

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-526177

(P2017-526177A)

(43) 公表日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 21/306 (2006.01)	H O 1 L 21/306 N	2 H 1 9 6
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A	3 K 1 0 7
H O 5 B 33/10 (2006.01)	H O 5 B 33/10	5 F O 4 3
G O 3 F 7/26 (2006.01)	G O 3 F 7/26 5 1 3	5 G 4 3 5
G O 3 F 7/40 (2006.01)	G O 3 F 7/40 5 2 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 29 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-505646 (P2017-505646)	(71) 出願人	513222913 オーソゴナル、インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146 50、ロチェスター、レイク アヴェニュー 1999
(86) (22) 出願日	平成27年7月31日 (2015.7.31)	(74) 代理人	110001807 特許業務法人磯野国際特許商標事務所
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月21日 (2017.3.21)	(72) 発明者	デフランコ、ジョン アンドリュー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 146 07、ロチェスター、オクスフォード ス トリート 36
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/043034	(72) 発明者	ライト、チャールズ ワレン アメリカ合衆国 ニューヨーク州 144 50、フェアポート、カウンティー クレ ア クレセント 54
(87) 国際公開番号	W02016/019210		
(87) 国際公開日	平成28年2月4日 (2016.2.4)		
(31) 優先権主張番号	62/031, 903		
(32) 優先日	平成26年8月1日 (2014.8.1)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

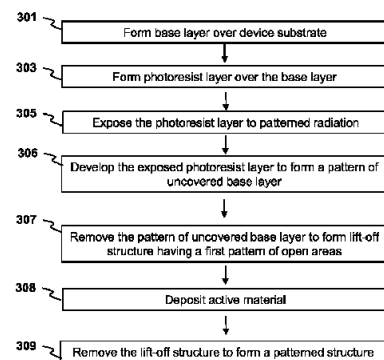
(54) 【発明の名称】 素子のフォトリソグラフパターン化方法

(57) 【要約】

パターン化用のターゲット領域を1以上有する素子基板上に、フッ素系材料層を供給する工程を有する素子製造方法を提供する。前記製造方法によって、フッ素系材料を第1の速度で溶解するフッ素系溶剤を含む現像剤と1以上のターゲット領域とを接触処理し、前記1以上のターゲット領域と位置合わせされた、前記フッ素系材料層の1以上の露出領域からなる第1パターンの少なくとも一部を現像して、1以上のリフトオフ構造体を形成する。パターン化後、フッ素系溶剤を含むリフトオフ剤と接触処理し、前記リフトオフ構造体を除去する。なお、リフトオフ剤は、少なくとも150nm/秒、且つ第1の速度よりも速い第2の速度で、前記フッ素系材料を溶解する。

【選択図】 図1

FIG. 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

素子製造方法であって、前記製造方法は、

a) パターン化用ターゲット領域を 1 以上有する素子基板を供給する工程と、

b) 前記素子基板上を覆うフッ素系材料層を供給する工程と、

c) フッ素系溶剤を含む現像剤と接触処理し、前記 1 以上のターゲット領域と位置合わせされた、前記フッ素系材料層の 1 以上の露出領域からなる第 1 パターンを現像させて少なくとも部分的に 1 以上のリフトオフ構造体を形成する工程であって、前記現像剤は前記フッ素系材料を第 1 の速度で溶解することを特徴とするリフトオフ構造体形成工程と、

d) 前記素子基板をパターン化する工程であって、

i) エッチングマスクとして前記 1 以上のリフトオフ構造体を使用し、前記 1 以上のターゲット領域の少なくとも一部をエッチングする工程、又は

ii) 露出領域からなる前記第 1 のパターンを通して、前記 1 以上のターゲット領域上に 1 以上の機能材料層を成膜する工程、或いは

前記 i) 及び ii) の両工程、からなるパターン化工程と、

e) フッ素系溶剤を含むリフトオフ剤と接触処理して、前記 1 以上のリフトオフ構造体を除去する工程であって、少なくとも 150 nm / 秒、且つ前記第 1 の速度よりも速い第 2 の速度で、前記リフトオフ剤が前記フッ素系材料を溶かすことを特徴とするリフトオフ構造体除去工程と、からなる素子製造方法。

10

【請求項 2】

前記リフトオフ剤との接触処理を、前記現像剤との接触処理よりも少なくとも 10 高い温度で行うことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

20

【請求項 3】

前記現像液との接触処理を、15 から 25 の範囲で行い、前記現像剤との接触処理を、35 から 65 の範囲で行うことを特徴とする、請求項 2 の製造方法。

【請求項 4】

前記リフトオフ剤の組成物は、前記現像剤とは異なるフッ素系溶剤を含むことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 5】

前記現像剤は第 1 及び第 2 のフッ素系溶剤の混合物を含み、前記リフトオフ剤は、前記現像剤中とは異なる濃度をもつ前記第 1 及び第 2 フッ素系溶剤の少なくとも一方を含むことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

30

【請求項 6】

前記リフトオフ剤は第 1 及び第 2 のフッ素系溶剤の混合物を含み、前記現像剤は、前記リフトオフ剤中とは異なる濃度をもつ前記第 1 及び第 2 フッ素系溶剤の少なくとも一方を含むことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 7】

前記フッ素系材料層は、フッ素含有基をもつ第 1 繰返し単位と、プロトン性置換基を含まない非光機能官能基をもつ第 2 繰返し単位とを有する少なくとも 2 つの異なる繰返し単位を有するコポリマーを有し、前記コポリマーは少なくとも 45 重量%の総フッ素含有量を有することを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

40

【請求項 8】

前記官能基はプロトン性置換基を含まない脂肪族炭化水素を有することを特徴とする、請求項 7 の製造方法。

【請求項 9】

前記コポリマーは 46 重量%から 53 重量%の範囲の総フッ素含有量を有することを特徴とする、請求項 8 の製造方法。

【請求項 10】

前記官能基はプロトン性置換基を含まない芳香族炭化水素を有することを特徴とする、請求項 7 の製造方法。

50

【請求項 1 1】

前記フッ素系材料層は、波長 365 nm 以上の放射光に露光しても、実質的に直に光パターン化されないことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 1 2】

前記 1 以上のリフトオフ構造体は、前記フッ素系材料層上にパターン化レジストをさらに有し、前記パターン化レジストは、前記フッ素系材料層の露出領域からなる前記第 1 パターンを現像するためのエッチングマスクとして機能することを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 1 3】

レジスト材料を印刷することで前記パターン化レジストを供給することを特徴とする、請求項 1 2 の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記印刷には、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、電子写真印刷、或いは、前記レジスト材料のドナーシートからのレーザー又は熱転写が含まれることを特徴とする、請求項 1 3 の製造方法。

【請求項 1 5】

前記パターン化レジストは、フォトレジスト材料を写真画像化して供給されることを特徴とする、請求項 1 2 の製造方法。

【請求項 1 6】

前記フォトレジスト材料は、非フッ素系溶剤を含む組成物から供給されることを特徴とする、請求項 1 5 の製造方法。

20

【請求項 1 7】

前記非フッ素化溶剤は、水又はアルコールであることを特徴とする、請求項 1 6 の製造方法。

【請求項 1 8】

前記非フッ素化溶剤は、エーテル基、エステル基、ケトン基、又はこれらの組み合わせを有する非プロトン性の非芳香族有機溶剤、或いは、非プロトン性芳香族有機溶剤であることを特徴とする、請求項 1 6 の製造方法。

【請求項 1 9】

前記フォトレジスト材料は、下に位置する前記フッ素系材料層の相当部分を溶解しないフッ素系溶剤を含む組成物から供給されるフッ素系フォトレジスト材料であることを特徴とする、請求項 1 5 の製造方法。

30

【請求項 2 0】

前記 1 以上の機能材料層の成膜は、蒸着であることを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 2 1】

前記 1 以上の機能材料層の成膜は、前記機能材料の少なくとも 1 つを含む液体の蒸着であることを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 2 2】

前記 1 以上のリフトオフ構造体は、0.2 μm から 5.0 μm の範囲の厚さをもつことを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

40

【請求項 2 3】

前記機能材料は、有機機能材料であることを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 2 4】

前記素子は、ディスプレイ素子、接触感応素子、OLED 素子、OTFT 素子、光起電素子、バイオ電子素子、医療素子、MEMS 素子、又は集積回路チップであることを特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 2 5】

前記基板は、機能有機材料を含む基板層を有し、少なくとも 1 つのリフトオフ構造体が、前記機能材料を含む前記基板層の少なくとも一部を覆うことを特徴とする、請求項 1 の

50

製造方法。

【請求項 26】

フォトレジストシステムであって、

a) フッ素含有アルキル基をもつ第 1 繰返し単位と、プロトン性置換基を含まない非光機能官能基をもつ第 2 繰返し単位とからなる、少なくとも 2 つの異なる繰返し単位を有する非ペルフルオロ化フッ素系コポリマー、及びハイドロフルオロエーテル被覆用溶剤を含むフッ素系材料組成物であって、前記コポリマーは少なくとも 45 重量%の総フッ素含有量をもつことを特徴とするフッ素系材料組成物と、

b) 非フッ素系有機溶剤及び感光性ポリマーを有するフォトレジスト組成物と、
を有するフォトレジストシステム。

10

【請求項 27】

前記非光機能官能基は脂肪族炭化水素であり、前記コポリマーは 46 重量%から 53 重量%の範囲の総フッ素含有量をもつことを特徴とする、請求項 26 のフォトレジストシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(関連出願についてのクロスレファレンス)

本出願は、2014 年 8 月 1 日に提出された米国仮特許出願第 62/031,903 号に基づく優先権を主張し、その全文を参照して本明細書中に組み入れる。また、本出願は、米国特許仮出願第 62/031,888 号(2014 年 8 月 1 日出願)、第 62/031,891 号(2014 年 8 月 1 日出願)、第 62/031,897 号(2014 年 8 月 1 日出願)及び第 62/096,582 号(2014 年 12 月 24 日出願)の利益をそれぞれ請求し、同日付で提出した代理人整理番号 16480.0025WO1、16480.0026WO1 及び 16480.0033WO1 を有する PCT 国際出願に係る。

20

本発明は、有機素子、電子素子及び有機電子素子のパターン化に係る。ここに開示した方法及び材料は、特に OLED 素子のパターン化に有用である。

【背景技術】

【0002】

有機電子素子は、従来の無機系素子に比べて顕著な性能と価格有利性を有する。そのため、電子素子製造に有機系材料を使用することに多くの商業的興味もたれてきた。例えば、有機発光ダイオード(OLED)技術で製造されたディスプレイは近年人気を集め、他の多くのディスプレイ製造技術よりも有利な点を多く有する。なお、溶液成膜した OLED 材料も開発されているが、通常、高性能な OLED 素子には機能有機材料からなる蒸着薄膜が用いられる。

30

【0003】

フルカラー OLED ディスプレイの重要課題は、赤、緑及び青色ピクセルの配列のパターン化にある。蒸着 OLED 用には、所望のパターンの微細構造に対応した開口を有する微細構造金属マスクを従来用いてきた。しかし、マスク上に形成される蒸着薄膜は、マスクの開口を狭くし、又は変形応力を発生しマスクに力がかかる。従って、一定の回数使用した後、マスクを洗浄する必要があるが、これは製造コストの観点から不利である。また、より大きな基板を収納するために、微細構造金属マスクのサイズを大きくすると、最初の位置合わせ及びその後の成膜における熱膨張から揃えた位置を保持するという二点で、マスク開口の位置的精度の維持は一層困難になる。位置的精度はマスクの枠の硬さを増すことである程度改善できるが、しかしマスク自身のサイズを増すと別の操作困難性が生じる。従って、OLED 素子などの有機電子素子を、費用効果を高めながらパターン化する方法が求められる。特に、約 100 µm 未満の大きさのパターンをもつ素子に必要である。

40

【0004】

また、有機系素子のパターン化に、所謂リフトオフ フォトリソグラフィ法が特殊な分野

50

で使用されるが、たとえ反応性の低い材料を用いる素子であっても、産業界で広く受け入れられてはいない。例えば、リフトオフレジスト（つまりLOR）は市販されており、ポリジメチルグルタリイミド（PMGI）系の2層構造をもつ従来型フォトレジストがあるが、これには欠点もある。アンダーカットを調節するために、通常、150 - 200 の範囲で細心の条件下、PMGIをソフトベークししなければならない。しかし、基板によっては、この温度範囲に耐えられない材料を含むものもある。PMGI用リフトオフ剤には、通常、加熱を要するシクロペンタノンなどの可燃性溶剤を必要とする。加熱しても溶解速度は遅く、例えば、40 で僅か38nm/秒である。よって、例えば、60 などの高い温度が推奨されるが、安全性の観点から好ましくない。また、推奨リフトオフ時間が、60 でも30分かかるため、多数の製造装置を要する点で費用効果が悪い。また、高い温度で超音波をかけることも時間短縮のために推奨されるが、反応性素子構成体には適さない。従って、改良型のリフトオフ材料、及び製造性に優れ、危険性が低いリフトオフ材料の製造方法が、引続き求められている。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明者らは、フッ素系ポリマーなどのフッ素系材料、及びハイドロフルオロエーテル系加工剤を用いた高効率なリフトオフレジストシステムを開発した。ここに開示した材料及び方法によって、OLED素子などの反応性有機素子を高解像度でパターン化できる。また、フッ素系材料は、使用が容易で不燃性であり、広い種類の基板に対して温和な材料であり、有害な従来型リフトオフシステムを用いるよりも速くりフトオフ処理できる。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の素子製造方法は、パターン化する1以上のターゲット領域をもつ素子基板を供給する工程と、素子基板上にフッ素系材料層を成膜する工程と、フッ素系溶剤を含む現像剤とフッ素系材料層を接触処理し、1以上のターゲット領域と位置合わせされた、フッ素系材料層の1以上の露出領域からなる第1のパターンを現像することで、少なくとも部分的に1以上のリフトオフ構造体を形成する工程とを有する。ここで、現像剤は第1の速度でフッ素系材料を溶解する。続いて、i) 1以上のリフトオフ構造体をエッチングマスクとして用い、1以上のターゲット領域の少なくとも一部分をエッチングして素子基板にパターン化を行う工程、又は、ii) 露出領域からなる第1のパターンにより1以上のターゲット領域に1以上の機能材料層を成膜して、素子基板にパターン化を行う工程、或いは、i) と ii) の両方を行う工程を有する。さらに、フッ素系溶剤を含むリフトオフ剤と接触処理して、1以上のリフトオフ構造体を除去する工程を有する。ここで、リフトオフ剤は、少なくとも150nm/秒以上且つ第1の速度よりも速い第2の速度で、フッ素系材料を溶解する。

【0007】

また、本発明の別の態様では、フォトレジストシステムは、ハイドロフルオロエーテル被覆用溶剤と、非パーフルオロ化フッ素系コポリマーを含むフッ素系材料組成物とを有する。前記フッ素系コポリマーは、フッ素含有アルキル基を有する第1繰返し単位と、プロトン性置換基を含まない非感光性官能基を有する第2繰返し単位とを有する、少なくとも2つの異なる繰返し単位を有する非パーフルオロ化コポリマーである。なお、前記フッ素系コポリマーは、少なくとも45重量%の総フッ素含有量を有する。さらに、フォトレジストシステムは、非フッ素系有機溶剤と感光性ポリマーとを含むフォトレジスト組成物を有する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の一実施形態の工程を示すフローチャートである。

【図2】(a) ~ (g) は本発明の一実施形態に係るパターン化構造体の形成過程における種々の段階を示す断面図である。

【図 3】代表的な O L E D 素子の断面図である。

【図 4】本発明のアンダーカット形状をもつリフトオフ構造体の断面を示す S E M 写真である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

ここに添付した図面は本発明の概念を示すためのものであり、任意の縮尺であることは理解されよう。

本発明のある態様中、「オルトゴナル」レジスト構造体及び処理剤は、多数の反応性有機電子素子及び O L E D 素子などの材料に適合したものから選ばれる。つまり、溶解、さもなければ損傷したくない反応性素子層とほとんど相互作用しないものから選ばれる。従来型のフォトレジスト材料には、O L E D 素子の 1 以上の層を簡単に損傷する可能性のある作用の強い有機溶剤や、しばしば強力な腐食性現像剤が普通に使用される。反応性有機電子材料を使用していない素子であったとしても、それにも拘らず、こうした作用の強い旧型フォトリソグラフ溶剤によって悪影響を受け、劣化してしまう材料を含んでいる。

【0010】

特に有用なオルトゴナルフォトレジスト構造体及び処理剤としては、フッ素系ポリマー又は分子固体、及びフッ素系溶剤が挙げられる。オルトゴナルフォトレジスト構造体及びシステムについては、米国特許出願第 1 2 / 8 6 4 , 4 0 7 号、第 1 2 / 9 9 4 , 3 5 3 号、第 1 4 / 1 1 3 , 4 0 8 号、及び第 1 4 / 2 9 1 , 6 9 2 号に開示され、その全文を参照して本明細書中に組み入れる。本発明のフォトレジスト構造体は、アンダーカット形状を有し、所謂「リフトオフ」フォトグラフパターン化に有利である。なお、本明細書中、このようなフォトレジスト構造体を、リフトオフ構造体とも称することにする。フォトレジスト構造体は、単層構造体、二層構造体、又は多層構造体であってもよい。なお、基板とは対照的に、フォトレジスト構造体の少なくとも層又は一部分は、被覆用フッ素系溶剤又は蒸着により得られるフッ素系ポリマー或いは分子固体である。また、「オルトゴナル性」を試験するには、例えば、調べたい材料層を有する素子を、操作前に目的の組成物（例えば、被覆用溶剤、現像剤、リフトオフ剤など）に浸すことで試験できる。もし、調べた素子の機能に重大な低下がなければ、その組成物はオルトゴナルである。

【0011】

本明細書で開示する実施形態のあるものは、溶剤と反応する、機能有機材料のパターン化に特に適している。機能有機材料の例としては、有機半導体、有機伝導体、O L E D（有機発光ダイオード）材料、有機光起電力材料、有機光学材料、及び、（バイオ電子材料を含む）生物材料などの、有機電子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。こうした材料の多くは、従来型のフォトリソグラフ工程で用いられる有機溶剤又は水溶液と接触すると、簡単に損傷する。また、機能有機材料は、パターン化される層の被覆処理によく用いられる。機能有機材料に対する被覆処理は、従来法によって溶液で行われるか、或いは、蒸着法によって機能有機材料を被覆化する。例えば、減圧下で加熱した有機材料源を昇華させて行う。また、溶剤と反応する機能有機材料は、有機及び無機物からなる複合材料を含むこともできる。例えば、このような複合材料は、無機半導体ナノ粒子（量子ドット）を有してもよい。このようなナノ粒子は、有機リガンドを有してもよく、又は有機マトリックス中に分散させてもよい。本発明は、特に O L E D 素子のパターン化に係るが、本明細書に開示する概念や方法は、その他有機電子素子、又はバイオ電子素子、並びに、一般に古典的な無機材料を有する素子に適用できる。

【0012】

（リフトオフ構造体）

本発明のリフトオフ構造体は、その下部より上部のほうがリフトオフ剤に溶解性が低い。ある実施形態中、リフトオフ構造体の少なくとも下よりの部分は、基礎となる素子構造体にオルトゴナルな溶剤に溶解する。この部分が溶解することによって、リフトオフ構造体、つまり成膜した材料の上に位置する不要な部分が分離される。一実施形態では、このリフトオフ構造体は、（例えば、基板に対して $90^{\circ} \pm 10^{\circ}$ の）略垂直な側壁形状を有

するか、さもなければ、アンダーカット型の側壁形状を有する。このアンダーカット形状によって、側壁部に成膜される材料（実施形態中、リフトオフ構造体全体を覆って設置されるパターン化用材料）の量を減らすことができ、前記側壁部分は適当なリフトオフ剤で除去される。リフトオフ構造体の厚さは、素子の種類及び所定の大きさに依存するが、一般に、 0.1 から $10\ \mu\text{m}$ 、或いは 0.2 から $5\ \mu\text{m}$ 、更に又 0.5 から $3\ \mu\text{m}$ の範囲にある。もし、リフトオフ構造体がエッチング用マスクとしてのみ使用される場合（つまり、材料成膜用マスクとして使用されない場合）、側壁部分は垂直状又はアンダーカット状である必要はない。

【0013】

リフトオフ構造体の重要な特性は、リフトオフ構造体の形成又は続く処理において、基礎となる素子層を損傷しないことである。また、材料によって迅速な処理ができる、例えば、リフトオフ時間が短いことも重要である。一実施形態では、リフトオフ構造体は、機能有機材料を任意に含む 1 以上の基礎素子層と接触するフッ素系材料の層を有する。また、ある実施形態では、フッ素系材料は感光性であり、照射及び現像処理によってリフトオフ構造体を形成する。こうした材料は、ポジ型（照射された部分が現像で除去される）又はネガ型（照射されない部分が現像で除去される）であってよい。感光性フッ素系材料の例は、米国特許出願第 12/994,353 号、第 14/113,408 号、及び第 14/291,692 号に開示される。一実施形態中、感光性フッ素系材料はフッ素系溶剤、例えば、ハイドロフルオロエーテルから得られるネガ型フォトリソマーである。また、ある実施形態中、感光性フッ素系フォトリソマーは 1 以上のフッ素系溶剤、例えば、ハイドロフルオロエーテルを含む現像剤で現像する。また、ある実施形態では、感光性フッ素系フォトリソマーとともに使用するリフトオフ剤は、フッ素系溶剤、例えば、ハイドロフルオロエーテルを含む。

【0014】

単層リフトオフ構造体に必要な感光性、側壁形状及びオルトゴナル性を達成することは困難である。従って、ある実施形態では、例えば、図 2 に示すように及びその全文を引用して本明細書中に組み入れる米国特許出願第 12/864,407 に記載されるように、リフトオフ構造体は多層を有する。また、一実施形態中、フッ素系分子固体又はフッ素系ポリマーなどのフッ素系材料を含む材料は、機能有機材料を含んでもよい素子基板上に成膜される。フッ素系材料は、蒸着処理（例えば、分子固体の場合）、或いは、これに限定されるものではないが、ハイドロフルオロエーテル又はペルフルオロ溶剤を含む高度フッ素化溶液より被覆される。こうしてできた層は、多層リフトオフ構造体の基盤を形成し、基礎となる素子基板には化学的に不活性なように設計されている。なお、この層は、光酸発生剤、又は、場合によっては基礎素子を損傷する機能官能基などの光機能成分を必要としない。前記の基盤層は光吸収材を任意に有し、もし使用した場合、上側のフォトレジスト層（以下参照）に対する高強度の照射処理から基礎素子を保護する。この場合、光吸収材は、基盤層に共有結合で組み込まれることが好ましい。例えば、フッ素系ポリマーに光吸収色素を取り付けるなどする。また、基盤層はフッ素系溶剤又は他のオルトゴナル溶剤に容易に解けるよう設計されており、以下に説明するように迅速なリフトオフ処理を可能にする。

【0015】

フッ素系材料層などの基盤層の上に、パターン化したレジスト層を形成する。この層形成は、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、電子写真印刷、或いは、ドナーシートからのレジスト材料のレーザー又は熱転写などによって、レジスト材料をパターン化印刷して行う。或いは、被覆用溶剤などで塗布したフォトレジストを用い、積層処理、パターン化された照射処理、及びフォトレジスト現像剤で現像処理して、パターン化したレジスト層を形成する。フォトレジストは、基礎となる素子基板に通常有害な溶剤で皮膜或いは処理した従来型フォトレジスト（ポジ型又はネガ型）でよいが、前記フッ素系材料層（基盤層）により、こうした有害物質の侵入を妨害又は制限する。適当な照射と任意の熱処理で、フォトレジストは変性し、照射されなかったフォトレジス

10

20

30

40

50

トに比べて溶解性が変化する。例えば、照射処理によって溶解性変化基が活性化され、交差結合又は分子鎖切断をおこす。

【0016】

ある実施形態では、第1及び第2フッ素系ポリマー層を覆う第3層に供給される「従来型の」ポジ型又はネガ型フォトレジスト材料を用いて、フォトリソグラフ法によるパターン化を行う。ここで、「従来型の」の用語の意味は、実質的な成分（例えば、組成物重量の少なくとも50%である成分）として1以上の非フッ素系有機溶剤を含む組成物から、フォトレジスト材料を供給すること、或いは、この処理（例えば、現像処理）が水溶性又は主に非フッ素系有機媒体を必要とすることを示す。なお、従来の「非フッ素系」フォトレジスト材料に少量のフッ素化を行うこともあるが、HFEやペルフルオロ溶剤に略溶解する程度には行わない。このようなフォトレジスト材料は、本技術分野でよく知られており、限定しない例としては、ポリ（メチル メタクリレート）（PMMA）、ポリ（メチル グルタリイミド）（PMG）、フェノール ホルマリン樹脂（DNQ/Novolac）及びSU-8系が挙げられる。また、一般的なサプライヤとしては、AZ電子材料、富士フイルム電子材料、東京応化工業、シブレイ（ローム アンド ハース）、及びマイクロケムなどがある。

10

【0017】

また、一実施形態中、従来型のフォトレジストには、さらにフッ素系界面活性剤又はその他のフッ素系材料が含まれて、基礎フルオロポリマー層上のレジストの濡れ性を改善する。また、ある実施形態中、フッ素系界面活性剤は高分子である。また、フッ素系界面活性剤の限定しない例としては、ゾニールFSN（及びデュボンの同様な製品）、サーフロンS-386（及びAGCセイミケミカルの同様な製品）、及びFC-4432（及びスリーエムの同様な製品）が挙げられる。こうしたフッ素系界面活性剤又は材料は、通常、フォトポリマーに対して少なくとも10重量%未満、或いは5重量%未満程度を添加する。

20

一方、フォトレジストは、基礎となる層が構造的に損傷しない限り、つまり、被覆化溶剤にすぐには溶けない限り、任意にフッ素系被覆溶剤から得られるフッ素系フォトレジストであってもよい。また、通常こうしたフッ素系フォトレジストは好適ではあるが、いくつかの実施形態では、フォトレジストの感光性層とは別の層を追加し、さらに防護してもよい。

30

【0018】

図1は、二層リフトオフ構造体の形成及び使用に係る実施形態のフロー図を示す。また、図2(a)～(g)に二層リフトオフ構造体の断面図を示す。工程301では、フッ素化材料を有する基盤層311が、1以上の機能領域310aからなる第1配列を有する素子基板310を覆って形成される。図では、第1配列に2つの機能領域が含まれるが、他方、第1配列は機能領域を1つ、或いは3つ以上含むこともできる。また、素子基板は、従来のリソグラフ法処理で損傷、或いは、水又は従来型溶剤（非フッ素系溶剤）などの混入物と反応する感受性領域310sを有する。例えば、感受性領域310sは、機能有機材料を有する基板層の一部分であってもよい。

40

【0019】

素子基板は折り曲げ可能なものでも不能なものでもよく、様々な特性をもつ多層構造体を有していてもよい。例えば、伝導体、電気回路、絶縁体、半導体、又は光学層などが含まれる。こうした素子の限定しない例としてはOLED素子があるが、他方、有機光起電素子、OTFT、タッチセンサ、化学センサ、バイオ電子素子又は医療素子でもよい。こうした素子は、従来型のMEMS素子、又は集積回路でもよい。また、前記素子の性質に応じて、機能領域は、電極、工学構造体、テストサンプル領域、成膜又はエッチング用のターゲット領域であってもよい。また、基盤層には、その後の処理として随意、硬化、乾燥、表面処理などの処理工程を行ってもよい。また、工程303では、基盤層311を覆ってフォトレジスト層312が形成されて、リフトオフ構造前駆体を形成する。ある実施形態では、基盤層311によって、フォトレジスト成分（被覆化溶剤、ポリマー、PAGな

50

ど)から感受性領域310sを防護する。フォトレジスト層には、工程305の前に、乾燥或いは他の工程を行うことができる。なお、工程305では、フォトレジスト層312は、照射源313及び挿入フォトマスク314を設置することで、パターン化された照射光に露光される。こうして、露光されたフォトレジスト領域316のパターンと、露光されなかったフォトレジスト領域317の相補的パターンとを有する露光フォトレジスト層315が形成される。この場合のフォトレジストはネガ型であるが、他方、ポジ型を用いることもできる。その他のフォトパターン化方法を随意使用してもよく、例えば、投影露光法、パターンレーザー露光法などがある。

【0020】

次に、工程306に示すように、露光したフォトレジスト層を、現像剤によって現像する(例えば、従来型フォトレジストを多数用いた場合、水溶性、アルカリ性現像剤など)。本実施形態では、この現像剤により、露光されなかったフォトレジスト領域317を除去し、パターン化されたフォトレジスト、及び被覆されなかった基盤層318のパターン化を行う。ある実施形態では、基盤層によって、フォトレジスト現像剤から感受性領域310sを防護する。この防護がなければ、感受性領域310sは大きな損傷を受けてしまう。また、工程307では、被覆されなかった基盤層のパターンは、例えば、ハイドロフルオロエーテル又はペルフルオロ溶剤などのフッ素化溶剤を含む基盤層現像剤を使用して除去される。この結果、開口320からなる第1のパターン及び被覆されなかった基板320Aからなるパターンをもつリフトオフ構造体319が形成される。前記のパターン化されたフォトレジストは、フッ素系材料層のエッチング液として作用する基盤層現像剤に対するエッチングマスクとして働く。また、基盤層現像剤はフッ素系材料層を第1の速度で溶解する。基盤層が除去されることで、アンダーカット領域321が形成される。

【0021】

第1の速度が速すぎる場合、現像及びアンダーカット形状を制御することが難しくなる。一実施形態中、第1の速度は500nm/秒未満、或いは、10~200nm/秒、又は、15~100nm/秒の範囲にある。また、ある実施形態中、露出領域からなる第1のパターンを形成するのに必要な基盤層現像時間は、少なくとも5秒である。一実施形態では、基盤層現像剤は溶剤混合物である。また、ある実施形態では、前記混合物は第1及び第2のフッ素系溶剤を含む。一実施形態中、基盤層現像剤は主成分として第一種HFE溶剤を含む。第一種HFEとは、少なくともペルフルオロ化された5個の炭素原子と、3個未満の水素含有炭素原子とを有する飽和型で分離型のハイドロフルオロエーテルのことである。第一種HFE溶剤の限定しない例としては、HFE-7300、HFE-7500及びHFE-7700が含まれる。ある実施形態中、基盤層現像剤は、少なくとも90の沸点をもつ分離型ハイドロフルオロエーテルを含む。

【0022】

図示していないが、図2(e)の構造体は、洗浄工程に任意に付され、被覆されなかった機能領域から基盤層(または他の)の残渣を取り除く。この工程は、適当な溶剤を用いて行うか、又はドライエッチング法を行うのが好ましい。ここで、「ドライエッチング剤」の用語は広い意味で使うと、ターゲット領域を洗浄するに十分なガス状物質処理エネルギーをいう。ドライエッチングには、以下の方法に限定されないが、グロー放電法、(例えば、スパッタエッチング及び反応性イオンエッチング)、イオンビームエッチング(例えば、イオンミリング、反応性イオンビームエッチング、イオンビーム補助化学エッチング)及びその他の「ビーム」法(例えば、ECREッチング及びダウンストリームエッチング)が含まれ、これらの方法全ては先行技術において公知である。一般的なドライエッチング剤としては、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、UV/オゾン、CF₄、SF₆、及びこれらの組み合わせが含まれる。或いは、実質的非酸化性プラズマを用いてもよく、例えば、窒素又はヘリウムなどの非酸化性ガス及び水素を含むものが挙げられる。

【0023】

工程308では、機能材料346(例えば、機能有機材料、電導材料、生物材料、及び光学材料など)で、パターン化したフォトレジスト(図では346'の部分)を覆って成

10

20

30

40

50

膜し、開口からなる第1のパターンを通して被覆されていない基板の少なくとも一部分上、並びに機能領域310aを覆って成膜する。図示していないが、機能材料を成膜する代わりに、非被覆基板をエッチング、ドーピング、表面改変などの処理に付してもよい。一実施形態では、基板は先ずエッチング工程に付し、続いて、機能材料を成膜する。

【0024】

工程309では、フッ素系溶剤を含むリフトオフ剤と接触させて、リフトオフ構造体を取り除く。このとき、基盤層現像剤の溶解速度よりも速い第2の速度で、フッ素系基板層材料をリフトオフ剤によって溶解する。好適には、第2の溶解速度は、少なくとも150nm/秒である。ある実施形態中、リフトオフ剤の成分は現像剤の成分と略同じであるが、リフトオフ処理の温度条件は変更する。例えば、現像液と接触させる温度よりも少なくとも10 高い温度で、リフトオフ工程を実施することができる。ある実施形態中、現像液との接触処理は15 ~ 25 の範囲、及び、リフトオフ剤との接触処理は35 ~ 65 の範囲で実施する。

【0025】

また、一実施形態中、パターン化したレジスト層、及び上に位置する他の機能層よりも高い有効密度のフッ素系溶剤を含むリフトオフ剤を用いて、リフトオフ構造体を除去する。ここで、「有効密度」とは、レジスト層及び上側層の総質量を、レジスト層及び上側層の全容量で割った値である。このリフトオフ構造体の除去によって、フォトレジスト層（及び上側層）の除去が容易に行え、これらの層がリフトオフ剤液体の表面に素早く浮かび上がるようにして、これらの層の分離を促進する。また、これによって、リフトオフ処理が迅速に行え、さらにリフトオフ材料の破片が、残りの素子構造体を損傷する可能性を減らすことができる。こうした破片をリフトオフ剤液体の表面近くに集めることで、処理機械を用いてこれら破片類を速やかに別できる。

【0026】

また一実施形態中、レジスト又はリフトオフ構造体の上部が残留応力をもつように選び、リフトオフ処理中にリフトオフ部分が巻き上がるように促進する。リフトオフ部分が丸まるようにすると、まだ曝されていない基盤層をより速やかに露光させるので、リフトオフ工程を促進できる。一実施形態では、前記の丸める力によって、リフトオフ構造体の少なくとも一部分を、少なくとも180°の円弧にする。また、ある実施形態では、前記丸める力によって、リフトオフ構造体の少なくとも一部分を、少なくとも360°の円弧、つまり、リフトオフ構造体の少なくとも一部分を一周巻きにする。

【0027】

また一実施形態中、リフトオフ剤は基盤層現像剤とは異なる成分をもち、随意、フッ素系溶剤混合物を含むことができる。またある実施形態では、リフトオフ剤は主成分として第二種HFEを含む。また一実施形態中、第二種ハイドロフルオロ溶剤は、水素含有炭素原子の数よりも少ない、4個未満のペルフルオロ化炭素原子を有し、且つ、飽和型である。また一実施形態では、第二種ハイドロフルオロ溶剤は、飽和型且つ分離型のハイドロフルオロエーテルであり、5個未満のペルフルオロ化炭素原子を有する。或いは、第二種ハイドロフルオロ溶剤は、非分離型ハイドロフルオロアルキルエーテルである。また、第二種ハイドロフルオロ溶剤は、通常、少なくとも50重量%のフッ素含有量をもち、好適には少なくとも60重量%、一般的には約69重量%未満のフッ素含有量をもつ。第二種ハイドロフルオロ溶剤の限定しない例としては、HFE-7100、HFE-7200、HFE-7600、HFE-6512が挙げられる。

【0028】

基盤層を溶かすことで、パターン化したフォトレジストと上側の機能材料とを分離し、無傷の感受性領域310sと、機能領域310aの上を覆うパターン化された機能材料346とを有するパターン化構造体350を形成する。また、随意に、パターン化構造体350は、リフトオフ剤と異なる化学成分をもつ洗浄剤と接触処理することができる。なお、洗浄剤はフッ素系溶剤を含み、例えば、フッ素系溶剤、アルコール（例えば、IPA）などのプロトン系溶剤を含んでよい。この場合、アルコールの量は15容量%以下、又は

、5容量%以下である。或いは、プロトン系溶剤は、有機酸を5重量%以下、又は1重量%以下で含むことができる。こうした洗浄処理は、製造工程で残った僅かな量の残渣を取り除くことに利用できる。

【0029】

また一実施形態中(図示なし)、機能材料346を成膜する代わりに、又は機能材料346を成膜する前に、少なくとも機能領域からなる第1配列の一部を除去するエッチング工程を素子基板に行い、パターン化してもよい。この場合、リフトオフ構造体はエッチングマスクとして働く。また、エッチング処理は、以下の方法に限定されないが、ドライエッチング又は化学エッチング(エッチング液と接触)によって実施できる。ドライエッチングは、グロー放電法(例えば、スパッタエッチング及び反応性イオンエッチング)、イオンビームエッチング(例えば、イオンミリング、反応性イオンビームエッチング、イオンビーム補助化学エッチング)及びその他の「ビーム」法(例えば、ECREッチング及びダウンストリームエッチング)が含まれ、これらの方法全ては先行技術において公知である。一般的なドライエッチング剤としては、酸素プラズマ、アルゴンプラズマ、UV/オゾン、 CF_4 、 SF_6 、及びこれらの組み合わせが含まれる。また、化学エッチングは、基板の性質にもよるが、どのような場合でも、エッチング液は機能領域の少なくとも一部を溶かすが、他方、リフトオフ構造体は略溶かさない。

【0030】

次に、図2(f)を参照する。ここでリフトオフ構造体の厚さは僅かに数ミクロンであるが、機能領域同士の距離は、数十から数百ミクロン以上である(先に述べたように、図は相対的大きさを表してはいない)。よって、リフトオフ構造体を除去するのに要する時間(リフトオフ時間)は、現像剤と同じ組成物を使用した場合、非常に長くなる。なお、本明細書では、アンダーカット形状を制御するために、現像処理を意図的に比較的ゆっくりと行っている。ある実施形態では、第2の速度は少なくとも150nm/秒である。また、ある実施形態では、第2の速度は、少なくとも200nm/秒、或いは、少なくとも300nm/秒である。さらにまた、ある実施形態では、第2の速度は第1の速度よりも少なくとも3倍速く、又は、第1の速度よりも少なくとも5倍、或いは、10倍速い。

【0031】

また、ある実施形態中、現像剤は第1及び第2のフッ素系溶剤の混合物を含み、リフトオフ剤は、前記現像剤中のフッ素系溶剤とは濃度の異なる、第1及び第2のフッ素系溶剤の少なくとも一方を含む。或いは、リフトオフ剤は第1及び第2のフッ素系溶剤の混合物を含み、現像剤は第1及び第2のフッ素系溶剤の少なくとも一方を含む。なお、現像剤とリフトオフ剤とで少なくとも1つの共通溶剤を使用することで、本明細書中に引用して組み入れる米国特許出願第14/260,666号に開示されるように、再利用性が向上する。

【0032】

本明細書中の実施形態では、フッ素系フォトレジスト又はフッ素系基盤層は、フッ素系溶剤を使用して被覆化或いは処理(例えば、現像又はリフトオフ処理)される。特に有用なフッ素系溶剤には、室温でペルフルオロ化又は高フッ素化した液体が含まれる。こうした液体は、水及び多くの有機溶剤とは混合しない。また、前記した溶剤中、ハイドロフルオロエーテル類(HFE類)は、環境に非常に優しい「グリーン」溶剤として知られる。HFE類は不燃性であるために好適な溶剤であり、オゾン破壊計数がゼロなので、PFC類よりも地球温暖化係数が低く、ヒトへの毒性が非常に低い。

【0033】

第一種及び第二種HFE類には、(a)分離型ハイドロフルオロエーテル類と(b)非分離型ハイドロフルオロエーテル類の2種類に分類される。分類(a)では、HFEのエーテル結合したセグメント(例えば、アルキルセグメント)は、ペルフルオロ化部分(例えば、ペルフルオロカーボンセグメント)、或いは、非フッ素化部分(例えば、炭化水素セグメント)のどちらか一方であって、部分的にフッ素化された部分は含まれない。分類(b)では、エーテル結合したセグメントの両方又は一方は、一部フッ素化された部分で

ある。一実施形態中、前記セグメントは二重結合を含まない（つまり、飽和型である）。本発明中、一般的に有用なHFE類は、本発明のフッ素系ポリマー類を好適に溶かすために、少なくとも50重量%、好適には少なくとも60重量%のフッ素含有量を有する。HFE類のあるものは、複数のエーテル単位をもつか、又は飽和型窒素原子を含んでもよい。

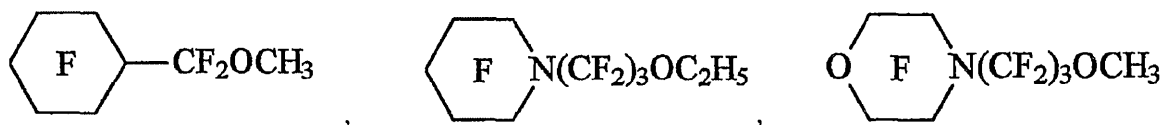
【0034】

容易に入手可能なHFE類及びHFE類異性体混合物の具体例としては、以下に限定されるものではないが、メチル ノナフルオロブチル エーテルとメチル ノナフルオロイソブチル エーテルとの異性体混合物（HFE-7100 別名NovectTM 7100）、エチル ノナフルオロブチル エーテルとエチル ノナフルオロイソブチル エーテルとの異性体混合物（HFE-7200 別名NovectTM 7200）、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（HFE-7500 別名NovectTM 7500）、1,1,1,2,3,3-ヘキサフルオロ-4-(1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロポキシ)-ペンタン（HFE-7600 別名PF7600（スリーエム製））1-メトキシヘプタフルオロプロパン（HFE-7000）、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（HFE-7300 別名NovectTM 7300）、1,2-(1,1,2,2-テトラフルオロエトキシ)エタン（HFE-578E）、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル エーテル（HFE-6512）、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチル エーテル（HFE-347E）、1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル エーテル（HFE-458E）、2,3,3,4,4-ペンタフルオロテトラヒドロ-5-メトキシ-2,5-ビス[1,2,2,2-テトラフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル]-フラン（HFE-7700 別名NovectTM 7700）、及び1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロオクタン プロピル エーテル（TE60-C3）が挙げられる。

【0035】

上記リスト中、分離型HFE類には、HFE-7100、HFE-7200、HFE-7300、HFE-7500、及びHFE-7700が含まれる。さらに、分離型HFE類の限定されない具体例としては、 $F(CF_2)_5OCH_3$ 、 $F(CF_2)_6OCH_3$ 、 $F(CF_2)_7OCH_3$ 、 $F(CF_2)_8OCH_2CH_2CH_3$ 、 $F(CF_2)_2O(CF_2)_4OCH_2CH_3$ 、 $F(CF_2)_3OCF(CF_3)CF_2OCH_3$ 、 $(CF_3)_2N(CF_2)_3OCH_3$ 、 $(C_3F_7)_2N(CF_2)_3OC_3H_7$ 、及び

【化1】



が挙げられる。

本発明のHFE類の沸点は、通常、約50～約200の範囲にある。

【0036】

（フッ素系材料層）

ある実施形態中、フッ素系材料層は少なくとも35重量%、又は少なくとも45重量%の総フッ素含有量をもつフッ素系ポリマーを含む。また、ある実施形態中、前記フッ素系ポリマーは、フッ素含有基をもつ第1繰返し単位と、フッ素含有基以外の官能基をもつ第2繰返し単位とを有する、少なくとも2つの異なる繰返し単位を含むコポリマーである。なお、前記コポリマーは少なくとも45重量%の総フッ素含有量を有する。なお、フッ素含有基以外の官能基を組み入れると、所望の現像剤及びリフトオフ剤中のフッ素系材料の

溶解性を調節するのに役立つ。また、こうした官能基は、素子基板を覆うフッ素系コポリマーを含む組成物の被覆性を向上させ、さらに、フッ素系材料層を覆う複数の層の被覆性を向上させる。

【0037】

ある実施形態中、コポリマーの1以上の繰返し単位は、重合後反応を経て形成する。本実施形態では、1以上の特定の繰返し単位を形成する、好適な反応性官能基を有する中間体ポリマー（所望のコポリマーの前駆体）を最初に合成する。例えば、遊離のカルボキシル基をもつ中間体ポリマーでは、フッ素系アルコール化合物とエステル化反応を行い、特定のフッ素系繰返し単位を合成できる。同様に、水酸基をもつ中間体ポリマーでは、適当に誘導化した脂肪族炭化水素基と反応させて、脂肪族炭化水素官能基を合成できる。また、他の例では、第一級ハロゲン化合物などの好適な脱離基を有するポリマーは、フェノール基をもつ好適な化合物と反応させて、エーテル化反応を経て所望の繰返し単位を合成できる。また、エステル化反応や付加反応などの単純縮合反応、及びエーテル化反応などの単純置換反応に加え、有機合成化学の当業者によく知られた、その他様々な共有結合形成反応を用いて、所望のどのような繰返し単位でも合成できる。具体的な例としては、パラジウム触媒カップリング反応、「クリック」反応、多重結合への付加反応、ウィッティヒ反応、適当な求核試薬と酸ハライドとの反応などが挙げられる。

10

【0038】

また、別の実施形態では、中間体ポリマーに結合させる代わりに、各々が重合性基を有する2種類（又は2種類以上）の適当なモノマーを重合させて、複数の繰返し単位を合成する。例えば、適当な官能基を用いる逐次重合反応や、ラジカル重合などの連鎖重合反応によって、重合性基を重合反応に付すことができる。有用なラジカル重合性基の限定しない具体例としては、アクリレート類（例えば、アクリレート、メタクリレート、シアノアクリレートなど）、アクリルアミド、ビニレン類（例えば、スチレン類など）、ビニルエーテル類及びビニルエステル類などが挙げられる。下記の実施形態の多くは重合性モノマーに係るが、類縁構造体及び範囲は熟慮したもので、ポリマーに結合する代わりに、逐次重合反応や他の方法で1以上の繰返し単位を合成することを特徴とする本発明の範囲に入る。

20

ある実施形態中、フッ素含有基をもつ第1モノマー及びフッ素含有基以外の官能基をもつ第2モノマーから少なくとも合成したコポリマーを、フッ素系コポリマー材料は含む。

30

【0039】

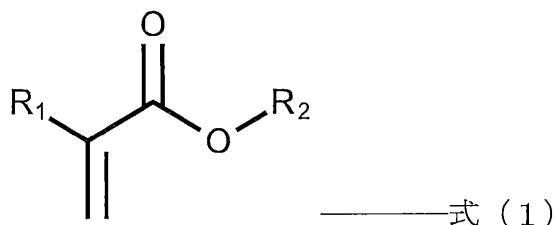
前記第1モノマー又は前記第1繰返し単位のフッ素含有基は、フッ素以外の化学的置換基でさらに随意置換されたアルキル基又はアリール基が好ましい。ここで、フッ素以外の化学的置換基とは、例えば、塩素、シアノ基、或いは置換又は無置換のアルキル、アルコキシ、アリール、アリールオキシ、アミノ、アルカノエート、ベンゾエート、アルキルエステル、アリールエステル、アルカノン、スルホンアミド又は一価の複素環基、ないしは、フッ素系フォトポリマーの特性に悪影響を与えない、当業者が容易に思いつくことができるその他任意の置換基が含まれる。なお、特に言及しない限り、本明細書中のアルキルの用語は、直鎖アルキル、分岐アルキル又はシクロアルキルを意味する。ある実施形態では、第1モノマーは、水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基などのプロトン性基又は荷電性置換基を含まない。

40

【0040】

また、一実施形態では、第1モノマーは式(1)の構造を有する。

【化 2】

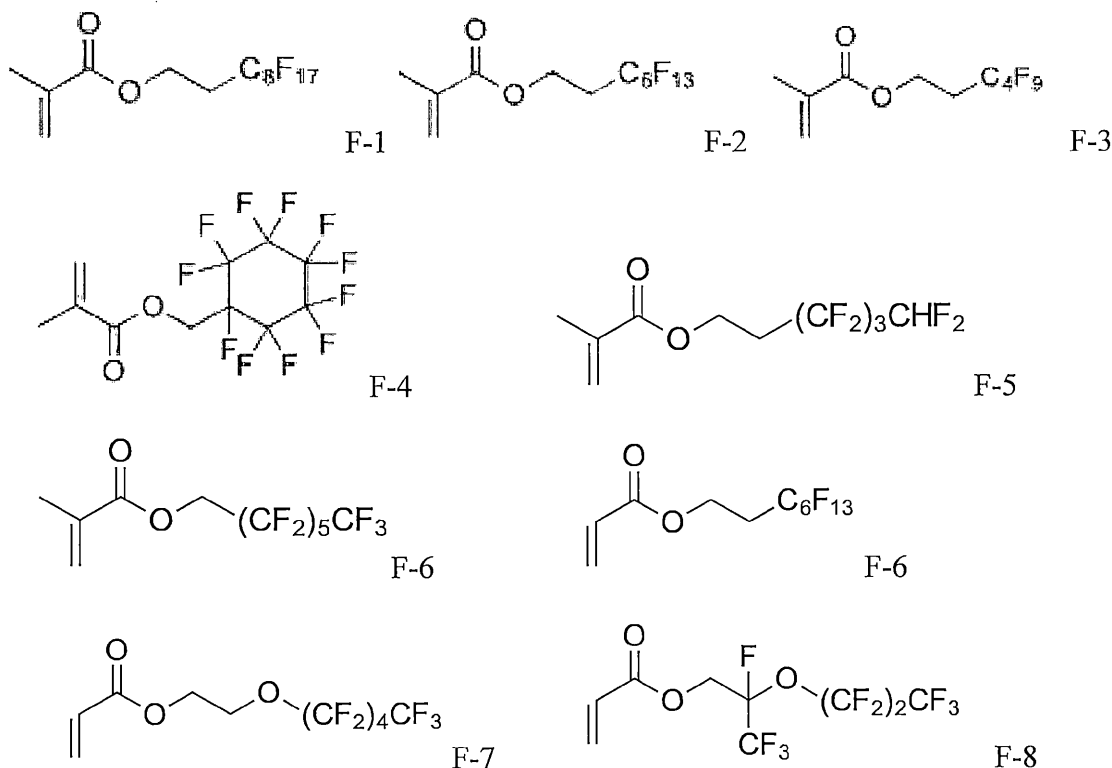


式 (1) 中、 R_1 は、水素原子、シアノ基、メチル基又はエチル基を表し、 R_2 はフッ素含有基、例えば、少なくとも 5 個、好適には少なくとも 10 個のフッ素原子をもつ置換又は非置換のアルキル基を表す。また、一実施形態中、アルキル基は、炭素原子と少なくとも同数のフッ素原子をもつハイドロフルオロカーボン又はハイドロフルオロエーテルである。また、好適な実施形態では、 R_2 はペルフルオロ化アルキル、又は少なくとも 4 個の炭素原子をもつ 1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロ化アルキルを表す。後者の具体例には、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチル (別名 2 - ペルフルオロヘキシル エチル) が挙げられる。また、特に有用な第 1 モノマーには、1H, 1H, 2H, 2H - ペルフルオロオクチル メタクリレート (FOMA) 及びその類似物が挙げられる。

【0041】

フッ素含有基をもつ重合性モノマーの限定しない例として、以下のものが挙げられる。

【化 3】



複数の「第 1 繰返し単位」又は「第 1 モノマー」を、コポリマー中に使用できる。つまり、前記コポリマーは 1 種類以上の、フッ素含有基又はフッ素含有第 1 モノマーを含むことができる。

【0042】

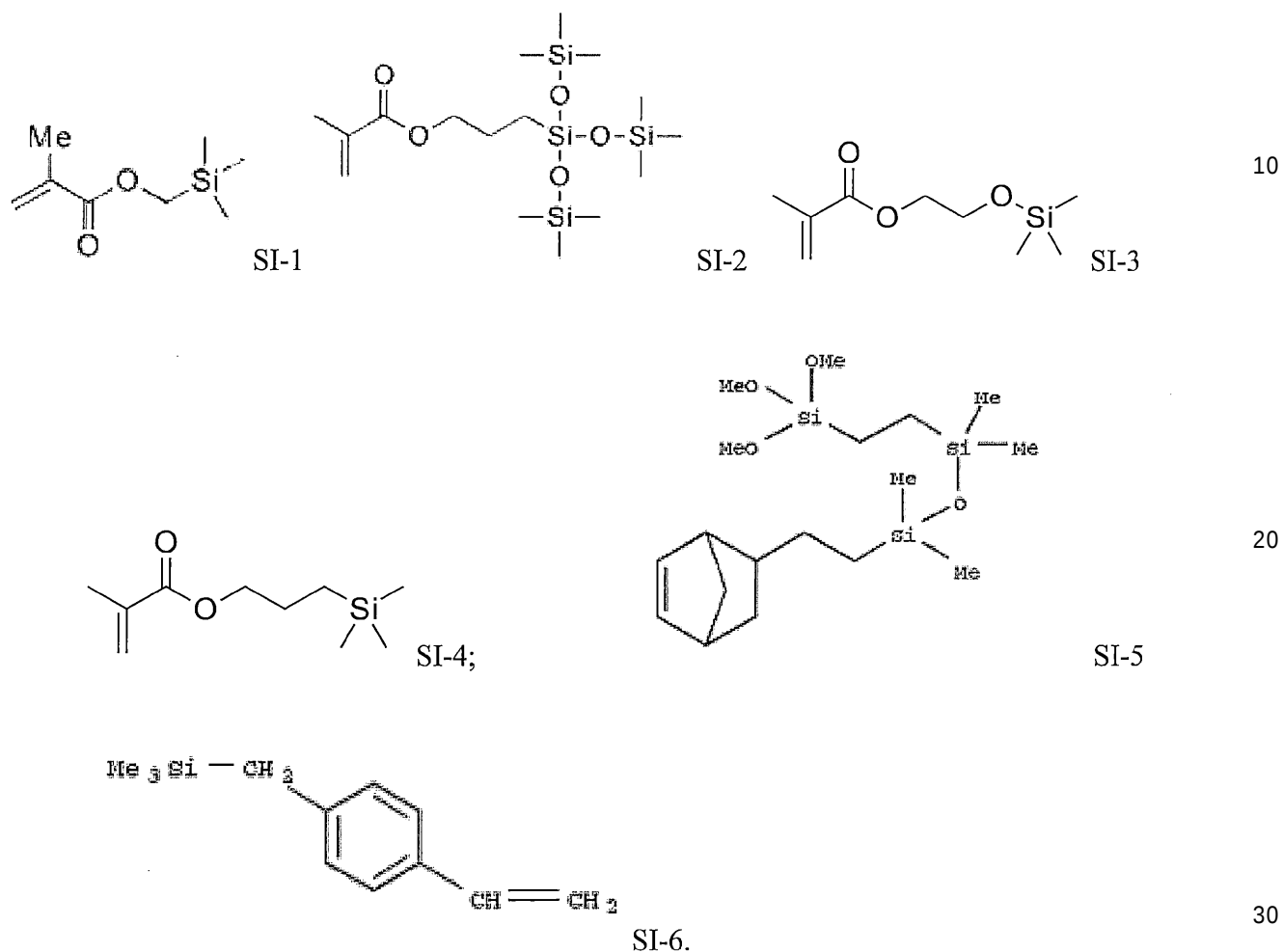
第 2 モノマーは第 1 モノマーと共有重合できるものである。前記第 2 モノマーは、重合性官能基及び以下に記載した官能基を有する。一般に、前記の官能基はフッ素置換基を多くは含んでおらず、フッ素原子は 3 個以下である。ある実施形態中、前記官能基はフッ素化されていない。また、一実施形態中、前記官能基は、光化学的に機能化されて溶解性が変化する反応基ではない。つまり、前記フルオロポリマーは光反応性ではなく、むしろ、

波長 365 nm 以上の照射露光に安定であって、直接フォトリソグレーション化できない。

【0043】

また、一実施形態中、前記官能基はシラン又はシロキサンが含まれる。このような官能基を組み入れた重合性モノマーの限定しない具体例を、以下に示す。

【化4】



10

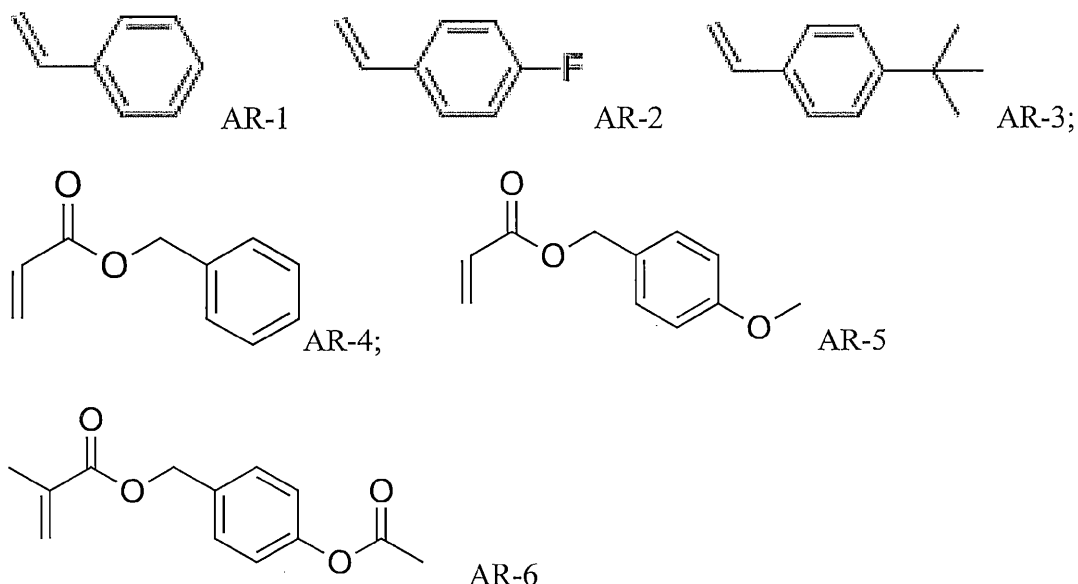
20

30

【0044】

また、一実施形態中、前記官能基はプロトン性置換基を含まない芳香族炭化水素を有し、アルキル基、エーテル基、エステル基又はケトン基を任意に含むことができる。こうした置換基を組み入れた光重合性モノマーの具体例を、以下に示す。

【化 5】



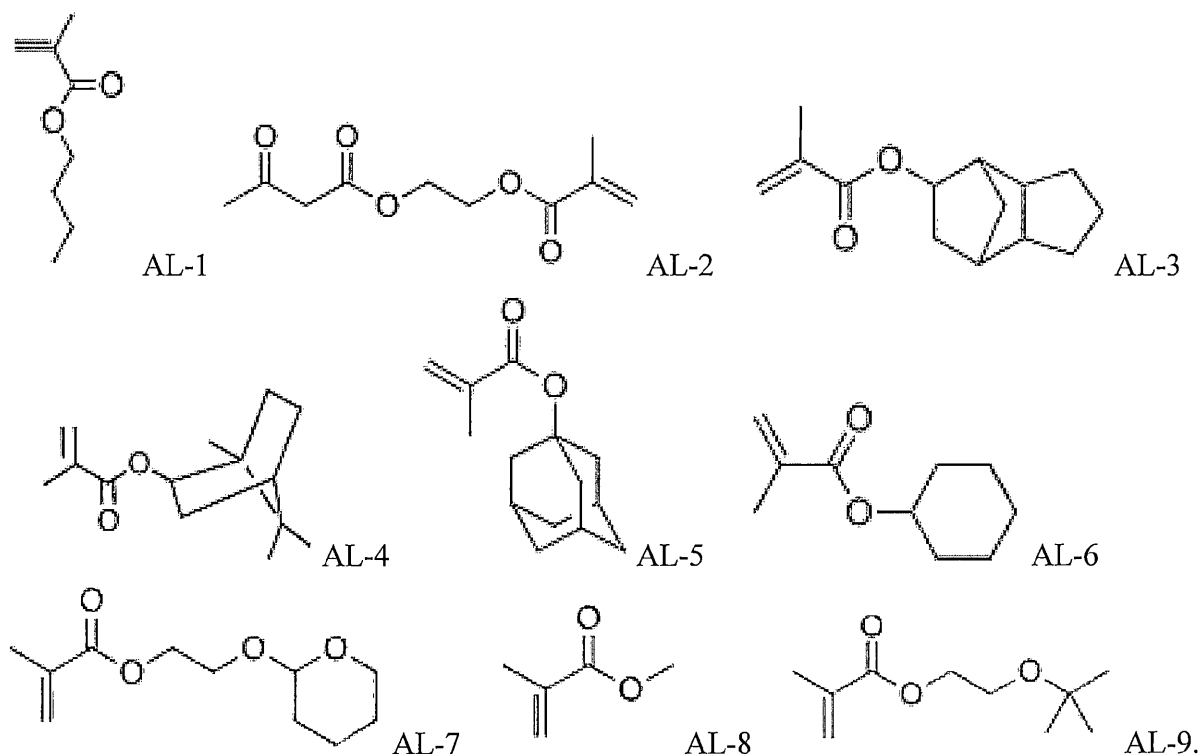
【 0 0 4 5 】

また、一実施形態中、前記官能基は、プロトン性置換基を含まない環式又は非環式脂肪族炭化水素基を有する。前記脂肪族炭化水素基は、エーテル基、エステル基、及びケトン基を有する非プロトン性置換基を任意に有するが、これらに限定されるものではない。

また、一実施形態中、前記の脂肪族炭化水素官能基はフッ素系置換基を全く含まない。

また、一実施形態中、脂肪族炭化水素官能基を有するコポリマーは、総フッ素含有量を46重量%～53重量%の範囲で有する。このような官能基を組み入れた重合性モノマーの限定しない具体例を、以下に示す。

【化 6】



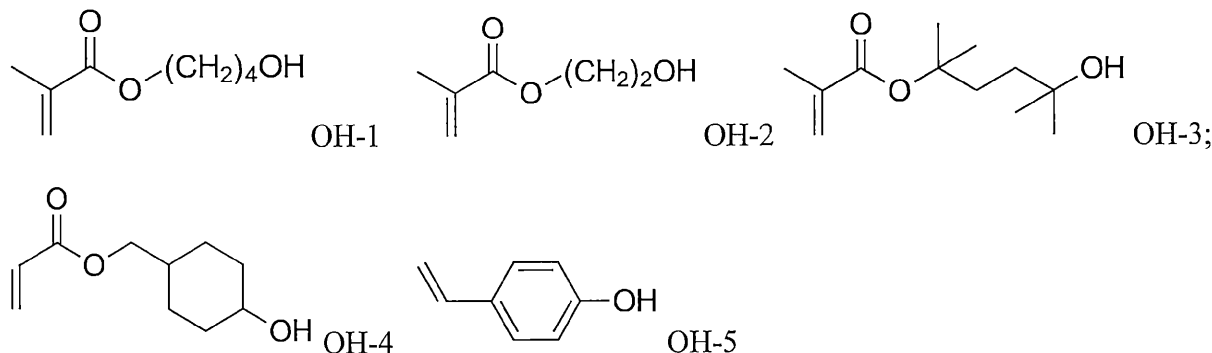
【 0 0 4 6 】

一実施形態中、前記官能基は、以下の官能基に限定されるものではないが、カルボン酸基、一級又は二級アミノ基、及びスルホン酸基を有するプロトン性置換基を有する。また、一実施形態中、官能基がプロトン性置換基を有する場合、コポリマーは50重量%を超

える総フッ素含有量を有する。

また、ある実施形態中、前記官能基はアルコール基であり、前記コポリマーは少なくとも 55 重量%の総フッ素含有量を有する。或いは、または追加して、前記官能基はアルコール基であり、前記コポリマーは少なくとも 1.0 重量%未満、好適には 0.5 重量%未満の総水酸基含有量を有する。なお、水酸基の含有量とは、コポリマーの総質量に対するアルコール基の OH 置換基（各 OH 置換基は 17 ダルトンの式量をもつ）の質量を意味する。このような官能基を組み入れた重合性モノマーの限定しない例を、以下に示す。

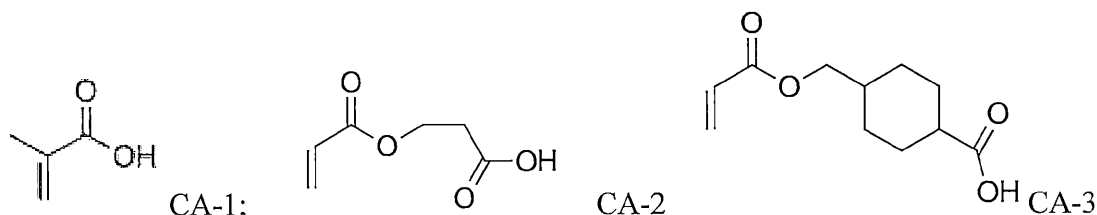
【化 7】



【0047】

また、ある実施形態では、前記官能基はカルボン酸基であり、前記コポリマーは少なくとも 56 重量%の総フッ素含有量を有する。或いは、または追加して、前記官能基はカルボン酸基であり、前記コポリマーは少なくとも 0.5 重量%未満、好適には 0.25 重量%未満の総水酸基含有量を有する。なお、水酸基の含有量とは、コポリマーの総質量に対するカルボン酸置換基の OH 部分（各 OH 置換基は 17 ダルトンの式量をもつ）の質量を意味する。このような官能基を組み入れた重合性モノマーの限定しない例を、以下に示す。

【化 8】



また、ある実施形態では、別の官能基類の組み合わせを有するコポリマーも使用できる。

【0048】

モノマーからポリマーを合成する方法は、本分野で公知である。本発明のフッ素系コポリマーは、少量の AIBN 又はその同類等のラジカル開始剤を加えた、トリフルオロトルエン（通常、窒素又はアルゴンで脱気した）反応溶媒中に所望のモノマーを溶解して合成することができる。通常、反応混合物を、例えば、約 60 で数時間加熱する。次に、室温まで冷却後、例えば、冷メタノール中でコポリマーを沈殿させて過し、続いて、90 より高い沸点をもつフッ素系溶媒、通常ハイドロフルオロエーテルであるが、この被覆化用溶媒に再び溶かす。被覆化に用いるコポリマーの濃度は、被覆厚、溶液粘度及び本技術分野で知られたその他因子にもよるが、典型的には、8 ~ 25 重量%コポリマー固体の範囲内である。

【0049】

（OLED 構造体）

長年わたり、様々な種類の OLED 素子構造体が開発されてきた。基本的に、OLED 素子は、少なくとも、正孔を注入する陽極と、電子を注入する陰極と、両電極間に挟まれ

10

20

30

40

50

て配置される有機EL媒体とを有し、正孔と電子が再結合して発光する。一般的に、OLED素子は基板上に設置される。基板に隣接する電極は、通常、第1電極又は下部電極と呼ばれる。また、有機EL媒体によって基板から離れて位置する電極は、通常、第2電極又は上部電極と呼ばれる。ごく一般的な構造体(つまり、「標準構造体」)は、基板上に設置した下部電極の陽極と、続いて前記陽極上に成膜した有機層と、最後に前記有機層上に成膜した上部電極の陰極とから構成される。他方、「逆構造体」では、上記とは逆の構造をもち、基板上に設置した下部電極の陰極と、続いて前記陰極上に成膜した有機層と、最後に前記有機層上に成膜した上部電極の陽極とから構成される。ここで、「下部発光型」OLEDは、通常、透明又は半透明の下部電極と、反射型又は吸光型の上部電極構造体とから構成される。つまり、素子基板を通過する方向で光は外に取り出される。一方、「上部発光型」OLEDは、透明又は半透明な上部電極と、反射型又は吸光型の下部電極構造体とから構成される。つまり、素子基板から離れる方向で光は外に取り出される。一方、「透明型」OLEDは、透明又は半透明な上部電極及び下部電極から構成される。

10

20

30

40

50

【0050】

限定しない具体例として、図3にOLEF素子10を示す。OLEF素子10は、陽極11、正孔注入層(HIL)12、正孔輸送層(HTL)13、電子阻止層(EBL)14、発光層(LEL)15(本分野では放射層つまりEMLとも呼ばれる)、正孔阻止層(HBL)16、電子輸送層(ETL)17、電子注入層(EIL)18、及び陰極19とから構成される。ここで、陽極及び陰極に挟まれた層は、まとめて有機EL媒体20と称する。なお、前記した層を減らした又は増やした構成を有する、本分野で知られた多数のその他OLED層構成があるが、この構成では、層は重複した機能を有している。例えば、EBLを用いる場合、EBLは電子阻止機能に加えて正孔輸送機能も有する。また、HBLを用いる場合、HBLは電子輸送機能も有する。なお、LELは、主として正孔輸送機能又は電子輸送機能をもつが、両方の機能をもつこともできる。さらにまた、複数の発光層をもつ構成も可能である。また、所謂「タンデム型」構成では、積層した発光層の間に1以上の電荷分離層もち、電流効率を倍にできることが知られている。

【0051】

次に、OLED素子に有用な材料の具体例を述べるが、これらに限定されるものではない。なお、気相蒸着できる有機EL媒体材料に重点を置いてきたが、本発明の実施形態は溶液成膜したOLED材料を使用することも可能である。OLED材料及び構造体の限定しない具体例が米国特許第8106582号及び第7955719号に見出されるので、その全文を参照して本明細書中に組み入れる。

【0052】

陽極を通してEL発光を見る場合、目的とする発光に対して、この陽極は略透明でなければならない。ここで、「透明」の用語は、放射光の30%以上、好適には50%以上が透過するということを意味する。本発明で用いられる、一般的な透明陽極材料は、インジウム-スズ-酸化物(ITO)、インジウム-亜鉛-酸化物(IZO)、及びスズ酸化物であるが、その他の金属酸化物も含まれる。こうした酸化物としては、アルミニウム添加酸化亜鉛又はインジウム添加酸化亜鉛、マグネシウム-インジウム-酸化物、及びニッケル-タングステン-酸化物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、上記酸化物に加えて、窒化ガリウムなどの金属窒化物、セレン化亜鉛などの金属セレン化物、並びに硫化亜鉛などの金属硫化物などが陽極として使用できる。また、陰極を通してのみEL発光が見られる例では、陽極の透明性は重要ではなく、その透明、不透明又は反射性に拘わらず、多数の導電材料が使用できる。本発明の導電体の具体例としては、金、イリジウム、モリブデン、パラジウム及び白金などがあるが、これらに限定されるものではない。なお、特異なHIL材料を使用しない場合、典型的陽極材料は、少なくとも4.0eVの仕事関数を有する。

【0053】

一方、陰極を通してEL発光を見る場合、この陰極は透明又は透明に近くなければならない。この場合、金属は薄くなければならないが(好適には25nm未満)、透明な電導

酸化物（例えば、インジウム - スズ - 酸化物、インジウム - 亜鉛 - 酸化物）を使用するか、或いはこうした材料の組み合わせを使用することもできる。なお、透明陰極の限定しない具体例が、米国特許第 5,776,623 号に詳細に述べられている。また、陰極を通して EL 発光を見ない場合、OLED 素子に有用であると公知の導電材料は、アルミニウム、モリブデン、金、イリジウム、銀、マグネシウム、又は上記の透明電導性酸化物、或いはこれら材料の組み合わせからなる金属類から選択できる。好適な材料は低電圧で電子注入を促進すると共に、有効な安定性を有する。有用な陰極材料は、低仕事関数（ $< 4.0 \text{ eV}$ ）をもつ金属又は金属合金を含有する。陰極材料は、例えば、蒸発乾燥、スパッタリング又は化学蒸着によって成膜できる。

【0054】

HIL は単一材料又は混合材料から形成できる。この正孔注入層は、様々な成分をもつ複数の層に分けられる。正孔注入層の材料は、有機層の膜形成特性を向上させ、正孔輸送層への正孔注入を促進するのに有用である。正孔注入層に有用で好適な材料としては、限定されるものではないが、米国特許第 4,720,432 号に記載されるポルフィリン及びフタロシアニン化合物、チオフェン含有化合物、フォスファジン化合物、及び芳香族アミノ化合物が挙げられる。HIL には、金属酸化物（例えば、酸化モリブデン）などの無機化合物、金属窒化物、金属炭化物、金属イオンと有機リガンドとの錯体化合物、及び遷移金属イオンと有機リガンドとの錯体化合物が含まれる。正孔注入層に有用で好適な材料としては、米国特許第 6,280,075 号に記載されるプラズマ蒸着フッ素化炭素ポリマー（ CF_x ）、米国特許第 6,720,537 B2 号に記載されるヘキサアザトリフェニレン誘導体（例えば、ヘキサシアノヘキサアザトリフェニレン）、又は F4TCNQ などのテトラシアノキノン誘導体が挙げられる。正孔注入層は、2 成分で構成することもできる。例えば、ジピラジノ[2,3-f:2',3'-h]キノキサリンヘキサカルボニトリル、F4TCNQ、又は FeCl_3 などの強酸化剤を添加した芳香族アミノ化合物が挙げられる。

【0055】

また、HTL は有機物又は無機物の単体或いは混合物から構成可能であり、数個の層に分けられる。正孔注入層に最も一般的に含まれるものは、例えば、ベンジジン又はカルバゾールなどの三級アリアルアミン、或いはこの代わりに（又は追加して）、チオフェンやその他の電子豊富な物質を含んでいてもよい。EBL 材料は（もし使用する場合）通常、HTL 材料と同じ群から選択され、上に配置する EEL よりもずっと高エネルギーの電子伝導帯（より還元されにくい）を有するので、余剰の電子輸送に対する障壁となる。

【0056】

通常、EEL はホスト化合物及び発光ドーパントを有する。注入された正孔及び電子は、EEL で再結合する。ホスト化合物には、HTL 材料、ETL 材料、HTL 材料と ETL 材料との混合物、又は正孔及び電子を容易に輸送できる二極性物質が含まれる。一重項発光用の典型的ホスト化合物の例としては、アントラセン誘導体などの多環式芳香族化合物が挙げられる。また、三重項発光用の典型的ホスト化合物の例としては、カルバゾール化合物及び芳香族アミン類が挙げられる。多様な発光用ドーパント類が知られており、電子/正孔の電荷注入で生成する励起子を取り込んで、所望の放射光波長を得るために用いられる。典型的な一重項発光用ドーパント類の多くは芳香族有機化合物であるが、他方、典型的な三重項発光用ドーパント類はイリジウム又は白金の金属錯体である。

【0057】

ETL は有機及び無機化合物の単体又は混合物から形成され、数枚の層に分けられる。典型的な ETL 材料には、Alq などの金属オキシニキレート、BCQ などのフェナンスロリン誘導体、トリアゼン、ベンズイミダゾール、トリアゾール、オキサジアゾール、シラシクロペンタジエン誘導体などのシラン化合物、及びボラン誘導体などが挙げられる。HBL 材料は（仮に使用する場合）、通常、ETL 材料と同じ群から選択されるが、基礎をなす ETL よりも著しく低エネルギーの（より酸化されにくい）正孔伝導帯をもつので、余剰の正孔輸送に対する障壁となる。

10

20

30

40

50

また、E I LはE T L材料に加え、陰極とE T Lとの間の界面又は界面近くに還元性ドーパントを含む。典型的な還元性ドーパントは、有機錯体、無機錯体又は金属錯体である。また、典型的な還元性ドーパントは、C sなどのアルカリ金属、又はアルカリ金属の組み合わせを含む。また、E I Lはアルカリ又はアルカリ金属錯体、塩又は酸化物（例えば、リチウムキノレート、L i F、C a O）を含み、これらはアルミニウムなどの陰極材料の成膜上に還元性ドーパントを形成する。

【0058】

（O L E D成膜）

基板上に有機E L媒体材料を成膜する多くの方法があり、以下に限定されないが、溶液被覆法、蒸着法、及びドナーシートからの転写法が含まれる。本発明のある実施形態では、有機O L E D層の少なくとも数枚を蒸着法、例えば、減圧下での物理的蒸着法によって成膜する。また、ある実施形態では、有機E L媒体層のほとんど、又は全部を、蒸着法で成膜する。

多くの種類の蒸着機器が好適である。こうした機器は、点発生源、線発生源、蒸気注入源、キャリアガス補助源（O V P D）などを使用する。ある実施形態中、高指向性の蒸気上昇流を用い、後述するようにパターン化したフォトレジスト構造体を介して、制御された照準線蒸着を実現できる。

【0059】

（O L E D素子 / 背面板）

本発明の方法で製造するO L E D素子の型式は、パターン化処理が含まれていれば特に制限はない。本発明の方法は、アクティブマトリックスO L E D（A M O L E D）及び単純マトリックスO L E D（P M O L E D）などを有するフルカラーO L E Dディスプレイに係る。しかし、これらの方法をO L E D照明及び信号製造用に使用してもよい。O L E D素子基板は、剛性でも弾力性でもよい。支持材料には、限定されないが、ガラス、ポリマー、セラミックス及び金属、或いは、これら材料の組み合わせや積層体が含まれる。

A M O L E D背面板は、普通、多層構造の基板上に設置した薄膜トランジスタ（T F T）回路に接続される、独立アドレス指定可能な第1（下部）電極の配列を有する。T F Tは、S i、金属酸化物又は有機半導体（O T F T）からなる。また、半導体に加え、絶縁体及び導電体を用いて、トランジスタ、コンデンサ、配線など本技術分野に公知の部品を形成する構造体を製造する。

（代表的な実施形態）

【0060】

次に、本発明の限定しない代表的な実施形態を説明する。

（1）素子の製造方法：

a）パターン化する1以上のターゲット領域を有する素子基板を用意する工程と、
b）素子基板を覆ってフッ素系材料層を用意する工程と、
c）1以上のターゲット領域と位置合わせされた、フッ素系材料層中の1以上の露出領域からなる第1パターンを、フッ素系溶剤を含み、前記フッ素系材料を第1速度で溶解する現像剤と少なくとも部分的に接触処理して現像することで、1以上のリフトオフ構造体を形成する工程と、

d）素子基板をパターン化する工程であって、

i）エッチングマスクとして、1以上のリフトオフ構造体を用いて1以上のターゲット領域の少なくとも一部をエッチングする工程、又は

i i）露出領域からなる第1パターンを介して1以上のターゲット領域上に1以上の機能材料層を成膜する工程、或いは

工程i）及びi i）の両方を行う工程、からなるパターン化工程と、

e）フッ素系溶剤を有するリフトオフ剤と接触処理し、1以上のリフトオフ構造体を除去する工程であって、前記第1速度よりも速い、少なくとも150nm/秒の第2速度で、前記リフトオフ剤が前記フッ素系材料を溶解することを特徴とする除去工程と、からなる製造方法。

(2) リフトオフ剤との接触処理を、現像剤との接触処理温度よりも少なくとも10高い温度で行うことを特徴とする、実施形態1の方法。

(3) 現像剤との接触処理は15 から25 の範囲でおこない、リフトオフ剤との接触処理は35 から65 の範囲で行うことを特徴とする、実施形態1又は2の方法。

【0061】

(4) リフトオフ剤の組成物は、現像剤と異なるフッ素系溶剤を含むことを特徴とする、実施形態1-3のいずれかの方法。

(5) 現像剤は第1及び第2フッ素系溶剤の混合物からなり、リフトオフ剤は、前記現像剤中の濃度と異なる前記第1及び第2フッ素系溶剤の少なくとも一方からなることを特徴とする、実施形態1-4のいずれかの方法。

(6) リフトオフ剤は第1及び第2フッ素系溶剤の混合物からなり、現像剤は、前記リフトオフ中の濃度と異なる前記第1及び第2フッ素系溶剤の少なくとも一方からなることを特徴とする、実施形態1-4のいずれかの方法。

(7) フッ素系材料層は、フッ素含有基をもつ第1繰返し単位と、プロトン性置換基をもたない非感光性官能基をもつ第2繰返し単位とからなる少なくとも2つの異なる繰返し単位を有するコポリマーを含み、前記コポリマーは少なくとも45重量%の総フッ素含有量をもつことを特徴とする、実施形態1-6のいずれかの方法。

(8) 前記非感光性官能基は、プロトン性置換基をもたない脂肪族炭化水素を含むことを特徴とする、実施形態7の方法。

(9) 前記コポリマーは46重量%から53重量%の範囲の総フッ素含有量をもつことを特徴とする、実施形態8の方法。

(10) 前記非感光性官能基は、プロトン性置換基をもたない芳香族炭化水素を含むことを特徴とする、実施形態7の方法。

(11) 前記フッ素系材料層は、波長365nm以上、且つ、露光量1J/cm²の照射光に露光しても、実質的に直にフォトリソパターン化されないことを特徴とする、実施形態1-10のいずれかの方法。

(12) 1以上のリフトオフ構造体が、フッ素系材料層を覆って配置したパターン化レジストを更に有する方法であって、前記パターン化レジストは、フッ素系材料層の露出領域からなる第1パターンが現像用エッチングマスクとして機能することを特徴とする実施形態1-11のいずれかの方法。

(13) パターン化レジストは、レジスト材料を印刷処理することで提供されることを特徴とする実施形態12の方法。

【0062】

(14) 印刷処理は、インクジェット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷、電子写真印刷、或いは、ドナーシートからレジスト材料のレーザー又は熱転写処理を含むことを特徴とする実施形態13の方法。

(15) パターン化レジストは、フォトリソレジスト材料を写真画像化して提供されることを特徴とする実施形態12の方法。

(16) フォトリソレジスト材料は、非フッ素系溶剤を有する組成物から提供されることを特徴とする実施形態15の方法。

(17) 非フッ素系溶剤は、水又はアルコールであることを特徴とする実施形態16の方法。

(18) 非フッ素系溶剤は、エーテル基、エステル基、ケトン基又はその組み合わせを有する、非プロトン性の非芳香族有機溶剤、或いは非プロトン性の芳香族有機溶剤であることを特徴とする実施形態16の方法。

(19) フォトリソレジスト材料は、下側のフッ素系材料層の一部を略溶かさないものから選ばれたフッ素系溶剤を含む組成物からなるフッ素系フォトリソレジスト材料であることを特徴とする実施形態15の方法。

(20) 1以上の機能材料層の成膜が、蒸着法で行われることを特徴とする実施形態1から19のいずれかの方法。

10

20

30

40

50

【0063】

(21) 1以上の機能材料層の成膜が、少なくとも1つの機能材料を含む液体の蒸着法で行われることを特徴とする実施形態1から19のいずれかの方法。

(22) 1以上のリフトオフ構造体が、 $0.2\mu\text{m}$ から $5.0\mu\text{m}$ の厚さを有することを特徴とする実施形態1から21のいずれかの方法。

(23) 機能材料が、有機機能材料であることを特徴とする実施形態1から22のいずれかの方法。

(24) 素子が、OLED素子、OTFT素子、光起電素子、バイオエレクトリック素子又は医療素子であることを特徴とする実施形態1から23のいずれかの方法。

(25) 前記基板は有機機能材料を有する基板層を有し、且つ、前記リフトオフ構造体の少なくとも一つは、有機機能材料を含む基板層の少なくとも一部を覆うことを特徴とする実施形態1から24のいずれかの方法。

【0064】

(26) . フォトレジストシステムであって

前記フォトレジストシステムは、a) フッ素系材料組成物及びb) フォトレジスト組成物から構成され、

前記フッ素系材料組成物は、フッ素含有アルキル基をもつ第1繰返し単位及びプロトン性置換基をもたない非感光性置換基をもつ第2繰返し単位とからなる、少なくとも異なる2つの繰返し単位を有し、少なくとも45重量%の総フッ素含有量をもつ非ペルフルオロ化フッ素系コポリマーと、ハイドロフルオロエーテル被覆用溶剤と、から構成され、

前記フォトレジスト組成物は、非フッ素系有機溶剤及び感光性ポリマーを含むことを特徴とするフォトレジストシステム。

(27) 非感光性官能基は脂肪族炭化水素であり、コポリマーは46重量%から53重量%のフッ素含有量をもつことを特徴とする、実施形態26のフォトレジストシステム。

(28) コポリマーは、ビニル基、ビニルエーテル基、アクリレート基又はメタクリレート基を有してラジカル重合できる、少なくとも1種類のモノマーから形成されるランダムコポリマーであることを特徴とする実施形態26又は27のフォトレジストシステム。

(29) 少なくとも5個のペルフルオロ化炭素原子と、3個未満の水素含有炭素原子を有する飽和型で分離型のハイドロフルオロエーテルである第1ハイドロフルオロエーテルを含むフッ素系材料現像剤を、さらに有することを特徴とする、実施形態26 - 28のいずれかのフォトレジストシステム。

(30) 第1ハイドロフルオロエーテルは少なくとも90 の沸点をもつことを特徴とする、実施形態29のフォトレジストシステム。

【0065】

(31) 5個未満のペルフルオロ化炭素原子をもつ飽和型で分離型のハイドロフルオロエーテル、又は、非分離型ハイドロフルオロアルキルエーテルの何れか一方である第2ハイドロフルオロエーテルを含むリフトオフ剤を含むリフトオフ剤を、さらに含むことを特徴とする、実施形態26 - 30のいずれかのフォトレジストシステム。

(32) フッ素系材料からなる層は、リフトオフ剤中の室温下溶解速度が少なくとも200nm/秒であり、且つ、現像剤中のフッ素系材料からなる層の室温下溶解速度よりも少なくとも5倍速い溶解速度をもつことを特徴とする、実施形態31のフォトレジストシステム

(33) 現像剤又はリフトオフ剤とは異なる組成をもつ洗浄剤をさらに含み、前記洗浄剤は第3ハイドロフルオロエーテルを含むことを特徴とする、実施形態29 - 32のいずれかのフォトレジストシステム。

(34) 洗浄剤が、プロトン性溶剤をさらに含むことを特徴とする、実施形態33のフォトレジストシステム。

【実施例】

【0066】

種々のフッ素系コポリマーを合成し、基盤層に用いる現像剤及びリフトオフ剤のモデル

10

20

30

40

50

として、様々なハイドロフルオロエーテル溶剤中で、それらの溶解速度を測定した。先ず、シリコンウエハ上にターゲット膜をスピンコーティングし、その後、90 で1分間ボストベーキングして成膜した。この試験用の典型的膜厚は2 μm から3 μm であった。Filmetrics F20 薄膜分析装置を使用し、溶剤接触時間の関数として膜厚を測定することで溶解速度を測定した。この溶解速度の測定は、インサイチュ法、或いは設定した時間で目的溶剤を塗布する方法のどちらか一方を行い、回転乾燥し、その後乾燥した膜を測定して実施した。なお、約1000 nm/秒超の溶解速度は、通常、速すぎるので、正確には測定できなかった。また、特に言及しない限り、溶解速度は全て室温、つまり、約22 にて測定した。

【0067】

表1は、HFE-7100（リフトオフ剤のモデル）及びHFE-7300（現像剤のモデル）を用いたときの溶解速度を示す。なお、コポリマーは、様々な量の非感光性脂肪族炭化水素官能基を含む。また、表1はコポリマーの総フッ素含有量（重量%）も示す。

【表1】

試料番号	F含有量 (重量%)	HFE71000中の溶解速度 (nm/秒)	HFE73000中の溶解速度 (nm/秒)
1	54.0	>1000	>1000
2	52.3	>1000	300
3	50.6	1000	120
4	48.7	900	40
5	46.8	150	30

表1.

【0068】

次の表2は、HFE-7100（リフトオフ剤のモデル）及びHFE-7300（現像剤のモデル）を用いたときの溶解速度を示す。なお、コポリマーは、様々な量のアルコール含有官能基を含む。また、表2はコポリマーの総フッ素含有量及び水酸基含有量（重量%）も示す。

【表2】

試料番号	F含有量 (重量%)	OH含有量 (重量%)	HFE71000中の溶解速度 (nm/秒)	HFE73000中の溶解速度 (nm/秒)
6	56.2	0.20	270	156
7	55.3	0.42	260	37
8	54.2	0.66	34	20

表2.

【0069】

さらに、次の表3は、HFE-7100（リフトオフ剤のモデル）及びHFE-7300（現像剤のモデル）を用いたときの溶解速度を示す。なお、コポリマーは、様々な量のカルボン酸含有官能基を含む。また、表3はコポリマーの総フッ素含有量及び水酸基含有量（重量%）も示す。

10

20

30

40

【表 3】

試料番号	F含有量	OH含有量	HFE71000中の溶解速度	HFE73000中の溶解速度
	(重量%)	(重量%)	(nm/秒)	(nm/秒)
9	56.5	0.20	260	75
10	55.9	0.42	36	未測定

表 3 .

10

【0070】

(リフトオフ構造体)

試料番号3で用いた材料、つまりフッ素系材料を覆って被覆したnLOF2020フォトレジストを含むフッ素系材料層を使用して、二重層リフトオフ構造体を作製した。nLOFは、従来法でパターン化露光処理及び現像処理を行った。また、複数の開口からなる第1パターンを、基盤層現像剤としてHFE-7300と30秒接触させ、HFE-7300でごく短時間噴霧リンスすることで、フッ素系材料層に形成した。図4に、アンダーカット型リフトオフ構造体のSEM断面図を示す。本実施例では、アンダーカット形状は幅約2μmである。前記リフトオフ構造体は、HFE-7100中に浸すことで、速やかに剥離した。リフトオフ時間は構造体の大きさ、特に距離に依存した。50μm離れた線幅はただの1分で剥離した。1000μm離れた線幅は10から11分間、剥離に要したが、この時間は製造設定において妥当な時間である。また、ラインオフ時間はHFE-7100を50に加熱することで半分以下に短縮された。一方、HFE-7300を加熱すると、50μm離れた構造体の剥離を効果的に行えることが分かった。

20

【0071】

上記したようにリフトオフ構造体を使用し、二重層リフトオフ構造体の開口を介して最初のOLED積層体(赤、緑又は青)を成膜し、続いて剥離処理、リフトオフ構造体の形成、各色のOLED積層体を成膜して、赤色、緑色及び青色発光OLEDピクセルを製造した。各ピクセルは幅10μm、長さ36μmであり、それぞれ別色の積層体と水平方向で4μmだけ、垂直方向で(同色の積層体間で)6μm離れている。よって、RGBピクセルの各組は40μm×40μmであり、これは61%放射性フィルファクタ(開口率)をもつ635dpi解像度カラーディスプレイに相当する。

30

【0072】

本発明者らは、市販のペルフルオロ化フルオロポリマー(Cytrop 809A)が、上記同様の構造体を現像又は剥離可能な、非常に限られたフッ素系溶剤であることを見出した。多数試験したフッ素系溶剤のなかで、HFE-7300(驚くべきことに、ペルフルオロ化溶剤ではない)が室温にて最も速い溶解速度を有した(約70nm/秒)。しかし、良好な現像液になる可能性はあるものの、室温で剥離を行うには非常に遅い。一方、本発明者らは、HFE-7300を加熱することで満足できる剥離を行えることを見出した。この方法は、加熱処理できる基板にはよいが、常に可能というわけではない。また、nLOF2020などの従来型のフォトレジストは、Cytropの乏しい濡れ性のために、均一に被覆することが非常に困難である。特に、ここで開示したフッ素系ポリマーは、試料3で使用したフッ素系ポリマーのように、Cytropに比較してnLOFの濡れ性を向上させ、入手可能な現像フッ素系溶剤及びリフトオフフッ素系溶剤として広い有用性をもつ。

40

【符号の説明】

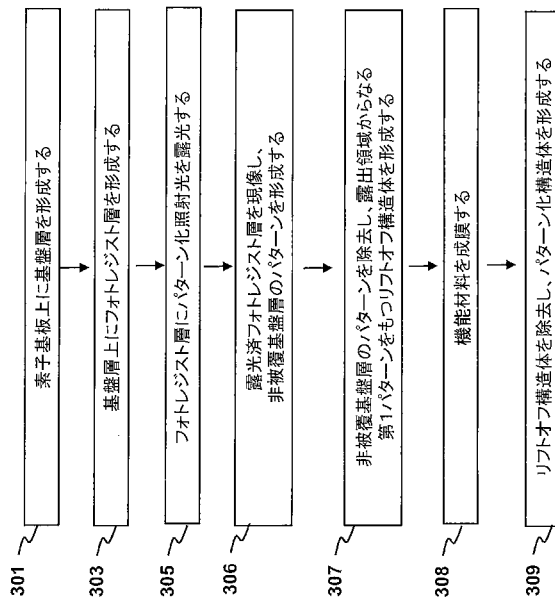
【0073】

- 10 OLED素子
- 11 陽極
- 12 正孔注入層(HIL)

50

1 3	正孔輸送層 (H T L)	
1 4	電子阻止層 (E B L)	
1 5	発光層 (L E L)	
1 6	正孔阻止層 (H B L)	
1 7	電子輸送層 (E T L)	
1 8	電子注入層 (E I L)	
1 9	陰極	
2 0	有機 E L 媒体	
3 0 1	基盤形成工程	
3 0 3	フォトレジスト形成工程	10
3 0 5	フォトレジスト層露光工程	
3 0 6	露光フォトレジスト層現像工程	
3 0 7	非被覆基盤層のパターン除去工程	
3 0 8	機能材料現像工程	
3 0 9	リフトオフ構造体除去工程	
3 1 0	素子基板	
3 1 0 a	機能領域	
3 1 0 s	感受性領域	
3 1 1	基盤層	
3 1 2	フォトレジスト層	20
3 1 3	放射源	
3 1 4	フォトマスク	
3 1 5	露光フォトレジスト層	
3 1 6	露光フォトレジスト領域のパターン	
3 1 7	非露光フォトレジスト領域のパターン	
3 1 8	非被覆基盤層のパターン	
3 1 9	リフトオフ構造体	
3 2 0	開口からなるパターン	
3 2 0 A	非被覆基盤のパターン	
3 2 1	アンダーカット領域	30
3 4 6	機能材料	
3 4 6 '	機能材料	
3 5 0	パターン化構造体	

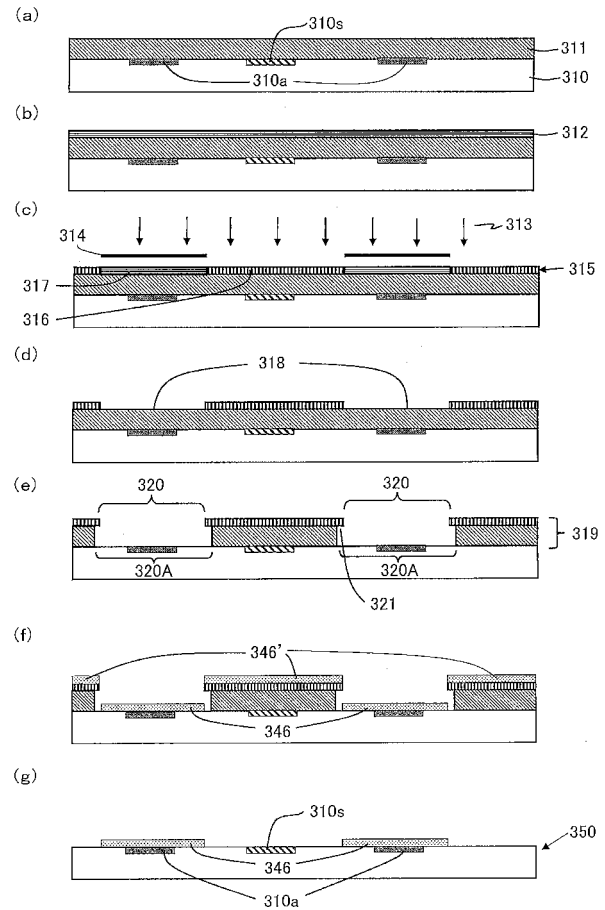
【図 1】



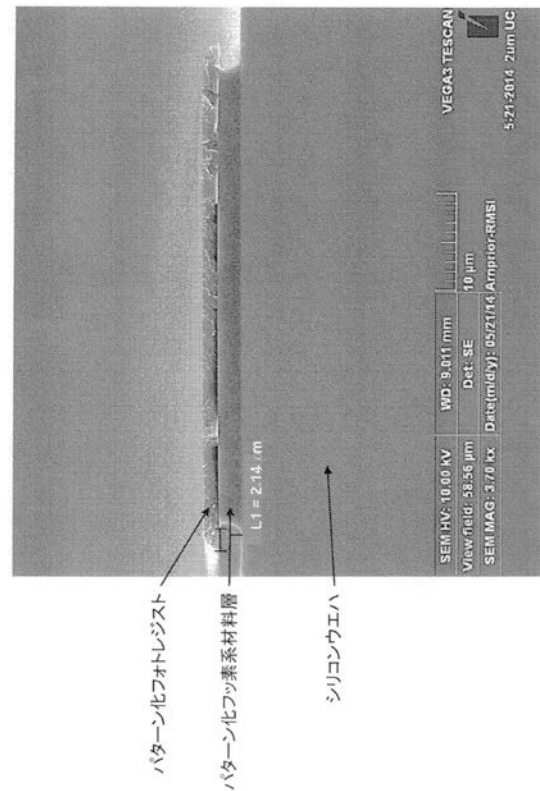
【図 3】



【図 2】



【図 4】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/043034
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L 51/56(2006.01)i, H01L 21/027(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L 51/56; H01L 21/027; G03F 7/038; G03F 7/26; H01L 51/05; G03F 7/004; G03F 7/00; H01L 21/04; H01L 51/50 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: organic device, photoresist, flourinate, lift-off, develop		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2012-0305897 A1 (CHRISTOPHER OBER et al.) 06 December 2012 See paragraphs [0006]-[0053], claim 1 and figure 21.	1-27
A	WO 2013-074622 A1 (ORTHOGONAL, INC.) 23 May 2013 See paragraphs [0017]-[0036], claim 13 and figure 2.	1-27
A	WO 2011-139774 A2 (ORTHOGONAL, INC.) 10 November 2011 See page 4, line 10- page 22, line 26, claim 1 and figure 1.	1-27
A	US 2014-0127625 A1 (JOHN DEFRANCO et al.) 08 May 2014 See paragraphs [0057]-[0069], claim 50 and figure 1.	1-27
A	US 2010-0289019 A1 (HOWARD EDAN KATZ et al.) 18 November 2010 See paragraphs [0030]-[0043], claim 1 and figure 3.	1-27
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 December 2015 (15.12.2015)		Date of mailing of the international search report 15 December 2015 (15.12.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer KIM, Do Weon Telephone No. +82-42-481-5560 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/043034

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2012-0305897 A1	06/12/2012	CN 102667626 A CN 102667626 B EP 2491458 A2 EP 2491458 A4 KR 10-2012-0095927 A US 8809111 B2 WO 2011-050048 A2 WO 2011-050048 A3	12/09/2012 19/11/2014 29/08/2012 12/06/2013 29/08/2012 19/08/2014 28/04/2011 06/10/2011
WO 2013-074622 A1	23/05/2013	TW 2013-33626 A US 2014-248565 A1	16/08/2013 04/09/2014
WO 2011-139774 A2	10/11/2011	TW 2012-03652 A US 2014-0322850 A1 WO 2011-139774 A3	16/01/2012 30/10/2014 15/03/2012
US 2014-0127625 A1	08/05/2014	WO 2012-148884 A2 WO 2012-148884 A3	01/11/2012 14/02/2013
US 2010-0289019 A1	18/11/2010	US 9091913 B2 WO 2009-126916 A2 WO 2009-126916 A3	28/07/2015 15/10/2009 04/02/2010

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/42 (2006.01)	G 0 3 F	7/42	
G 0 3 F 7/32 (2006.01)	G 0 3 F	7/32	
G 0 9 F 9/00 (2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 3 8

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 ロペロ、ダグラス ロバート
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0、ウェブスター、フットヒル サークル 1 2 9 1

(72) 発明者 バーン、フランク ザビエル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0、ウェブスター、アデリン ドライブ 6 5 7

(72) 発明者 フリーマン、ダイアン キャロル
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 3 4、ピッツフォード、ウッドリーフ 1 3 3

(72) 発明者 オトゥール、テレンス ロバート
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 5 8 0、ウェブスター、オールド ミル レーン 5 2 6

F ターム(参考) 2H196 AA30 CA05 GA02 HA17 HA23 HA28 LA03
 3K107 AA01 BB01 BB02 CC33 CC35 CC45 FF06 FF14 FF15 FF17
 GG07 GG08 GG09 GG12 GG15 GG28
 5F043 AA20 DD20 DD21
 5G435 AA17 BB04 BB05 EE12 HH20 KK05 KK10