



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118103773 A

(43) 申请公布日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202280068662.5

(22) 申请日 2022.08.01

(30) 优先权数据

63/255974 2021.10.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/039032 2022.08.01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/064023 EN 2023.04.20

(71) 申请人 美国陶氏有机硅公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 傅鹏飞 张元凡 J·埃尔

郑勉和

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

专利代理师 徐舒

(51) Int.Cl.

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/075 (2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

高折射率光刻胶组合物

(57) 摘要

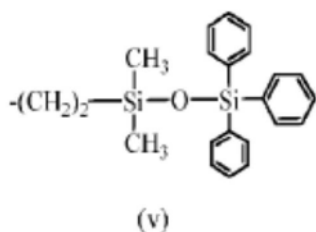
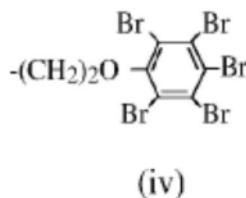
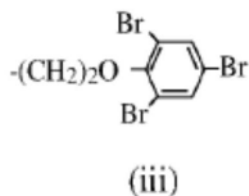
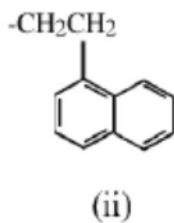
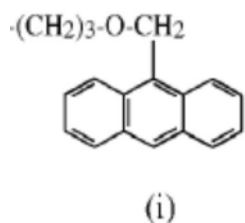
组合物包含可光致固化树脂,该可光致固化树脂具有3000-50000道尔顿的重均分子量、至少100摄氏度的玻璃化转变温度并且含有以下硅氧烷单元:50-80摩尔百分比的(HSiC_{3/2})、10-30摩尔百分比的(R*SiC_{3/2})、10-40摩尔百分比的(Ar*SiC_{3/2})和20.0摩尔百分比或更小的Si-OZ含量,其中摩尔百分比值是相对于可光致固化树脂中硅原子的摩尔数而言的,R*是可光致固化基团,Ar*在每次出现时选自卤素取代的芳基基团和聚芳基基团的组;Z在每次出现时选自氢和烷基基团,并且下标x和y在每次出现时独立地为1或2。

1. 一种包含可光致固化树脂的组合物,其中所述可光致固化树脂具有在3,000-50,000道尔顿范围内的重均分子量、至少100摄氏度的玻璃化转变温度并且包含以下硅氧烷单元:50-80摩尔百分比的($\text{HSiO}_{3/2}$)、10-30摩尔百分比的($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10-40摩尔百分比的($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)和20.0摩尔百分比或更小的Si-OZ含量,其中摩尔百分比值是相对于所述可光致固化树脂中硅原子的摩尔数而言的, R^* 是可光致固化基团, Ar^* 在每次出现时选自卤素取代的芳基基团和聚芳基基团的组;Z在每次出现时选自氢和烷基基团,并且下标x和y在每次出现时独立地为1或2。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述树脂还包含,其中在每次出现时,所述可光致固化基团独立地选自由以下组成的组:含环氧基团、含丙烯酸酯基团、丙烯酰氧基基团、乙烯基醚基团和乙烯基基团。

3. 根据权利要求2所述的组合物,其中所述可光致固化基团在每次出现时独立地选自环氧环己基乙基基团、缩水甘油氧基丙基基团和甲基丙烯酰氧基丙基基团。

4. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述 $-\text{Ar}^*$ 基团在每次出现时独立地选自由具有以下化学结构(i)-(iv)的那些组成的组:



5. 根据任一前述权利要求所述的组合物,其中所述组合物是负性光刻胶组合物,其包含10-50重量百分比的根据任一前述权利要求所述的光刻胶树脂、1-3重量百分比的一定浓度的光引发剂和49-89重量百分比的溶剂,其中重量百分比是相对于光刻胶组合物重量而言的。

6. 一种使用根据权利要求5所述的负性光刻胶组合物制备光学发光二极管显示器的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供包括多个二极管的基板;

(b) 将根据权利要求5所述的负性光刻胶组合物涂布到包括多个二极管像素的所述基板上;

(c) 使驻留在所述二极管像素上的所述负性光刻胶组合物暴露于光,以使所述负性光刻胶组合物中的所述光刻胶树脂固化,以在所述二极管像素上形成透镜贴片;

(d) 用碱性水溶液冲洗掉未暴露/未固化的负性光刻胶组合物;

(e) 将平坦化聚合物施涂在所述基板和透镜贴片上;以及

(f) 使所述平坦化聚合物固化。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中步骤(b)包括将根据权利要求5所述的负性光刻胶组合物旋涂到所述基板上。

8. 根据权利要求6或权利要求7所述的方法,其中步骤(c)包括使所述负性光刻胶组合物通过掩模暴露于光以选择性地使所述负性光刻胶组合物的某些部分暴露于光,以引起暴露于所述光的所述负性光刻胶组合物中的所述光刻胶的固化。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的方法,其中所述碱性水溶液包含四甲基氢氧化铵。

10. 根据权利要求6至9中任一项所述的方法,其中所述平坦化聚合物是折射率比所固化的光刻胶树脂低至少0.1的可固化聚合物。

高折射率光刻胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光刻胶树脂、一种包含该光刻胶树脂的负性光刻胶组合物以及使用该负性光刻胶组合物的方法。

[0002] 引言

[0003] 存在两种产生光学发光二极管 (OLED) 显示器的方法。第一种方法是将相对低折射率 (RI) 的负性光刻胶组合物图案化以在二极管像素上产生透镜贴片, 然后用相对高 RI 的平坦化聚合物填充透镜贴片周围。第二种可能的方法是将相对高 RI 的光刻胶组合物图案化以在 RGB 二极管像素上产生透镜贴片, 然后用较低 RI 的平坦化聚合物填充透镜贴片周围。各公司正在寻求使用该第二种方法制备 OLED 显示器的光刻胶组合物, 但是第二种方法存在挑战。

[0004] 第二种方法的挑战是发现具有足以形成具有足以适用于产生透镜贴片的高 RI 的负性光刻胶组合物的高 RI 的光刻胶树脂。用于透镜材料的相对高 RI 的负性光刻胶组合物与相对低平坦化聚合物之间的 RI 差应为至少 0.10。典型的平坦化聚合物具有 1.45 的 RI (本文的 RI 值在 632nm 和 21-23 摄氏度下测量), 因此负性光刻胶组合物必须具有至少 1.55 的 RI。合适的光刻胶树脂能够被配制成可以旋涂到基板上的可接受的负性光刻胶组合物, 因此光刻胶树脂必须具有大于 3,000 道尔顿且 100,000 道尔顿或更小, 优选在 5,000 道尔顿至 20,000 道尔顿范围内的重均分子量, 以便其可以形成均匀涂层。光刻胶树脂还必须具有比光刻胶的烘烤温度高至少 10 摄氏度 (°C) 的玻璃化转变温度 (T_g), 使得光刻胶树脂将不发粘和缺乏期望的机械特性, 这意味着光刻胶树脂的玻璃化转变温度应为 100°C 或更高。光刻胶树脂必须是可光致固化的, 尤其是通过光掩模可光致固化成图案, 并且还必须可溶于显影剂材料诸如四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液, 以除去未固化材料而留下图案固化的材料。

[0005] 希望提供满足在根据第二种方法制造 OLED 显示器时用作光刻胶的要求的光刻胶树脂。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种光刻胶树脂, 其适用于制备满足在制造 OLED 显示器时用作光刻胶的要求的负性光刻胶组合物, 这些 OLED 显示器的制造通过首先将负性光刻胶组合物图案化为 RGB 二极管像素上的透镜贴片, 然后用较低 RI 的平坦化聚合物平坦化来实现; 以及一种用于制造此类 OLED 显示器的方法。

[0007] 本发明是发现如何制备具有足够高的 RI 以便适合作为具有 1.55 或更高的 RI 的负性光刻胶组合物中的光刻胶树脂的结果, 其中光刻胶树脂具有在 3,000 道尔顿至 50,000 道尔顿范围内的重均分子量、至少 100°C 的 T_g 并且展示了在 TMAH 溶液中的溶解度。此外, 光刻胶树脂 (和负性光刻胶组合物) 在含有相对于硅原子含量小于 20.0 摩尔百分比 (摩尔 %) 的 Si-OZ 含量的同时实现这些特性, 并且即使在 1.0 摩尔 % 或更小的 Si-OZ 含量的情况下也可以实现这些特性, 其中 “Si-OZ” 是指结合至硅原子的羟基和烷氧基基团。其它光刻胶树脂含有较高量的 Si-OH, 以实现在碱性显影剂溶液中的溶解度。本发明是发现需要

哪种官能团组合来制备这种光刻胶树脂,特别是需要哪些浓度范围的各种官能团来实现这些特性的结果。具体地,发现需要SiH含量来实现碱性显影剂溶液溶解度。

[0008] 另外,在组合物中可以避免小硅烷分子(重均分子量小于500道尔顿)和/或在有机聚合物主链上具有侧接甲硅烷基基团的有机树脂,以防止与此类分子相关的潜在释气问题污染光学透镜。小硅烷分子可以在烘烤期间或在固化期间暴露于光期间释气。类似地,具有侧接甲硅烷基基团的有机树脂可以在烘烤期间或在固化期间暴露于光期间发生甲硅烷基的裂解,并且裂解的基团可以释气。释气分子是不期望的,因为它们可污染该过程中的其它组分。幸运的是,本发明的树脂和组合物可以不含小硅烷分子和/或具有侧接甲硅烷基基团的有机树脂。

[0009] 在第一方面,本发明是一种包含可光致固化树脂的组合物,其中可光致固化树脂具有在3,000-50,000道尔顿范围内的重均分子量、至少100摄氏度的玻璃化转变温度并且包含以下硅氧烷单元:50-80摩尔百分比的($\text{HSiO}_{3/2}$)、10-30摩尔百分比的($\text{R}^*\text{SiO}_{3/2}$)、10-40摩尔百分比的($\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2}$)和小于20.0摩尔百分比的Si-OZ含量,其中摩尔百分比值是相对于可光致固化树脂中硅原子的摩尔数而言的,R*是可光致固化基团,Ar*在每次出现时选自卤素取代的芳基基团和聚芳基基团的组;Z在每次出现时选自氢和烷基基团,并且下标x和y在每次出现时独立地为1或2。该组合物可以是负性光刻胶组合物,其包含10-50重量百分比的任一前述权利要求所述的光刻胶树脂、1-3重量百分比的一定浓度的光引发剂和49-89重量百分比的溶剂,其中重量百分比是相对于光刻胶组合物重量而言的。可光致固化树脂可以具有1.0摩尔百分比或更小的Si-OZ含量。

[0010] 在第二方面,本发明是一种使用第一方面的负性光刻胶组合物形式制备光学发光二极管显示器的方法,该方法包括以下步骤:(a)提供包括多个二极管的基板;(b)将负性光刻胶组合物涂布到包括多个二极管像素的基板上;(c)使驻留在二极管像素上的负性光刻胶组合物暴露于光,以使负性光刻胶组合物中的光刻胶树脂固化,以在二极管像素上形成透镜贴片;(d)用碱性水溶液冲洗掉未暴露/未固化的负性光刻胶组合物;(e)将平坦化聚合物施涂在基板和透镜贴片上;以及(f)使平坦化聚合物固化。

[0011] 本发明的光刻胶树脂和负性光刻胶组合物可用于根据本发明的方法制备OLED制品。

具体实施方式

[0012] 当未用测试方法编号表示日期时,测试方法是指截至本文档的优先权日的最新测试方法。对测试方法的引用包括对测试协会和测试方法编号两者的引用。以下测试方法缩写和标识适用于本文:ASTM是指ASTM国际协会方法;EN是指欧洲标准;DIN是指德国标准化学会;ISO是指国际标准化组织;并且UL是指美国保险商实验室。

[0013] 由产品的商品名标识的产品是指在本文档的优先权日可以那些商品名获得的组合物。

[0014] “多个”是指两个或更多个。“和/或”意指“和,或作为替代形式”。除非另外指明,否则所有范围均包括端点。除非另有说明,否则所有重量百分比(wt%)值均相对于组合物重量,并且所有体积百分比(vol%)值均相对于组合物体积。

[0015] 硅氧烷单元在本申请中具有以下术语,其中每个 $\text{O}_{1/2}$ 对应于与另一硅氧烷单元共

享并且在另一硅氧烷单元中也用 $O_{1/2}$ 标识的氧。例如,具有化学结构 $(R_3SiO_{1/2})_2$ 的分子对应于 $R_3SiOSiR_3$,其中每个硅氧烷单元的 $O_{1/2}$ 对应于单个氧原子。“Q”型硅氧烷单元具有化学结构 $(SiO_{4/4})$,这意味着它是通过氧连接至四个其它硅氧烷单元的硅原子。“T”型硅氧烷单元具有化学结构 $(RSiO_{3/4})$,其中R为氢、烃基或连接至硅原子的一些其它基团,该硅原子通过氧原子连接至三个其它硅氧烷单元。“D”型硅氧烷单元具有化学结构 $(RR'SiO_{3/4})$,其中R和R'中的每一个为氢、烃基或连接至硅原子的一些其它基团,该硅原子通过氧原子连接至两个其它硅氧烷单元。“M”型硅氧烷单元具有化学结构 $(RR'R'SiO_{1/2})$,其中R、R'和R”中的每一个为氢、烃基或连接至硅原子的其它基团,该硅原子通过氧原子连接至另一硅氧烷单元。

[0016] 使用核磁共振(NMR)光谱分析确定树脂结构。使用Varian XL-400光谱仪记录NMR光谱。对于 1H 、 ^{13}C 和 ^{29}Si 光谱的化学位移参考内部溶剂共振,并且相对于四甲基硅烷报告。

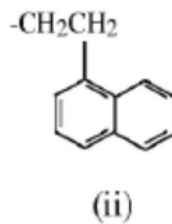
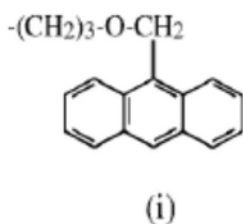
[0017] 除非本文另外指明,否则“分子量”是指重均分子量。使用Waters 600泵、Waters 717自动进样器和Waters 410差示折光计通过凝胶渗透色谱(GPC)测定重均分子量和多分散性(PDI)。

[0018] 使用DSC-Q2000仪器,通过将6-10毫克的干燥树脂(在80°C和133帕斯卡(1mm汞柱)的真空烘箱中干燥10小时的树脂)装入样品皿中,并通过以10°C/分钟的速率从23°C升温至200°C进行测量来测定树脂的玻璃化转变温度(Tg)。

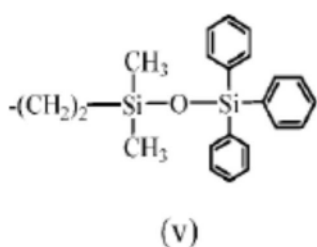
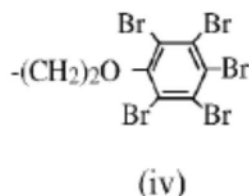
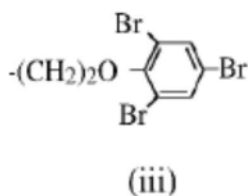
[0019] 本发明的组合物包含可光致固化树脂并且可以由其组成。可光致固化树脂包含以下硅氧烷单元并且可以由其组成: $(HSiO_{3/2})$ 、 $(R^*SiO_{3/2})$ 、 $(Ar^*SiO_{3/2})$ 和任选的 $(ZO)_x(R^*)SiO_{(3-x)/2}$ 和/或 $(ZO)_y(Ar^*)SiO_{(3-y)/2}$ 单元,其中:

[0020] R^* 是可光致固化基团,并且优选地在每次出现时独立地选自由以下组成的组:含环氧基团、含丙烯酸酯基团、丙烯酰氧基基团、乙烯基醚基团和乙烯基基团。理想地,每个 R^* 基团在每次出现时独立地选自由以下组成的组:环氧环己基乙基基团(“CHEP”基团)、缩水甘油氧基丙基基团(“EP”基团)和甲基丙烯酰氧基丙基基团(“MA”基团)。在同一分子内,每个 R^* 基团可以是相同的或它们可以是不同的。

[0021] Ar^* 选自由卤素取代的芳基基团和聚芳基基团组成的组。理想地,每个 Ar^* 基团在每次出现时独立地选自由具有以下化学结构(i)-(v)的那些组成的组:



[0022]



[0023] 在本文为方便起见,对于以上Ar*基团,化学结构使用以下缩写:(i)为“An”,(ii)为“Naph”,(iii)为“TBP”,(iv)为“PBP”;并且(v)为“TPS”。

[0024] Z在每次出现时独立地选自氢和烷基基团。理想地,烷基基团具有一个或多个,并且可为2个或更多、3个或更多、4个或更多、5个或更多、甚至6个或更多碳原子,同时通常含有8个或更少、7个或更少、6个或更少、5个或更少、4个或更少、3个或更少、甚至2个或更少碳原子。理想地,Z在每次出现时独立地选自氢、甲基和乙基基团组成的组。

[0025] 下标x和y在每次出现时独立地为1或2。

[0026] 本发明的光刻胶树脂理想地具有以下平均化学结构(I):

[0027] $(\text{HSiO}_{3/2})_a (\text{R}^*\text{SiO}_{3/2})_b (\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2})_c [(\text{ZO})_x (\text{R}^*)\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d [(\text{ZO})_y (\text{Ar}^*)\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$ (I)

[0028] 其中:

[0029] R*、Ar*、Z以及下标x和y如先前所定义。

[0030] 下标a为树脂中 $(\text{HSiO}_{3/2})$ 硅氧烷单元的平均摩尔比,并且相对于树脂中硅氧烷单元的总摩尔数具有0.50或更大并且可为0.60或更大、甚至0.70或更大,同时通常为0.80或更小并且可为0.70或更小、或甚至0.60或更小的值。

[0031] 下标b是树脂中 $(\text{R}^*\text{SiO}_{3/2})$ 硅氧烷单元的平均摩尔比,并且相对于树脂中硅氧烷单元的总摩尔数具有0.10或更大并且可为0.15或更大、0.20或更大、甚至0.25或更大,同时通常为0.30或更小、0.25或更小、0.20或更小、或甚至0.15或更小的值。

[0032] 下标c是树脂中 $(\text{Ar}^*\text{SiO}_{3/2})$ 硅氧烷单元的平均摩尔比,并且相对于树脂中硅氧烷单元的总摩尔数具有0.10或更大的值,并且可以具有0.20或更大、甚至0.30或更大的值,同时通常具有0.40或更小、0.30或更小、或甚至0.20或更小的值。

[0033] 下标d是树脂中 $(\text{ZO})_x (\text{R}^*)\text{SiO}_{(3-x)/2}$ 硅氧烷单元的平均比率,并且下标e是树脂中 $(\text{ZO})_y (\text{Ar}^*)\text{SiO}_{(3-y)/2}$ 硅氧烷单元的平均摩尔比,并且其中下标d和e的总和具有0或更大的

值,并且可以大于0.001或更大、甚至0.005或更大,并且同时通常足够低,使得总Si-OZ含量基于树酯中Si原子的摩尔数为20摩尔%或更小、18摩尔%或更小、16摩尔%或更小、14摩尔%或更小、12摩尔%或更小、10摩尔%或更小、8摩尔%或更小、6摩尔%或更小、4摩尔%或更小、2.0摩尔%或更小、理想地1.0摩尔%或更小、甚至0.5摩尔%或更小或甚至0.1摩尔%或更小。通常,相对于树脂中硅氧烷单元的总摩尔数,下标d和e的总和为0.20或更小、0.18或更小、0.16或更小、0.15或更小、0.12或更小、0.10或更小、0.08或更小、0.06或更小、0.04或更小、0.03或更小、0.02或更小,并且理想地为0.01或更小,并且可为0.005或更小、甚至0.001或更小。下标x和y在每次出现时独立地为1或2。

[0034] 下标a、b、c、d和e的值的总和为1.00(即,理想地, $a+b+c+d+e=1.00$)。

[0035] 光刻胶树脂和整体组合物可以不含不饱和碳-碳键(即,碳-碳双键和三键)。

[0036] 理想地,组合物是负性光刻胶组合物,其包含光刻胶、光引发剂、溶剂和任选地最多至2重量%的另外添加剂,或由其组成。

[0037] 相对于负性光刻胶组合物重量,负性光刻胶组合物通常包含浓度为10重量%或更大的光刻胶树脂,并且可以包含20重量%或更大、30重量%或更大、甚至40重量%或更大,同时通常包含50重量%或更小,并且可以包含40重量%或更小、30重量%或更小、甚至20重量%或更小的光刻胶树脂。

[0038] 负性光刻胶组合物通常包含浓度为1重量%或更大、或2重量%或更大,同时通常为3重量%或更小,并且可为2重量%或更小的光引发剂,其中重量%是相对于负性光刻胶组合物重量而言的。

[0039] 当可光致固化基团R*是含环氧基团或乙烯基醚基团时,光引发剂是阳离子光引发剂(也称为光酸发生剂或PAG)。阳离子光引发剂是在暴露于光时发生光化分解的化学品。发生这种分解时,生成了活性阳离子物质和阴离子物质。换句话讲,阳离子光引发剂包含活性阳离子物质和阴离子物质。在一些实施方案中,阳离子物质包括鎓盐。鎓盐可包括二芳基鎓盐、三芳基硫鎓盐或四芳基磷鎓盐。在一些实施方案中,阴离子物质选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 和 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 的组。PAG的示例包括双(4-十二烷基苯基)碘鎓六氟锑酸盐; (对十二烷基苯基) (对甲基苯基) 碘鎓六氟锑酸盐; (对异丙基苯基) (对甲基苯基) 碘鎓四(五氟苯基) 硼酸盐; 二苯基碘鎓硝酸盐、二苯基碘鎓六氟磷酸盐、(4-氟苯基) 二苯基硫三氟甲磺酸盐、N-羟基萘酰亚胺三氟甲磺酸盐、(4-碘苯基) 二苯基硫三氟甲磺酸盐、(4-甲氧基苯基) 二苯基硫三氟甲磺酸盐、(4-苯氧基苯基) 二苯基硫三氟甲磺酸盐、三芳基硫六氟磷酸盐、三苯基硫全氟代-1-丁烷磺酸盐、三苯基硫三氟甲磺酸盐、三(4-叔丁基苯基) 硫全氟代-1-丁烷磺酸盐、双(4-叔丁基苯基) 碘鎓全氟代-1-丁烷磺酸盐和双(4-叔丁基苯基) 碘鎓对甲苯磺酸盐。

[0040] 当可光致固化基团R*是含丙烯酸酯基团、丙烯酰氧基基团或乙烯基基团时。光引发剂是自由基光引发剂。自由基光引发剂是在暴露于光时发生光化分解的化学品。发生这种分解时,生成了活性自由基以诱导含丙烯酸酯基团、丙烯酰氧基基团或乙烯基基团的聚合。自由基光引发剂不受限制并且可以选自有效促进交联反应的任何已知的自由基型光引发剂。(b) 光引发剂的示例包括二乙氧基苯乙酮(DEAP)、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香异丙醚、二乙氧基咕吨酮、氯-噻吨酮、偶氮-双异丁腈、N-甲基二乙醇胺二苯甲酮、4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮、1-羟基环己基-

苯基-甲酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮、2-二甲基氨基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮以及它们的组合。

[0041] 负性光刻胶组合物包含浓度通常为49重量%或更大,并且可为50重量%或更大、60重量%或更大、70重量%或更大、甚至80重量%或更大,同时通常为89重量%或更小、或甚至80重量%或更小、70重量%或更小、60重量%或更小、或甚至50重量%或更小的溶剂,其中重量%是相对于负性光刻胶组合物重量而言的。合适的溶剂的示例包括甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、2-庚酮、甲基戊基酮(MAK)、环戊酮、环己酮、乳酸烷基酯如乳酸乙酯、1,2-丙二醇单甲基醚单乙酸酯(PGMEA)、亚烷基二醇单烷基酯、乙酸丁酯、2-乙氧基乙醇和3-乙氧基丙酸乙酯。

[0042] 负性光刻胶组合物可以包含另外的添加剂,诸如选自敏化剂、表面活性剂和猝灭剂的任何一种添加剂或多于一种添加剂的任何组合。敏化剂可用于通过吸收第一波长的辐射并发射第二波长的辐射,从而将发射的辐射传递至光引发剂来增强光引发剂的活性。表面活性剂可用于改善基板上的组合物涂层或基板上的底层的均匀性。猝灭剂包括碱性材料诸如有机胺。合适的猝灭剂包括在US2003/0017415的第306至315段中列出的化合物、在US8148043中提及的有机碱添加剂以及在US10990012中发现的氧杂胺(oxaamines)。具体示例包括叔芳胺诸如2-(2-氨基苯基)-异吲哚-1,3-二酮;1-(2-((1H-1,2,3-苯并三唑-1-基甲基)氨基)苯基)乙酮;1-((2,3-二甲基-苯氨基)-甲基)-吡咯烷-2,5-二酮;1-(2-甲基-4-苯氨基-3,4-二氢-2H-喹啉-1-基)-庚-1-酮;2-((3-氟-4-甲基-苯基氨基)-甲基)-苯酚、N,N-二乙基苯胺;三(1-甲基-乙醇-2-基)-胺;三(2-(3'-甲基丁基氧基)乙基)-胺;三(2-(己氧基)乙基)-胺;三(2-(甲氧基甲氧基)乙基)-胺。相对于负性光刻胶组合物重量,另外的添加剂的组合浓度可为0重量%或更大、甚至1重量%或更大,同时通常为2重量%或更小、或甚至1重量%或更小。

[0043] 本发明的方法是一种用于制备光学发光二极管显示器的方法,其中该方法包括以下步骤:(a)提供包括多个二极管像素的基板,诸如硅晶片;(b)将本文所述的负性光刻胶组合物涂布到包括多个二极管像素的基板上;(c)使驻留在二极管像素上的负性光刻胶组合物暴露于光,以使负性光刻胶组合物中的光刻胶树脂固化,以在二极管像素上形成透镜贴片;(d)用碱性水溶液冲洗掉未暴露/未固化的负性光刻胶组合物;(e)将平坦化聚合物施涂在基板和透镜贴片上;以及(f)使平坦化聚合物固化。

[0044] 步骤(b)理想地包括将本发明的负性光刻胶组合物旋涂到基板上。用于将负性光刻胶组合物施涂到基板上的替代性的合适方法包括喷涂、浸涂、狭缝涂布和凹面涂布。

[0045] 步骤(c)理想地包括使负性光刻胶组合物通过掩模暴露于光以选择性地使负性光刻胶组合物的某些部分暴露于光,以引起暴露于光的负性光刻胶组合物中的光刻胶的固化。优选地,掩模仅允许驻留在二极管像素上的负性光刻胶组合物部分的暴露,使得光刻胶在二极管像素上固化成透镜贴片。

[0046] 步骤(d)在步骤(c)之后进行,并且包括将未固化的负性光刻胶组合物从基板上冲洗掉,从而仅留下固化部分。用碱性水溶液完成冲洗。理想地,碱性水溶液包括四甲基氢氧化铵的水溶液(2.35重量%至2.62重量%浓度)。碱性水溶液的其他示例为胆碱、氢氧化钠、

氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨、乙胺、丙胺、二乙胺、二丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、乙基二甲胺、三乙醇胺、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯和1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯。

[0047] 平坦化聚合物是可固化聚合物,将其施涂在基板上的固化光刻胶上并且填充在固化光刻胶部分之间的空间中以在基板上形成平坦表面。可以通过旋涂、喷涂、浸涂、狭缝涂布或凹面涂布来施涂平坦化聚合物。在施涂平坦化聚合物之后,使其固化以在基板上形成固化的聚合物涂层。

[0048] 固化的平坦化聚合物理想地具有比负性光刻胶组合物的RI低至少0.1的RI。固化或未固化的负性光刻胶组合物和光刻胶树脂具有1.55或更大并且可为1.60或更大、1.65或更大的RI。在21-23℃下使用632纳米光通过椭圆光度法测定RI。

[0049] 实施例

[0050] 表1标识了用于制备以下实施例的材料。

[0051] 表1

组分	来源
烯丙基缩水甘油醚	西格玛奥德里奇公司
4-乙烯基-1-环己烯 1,2-环氧化物	西格玛奥德里奇公司
9-(羟甲基)蒽	西格玛奥德里奇公司
氢氧化钠	西格玛奥德里奇公司
3-溴丙烯	西格玛奥德里奇公司
乙烯基苯	西格玛奥德里奇公司
9-乙烯基蒽	西格玛奥德里奇公司
1,1,-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二硅氧烷	盖尔斯公司
三氯硅烷	西格玛奥德里奇公司
2,4,6-三溴苯基烯丙基醚	西格玛奥德里奇公司
五溴苯基烯丙基醚	西格玛奥德里奇公司
1,4-丁二醇乙烯基醚	西格玛奥德里奇公司
甲苯	西格玛奥德里奇公司
丙二醇甲基醚乙酸酯 (“PGMEA”)	西格玛奥德里奇公司
卡斯特铂催化剂 (Karstedt's Platinum catalyst)	盖尔斯公司
(对异丙基苯基)(对甲基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐	盖尔斯公司
三乙氧基硅烷	盖尔斯公司
1-苯基三甲氧基硅烷	盖尔斯公司
二月桂酸二丁基锡 (“DBTDL”)	盖尔斯公司
光引发剂 1 (C ₂₆ H ₂₇ O ₃ P)	可作为 IRGACURE™ 819 从巴斯夫公司 (BASF) 获得
(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷	可作为 DOWSIL™ Z-6040 从陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 获得
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	可作为 DOWSIL™ Z-6030 从陶氏化学公司获得
(对异丙基苯基)(对甲基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐	盖尔斯公司

[0053] IRGACURE是巴斯夫公司 (BASF SE Company) 的商标。DOWSIL是陶氏化学品公司的

商标。

[0054] 氢化倍半硅氧烷 (HSQ) 树脂合成

[0055] 根据以下文献中的教导,在处于甲苯中的浓硫酸的存在下,使用三氯硅烷的受控水解制备HSQ树脂:Frye,C.L.;Collins,W.T.;J.Am.Chem.Soc.92(19);1970,5586-5588。HSQ树脂具有2,200的重均分子量和2.78的多分散性指数。相对于硅的摩尔数,羟基和烷氧基的摩尔数小于0.1重量%。

[0056] 9-烯丙氧基蒽合成

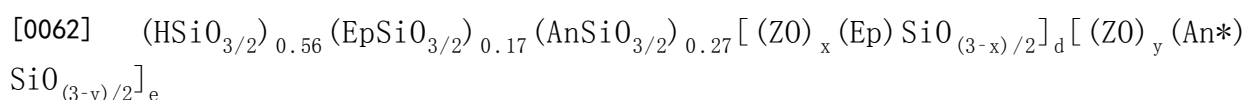
[0057] 通过使208.3g的9-(羟甲基)蒽(西格玛奥德里奇公司)、121.0g的2-溴丙烯(西格玛奥德里奇公司)和1.5g氢氧化钠在500g甲苯中在70℃下反应6小时来制备9-烯丙氧基蒽(CAS#125340-11-6)。6小时后,将混合物冷却至25℃并用乙酸中和,然后过滤。在40℃下通过旋转蒸发器除去挥发物。在乙醇中重结晶成黄色结晶粉末。¹H-NMR(CDCl₃):d 8.42(m, 3H), 8.02(d, 2H), 7.50(m, 4H), 6.10(m, 1H), 5.41(s, 2H), 5.38(d, 1H), 5.25(d, 1H), 4.20(d, 2H)。

[0058] (3-(蒽-9-基甲氧基)丙基)三乙氧基硅烷合成

[0059] 通过使9-烯丙氧基蒽(22.2g)和三乙氧基硅烷(16.5g)在处于甲苯(100g)中的卡斯特铂催化剂(0.02g)的存在下在60℃下反应3hrs来制备3-(蒽-9-基甲氧基)丙基三乙氧基硅烷。反应完成后,添加0.5g活性炭并搅拌30min。冷却至25℃并通过0.4微米膜过滤器过滤。通过旋转蒸发器(40℃/100帕斯卡)除去挥发物,得到澄清且淡黄褐色的液体。¹H-NMR(CDCl₃):d.8.61(s, 2H), 8.45(d, 2H), 8.20(d, 2H), 7.70(m, 4H), 5.68(s, 2H), 4.62(m, 8H), 4.05(2H), 1.42(2H), 1.28(9H), 0.56(2H)。

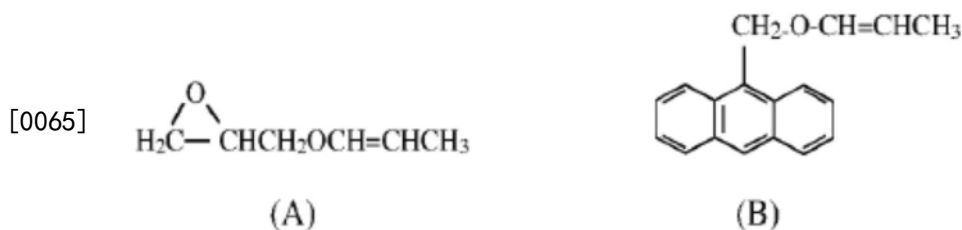
[0060] 实施例1:

[0061] 实施例(Ex)1具有以下结构(I)形式的平均化学结构:



[0063] 其中该材料具有通过GPC测定的4,920的重均分子量和3.05的多分散性(PDI),并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0064] 以如下方式制备实施例1:将1000克(g)由在25重量%甲苯中的75重量%HSQ树脂组成的HSQ树脂溶液(其中重量%是相对于HSQ树脂溶液重量而言的)添加到三升烧瓶中。添加107.8g烯丙基缩水甘油醚、331.6g的9-(羟甲基)蒽和0.080g卡斯特铂催化剂。将混合物在80℃下搅拌并通过¹H核磁共振(NMR)光谱法监测反应。在80℃下搅拌6小时后,向溶液中添加10g活性炭,并在80℃下再搅拌1小时,然后使其冷却至25℃。通过0.45微米聚四氟乙烯(PTFE)过滤器过滤溶液,并使用旋转蒸发器(40℃/133帕斯卡)溶剂交换为PGMEA。将所得的PGMEA溶液稀释至30重量%固体(非挥发物含量,“NVC”,在120℃下30分钟),然后通过0.2微米PTFE过滤器过滤以获得最终产物。储存在高密度聚乙烯瓶中。该溶液主要是实施例1,但也含有少量的以下游离异构化单体-0.6重量%的A和1.5重量%的B,如通过¹H NMR所测定的:



[0066] 实施例2:

[0067] 实施例2具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0068] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.59}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.24}[(\text{ZO})_x(\text{Ep})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0069] 其中该材料具有通过GPC测定的4,857的重均分子量和3.03的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0070] 以与实施例1类似的方式制备实施例2,不同之处在于使用100克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、10.78g烯丙基缩水甘油醚、33.16g的9-(羟甲基)蒽、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。

[0071] 储存在高密度聚乙烯瓶中。该溶液主要是实施例2,但也含有少量的游离异构化单体A(0.5重量%)和B(1.3重量%),如通过 ^1H NMR所测定的。

[0072] 实施例3:

[0073] 实施例3具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0074] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.68}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.15}[(\text{ZO})_x(\text{Ep})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0075] 其中该材料具有通过GPC测定的5,554的重均分子量和3.12的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0076] 以与实施例1类似的方式制备实施例3,不同之处在于使用500毫升烧瓶与100克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、10.78g烯丙基缩水甘油醚、19.91g的9-(羟甲基)蒽、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。

[0077] 储存在高密度聚乙烯瓶中。该溶液主要是实施例2,但也含有少量的游离异构化单体A(0.5重量%)和B(1.0重量%),如通过 ^1H NMR所测定的。

[0078] 实施例4:

[0079] 实施例4具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0080] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.53}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.27}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0081] 其中该材料具有通过GPC测定的7,821的重均分子量和4.50的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0082] 以与实施例1类似的方式制备实施例4,不同之处在于使用500毫升烧瓶与100克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、10.78g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、33.16g的9-(羟甲基)蒽、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。

[0083] 储存在高密度聚乙烯瓶中。该溶液主要是实施例2,但也含有少量的游离异构化单体B(1.7重量%),如通过 ^1H NMR所测定的。

[0084] 实施例5:

[0085] 实施例5具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0086] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.63}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.17}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0087] 其中该材料具有通过GPC测定的33,966的重均分子量和18.65的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0088] 以与实施例1类似的方式制备实施例5,不同之处在于使用500毫升烧瓶与100克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、10.78g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、22.12g的9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。

[0089] 储存在高密度聚乙烯瓶中。该溶液主要是实施例2,但也含有少量的游离异构化单体B(1.0重量%),如通过 ^1H NMR所测定的。

[0090] 实施例6:

[0091] 实施例6具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0092] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{NaphSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{Naph})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0093] 其中该材料具有通过GPC测定的9,538的重均分子量和3.31的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0094] 以与实施例1类似的方式制备实施例6,不同之处在于使用250毫升烧瓶与100克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、8.79g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、21.84g乙烯基萘代替9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0095] 实施例7:

[0096] 实施例7具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0097] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0098] 其中该材料具有通过GPC测定的9,264的重均分子量和9.00的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0099] 以与实施例1类似的方式制备实施例7,不同之处在于使用250毫升烧瓶与50.00克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、8.84g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、25.51g的1,1,1-三甲基-3,3,3-三苯基-1-乙基二硅氧烷代替9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0100] 实施例8:

[0101] 实施例8具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0102] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.20}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0103] 其中该材料具有通过GPC测定的13,538的重均分子量和5.98的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0104] 以与实施例1类似的方式制备实施例8,不同之处在于使用250毫升烧瓶与50.00克(g)HSQ树脂溶液、5.84g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、17.02g的1,1,1-三甲基-3,3,3-三苯基-1-乙基二硅氧烷代替9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特

特铂催化剂和2.0g活性炭。储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0105] 实施例9:

[0106] 实施例9具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0107] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.35}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$.

[0108] 以与实施例8类似的方式制备实施例9,不同之处在于使用29.80g的1,1-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二硅氧烷、2.0g活性炭。实施例9具有9562的重均分子量和4.32的多分散性以及相对于硅原子浓度小于1.0摩尔%的Si-OZ含量。

[0109] 实施例10:

[0110] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{TPSSiO}_{3/2})_{0.40}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TPS})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$.

[0111] 以与实施例8类似的方式制备实施例10,不同之处在于使用34.04g的1,1-二甲基-3,3,3-三苯基-1-乙烯基二硅氧烷、2.0g活性炭。实施例9具有9728的重均分子量和4.56的多分散性以及相对于硅原子浓度小于1.0摩尔%的Si-OZ含量。

[0112] 实施例11:

[0113] 实施例11具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0114] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{TBPSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{TBP})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$.

[0115] 其中该材料具有通过GPC测定的8,350的重均分子量和3.12的PDI并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0116] 以与实施例1类似的方式制备实施例11,不同之处在于使用250毫升烧瓶与100.00克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、8.79g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、54.40g的2,4,6-三溴苯基烯丙基醚代替9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0117] 实施例12:

[0118] 实施例12具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0119] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.15}(\text{PBPSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{PBP})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$.

[0120] 其中该材料具有通过GPC测定的8,215的重均分子量和3.08的PDI,并且Si-OZ含量小于1摩尔%。

[0121] 以与实施例1类似的方式制备实施例12,不同之处在于使用250毫升烧瓶与100.00克(g)HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、8.79g的4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚、74.85g五溴苯基烯丙基醚代替9-(羟甲基)蒎、0.024g卡斯特铂催化剂和2.0g活性炭。储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0122] 实施例13:

[0123] 实施例13具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0124] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{MASiO}_{3/2})_{0.15}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{MA})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$.

[0125] 其中SiOZ含量为12.5摩尔%,该材料具有通过GPC测定的17,027的重均分子量和

5.89的PDI。

[0126] 通过将50g PGMEA、20.0g (3-(萘-9-基甲氧基)丙基)三乙氧基硅烷、12.4g三氯硅烷和6.21g甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷合并并在500毫升烧瓶中来制备实施例13。在搅拌的同时,在20℃下经1小时的时间段向该混合物中添加200克PGMEA和6.61g水的溶液。添加完成后,在20℃下继续搅拌2小时。将所得树脂溶液转移到1升分液漏斗中,并用100毫升去离子水洗涤。弃去相分离的水。将剩余的浑浊溶液转移到1升梨形烧瓶中并添加大约20g乙醇。使用旋转蒸发器在40℃和500帕斯卡压力下对溶液进行汽提,用PGMEA稀释至30重量%固体,然后通过0.20微米PTFE过滤器过滤以获得实施例13。储存在HDPE瓶中。

[0127] 实施例14:

[0128] 实施例14具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0129] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{MASiO}_{3/2})_{0.15}(\text{NapSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{MA})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{Nap})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0130] 其中Si-OZ含量为10.9摩尔%,该材料具有通过GPC测定的11,884的重均分子量和6.53的PDI。

[0131] 通过将50g PGMEA、5.0g 1-萘基三甲氧基硅烷、9.93g三氯硅烷和10.0g甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷合并并在500毫升烧瓶中来制备实施例14。在搅拌的同时,在20℃下经1小时的时间段向该混合物中添加200克PGMEA和5.27g水的溶液。添加完成后,在20℃下继续搅拌2小时。将所得树脂溶液转移到1升分液漏斗中,并用100毫升去离子水洗涤。弃去相分离的水。将剩余的浑浊溶液转移到1升梨形烧瓶中并添加大约20g乙醇。使用旋转蒸发器在40℃和500帕斯卡压力下对溶液进行汽提,用PGMEA稀释至30重量%固体,然后通过0.20微米PTFE过滤器过滤以获得实施例14。储存在HDPE瓶中。

[0132] 实施例15:

[0133] 实施例15具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0134] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{VESiO}_{3/2})_{0.15}(\text{AnSiO}_{3/2})_{0.30}[(\text{ZO})_x(\text{VE})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d[(\text{ZO})_y(\text{An})\text{SiO}_{(3-y)/2}]_e$

[0135] 其中“VE”对应于 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$, Si-OZ含量为7.8摩尔%,该材料具有通过GPC测定的5,946的重均分子量和3.34的PDI。

[0136] 通过将100克HSQ树脂(25重量%,在甲苯中)、33.16g 9-烯丙氧基萘和0.016g卡斯特铂催化剂合并并在500毫升烧瓶中来制备实施例15。将混合物在80℃下搅拌4小时,然后冷却至23℃。将溶液过滤,然后添加8.22g的1,4-丁二醇乙烯基醚和0.5g的DBTDL。在60℃下搅拌3小时,然后添加2.0g活性炭。再搅拌1小时,然后冷却至25℃。将溶液过滤并真空汽提。添加PGMEA以形成30重量%固体在PGMEA中的溶液。将溶液通过0.2微米PTFE过滤器过滤以获得实施例15。储存在HDPE瓶中。

[0137] 比较例A:

[0138] 比较例(Comp Ex)A具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0139] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.25}[(\text{ZO})_x(\text{Ep})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d$

[0140] 其中下标d在所有x值上小于0.01,该材料具有通过GPC测定的7,034的重均分子量和3.21的PDI。

[0141] 通过向1升烧瓶中添加200g的HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、32.3g烯丙基缩

水甘油醚和0.24g卡斯特铂催化剂来制备比较例A。将混合物在80℃下搅拌2小时。向溶液中添加5重量%活性炭,并在23℃下继续混合1小时。将溶液过滤并对其进行真空汽提,并将溶剂与PGMEA交换,以形成30重量%的树脂溶液。将树脂溶液通过0.2微米PTFE过滤器过滤并储存在高密度聚乙烯瓶中。

[0142] 比较例B:

[0143] 比较例B具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0144] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.25}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d$

[0145] 其中下标d在所有x值上小于0.01,该材料具有通过GPC测定的10,520的重均分子量和4.76的PDI。

[0146] 以与比较例A类似的方式制备比较例B,不同之处在于使用500毫升烧瓶、100g HSQ树脂溶液(25重量%,在甲苯中)、14.6g 4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚,以及0.12g卡斯特铂催化剂。

[0147] 比较例C:

[0148] 比较例C具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0149] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{STSiO}_{3/2})_{0.20}(\text{CHEpSiO}_{3/2})_{0.20}[(\text{ZO})_x(\text{CHEp})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_d$

[0150] 其中“ST”是 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ 并且Ph是苯基,下标d在所有x值上小于0.01,该材料具有通过GPC测定的7,520的重均分子量和4.76的PDI。

[0151] 以与比较例A类似的方式制备比较例C,不同之处在于使用500毫升烧瓶、100g HSQ树脂(25重量%,在甲苯中)、11.7g 4-乙烯基-1-环己烯1,2-环氧化物代替烯丙基缩水甘油醚,以及9.82g苯乙烯和0.12g卡斯特铂催化剂。

[0152] 比较例D:

[0153] 比较例D具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0154] $(\text{HSiO}_{3/2})_{0.50}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.38}[(\text{HO})_x(\text{Ph})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_{0.12}$

[0155] 其中“Ph”是指苯基基团,并且比较例D具有通过GPC测定的21,800的重均分子量和3.16的PDI,并且Si-OZ含量为12.0摩尔%。

[0156] 根据US7756384中的教导通过氯硅烷的水解制备比较例D。

[0157] 比较例E:

[0158] 比较例E具有以下结构(I)形式的平均化学结构:

[0159] $(\text{MeSiO}_{3/2})_{0.38}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.34}[(\text{HO})_x(\text{Me})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_{0.12}[(\text{HO})_x(\text{Ph})\text{SiO}_{(3-x)/2}]_{0.16}$

[0160] 其中“Ph”是指苯基基团,并且比较例E具有通过GPC测定的2,430的重均分子量和1.55的PDI,并且SiOZ含量为28.0摩尔%。

[0161] 根据US7,756,384中的教导通过18.69g甲基三氯硅烷和26.44g苯基三氯硅烷的水解来制备比较例E。

[0162] 比较例F:

[0163] 比较例F是比较例D和3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷的共混物。通过将为在PGMEA中的30重量%溶液的形式的8g比较例D与2g(3-缩水甘油氧基丙基)三甲氧基硅烷合并,并且在25℃下混合以形成均匀混合物来制备。

[0164] 实施例16:

[0165] 通过将40克实施例1和10克比较例1在100毫升高密度聚乙烯瓶中共混以形成均匀

混合物来制备实施例16。

[0166] 实施例和比较例的表征

[0167] 在负性光刻胶组合物中表征实施例和比较例中的每一个。

[0168] 通过将0.06g的作为光酸发生剂(PAG)的(对异丙基苯基)(对甲基苯基)碘鎓四(五氟苯基)硼酸盐与20g各实施例和比较例的样品合并来制备实施例1-12和16中的每一个和每个比较例的负性光刻胶组合物。混合直到PAG溶解。通过0.2微米PTFE过滤器过滤混合物,以获得包含处于PGMEA溶剂中的30重量%树脂和1重量%PAG的负性光刻胶组合物。

[0169] 通过向树脂的30重量%溶液中添加3重量%光引发剂1并混合以形成均匀溶液,然后通过0.2微米PTFE过滤器过滤以获得包含处于PGMEA中的30重量%树脂和1重量%光引发剂1的负性光刻胶组合物来形成组合物,从而制备实施例13-15的负性光刻胶组合物。

[0170] 将各负性光刻胶组合物旋涂到标准单面4英寸抛光低电阻率晶片或双面抛光傅立叶变换红外(FTIR)晶片上,旋转速度为1500转/分钟,加速度为5000,时间为20秒,除非另外说明。使用Karl Suss CT62旋涂机。将晶片在90℃下预烘烤60秒,随后使用融合UV装置进行宽带紫外线(UV)照射(0.5焦耳/平方米)。将旋涂的晶片在90℃下后烘烤60秒。

[0171] 以如下方式表征负性光刻胶组合物涂层:在UV照射之前“初生(as spun)”和通过UV照射和后烘烤“固化后”。

[0172] 玻璃化转变温度(Tg)。测量干燥树脂样品的Tg。通过将树脂在真空炉中在80℃和133帕斯卡压力下干燥10小时来制备树脂的干燥树脂样品。使用DSC-Q2000仪器,使用6-10毫克树脂和在23℃至200℃范围内10℃/分钟的升温测量干燥树脂的Tg。

[0173] 涂层质量。如果涂层没有明显缺陷且是均匀的,则它是“良好的”。如果涂层有可见缺陷、不均匀并且具有发粘表面,则它是“不良的”。

[0174] 涂层厚度。使用来自J.A.的椭圆仪通过椭圆光度法测定涂层厚度。乌拉姆公司(Woollam Company)使用波长在200纳米至900纳米范围内的光源。厚度测定为涂布晶片上的9次测量的平均值。另外确定9次测量的标准偏差(SD)。

[0175] 折射率。在测量涂层厚度的同时通过椭圆光度法测定折射率(RI)。使用用于测量椭圆光度法的程序测量固化前后的RI,但报告在632纳米的光波长下测量的RI。

[0176] 溶剂和显影剂溶解度。测定涂层在PGMEA和TMAH中的溶解度。对于PGMEA,在用大约20毫升PGMEA旋涂(在Karl Suss CT62旋涂机上,1500转/分钟,5000加速度,20秒)的同时冲洗涂布晶片。测量冲洗前后的涂层厚度,并将溶解度报告为通过冲洗实现的%涂层厚度损失。对于TMAH,将涂布晶片在TMAH水溶液(2.8重量%TMAH)中在30℃下浸泡5分钟。测量浸泡前后的涂层厚度,并将溶解度报告为通过浸泡实现的%涂层厚度损失。至少98.0%的损失表明在该溶剂中的溶解度。

[0177] 表2给出实施例的表征并且表3给出比较例的表征。“ND”表示未测定。

[0178] 表2

[0179]

样品	初生或 固化后	Tg (°C)	涂层 质量	厚度 (Å)	SD	RI	PGMEA 溶 解度 (%厚 度损失)	TMAH 溶解 度 (%厚度 损失)
实施例 1	初生	>150	良好	11,233	55	1.620	100	100
	固化后		良好	11,076	102	1.621	0.00	0.21
实施例 2	初生	>150	良好	11,159	12	1.598	100	100
	固化后		良好	11,050	31	1.593	0.00	0.11
实施例 3	初生	>150	良好	11,101	15	1.558	100	100
	固化后		良好	10,338	127	1.558	0.00	0.00
实施例 4	初生	135	良好	11,087	50	1.628	100	100
	固化后		良好	10,896	36	1.633	0.00	0.00
实施例 5	初生	137	良好	18,520	135	1.580	100	100
	固化后		良好	20,756	462	1.584	0.00	19.80
实施例 6	初生	>150	良好	11,245	37	1.575	100	100
	固化后		良好	11,250	59	1.570	0.67	1.20
实施例 7	初生	150	良好	12,950	56	1.570	100	97.00
	固化后		良好	12,887	120	1.578	0.00	1.47
实施例 8	初生	150	良好	12,976	34	1.551	100	100
	固化后		良好	12,948	37	1.550	0.00	0.17
实施例 9	初生	>150	良好	11,234	36	1.580	100	65.10
	固化后		良好	11,248	40	1.578	0.00	0.45

[0180]

实施例 10	初生	>150	良好	11,356	46	1.585	100	20.10
	固化后		良好	11,420	32	1.583	0.00	0.35
实施例 11	初生	>150	良好	12,505	23	1.590	100	100
	固化后		良好	11,950	45	1.595	0.00	1.50
实施例 12	初生	>150	良好	10,235	28	1.620	100	100
	固化后		良好	10,321	42	1.625	0.00	1.10
实施例 13	初生	>150	良好	13,205	75	1.631	100	100
	固化后		良好	13,256	89	1.628	0.00	1.20
实施例 14	初生	>150	良好	10,546	45	1.584	100	100
	固化后		良好	10,567	78	1.591	0.00	0.00
实施例 15	初生	>150	良好	7,394	25	1.624	100	100
	固化后		良好	7,422	43	1.638	0.00	2.70
实施例 16	初生	>150	良好	11,101	15	1.577	100	100
	固化后		良好	10,293	49	1.577	0.00	0.40

[0181] 表3

[0182]

样品	初生或 固化后	Tg (°C)	涂层 质量	厚度 (Å)	SD	RI	PGMEA 溶 解度 (%厚 度损失)	TMAH 溶解 度 (%厚度 损失)
比较例 A	初生	>150	良好	9,484	32	1.456	100	100
	固化后		良好	9,455	32	1.457	0.00	0.39
比较例 B	初生	>150	良好	13,056	78	1.451	100	100
	固化后		良好	12,890	67	1.452	0.00	0.36
比较例 C	初生	ND	良好	13,100	56	1.497	100	100
	固化后		良好	12,980	43	1.502	0.00	0.00
比较例 D	初生	ND	良好	14,500	34	1.529	100	98.5
	固化后		良好	14,356	45	1.529	100	98.0
比较例 E	初生	ND	良好	6,200	15	1.515	100	2.5
	固化后		良好	6,120	10	1.520	100	2.6
比较例 F	初生	ND	不良	12,350	630	1.510	100	100
	固化后		不良	12,210	436	1.510	12.50	63.5