



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111007698 B

(45) 授权公告日 2023.08.25

(21) 申请号 201911170223.1

G03F 7/027 (2006.01)

(22) 申请日 2019.11.26

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101717068 A, 2010.06.02

申请公布号 CN 111007698 A

CN 102830589 A, 2012.12.19

(43) 申请公布日 2020.04.14

JP 2000206683 A, 2000.07.28

CN 102520591 A, 2012.06.27

(73) 专利权人 江苏汉拓光学材料有限公司

审查员 杨晓曦

地址 201612 上海市松江区中心路1158号9

号楼4-5楼

(72) 发明人 周翼 王忍 孙友松 毛国平

傅志伟

(74) 专利代理机构 上海智晟知识产权代理事务

所(特殊普通合伙) 31313

专利代理师 林高锋

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

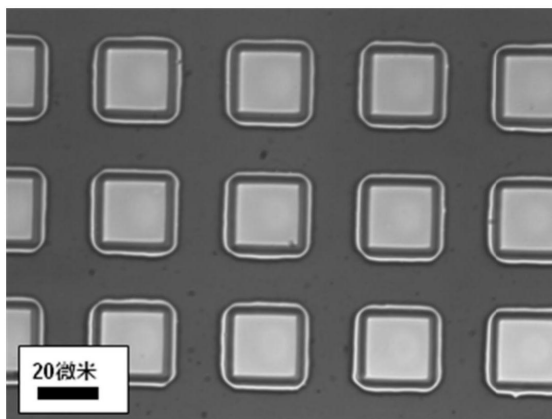
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物、
光刻胶及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,所述生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物包括以下组分:a) 室温稳定且不胶凝的明胶水溶液;b) 水溶性光引发剂;以及c) 可聚合单体,其包括多官能团的可交联的单体。本申请还涉及一种利用上述光刻胶组合物制备的光刻胶及其制备方法。本申请的光刻胶除了涂胶后的烘干步骤以外,全部光刻工艺过程都在室温下进行,且光刻胶和光刻工艺过程中无三废产生,节省能源且环境友好。



1. 一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,其特征在于,所述生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物包括以下组分:a)室温稳定且不胶凝的明胶水溶液;b)水溶性光引发剂,包括下述中的一种或几种:柠檬酸铁铵,草酸铁铵,Irgacure 2959, Quantacure BTC, Quantacure BPQ, Quantacure QTX, Quantacure ABP, Irgacure 907, Irgacure 369,和 Darocure1173;以及,c)可聚合单体,包括下述中的一种或几种:丙烯酰胺,二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯,N,N-亚甲基双丙烯酸酯,多官能团丙烯酸酯,丙烯酰吗啉,季戊四醇三丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),乙氧基化双酚F二丙烯酸酯,乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,和乙烯基吡咯烷酮;其中,

所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液通过下述方法来制备:将明胶加入水中,加热使得明胶溶于水,配制成明胶水溶液,然后将明胶水溶液加热到100-120℃,并保持0.3-18小时以对明胶进行高温降解改性,改性完成后将溶液降至室温,得到所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液;

或者,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液通过下述方法来制备:直接采用水解明胶来制备。

2. 如权利要求1所述的生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,其特征在于,当固含量为15%时,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液在25℃下的粘度为1.5cP-150cP。

3. 如权利要求2所述的生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,其特征在于,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液在25℃下的粘度为2.5cP-40cP。

4. 如权利要求1所述的生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,其特征在于,其还包括下述中的一种或几种:粘度调节剂、填料、颜料、染料、抗菌剂、阻聚剂、流平剂、和粘附性增加剂。

5. 一种使用如权利要求1所述的生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物来制备生物基水溶性负性紫外光刻胶的方法,所述方法包括向a)室温稳定且不胶凝的明胶水溶液中加入b)水溶性光引发剂、以及c)可聚合单体,形成溶液后再用亲水性滤膜过滤,得到所述生物基水溶性负性紫外光刻胶。

6. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,所述亲水性滤膜的孔径为0.45微米。

7. 如权利要求5所述的方法,其特征在于,以质量为基准计且只计算固体部分时,a)室温稳定的明胶水溶液、b)水溶性光引发剂、和c)可聚合单体的用量比例为:5-30%:0.01-6%:0.1-30%。

8. 一种通过如权利要求5-7中任一项所述的方法制备的生物基水溶性负性紫外光刻胶。

一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物、光刻胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及光刻胶技术领域,具体来说,涉及一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物、光刻胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 光刻胶是微电子技术中微细图形加工的关键材料之一,特别是近40年来大规模和超大规模集成电路的发展,更是大大促进了光刻胶的研究开发和应用;其中最具有革命性意义的进展是1982年化学放大光刻胶(chemical amplification)概念的提出和应用(Ito, Adv.Polym.Sci.,2005,172,37)。根据光刻胶化学反应机理可分为负性胶和正性胶两大类,曝光后不溶为负性胶(简称负胶),曝光后可溶为正性胶(简称正胶)。

[0003] 目前广泛应用的光刻胶大多是溶剂型的,使用人工合成的聚合物作为成膜树脂,在生产时会产生溶剂挥发等环境有关的问题,长期对工作人员与环境均有危害,不利于经济与环境的可持续发展。水性光刻胶,或称水基光刻胶,是指采用水为溶剂的光刻胶,因此是绿色环保的产品,一直受到很大重视;但由于其分辨率较低,目前只能应用于对分辨率要求不高的领域或特别的应用。

[0004] 1991年,美国专利US5045435报道了基于聚丙烯酸酯类共聚物乳液(latex)的水基光刻胶负胶,基于光引发的自由基聚合,在曝光后采用1%碳酸钠水溶液显影,可以获得25微米的图形(L/S,Line/Space)。

[0005] 1999年,Fréchet等人报道了基于聚(2-异丙烯基-2-恶唑啉)的水基光刻胶(J.Polym.Sci.,A.,1999,vol.37,125)。采用水为溶剂,4-甲氧基苯基-二甲基銻鎓盐三氟甲基磺酸为光酸,经254nm曝光后,再经PEB(post exposure Bake),再采用水显影,得到了1.5微米的图形(L/S)。

[0006] 2002年,美国专利US6379865报道了基于光敏性聚酰亚胺的水基光刻胶(含少量有机溶剂),采用电泳的方式涂胶,在金属表面形成保形的涂层(conformal coating),经紫外曝光后,采用0.2%醋酸水溶液显影。

[0007] 2004年,中国专利CN1145651C报道了一种基于乙烯基醚类为聚合物主链、侧基为缩醛保护的 β -酮酸的负性水基光刻胶,经曝光产出的光酸催化缩醛基团去保护,在加热后(PEB,post exposure bake)脱羧,分子极性大大降低,得到不溶于水的聚合物,显影后得到负胶图形。使用的显影液为常规的四甲基氢氧化铵水溶液。

[0008] 2017年,中国专利申请CN106773533A公开了基于基因重组蜘蛛丝蛋白的水基光刻胶,采用电子束曝光,纯水显影,分辨率可达500nm。

[0009] 2019年,厦门大学物理科学与技术学院林友辉、刘向阳等人报道了通过化学修饰,在侧基引入丙烯酸酯官能团,赋予了羊毛角蛋白的光敏特性,采用水溶性光引发剂Irgacure 2959,成功开发了新型羊毛角蛋白水基光刻胶,并用于构筑高精度角蛋白微图案。曝光后采用水为显影剂,分辨率可达2微米。这一工作开拓了羊毛角蛋白作为软物质生

物材料在组织工程、药物科学、和光电子器件等方面的应用(Adv.Mater.,2019,31,1900870)。

[0010] 生物基材料来源广泛,种类繁多,很多具有水溶性或经处理后具有水溶性,是水基光刻胶的重要原料。明胶(Gelatin)是一种重要的生物基材料,它是胶原蛋白的水解产物,是一种无脂肪的高蛋白,且不含胆固醇,是一种天然营养型的食品增稠剂。明胶亦是一种强有力的保护胶体,乳化力强,进入胃后能抑制牛奶、豆浆等蛋白质因胃酸作用而引起的凝聚作用,从而有利于食物消化。

[0011] 食用明胶是使用新鲜动物皮、骨,经分类、脱脂、漂洗、中和、水解等十几道工序提取的胶原蛋白,淡无色至淡黄色薄片状或粉粒状末,无臭、无味,含有人体必需的18种氨基酸,应用于食品工业作赋形剂、增稠剂、用于啤酒作澄清剂,是食品工业广泛应用的添加剂,且广泛应用于药用胶囊。工业用明胶主要应用于胶黏剂,分散剂,照相胶片,及化妆品等领域。

[0012] 明胶按生产方法分为酸法水解(A型)、碱法水解(B型);明胶按原材料分为骨明胶、皮明胶,还有清真级别的明胶;明胶按用途可分为药用明胶、食用明胶、和工业明胶(含照相明胶)。(参见:R.Schrieber and H.Gareis,《Gelatine Handbook》,Wiley-VCH,2007.)。

[0013] 食用明胶为白色或浅黄褐色、半透明、微带光泽的脆片或粉末,几乎无臭、无味。不溶于冷水,但能吸收5倍量的冷水而膨胀软化。明胶溶于热水,冷却后形成凝胶,这是明胶的重要特征。明胶可溶于乙酸、甘油、丙二醇等多元醇的水溶液;不溶于乙醇、乙醚、氯仿及其他多数非极性有机溶剂。

[0014] 明胶作为一种生物基水溶性高分子,是重要的可再生资源,是很好的水基光刻胶的原料(成膜树脂)。事实上,早在1843年,Fox Talbot就发明了由重铬酸盐明胶(dichromated Gelatin)组成的光刻胶,曝光后采用温水显影,氯化铁作为刻蚀剂(参见A.Reiser,《Photoreactive Polymers,The Science and Technology of Resists》,1989,John Wiley&Sons;Page 3-4.)。1963年,美国专利US3101270报道了采用柠檬酸铁铵为光敏剂的光固化体系,结合双氧水引发的自由基聚合反应;同时该专利也报道了明胶作为成膜树脂(binder)的光固化体系。

[0015] 1974年,美国专利US3802889介绍了一种使用明胶替代高分子聚合物的水性负性光刻胶。该水性负性光刻胶包含明胶,光敏性铁盐(柠檬酸铁铵)和多种不同官能度的丙烯酸酰胺类单体;在曝光、显影后,用于Cr的湿法刻蚀,制作掩膜版。此光刻胶的组分主要以水为溶剂(含少量甲醇,约15%),在双氧水溶液中定影,再采用热水显影,在生产与使用过程中均避免了使用有机溶剂,是一种绿色环保的光刻胶,很有意义。但该光刻胶组合物有一个大的缺点,其需要在 $37.7 \pm 1.1^\circ\text{C}$ 涂胶,且显影时显影液需在 71.1°C 水温中显影;最后还要在 37.7°C 温水冲洗,因此在使用工艺上具有相当的不便性。

发明内容

[0016] 本申请之目的在于提供一种可在常温下涂胶及常温下显影的水性负性光刻胶,且不含甲醇或其他有机溶剂,采用100%的水溶剂。

[0017] 本申请之目的首先在于提供一种以生物基材料为成膜高分子树脂的水溶性负性紫外光刻胶组合物,其包含改性明胶,光引发剂和带有交联基团的单体。可在常温下涂胶及

显影的水性负性光刻胶。

[0018] 本申请之目的还在于提供一种利用如上所述的光刻胶组合物制备光刻胶的方法。

[0019] 本申请之目的还在于提供一种通过如上所述的方法制备的光刻胶。

[0020] 为了解决上述技术问题,本申请提供下述技术方案。

[0021] 在第一方面中,本申请提供一种生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物,其特征在于,所述生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物包括以下组分:a) 室温稳定且不胶凝的明胶水溶液;b) 水溶性光引发剂;以及,c) 可聚合单体,其包括多官能团的可交联的单体。

[0022] 在第一方面的一种实施方式中,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液通过下述方法来制备:将明胶加入水中,加热使得明胶溶于水,配制成明胶水溶液,然后将明胶水溶液加热到100-120℃,并保持0.3-18小时以对明胶进行高温降解改性,改性完成后将溶液降至室温,得到所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液。

[0023] 在第一方面的一种实施方式中,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液通过下述方法来制备:直接采用水解明胶来制备。在一种具体实施方式中,所述水解明胶可为酶降解的明胶。

[0024] 在第一方面的一种实施方式中,当固含量为15%时,所述室温稳定且不胶凝的明胶水溶液在25℃下的粘度为1.5cP-150cP,优选地为2.5cP-40cP。

[0025] 在第一方面的一种实施方式中,所述水溶性光引发剂包括下述中的一种或几种:柠檬酸铁铵,草酸铁铵,Irgacure 2959,Quantacure BTC,Quantacure BPQ,Quantacure QTX,Quantacure ABP,Irgacure 907,Irgacure 369,和Darocure1173。

[0026] 在第一方面的一种实施方式中,所述可聚合单体包括下述中的一种或几种:丙烯酸胺,二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酯, N,N-亚甲基双丙烯酸酯,双官能团丙烯酸酯,多官能团丙烯酸酯,丙烯酸吗啉,季戊四醇三四丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),乙氧基化双酚F二丙烯酸酯,乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,和乙烯基吡咯烷酮。

[0027] 在第一方面的一种实施方式中,所述生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物还包括下述中的一种或几种:粘度调节剂、填料、颜料、染料、抗菌剂、阻聚剂、流平剂、和粘附性增加剂。

[0028] 在第二方面中,本申请提供一种使用如第一方面所述的生物基水溶性负性紫外光刻胶组合物来制备生物基水溶性负性紫外光刻胶的方法,所述方法包括向a) 室温稳定且不胶凝的明胶水溶液中加入b) 水溶性光引发剂、以及c) 可聚合单体,形成溶液后再用亲水性滤膜过滤,得到所述生物基水溶性负性紫外光刻胶。

[0029] 在第二方面的一种实施方式中,所述亲水性滤膜的孔径为0.45微米。

[0030] 在第二方面的一种实施方式中,以质量为准计且只计算固体部分时,a) 室温稳定的明胶水溶液、b) 水溶性光引发剂、和c) 可聚合单体的用量比例为:5-30%:0.01-6%:0.1-30%。

[0031] 在第三方面中,本申请提供一种通过如第二方面所述的方法制备的生物基水溶性负性紫外光刻胶。

[0032] 与现有技术相比,本发明的积极效果在于:1) 纯天然的生物基成膜材料(如明胶等)是能降解和可再生的环保材料;2) 水作为溶剂的水基光刻胶没有有机溶剂对环境的污染问题;3) 全部光刻工艺过程都在室温下进行(涂胶后的烘干步骤除外),包括涂胶和显影,

方便操作,节省能源;以及4)光刻胶和光刻工艺过程中无三废产生,所用材料都可直接排放,环境友好。

附图说明

[0033] 图1为根据实施例3的水基光刻胶形成的光刻图形,20微米的柱形图形。暗色的部分为非曝光区,膜厚约2微米。

具体实施方式

[0034] 本申请的技术内容主要包括三部分:生物基材料的预处理,光刻胶配制和光刻工艺。下面将更加详细地描述这三部分。

[0035] 生物基材料的预处理

[0036] 生物基材料来源不同,处理方法不同,组成性能千差万别,要作为光刻胶材料应用一般要进行预处理。而且不同的性能的光刻胶需要不同的性能的成膜高分子材料,所以生物基材料的预处理方法和要求也不同。

[0037] 一般方法是,将一定冻力的明胶(分子量不同)加入水,加热至40-50℃使得明胶溶于水,配制成一定浓度的明胶水溶液,对明胶进行高温降解改性,改性完成后将溶液降至室温,形成室温稳定的水溶液。控制加热温度和加热时间可以得到不同的性能的明胶材料。

[0038] 光刻胶配制

[0039] 向上述经过处理的明胶中溶液加入一定比例的光敏基(聚合引发剂)和带有交联基团的单体以及其它添加剂(根据需要而定),待溶解形成溶液后使用0.45μm孔径(孔径大小根据需要而定)的亲水性滤膜过滤得到光刻胶组合物。

[0040] 光引发剂包括柠檬酸铁铵,草酸铁铵,Irgacure 2959,Quantacure BTC,Quantacure BPQ,Quantacure QTX,Quantacure ABP,Irgacure 907,Irgacure 369,或Darocure1173(微溶于水)等。参见魏杰、金养智编著的专著《光固化涂料》,化学工业出版社,2005。

[0041] 单体包括丙烯酰胺,二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺,N,N-亚甲基双丙烯酰胺,双官能团丙烯酰胺,多官能团丙烯酰胺,丙烯酰吗啉,季戊四醇三四丙烯酸酯,三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA),乙氧基化双酚F二丙烯酸酯,乙氧基化双酚A二丙烯酸酯,或乙烯基吡咯烷酮等。

[0042] 光刻胶的组分还可包括光敏剂,粘度调节剂,填料,颜料(colorant),染料,抗菌剂、热阻聚剂,流平剂,粘附性增加剂(Adhesion Promoter)等。流平剂包括陶氏化学的Tergitol NP-10,Tergitol NP-20,Tergitol NP-30,Tergitol NP-40,Tergitol TMN-6,Tergitol TMN-10,Triton X-405,Triton HW-1000,ECOSURF LF-45;信越公司的Olfine D-10PG,PD-200W,PD-004等。粘附性增加剂包括硅烷偶联剂,如乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷,3-氨丙基三甲氧基硅烷,3-氨丙基三乙氧基硅烷,3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷,3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷,N-2-(氨乙基)-3-氨丙基三甲氧基硅烷等。

[0043] 光刻工艺

[0044] 本文所述的光刻工艺包括提供一基底,将上述光刻胶组合物在室温下涂覆于该基

底上,干燥后使用紫外光透过掩模板进行曝光,曝光后在合适的显影溶液中室温显影,显影完成后使用去离子水冲洗,干燥后即可得到在基材上留下的掩模板上的图形。

[0045] 实施例

[0046] 下面将结合本申请的实施例,对本申请的技术方案进行清楚和完整的描述。如无特别说明,所用的试剂和原材料都可通过商业途径购买。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例提供一种明胶改性方法,所使用明胶为250g冻力的明胶原料,具体步骤为:称取15g冻力为250g的明胶,溶于85g水中,升温至100℃并保持18小时,然后降至室温,得到室温稳定的明胶水溶液,并记为A-1。其粘度为40cP;25℃。采用芬氏粘度计测量;根据粘度测定标准GB/T 10247-2008。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例提供一种明胶改性方法,所使用明胶为100g (gram) 冻力的明胶原料,具体步骤为:称取15g冻力为100g的明胶,溶于85g水中,升温至100℃并保持10小时,然后降至室温,得到室温稳定的明胶水溶液,并记为A-2。其粘度为14cP;25℃。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例涉及配胶。向100g经过处理的明胶A-1加入1g柠檬酸铁铵和1.5g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.02g Tergitol NP-30,待完全溶解后使用0.45μm孔径亲水性滤膜过滤,得到根据实施例3的水基光刻胶。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例涉及配胶。向100g经过处理的明胶A-2 100g加入2g柠檬酸铁铵和2g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.02g Tergitol NP-30,待完全溶解后使用0.45μm孔径亲水性滤膜过滤,得到根据实施例4的水基光刻胶。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例涉及配胶。将水解明胶(15%固含水溶液的粘度为10cP;供应商为河北成大明胶有限公司)15g溶于100g水中,然后向其中加入1g柠檬酸铁铵和1.5g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.05g Tergitol NP-30,待完全溶解后,使用0.45μm孔径亲水性滤膜过滤,得到根据实施例5的水基光刻胶。

[0057] 实施例6

[0058] 本实施例涉及配胶。向100g经过处理的明胶A-2 100g(粘度为14cP;25℃)加入1g Irgacure 2959和2g N,N-亚甲基双丙烯酰胺,0.05g Tergitol NP-30,待完全溶解后使用0.45μm孔径亲水性滤膜过滤,得到根据实施例6的水基光刻胶。

[0059] 实施例7

[0060] 本实施例涉及光刻工艺。在常温下(23℃),将根据实施例3-6的水基光刻胶使用旋涂工艺涂覆于硅片上,转速为300r/min,旋涂时间为30s。涂覆完成后在80℃的热板上烘干约60至90s。得到的水基光刻胶的膜厚约0.5至5微米。然后将涂好光刻胶的硅片置于掩模板下并贴紧,使用宽波段汞灯光源,曝光能量约为400mJ/cm²紫外光曝光,然后在常温下使用1%浓度的过氧化氢水溶液进行显影30s-60s,显影完成后使用去离子水冲洗30s,得到紫外光透过掩模板图形曝光留下的图形。

[0061] 典型光刻图形结果参见图1,为20微米柱形图形。从图1可知,本文所述的光刻胶可在室温下涂覆,且可在室温下显影。实施例1的水基光刻胶溶液,经零下20℃冷冻一周,再放置于室温化冻后,其粘度保持不变(25℃测试),且光敏性不变。

[0062] 上述对实施例的描述是为了便于本技术领域的普通技术人员能理解和应用本申请。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其它实施例中而不必付出创造性的劳动。因此,本申请不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本申请披露的内容,在不脱离本申请范围和精神的条件下做出的改进和修改都本申请的范围之内。

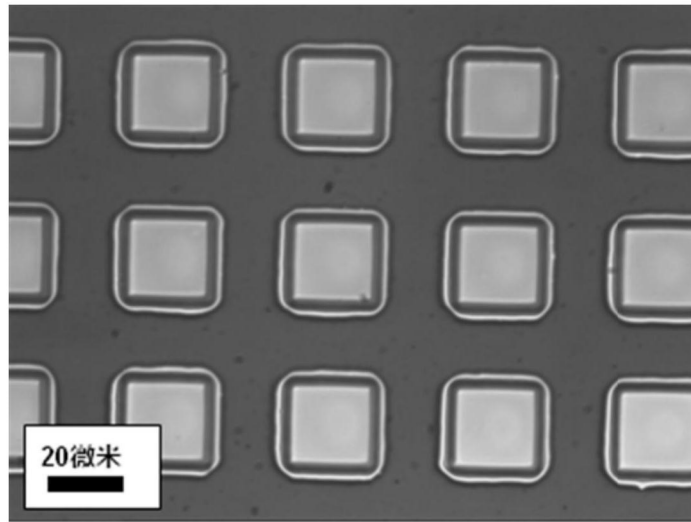


图1