团(连接在硅原子上):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 个碳的巯基烷基,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,更优选地 1-3 个碳原子。

[0037] 一些优选的例证性聚(有机硅氧烷)聚合物(或其主要部分)为聚(二甲基硅氧烷)、聚(二苯基硅氧烷)、聚(甲基苯基硅氧烷)、聚(二甲基二苯基硅氧烷)、巯基丙基官能化的聚(二甲基硅氧烷)、氨基丙基官能化的聚(二甲基硅氧烷)、羧丙基官能化的聚(二甲基硅氧烷)、硅烷官能化的聚(二甲基硅氧烷)和三氟丙基官能化的聚(二甲基硅氧烷)。更优选的聚(有机硅氧烷)聚合物为聚(二甲基硅氧烷)(PDMS)和聚(二甲基二苯基硅氧烷),也就是说,其中有机基团适当地为甲基或苯基。可使用聚(有机硅氧烷)聚合物或化合物的混合物。如下所示,有机硅氧烷可根据情况将与其它聚合物混合。

[0038] 与其它沉积抑制剂材料不同,用于选区沉积(SAD)的有机硅氧烷能在抑制剂表面上提供接近零的薄膜生长。此特性大大提高了沉积抑制剂材料的实用性,因为它使得能够选择性沉积具有比以前在 SAD 工艺中可沉积的大得多的厚度的薄膜。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,通过气相沉积工艺,如 ALD,沉积并同时使用选区沉积(SAD)材料和工艺进行图案化得到了图案化的薄膜。SAD 工艺使用了沉积抑制剂化合物,

以抑制非选区中的薄膜 ALD 生长。

[0040] ALD 可被用作形成电子元器件中使用的许多类型的薄膜的制造步骤,所述电子元器件包括半导体器件和支撑 (supporting) 电子元器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。

[0041] 有利地,ALD 步骤是自行终止的并能在进行到或超过自行终止曝露时间时恰好沉积一个原子层。原子层通常为 0.1-0.5 个分子单层,典型尺寸大约不超过几埃。在 ALD 中,原子层的沉积是反应性分子前体与基材之间的化学反应的结果。在每个分离的 ALD 反应沉积步骤中,净反应沉积期望的原子层并基本上消除原来包含在所述分子前体内的“额外”原子。在其最单纯的形式中,ALD 涉及每一前体在完全不存在反应的其它一种或多种前体的情况下的吸附和反应。实际上在任何工艺中都难以避免导致少量的化学气相沉积反应的不同前体的某些直接反应。宣称能执行 ALD 的任何工艺的目标都是在承认容许少量的 CVD 反应的同时得到与 ALD 工艺相称的器件性能和属性。

[0042] 在 ALD 应用中,典型的是在分开的阶段向 ALD 反应器中引入两种分子前体。例如,金属前体分子 ML_x 包括结合在原子或分子配位体 L 上的金属元素 M。例如,M 可以是但不限于 Al、W、Ta、Si、Zn 等。当制备了基材表面以能与分子前体直接反应时,金属前体与基材反应。例如,通常制备基材表面以使其包括能与金属前体反应的含氢配位体 AH 等。一些典型的 A 物类包括硫 (S)、氧 (O) 和氮 (N)。气态前体分子与基材表面上的所有配位体有效地反应,导致金属单原子层的沉积:

[0043] 基材 $-AH+ML_x \rightarrow$ 基材 $-AML_{x-1}+HL$ (1) 其中 HL 为反应副产物。在反应过程中,初始的表面配位体 AH 被消耗,表面变得被不能与金属前体 ML_x 进一步反应的 AML_{x-1} 配位体覆盖。因此,当表面上的所有初始 AH 配位体都被 AML_{x-1} 取代时反应自行终止。该反应阶段之后通常是惰性气体吹扫阶段,其在将其它前体单独引入之前从室中除去多余的金属前体和 HL 副产物。

[0044] 然后使用第二种分子前体来恢复基材对金属前体的表面反应性。这是例如通过除去所述 L 配位体和重新沉积 AH 配位体来完成的。在这种情况下,该第二前体通常包括期望的 (通常是而非金属的) 元素 A (即 O、N、S) 和氢 (即 H_2O 、 NH_3 、 H_2S)。接下来的反应如下:

[0045] 基材 $-A-ML+AH_y \rightarrow$ 基材 $-A-M-AHL+HL$ (2)

[0046] 这会把表面变回到其 AH 覆盖的状态。(在这里,为了简单起见,所述化学反应不是平衡的)。期望的额外元素, A, 被引入到膜中,而不期望的配位体, L, 被作为挥发性副产物除去。同样,所述反应消耗了反应活性部位 (这一次是所述 L 封端的部位) 并在基材上的活性部位被完全耗尽时自行终止。然后在第二吹扫阶段通过流动的惰性吹扫气体从沉积室中除去所述第二分子前体。

[0047] 总之,ALD 工艺需要顺序交替化学品向基材的通量 (flux)。如上所述,代表性的 ALD 工艺是具有四个不同操作阶段的循环:

[0048] 1. ML_x 反应;

[0049] 2. ML_x 吹扫;

[0050] 3. AH_y 反应;和

[0051] 4. AH_y 吹扫,然后回到阶段 1。

[0052] 交替的表面反应和将基材表面恢复至其初始反应性状态的前体去除这种重复序列,以及插入的吹扫操作,就是典型的 ALD 沉积循环。ALD 操作的一个关键特征是将基材恢复到其初始的表面化学状态。使用这组重复的步骤,可以将膜以在化学动力学、每次循环的沉积、组成和厚度方面都相同的等计量层分层沉积到基材上。

[0053] 自饱和表面反应使得 ALD 对迁移不均匀性不敏感,否则由于工程公差和流水作业的限制或由于表面形貌(即,在三维的、高纵横比的结构上的沉积),这将有损表面均匀性。一般,在反应过程中化学品的不均匀通量通常会导致在不同区域的不同完成时间。然而,采用 ALD,使得每个反应都能在整个基材表面上完成。由此,完成动力学的差异对均匀性没有妨碍。这是因为首先完成反应的区域自行终止了反应;其它区域能够继续,直至整个处理过的表面都进行了预期的反应。

[0054] 一般,ALD 工艺在单个 ALD 循环(如上面所列的步骤 1-4)中沉积 0.1-0.2nm 的膜。为了提供对于许多或大部分半导体应用来说在 3nm-300nm 范围的均一膜厚和对于其它应用来说更厚的膜厚,必须实现有用且经济可行的循环时间。工业生产标准规定对基材处理 2 分钟-3 分钟,这意味着 ALD 循环时间必须在 0.6 秒-6 秒的范围。

[0055] ALD 工艺必须高效且可靠地执行此序列许多个循环以使得可以成本有效地涂覆许多基材。为了最小化 ALD 反应在任何给定反应温度下到达自行终止所需的时间,一种方法是使用所谓的“脉冲”工艺使进入 ALD 反应器的化学流的通量最大化。在脉冲 ALD 工艺中,基材位于室内并通过使第一气体进入所述室、接着在泵送循环中除去所述气体、然后向所述室中引入第二气体、再在泵送循环中除去所述第二气体而暴露于上述气体序列。此序列可以以任何频率以及气体类型和/或浓度变化来重复。净效果是整个室经历气体组成随时间的变化,由此这类 ALD 可被称作时间相关的(time dependent)ALD。绝大多数已有的 ALD 工艺都是时间相关的 ALD。

[0056] 为了克服时间相关的 ALD 系统的固有限制,可以连续提供每种反应气体同时移动基材使其依次穿过每种气体。在这些系统中,存在相对固定的气体组成,但其固定于处理系统的特定区域或空间。这些系统可被称作空间相关的(spatially dependent)ALD 系统。

[0057] 例如,Yudovsky 的发明名称为“GAS DISTRIBUTION SYSTEM FOR CYCLICAL LAYER DEPOSITION”的美国专利 US6,821,563 记述了一种空间相关的 ALD 处理系统,在真空下,具有分离的前体和吹扫气体的气体端口,与位于每个气体端口之间的真空泵端口交替。每个气体端口将其气流垂直向下导向基材。器壁或隔板分隔所述气流,而在每个气流的两侧有用于排气的真空泵。Suntola 等人的发明名称为“METHOD FOR PERFORMING GROWTH OF COMPOUND THIN FILMS”的美国专利 US4,413,022 中公开了使用连续气流的空间相关的 ALD 的另一种方法。气流阵列具有交替的源气体开口、载体气体开口和真空排气口。基材在所述阵列上的往复运动实现 ALD 沉积,不需要脉冲式操作。

[0058] Selitser 的美国专利公开 2005/0084610 公开了一种大气压原子层化学气相沉积工艺。Selitser 认为反应速率异乎寻常的增大是通过将工作压力变为大气压实现的,这将使反应物浓度呈数量级增大,从而使表面反应物比率提高。

[0059] 空间相关的 ALD 工艺可使用在共同转让的美国专利公开 2007/0238311;美国专利公开 2007/0228470;美国专利公开 2008/0166884 和美国专利申请 No. 11/620,744 中所详细记述的其它装置或系统来完成。这些系统为克服空间相关的 ALD 系统的一个难

点,即连续流动的相互反应性气体的不期望的混合,作出了努力。具体地,美国专利公开 2007/0238311 采用了新的横向流动模式来防止混合,而美国专利申请 11/620,744 和美国专利公开 2008/0166884 采用了被工艺中的反应性气体的压力部分浮起的涂布头来实现改进的气体分离。

[0060] 尽管 ALD 是优选的沉积功能材料层的方法,但本领域普通技术人员应能理解,也可使用其它常见的气相沉积方法。

[0061] 本发明的方法可参照图 1A-1E 得到更好的理解。图 1A 显示了在施加沉积抑制剂材料 210 之前的基材 200。尽管基材 200 例示为裸基材,但本领域普通技术人员应当清楚,基材 200 可以,根据需要,包含用于任何电学、光学或机械目的的图案化或未图案化的材料层。图 1B 显示了在均匀沉积了沉积抑制剂材料 210 之后的基材 200。图 1C 显示了在将沉积抑制剂材料 210 图案化成沉积掩膜 225 的步骤之后的基材 200。所述图案化可以采用本领域已知的任何方法来完成,包括使用正性或负性工作光致抗蚀剂的光刻法、激光烧蚀或其它减去法。如图所示,沉积掩膜 225 包含沉积抑制剂材料区域 210 和无沉积抑制剂区域 215。图 1D 例示了在原子层沉积期望的薄膜材料的步骤之后的基材 200。如图所示,薄膜材料 220 只沉积在基材 200 上没有沉积抑制剂材料 210 的地方。在沉积抑制剂材料 210 上,薄膜材料 220 不形成任何看得出的薄膜。图 1E 例示了在除去沉积抑制剂材料 210 之后的图案化的薄膜材料 220。所属领域普通技术人员应当清楚,在有些情况下除去沉积抑制剂材料 210 并不是必需的。

[0062] 图 2 是本发明方法的一个实施方案的步骤图,其中使用了选区沉积 (SAD) 和 ALD 的组合来制造图案化薄膜。如图所示,在步骤 100 中,将基材供给到系统中。在步骤 105 中,沉积可光图案化的沉积抑制剂材料。所述可光图案化的沉积抑制剂材料通常可以是能导致材料沉积被抑制的可用光图案化的任何材料。在一个实施方案中,所述可光图案化的沉积抑制剂材料是为待沉积材料而特别选择的。在其它实施方案中,所述沉积抑制剂材料具有给定的抑制力 (inhibition power);所述抑制力被定义为在小于或等于其时沉积抑制剂材料有效的层厚。在其它实施方案中,可光图案化的沉积抑制剂材料选择为只对选定的可见光波长敏感。步骤 105 沉积可光图案化的沉积抑制剂材料的均匀层,步骤 110 被用于形成图案化的沉积抑制剂材料层。步骤 110 包括将可光图案化的沉积抑制剂材料曝光于光图案的步骤。所述曝光可以使用穿过传统的掩模或彩色掩模的大光源完成,或者,也可使用激光标记系统来对可光图案化的沉积抑制剂材料曝光。对于掩模曝光,所述掩模可以与基材接触也可以通过透镜聚焦到基材。掩模曝光可以在整个基材上单次完成,或者掩模也可以在基材上是步进的 (stepped) 以实现数次曝光。步骤 110 还包括将可光图案化的沉积抑制剂材料显影的步骤,从而使基材具有不存在沉积抑制剂材料的区域和保留了沉积抑制剂材料的区域。

[0063] 继续参照图 2,步骤 120 通过气相沉积工艺沉积了期望的薄膜。在一个优选实施方案中,所述气相沉积工艺为原子层沉积 (ALD) 工艺。一般此沉积可以使用任何适合的 ALD 设备,优选地使用空间相关的 ALD 系统。薄膜只沉积在基材上没有沉积抑制剂材料的区域。根据所用薄膜,沉积抑制剂材料可以保留在基材上用于后续加工也可如图 2 的步骤 130 所示被除去。

[0064] 本发明使用了包含有机硅氧烷的可光图案化的沉积抑制剂材料。为使可通过长 UV

或可见光图案化,所述可光图案化沉积抑制剂还包含敏化剂(sensitizer)。

[0065] 本发明的沉积抑制剂材料优选地具有有效的抑制力,抑制力被定义为在小于或等于其时沉积抑制剂材料有效的功能层厚度。优选地,在使用时沉积抑制剂材料显示至少 50 Å、更优选地至少 100 Å、最优选地至少 300 Å 的抑制力。

[0066] 有机硅氧烷可以在施加之后被交联或光聚合。在将聚合物沉积抑制剂材料施加到基材表面上之后可以利用交联来使其变为不溶的。所述交联可以在图案化过程中发生以促进该图案化步骤,例如通过采用由暴露可光图案化的沉积抑制剂引发的交联和进行的图案化,继之以去除非交联聚合物,例如通过溶剂。

[0067] 沉积抑制剂材料中除有机硅氧烷之外还包含可光图案化的材料,例如可光聚合或可光溶解的材料,与敏化体系的组合,该组合被称作光致聚合体系,其可以与有机硅氧烷共混从而获得沉积抑制剂材料。

[0068] 已知有各种各样的可用于本发明的方法的通过可见光或非可见光辐射触发的光致聚合体系。在 A. Reiser 发表的 "Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1989, 第 102-129 页, Farid 的美国专利 US4, 859, 572 中有关于 UV 固化和可见光可光图案化材料的有用讨论,其中记述了一种用于照相成象系统的可光图案化材料,其依赖于使用可见光来硬化有机组分和产生影象图案。此参考文献还记述了用于固化层的各种适合的对可见光敏感的光引发剂、单体和膜配方准则,其中所述固化层可以与有机硅氧烷一起用于本发明的方法。

[0069] 用于光致聚合体系的敏化体系,用于提供对可见光的感光度(sensitivity),可以通过实用光致聚合引发剂(连同可聚合的化合物一起)实现。在本发明的一个优选实施方案中,用于可光图案化的沉积抑制剂材料的可光图案化材料包含选自具有至少一个、优选地具有至少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。这类化合物在本领域是众所周知的,它们可以没有特殊限制地用于本发明。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,优选地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,还优选地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物类(epoxies)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。还优选地使用具有亲电子取代基如异氰酸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对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、乙烯醚等取代的化合物,而不是上述不饱和羧酸。

[0070] 脂肪族多元醇化合物和不饱和羧酸类的酯单体的具体例子包括,作为丙烯酸酯,乙二醇二丙烯酸酯、三甘醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧丙基)醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四甘醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇二丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸

酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三（丙烯酰氧乙基）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 1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇二甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯和二[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，例子包括乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯(1,4-butanediol diitaconate)、1,4-丁二醇二衣康酸酯(tetramethylene glycol diitaconate)、季戊四醇二衣康酸酯和山梨糖醇四衣康酸酯。作为巴豆酸酯，例子包括乙二醇二巴豆酸酯、1,4-丁二醇二巴豆酸酯、季戊四醇二巴豆酸酯和山梨糖醇四巴豆酸酯。作为异巴豆酸酯，例子包括乙二醇二异巴豆酸酯、季戊四醇二异巴豆酸酯和山梨糖醇四异巴豆酸酯。作为马来酸酯，例子包括乙二醇二马来酸酯、三甘醇二马来酸酯、季戊四醇二马来酸酯和山梨糖醇四马来酸酯。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。

[0071] 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加成可聚合化合物也可用在用于可光图案化的沉积抑制剂材料的可光图案化材料中。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系单体向在一个分子内具有两个或两个以上异氰酸酯基的多异氰酸酯化合物的加成获得。

[0072] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ 其中 R 和 R' 各自代表 H 或 CH_3 。

[0073] 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。

[0074] 根据可光图案化的沉积抑制剂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加成可聚合化合物或加成可聚合化合物的组合。例如，从以下角度选择条件。为了感光性速度，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。对于提高图象部分即固化膜的强度，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、乙烯醚化合物）可以有效地控制光感光度和强度。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。加成可聚合化合物的选择和使用对于与可光图案化的沉积抑制剂材料中的其它组分（例如有机硅氧烷、任何额外的粘合剂聚合物、引发剂等）的相容性以及随后施加的功能材料的不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组合可以改善相容性。另外，为了改进对载体的粘附性，还可以选择具有特定结构的化合物。对于加成可聚合化合物在光致聚合组合物中的配比，含量越高，感光

度越高。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着导致的问题(例如由光敏材料组分的转移和粘着导致的制造故障),以及从显影液中析出。加成可聚合化合物可以单独使用也可以两种或两种以上组合使用。此外,在考虑了氧导致的阻碍聚合程度、分辨率、灰化特性、折射率变化和表面附着的基础上可以任意选择加成可聚合化合物的适当结构、配比和添加量。

[0075] 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的单体如任何不同烯属不饱和单体的聚合形式形成的均聚物和共聚物,如聚烯烃,例如聚乙烯和聚丙烯;聚(乙烯醇);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。尽管优选,但单独的聚合物粘合剂并不是可光图案化膜的必要部分,且当光可聚合化合物本身为聚合物时往往会被省略。

[0076] 可以选择不同的光引发剂来用于上述可光图案化的沉积抑制剂材料中。优选的光引发剂由有机染料构成。

[0077] 有机染料的用量基于光致聚合组合物的总重优选地在0.1-5wt%的范围、更优选地在0.2-3wt%的范围。

[0078] 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范围的化合物。可以通过选择具有期望的吸收光谱的期望染料来实现高感光度。此外,也可以适当选择用于图象式曝光的光源如蓝光、绿光或红光、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。

[0079] 光引发剂有机染料的具体例子包括3-香豆素酮(ketocoumarin)化合物、硫代吡喃鎓盐(thiopyrylium salts)、萘并噻唑部花青化合物、部花青化合物和含硫代巴比妥酸的部花青染料、hemioxanole染料、以及具有假卟啉核的花青、半花青和部花青染料。有机染料的其它例子包括Chemistry of Functional Dyes(1981, CMC Publishing Co., Ltd., 第393-416页)和Coloring Materials(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型染料、阳离子阳碳染料、阳离子醌亚胺(quinoimine)染料、阳离子二氢吡啶染料和阳离子苯乙烯型染料。上述染料的例子包括酮染料如香豆素染料(包括香豆素酮和磺基香豆素(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、玫瑰精染料、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、二羰菁染料、三羰菁染料、半花青染料和苯乙烯型染料;醌亚胺(quinoneimine)染料如吡嗪染料、噁嗪染料、噻嗪染料、喹啉染料和噻唑染料。

[0080] 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

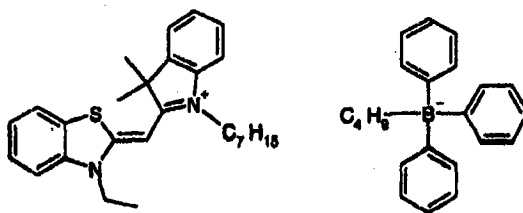
离子硼酸盐具有四个 R 基,其中三个 R 基各自代表芳基,其可以具有取代基,一个 R 为烷基或取代的烷基。这类阳离子染料-硼酸盐阴离子络合物已经在美国专利:US5,112,752; 5,100,755; 5,057,393; 4,865,942; 4,842,980; 4,800,149; 4,772,530 和 4,772,541 中公开。

[0081] 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,为了增加光致聚合感光度,优选地将有机硼酸盐与阳离子染料-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。

[0082] 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。

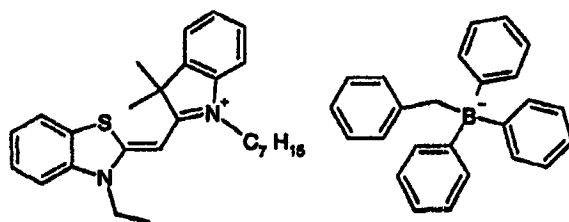
[0083] 染料-1

[0084]



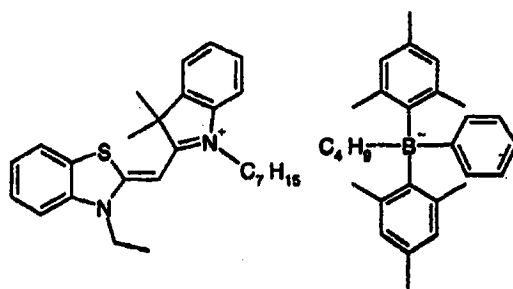
[0085] 染料-2

[0086]



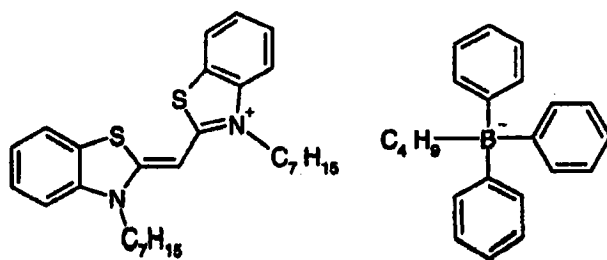
[0087] 染料-3

[0088]



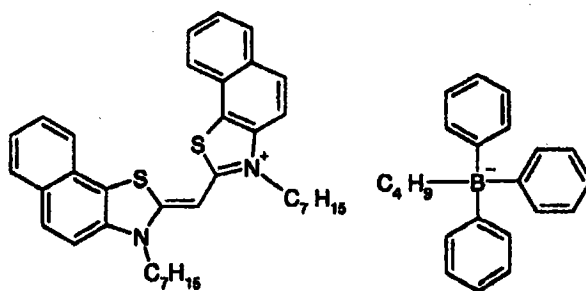
[0089] 染料-4

[0090]



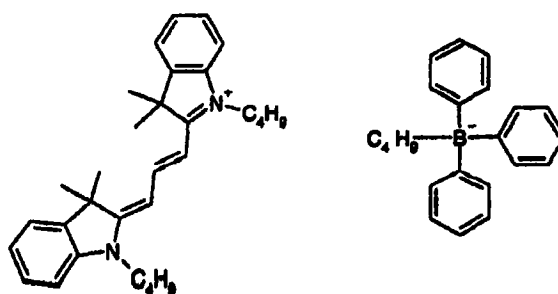
[0091] 染料-5

[0092]



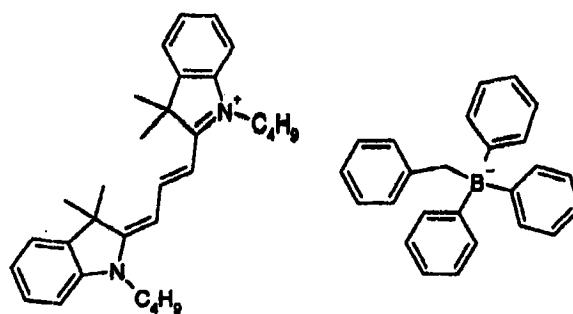
[0093] 染料-6

[0094]



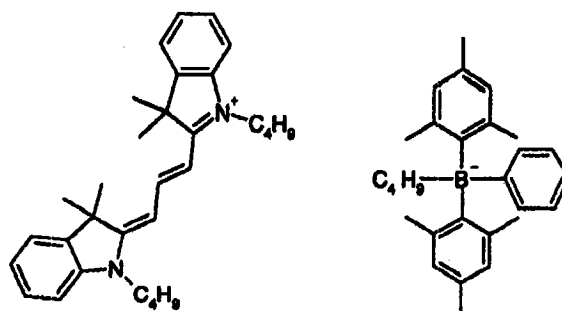
[0095] 染料-7

[0096]



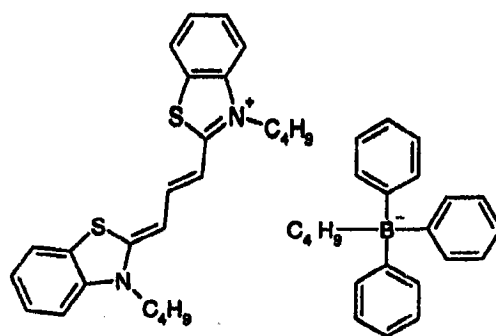
[0097] 染料-8

[0098]



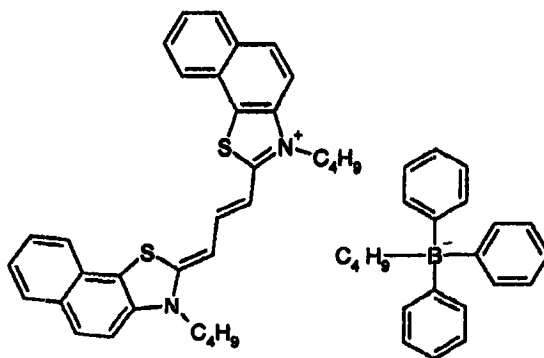
[0099] 染料-9

[0100]



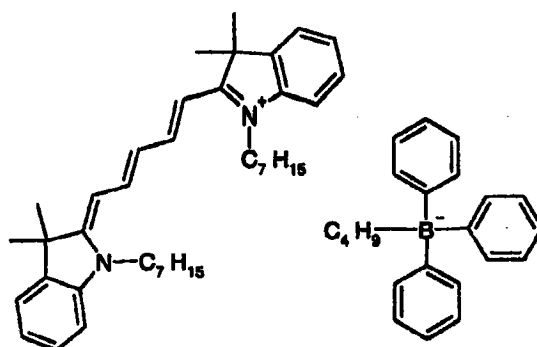
[0101] 染料 -10

[0102]



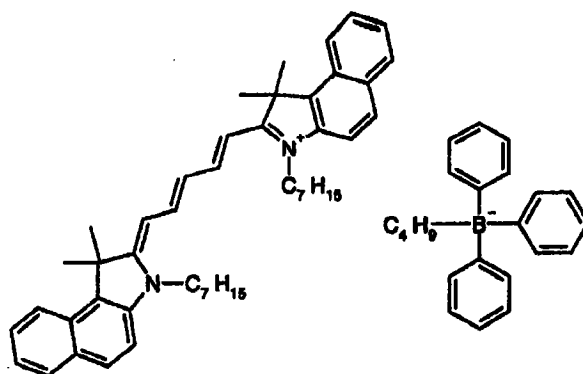
[0103] 染料 -11

[0104]



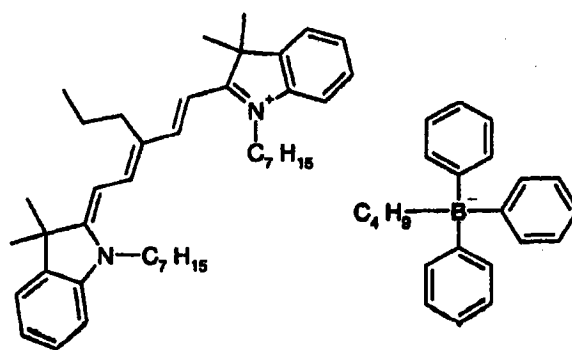
[0105] 染料 -12

[0106]



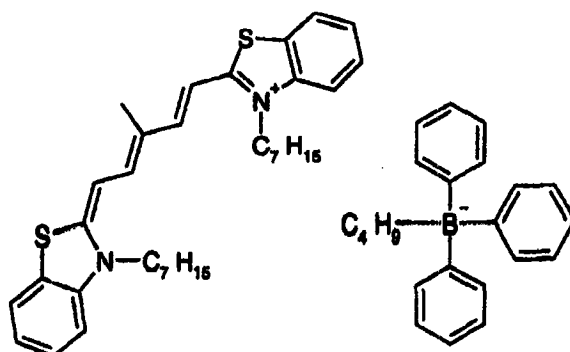
[0107] 染料 -13

[0108]



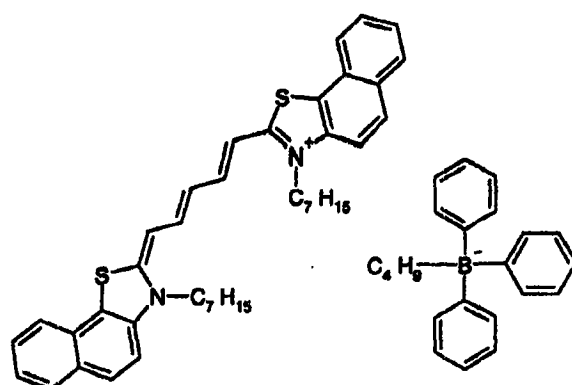
[0109] 染料 -14

[0110]



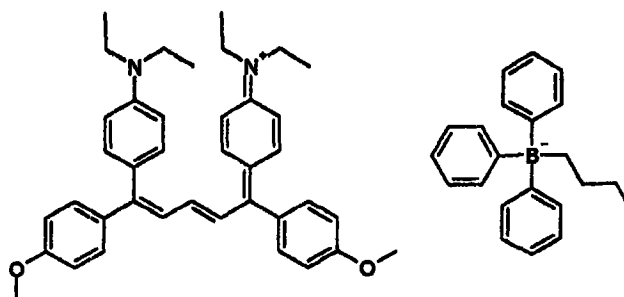
[0111] 染料 -15

[0112]



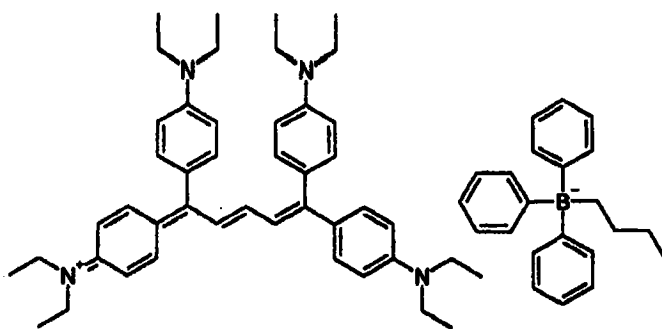
[0113] 染料 -16

[0114]



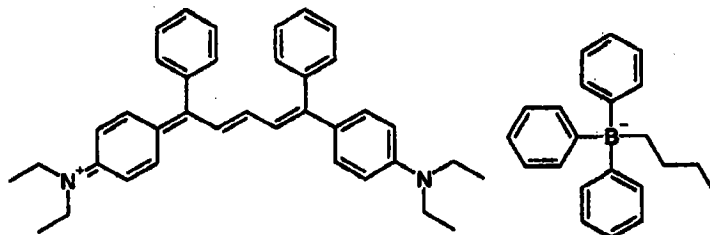
[0115] 染料 -17

[0116]



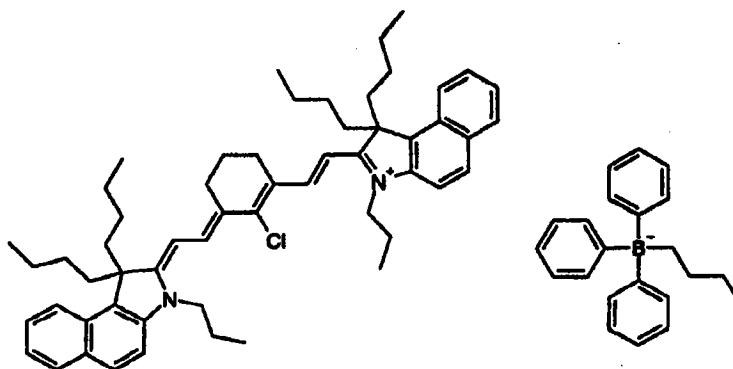
[0117] 染料 -18

[0118]



[0119] 染料 -19

[0120]



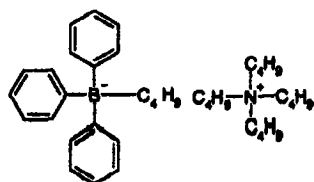
[0121] 可能优选地将光引发剂与有机硼酸盐,如在美国专利:US5,112,752;5,100,755;5,057,393;4,865,942;4,842,980;4,800,149;4,772,530和4,772,541中公开的那些,组合使用。使用时,本发明的光致聚合组合物中的硼酸盐化合物的量优选地基于光致聚合组合物的总量为0-20wt%。可用于本发明的光敏组合物的硼酸盐由以下通式(I)表示。

[0122] $[BR_4]^- Z^+$ 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、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。

[0123] 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。

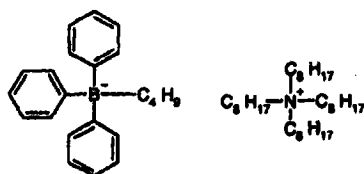
[0124] BS-1

[0125]



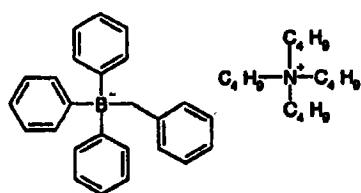
[0126] BS-2

[0127]



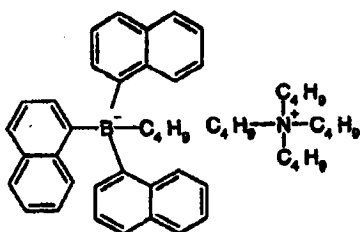
[0128] BS-3

[0129]



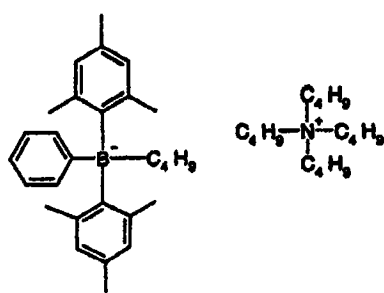
[0130] BS-4

[0131]



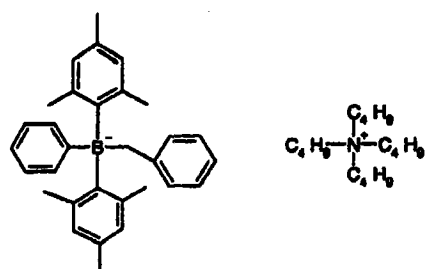
[0132] BS-5

[0133]



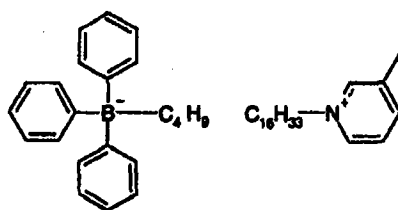
[0134] BS-6

[0135]



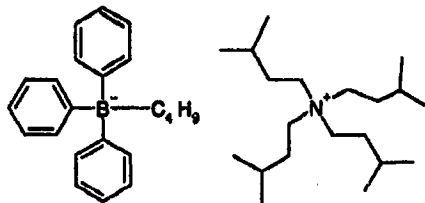
[0136] BS-7

[0137]



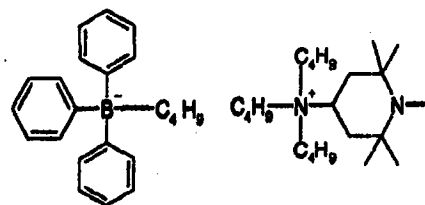
[0138] BS-8

[0139]



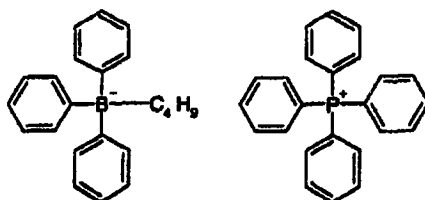
[0140] BS-9

[0141]

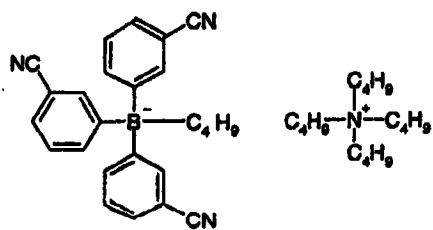


[0142] BS-10

[0143]

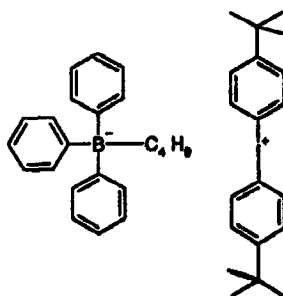


[0144] BS-11



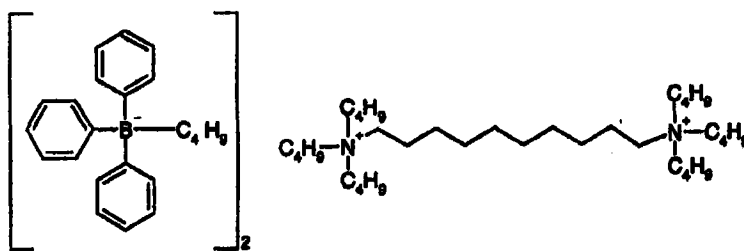
[0145] BS-12

[0146]



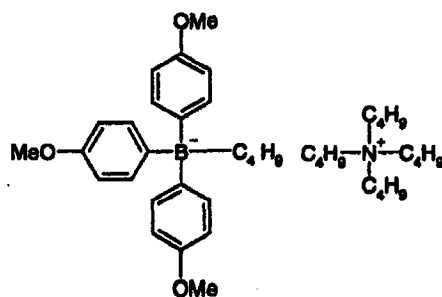
[0147] BS-13

[0148]



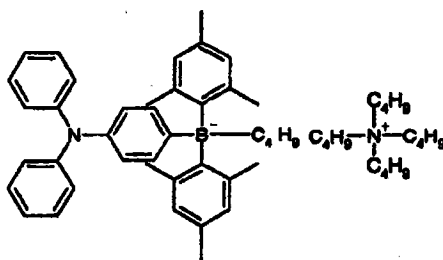
[0149] BS-14

[0150]



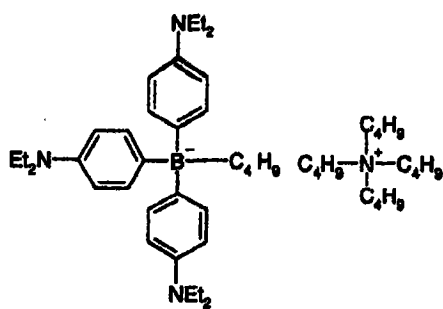
[0151] BS-15

[0152]



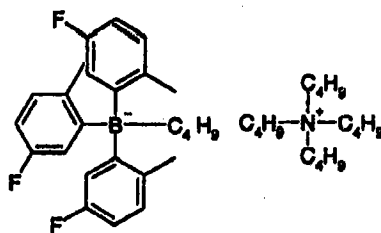
[0153] BS-16

[0154]



[0155] BS-17

[0156]



[0157] 可以与光引发剂体系一起使用各种添加剂来影响可光图案化的沉积抑制剂材料的聚合速率。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、乙氧甲酰、羧基、羧酸酯基、三甲基甲硅烷基甲基、三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三甲基甲锗烷基 (germyl)、三乙基甲锗烷基、三甲基甲锡烷基 (stannyl)、三乙基甲锡烷基、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- 二甲基氨基) 苯甲酸乙基酯、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、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。

[0158] 可优选地将光引发剂与二硫化物共引发剂结合使用。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、铈鎓盐、吡嗪鎓 (azinium) 盐、有机过氧化物和叠氮化物。

[0159] 可加入所述可光图案化涂料中的其他添加剂包括聚合物粘合剂、填料、颜料、表面活性剂、粘合力调节剂等等。为便于涂覆在载体和功能层上,通常将所述可光固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固化膜补遗的任何溶剂。

[0160] 可优选地在所述可光图案化的沉积抑制剂材料中用正性工作的可光图案化材料来实施本发明的方法。例如,Newman 的美国专利 US4,708,925 (引入本文) 记述了含酚醛清漆酚醛树脂、鎓盐和染料敏化剂的正性工作可光图案化组合物。在该体系中,可溶于碱的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。与即使能够也只能稍微被敏化的奎宁二叠氮化物 (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。

[0161] 已知能敏化鎓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、噻嗪、吡嗪、氨基酮、卟啉、有色的芳族多环烃、对 - 取代的氨基苯乙烯化合物、aminotriazyl 甲

烷、聚亚芳基、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、聚芳基亚苯基 (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。还有所属领域技术人员已知的其它正性工作体系。

[0162] 在本发明方法的一个优选实施方案中,优选的可光图案化的沉积抑制剂材料是有机硅氧烷与能被长 UV 或可见光辐射触发的可聚合基质的混合物。有机硅氧烷与对 UV 辐射敏感的环化橡胶 (聚顺式异戊二烯)、与双-叠氮化物 (如 2,6-双(4-叠氮亚苄基)-4-甲基环己酮) 的共混物是用于本发明的特别优选的可光图案化组合物。根据本发明,这些组合物可任选地对可见光波长敏感。已经有人,例如 J.Frejlich 和 R.Knoesel (Applied Optics, 1881135-1136 (1979)), 记述了使用三重态 (triplet) 敏化剂如 9-芴酮进行的聚顺式异戊二烯抗蚀剂对可见光波长的敏化。

[0163] 可以使用任何方便的方法对可光图案化的沉积抑制剂材料层曝光。所述层可以使用光掩模曝光,也可以不用光掩模进行激光-曝光。曝光步骤的重要方面是向可光图案化沉积抑制剂层提供含适当波长的光化辐射的光图案,以使期望的区域被充分曝光从而使可光图案化的沉积抑制剂材料从可溶变为不可溶,或反之,而其它区域保持初始的涂覆状态。

[0164] 一旦可光图案化沉积抑制剂层被曝光,就可通过所属领域已知的任何手段来对其显影。例如,显影可以涉及除去可光图案化沉积抑制剂层的可溶部分。显影的方法通常包括暴露于选择性溶剂、热或其组合。液体显影剂可以是能够选择性去除未固化区域的所述光固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洒、冲洗、擦洗、浸泡、超声或其它方式的处理,以实现选择性去除。在最简单的情形下,液体显影剂可以是涂覆可光图案化的沉积抑制剂材料时用作溶剂的相同液体。在有些情况下,可光图案化的沉积抑制剂材料在最终会被除去时不被制成可溶的,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。

[0165] 在不打算使光图案化的沉积抑制剂层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,基于溶剂的剥离和机械或粘合手段。

[0166] 在本发明的工艺中,制造图案化薄膜的过程可以在低于 300°C 的最大载体温度、更优选地低于 250°C、或甚至在室温附近 (25°C -70°C) 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,这使得可以使用任意的各种相对较便宜的载体,如柔性聚合物载体中。由此,本工艺使得可以制造相对较便宜的性能显著改进的含薄膜晶体管的电路。

[0167] 在一个优选实施方案中,本发明的方法与常规方法显著不同,制造了可适应在相对较大和基于卷幅的基材上进行薄膜图案化的薄膜,并能够实现提高的生产速度。

[0168] 本发明的方法任选地使得可以在大气或接近大气压下操作和能够在未封闭或开放式环境中操作。

[0169] 在图案化沉积抑制剂材料之后作为薄膜沉积的功能材料包括各种金属无机材料或含有含金属化合物的无机材料。这类含金属的化合物包含,例如 (根据元素周期表) 第 V

族或第 VI 族的阴离子。这类含金属化合物可以,例如,包括锌、铝、钛、钪、锆或铪的氧化物、氮化物、硫化物或磷化物,或其组合。金属包括,例如,铜、钨、铝、镍、钨或铈。

[0170] 可以使用该工艺制造的氧化物包含但不限于:氧化锌 (ZnO)、氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化钪、氧化锆、氧化铪、氧化锡等。可以使用本发明的工艺制造的混合结构的氧化物可以包括例如 InZnO 。可以使用本发明的工艺制造的掺杂材料可以包括例如 ZnO:Al 、 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 和 LiZnO 。

[0171] 可以使用所述工艺制造的金属包括但不限于:铜、钨、铝、镍、钨和 / 或铈。对于所属领域技术人员来说,显然也可以沉积两种、三种或更多金属的合金,化合物可以沉积有两种、三种或更多成分,并且可以制造诸如梯度膜和纳米叠层之类的东西。

[0172] 对于可在 ALD 薄膜工艺中沉积的各种功能材料前体,可以参见 Glocker 和 Shah 编写的 Handbook of Thin Film Process Technology. 第 1 卷, Institute of Physics (IOP) Publishing, Philadelphia 1995, 相关页 B 1.5:1 到 B 1.5:16 (在此引入); 和 Nalwa 编写的 Handbook of Thin Film Materials, 第 1 卷, 第 103-159 页 (在此引入), 还包括前一参考文献中的表 V 1.5.1。

[0173] 在本发明方法的一个实施方案中, 采用了 ALD 工艺来沉积功能材料, 基材上已施加了可光图案化的沉积抑制剂材料的给定区域暴露于气流小于 500 毫秒, 优选地小于 100 毫秒。优选地, 在沉积过程中基材温度低于 300°C , 更优选地低于 250°C 。

[0174] 例如, 在一个具体应用中, 我们发现每个 O-M 循环在 $1/4$ 的处理表面上形成 1 原子直径的层。由此, 在这种情况下, 在处理表面上形成 1 原子直径的均匀层需要四个循环。类似地, 为形成 10 原子直径的均匀层, 将需要 40 个循环。

实施例

[0175] 对涂覆装置的说明

[0176] 所有以下薄膜实施例都采用如图 3 和 4 所示的流程配置。该流程配置具有已经过净化将氧和水污染降至低于 1ppm 的氮气流 81。该气体被通过歧管输送到若干流量计, 所述流量计控制吹扫气体和通过鼓泡器输送的气体的流量以选择反应前体。除所述氮气供应之外, 空气流 90 也被输送到所述装置。所述空气经过预处理以除去水分。

[0177] 有以下流被输送给 ALD 涂覆装置 10: 含稀释在氮气中的金属前体的金属前体流 92; 含稀释在氮气中的非金属前体或氧化剂的含氧化剂流 93; 仅由该惰性气体构成的氮气吹扫流 95。按如下所述控制这些流的组成和流动。

[0178] 气体鼓泡器 82 包含液体二乙基锌 (DEZ)。流量计 85 将纯氮气流输送到所述二乙基锌鼓泡器 82。鼓泡器 82 的输出物现在包含以相应前体溶液饱和的氮气。

[0179] 气体鼓泡器 83 包含液体二甲基异丙醇铝 (dimethylaluminumisopropoxide, DMAI)。流量计 86 将纯氮气流输送到所述二甲基异丙醇铝鼓泡器 83。鼓泡器 83 的输出物现在包含以相应的前体溶液饱和的氮气。将 DMAI 和 DEZ 鼓泡器的输出流与从流量计 87 输送来的氮气稀释流混合, 产生金属前体流 92 的总流。在以下实施例中, 各个流如下:

[0180] 流量计 85: 通往二乙基锌鼓泡器的流

[0181] 流量计 86: 通往二甲基异丙醇铝鼓泡器的流

[0182] 流量计 87: 通往金属前体稀释的流

[0183] 气体鼓泡器 84 包含处于室温的纯水。流量计 88 将纯氮气流输送到气体鼓泡器 84，其输出代表饱和水蒸汽物流。通过流量计 91 控制空气流。将水鼓泡器输出和空气物流与来自流量计 89 的稀释物流混合，以产生含氧化剂流 93 的总流，其具有可变的水蒸汽组成、氮气组成和总流量。在以下实施例中，各个流如下：

[0184] 流量计 88 : 通往水鼓泡器

[0185] 流量计 89 : 通往氧化剂稀释流

[0186] 流量计 91 : 通往空气流

[0187] 流量计 94 控制被输送给涂覆装置的纯氮气的流量。

[0188] 物流或流 92、93 和 95 随后被输送到大气压涂布头，如图 3 所示它们在该处被导出所述通道或微腔室缝。在延伸的通道与基材 97 之间存在约 0.15mm-30 微米的间隙 99。所述微腔室为约 2.5mm 高，0.86mm 宽，且遍及涂布头的整个长度即 76mm。在此构造中，反应物材料被输送到所述缝的中间，并从前后流出。

[0189] 为进行沉积，输送头被设置在基材 97 的一部分上，然后以往复的方式在基材 97 上运动，如箭头 98 所示。所述往复运动循环的长度为 32mm。该往复运动循环的运动速率为 30mm/sec。

[0190] 使用的材料

[0191] (1) Si 晶片基材，切割成 2.5x2.5" 的正方形，预先在 Piranha 溶液中清洗，用蒸馏水、试剂乙醇冲洗并干燥。

[0192] (2) 二甲基异丙醇铝（可从 Strem Chemical Co. 商购获得）。

[0193] (3) 二乙基锌（可从 Aldrich Chemical Co. 商购获得）。

[0194] 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。Crosslinker V24 是由 Wacker 提供的甲基氢聚硅氧烷。Catalyst 0L 是同样由 Wacker 提供的在聚二甲基硅氧烷中的有机铂络合物。Crosslinker V24 和 Catalyst 0L 用于额外固化乙烯基封端的硅氧烷聚合物如 DEHESIVE 944。

[0195] 950PMMA 是由 MicroChem 提供的基于聚（甲基丙烯酸甲酯）的正性工作光致抗蚀剂。

[0196] HNR-80, Waycoat Negative Resist Developer (WNRD) 和 OCGRinse 1 从 Fujifilm Electronic Materials 获得。HNR-80 是 UV- 敏感的负性光致抗蚀剂，包含作为光致交联材料分散在二甲苯与乙苯混合物中的环化橡胶（聚（顺式异戊二烯））。WNRD 是用于聚异戊二烯基负性抗蚀剂的不含二甲苯的显影剂，被用作 HNR-80 配制剂的显影剂。OCGRinse 1 被用作 HNR-80 配制剂在显影步骤之后的漂洗液，其主要包含醋酸丁酯。

[0197] 光敏性

[0198] 使用 IL440 光致抗蚀剂辐射计的标称辐射计读数来评价下述可光图案化涂层的相对光敏性。

[0199] 实施例 1

[0200] 使用大气压 ALD 工艺制备 Al_2O_3 介电层

[0201] 此实施例记述了在 Si 晶片基材上制备 Al_2O_3 层薄膜涂层，其可以根据本发明的工艺施加在光图案化的沉积抑制剂材料上。在美国专利申请 US 11/627,525 中详细记述了用于制备 Al_2O_3 和 ZnO 层的设备。将 2.5x2.5 英寸的正方形（62.5mm 正方形）Si 晶片放置在

此设备的压盘上,用真空辅助机械装置固定就位,并加热到 200℃。将所述具有 Si 基材的压盘放置在引导活性前体气体流的涂布头下。使用测微计将 Si 晶片基材与涂布头之间的间距调节到 30 微米。

[0202] 涂布头具有分离的通道,其中流动着:(1) 惰性的氮气;(2) 氮气、空气和水蒸汽的混合物;以及(3) 活性烷基金属蒸气(DMAI)在氮气中的混合物。活性烷基金属蒸气的流率通过使用单独的质量流量控制计将氮气鼓泡通过包含在气密鼓泡器中的纯液体 DMAI 来控制。由于 DMAI 在室温下的蒸气压较低,所以将所述 DMAI 鼓泡器和通向涂布头的输送管线加热到 60℃。涂布头的温度同样保持在 60℃。水蒸汽流量过调节穿过鼓泡器中的纯水的氮气的鼓泡率来控制。将各个气体的流率调节到表 1 所示的设定,对于实施例 1,涂覆过程是通过在基材上摆动涂布头以指定的循环数来启动的。最终的涂层是平均厚度为 $1125\text{\AA}$ 的完全均匀沉积的 Al_2O_3 。

[0203] 表 1

[0204]

样品	层	$\text{Me}_2\text{Al}-\text{IOPr}$ *	Et_2Zn	水	含有烷基 金属的 N_2 载体	用于水的 N_2 载体	N_2 惰性 吹扫	循环	基材 温度 ℃
1	Al_2O_3	100	0	15	45	90	644	400	200
2	ZnO	0	13	15	45	90	644	300	200

[0205] * 流量值,单位为 sccm(标准立方厘米/分钟)

[0206] 实施例 2

[0207] 使用大气压 ALD 工艺制备 ZnO 半导体层

[0208] 此实施例记述了在 Si 晶片基材上制备 ZnO 层薄膜涂层,其可以根据本发明的工艺施加在光图案化的沉积抑制剂材料上。将 2.5X2.5 英寸的正方形(62.5mm 正方形)Si 晶片放置在 ALD 设备的压盘上,用真空辅助机械装置固定就位,并加热到 200℃。将所述具有 Si 基材的压盘放置在引导活性前体气体流的涂布头下。使用测微计将 Si 晶片基材与涂布头之间的间距调节到 30 微米。

[0209] 涂布头具有分离的通道,其中流动着:(1) 惰性的氮气;(2) 氮气、空气和水蒸汽的混合物;以及(3) 活性烷基金属蒸气(二乙基锌,DEZ)在氮气中的混合物。活性烷基金属蒸气的流率通过使用单独的质量流量控制计将氮气鼓泡通过包含在气密鼓泡器中的纯液体 DEZ 来控制。水蒸汽流量过调节穿过鼓泡器中的纯水的氮气的鼓泡率来控制。将各个气体的流率调节到表 1 所示的设定,对于实施例 2,涂覆过程是通过在基材上摆动涂布头以指定的循环数来启动的。最终的涂层是平均厚度为 $565\text{\AA}$ 的完全均匀沉积的 ZnO。

[0210] 对比实施例 3

[0211] 使用大气压 ALD 工艺借助于光图案化的有机硅氧烷沉积抑制剂制备图案化的 Al_2O_3 介电层

[0212] 此实施例,为与本发明的工艺相比较,描述了不能有效光图案化的沉积抑制剂材料。制备了图案化的 Al_2O_3 层薄膜涂层(样品 2),其由 Si 晶片基材、图案化的 SAD 聚合物

层、沉积在 SAD 聚合物没有覆盖的区域内的**1100Å**厚的 Al_2O_3 介电层组成。

[0213] 通过按照表 2 中指定的组成将成分溶解在甲苯和庚烷的混合物中制备 Dehesive 944 的 A 部分和 B 部分溶液。然后混合等量的 A 部分和 B 部分,并使用甲苯与庚烷 (33/48 比率) 的混合物稀释 10 倍以形成 Dehesive944 母液。

[0214] 表 2

[0215]

成分	A 部分	B 部分
Dehesive 944(30%固体)	90.0	90.0
Crosslinker V24	0.1	0.0
Catalyst 0L	0.0	3.0
甲苯	2000.0	2000.0
庚烷	2910.0	2910.0

[0216] 沉积抑制聚合物的图案层按照以下步骤制备:

[0217] 1. 以 3000rpm 的速率旋涂由 5 份在苯甲醚 / 甲苯中的 0.4% 的 950PMMA 溶液与 1 份在甲苯 / 庚烷中的 DEHESIVE 944 聚硅氧烷构成的混合物。

[0218] 2. 在于 120-180°C 加热 1-2 分钟之后,在氮气存在下在深 UV 下透过网格线图案的光掩模对涂覆的样品曝光 5-15 分钟。

[0219] 3. 然后用甲苯对曝光的样品显影 45-90 秒,接着进行 3 次漂洗。在显影步骤期间,曝光的区域被除去。

[0220] 然后对具有图案化的沉积抑制聚合物层的基材进行 Al_2O_3 沉积。图案化的 Al_2O_3 涂层的制备与上面实施例 1 的步骤相同。最终的图案化涂层表现为 Al_2O_3 线的轮廓清晰的网络线图案。尽管沉积是高度选择性的,但此可光图案化的沉积抑制剂配制剂的感光度在 250nm 为约 3400mJ/cm²,对于实际的图案化涂层制造来说有效感光度太低。

[0221] 对比实施例 4

[0222] 在不含硅氧烷的可光图案化涂层上沉积 Al_2O_3 层

[0223] 此实施例,为与本发明的工艺相比较,描述了不含有机硅氧烷的可光图案化材料。将一半 Si 晶片用透明胶带包起来,然后将 HNR-80 光致抗蚀剂旋涂到未包起的一半上。除去胶带,按照厂商的建议对光致抗蚀涂层曝光和显影。用甲醇擦拭用胶带包过的一侧以除去胶带残余(不擦拭涂覆了光致抗蚀剂的一侧)。然后对具有图案化的沉积抑制聚合物层的基材进行 Al_2O_3 沉积。图案化的 Al_2O_3 涂层的制备与上面实施例 1 的步骤相同。沉积之后,在晶片的未受保护一侧形成了平均厚度为**1100Å**的均匀 Al_2O_3 膜,在光致抗蚀剂覆盖的一侧上沉积了**980Å**厚的 Al_2O_3 膜。此结果表明,所述光致抗蚀剂只有轻微的抑制氧化铝沉积的能力。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上的层厚。此光致抗蚀剂的感光度仅为 ~ 100mJ/cm²,对比实施例 3 中所述的可光图案化材料好得多。但是,此可光图案化涂层的抑制力仅为**120Å**,对于许多典型的应用

来说太薄。

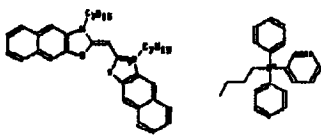
[0224] 实施例 5

[0225] 用可见光固化沉积抑制剂进行选择性的沉积

[0226] 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。制备 0.1% 的光引发剂 A (下表 3) 在苯甲醚中的溶液。制备含 1.08% DEHESIVE 944、0.002% Crosslinker V24 和 0.06% 在 33 份甲苯与 48 份庚烷的混合物中的 Catalyst 0L, 以及 0.85g 甲苯的 dehesive 溶液。制备含 3.3g 1% 的聚甲基丙烯酸甲酯在甲苯中的溶液、0.5g 10% 的 TMPTA 在甲苯中的溶液、0.24g 光引发剂溶液和 0.85g 甲苯的母液。向此溶液中添加 0.5g 所述 dehesive 溶液。用 5g 甲苯稀释 1g 此母液。以 2000RPM 的速率旋涂所述溶液, 在 80℃ 下烘烤 1 分钟, 使用蓝光曝光, 和使用 MIBK 显影, 形成负性抗蚀剂图案。此可光图案化涂层的感光度为约 $\sim 5\text{mJ}/\text{cm}^2$, 比对比实施例 3 中所述的可光图案化材料敏感近 3 个数量级。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。图案化的 Al_2O_3 涂层的制备与上面实施例 1 的步骤相同。椭圆对称数据表明该光图案化的沉积抑制剂涂层的抑制力为 500 埃。

[0227] 表 3

[0228]

	染料	λ_{max}
光引发剂 A		450 nm

[0229] 实施例 6

[0230] 选择性的沉积 Al_2O_3 可光图案化沉积抑制剂

[0231] 在此实施例中, 按与实施例 4 相同的方式制备了可光图案化涂层, 不同之处在于向涂覆溶液中添加有机硅氧烷, 将所得涂层暴露于 UV 光图案, 并显影。在所述光图案化的沉积抑制剂材料上选择性的沉积氧化铝层。

[0232] 制备含 0.108% DEHESIVE 944、0.0002% Crosslinker V24 和 0.006% 在 33 份甲苯与 48 份庚烷的混合物中的 Catalyst 0L 的 dehesive 溶液。制备含 1.25g HNR-80、23.75g 甲苯和 0.5g 上述 dehesive 溶液的涂覆溶液。以 2000RPM 的速率旋涂所得溶液 1 分钟, 在 90℃ 烘烤 1 分钟, 用 UV 光曝光图案, 在 WNRD 中显影, 和用 OCG Rinse 漂洗。然后对具有光图案化的沉积抑制聚合物层的基材进行 Al_2O_3 沉积。图案化的 Al_2O_3 涂层的制备与上面对比实施例 1 的步骤相同。椭圆对称数据表明该光图案化的沉积抑制剂涂层的抑制力为 750 埃, 比对比实施例 4 的结果好得多。

[0233] 实施例 7

[0234] 在含硅氧烷的可光图案化涂层上沉积 ZnO 层

[0235] 按实施例 6 所述的步骤制备可光图案化沉积抑制剂涂层, 曝光和显影, 不同之处在于向涂覆溶液中添加可见光敏化剂 9- 芴酮和将涂层暴露于蓝光图案。向 5g 实施例 6 中使用的涂覆溶液中添加 0.04g 1% 的 9- 芴酮在二甲苯中的溶液。使用与实施例 6 相同的

步骤涂覆所得溶液,暴露于蓝光图案和显影。在将光敏涂层显影之后,使用与对比实施例 2 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。椭圆对称数据表明可光图案化涂层 C-12 的抑制力为 850 埃。



图 1A

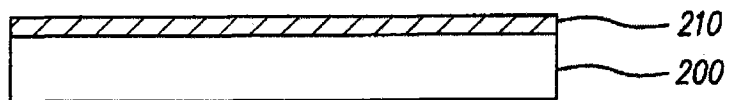


图 1B

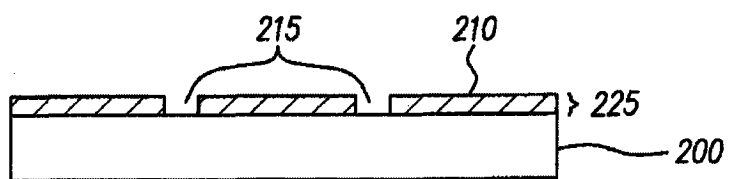


图 1C

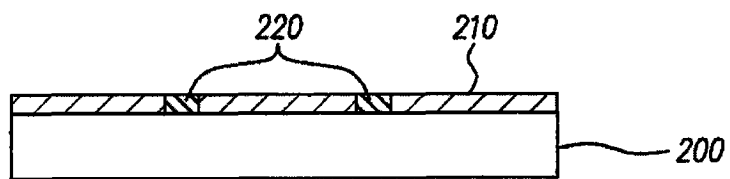


图 1D

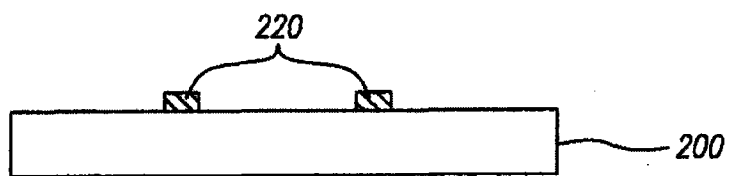


图 1E

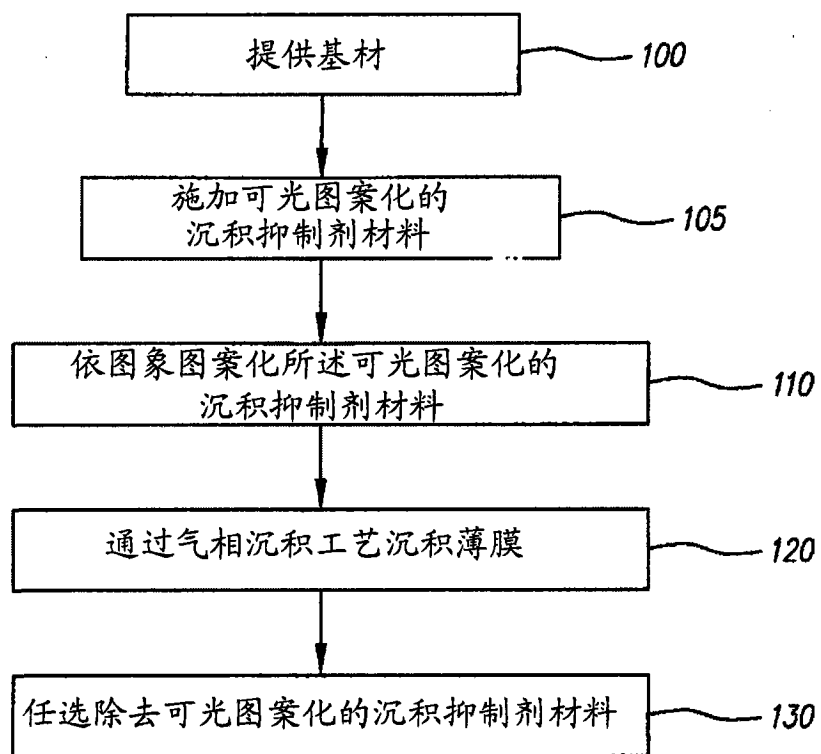


图 2

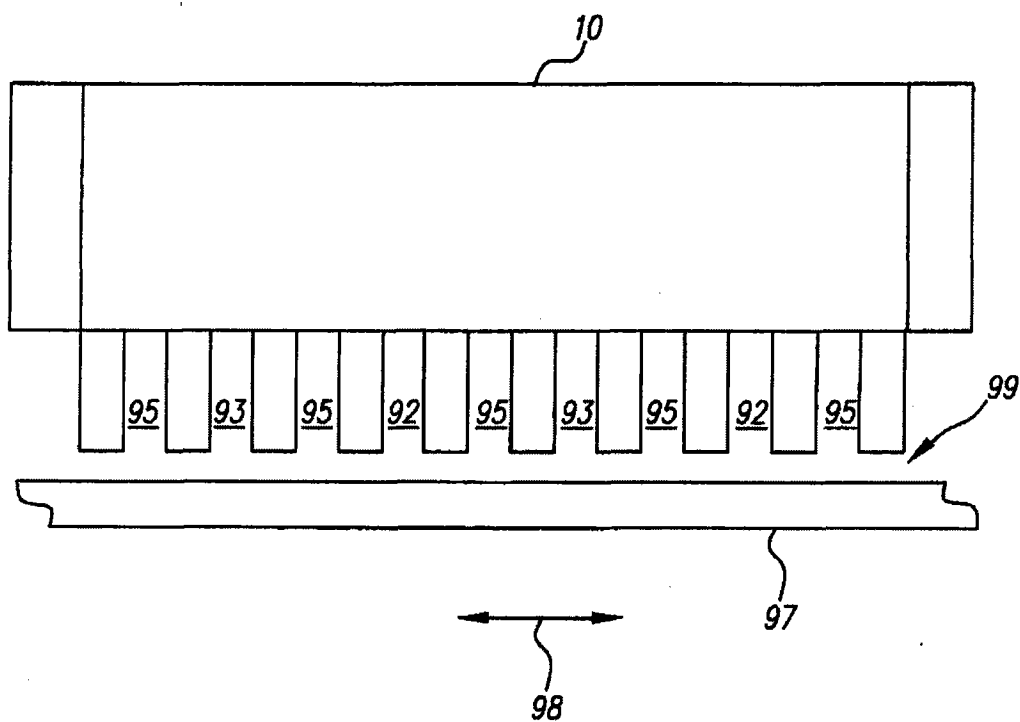


图 3

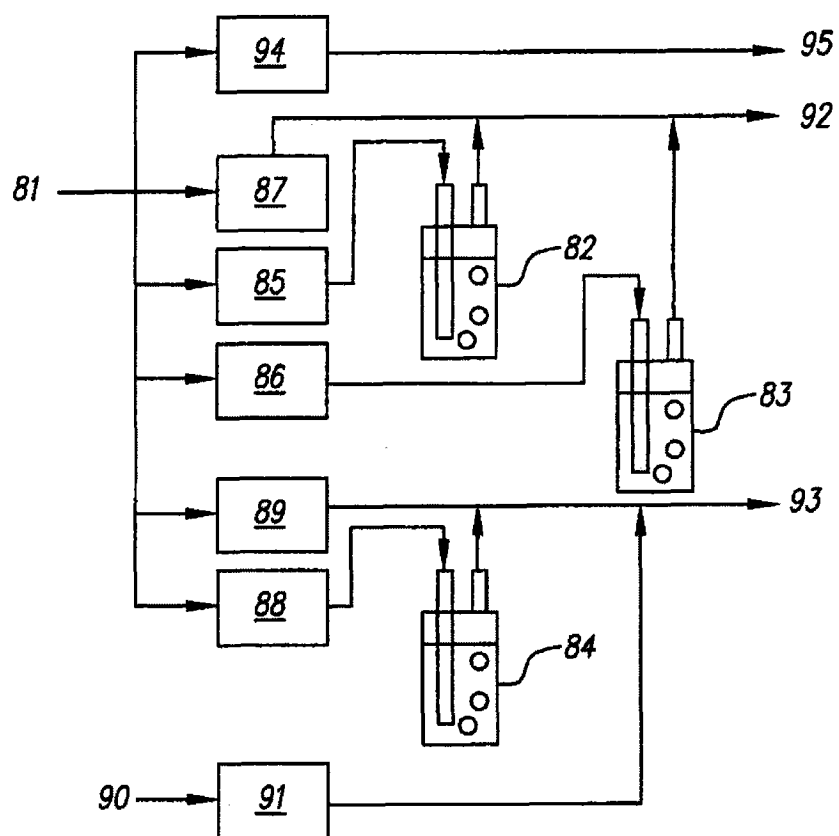


图 4