



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107850843 A

(43)申请公布日 2018.03.27

(21)申请号 201680045018.0

(22)申请日 2016.07.25

(30)优先权数据

15002485.9 2015.08.21 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.01.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/001290 2016.07.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/032437 EN 2017.03.02

(71)申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 陈莉惠 帕维尔·麦斯凯万茨

格拉哈姆·史密斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 吴润芝 郭国清

(51)Int.Cl.

G03F 7/004(2006.01)

G03F 7/022(2006.01)

权利要求书3页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

基底上的图案化堤岸结构和形成方法

(57)摘要

一种使用光致抗蚀剂组合物制造具有改进的非润湿性质的堤岸结构以在基底上形成阱区的光刻方法,所述光致抗蚀剂组合物包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯,和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂。可使用喷墨法将有源材料沉积到所述阱区中。可以通过这种方法制造滤色器阵列和光电子器件如OLED器件。

1. 一种用于制造堤岸结构的方法,所述堤岸结构在基底上限定阱区,所述方法按顺序包括以下步骤:

- a. 制备包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂的溶液;
- b. 将所述溶液涂覆在所述基底上以形成膜;
- c. 加热所涂覆的基底以除去任何溶剂;
- d. 使用辐射源和光掩模以对所涂覆的基底进行图案曝光;
- e. 使所述基底显影以除去曝光或未曝光区域之一中的薄膜,以使得另一区域中的未除去材料形成限定未覆盖基底的阱区的堤岸;和f. 加热所述显影的基底。

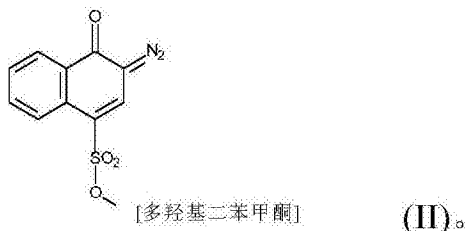
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤a)中,所述溶液中的甲酚酚醛清漆树脂浓度是30重量%或更低。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂含有聚(乙二醇)基团。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂含有衍生自具有末端羟基或羧基基团的全氟烷基基团的基团。

5. 根据权利要求1至4中的一项或多项所述的方法,其中所述多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯是在4位或5位被二苯甲酮基团的磺酸酯取代的2-重氮萘-1-醌,所述二苯甲酮基团被2个或3个羟基基团进一步取代。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯是根据式(II)的4-磺酸酯:



7. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的方法,其还包括以下步骤:

g. 将至少一种有源材料沉积在由未除去的光致抗蚀剂的堤岸和所述基底限定的所述阱区中,以形成覆盖并接触所述基底的至少一个有源材料层。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中使用喷墨法将至少一个有源层以有源材料溶液的形式沉积。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中在滤色器阵列中所述基底是透明的并且其中所述至少一个有源层含有着色剂。

10. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述基底是导电的并且所述至少一个有源材料层与第二导电层电接触。

11. 根据权利要求7或8所述的方法,其中存在至少第一有源层和第二有源层,其中所述第一有源层与所述基底接触并且是导电的,并且所述第二有源层与第二导电层电接触。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在有机光伏器件(OPV)中所述有源层中的至少一个含有光敏材料。

13. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在电致发光(EL)器件中所述有源层中的至

少一个含有发光的材料。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中所述基底是透明的,并且所述第二上覆导电层是不透明的金属,使得透过所述基底发光。

15. 根据权利要求13所述的方法,其中所述基底是不透明的,并且所述第二上覆导电层是透明的,使得从所述器件的与所述基底相反的一侧发光。

16. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在电泳 (EP) 器件中所述有源层中的至少一个含有分散在液体中的带电颜料颗粒。

17. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在有机薄膜晶体管 (OTFT) 器件中所述有源层中的至少一个含有有机半导体或带电荷的材料。

18. 根据权利要求10或11所述的方法,其中在电润湿 (EW) 器件中所述有源层中的至少一个含有有色液体。

19. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的方法,其中在步骤e) 期间曝光的光致抗蚀剂的显影是负性的,使得未曝光区域被去除,并且不溶的曝光区域形成所述堤岸结构。

20. 根据权利要求1至6中的一项或多项所述的方法,其中在步骤e) 期间曝光的光致抗蚀剂的显影是正性的,使得曝光区域被去除,并且不溶的未曝光区域形成所述堤岸结构。

21. 根据权利要求8所述的方法,其中在步骤a) 的所述溶液中,甲酚酚醛清漆树脂的重量%与非离子氨基甲酸酯二醇含氟表面活性剂的重量%的比率在2:1至10:1的范围内。

22. 根据权利要求21所述的方法,其中通过喷墨沉积的有源材料溶液是水性的。

23. 根据权利要求8所述的方法,其中通过喷墨沉积的有源材料溶液是有机的,并且在步骤a) 的所述溶液中甲酚酚醛清漆树脂的重量%与非离子氨基甲酸酯二醇含氟表面活性剂的重量%的比率为2:1至100:1。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中在步骤a) 的所述溶液中甲酚酚醛清漆树脂的重量%与非离子氨基甲酸酯二醇含氟表面活性剂的重量%的比率为7:1至50:1。

25. 根据权利要求1至8中的一项或多项所述的方法,其中所述基底上的所述堤岸高度在1.0至3 μ m的范围内。

26. 一种基底上的堤岸结构的图案,其中所述堤岸结构从光致抗蚀剂制剂获得,所述光致抗蚀剂制剂包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯,和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂。

27. 根据权利要求26所述的堤岸结构,其中所述光致抗蚀剂制剂中的甲酚酚醛清漆树脂浓度是30重量%或更低。

28. 根据权利要求26或27所述的堤岸结构,其中所述非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂含有聚(乙二醇)基团。

29. 根据权利要求26至28中的一项或多项所述的堤岸结构,其中所述非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂含有衍生自具有末端羟基或羧基基团的全氟烷基基团的基团。

30. 根据权利要求26至29中的一项或多项所述的堤岸结构,其中所述多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯是在4位或5位被二苯甲酮基团的磺酸酯取代的2-重氮萘-1-醌,所述二苯甲酮基团被2个或3个羟基基团进一步取代。

31. 根据权利要求26至30中的一项或多项所述的堤岸结构,其中甲酚酚醛清漆树脂的重量%与非离子氨基甲酸酯二醇含氟表面活性剂的重量%的比率在2:1至10:1的范围内。

32. 根据权利要求26至31中的一项或多项所述的堤岸结构,其中所述堤岸结构限定阱区,所述阱区含有至少一个一种或多种有源材料的固体层。

33. 根据权利要求26至31中的一项或多项所述的堤岸结构,其中所述堤岸结构限定阱区,所述阱区含有一种或多种有源材料的液体层。

基底上的图案化堤岸结构和形成方法

技术领域

[0001] 根据本发明的实施方式大体涉及特定的光致抗蚀剂制剂在基底上形成结构的用途,更具体地用于在这种基底上形成隔膜、绝缘结构或堤岸结构,并且涉及包括这种结构的有机电子器件或滤色器阵列,和用于制备这种结构的工艺和方法,以及包含这种结构的有机电子器件或滤色器阵列。所述光致抗蚀剂制剂在溶剂中包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯,和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂。

背景技术

[0002] 通过在特定区域沉积呈溶液形式的薄膜材料(有源(active)或无源(passive)材料)以制备有机电子器件如有机电子(OE)器件例如有机场效应晶体管(OFET)或有机发光二极管(OLED)、有机光伏器件(OPV)或用于这些器件中的滤色器阵列需要成本和可制造性。常用技术如使用高温真空沉积的荫罩法昂贵、浪费材料并且需要复杂的机器。一种可能的解决方案将是提供包括图案化堤岸层的基底,所述图案化堤岸层限定了活性组分能够以溶液或液体形式沉积在其中的阱。所述阱含有溶液,使得所述活性组分保留在由所述阱限定的基底区域中。可以使用喷墨以及其它技术将所述溶液引入所述阱中。

[0003] 已知用于在基底上限定这样的受限位置(阱)的堤岸结构及其形成方法。例如,US 2007/0023837 A1、WO 2008/117395 A1、EP 1933393 A1、GB 2,458,454 A、GB 2,462,845 A、US 2003/017360 A1、US 2007/190673 A1、WO 2007/023272 A1和WO 2009/077738 A1分别和共同地是这种已知的结构和方法的代表性公开内容。

[0004] 即使提供了限定阱的堤岸材料的图案化层,在阱区中包含溶液并且使用溶液加工技术在阱区中提供良好的成膜仍然存在问题。由于溶液在限定阱的堤岸层上的接触角通常较低,因此可能发生所述限定阱的堤岸层的不可控的润湿。在最坏的情况下,溶液可能会溢出阱。阱内的有机材料尽可能均匀地铺展在阱底的整个表面上也是重要的。这意味着形成阱的底部并接触有机材料的基底应该与有机溶液具有低接触角(高润湿)(参见图1d)。然而,对于有机层,基底上的接触角不能太低,因为这会导致层的厚度不均匀度增加,特别是当阱区非常小时(参见图1e和图1f)。具有高接触角的堤岸结构和具有低接触角的基底表面的组合允许有机溶液在阱内均匀铺展,特别是在基底和堤岸结构相交的边缘区域。

[0005] 然而,可以用来形成堤岸结构的光致抗蚀剂工艺可以影响基底的润湿性质,所述基底最初被光致抗蚀剂组合物覆盖,并且稍后在处理期间被去除。对于堤岸结构的高接触角对于增加印刷制剂在基底上的工艺窗口也是非常重要的性质。这是因为在将溶液沉积到阱中期间,如果堤岸与印刷制剂的接触角非常高,则能够沉积并保留在阱中的最大体积可以比阱的最大体积大得多(2至6倍)(图1a至图1c)。能够包含在阱中的液体制剂量的这种增加允许实现更大的层厚度。这在制备高分辨率器件期间特别重要,其中期望减小像素尺寸或有源区(active area),但是有源层的厚度需求保持相同或有时甚至更高。

[0006] 为了改变它们的润湿性质,在这些堤岸内或堤岸上使用含氟材料是众所周知的。

例如, Moon等, IEEE Electron Device Let. (IEEE电子器件快报), 32 (8), 1137 (2011); US8765224、GB2462845、EP1905800、W003/083960、US2014/0147950、US7781963、US8217573、EP2391187、JP2008096717、W02014/069478和US2007/0020899分别和共同地是这种已知的结构和方法的代表性公开内容。

[0007] 众所周知, 使用基于甲酚的酚醛清漆 (novolak, 也拼写为 novolac) 树脂作为光致抗蚀剂的组分。例如, 参见 <http://en.wikipedia.org/wiki/photoresist> 中的标题为“DNQ-酚醛清漆光致抗蚀剂 (DNQ-Novolac photoresist)”的章节。重氮萘醌 (DNQ) 光敏化合物 (PAC) 在这种基于酚醛清漆的光致抗蚀剂中的使用也是众所周知的。例如, 参见 <http://en.wikipedia.org/wiki/Diazonaphthoquinone>。其它信息也可以见于 Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology (酚醛树脂: 化学、应用、标准化、安全和生态学); A. Gardziella, L.A. Pilato, A. Knop; Springer Science & Business Media (施普林格科学与商业媒体), 2000; 以及 Diazonaphthoquinone-based Resists (基于重氮萘醌的抗蚀剂); R. Dammel; SPIE 出版社, 1993。也已知一类有用的 DNQ 是以多羟基二苯甲酮的重氮萘醌磺酸酯为基础的那些 (例如, 参见 US 3130048 和 JP 9-031044)。

[0008] US 4587196、US 4719167、US 4863828、US 4906549、US 4943511、US 5153096、US 5478692 和 US 5395728 描述了使用甲酚基酚醛清漆树脂与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯的光致抗蚀剂, 其可任选含有表面活性剂。

[0009] US 2012/0287393 描述了使用甲酚基酚醛清漆树脂与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯的光致抗蚀剂, 其可任选含有含氟表面活性剂 (等)。

[0010] US 6911293 描述了使用甲酚基酚醛清漆树脂与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯的光致抗蚀剂, 其具有未公开结构的专有含氟表面活性剂 MEGAFAC R-08 (Dainippon Ink)。

[0011] JP 08-015858 描述了使用具有甲酚基酚醛清漆树脂 (等) 与含氟表面活性剂如氟化氨基甲酸酯和 2-重氮萘醌磺酸或其聚合酯的光致抗蚀剂制备的印刷板。US 4822713 和 GB 2023858 描述了使用利用甲酚基酚醛清漆树脂 (等) 与含氟表面活性剂如氟化 (甲基) 丙烯酸酯和 2-萘醌磺酸或其聚合酯的光致抗蚀剂制备的印刷板。

[0012] US 8883402 描述了一种光刻工具 (在透明基底上承载电路图案的照相掩模或模板), 其包括氟化聚氨酯作为脱模剂。所述光刻工具可以使用甲酚基酚醛清漆树脂 (等) 与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯 (等) 来制备。

[0013] US 5858547 和 US 6517951 描述了甲酚基酚醛清漆树脂与含氟表面活性剂 (等) 作为平面化层的用途。这种制剂是热固化的并且不含 PAC。

[0014] US 7749676 描述了使用甲酚基酚醛清漆树脂与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯的光致抗蚀剂, 其中以高粘度的氟化硅树脂作为脱模剂。

[0015] US 7338737 和 US 7297452 描述了使用碱溶性树脂 (理想地是衍生自不饱和和羧酸的共聚物) 与各种多羟基二苯甲酮的 2-重氮萘醌-(4-或5-)磺酸酯与表面活性剂 (理想地是基于环氧化物的含氟表面活性剂等) 的光致抗蚀剂。

[0016] US 5368975 描述了使用酚醛清漆树脂 (等)、重氮萘醌磺酸酯 (等) 和非离子低聚氨基甲酸酯化合物的负性光致抗蚀剂。所述氨基甲酸酯化合物含有聚 (氧化乙烯)₃₋₂₅ 基团以及芳族环。虽然三氟甲基基团被公开为芳族环上的任选取代基, 但是整个分子的总氟含量

将非常低。

[0017] US 4613561描述了用于正性光致抗蚀剂的碱性水溶液两步显影方法,其中显影剂包括含氟表面活性剂。

[0018] US 7449280描述了一种光致抗蚀剂组合物,其可以含有氨基甲酸酯含氟表面活性剂(等)。

[0019] 然而,尽管进行了所有这些研究,但仍然需要提供可提供具有必要润湿性质的阱结构的光致抗蚀剂组合物。因此,期望提供正性或负性光致抗蚀剂组合物,其用于形成与喷墨印刷和光刻法相容的堤岸结构,其提供期望的含溶液性质。

[0020] 另外,期望提供形成这种堤岸结构的高分辨率方法,所述方法使用与喷墨印刷和光刻法相容并且无需使用诸如卤碳活性离子蚀刻或其它形成后处理的工艺的方法。更进一步地,期望提供使用这种期望的结构限定材料和结构形成方法制造的OE器件或滤色器阵列。最后,需要在堤岸结构之间的阱中提供具有均匀膜厚度的小的有源区。

发明内容

[0021] 根据本发明的实施方式涵盖用于制造在基底上限定阱区的堤岸结构的方法,所述方法按顺序包括以下步骤:

[0022] -制备包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂的溶液;

[0023] -将所述溶液涂覆在所述基底上以形成膜;

[0024] -加热被涂覆的基底以除去任何溶剂;

[0025] -使用辐射源和光掩模对所涂覆的基底进行图案曝光;

[0026] -使所述基底显影以去除曝光或未曝光区域之一中的薄膜,使得另一区域中的未去除材料形成限定未覆盖基底的阱区的堤岸;并加热所述显影的基底。

[0027] 在一些实施方式中,存在另一个步骤:将至少一种有源材料沉积到由未去除的光致抗蚀剂的堤岸和所述基底限定的阱区中,以形成覆盖并接触所述基底的至少一个有源材料层。理想地,使用喷墨法来沉积所述有源材料。其它实施方式涵盖具有衍生自光致抗蚀剂制剂的堤岸结构的基底,所述光致抗蚀剂制剂包含甲酚酚醛清漆树脂、具有至少一个游离羟基基团的多羟基二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂。

[0028] 根据本发明的一些实施方式涵盖使用含有聚(乙二醇或丙二醇)基团的非离子氨基甲酸酯含氟表面活性剂。在其它实施方式中,所述表面活性剂的氟化部分是由具有末端羟基或羧基基团的全氟烷基基团衍生的基团。根据本发明的其它实施方式涵盖使用在4位或5位被二苯甲酮基团的磺酸酯取代的2-重氮萘-1-醌,所述二苯甲酮基团被2个或3个游离羟基基团取代。

[0029] 所述方法提供具有高质量的限定阱的堤岸结构的基底,所述堤岸结构具有改善的润湿性质。含有氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂的堤岸结构的低润湿性质允许在用有源材料填充阱期间均匀地形成有源区,同时通过用相对低润湿性的围绕有源区的绝缘体/堤岸来增加基底润湿性而使堤岸结构上的溢出风险最小化并改善有源区内的成膜均匀性。此外,使用所描述的方法,所述方法可以容易地用于以低成本在高输出下制造基底。

附图说明

[0030] 下面参照附图描述本发明的实施方式。由于各个组件的尺寸非常小，附图不是按比例绘制的。

[0031] 图1a是阱的最大体积的示意图。图1b示出当堤岸结构具有高接触角时能够极大地超过阱的最大体积。图1c示出当堤岸结构具有低接触角时超过最大体积时的效果。图1d示出当基底对有机材料具有低接触角时有源层的厚度提高。图1e示出在基底对有机材料的接触角过低时能够出现的有源层的一种不均匀性。图1f示出在具有高接触角堤岸壁的低接触角基底上沉积的溶液干燥期间，由于咖啡染色效应而能够出现的有源层的另一种不均匀性。

[0032] 图2a是具有由本发明方法形成的图案化堤岸结构的基底的一个实施方式的侧视图的示意图；图2b是图2a的实施方式的平面图；并且图2c是添加有源层之后的如图2a的侧视图。

[0033] 图3a是一种电子器件的一个实施方式的示意图（侧视图），所述电子器件具有在被堤岸结构隔开两个导电层之间的有源层，并且其中两个导电层在所述堤岸结构的上方和下方是连续的；并且图3b示出电子装置的另一实施方式的侧视图，其中两个导电层都位于堤岸结构之间。

[0034] 图4a至4c（平面图）示出本发明的玻璃/ITO/堤岸结构，其中使用喷墨工艺向由堤岸形成的3种不同尺寸的阱填充OLED绿色发光材料。

[0035] 图4d示出当使用低接触角堤岸时，在整个阱和堤岸上溢出油墨制剂的效果。

[0036] 图4e示出当使用高接触角的有源表面时，喷墨印刷油墨在阱内的非铺展性。

具体实施方式

[0037] 在下文中，除非另有说明，否则所有%都以重量计。

[0038] 酚醛清漆是甲醛与苯酚的摩尔比小于1的酚醛树脂。通常，使用酸催化如草酸、盐酸或磺酸来完成聚合反应。苯酚单元主要通过亚甲基和/或醚基团连接。用于抗蚀剂生产的酚醛清漆的分子量相对较小。抗蚀剂级酚醛清漆的数均分子量 (M_n) 一般在1000与3000之间，其对应于8至20个重复单元，而重均分子量 (M_w) 可以高达20,000。因此，用于抗蚀剂应用的酚醛清漆树脂的多分散性能够相当大。所述树脂具有如此低的分子量，以致于它们有时也被称为低聚物或低聚混合物。它们通常还含有另外的交联试剂，例如二羟甲基-苯酚。

[0039] 本发明的方法使用含有甲酚基酚醛清漆树脂作为主要非挥发性组分的光致抗蚀剂组合物。应当理解，为了本发明的目的，甲酚酚醛清漆树脂主要 (>50%) 含有甲酚衍生物（邻位、间位和对位）作为酚组分。也可存在二甲基苯酚如2,6-二甲基苯酚。如已知（例如参见US 4587196），每种甲酚的相对量能够影响总体性质。甲酚酚醛清漆树脂的合成和制备在本领域中是众所周知的。另外，具有多种性能特征的甲酚基酚醛清漆树脂可从许多制造商购得，包括例如AZ[®]和TI[®]系列 (Microchemicals) 和Bakelite[®]系列 (Hexion)。

[0040] 甲酚酚醛清漆树脂在溶液中的浓度应为至少5%，并且更优选至少15%。在一些实施方式中，溶液中的邻甲酚树脂的量非常优选为30%或更低。人们相信，树脂在溶液中的较低浓度促进了非离子氨基甲酸酯含氟表面活性剂的作用，因为含氟表面活性剂与甲酚酚醛

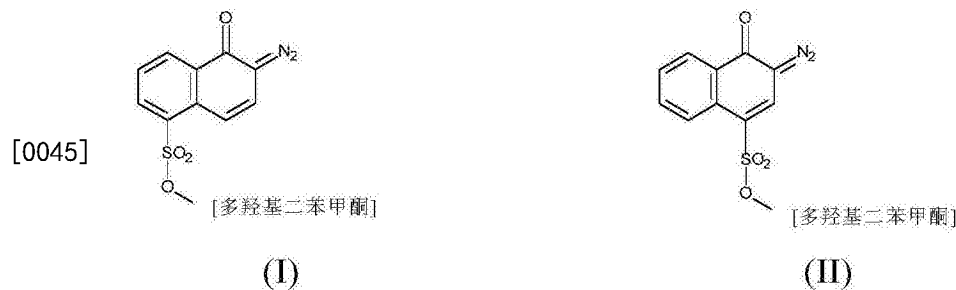
清漆树脂之间的相分离将更显著,并且含氟表面活性剂能够更容易地迁移到堤岸的外表面。

[0041] 本发明的堤岸结构和方法使用光致抗蚀剂组合物,其还含有多羟基-二苯甲酮化合物的光敏重氮萘醌磺酸酯,其中所述二苯甲酮基团具有至少一个羟基基团。

[0042] 重氮萘醌(DNQ)磺酸酯通常用作半导体制造用光致抗蚀剂材料的光敏组分。当暴露于光化辐射时,它们经历沃尔夫(Wolff)重排形成烯酮,所述烯酮在水解后形成茛菪酸。在正性光刻中,认为DNQ作为溶解抑制剂起作用(例如,参见Roy等,Magn. Reson. Chem. (核磁共振化学),41,84-90(2003)),并且光致抗蚀剂膜的曝光区域变得可溶于碱水溶液,而未曝光区域不溶。DNQ也可以用于负性光刻(参见例如US4104070),其中通过使用适当的加工条件或使用额外的组分,曝光区域变得不溶于碱水溶液,而未曝光区域变得可溶。

[0043] 本发明的多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯是离散化合物(或相关化合物的混合物),并且不连接到聚合物骨架上。多羟基二苯甲酮是其中每一分子多羟基二苯甲酮化合物的羟基基团数在2至7的范围内,更优选在3至5的范围内的二苯甲酮。本发明的重氮萘醌化合物的二苯甲酮基团上必须存在至少一个游离羟基基团,更理想地2或3个游离羟基基团。相对于多羟基化的二苯甲酮,哪个羟基基团与重氮萘醌的磺酰基基团连接并不重要,并且所使用的材料可以是单一异构体或者可以是其中DNQ磺酸酯连接到多羟基二苯甲酮的不同位置的异构体的混合物。此外,连接到多羟基二苯甲酮上的重氮萘醌可以多于一个,只要所述二苯甲酮基团上仍然存在至少一个游离羟基基团即可。理想地,每一个多羟基二苯甲酮部分上只有一个重氮萘醌磺酸酯部分。也理想的是,游离羟基基团在二苯甲酮的羰基基团的邻位。其中所有羟基基团都与DNQ连接因此不存在游离羟基基团的具有多羟基二苯甲酮的化合物不是本发明的一部分。

[0044] 本发明的DNQ是2-重氮-1-萘醌,其中根据下式磺酸酯基团在4位或5位:



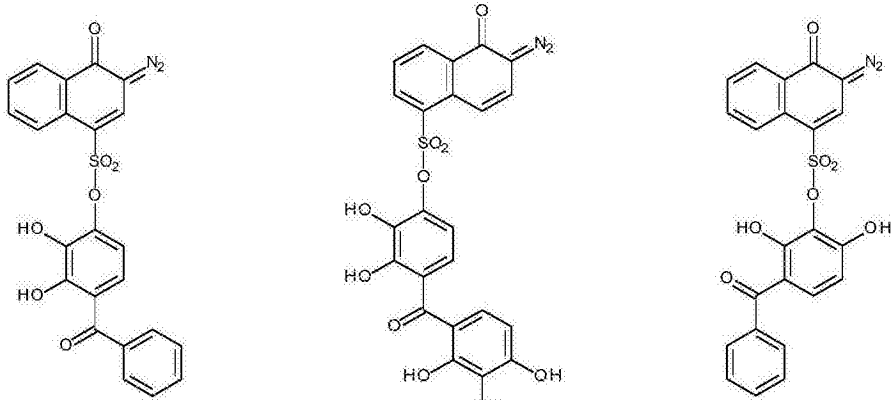
[0046] 式(II)的4-磺酸酯是优选的。

[0047] 多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯的制备在本领域中是众所周知的。通常,将市售的2-重氮-1-萘醌-(4-或5-)磺酰氯与多羟基二苯甲酮在碱性条件下反应,其中多种多羟基二苯甲酮也可商购。

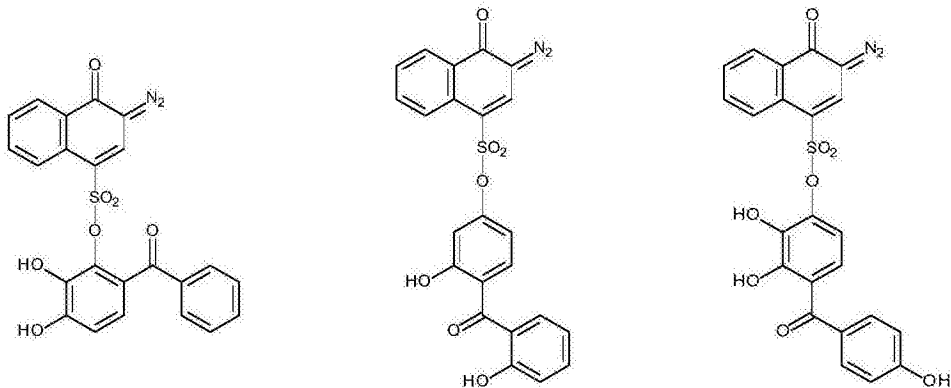
[0048] 多羟基二苯甲酮化合物的一些代表性实例是:

[0049] (a) 多羟基二苯甲酮,例如2,3,4-三羟基二苯甲酮、2,4,4'-三羟基二苯甲酮、2,4,6-三羟基二苯甲酮、2,3,4-三羟基-2'-甲基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、2,4,6,3',4'-五羟基-二苯甲酮、2,3,4,2',4'-五羟基-二苯甲酮、2,3,4,2',5'-五羟基二苯甲酮、2,4,6,3',4',5'-六羟基二苯甲酮和2,3,4,3',4',5'-六羟基二苯甲酮。

[0050] 本发明的DNQ的一些实例包括:



[0051]



[0052] 特别优选的2-重氮-1-萘醌-4-磺酸酯是衍生自2,3,4-三羟基二苯甲酮和2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮的那些,其为单一异构体或异构体的混合物。

[0053] 所述光致抗蚀剂中的多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯的百分比应为至少1%且不超过8%,并且优选在1.5%至5%的范围内。

[0054] 其它PAC可以与本发明的多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯包括其它非多羟基二苯甲酮重氮萘醌磺酸酯组合使用。例如,众所周知重氮萘醌磺酰氯可以与甲酚酚醛清漆树脂反应以直接掺入重氮萘醌部分作为树脂的一部分。然而,虽然重氮萘醌基树脂中可以存在游离的羟基基团,但不存在二苯甲酮基团。尽管这种聚合DNQ不是本发明的DNQ,但它们可以一起用于同一溶液中。

[0055] 本发明的方法使用还包含非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂的光致抗蚀剂组合物。非离子表面活性剂将不含在其使用条件下被离子化或带电荷的基团。可能的可电离或带电荷基团的一些实例将包括磺酸或羧酸或其盐,胺(在酸性条件下)或季氨基基团被排除在外。氨基甲酸酯基团是-N(R)-CO-O-,其中R是H、烷基或芳基基团。二醇是属于其中两个羟基(-OH)基团连接到不同碳原子的醇家族的一类有机化合物中的任何一种。聚二醇是由两个或多个二醇分子的脱水(除去水分子)衍生的二羟基醚。含氟表面活性剂是具有多个氟原子的合成有机氟化合物。它们可以是多氟化的或基于氟碳化合物的(全氟化的)。在任何情况下,它们通常将具有高度氟化的疏水性区域与其它亲水性区域。它们将含有足够的氟原子以相比于类似的碳氢化合物表面活性剂有效降低水的表面张力。氟原子相对较少的化合物可能不提供这些所需的表面活性剂性质。

[0056] 本发明的非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂理想地含有聚(乙二醇)或聚(丙二醇)基团以提供含氟表面活性剂的亲水性区域。聚(乙二醇)具有H-(OCH₂CH₂)_n-OH的形

式,其中n是变量数(理想地,至少3但不大于100,优选不大于25),并且聚(乙二醇基团)是其中一个或两个氧连接到分子的其余部分。同样地,聚(丙二醇)具有 $H-(OCH(CH_3)CH_2)_n-OH$ 的形式,其中n是变量数(理想地,至少3但不大于100,优选不大于25)。对于聚(乙二醇)基团和聚(丙二醇)基团两者,一个或两个氧可以连接到分子的其余部分。聚(乙二醇)取代基的游离端羟基基团可通过用合适的基团取代氢来封端。

[0057] 本发明的非离子氨基甲酸酯二醇含氟表面活性剂理想地含有从具有末端羟基或羧基基团的全氟烷基基团衍生的基团。所述全氟烷基基团可以是直链或支链的,并且可以总共具有2至25个碳原子,理想地2至10个碳原子。在本发明的上下文中还应该理解,“全氟烷基”包括可以被诸如氧的杂原子分隔的 $-(CF_2)_n-$ 的非芳族链。例如,为此目的,包括诸如 $CF_3CF_2-O-CF_2CF_2-$ 或 $CF_3CF_2CF_2-O-CF(CF_3)-$ 的基团(参见Wang等,Environmental Internat., 60, 242 (2013))作为全氟烷基基团。在本发明的上下文中还应该理解,“全氟烷基”可以包括在全氟烷基基团与末端羟基或羧基基团之间的非氟化连接基团。例如,理想的具有末端醇的全氟烷基基团将包括容易获得的2-(全氟烷基)-乙醇($CF_3(CF_2)_nCH_2CH_2OH$;参见US 4219680;也称为Zonyl[®]BA氟调聚物中间体)。在这种情况下,所述连接基团是 $-CH_2CH_2-$ 。另一种理想的全氟烷基醇是N-烷基-N-(2-羟乙基)全氟烷基-磺酰胺($CF_3(CF_2)_nSO_2NR(CH_2CH_2OH)$),其也是可用的。在这种情况下,所述连接基团是 $-SO_2NR(CH_2CH_2)-$ 。其它理想的基团衍生自也广泛可用的全氟烷基羧酸。

[0058] 本发明的非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂优选含有聚(乙二醇)基团和从具有末端羟基或羧基基团的全氟烷基基团衍生的基团。每种类型也可以存在多个基团。具有聚二醇和全氟烷基区域的这些表面活性剂可以如例如US 5350795、US 4792354、US 5491261、US 5509939和US 5039739中所述制备。应该理解的是,这样的表面活性剂通常不是单一的离散化合物,而是位置和链长类似物的混合物,并且通常通过专有的方法限定产品(product-by-process)程序来制造。

[0059] 这种类型的非离子氨基甲酸酯含氟表面活性剂的市售实例包括FluorN 562[™](Cytonix LLC;列举为聚(丙二醇)双[(1,3,3-三甲基,1-(甲氧基-聚(乙二醇))氨基甲酸酯,5-(2-全氟烷基乙醇)氨基甲酸酯)-异佛尔酮]或聚[氧-9-甲基-1,2-乙二基], α -氢- ω -二醚与 α -[[[5-(羧基氨基)-2-羟基-1,3,3,3-三甲基环己基]氨基]碳]- ω -甲氧基聚(氧-1,2-乙二基),双(γ - ω -全氟-C₆₋₁₀烷基)酯和Surflon S-243[™](AGC Seimi Chemical Co.,Ltd)。

[0060] 如本领域中众所周知的,所述光致抗蚀剂组合物将通常含有挥发性非永久性溶剂以在光刻过程中曝光和显影之前辅助将组合物涂覆和铺展在基底上。通常,所述光致抗蚀剂组合物可以通过其中材料溶解或悬浮在溶剂中的溶液工艺沉积,所述溶剂与基底层或存在于基底表面上的其它元件正交。

[0061] 所述溶剂可以是水,水和可混溶的有机溶剂的混合物,或者优选地完全是有机溶剂。所述有机溶剂可以含有氟。非水性溶剂的有用实例包括乙酸甲氧基-2-丙酯(PGMEA)、乳酸乙酯、甲基异丁基酮、甲基乙基酮和乙酸乙酯。氟化非水性溶剂的一些实例包括Cytop-809M[™](可从Asahi Glass购得),FC40[™],FC43[™],FC75[™](都可从Dupont购得)或HFE7000[™](可从3M购得)。

[0062] 合适的溶液工艺的实例包括喷涂、浸涂、网涂或旋涂、凹版印刷、丝网印刷、喷射、

喷墨、压花、点胶 (dispensing) 或雕版印刷。在任何情况下,所述光致抗蚀剂组合物在光图案化之前均匀地沉积在器件的整个有用表面上。

[0063] 在光刻过程中使用本发明的光致抗蚀剂来产生在基底上形成阱的堤岸结构。如本文所定义,术语“光致抗蚀剂”、“光致抗蚀剂树脂”、“光致抗蚀剂组合物”、“光致抗蚀剂制剂”、“光致抗蚀剂聚合物”、“可光图案化”和“光致抗蚀剂工艺”可互换使用并且是指光刻技术领域中所众所周知的材料和工艺。除非特别限定,否则所述材料和工艺可以是如本领域中众所周知的正性或负性。在本发明的上下文中,使用本发明的光致抗蚀剂组合物来形成限定阱的堤岸结构的光刻的曝光和显影工艺通常不是关键的。所述光致抗蚀剂组合物也可以用于浸没式光刻工艺中。本领域普通技术人员完全能够设计、测试和选择适当的工艺来提供期望的堤岸结构。

[0064] 典型的光刻工艺包括如下步骤:清洁和制备基底,干燥基底,旋涂光致抗蚀剂组合物,软烤(典型条件范围是65℃持续120秒至95℃持续300秒),冷却,辐射曝光(典型条件范围是165至200mJ/cm³),曝光后烘烤(任选的;在使用时该步骤的典型条件范围是在50至120℃下2至120分钟),冷却至室温,弛豫时间,显影,漂洗和旋干(dry spinning),并在50至180℃硬烤5至120分钟。应该理解的是,在光加工之后热处理是必要的,但是适当的时间和温度将取决于所使用的材料的性质,并且可以通过简单的实验容易地确定。

[0065] 如本文所用,术语“聚合物”应理解是指涵盖一种或多种不同类型的重复单元(分子的最小构成单元)的主链的分子,并且包括通常已知的术语“低聚物”、“共聚物”、“均聚物”等。此外,应该理解,术语聚合物除了聚合物本身之外还包括来自引发剂、催化剂和伴随这种聚合物合成的其它元素的残余物,其中这样的残余物被理解为未共价结合到其中。此外,尽管这些残余物和其它元素通常在聚合后纯化过程中除去,但它们通常与聚合物混合或共混,以使得当聚合物在容器之间或在溶剂或分散介质之间转移时,它们通常与聚合物一起保留。

[0066] 如本文所用,术语“聚合物组合物”或“光致抗蚀剂组合物”是指至少一种聚合物(甲酚酚醛清漆树脂),并且可向至少一种聚合物中加入一种或多种其它材料(除了多羟基二苯甲酮DNQ和非离子氨基甲酸酯含氟表面活性剂之外)以提供或改性聚合物组合物和或其中的至少一种聚合物的特定性质。应该理解的是,聚合物组合物是用于将聚合物运载到基底以使得能够在其上形成层或结构的载体。示例性的额外材料包括但不限于表面活性剂、染料、溶剂、抗氧化剂、光引发剂、光敏剂、交联部分或试剂、反应性稀释剂、除酸剂、流平剂(leveling agent)和粘合促进剂。

[0067] 此外,应该理解,除了上述示例性材料之外,聚合物组合物还可以涵盖两种或多种聚合物的共混物。

[0068] 如本文所用,术语“堤岸结构”将被理解是指图案化的结构,例如图案化的层,其设置在下面的基底上并且在所述基底上限定可以被有源或功能性材料如染料、半导体或电介质填充的特定结构,例如阱。图案化的堤岸结构包括限定阱的材料,其经选择以使得在所述图案化堤岸结构与其置在其上的基底之间产生表面能反差。通常基底具有较高的表面能,而图案化的堤岸结构具有较低的表面能。通过利用液体溶液迁移并粘附到具有较高表面能的区域即基底的趋势使用绝缘结构或堤岸结构以更容易地限定例如电子器件中的半导体的溶液处理薄膜的有源区。通过将液体限制在给定的区域中,可以根据需要在特定的

器件应用中形成薄膜。

[0069] 如本文所用,术语“基底”将被理解是指限定阱的堤岸结构和阱内的功能材料位于其上的基底。基底通常由可以是刚性(例如玻璃或厚金属)或柔性(例如塑料或薄金属)的固体支撑物组成。基底可以是透明的或不透明的。所述支撑物可具有多个底层,所述底层在整个表面上能够是均匀的或者被图案化。均匀底层的实例包括绝缘层、隔离层、光吸收不透明层、反射层、散射层、防光晕层、平面化层、粘合层等。

[0070] 图案化底层的实例包括遮光层、绝缘层、金属化层、粘合层等。对于许多类型的光电子器件,将在器件的有源区下方或相邻的支撑物上设置控制元件。这些控制元件(例如,TFT电路)通常从位于器件内的其它位置的电路接收信号和电力,并且随后向有源区供给和发送信号和电力。这些连接通过位于基底中的导电金属总线或线路来实现。任何控制结构的所有部分都应被视为基底的一部分。

[0071] 如上文所讨论,本发明涉及一种具有图案化堤岸结构的基底,所述图案化堤岸结构限定了限制有源层的阱,其中所述堤岸结构是通过光刻工艺由特定的光致抗蚀剂制剂形成的。图2a至图2c示出根据本发明的具有图案化堤岸结构1的基底的一部分的示意图。在图2a中,存在基底2,其具有上表面3,其上存在由光致抗蚀剂组合物形成的堤岸结构4的图案,所述光致抗蚀剂组合物含有甲酚酚醛清漆树脂、多羟基二苯甲酮化合物的重氮萘醌磺酸酯和非离子氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂。所述堤岸结构具有不平行于基底表面3的壁边缘5。阱区6在壁边缘5与基底上表面3之间延伸。如图2b中所示,在一个实施方式(正方形网格图案)的平面图中,阱区6由堤岸结构4的壁边缘5和基底上表面3限定。图2c示出其中有源材料已经被引入阱区(也称为有源区)6中以形成至少一个有源层7,所述有源层7覆盖基底表面3并且在堤岸结构的壁5之间延伸。

[0072] 通过将适当的有源材料以液体形式或作为溶剂中的溶液引入由堤岸结构限定的阱中来实现有源层7的形成。当使用溶剂来施加有源材料溶液以形成有源层时,所述溶剂可以是水性(仅水或者水和可混溶的有机溶剂的混合物)或有机溶剂。施加有源层材料的方法不是关键的,并且可以使用诸如喷墨、分配器(dispenser)、喷嘴涂覆、凹版印刷、凸版印刷等技术来进行。喷墨法是优选的。

[0073] 当含有有源材料的液体用分配器施加时,在施用的开始和结束时优选通过回抽操作等来控制来自分配器的液体排出。在一些实施方式中,有源层保持液体形式。在其它实施方式中,有源材料在施加时呈液体形式但没有溶剂,并且如果需要,通过适当的处理固化到有源区6中。当材料处于溶液中时,通过干燥去除溶剂来形成有源区6。用于这些工序的设备、条件和技术是本领域普通技术人员已知的并且描述于文献中。

[0074] 由于堤岸结构限定了将包含有源层的阱,因此基底上的堤岸的高度应该至少足以防止所施加的有源层溢出。应该理解的是,在有源材料作为液体或溶液施加的情况下,由于堤岸结构的非润湿性,溶液的最大高度可以大于堤岸结构的高度。堤岸结构的高度(在基底上方)应该在500nm至20 μ m之间,优选在0.8至10 μ m之间,并且最优选在1.0至3 μ m之间。

[0075] 通常,在根据本发明的一些优选的电子器件实施方式中,有源层7的厚度为1nm(在单层的情况下)至20 μ m。在其它实施方式中,该厚度范围为100nm至10 μ m,而在另外的其它实施方式中为100nm到1 μ m,但其它厚度或厚度范围也被考虑并且因此在本发明的范围内。在任何情况下,有源层在其工作状态下的厚度不应大于堤岸的高度。

[0076] 根据器件的需要和有源层的材料,堤岸结构的轮廓可以是正性(底部(最靠近于基底)较宽并且顶部较窄)或负性(底部较窄并且顶部较宽)。如本领域中已知,这些轮廓可以由用于形成堤岸结构的材料选择和光致抗蚀剂工艺而形成。正性堤岸结构是优选的。

[0077] 由于堤岸结构包围具有有限尺寸的有源区,所以将存在最少3个堤岸结构,并且在任何两个堤岸(或者堤岸的相对部分,如果堤岸是非线性的话)之间必须有一定最小距离。由于有源区不限于任何特定的形状,所以堤岸不一定必须是线性的或彼此平行的。阱(以及所产生的有源区)的形状可以包括但不限于条纹、矩形、正方形(如图2b所示)、菱形、梯形或三角形。这些中的任何一种在直线相交的交点处可能具有圆角。所述形状也可以是没有任何直线边的形状,例如椭圆形或圆形。

[0078] 有源区的最小宽度是器件类型和设计的问题,因为这些因素影响分辨率。这是因为随着堤岸结构变得越来越宽,有源区将彼此越来越远。例如,对于有源区形状为矩形的OLED,下表示出用于一显示器尺寸的这些元件之间的一种代表性关系:

显示器分辨率 (每英寸像素)	有源区宽度 (μm)	堤岸宽度 (μm)
100	75	10
200	32	10
300	23	5
400	16	5
500	12	5

[0080] 对于许多实施方式,期望两个相对的堤岸宽度的总和应该小于有源区的宽度,以使有源区之间的距离最小化。有源区的最小宽度优选为与有源区的最小宽度相同方向上的两个相对堤岸的宽度的至少1.5倍,更优选为2倍。例如,如果每个堤岸的堤岸宽度为 $10\mu\text{m}$,则总宽度为 $20\mu\text{m}$,因此有源区的最小宽度应为至少 $30\mu\text{m}$,或者更优选为至少 $40\mu\text{m}$ 。应理解,本领域普通技术人员将能够根据器件的类型、目的和设计适当地确定有源区和堤岸的尺寸。

[0081] 在一个实施方式中,基底是透明的,并且有源区是有色的。每个有源区形成被堤岸结构相互隔开的单元,所述单元过滤通过其的光线。如果在不同的单元中使用不同的着色材料,则形成滤色器阵列。适用于滤色器阵列的着色材料是众所周知的。所述着色材料可以是悬浮在有机基质中的有机染料或无机颜料。在滤色器实施方式中,向光致抗蚀剂组合物中加入黑色染料或以其它方式防止光通过堤岸以防止单元之间的串扰可能是有用的。

[0082] 其它实施方式可以包括制造有机电子(OE)器件,例如顶栅或底栅有机场效应晶体管(OFET)包括有机薄膜晶体管(OTFT),有机发光二极管(OLED)或有机光伏(OPV)器件(其包括太阳能电池以及光电传感器)。

[0083] 本发明的实施方式也包括包含如上文和下文所述的有机电子器件的产品或组件。这种产品或组件是集成电路(IC),射频识别(RFID)标签,包含RFID标签的安全标记或安全装置,平板显示器(FPD),FPD的背板,FPD的背光,电润湿装置,电子照相装置,电泳装置,电子照相记录装置,有机存储装置,传感器,生物传感器或生物芯片。本发明还涉及一种制备有机电子器件如顶栅OFET或底栅OFET的方法,所述有机电子器件包括如下所述的一个或多个堤岸结构。如本文所用,术语有机场效应晶体管(OFET)将被理解为包括被称为有机薄膜

晶体管 (OTFT) 的这种器件的子类。此外,应理解,如本文所用,术语“有机电子器件”将被理解为包括术语“有机半导体器件”以及如上定义的这些器件的若干特定实施方式如OFET。

[0084] 如图3a和图3b所示,这些OE器件需要位于具有相反电荷的两个(8和9)导电层(电极)之间的有源层或功能层7(在由堤岸4界定的阱区6中)。如本文所用,对于OE实施方式,“有源”或“功能性”(可互换使用的术语)层是由以下材料组成的层:无论何时在两个导电层上施加电流或电荷时,所述材料造成期望的效果。例如,在OTFT中,通过在有机半导体与第三(栅极)电极之间沉积的具有绝缘体薄膜的有源层7(有机半导体)将源极和漏极隔开。当电荷施加到栅极时,有源层7改变其导电性质,由此用作源极与漏极之间的电开关。对于OLED,在导电层之间施加电流将导致发光。应该理解,“有源层”可以包括提供所需效果所需的任何数量的层。OE器件的“有源区”6是由导电层激励并产生所需效果的那些区域。例如,OLED的“有源区”将对应于发光像素的区域。

[0085] 其中适当的有源层和材料可以从标准材料中选择,并且可以通过标准方法制造并应用于电子器件。针对器件的目的选择有源材料并且所述有源材料根据需要可以是有机或无机的。应该注意的是,出于本发明的目的,在有机基质中的无机有源材料应该被认为是“有机的”。例如,有机薄膜晶体管(OTFT)具有有源层7,其是有机半导体或携带电荷的材料;TFT具有有源层7,其是有机基质中的无机半导体材料;电润湿(EW)装置具有包含有色液体的有源层7;有机光伏器件(OPV)具有含有光敏材料的有源层7;电致发光(EL)器件具有包含发光材料的有源层7;并且电泳(EP)装置具有含有分散在液体中的带电颜料颗粒的有源层7。适用于这些装置、其组件和层的材料和制造方法是本领域普通技术人员已知的并且描述于文献中。

[0086] 如本文所定义和在图3a和图3b中所示,层8是第一导电层,是与基底2接触的导电层。其在基底的可用表面上可以是均匀的或者其可以被图案化;即,其在基底表面上是不均匀的,而是按照规则的图案被分成单独的部分。如图3a所示,第一导电层的全部或部分可以位于(并大于)器件的有源区6和有源层7以及限定阱的堤岸结构4下方。这种实施方式是优选的。可选地,如图3b所示,至少存在第一有源层(7a)和第二有源层(7b),其中与基底接触的第一有源层是导电的,并且第二有源层与第二上覆导电层电接触。因此,在该实施方式中,第一有源层7a用作第一导电层8并且完全位于有源区6内并且被堤岸结构4包围。在这两个实施方式中,术语“第一导电层”和“底部电极”可以互换使用。实际上,每个部分都连接到控制元件,该控制元件通过电气总线或布线层提供信号和电荷(这些在图3a或图3b中未示出)。它可以提供负电荷(例如,如在阴极中)或正电荷(例如,如在阳极中)。如本文所定义,第二导电层9(其也可以称为“顶电极”)将覆盖有源层7和第一导电层8。其可以与第一导电层8对齐进行图案化(如图3b所示,但也可以应用于图3a的实施方式)或在所有的有源区上均匀延伸(如图3a所示,但仍然可以应用于图3b的实施方式)。第二导电层9将携带与第一导电层8相反的电荷。所述第一导电层连同任何相关的导线或电导体可以使用已知的光刻技术在基底上被图案化为多个部分。通常通过溅射或其它汽化技术来施加第二导电层,因为下面的有源层通常与光刻不相容。当需要时,第二导电层的图案化通常需要使用荫罩。但是,也可以使用其它非汽化技术如印刷。

[0087] 对于OLED,导电层之一应该是透明的或几乎透明的(例如,由透明的金属氧化物或非常薄的金属层组成)并且另一个是反射的(例如,厚的金属层)。对于底部发光OLED,第一

导电层应该是透明的,并且第二导电层应该是反射的。对于顶部发光OLED,第一导电层应该是反射的,并且第二导电层应该是透明的。

[0088] 合适的电极材料和沉积方法是本领域普通技术人员已知的。这样的电极材料包括但不限于无机或有机材料,或这两者的复合材料。示例性的电极材料包括聚苯胺,聚吡咯,聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)(PEDOT)或掺杂的共轭聚合物,还有石墨的分散体或糊剂或者金属颗粒如Au、Ag、Cu、Al、Ni或它们的混合物以及溅射涂覆或蒸发的金属如Cu、Cr、Pt/Pd、Ag、Au、Mg、Ca、Li或混合物或金属氧化物如氧化铟锡(ITO),F掺杂的ITO,GZO(镓掺杂的氧化锌)或AZO(铝掺杂的氧化锌)。也可以使用有机金属前体并从液相沉积。

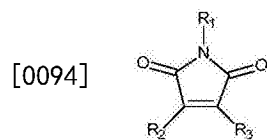
[0089] 现在将参考以下实施例更详细地描述本发明,这些实施例仅是说明性的,并不限制本发明的范围。在上文和下文,除非另有说明,否则百分比是重量百分比并且温度以摄氏度(°C)给出。

[0090] 实施例1:

[0091] 将树脂:氟化材料的重量比为2.3:1的市售的甲酚酚醛清漆树脂混合物CNR1(10份;下述组合物)和氟化材料A、B、C和D(1份)的光致抗蚀剂制剂以2 μ m的厚度旋涂在玻璃基底上的50nm厚度的ITO层上。所述光致抗蚀剂在90至100°C的热板上软烤2分钟以除去溶剂。然后,使用掩模对准器,利用光掩模使用365nm紫外光使光致抗蚀剂曝光。将曝光的样品在2.5%TMAH水溶液中显影,接着用去离子水漂洗数次,然后吹干并在热板上在130至180°C下硬烤1至30分钟。

[0092] CNR1含有23%的甲酚酚醛清漆树脂,3%的2,3,4-三羟基二苯甲酮的2-重氮-1-萘醌磺酸酯(本发明的DNQ),1%的2,6-双(羟甲基)-对甲酚交联剂,0.01%的硅氧烷分散剂和73%的1-甲氧基-2-丙基乙酸酯。

[0093] 比较性氟碳化合物A和B是具有以下结构的非聚合马来酰亚胺:



[0095] 其中R₁是具有末端三氟甲基基团的烷基,并且R₂和R₃是H或烷基。比较性氟碳化合物C是非聚合马来酰亚胺,其中R₁含有单氟化芳基基团,并且R₂和R₃是烷基。这些氟碳化合物不是氨基甲酸酯,也不含聚(二醇)或2-(全氟烷基)衍生的基团。本发明的非离子含氟表面活性剂D同时含有聚(乙二醇)和2-(全氟烷基)乙醇衍生基团。

[0096] 测量实施例1的所得堤岸结构的接触角(CA_{H2O})并示于表1中。比较例B和C给出与比较例A类似的结果。本发明含氟表面活性剂D即使在加工后也有效地提高堤岸的CA_{H2O},因此导致其非润湿性质的改善。

[0097] 表1:实验1的接触角

[0098]

氟化添加剂	重量比率	堤岸的CA _{H2O}
无添加剂	-	79
A(比较)	2.3:1	79
D(发明)	2.3:1	105

[0099] 实施例2:

[0100] 使用与实施例1相同的程序,使用指定重量比的相同的甲酚酚醛清漆树脂混合物和本发明的含氟表面活性剂D,使用不同的热条件,制备光致抗蚀剂制剂。测量堤岸对水的接触角(CA_{H2O})和ITO基底对3-苯氧基甲苯的接触角(CA_{3PT})并示于表2中。

[0101] 表2-实验2的接触角

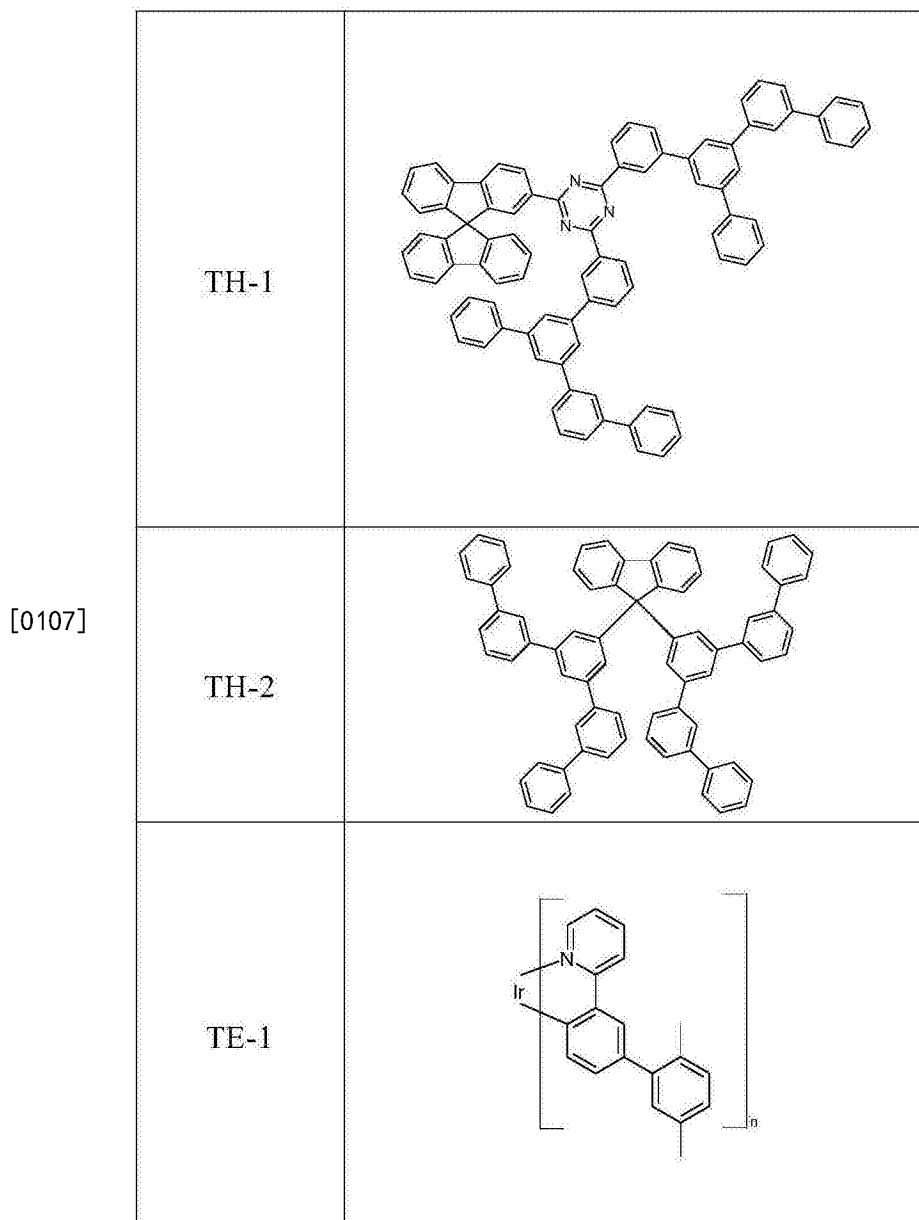
样品	比率	工艺	CA _{H2O} (堤岸)	CA _{3PT} (ITO)
仅 ITO	-	预清洁的 ITO	-	27
		130°C 硬烤 1 分钟	-	28
		130°C 硬烤 5 分钟	-	30
仅树脂	-	光图案化之后	79	12
		130°C 硬烤 1 分钟	73	11
		130°C 硬烤 5 分钟	69	16
树脂+ D	2.3:1	光图案化之后	105	21
		130°C 硬烤 1 分钟	104	18
		130°C 硬烤 5 分钟	99	25
[0102]	4.6:1	光图案化之后	107	16
		130°C 硬烤 1 分钟	103	8
		130°C 硬烤 5 分钟	99	26
[0102]	6.9:1	光图案化之后	105	6
		130°C 硬烤 1 分钟	99	15
		130°C 硬烤 5 分钟	98	15
[0102]	9.2:1	光图案化之后	106	4
		130°C 硬烤 1 分钟	96	26
		130°C 硬烤 5 分钟	90	26
[0102]	18.4:1	光图案化之后	98	19
		130°C 硬烤 1 分钟	87	24
		130°C 硬烤 5 分钟	89	20
[0102]	23:1	光图案化之后	98	23
		130°C 硬烤 1 分钟	91	20
		130°C 硬烤 5 分钟	81	19
[0102]	46:1	光图案化之后	92	25
		130°C 硬烤 1 分钟	88	23
		130°C 硬烤 5 分钟	85	23
[0103]	92:1	光图案化之后	90	34
		130°C 硬烤 1 分钟	87	32
		130°C 硬烤 5 分钟	86	27
[0103]	115:1	光图案化之后	88	9
		130°C 硬烤 1 分钟	87	27
		130°C 硬烤 5 分钟	83	32

[0104] 注意到在表2中,树脂:本发明含氟表面活性剂的比率大于2:1,理想地是10:1以下,更理想地是7:1以下,以便获得堤岸结构的非润湿性质的更大改进。当将有源材料从水溶液引入阱中时,这是特别理想的。在光致抗蚀剂工艺之后,ITO基底的润湿性质得到改善,

并且大部分改善在本发明含氟表面活性剂的存在下得以保留。这对于其中使用有机溶剂引入有源材料的实施方式是理想的,并且将促进阱内均匀的膜厚度。就基底的润湿性质而言,树脂:本发明含氟表面活性剂的比率理想地是7:1以上,并且优选在7:1至100:1的范围内,或者更优选为7:1至50:1。考虑到同时获得这两种理想性质,理想的范围是1:1至25:1,并且更优选2:1至10:1。应该理解,最理想的比率将取决于所涉及的材料性质和系统的需要,并且可以通过简单的实验容易地确定。

[0105] 实施例3:

[0106] 使用有机溶剂将ITO (50nm厚度)/玻璃基底预清洁并旋转干燥,接着进行10分钟UV臭氧处理。接着,将树脂:D比率为4.6:1的CNR1和含氟表面活性剂D的光致抗蚀剂组合物旋涂在ITO/玻璃基底的顶部,并在100°C下软烤2分钟以形成2.0 μ m厚的膜。使用光掩模,用剂量为140至160mW/cm²的365nm紫外线照射样品。然后使用2.5%TMAH水溶液将样品显影20至40秒,接着进行去离子水洗涤以进一步去除显影剂残余物以形成堤岸结构。将样品吹干并在130°C下硬烤1分钟。使用三种不同的光掩模来形成堤岸,所述堤岸形成74 μ m \times 222 μ m、60 μ m \times 180 μ m和40 μ m \times 120 μ m的具有圆角的矩形阱区。然后使用喷墨工艺利用2.5%有源材料 (TH-1、TH-2和TE-1 (参见下文),比率为40:40:20)的3-苯氧基甲苯中溶液填充这些阱区。



[0108] 所得到的不同尺寸的样品显示在图4a至图4c中(以不同的放大率)。图4d指示当在沉积过程中由于堤岸的低接触角而致使有源材料溶液溢出阱区时的结果。图4e显示由高接触角基底引起的非均匀覆盖的结果。

[0109] 实施例4(第1部分-预测试)：

[0110] 使用有机溶剂将ITO(50nm厚度)/玻璃基底预清洁并旋转干燥,接着进行10分钟UV臭氧处理。接着,将比率为4.6:1的所示光致抗蚀剂组合物树脂混合物和含氟表面活性剂的混合物旋涂在ITO/玻璃基底的顶部,并在100℃下软烤2分钟。然后测量膜表面上水的接触角($\text{CA}_{\text{H}_2\text{O}} > 100^\circ$)。然后将样品再在180℃进一步退火2分钟,并且重新测量水接触角($\text{CA}_{\text{H}_2\text{O}} > 180^\circ$)。在实验4中,所述比率是树脂的重量比所接收的含氟表面活性剂的重量(在一些商业实施例中,含氟表面活性剂的百分比可能小于100%)。

[0111] 在以下实施例中,市售的CNR2由在乳酸乙酯/乙酸正丁酯溶剂中的20%至25%的甲酚酚醛清漆树脂/重氮萘醌共聚物与2%的四羟基-二苯甲酮的2-重氮-1-萘醌磺酸酯(本发明的DNQ)组成。CNR2适合作为本发明组合物的甲酚酚醛清漆树脂和DNQ的来源。市售CNR3

由在甲苯/1-甲氧基-2-丙基乙酸酯溶剂中的38%甲酚酚醛清漆树脂、4.7%的1-萘磺酸、3-重氮-3,4-二氢-4-氧代-, 芳'-(1-甲基乙基) [1,1'-联苯]-4-基酯、0.05%的聚合氟代脂族酯表面活性剂组成。在CNR3中, DNQ和含氟表面活性剂都在权利要求之外, 因此CNR3不适合作为本发明组合物中的DNQ或含氟表面活性剂的来源。使用CNR3的制剂中树脂的%也大于30%。比较性市售非离子含氟表面活性剂E (来自Lumiflon的LF200™) 是氟代乙烯/烷基乙烯基醚聚合物。比较性市售非离子含氟表面活性剂F (来自Evonik的TEGO Airex 931™) 是氟化烷基硅聚合物。比较性市售非离子含氟表面活性剂G (来自Dupont的Zonyl FSN™) 是(全氟烷基) 环氧乙烷低聚物。比较性市售非离子含氟表面活性剂H (来自3M的FC-4430) 是氟化丙烯酸乙酯/环氧乙烷共聚物。比较性市售阴离子含氟表面活性剂I (来自Merck的Trivida 2500™) 是(全氟烷氧基) 丙烯酸酯衍生物。比较性非离子含氟表面活性剂J是(全氟烷氧基)-环氧乙烷聚合物。比较性含氟表面活性剂E至J都不是氨基甲酸酯衍生物。

[0112] 结果列于下表3中。

[0113] 表3-烘烤树脂膜的H₂O接触角(预测试)

[0114]

实施例	CNR	含氟表面活性剂	CA _{H₂O} >100°C	CA _{H₂O} >180°C
1 (比较)	CNR1	无	71	77
2 (发明)	“	D	99	100

[0115]

3 (比较)	“	E	92	84
4 (比较)	“	F	81	99
5 (比较)	“	G	101	100
6 (比较)	“	H	97	100
7 (比较)	“	I	8	7
8 (比较)	“	F	89	100
9 (比较)	CNR2	无	79	71
10 (发明)	“	D	101	100
11 (比较)	“	E	88	86
12 (比较)	“	F	83	86
13 (比较)	“	G	110	106
14 (比较)	“	H	100	102
15 (比较)	“	I	54	38
16 (比较)	“	J	90	95
17 (比较)	CNR3	无	74	79
18 (比较)	“	D	90	94
19 (比较)	“	E	81	86
20 (比较)	“	F	74	82
21 (比较)	“	G	99	99
22 (比较)	“	H	57	94
23 (比较)	“	I	15	6
24 (比较)	“	J	93	98

[0116] 表3中的结果是预测试, 因为树脂膜尚未被曝光和显影以形成堤岸结构。在这些筛

选实验中,水的接触角应为至少90度。在这些条件下,一些比较性组合物具有与本发明组合物类似的初始结果。

[0117] 实施例4(第2部分):

[0118] 使用相同的工艺重新制备具有至少90度的初始 CA_{H_2O} 的来自第1部分的膜,接着用剂量为约 $150mW/cm^2$ 的365nm UV使一半基底曝光(使用掩模对准器),随后用2.5%TMAH水溶液显影,接着进行水洗,旋转干燥并在 $100^\circ C$ 下烘烤2分钟以除去任何残留的水。这形成了光致抗蚀剂的显影区域(堤岸结构)以及在该过程中光致抗蚀剂被去除的未覆盖的ITO区域。然后在堤岸结构和ITO表面上测量水和3-苯氧基甲苯的CA,接着在 $180^\circ C$ 进一步退火2分钟。然后重新测量接触角。

[0119] 实施例4的第2部分的结果示于表4中:

[0120] 表4-ITO和显影堤岸的接触角(预测试)

[0121]

实施例	$> 100^\circ C$			$> 180^\circ C$			
	CA_{H_2O}		CA_{3PT}	CA_{H_2O}		CA_{3PT}	
	ITO	堤岸	ITO	ITO	堤岸	ITO	堤岸
2(发明) CNR1:D	50	98	9	73	93	23	69
3(比较) CNR1:E	59	95	18	79	83	26	28
4(比较) CNR1:F	43	81	9	71	86	21	38
5(比较) CNR1:G	55	109	24	75	95	18.5	17
6(比较) CNR1:H	71	98	32	75	97	34	72
7(比较) CNR1:F	57	100	26	75	94	36	65
10(发明) CNR2:D	47	96	12	12	102	28	71
13(比较) CNR2:G	53	105	23	23	88	29	25
14(比较) CNR2:H	73	97	42	43	97	46	74
16(比较) CNR2:F	55	87	38	38	86	42	62
17(比较) CNR3:D	52	81	40	74	98	36	71
20(比较) CNR3:G	未图案化						
21(比较) CNR3:H	74	92	36	74	92	38	74
23(比较) CNR3:F	48	93	33	76	93	41	65

[0122] 理想的是,在热处理之后,堤岸结构的 CA_{H_2O} 应大于90度,并且基底表面的 CA_{3PT} 优选为30度以下,更优选20度以下,并且最优选10度以下。此外,优选的是基底表面的 CA_{3PT} 为至少1,或者更优选为2度以上。这些值提供了当膜作为溶液引入时防止膜润湿到堤岸结构上的最佳角度以及阱内的有机膜均匀性。例如,本发明实施例2 (CNR1:D) 和10 (CNR2:D) 在180°C热处理后分别具有23和28的 CA_{3PT} 。然而,即使在本发明的氨基甲酸酯聚二醇含氟表面活性剂的存在下,含有非本发明的DNQ的比较例17 (CNR3:D) 在180°C后仍具有36的 CA_{3PT} 。此外,比较例7 (CNR1:F; 在180°C后 $CA_{3PT}=36$) 和16 (CNR2:F; 在180°C后 $CA_{3PT}=42$), 两者都具有本发明的DNQ,但非本发明的非离子(全氟烷氧基)环氧乙烷表面活性剂(其不含氨基甲酸酯基团)不能提供所需的ITO表面的低润湿性程度。同样,与本发明实施例2的 CA_{3PT} 为9相比,具有另一种非本发明非离子(全氟烷氧基)环氧乙烷表面活性剂(其不含氨基甲酸酯基团)的比较例5 (CNR1) 和13 (CNR2) 在100°C处理后分别具有24和23的 CA_{3PT} 。除了ITO具有低 CA_{3PT} 之外,本发明组合物(实施例1和10)也保持堤岸的高 CA_{3PT} (分别为69和71)。所述比较例都不具有ITO的低 CA_{3PT} 和堤岸的高 CA_{3PT} 。

[0123] 除非上下文另有明确说明,否则如本文所用,本文中术语的复数形式应被解释为包括单数形式,反之亦然。

[0124] 应理解,可以对本发明的上述实施方式作出变化,而仍然落入本发明的范围内。除非另有说明,否则本说明书中公开的每个特征可以被提供相同、等同或类似目的的替代特征代替。因此,除非另有说明,否则所公开的每个特征仅是一系列等同或类似特征的一个实例。本说明书中公开的所有特征可以以任何组合进行组合,但其中这些特征和/或步骤中的至少一些相互排斥的组合除外。特别地,本发明的特征适用于本发明的所有方面,并且可以以任何组合使用。同样,非必要组合中描述的特征可以单独(而非组合)使用。

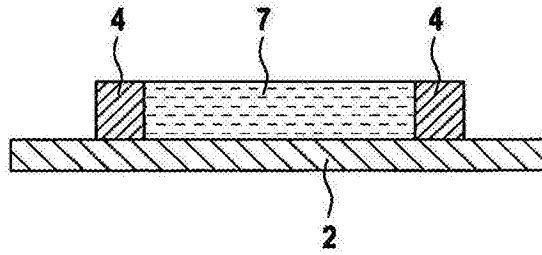


图1a

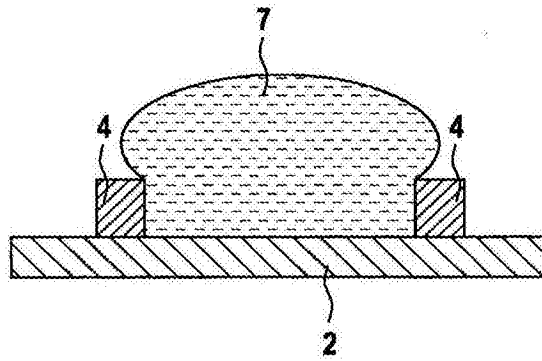


图1b

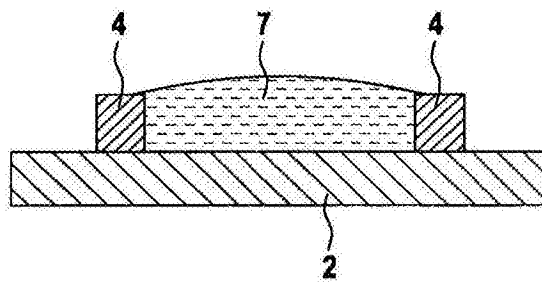


图1c

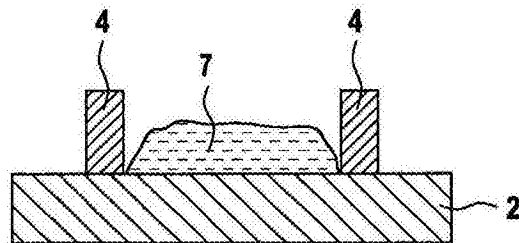


图1d

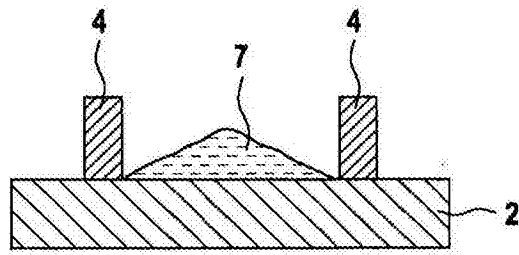


图1e

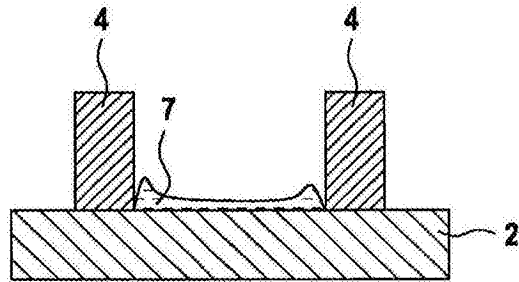


图1f

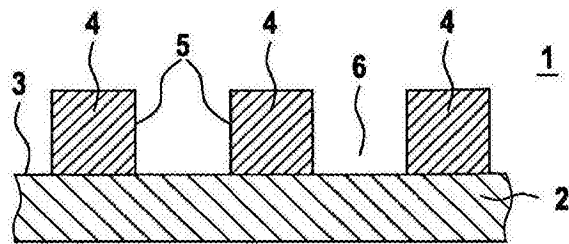


图2a

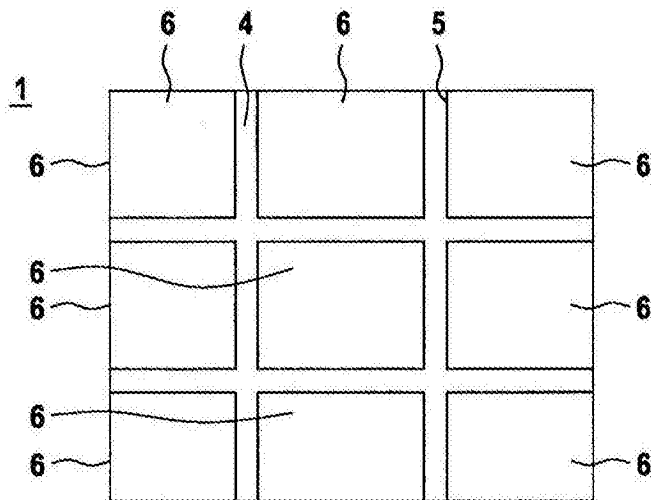


图2b

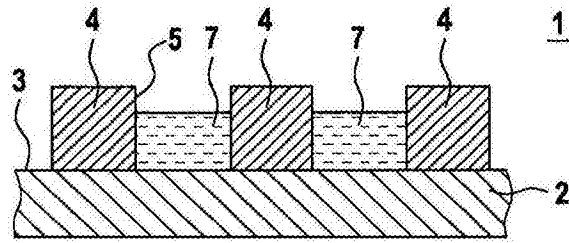


图2c

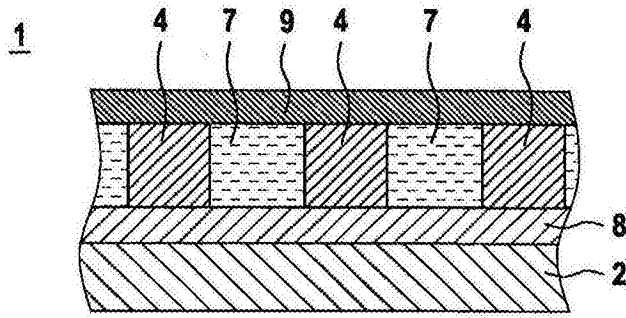


图3a

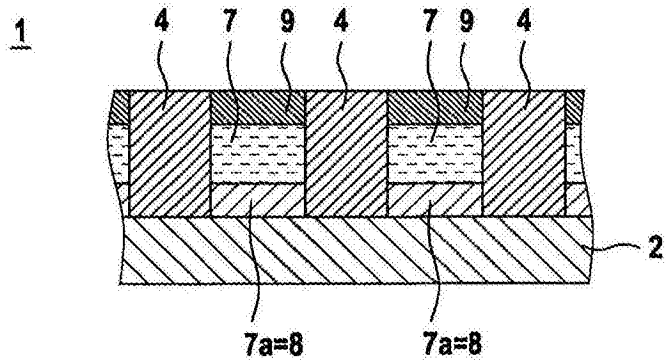


图3b

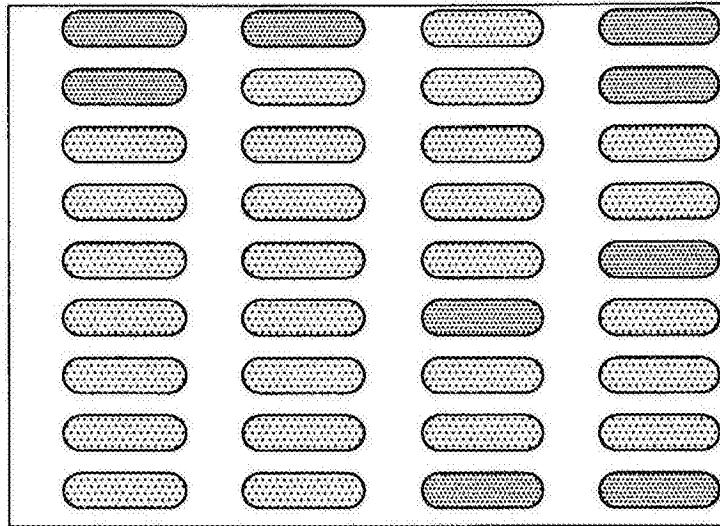


图4a

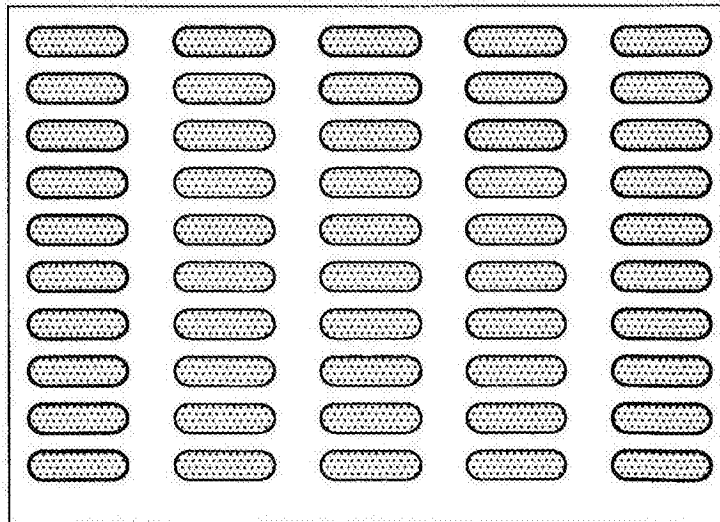


图4b

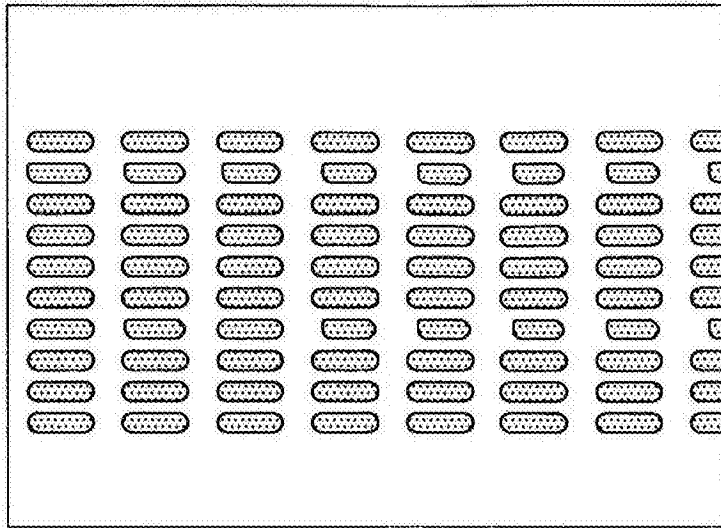


图4c

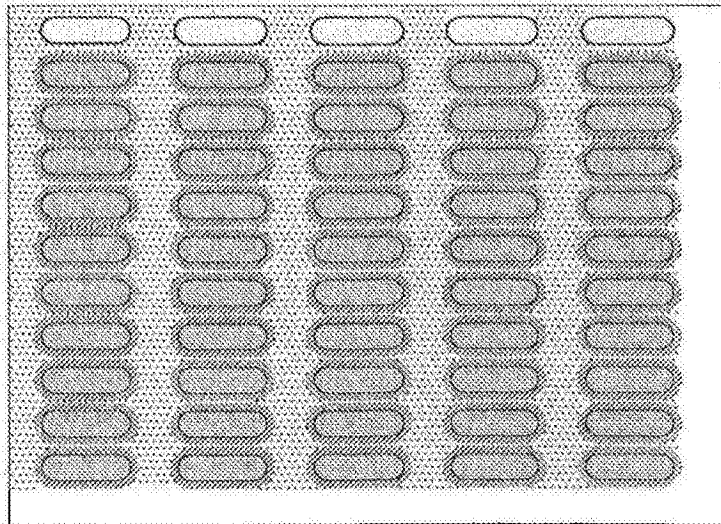


图4d

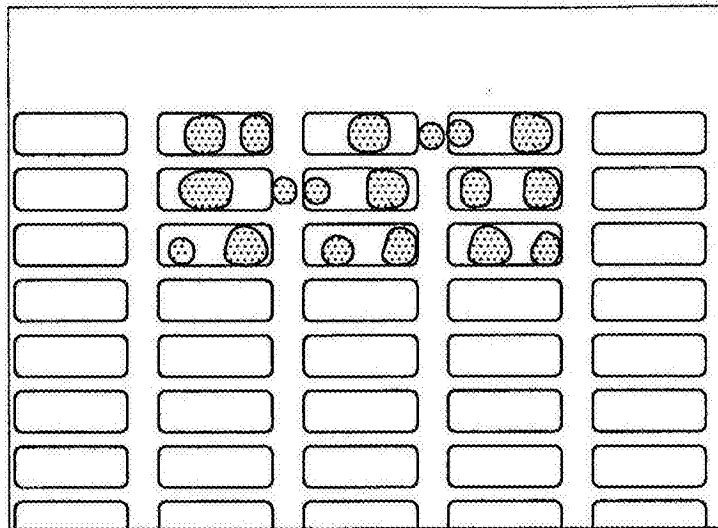


图4e