

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7657801号  
(P7657801)

(45)発行日 令和7年4月7日(2025.4.7)

(24)登録日 令和7年3月28日(2025.3.28)

(51)国際特許分類	F I	
G 0 3 F 7/42 (2006.01)	G 0 3 F 7/42	
C 0 8 F 24/00 (2006.01)	C 0 8 F 24/00	
C 0 8 F 14/18 (2006.01)	C 0 8 F 14/18	
H 1 0 K 50/10 (2023.01)	H 0 5 B 33/14	A
H 0 5 B 33/10 (2006.01)	H 0 5 B 33/10	
請求項の数 15 (全26頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-534791(P2022-534791)	(73)特許権者	513092877 ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス・ピー・エー イタリア国 イ - 2 0 0 2 1 ミラノ ボ ッラーテ, ヴィアーレ ロンバルディア , 2 0
(86)(22)出願日	令和2年12月11日(2020.12.11)	(74)代理人	110002077 園田・小林弁理士法人
(65)公表番号	特表2023-505538(P2023-505538 A)	(72)発明者	リー, ジュンユル 大韓民国 1 3 9 2 4 キョンギド, ア ニャンシ, トンアング, イムゴク, 1 6, イムゴク ヒューマンシア アバ ートメント 2 0 1 - 4 0 3
(43)公表日	令和5年2月9日(2023.2.9)	(72)発明者	チェ, ドンチョル 大韓民国 2 1 9 5 6 インチョン, ヨ 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/085828		
(87)国際公開番号	WO2021/116442		
(87)国際公開日	令和3年6月17日(2021.6.17)		
審査請求日	令和5年11月10日(2023.11.10)		
(31)優先権主張番号	19215451.6		
(32)優先日	令和1年12月12日(2019.12.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		

(54)【発明の名称】 フルオロポリマーリフトオフ層を除去するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

- フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも1つのフルオロモノマーAに由来する繰り返し単位と、  
任意選択で、

- フルオロモノマーAとは異なる少なくとも1つのフルオロモノマーBに由来する繰り返し単位と、

を含む少なくとも1つの前記フルオロポリマーを含む組成物

(前記フルオロポリマーは、

- 溶媒としてのペルフルオロヘキサンにおいて30で測定した場合、30cc/g未満の固有粘度を有し、

- 8ミリモル/kg未満のカルボン酸末端基の量を含む[以降、ポリマー(F)]から作製されるリフトオフ層を少なくとも部分的に除去する方法であって、

前記方法は、

- 層で覆われた領域を有する支持材料を含むアセンブリを提供する工程と、

- 前記層の少なくとも部分的な除去を得るために、

a) 15.0MPa<sup>1/2</sup>未満のハンセン溶解度パラメータ<sub>T</sub>を有する少なくとも1つのフッ素化溶媒[溶媒(F)]と、

b) 溶媒(F)の重量に基づいて、10~10000ppmの、溶媒(F)とは異なる少なくとも1つの極性有機溶媒[溶媒(P)](前記溶媒(P)は、少なくとも20.0M

$\text{Pa}^{1/2}$  及び多くとも  $26.0 \text{MPa}^{1/2}$  のハンセン溶解度パラメータ  $\gamma$  を有する) と、を含む剥離用溶媒混合物と前記アセンブリを接触させる工程と、を含む方法。

【請求項 2】

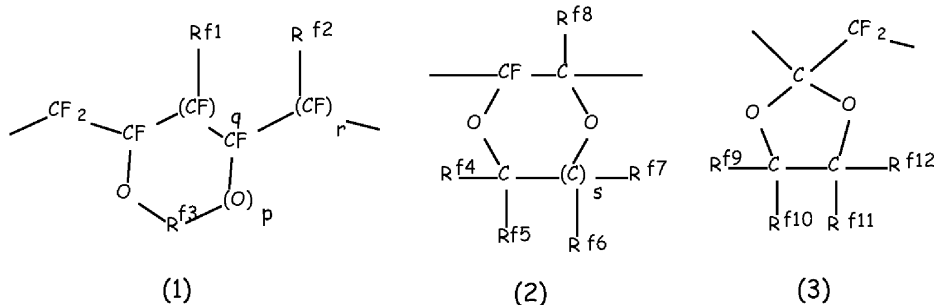
フルオロモノマー A は、それらのモノマー形態で脂環式構造体を有するフルオロモノマー、及びそれらのモノマー形態で脂環式構造体を有さないが、環化重合時にポリマー (F) の得られた繰り返し単位における脂環式構造体を提供するフルオロモノマーからなる群から選択され、フルオロモノマー A は、ペルフルオロモノマーである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記フルオロモノマー A に由来する前記繰り返し単位は、以下の式 (1) ~ (3) :

10

【化 1】



20

(式中 :

前記式 (1) では、 $p$ 、 $q$ 、及び  $r$  のそれぞれは、互いに独立しており、0 又は 1 であり、 $R^{f1}$  及び  $R^{f2}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子、 $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基であり、 $R^{f3}$  は、 $C_1 \sim C_3$  ペルフルオロアルキレン基であり、置換基として、 $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基を有し得、

前記式 (2) では、 $s$  は、0 又は 1 であり、 $R^{f4}$ 、 $R^{f5}$ 、 $R^{f6}$  及び  $R^{f7}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基であり、 $R^{f8}$  は、フッ素原子、 $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基であり、但し、 $s = 0$  の場合、 $R^{f4}$  及び  $R^{f5}$  を接続してスピロ環を形成することができることを条件とし、

30

前記式 (3) では、 $R^{f9}$ 、 $R^{f10}$ 、 $R^{f11}$  及び  $R^{f12}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基である)

のいずれか 1 つによって表される、請求項 2 に記載の方法。

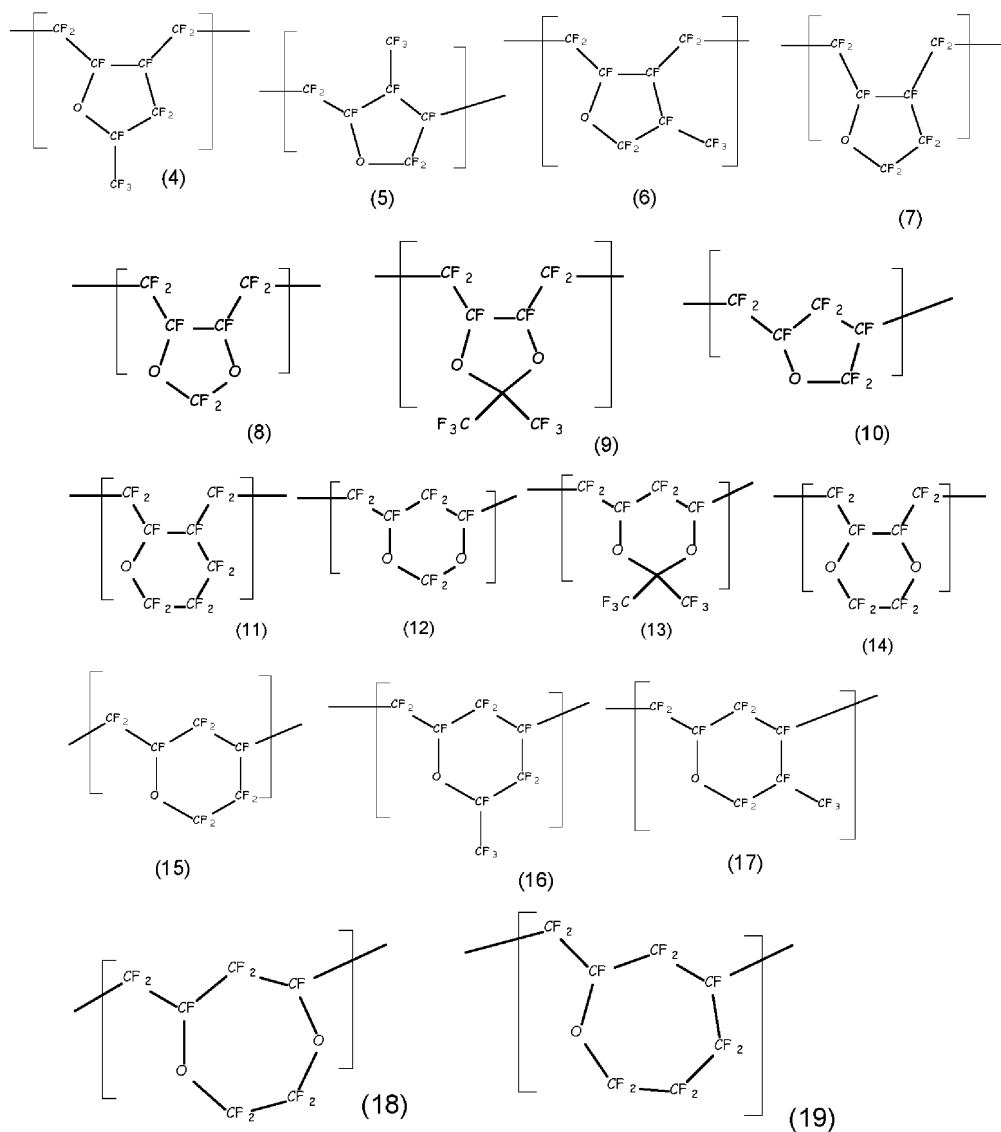
【請求項 4】

前記フルオロモノマー A に由来する前記繰り返し単位は、式 (1) に従い、以下の式 (4) ~ (19) :

40

50

## 【化 2】



10

20

30

によって表されるものからなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

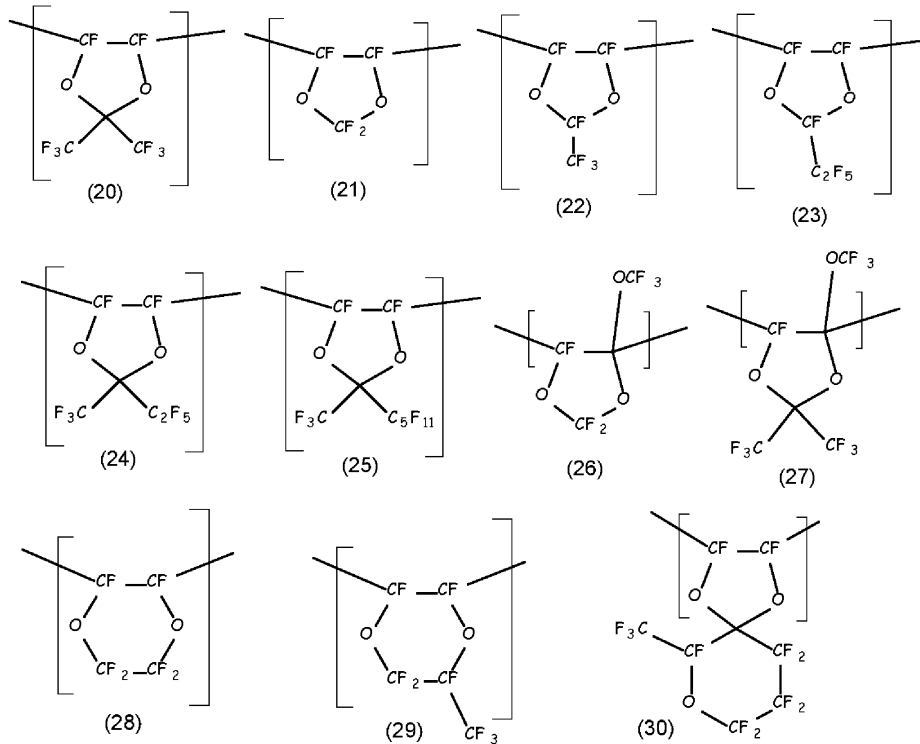
## 【請求項 5】

前記フルオロモノマー A に由来する前記繰り返し単位は、式 (2) に従い、以下の式 (20) ~ (30) :

40

50

## 【化 3】



10

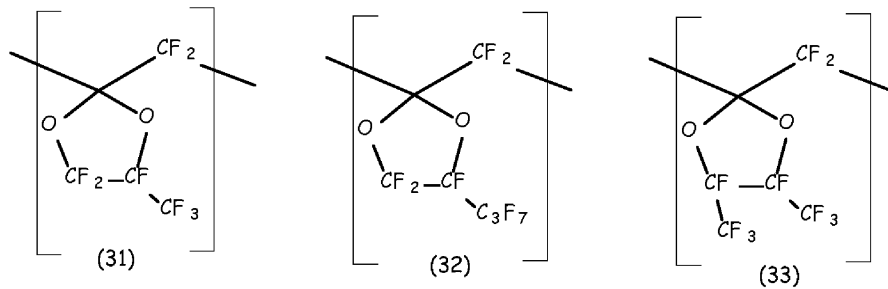
20

によって表されるものからなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 6】

前記フルオロモノマー A に由来する前記繰り返し単位は、式 (2) に従い、以下の式 (31) ~ (33) :

## 【化 4】



30

によって表されるものからなる群から選択される、請求項 3 に記載の方法。

## 【請求項 7】

ポリマー (F) は、フルオロモノマー A とは異なる少なくとも 1 つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位を含み、フルオロモノマー B は、

40

(a) テトラフルオロエチレン (TFE)、ヘキサフルオロプロピレン (HFP) などの  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  ペルフルオロオレフィン、

(b) フッ化ビニリデン (VDF)、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン (TrFE)、ヘキサフルオロイソブチレン (HFIB)、式  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}_{f1}$  (式中、 $\text{R}_{f1}$  は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルエチレンなどの水素含有  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  フルオロオレフィン、

(c) クロロトリフルオロエチレン (CTFE) などの  $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$  クロロ及び/又はブロモ含有フルオロオレフィン、

(d) 式  $\text{CF}_2 = \text{CFOR}_{f1}$  (式中、 $\text{R}_{f1}$  は、 $\text{CF}_3$  (PMVE)、 $\text{C}_2\text{F}_5$  又は  $\text{C}_3\text{F}_7$  などの  $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$  ペルフルオロアルキル基である) のペルフルオロアルキルビニルエーテ

50

ル ( P A V E )、

( e ) 特に式  $CF_2 = C F O C F_2 O R_{f2}$  (  $R_{f2}$  は、  $- C F_2 C F_3$ 、  $- C F_2 C F_2 - O - C F_3$ 、 及び  $- C F_3$  などの  $C_1 \sim C_3$  ペルフルオロ ( オキシ ) アルキル基である ) のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式  $CF_2 = C F O X_0$  ( 式中、  $X_0$  は、 1 つ以上のエーテル性酸素原子を含む  $C_1 \sim C_{12}$  ペルフルオロオキシアルキル基である ) のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、並びに

( f ) 式  $CF_2 = C F O Y_0$  ( 式中、  $Y_0$  は、  $C_1 \sim C_{12}$  ペルフルオロ ( オキシ ) アルキレン基であり、任意選択で 1 つ以上のエーテル性酸素原子を含み、  $- S O_2 X$ 、  $- C O X$ 、  $P O_2 X$  からなる群から選択される少なくとも 1 つの官能基を含み、  $X$  は、ハロゲン又は  $- O X_a$  基であり、  $X_a$  は、  $H$ 、アンモニウム基又は金属カチオンである ) の官能性ペルフルオロ ( オキシ ) アルキルビニルエーテル

からなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ポリマー ( F ) は、

- ポリマー ( F ) の繰り返し単位の総モルに対して、 20 ~ 95 モル% の、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも 1 つのフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位と、

- ポリマー ( F ) の繰り返し単位の総モルに対して、 5 ~ 80 モル% の、フルオロモノマー A とは異なる少なくとも 1 つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位と、を含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリマー ( F ) は、

- ペルフルオロ ( 2 - メチレン - 4 - メチル - 1, 3 - ジオキソラン )、ペルフルオロ ( 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - ジオキソール )、ペルフルオロ ( 1, 3 - ジオキソール )、2, 2, 4 - トリフルオロ - 5 - トリフルオロメトキシ - 1, 3 - ジオキソール及びペルフルオロ ( 3 - プテニルビニルエーテル ) からなる群から選択される少なくとも 1 つのフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位と、

- テトラフルオロエチレン ( T F E ) に由来する繰り返し単位と、を含むコポリマーである、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ポリマー ( F ) は、

- 多くとも 7.5 ミリモル / k g のカルボン酸末端基の量を含み、並びに / 又は

- 25 c c / g 未満、及び / 又は少なくとも 5 c c / g の固有粘度を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

溶媒 ( F ) は、以下の溶解度パラメータ成分：

分散成分、  $D$ 、 11.0 ~ 14.50

極性成分、  $P$ 、 0.1 ~ 5.0

水素結合成分、  $H$ 、 0.0 ~ 2.0 を有するものからなる群から選択される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

溶媒 ( F ) は、  $s p^3$  混成炭素に結合した水素原子とフッ素原子の両方を含む部分的にフッ素化された炭化水素構造を含むエーテルであるハイドロフルオロエーテル ( H F E ) からなる群から選択される、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

溶媒 ( P ) は、溶解度パラメータ  $\gamma$  が少なくとも 20.0  $M P a^{1/2}$  及び多くとも 25.5  $M P a^{1/2}$  である溶媒から選択され、並びに / 又は

溶媒 ( P ) の量は、溶媒 ( F ) の重量に基づいて、 100 ~ 1500 ppm である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

基材上にパターン化された構造体を作製するための方法であって、

( 1 )

- フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも1つのフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位と、  
任意選択で、

- フルオロモノマー A とは異なる少なくとも1つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位と、

を含む少なくとも1つの前記フルオロポリマーを含む組成物

( 前記フルオロポリマーは、

- 溶媒としてのペルフルオロヘキサンにおいて30 で測定した場合、30 c c / g 未満の固有粘度を有し、

- 前記基材の少なくとも一部に8ミリモル / k g 未満のカルボン酸末端基の量を含む [以降、ポリマー ( F ) ] ) を適用し、前記基材に対してポリマー ( F ) を含む層組成物を得る工程と、

( 2 ) 覆われた領域と覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層を得るために、前記層をパターン化する工程と、

( 3 ) 前記基材上の層のパターンを含むパターン化された構造体を得るために、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法による剥離用溶媒混合物と接触させることにより、前記パターン化された層の覆われていない領域を少なくとも部分的に除去する工程と、を含む方法。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の方法であって、

- 工程 ( 2 ) は、

フォトレジスト層を得るために、前記層上にフォトレジストの層を形成するサブ工程 ( 2 A ) と、

放射線改質領域と、非放射線改質領域とを含むパターン化されたフォトレジスト層を得るために、前記フォトレジスト層をパターン化された放射線に露光するサブ工程 ( 2 B ) と、

フォトレジストで覆われた領域とフォトレジストで覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層を得るために、前記放射線改質領域と前記非放射線改質領域のいずれかを実質的に除去するサブ工程 ( 2 C ) と、を含み、並びに / 又は

前記方法は、材料 ( M ) でコーティングされた層のパターンを含むパターン化された構造体を得るために、前記基材上の前記層のパターンを含む前記パターン化された構造体上に材料 ( M ) の更なるコーティング層を適用する更なる工程 ( 4 ) を含み、及び、材料 ( M ) の層の対応するネガ型パターンを含むパターン化された構造体を得るために、材料 ( M ) でコーティングされた前記層の前記パターンを除去する更なる後続の工程 ( 5 ) を含み得、

材料 ( M ) は、有機半導体材料、有機金属材料、生物学的材料、及び金属材料であり得、並びに / 又は

基材は、ポリイミド ( P I )、ポリエチレンテレフタレート ( P E T )、ポリエチレンナフタレート ( P E N )、ポリエーテルイミド ( P E I )、ポリアミドイミド ( P A I )、ガラス、シリコン、酸化シリコン、酸化スズインジウム ( I T O )、酸化亜鉛インジウム、アルミニウムがドーブされた酸化亜鉛 ( A Z O )、インジウムがドーブされた酸化カドミウム、アルミニウム、ガリウム、又はインジウムがドーブされた酸化亜鉛 ( A Z O 、 G Z A 、 又は I Z O ) などの透明な混合酸化物、カーボンナノチューブ、グラフェン、銀ナノ粒子を含む配合物、ポリアニリンなどの本質的に導電性のポリマーから作製され得る、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

### 関連出願の相互参照

本出願は、2019年12月12日に出願された以前の欧州特許出願第19215451.6号の優先権を主張し、本出願の全内容は、あらゆる目的のために参照により本明細書に組み込まれる。

#### 【0002】

本発明は、特定の剥離用溶媒を使用して基材からリフトオフ (lift-off) フルオロポリマーの層を除去する方法、及びリフトオフフルオロポリマーと剥離用溶媒の前記組み合わせを使用するリソグラフィプロセスに関する。

#### 【背景技術】

#### 【0003】

フルオロポリマーは、過去にリソグラフィプロセスで、より具体的には特定のフォトリソグラフィ方法の保護層としてすでに使用されているが、フォトレジストの放射線露光及び/又はフォトレジスト層のエッチングのいずれかの間に基材の化学的完全性を保護/維持するために、犠牲となるフルオロポリマー層の作成が必要である。

#### 【0004】

文献米国特許第9899636号明細書は、以下を含むOLEDデバイスを作製する方法を開示している：

- a) 下部電極の第1のアレイ及び下部電極の第2のアレイを有するデバイス基材を提供する工程、
- b) 下部電極の第1のアレイに対応する開口部の第1のパターンを有するデバイス基材に渡る第1のアンダーカットされたリフトオフ構造体を提供する工程、
- c) 第1のアンダーカットされたリフトオフ構造体に渡る及び下部電極の第1のアレイに渡る少なくとも第1の発光層を含む1つ以上の第1の有機EL媒体層を堆積させる工程、
- d) フッ素化溶媒を含む第1のリフトオフ剤で処理し、第1のアンダーカットされたリフトオフ構造体及び覆っている第1の有機EL媒体層を除去して、第1の中間構造体を形成する工程、
- e) 下部電極の第2のアレイに対応する開口部の第2のパターンを有する第1の中間構造体に渡る第2のアンダーカットされたリフトオフ構造体を提供する工程、
- f) 第2のアンダーカットされたリフトオフ構造体に渡る及び下部電極の第2のアレイに渡る少なくとも第2の発光層を含む1つ以上の第2の有機EL媒体層を堆積させる工程、
- g) フッ素化溶媒を含む第2のリフトオフ剤で処理し、第2のアンダーカットされたリフトオフ構造体及び覆っている第2の有機EL媒体層を除去して、第2の中間構造体を形成する工程、並びに
- h) 第1及び第2の有機EL媒体層と電気的に接触している、共通の上部電極を提供する工程。

#### 【0005】

アンダーカットされたリフトオフ構造体には、フッ素化材料のベース層と、水及び多くの有機溶媒と混和しない室温で全フッ素化された又は高度にフッ素化された液体であるものから選択されたフッ素化溶媒を使用して開発された、覆っているフォトレジスト層が含まれる。こうした溶媒の中で、分離型HFEを含むハイドロフルオロエーテル(HFE)は、不燃性であり、オゾン層破壊の可能性がゼロであり、PFCよりも地球温暖化の可能性が低く、人体への毒性が非常に低いため、好ましい溶媒として推奨されている。

#### 【0006】

同様に、米国特許第9768384号明細書は、基材上にフルオロポリマーを含むリフトオフ層を形成する工程、リフトオフ層上にフォトレジストを形成する工程、及びその一部を除去し、第1の溶媒を使用して、リフトオフ層の一部が基材上に残るように、フォトレジストが除去される領域のリフトオフ層をエッチングし、基材上に残るリフトオフ層の上に及びフォトレジストがリフトオフ層の上に残る領域の上に、エッチング停止層として有機発光層を形成し、第2の溶媒を使用して、フォトレジストがリフトオフ層上に残る領域の下のリフトオフ層を除去することによってフォトレジストをパターン化する工程を含

10

20

30

40

50

む、有機発光ディスプレイ装置を製造する方法を開示している。フルオロポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリジクロロジフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンとジクロロジフルオロエチレンのコポリマー、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルのコポリマー、クロロトリフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルのコポリマー、テトラフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルのコポリマー、及びクロロトリフルオロエチレンとペルフルオロアルキルビニルエーテルのコポリマーの少なくとも1つを含み得る。第1及び第2の溶媒には、フッ素が含まれ、一般に3M NOVEC（登録商標）7100、7300、及び7500のものなどのハイドロフルオロエーテルである。

#### 【0007】

更に同様の方法で、米国特許第9091913号明細書は、以下の工程を含む、基材上に空間的にパターン化された構造体を作製するための方法を開示している：

(1) 前記空間的にパターン化された構造体の下部構造体の少なくとも一部に材料の層を形成する工程、

(2) 材料の前記層にフッ素化材料のバリア層を形成して中間構造体を提供する工程、

(3) 前記バリア層にフォトレジストの層を形成する工程、

(4) 前記フォトレジストを空間的にパターン化された放射線に露光する工程、

(5) 前記フォトレジストを現像して、前記フォトレジストの露光又は非露光領域の1つを実質的に除去して、フォトレジストで覆われた領域の間にバリア材料の覆われていない領域のパターンを提供する工程、

(6) 前記フォトレジストによって覆われていない前記バリア材料の部分の除去して、材料の前記層の覆われていない領域のパターンを提供する工程、

(7) 前記中間構造体を第2の材料又は放射線の少なくとも1つに露光して、前記中間構造体の少なくとも一部に化学的変化又は構造的変化の少なくとも1つを引き起こす工程、並びに

(8) フッ素化溶媒を使用して、前記バリア層の残りの部分を除去する工程。前記方法において、フッ素化材料のバリア層は、前記フォトレジストの前記層の前記形成、及び前記フォトレジストの前記露光の間、化学的及び構造的変化から前記材料の前記層を実質的に保護する。フッ素化材料は、特に、主鎖に脂環式構造体を含むことで知られているブランド名CYTOP（登録商標）又はTEFLON（登録商標）-AFで知られている材料などのフッ素化ポリマーであり得、又は式 $C_nF_{(2n+2)}$ のフッ素化合物であり得、この文献では、 $CF_2$ 以外の他の化学部位の存在が許容され得ることを認めているが、 $-COOH$ 基は溶解性を大幅に変化させるため、 $-COOH$ 化合物（カルボン酸）は適切でない可能性があることを具体的に教示している。このようなフルオロポリマーのバリア層の除去に使用される溶媒には、ペルフルオロデカリン、ペルフルオロ（1,2-又は1,3-ジメチルシクロヘキサン、ペルフルオロケロセン、ペルフルオロ（メチルデカリン）、ペルフルオロヘプタン混合異性体、及びより一般には揮発性フッ素化溶媒が含まれる。この文献の方法は、ダイオード接合の作成に使用できる。

#### 【0008】

それにもかかわらず、この分野では、フッ素化ポリマーから作製されたリフトオフ層を除去することを伴う方法がOLEDリソグラフィプロセスでの使用に特に適合されるために、除去することは、特定の多岐にわたる要件に従う必要がある：それは、例えば、電子輸送層又は発光層を含む、下にある層による剥離用溶媒の膨潤又は吸着を伴わずに、実質的に改質されていない状態を維持する必要があり、フッ素化された残留物のために、発光層の発光性能を損なわないように、同じ層からのフッ素化ポリマーの迅速で効果的且つ徹底的な除去を提供する必要がある。

#### 【0009】

前記CYTOP（登録商標）又はTEFLON（登録商標）-AFなどの特定の材料がこの使用分野で試験され、ハイドロフルオロエーテルなどのフルオロ溶媒で除去されてきた一方で、この分野では、基材からフッ素化ポリマーから作製されたリフトオフ/保護層

10

20

30

40

50

を除去するための改善された方法を提供する必要性が残っている。

【発明の概要】

【0010】

従って、本発明の第1の目的は、

- フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも1つのフルオロモノマー-Aに由来する繰り返し単位と、

任意選択で、

- フルオロモノマー-Aとは異なる少なくとも1つのフルオロモノマー-Bに由来する繰り返し単位と、

を含む、少なくとも1つのフルオロポリマーを含む組成物(CLO)

10

(前記フルオロポリマーは：

- 溶媒としてのペルフルオロヘキサンにおいて30で測定した場合、30cc/g未満の固有粘度を有し、

- 8ミリモル/kg未満のカルボン酸末端基の量を含む)

から作製されるリフトオフ層[層(LO)]を少なくとも部分的に除去する方法であり、前記方法は、

- 層(LO)で覆われた領域を有する支持材料を含むアセンブリを提供する工程と、

- 前記層(LO)の少なくとも部分的な除去を得るために、

a) 15.0MPa<sup>1/2</sup>未満のハンセン溶解度パラメータ $\tau$ を有する少なくとも1つのフッ素化溶媒[溶媒(F)]と、

20

b) 溶媒(F)の重量に基づいて、10~10000ppmの、溶媒(F)とは異なる少なくとも1つの極性有機溶媒[溶媒(P)](前記溶媒(P)は、少なくとも20.0MPa<sup>1/2</sup>及び多くとも26.0MPa<sup>1/2</sup>のハンセン溶解度パラメータ $\tau$ を有する)と、

を含む剥離用溶媒混合物と前記アセンブリを接触させる工程と、を含む。

【0011】

出願人は、驚くべきことに、(i)主鎖に前記脂環式構造体を有するポリマー(F)を注意深く選択し、固有粘度及びカルボン酸末端基の含有量の上記の要件を満たし、(ii)低いハンセン溶解度パラメータを有するフッ素化溶媒、及びより高いハンセン溶解度パラメータを有する少量の別の溶媒を含む、特有の剥離用溶媒混合物を選択することによって、アセンブリの基材又は他の層の特性に悪影響を与えることなく、リフトオフ層の効果的な除去を達成することが可能であることを発見した。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】リフトオフ層を使用せずに組み立てられた、基準のOLEDデバイスの時間の関数としての標準化された発光を示すグラフであり、装置(1)については、本発明に従って、リフトオフ層を適用しそれを除去して製造され、比較の装置(2C)については、本発明の方法に従って製造されていない。

【発明を実施するための形態】

40

【0013】

ポリマー(F)

本明細書で使用される場合、「フルオロモノマー」という表現は、炭素原子に結合した少なくとも1つのフッ素原子を有するモノマーを包含すると理解されるべきである。前記フルオロモノマーは、その炭素原子に結合した水素原子を含んでも含まなくてもよい。

フルオロポリマーがその炭素原子に結合した水素原子を含まない場合、前記フルオロモノマーは、「ペルフルオロモノマー」と呼ばれる。

【0014】

前述のように、ポリマー(F)は、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも1つのフルオロモノマー-Aに由来する繰り返し単位を含む。本発明のポリマ

50

— ( F ) のフルオロモノマー A は、具体的には、2つのタイプのフルオロモノマー、即ち、それらのモノマー形態で脂環式構造体を有するフルオロモノマー、及びそれらのモノマー形態で脂環式構造体を有さないが、環化重合時にポリマー ( F ) の得られた繰り返し単位における脂環式構造体を提供するフルオロモノマーを含む。

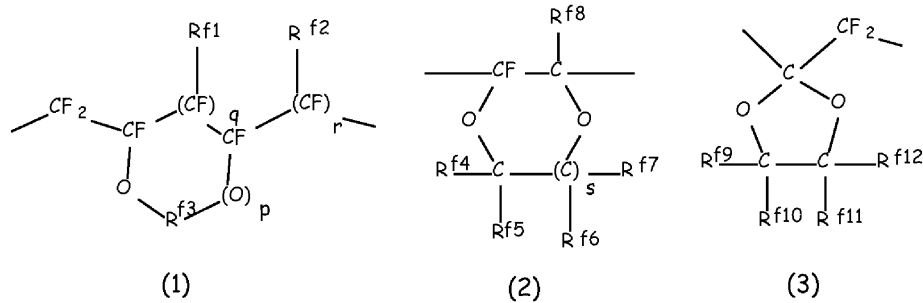
【 0 0 1 5 】

フルオロモノマー A は、好ましくはペルフルオロモノマーである。

【 0 0 1 6 】

前記フルオロモノマー A に由来する繰り返し単位は、好ましくは、以下の式 ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれか 1 つによって表される：

【 化 1 】



( 式中：

式 ( 1 ) では、p、q、及び r のそれぞれは、互いに独立しており、0 又は 1 であり、 $R^{f1}$  及び  $R^{f2}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子、 $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基であり、 $R^{f3}$  は、 $C_1 \sim C_3$  ペルフルオロアルキレン基であり、置換基として、 $C_1 - C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基を有し得、

式 ( 2 ) では、s は、0 又は 1 であり、 $R^{f4}$ 、 $R^{f5}$ 、 $R^{f6}$  及び  $R^{f7}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基であり、 $R^{f8}$  は、フッ素原子、 $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基であり、但し、 $s = 0$  の場合、 $R^{f4}$  及び  $R^{f5}$  を接続してスピロ環を形成することができることを条件とし、

式 ( 3 ) では、 $R^{f9}$ 、 $R^{f10}$ 、 $R^{f11}$  及び  $R^{f12}$  のそれぞれは、同一であり得るか又は異なり得、フッ素原子又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルコキシ基である ) 。

【 0 0 1 7 】

上記式 ( 1 ) の繰り返し単位の構造体は、それらのモノマー形態の脂環式構造体を有さないが、環化重合時にそれから誘導される繰り返し単位における脂環式構造体を提供するフルオロモノマーから有利に誘導され得る。上記のように、上記の式 ( 1 ) において、 $R^{f3}$  によって表されるペルフルオロアルキレン基は、置換基として結合した  $C_1 \sim C_5$  ペルフルオロアルキル基又は  $C_1 - C_5$  ペルフルオロアルコキシ基を有し得る。更に、一般に、式 ( 1 ) において、 $q = 0$  の場合、 $r = 1$  であり、且つ / 又は、或いは  $q = 1$  の場合、 $r = 0$  である。式 ( 1 ) の繰り返し単位の特定の例には、特に、以下の式 ( 4 ) ~ ( 1 9 ) によって表されるものが含まれる：

10

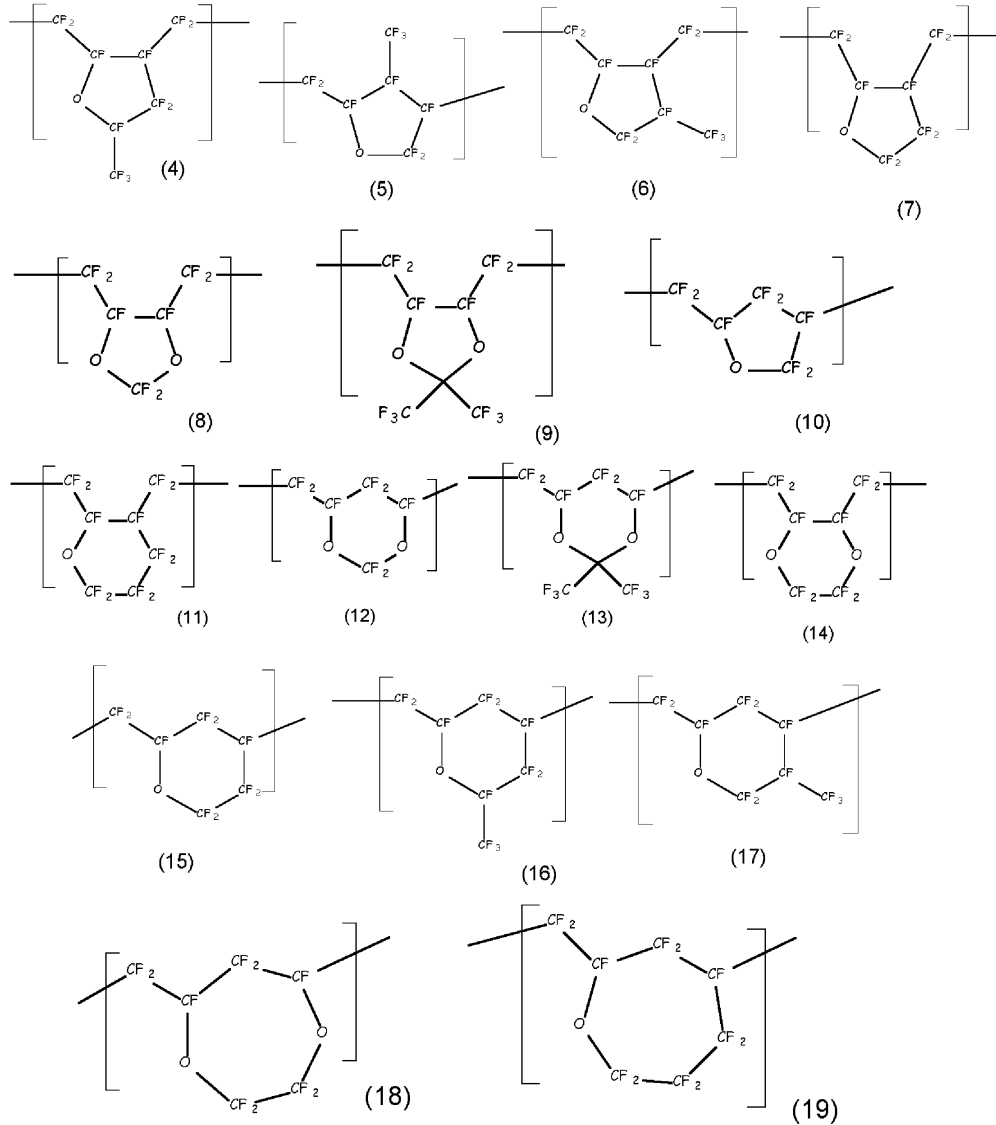
20

30

40

50

## 【化 2】



10

20

30

## 【0018】

上で詳述されたように、上記式(1)の繰り返し単位の中で、式(4)の繰り返し単位が好ましい。

## 【0019】

式(4)の繰り返し単位は、式(4A)： $CF_2 = CF - O - CF_2 - CF_2 - CF = CF_2$ のペルフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)のラジカル環化重合から有利に得られる。

## 【0020】

更に、上記式(2)の繰り返し単位の構造体は、そのモノマー構造体に脂環式構造体を有するフルオロモノマーから有利に誘導されることができる。更に、式(2)の繰り返し単位の構造体における場合、 $S = 0$ の場合、 $R^f 4$ 及び $R^f 5$ により形成されたスピロ環が、4~6員環である場合、このような環は、その環を構成する要素としてエーテル酸素原子を含み得、このような環は、置換基として結合したペルフルオロアルキル基を有し得る。

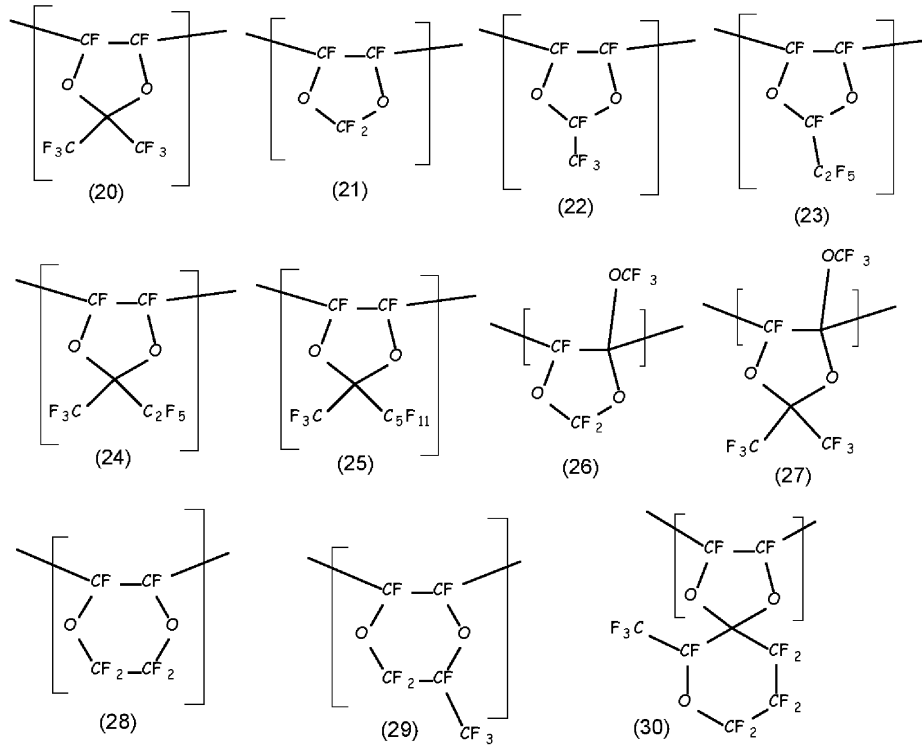
## 【0021】

式(2)の繰り返し単位の特定の例には、特に、以下の式(20)~(30)によって表されるものが含まれる：

40

50

## 【化 3】



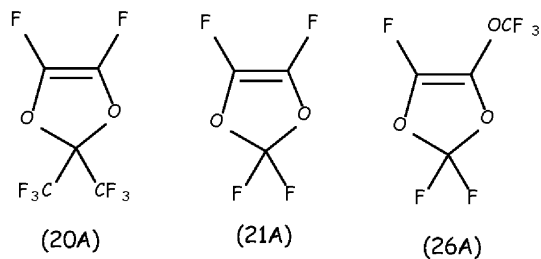
10

20

## 【 0 0 2 2】

上で詳述されたように、上記式(2)の繰り返し単位の中で、式(20)、(21)及び(26)の繰り返し単位が好ましい。式(20)、(21)及び(26)の繰り返し単位は、それぞれ、式(20A)のペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、式(21A)のペルフルオロ(1,3-ジオキソール)、及び式(26A)の2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソールのラジカル重合から有利に得られる：

## 【化 4】



30

## 【 0 0 2 3】

更に、上記式(3)の繰り返し単位の構造体は、そのモノマー構造体に脂環式構造体を有するフルオロモノマーから有利に誘導されることができる。

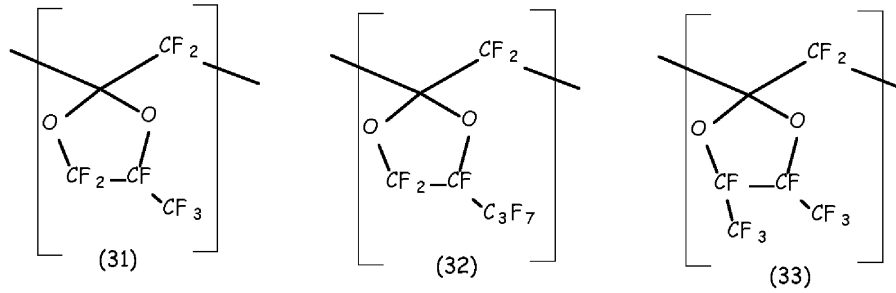
40

## 【 0 0 2 4】

式(3)の繰り返し単位の特定の例には、特に、以下の式(31)~(33)によって表されるものが含まれる：

50

## 【化5】

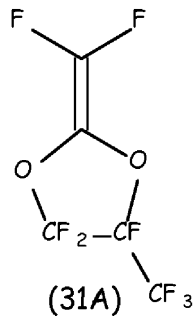


10

## 【0025】

上で詳述されたように、上記式(3)の繰り返し単位の中で、式(31)の繰り返し単位が好ましい。式(31)の繰り返し単位は、式(31A)：

## 【化6】



20

のペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキサラン)から誘導される。

## 【0026】

前述のように、ポリマー(F)は、フルオロモノマーAとは異なる少なくとも1つのフルオロモノマーBに由来する繰り返し単位を含み得る。

## 【0027】

フルオロモノマーBは、以下からなる群から選択することができる：

(a) テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)などのC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>ペルフルオロオレフィン、

(b) フッ化ビニリデン(VDF)、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン(TrFE)、ヘキサフルオロイソブチレン(HFIB)、式CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f1</sub>(式中、R<sub>f1</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ペルフルオロアルキル基である)のペルフルオロアルキルエチレンなどの水素含有C<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>フルオロオレフィン、

(c) クロロトリフルオロエチレン(CTFE)などのC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>クロロ及び/又はブrom含有フルオロオレフィン、

(d) 式CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub>(式中、R<sub>f1</sub>は、CF<sub>3</sub>(PMVE)、C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>又はC<sub>3</sub>F<sub>7</sub>などのC<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>ペルフルオロアルキル基である)のペルフルオロアルキルビニルエーテル(PAVE)、

(e) 特に式CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f2</sub>(R<sub>f2</sub>は、-CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-O-CF<sub>3</sub>、及び-CF<sub>3</sub>などのC<sub>1</sub>~C<sub>3</sub>ペルフルオロ(オキシ)アルキル基である)のペルフルオロメトキシアルキルビニルエーテルを含む、式CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>(式中、X<sub>0</sub>は、1つ以上のエーテル性酸素原子を含むC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>ペルフルオロオキシアルキル基である)のペルフルオロオキシアルキルビニルエーテル、並びに

(f) 式CF<sub>2</sub>=CFOY<sub>0</sub>(式中、Y<sub>0</sub>は、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>ペルフルオロ(オキシ)アルキレン基であり、任意選択で1つ以上のエーテル性酸素原子を含み、SO<sub>2</sub>X、-COX、-PO<sub>2</sub>Xからなる群から選択される少なくとも1つの官能基を含み、Xは、ハロゲン又

30

40

50

は - O X<sub>a</sub> 基であり、X<sub>a</sub> は、H、アンモニウム基又は金属カチオンである) の官能性ペルフルオロ(オキシ)アルキルビニルエーテル。

【0028】

フルオロモノマー B は、好ましくはペルフルオロモノマーであり、より好ましくは C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> ペルフルオロレフィンからなる群から選択され、最も好ましくは、フルオロモノマー B は、テトラフルオロエチレン(TFE)である。

【0029】

ポリマー(F)は、フルオロモノマー A 及びフルオロモノマー B とは異なるモノマーに由来する繰り返し単位を含み得、特に、ポリマー(F)は、 $\alpha$ -オレフィン(例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン)、ビニルモノマー(例えば、任意選択で置換されたスチレンタイプのモノマー、(メタ)アクリルモノマー)などのフッ素を含まないモノマーに由来する繰り返し単位を含み得る。それにもかかわらず、ポリマー(F)は、全フッ素化された、即ち、C-H 部位を含まないモノマーから本質的になることが一般に好ましい。少量(例えば、繰り返し単位の全体のモルに対して 1 モル%未満、好ましくは 0.1 モル%未満)の水素含有モノマーに由来する繰り返し単位は、これがポリマー(F)の性能に著しく影響を与えることなく許容され得る。これらの実施形態によれば、ポリマー(F)は、好ましくは、本質的に以下からなる：

- 前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、全フッ素化された少なくとも 1 つのフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位、任意選択で、
- 全フッ素化された、フルオロモノマー A とは異なる少なくとも 1 つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位。

【0030】

ポリマー(F)は、有利には非晶性ポリマーである。「非晶性」という表現は、ポリマー(F)に関連して、ASTM D3418 に従って決定される、5 J/g 未満、好ましくは 3 J/g 未満、より好ましくは 2 J/g 未満の融解熱を有するポリマーを示すために本明細書で使用される。

【0031】

前述のように、本発明の第 1 の変形例によれば、ポリマー(F)は、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、全フッ素化されたフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位から本質的になるホモポリマーであり得る。ペルフルオロ(2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン)、ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)、ペルフルオロ(1,3-ジオキソール)、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール及びペルフルオロ(3-ブテニルビニルエーテル)からなる群から選択されるフルオロモノマー A に由来する繰り返し単位からなるホモポリマーは、本発明のこの変形例によるポリマー(F)の例示的な好ましい実施形態である。

【0032】

上で詳述されたように、それらの構造のために、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、フルオロモノマー A に由来する繰り返し単位は、一般に、実質的に非晶性であるホモポリマーをもたらすことが理解される。

【0033】

本発明の他の変形例によれば、ポリマー(F)は、少なくとも 1 つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位を含み得、これらの繰り返し単位は、ポリマー(F)の結晶ドメインの形成に寄与する場合と寄与しない場合がある。

【0034】

それにもかかわらず、一般に、上で詳述されたように、ポリマー(F)が少なくとも 1 つのフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位を含む場合、それぞれ、フルオロモノマー A 及びフルオロモノマー B に由来する繰り返し単位のそれぞれの量は、ポリマー(F)が実質的に非晶性であるように調整される。これらの実施形態によれば、ポリマー(F)は、

10

20

30

40

50

- 上で詳述されたように、ポリマー（F）の繰り返し単位の総モルに対して、20～95モル%、好ましくは30～80モル%、より好ましくは35～50モル%の、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、少なくとも1つのフルオロモノマーAに由来する繰り返し単位と、

- 上で詳述されたように、ポリマー（F）の繰り返し単位の総モルに対して、5～80モル%、好ましくは20～70モル%、より好ましくは50～65モル%の、フルオロモノマーAとは異なる少なくとも1つのフルオロモノマーBに由来する繰り返し単位とを含む（好ましくはこれらから本質的になる）。

【0035】

ポリマー（F）及びその構成繰り返し単位に関連して使用される場合、「から本質的になる」という表現は、示された繰り返し単位に加えて、これらの成分がポリマー（F）の挙動及び特性を実質的に変更することなく、欠陥、末端鎖、不純物、鎖反転又は分岐などがポリマー（F）中に更に存在し得ることを意味すると理解されるべきである。

【0036】

この変形例の特定の好ましい実施形態によれば、ポリマー（F）は、

- 上で詳述されたように、前記フルオロポリマーの主鎖に脂環式構造体を有し、全フッ素化された少なくとも1つのフルオロモノマーAに由来する繰り返し単位と、

- 上で詳述されたように、全フッ素化された、フルオロモノマーAとは異なる少なくとも1つのフルオロモノマーBに由来する繰り返し単位とを含むコポリマーである。

【0037】

より好ましくは、ポリマー（F）は、

- ペルフルオロ（2-メチレン-4-メチル-1,3-ジオキソラン）、ペルフルオロ（2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール）、ペルフルオロ（1,3-ジオキソール）、2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソール及びペルフルオロ（3-ブテニルビニルエーテル）からなる群から選択される少なくとも1つのフルオロモノマーAに由来する繰り返し単位と、

- テトラフルオロエチレン（TFE）に由来する繰り返し単位とを含むコポリマーである。

【0038】

最も好ましくは、ポリマー（F）は、

- 2,2,4-トリフルオロ-5-トリフルオロメトキシ-1,3-ジオキソールに由来する繰り返し単位と、

- テトラフルオロエチレン（TFE）に由来する繰り返し単位とを含む、好ましくはこれらから本質的になるコポリマーである。

【0039】

ポリマー（F）の固有粘度は、Ubbelohde粘度計を使用して1g/dlの濃度で、ポリマー（F）をFluorinert（登録商標）FC72（ペルフルオロヘキサンとして知られている）に溶解して得られた溶液の30℃での滴下時間に基づいて、Solomon-Ciutaの式を使用して決定できる。

【0040】

前述のように、ポリマー（F）は、30℃の温度で溶媒としてのFluorinert（登録商標）FC72（ペルフルオロヘキサンとして知られている）にて決定される場合、30cc/g未満、好ましくは25cc/g未満、より好ましくは20cc/g未満の固有粘度を有する。

【0041】

固有粘度の下限は特に限定されないが、30℃の温度で溶媒としてのFluorinert（登録商標）FC72（ペルフルオロヘキサンとして知られている）にて決定される場合、ポリマー（F）は、少なくとも5、好ましくは少なくとも7、より好ましくは少なくとも10cc/gの固有粘度を有することが好ましい。

【0042】

10

20

30

40

50

「カルボン酸末端基の量」という表現は、それらの酸性形態（ $-COOH$ ）、それらのハロゲン化アシル形態（ $-COX_x$ 、 $X_x$ はF、Cl又はBrであり、一般に $X_x$ はFである）、及びそれらのカルボン酸形態（ $-COOX_b$ 、 $X_b$ は（アルキル）アンモニウム、又は金属カチオンである）の下で存在し得るポリマー（F）中のカルボン酸鎖末端の総量を包含するために本明細書で使用される。ポリマー（F）中のカルボン酸末端基の量を決定するための方法が知られており、前記量は、PIANCA、M., et al. *End groups in fluoropolymers. Journal of Fluorine Chemistry*, 1999, vol. 95, p. 71 - 84に記載されている方法論に従って決定することができる。

【0043】

前述のように、ポリマー（F）は、多くとも8.0ミリモル/kg、好ましくは多くとも7.5ミリモル/kg、より好ましくは多くとも7.0ミリモル/kg、更により好ましくは多くとも6.5ミリモル/kg、更により好ましくは多くとも6.0ミリモル/kgのカルボン酸末端基の量を含む。

【0044】

カルボン酸末端基の量が少ないことは特に重要ではなく、例えば、カルボン酸末端基が実質的に存在しない、即ち、それらの量が上記の方法の検出限界未満であるポリマー（F）を使用することができる。他の実施形態によれば、最小量のカルボン酸末端基が存在するポリマー（F）を使用することができ、下にある支持層に特定の有利な接着をもたらしするために、有利であることが見出され得る。これらの実施形態によれば、ポリマー（F）は、少なくとも検出可能である、又は更には少なくとも0.5又は更には少なくとも1.0ミリモル/kgであるカルボン酸末端基の量を有し得る。

【0045】

粘度、及び分子量及びカルボン酸末端基濃度の調整は、ポリマー（F）を製造するための重合中に、前記極性末端基につながる無機過酸化剤の相対濃度に作用することによって、且つ、成長する鎖の濃度（粘度に更に影響を与える）、粘度を制御するだけでなく代替の連鎖停止を導入する連鎖移動剤、及びモノマーの濃度、圧力、温度などを含む他の重合パラメータに作用することによって達成できる。更に、粘度を更に増加又は減少させるために、及び/又は末端基の性質を改質するために、フッ素化、解重合、照射などの、後処理の方法を使用することができる。

【0046】

本発明の目的のために、溶媒（F）及び溶媒（P）は、それらのハンセン全溶解度パラメータ  $T$  によって特徴付けられており、ハンセンの手法によれば、パラメータ  $T$  は、3つの成分に分割される：極性、分散、及び水素結合、ここで以下にて、式1は、様々な成分と全溶解度パラメータ  $T$  との関係を示している：

$$T^2 = D^2 + P^2 + H^2 \quad (\text{式1})$$

【0047】

本発明の方法の実施において特に有用であることが見出された溶媒（F）は、以下の成分を有するものである：

分散成分、 $D$ 、11.0 ~ 14.50

極性成分、 $P$ 、0.1 ~ 5.0

水素結合成分、 $H$ 、0.0 ~ 2.0。

【0048】

構造の観点から、好ましい溶媒（F）は、ハイドロフルオロエーテル（HFE）、即ち、 $sp^3$ 混成炭素に結合した水素原子とフッ素原子の両方を含む部分的にフッ素化された炭化水素構造を含むエーテルである。

【0049】

容易に入手可能なHFE及びHFEの異性体混合物の例には、メチルノナフルオロブチルエーテル及びメチルノナフルオロイソブチルエーテルの異性体混合物（特にNOVEC（登録商標）HFE-7100として市販されている）、エチルノナフルオロブチルエー

10

20

30

40

50

テル及びエチルノナフルオロイソブチルエーテルの異性体混合物（特にNOVEC（登録商標）HFE-7200として市販されている）、3-エトキシ-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-ドデカフルオロ-2-トリフルオロメチル-ヘキサン（特にNOVEC（登録商標）HFE-7500として市販されている）、1-メトキシヘプタフルオロプロパン（特にNOVEC（登録商標）HFE-7000として市販されている）、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ-3-メトキシ-4-トリフルオロメチルペンタン（特にNOVEC（登録商標）HFE-7300として市販されている）が含まれるが、これらに限定されない。

【0050】

好ましい溶媒（F）は、60 を超える、多くとも130 の標準沸点を有するものであり、より好ましくは、溶媒（F）の標準沸点は、60～110 の間に含まれる。

10

【0051】

特に効果的であることが見出された溶媒（F）は、1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロ-3-メトキシ-4-トリフルオロメチルペンタン（特にNOVEC（登録商標）HFE-7300として市販されている）である。

【0052】

溶媒（P）によると、溶媒（P）は、多くとも25.5 MPa<sup>1/2</sup>の溶解度パラメータを有することが好ましい。溶解度パラメータ  $\gamma$  が、少なくとも20.0 MPa<sup>1/2</sup>、及び多くとも25.5 MPa<sup>1/2</sup>である溶媒（P）の中で、特に、シクロペンタノール（ $\gamma = 25.1 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、PGME（ $\gamma = 21.9 \text{ MPa}^{1/2}$ ）、シクロヘキサノール（ $\gamma = 22.4 \text{ MPa}^{1/2}$ ）を挙げることができる。シクロペンタノールが特に好ましい。

20

【0053】

溶媒（P）の量は、溶媒（F）の重量に基づいて、上記のように、10～10000 ppm、好ましくは100～1500 ppmである。

【0054】

組成物（CLO）は、少なくとも1つのポリマー（F）を含み、即ち、1つ以上のポリマー（F）を含み得る。一般に、組成物（CLO）は、ポリマー（F）以外のポリマー成分を含まず、粘度調整剤、安定剤、酸化防止剤、UV安定剤等などの特定の量の添加剤を含み得る。それにもかかわらず、ポリマー（F）の安定性は、一般に、添加剤の使用を回避できるものであることが一般に理解されている。従って、好ましい実施形態によれば、組成物（CLO）は、ポリマー（F）から本質的になり、即ち、少量（例えば、組成物（CLO）の総重量に対して、1.0%重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1%重量%未満）の不純物、添加剤、又は他の成分が許容され得、但し、それらの存在が、ポリマー（F）の層（LO）の顕著な特徴に実質的に影響を与えないことを条件とする。

30

【0055】

特定の実施形態によれば、本発明の方法は、本発明の別の目的である、基材上にパターン化された構造体を作製するための方法で使用される。

【0056】

基材上にパターン化された構造体を作製する方法は、  
 (1) 前記基材に対してポリマー（F）を含む層（LO）組成物（CLO）を得るために、基材の少なくとも一部において少なくとも1つのポリマー（F）を含む組成物（CLO）を適用する工程と、  
 (2) 覆われた領域と覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層（LO）を得るために、前記層（LO）をパターン化する工程と、  
 (3) 前記基材上の層（LO）のパターンを含むパターン化された構造体を得るために、本発明の方法による剥離用溶媒混合物と接触させることにより、前記パターン化された層（LO）の覆われていない領域を少なくとも部分的に除去する工程と、  
 を含む。

40

50

## 【 0 0 5 7 】

組成物 (CLO) を適用する工程 (1) は、湿潤層を得るために、特に、ドクターブレードコーティング、計量ロッド (又はマイヤーロッド (Meyer rod)) コーティング、スロットダイコーティング、ナイフオーバーロールコーティング、ギャップコーティング、スピコーティングなどを含む、既知のコーティング技術に従って、前記組成物 (CLO) を前記基材に対して広げることによって実施することができ、上で詳述されたように、液体媒体のその後の少なくとも部分的な除去は、有利には、前記基材に対して前記リフトオフ層をもたらすであろう。これらの実施形態によれば、ポリマー (F) は、工程 (1) の前に液体媒体に可溶化又は分散され得、それ故、工程 (1) は、前記液体媒体を除去する工程を含み得る。これらの実施形態によれば、液体媒体は、一般に、少なくとも1つの有機溶媒を含む。前記有機溶媒は、特に、ペルフルオロアルカン、ペルフルオロエーテル、ヒドロフルオロエーテル、フルオロアミン、ペルフルオロアミン、フルオロ環状有機化合物又はこれらの混合物を含む、少なくとも1つのフッ素原子を含む有機溶媒からなる群から選択することができる。上記のように溶媒 (F) に関連して、HFEを使用することができる。この方法で使用される異なる液体媒体の数を最小限にするために、液体媒体は、剥離用溶媒混合物と同じであり得る。液体媒体が剥離用溶媒混合物と同じである場合、液体媒体は、一般に、蒸発によって除去及び回収される。

10

## 【 0 0 5 8 】

工程 (2) は、覆われた領域と覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層 (LO) を得るために、前記層 (LO) をパターン化することを含む。前記パターン化を達成する方法は、特に限定されない。好ましい実施形態によれば、工程 (2) は、フォトレジスト層を得るために、前記層 (LO) 上にフォトレジストの層を形成するサブ工程 (2A) と、

20

放射線改質領域と非放射線改質領域とを含むパターン化されたフォトレジスト層を得るために、前記フォトレジスト層をパターン化された放射線に露光するサブ工程 (2B) と、フォトレジストで覆われた領域とフォトレジストで覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層 (LO) を得るために、前記放射線改質領域と非放射線改質領域のいずれかを実質的に除去するサブ工程 (2C) とを含む。

## 【 0 0 5 9 】

フォトレジストの選択は、特に限定されない。ポジ型及びネガ型のフォトレジスト、即ち、放射線への露光が、同じものをより容易に除去可能にする、例えば、より溶解性が高くなるフォトレジスト (いわゆる「ポジ型」フォトレジスト)、及び放射線への露光が、同じものの除去性を低下させる、例えば、例として、架橋/重合により溶解性が低くなるフォトレジスト (いわゆる「ネガ型」フォトレジスト) を含む、当技術分野でよく知られているフォトレジストを使用することができる。

30

## 【 0 0 6 0 】

フォトレジストをパターン化された放射線に露光する工程 (2B) は、放射線を通さないマスクを介在し、放射線源と前記フォトレジスト層との間にパターン化された構造体を有する工程 (2A) から得られたフォトレジスト層を照射することによって得ることができる。

40

## 【 0 0 6 1 】

ポジ型フォトレジストが使用される場合、工程 (2B) は、例えば、解重合/分解をもたらすために、化学的に改質されたフォトレジスト層の放射線改質領域を提供し得、従って、影響を受けておらず、従って、相当の耐溶媒性を有利に維持する、前記フォトレジスト層の高い溶媒溶解性及び非放射線改質領域を有利に獲得した。

## 【 0 0 6 2 】

ネガ型フォトレジストが使用される場合、工程 (2B) は、硬化されたフォトレジスト層の放射線改質領域を提供し得、従って、硬化されていなく、従って、相当の溶媒溶解度を有利に維持する、前記フォトレジスト層の高い耐溶媒性及び非放射線改質領域を有利に

50

獲得した。

【0063】

サブ工程(2C)では、一般に、フォトレジスト層の前記放射線改質領域又は前記非放射線改質領域のいずれかが有利に除去される。前記領域の除去は、標準的な手段によって達成され得、それにもかかわらず、有機溶媒による処理は、前記放射線改質領域又は前記非放射線改質領域のいずれかを除去するための好ましい手段の1つであることが理解される。このサブ工程(2C)で使用される有機溶媒は、好ましくは下にある層(L0)を攻撃することができないものの中から、フォトレジストの性質に応じて当業者によって選択される。

【0064】

従って、サブ工程(2C)の結果は、フォトレジストで覆われた領域とフォトレジストで覆われていない領域のパターンを含むパターン化された層(L0)であるが、有利には、フォトレジストで覆われた領域は、サブ工程(2C)で除去されていないフォトレジスト層の領域で覆われた層(L0)の領域である。

【0065】

工程(3)では、本発明の方法により、前記基材上の層(L0)のパターンを含むパターン化された構造体を得るために、ポリマー(F)の前記パターン化された層(L0)の覆われていない領域が、少なくとも部分的に除去される。

【0066】

本発明の基材上にパターン化された構造体を作製するための方法は、更なる工程を含み得、この場合、工程(3)で得られたパターン化された構造体は、更なる層を堆積及び/又はパターン化及び/又は除去するための中間構造体として使用される。

【0067】

特に、前記方法は、材料(M)でコーティングされた層(L0)のパターンを含むパターン化された構造体を得るために、前記基材上の層(L0)のパターンを含むパターン化された構造体上に材料(M)の更なるコーティング層を適用する工程(4)を含み得、材料(M)の層の対応するネガ型パターンを含むパターン化された構造体を得るために、材料(M)でコーティングされた層(L0)の前記パターンを除去する更なる後続の工程(5)を含み得る。

【0068】

材料(M)は、有機半導体材料、有機金属材料、生物学的材料、金属材料などであり得る。

【0069】

同様に、基材の選択は特に限定されず、パターン化された構造体の使用目的に依存する。例えば、ポリイミド(PI)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、ポリエーテルイミド(PEI)、ポリアミドイミド(PAI)、ガラス、シリコン、酸化シリコン、酸化スズインジウム(ITO)、酸化亜鉛インジウム、アルミニウムがドーブされた酸化亜鉛(AZO)、インジウムがドーブされた酸化カドミウム、アルミニウム、ガリウム、又はインジウムがドーブされた酸化亜鉛(AZO、GZA、又はIZO)などの透明な混合酸化物、カーボンナノチューブ、グラフェン、銀ナノ粒子を含む配合物、ポリアニリン、PEDOT:PSSなどの本質的に導電性のポリマーから作製された基材。

【0070】

基材は、一般に平らな形状であり、柔軟なフィルムを含む、シート又はフィルムの形態を有することができる。

基材は、特に、Cu、Al、Mo、Ag、Mg、又は前記金属元素の2つ以上を組み合わせた合金の金属電極を含む、電極又は他のタイプの電氣的接続体を含み得る。

【0071】

参照により本明細書に援用される特許、特許出願、及び刊行物のいずれかの開示が用語を不明瞭にさせ得る程度まで本記載と矛盾する場合、本記載が優先するものとする。

10

20

30

40

50

## 【0072】

本発明は、これから、以下の実施例に関連してより詳細に説明されるが、その目的は、例示的であるに過ぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

## 【実施例】

## 【0073】

## 原材料

フルオロポリマーとして、2, 2, 4 - トリフルオロ - 5 - トリフルオロメトキシ - 1, 3 - ジオキソールに由来する繰り返し単位、及びテトラフルオロエチレン (TFE) に由来する繰り返し単位から本質的になるいくつかの異なる非晶性ペルフルオロコポリマーが使用され、より具体的には、

(FC - 1) : フルオロポリマー (FC - 1) は、38 cc / g の固有粘度、及び9ミリモル / kg のカルボン酸末端基の濃度を有する非晶性ペルフルオロポリマーであり、

(FC - 2) : フルオロポリマー (FC - 2) は、14 cc / g の固有粘度、及び20ミリモル / kg のカルボン酸末端基の濃度を有する非晶性ペルフルオロポリマーであり、

(FC - 3) : フルオロポリマー (FC - 3) は、33 cc / g の固有粘度、及び使用された技術の検出限界未満のカルボン酸末端基の濃度を有する非晶性ペルフルオロポリマーであり、

(F - 1) : フルオロポリマー (F - 1) は、12 cc / g の固有粘度、及び使用された技術の検出限界未満のカルボン酸末端基の濃度を有する非晶性ペルフルオロポリマーである。

(FC - 1)、(FC - 2) 及び (FC - 3) は、比較例で使用されており、(F - 1) は、本発明の実施例で使用されたポリマー (F) である。

## 【0074】

## ポリマー (F) の固有粘度の決定

固有粘度 ( ) [ dl / g ] は、Solomon - Ciuta の式 (以下に再現) を使用して、Ubbelohde 粘度計を使用し 1 g / dl の濃度で、ポリマー (F) を FLUORINERT (登録商標) FC72 (ペルフルオロヘキサン) に溶解して得られた溶液の 30 での滴下時間を測定して決定した :

## 【数1】

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{sp} - \ln(\eta_r))]^{1/2}}{c} \quad (\text{Solomon-Ciutaの式})$$

(式中、c は、ポリマー濃度 [ g / dl ] であり、 $r$  は、相対粘度、即ち、試料溶液の滴下時間と溶媒の滴下時間の比であり、 $s_p$  は、比粘度、即ち、 $r - 1$  である)。

## 【0075】

## ポリマー (F) のカルボン酸末端基の決定

カルボン酸末端基の量は、PIANCA, M., et al. End groups in fluoropolymers. Journal of Fluorine Chemistry. 1999, vol. 95, p. 71 - 84 に記載されている方法に従って決定した。関連する鎖末端の濃度は、ポリマー (F) の kg あたりの基のミリモルとして表され、それらの酸性形態 (-COOH)、ハロゲン化アシル形態 (-COF)、及び塩化形態 (-COOX<sub>b</sub>)、X<sub>b</sub> は、(アルキル) アンモニウム又は金属カチオンである) のカルボン酸末端基を含む。カルボン酸末端基の決定の検出限界は、0.1 ミリモル / Kg である。

## 【0076】

## 基材における層の厚さの決定

基材に堆積された層の厚さは、Filmetrics F50 自動膜厚マッピング (Automated Film Thickness Mapping) を使用して決定した

。反射スペクトルから厚さを計算するために使用されたポリマー ( F ) の複素屈折率の値は、 $n_{489\text{nm}} = 1.331$ 、 $k_{489\text{nm}} = 0$ 、 $n_{589\text{nm}} = 1.329$ 、 $k_{589\text{nm}} = 0$ 、 $n_{656\text{nm}} = 1.328$ 、 $k_{656\text{nm}} = 0$ であった。

【0077】

剥離剤溶媒混合物の調製 [以降、剥離剤 ( SM - 1 ) ]

10 g のシクロペンタノール ( Sigma - Alrich から購入 ) に、1990 g の NOVEC ( 登録商標 ) 7300 ( 3M から購入 ) を 2 L のプラスチックボトルにおいて添加した。プラスチックボトルを 1 時間振とうし、結果、シクロペンタノールと NOVEC ( 登録商標 ) 7300 のブレンドをシクロペンタノール濃度 0.5 重量% で得た。

【0078】

実施形態 1 ~ 3

LG201 材料の 20 nm の層 ( LG chemical から購入、ETL { 電子移動層 } として作用 ) を、熱蒸発法 ( LESKER Co., LTD., KJLL Spectros Deposition system. ) を使用して 1 インチのウェーハ上に堆積した。

【0079】

このように調製した ETL 含有ウェーハ基材上に、ポリマーの溶液を、以下に詳述される条件でスピンコーティング法によってコーティングした：スピンコーター：SUSS Microtec Delta 6 RC、1600 rpm で、50 秒間。

【0080】

コーティングされた ETL 含有ウェーハ基材をホットプレートにおいて 100 で 10 分間ベークし、ポリマー ( F - 1 ) 又は比較のポリマー ( FC - 1 ) ~ ( FC - 3 ) のリフトオフ層を形成し、厚さは約 1  $\mu\text{m}$  であった。リフトオフ層は、以下の例に詳述されているように剥離剤溶媒混合物を使用することによって、剥離用媒体の浴に浸漬することによって、除去し、続いて乾燥させた。

【0081】

リフトオフ層を剥離した後の LG201 ( ETL ) 層の F 残留物の決定

以下の条件で、ionTOF 社の TOF SIMS 5 装置を使用した TOF - SIM 分析を使用して、F 残留物を決定した：60 KeV、電流：0.38 pA、面積 500 x 500  $\mu\text{m}^2$ 。  $m/z = 19$  ( F - イオン )、 $m/z = 31$  ( CF - イオン ) 及び  $m/z = 38$  ( F<sub>2</sub> - イオン ) で検出されたピークの強度は、LG201 のニートの表面から検出された同じピークの強度に標準化された。

【0082】

結果を下記の表に要約する。

- 例 1 C ( 比較 ) は、a ) ポリマー ( FC - 1 ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) ニートの Novac ( 登録商標 ) 7300 に浸漬することによるポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供し、

- 例 2 C ( 比較 ) は、a ) ポリマー ( FC - 1 ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) 剥離剤 ( SM - 1 ) を使用したポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供し、

- 例 3 C ( 比較 ) は、a ) ポリマー ( FC - 2 ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) ニートの NOVEC ( 登録商標 ) 7300 を使用したポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供し、

- 例 4 C ( 比較 ) は、a ) ポリマー ( FC - 2 ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) 剥離剤 ( SM - 1 ) を使用したポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供し、

- 例 5 ( 本発明による ) は、a ) ポリマー ( F ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) 剥離剤 ( SM - 1 ) を使用したポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供し、

- 例 6 C ( 比較 ) は、a ) ポリマー ( FC - 3 ) の層 ( OL ) の形成、及び b ) 剥離剤 ( SM - 1 ) を使用したポリマーの除去後の F 残留物の測定値を提供する。

【0083】

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	ピーク面積		
	F <sup>-</sup>	CF <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>
基準(LG201 層)	1	1	1
例 1C	345.75	333.43	2982.92
例 2C	179.97	149.75	685.14
例 3C	339.28	313.84	2601.51
例 4C	112.53	86.4	131.2
例 5	<b>2.18</b>	<b>1.81</b>	<b>1.89</b>
例 6C	18.87	15.11	20.26

10

20

## 【0084】

上記の表は、本発明の方法に従って、ポリマー（F）の選択を剥離剤溶媒混合物と組み合わせるときに、層（OF）の効果的な除去に関して最良の性能が得られることを明確に実証している。

## 【0085】

OLEDデバイスの製造及び性能

上記の構造体を有するOLEDデバイスを製造した：

ITO基材 / HATCN (5 nm) / HT011 (50 nm) / HATCN (5 nm) / HT211 (140 nm) / NS60 : H111 : GD270 (40 nm) [43.5 : 43.5 : 13] / LG201 (30 nm) 層 (LO) 剥離剤による除去 / Liq (1 nm) / Al (100 nm)。

30

## 【0086】

以下の原材料を使用した：

HIL層：HATCN (1, 4, 5, 8, 9, 11 - ヘキサアザトリフェニレンヘキサカルボニトリル)、

HT011 (N4, N4' - ジ (ナフタレン - 1 - イル) - N4, N4' - ジフェニルビフェニル - 4, 4' - ジアミン)

HTL層：HT211 (N - [1, 1' - ジフェニル] - 4 - イル - 9, 9 - ジメチル - N - [4 - (9 - フェニル - 9H - カルバゾール - 3 - イル) フェニル] - 9H - フルオレン - 2 - アミン)

40

EML層：NS60 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd. の商標名)、

H111 (4 - [3 - (2 - トリフェニレニル) フェニル] - ジベンゾチオフェン)、

GD270 (P&H Tech. の商標名)

ETL層：LG201 (LG Chemical Co., Ltd. の商標名)

EIL層：Liq (8 - キノリノラートリチウム)

カソード電極：Al (日本からのKojundo co., Ltd.)

## 【0087】

デバイスは、以下の詳細な手順に従って調製した。

50

## 第1の堆積 (H I L ~ E T L)

1) I T O 基材は、脱イオン水を10分間使用し、次いでイソプロパノールを10分間使用して、超音波プロセスで洗浄した。

2) I T O 基材の表面を酸素プラズマで処理した(条件:(120W、Ar 4 L / 分、O<sub>2</sub> 12 mL / 分、KoreaのLevi system co., LTD)

3) プラズマ処理されたI T O 基材を、O L E D 材料の堆積のために真空チャンバーに導入した。

4) O L E D 材料を高真空下(10<sup>-7</sup>トル未満の真空条件)で基材に堆積した。

## I . E T L 上の形成層 ( L O )

1) E T L 層を有するI T O 基材を真空チャンバーから回収し、グローブボックスに移し、I T O 基材を空気に触れないように梱包した。 10

2) ポリマー ( F - 1 ) 及び / 又は ( F C - 1 ) ~ ( F C - 3 ) を、固定したスピコーティング条件でE T L の表面にコーティングした。(スピコーター: S U S S M i r c r o t e c D e l t a 6 R C、1600rpmで、50秒)

3) 試料基材をホットプレートにおいて100 で10分間乾燥させた。

## I I . 剥離層 ( L O )

1) E T L の表面から層 ( L O ) を除去するために、試料基材を剥離剤浴に10分間浸漬した。

2) 試料基材をホットプレートにおいて100 で10分間乾燥させた。

## I I I . 第2の堆積 ( E I L ~ A l ) 20

1) 試料基材を、空気に触れないように梱包し、グローブボックスから取り出した。

2) 試料基材を真空チャンバーに導入した。

3) 高真空(10<sup>-7</sup>トル未満の真空条件)下で試料基材にO L E D 材料を堆積させた。

4) デバイスを得るために、A l の堆積後、試料基材をグローブボックスにおいて封入した。

## I V . デバイスの性能の評価

1) I V L デバイスの特性は、ラジオスペクトロメータで測定した。EQE (% 単位) 及び10mA / cm<sup>2</sup>での電圧 ( V ) を決定した ( J a p a n の C S 2 0 0 0 K o n i c a - M i n o l t a ) 。

2) デバイスの寿命は、定電流密度の下でO L E D 寿命システム ( B O T E S T C o . L T D - P o l a n d ) を使用して測定した。 30

【0088】

結果を以下の表2に要約する。

【0089】

【表2】

表2		基準	デバイス 1	デバイス 2C	デバイス 3C	デバイス 4C
リフトオフ層		-	ポリマー (F-1)	ポリマー (FC-1)	ポリマー (FC-1)	ポリマー (FC-2)
剥離剤	剥離剤 (SM-1)	該当 なし	あり	なし	あり	あり
	Novac® 7300	該当 なし	なし	あり	なし	なし
デバイス性能	動作電圧 (V)	10.50	10.61	2.31	9.41	9.50
	EQE	4.38	4.34	6.88	4.91	4.89

## 【 0 0 9 0 】

上記に要約されたデータは、デバイス（ 1 ）の性能が、同じ構成構造体の基準の O L E D デバイスで観察されたものと実質的に同一であるが、リフトオフ層が形成されず、その後除去されていなかったことをよく実証している。

## 【 0 0 9 1 】

基準の O L E D デバイス、デバイス（ 1 ）、及び比較のデバイス（ 2 C ）の発光寿命を図 1 に示し、特に本発明の方法を使用して製造されたデバイス（ 1 ）は、基準の O L E D デバイスの発光時間プロファイルと実質的に区別できない発光時間プロファイルを有し、一方、比較のデバイス（ 2 C ）は、発光の著しい減衰を示す。

10

20

30

40

50

【図面】  
【図 1】

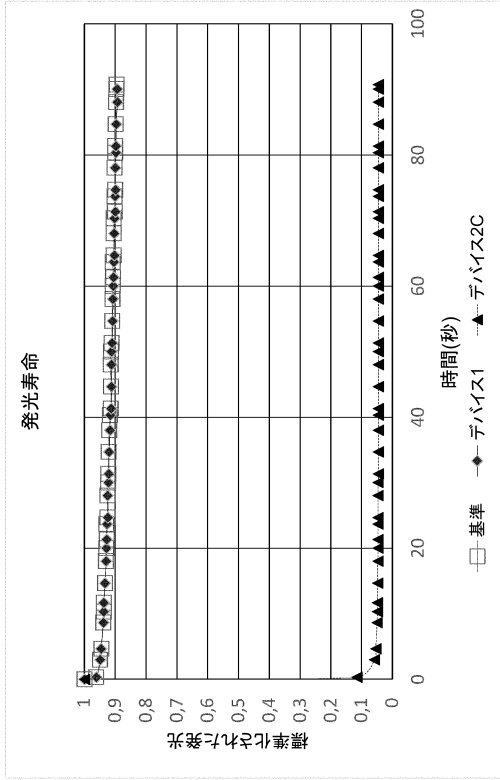


図1

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

G 0 3 F 7/20 (2006.01)

F I

G 0 3 F 7/20 5 2 1

ンスク 6 5 , ヌンホデロ 7 9 ポンギル , ヒョンデ アパートメント 3 0 1 - 5 0 1

## (72)発明者

ユン , ミンス

大韓民国 ソウル クロク , キョンインロ , 6 6 1 , シンドリム ファースト プルジオ 1 0 3  
- 1 7 0 5

## (72)発明者

ボンタ , ラウラ

イタリア国 2 0 1 5 9 ミラノ ミラノ , ヴィア ルイーダ ピラギ 2 9

## (72)発明者

バッシ , マッティア

イタリア国 2 0 1 4 4 ミラノ ミラノ , ヴィア ア . ヴェルガ 1 5

審査官 塚田 剛士

## (56)参考文献

特表 2 0 1 7 - 5 3 0 3 8 5 ( J P , A )

特表 2 0 1 7 - 5 2 9 6 5 1 ( J P , A )

特表 2 0 1 7 - 5 2 6 1 7 7 ( J P , A )

## (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 4 2

C 0 8 F 2 4 / 0 0

C 0 8 F 1 4 / 1 8

H 1 0 K 5 0 / 1 0

H 0 5 B 3 3 / 1 0

G 0 3 F 7 / 2 0