



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0014653
(43) 공개일자 2011년02월11일

(51) Int. Cl.

C23C 14/24 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7028468

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년05월19일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년12월17일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/044502

(87) 국제공개번호 WO 2009/143142

국제공개일자 2009년11월26일

(30) 우선권주장

61/054,241 2008년05월19일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

(72) 발명자

랭, 찰스, 디.

미국 93117 캘리포니아주 글레타 스토크 캐년 로
드 6203

트레멜, 제임스, 다니엘

미국 93105 캘리포니아주 산타 바바라 풋힐 로드
2825

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양영준, 양영환, 김영

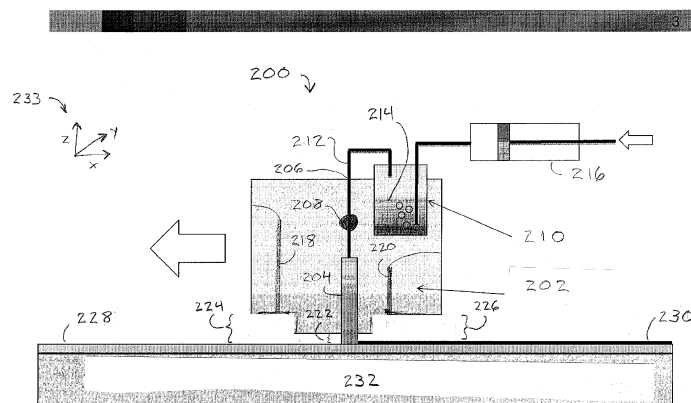
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 전자 소자에서 증기 코팅 장치 및 방법

(57) 요약

전자 소자의 기재 상에 반응성 표면 영역(RSA) 재료의 증기상 침착을 위한 장치 및 방법. 증기상 침착은 공기 중에서 주위 압력으로 실시되며, 처리에서 사용되는 RSA 및 기타 구성요소의 환경 방출을 최소화하기 위하여 잔류 증기의 포획을 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

샹트, 폴, 안토니

미국 93101 캘리포니아주 산타 바바라 웨스트 오테
가 스트리트 411

소리치, 스테펜

미국 93117 캘리포니아주 골레타 캐논 그린 드라이브
499에이치

플라테리, 데이비드, 케이.

미국 93110 캘리포니아주 산타 바바라 다이아몬드
크레스트 1015

요한슨, 개리, 에이.

미국 19707 델라웨어주 호케신 쉐위크 로드 6

펠드만, 제랄드

미국 19802 델라웨어주 월링톤 채닝 로드 4403

이텔, 스티븐, 데일

미국 19807 델라웨어주 월링톤 발리 밀 드라이브 7

심슨, 조지

미국 19348 펜실베이니아주 케네트 스쿼어 노쓰 티슬
다운 레인 246

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 제1 입구, 저장소, 제1 슬롯 출구, 제2 출구 및 제3 출구를 가진 블록; 및

블록에 RSA 재료를 제공하기 위한 제1 입구에 부착된 공급 라인을 포함하며,

제1 슬롯 출구와 기재 사이의 거리가 제1 갭이고, 제2 출구와 기재 사이의 거리가 제2 갭이고, 제3 출구와 기재 사이의 거리가 제3 갭이며, 제1 갭은 제2 또는 제3 갭보다 작은, 기재의 증기상 코팅을 위한 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 블록은 적어도 제1 및 제2 구조물로부터 형성되며, 제1 구조물은 제1 입구, 저장소 및 제1 슬롯 출구를 포함하는 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 제2 출구는 제1 슬롯 출구의 상류에 있으며 제3 출구는 제1 슬롯 출구의 하류에 있는 장치.

청구항 4

제3항에 있어서, 제2 및 제3 출구는 완전 개방 상태와 완전 폐쇄 상태 사이에서 각각 조정가능한 장치.

청구항 5

제4항에 있어서, 블록 배향은 기재의 표면에 수직인 벡터로부터 플러스 또는 마이너스 30도 조정가능한 장치.

청구항 6

(누락)

청구항 7

제4항에 있어서, 제2 및 제3 출구 중 하나 또는 둘 모두에 연결된 진공원을 추가로 포함하는 장치.

청구항 8

제4항에 있어서, 제1 응축 장치를 포함하는 배출물 처리기를 추가로 포함하는 장치.

청구항 9

제8항에 있어서, 제2 응축 장치를 포함하는 배출물 처리기를 추가로 포함하는 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 다공성 분배 플레이트는 제1 슬롯 출구에 인접하여 위치된 장치.

청구항 11

제1항에 있어서, 블록은 알루미늄으로 제조된 장치.

청구항 12

적어도 제1 입구, 저장소, 제1 슬롯 출구, 제2 출구 및 제3 출구를 포함하는 블록을 제공하는 단계;

제1 반응성 표면 영역(RSA) 재료를 위한 보유 탱크를 제공하는 단계;

블록을 제1 온도로 가열하고 보유 탱크를 제2 온도로 가열하는 단계;

보유 탱크를 가압하는 단계;

제1 RSA 재료를 보유 탱크로부터 제1 입구로 그리고 저장소 내로 공급하고 적어도 하나 좌표 축에서 상대 이동

을 생성하도록 블록 또는 기재를 이동시키는 단계; 및

제1 슬롯 출구를 통해서 그리고 기재 상에 RSA 재료를 유동시키는 단계를 포함하는, 기재의 증기상 코팅 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제2 출구를 통해 그리고 기재 상에 제2 재료를 유동시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 제2 재료는 제2 RSA 재료인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 제2 또는 제3 출구에 연결된 진공원을 적용시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 기재 상에 제1 RSA 재료를 응축시키기 위해 기재를 냉각시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 제1 응축 장치를 포함하는 배출물 처리기를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 제2 응축 장치를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 제1 RSA 재료를 배출물 처리기로 제거하기 위하여 블록을 세정하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 제1 슬롯 출구에 인접하여 위치한 다공성 분배 플레이트를 제공하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 대체로 전자 소자를 제조하는 장치 및 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 전자 소자의 기재의 증기상 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 활성 재료를 이용하는 전자 소자는 많은 다양한 종류의 전자 장비 내에 존재한다. 그러한 소자에서는, 유기 활성 층이 2개의 전극 사이에 개재된다.

[0003] 전자 소자의 한 유형은 유기 발광 다이오드(OLED)이다. OLED는 그의 높은 전력 변환 효율 및 낮은 가공 비용으로 인해 디스플레이 응용에 대해 유망하다. 그러한 디스플레이는 휴대 전화, 개인 휴대용 정보 단말기, 핸드헬드(handheld) 개인용 컴퓨터, 및 DVD 플레이어를 포함한, 배터리 전원식 휴대용 전자 장치에 대해 특히 유망하다. 이러한 응용은 낮은 전력 소비에 더하여, 높은 정보 용량, 풀 컬러(full color), 및 빠른 비디오 속도 응답 시간을 갖는 디스플레이를 요구한다.

[0004] 풀 컬러 OLED의 생산에 있어서의 현재의 연구는 컬러 픽셀을 생산하기 위한 비용 효과적이고 처리량이 높은 방법의 개발에 관한 것이다. 액체 가공에 의한 단색 디스플레이의 제조에 대해, 스핀 코팅 공정이 널리 채택되어 왔다(예를 들어, 문헌[David Braun and Alan J. Heeger, Appl. Phys. Letters 58, 1982 (1991)] 참조). 그러나, 풀 컬러 디스플레이의 제조는 단색 디스플레이의 제조에 사용되는 절차에 대한 어떤 수정을 필요로 한다. 예를 들어, 풀 컬러 이미지를 가진 디스플레이를 제조하기 위해서, 각 디스플레이 픽셀은 3개의 서브픽셀

(subpixel)로 분할되며, 각 서브픽셀은 적색, 녹색 및 청색의 3원 표시 색상 중 하나를 발광한다. 풀 컬러 픽셀의 3개의 서브픽셀로의 이러한 분할은 액체 유색 재료(즉, 잉크)의 퍼짐 및 색 혼합을 방지하기 위해 현재의 공정을 수정할 필요성을 초래하였다.

[0005] 잉크 격납(containment)을 제공하기 위한 몇 가지 방법이 문헌에 기재되어 있다. 이는 격납 구조물, 표면 장력 불연속부, 및 이들 둘 모두의 조합에 기초한다. 격납 구조물은 퍼짐에 대한 기하학적 장애물, 즉 픽셀 벽, 뱅크(bank) 등이다. 효과적이기 위해서, 이들 구조물은 침착된 재료의 습윤 두께에 필적할 정도로 커야 한다. 격납 패턴의 생성은 용액 처리를 이용한 인쇄를 통해 OLED 디스플레이를 고품질 저비용으로 제조하도록 한다. 격납 패턴은 반응성 표면 영역(RSA) 재료의 층을 방사선에 패턴방식으로(patternwise) 노출시킴으로써 생성된다. RSA 코팅은 액체 또는 증기 공정에 의해 적용될 수 있는 한편, 증기 공정은 액체 폐기물의 취급 및 처리를 배제하는 것과 같은 효과를 낳는다.

[0006] 증기 코팅의 연속 처리는 고 처리량 생산을 위해 배치(batch) 처리에 비하여 바람직하다. 연속 공정의 예는 이동 플라스틱 시트를 금속화하기 위한 선형 공급원 증발기, 또는 평탄 패널 기재에 박막 코팅을 적용하기 위한 선형 공급원 증발기를 포함한다. 이들 공정은 전형적으로 코팅 재료의 산화를 방지하거나, 증발 속도를 향상시키기 위하여 진공 하에서 작업한다. 유의한 진공 환경없이, 공기 중에서의 작업은 높은 수율과 개선된 품질에 더하여 더 낮은 비용의 처리를 허용한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0007] 본 출원은 주위 압력에서, 공기 중에서 RSA 재료의 층을 적용하기 위한 장치 및 방법을 제공한다. 일부 이점으로는 균일한 코팅 두께, 적은 RSA 재료 폐기물, 및 큰 기재 크기로의 용이한 증대를 포함한다.

[0008] 증기상 장치 및 방법은 적어도 제1 입구 및 제1 슬롯(slot) 출구를 가진 가열된 블록을 포함한다. 제1 슬롯 출구는 기재의 넓은 스와스(swath)를 덮기 위해 슬롯 또는 직사각형의 기하학적 형상이다. 제1 슬롯 출구는 최대 기재의 넓이이거나, 또는 심지어 그보다 약간 더 클 수도 있다. 다공성 분배 플레이트는 제1 슬롯 출구에 인접하여 사용되어 RSA 재료의 증기를 균일하게 분배할 수 있다. 또한, 블록은 제1 입구와 제1 슬롯 출구와 연통하는 저장소를 포함한다. 저장소는 제1 슬롯 출구에 일정한 RSA 재료 흐름을 제공하는 역할을 한다. 추가의 제2 및 제3 출구가 각각 제2 또는 제3 RSA 재료를 위해, 또는 코팅 환경에 약간의 진공을 적용하기 위한 통로로서, 또는 그의 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 제2 출구는 제1 슬롯 출구로부터 상류(upstream)에 있을 수 있으며, 제3 출구는 제1 슬롯 출구로부터 하류(downstream)에 있을 수 있으며, 두 출구 중 어느 하나는 완전 개방 위치와 완전 폐쇄 위치 사이에서 조정가능하다.

[0009] 블록은 둘 이상의 구조물로부터 형성될 수 있으며, 제1 입구, 저장소 및 제1 슬롯 출구는 단지 하나의 구조물 내에 존재하거나 둘 이상의 구조물에 나뉘어질 수 있다. RSA 재료는 보유 탱크로부터 공급 라인을 통해 블록으로 수송되며; 탱크는 공기 또는 질소와 같은 임의의 불활성 기체를 이용하여 가압될 수 있다. 열 전도성 재료가 블록을 위해 선택한 재료로서 유리하며, 알루미늄이 블록 재료를 위한 한 가지 선택이다.

[0010] 제1 슬롯 출구로부터 기재까지의 거리가 제1 갭(gap)을 한정하며, 제2 및 제3 갭은 제2 및 제3 출구로부터 기재까지의 거리를 한정한다. 제1 갭은 전형적으로 제2 또는 제3 갭보다 작다. 이들 갭은 조정가능한데, 이는 블록과 기재 사이의 상대 이동이 좌표 축의 임의의 하나 또는 전부에 대해 조정을 허용하기 때문이다. 또한, 블록 또는 기재는 기재에 수직인 벡터로부터 최대 플러스 또는 마이너스 30° 경사질 수 있다.

[0011] 배출물 처리기를 이용하여 RSA 재료 또는 증기 코팅 공정에서 사용되지 않은 다른 구성요소를 포획할 수 있다. 이러한 배출물 처리기는 기재 상에 침착되지 않은 RSA 증기를 포획하고 가능하게는 재순환시키기 위하여 하나 이상의 응축 장치를 이용함으로써 이루어질 수 있다. 또한, 특히 제1 슬롯 출구 근처에서 블록에 부착된 임의의 RSA는 물리적 세척, 증발에 의한 가열, 및 후속 응축 또는 여과의 임의의 조합을 통해 제거될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] <도 1>

도 1은 전자 소자를 도식하는 도면.

<도 2>

도 2는 증기상 코팅 장치 및 방법의 일 실시 형태를 도시하는 도면.

<도 3>

도 3은 증기상 코팅 작업 및 방법의 다른 실시 형태를 도시하는 도면.

<도 4>

도 4는 증기상 장치의 가스 분배 플레이트의 일 실시 형태를 도시하는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 용어의 정의 및 해설

[0014] 층 또는 재료를 말할 때 "활성"이라는 용어는 전자 특성 또는 전자-방사 특성을 나타내는 층 또는 재료를 의미하고자 하는 것이다. 전자 소자에서, 활성 재료는 소자의 동작을 전자적으로 촉진시킨다. 활성 재료의 예에는 전자 아니면 정공일 수 있는 전하를 전도, 주입, 수송, 또는 차단하는 재료와, 방사선을 방출하거나 또는 방사선을 받을 때 전자-정공 쌍의 농도 변화를 나타내는 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 비활성 재료의 예에는 평탄화 재료, 절연 재료, 및 환경 장벽 재료가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0015] "유기 전자 소자"라는 용어는 하나 이상의 유기 반도체 층 또는 재료를 포함하는 소자를 의미하고자 하는 것이다. 유기 전자 소자는 (1) 전기 에너지를 방사선으로 변환하는 소자(예를 들어, 발광 다이오드, 발광 다이오드 디스플레이, 다이오드 레이저, 또는 조명 패널), (2) 전자식 공정을 사용하여 신호를 검출하는 소자(예를 들어, 광검출기, 광전도 전지, 광저항기, 광스위치, 광트랜지스터, 광전관, 적외선("IR") 검출기, 또는 바이오센서), (3) 방사선을 전기 에너지로 변환하는 소자(예를 들어, 광기전 소자 또는 태양 전지), (4) 하나 이상의 유기 반도체 층을 포함하는 하나 이상의 전자 구성요소를 포함하는 소자(예를 들어, 트랜지스터 또는 다이오드), 또는 항목 (1) 내지 (4)의 소자들의 임의의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는다.

[0016] 용어 "반응성 표면-활성 조성물"(RSA)은 방사선 감응성인 적어도 하나의 재료를 포함하는 조성물을 의미하고자 하는 것으로, 이 조성물이 층에 적용될 경우, 그 층의 표면 에너지가 감소된다. 반응성 표면-활성 조성물의 방사선에 대한 노출은 조성물의 적어도 하나의 물리적 특성의 변화를 야기한다. 이 용어는 "RSA"로 약칭되며, 방사선에 노출되기 전과 후 둘 모두의 조성물을 말한다.

[0017] 원소의 주기율표 내의 칼럼(column)에 대응하는 족(group) 번호는 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001)]에 나타난 바와 같은 "새로운 표기"(New Notation) 규정을 사용한다.

[0018] 달리 정의되지 않으면, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 등가인 방법 및 재료가 본 발명의 실시 형태의 실시 또는 시험에서 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 후술된다. 명세서에서 언급되는 모든 간행물, 특허 출원, 특허, 및 다른 참조 문헌은 특정 구절이 인용되지 않으면 전체적으로 참고로 본 명세서에 포함된다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다. 추가적으로, 재료, 방법, 및 실시에는 단지 예시적인 것이며 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0019] 본 명세서에서 설명되지 않는 한, 특정 재료, 가공 행위, 및 회로에 관한 많은 상세 사항은 통상적이며, 유기 발광 다이오드 디스플레이, 광검출기, 광기전, 및 반도체성 부재 기술 분야 내의 교재 및 기타 출처에서 발견할 수 있다.

[0020] 유기 전자 소자

[0021] 공정은 전자 소자 내에서의 그의 적용의 측면에서 추가로 설명될 것이지만, 공정은 그러한 적용으로 제한되지 않는다.

[0022] 도 1은 2개의 전기 접촉 층들 사이에 위치한 적어도 2개의 유기 활성 층을 포함하는 유기 발광 다이오드(OLED) 디스플레이인 예시적인 전자 소자이다. 전자 소자(100)는 애노드 층(110)으로부터 광활성 층(140) 내로의 정공의 주입을 용이하게 하기 위한 하나 이상의 층(120, 130)을 포함한다. 일반적으로, 2개의 층이 존재할 때, 애노드에 인접한 층(120)은 정공 주입 층 또는 완충 층으로 불린다. 광활성 층에 인접한 층(130)은 정공 수송 층으로 불린다. 선택적인 전자 수송 층(150)은 광활성 층(140)과 캐소드 층(160) 사이에 위치된다(미도시). 소자(100)의 적용에 따라, 광활성 층(140)은 인가된 전압에 의해 활성화되는 발광 층(예를 들어, 발광 다이오드 또는 발광 전기화학 전지에서), 방사 에너지에 응답하며 인가된 바이어스 전압에 의해 또는 바이어스 전압 없이

신호를 발생시키는 재료의 층(예를 들어, 광검출기에서)일 수 있다. 소자는 시스템, 구동 방법, 및 사용 모드에 대해 제한되지 않는다.

- [0023] 다색 소자를 위해, 광활성 층(140)은 적어도 3개의 상이한 색상의 상이한 영역들로 구성된다. 상이한 색상의 영역들은 별개의 착색 영역들을 인쇄함으로써 형성될 수 있다. 대안적으로, 이는 전체 층을 형성하고, 상이한 색상을 갖는 방사성 재료를 이용하여 층의 상이한 영역들을 도핑함으로써 달성될 수 있다. 이러한 공정은 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004-0094768호에 설명되어 있다.
- [0024] 일 실시 형태에서, 본 명세서에 기술된 새로운 공정은 전극 층(제1 층)에 유기 층(제2 층)을 적용하는 데 사용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 제1 층은 애노드(110)이고, 제2 층은 완충 층(120)이다.
- [0025] 일부 실시 형태에서, 본 명세서에서 설명되는 새로운 공정은 소자 내의 임의의 연속된 쌍의 유기 층들에 대해 사용될 수 있는데, 여기서 제2 층은 특정 영역 내에 격납된다. 새로운 공정의 일 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 광활성 층(140)이고, 제1 유기 활성 층은 층(140) 직전에 적용되는 소자 층이다. 많은 경우에, 소자는 애노드 층에서 시작하여 구성된다. 정공 수송 층(130)이 존재하면, RSA 처리는 광활성 층(140)을 적용하기 전에 층(130)에 적용될 것이다. 층(130)이 존재하지 않으면, RSA 처리는 층(120)에 적용될 것이다. 소자가 캐소드에서 시작하여 구성된 경우에, RSA 처리는 광활성 층(140)을 적용하기 전에 전자 수송 층(150)에 적용될 것이다.
- [0026] 새로운 공정의 일 실시 형태에서, 제2 유기 활성 층은 정공 수송 층(130)이고, 제1 유기 활성 층은 층(130) 직전에 적용되는 소자 층이다. 소자가 애노드 층에서 시작하여 구성되는 실시 형태에서, RSA 처리는 정공 수송 층(130)이 적용되기 전에 완충 층(120)에 적용될 것이다.
- [0027] 일 실시 형태에서, 애노드(110)는 평행한 스트라이프(stripe) 패턴으로 형성된다. 완충 층(120), 및 선택적으로 정공 수송 층(130)은 애노드(110) 위에서 연속된 층들로서 형성된다. RSA는 층(130)(존재하는 경우) 또는 층(120)(층(130)이 존재하지 않는 경우)에 직접 별도 층으로서 적용된다. RSA는 애노드 스트라이프와 애노드 스트라이프의 외측 에지 사이의 영역이 노출되도록 하는 패턴으로 노출된다.
- [0028] 소자 내의 층은 그러한 층에 유용한 것으로 공지된 임의의 재료로 만들어질 수 있다. 소자는 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(150)에 인접할 수 있는 지지체 또는 기재(도시되지 않음)를 포함할 수 있다. 가장 흔하게는, 지지체는 애노드 층(110)에 인접한다. 지지체는 유연성 또는 강성, 유기 또는 무기일 수 있다. 일반적으로, 유리 또는 가요성 유기 필름이 지지체로서 사용된다. 애노드 층(110)은 캐소드 층(160)에 비하여 정공 주입에 보다 더 효율적인 전극이다. 애노드는 금속, 혼합 금속, 합금, 금속 산화물 또는 혼합 산화물을 함유한 재료를 포함할 수 있다. 적합한 재료는 2족 원소(즉, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), 11족 원소, 4족, 5족 및 6족 원소, 및 8족 내지 10족 전이 원소의 혼합 산화물을 포함한다. 애노드 층(110)이 광 투과성이어야 하는 경우, 산화인듐주석과 같은 12족, 13족 및 14족 원소들의 혼합 산화물이 사용될 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "혼합 산화물"이라는 문구는 2족 원소 또는 12족, 13족 또는 14족 원소로부터 선택된 둘 이상의 상이한 양이온을 갖는 산화물을 말한다. 애노드 층(110)을 위한 재료의 일부 비제한적인 특정 예에는 인듐 주석 산화물("ITO"), 알루미늄 주석 산화물, 금, 은, 구리 및 니켈이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 애노드는 또한 폴리아닐린, 폴리티오펜, 또는 폴리피롤과 같은 유기 재료를 포함할 수 있다.
- [0029] 애노드 층(110)은 화학 또는 물리 증착 공정 또는 스핀-캐스트(spin-cast) 공정에 의해 형성될 수 있다. 화학 증착은 플라즈마 화학 증착("PECVD") 또는 유기 금속 화학 증착("MOCVD")으로서 수행될 수 있다. 물리 증착은 이온 빔 스퍼터링을 포함한 모든 형태의 스퍼터링뿐만 아니라 e-빔 증발 및 저항 증발을 포함할 수 있다. 특정 형태의 물리 증착은 rf 마그네트론 스퍼터링 및 유도 결합 플라즈마 물리 증착("IMP-PVD")을 포함한다. 이러한 증착 기술은 반도체 제조 분야 내에서 잘 알려져 있다.
- [0030] 보통, 애노드 층(110)은 리소그래피 작업 동안 패턴화된다. 패턴은 원하는 대로 변할 수 있다. 층들은 예를 들어 제1 전기 접촉 층 재료를 적용하기 전에 제1 가요성 복합 장벽 구조물 상에 패턴화된 마스크 또는 레지스트를 위치시킴으로써 패턴식으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 층들은 (전면 침착(blanket deposit)으로 또한 불리는) 전체 층으로서 적용되고, 이후에 예를 들어 패턴화된 레지스트 층 및 습식 화학 또는 건식 에칭 기술을 사용하여 패턴화될 수 있다. 당해 기술 분야에서 잘 알려진 다른 패턴화 공정이 또한 사용될 수 있다. 전자 소자가 어레이 내에 위치될 때, 애노드 층(110)은 전형적으로 사실상 동일한 방향으로 연장하는 길이를 갖는 사실상 평행한 스트립(strip)들로 형성된다.
- [0031] 완충 층(120)은 광활성 층 내로의 정공의 주입을 용이하게 하고, 소자 내에서 단락을 방지하기 위해 애노드 표

면을 매끄럽게 하는 기능을 한다. 완충 층은 전형적으로 양성자성 산(protonic acid)으로 종종 도핑되는, 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리에틸렌다이옥시티오펜(PEDOT)과 같은 중합체 재료로 형성된다. 양성자성 산은 예를 들어 폴리(스티렌설포산), 폴리(2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설포산) 등일 수 있다. 완충 층(120)은 구리 프탈로시아닌 및 테트라티아폴발렌-테트라시아노퀴노다이에탄 시스템(TTF-TCNQ)과 같은, 전하 전달 화합물 등을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 완충 층(120)은 전도성 중합체 및 콜로이드-형성 중합체성 산의 분산물로부터 제조된다. 그러한 재료는 예를 들어 미국 특허 출원 공개 제2004-0102577호 및 제2004-0127637호에 기재되어 있다.

[0032] 완충 층(120)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 완충 층은 전술된 바와 같이, 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 완충 층은 연속 용액 침착 방법에 의해 적용된다.

[0033] 선택 층(130)을 위한 정공 수송 재료의 예는, 예를 들어 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, Vol. 18, p. 837-860, 1996, by Y. Wang]에 요약되어 있다. 정공 수송 분자 및 중합체 둘 모두가 사용될 수 있다. 통상 사용되는 정공 수송 분자는 4,4',4"-트리스(N,N-다이페닐-아미노)-트라이페닐아민 (TDATA); 4,4',4"-트리스(N-3-메틸페닐-N-페닐-아미노)-트라이페닐아민 (MTDATA); N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-[1,1'-바이페닐]-4,4'-다이아민 (TPD); 1,1-비스[(다이-4-톨릴아미노) 페닐]사이클로헥산 (TAPC); N,N'-비스(4-메틸페닐)-N,N'-비스(4-에틸페닐)-[1,1'-(3,3'-다이메틸)바이페닐]-4,4'-다이아민 (ETPD); 테트라키스-(3-메틸페닐)-N,N,N',N'-2,5-페닐렌다이아민(PDA); α-페닐-4-N,N-다이페닐아미노스티렌 (TPS); p-(다이에틸아미노)벤즈알데히드 다이페닐하이드라존(DEH); 트라이페닐아민(TPA); 비스[4-(N,N-다이에틸아미노)-2-메틸페닐](4-메틸페닐)메탄(MPMP); 1-페닐-3-[p-(다이에틸아미노)스티릴]-5-[p-(다이에틸아미노)페닐] 피라졸린(PPR 또는 DEASP); 1,2-트랜스-비스(9H-카르바졸-9-일)사이클로부탄(DCZB); N,N,N',N'-테트라키스(4-메틸페닐)-(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민 (TTB); N,N -비스(나프탈렌-1-일)-N,N -비스-(페닐)벤지딘 (α-NPB); 및 구리 프탈로시아닌과 같은 포르피린 화합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 통상적으로 사용되는 정공 수송 중합체는 폴리비닐카르바졸, (페닐메틸)폴리실란, 폴리(다이옥시티오펜), 폴리아닐린, 및 폴리피롤을 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 전술된 것과 같은 정공 수송 분자를 폴리스티렌 및 폴리카르보네이트와 같은 중합체 내로 도핑함으로써 정공 수송 중합체를 또한 얻을 수 있다. 일부 실시 형태에서, 정공 수송 재료는 가교결합성 올리고머성 또는 중합체성 재료를 포함한다. 정공 수송 층의 형성 후, 이 재료는 방사선으로 처리되어 가교 결합된다. 일부 실시 형태에서, 방사선은 열적 방사선이다.

[0034] 정공 수송 층(130)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 전술된 바와 같이, 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 정공 수송 층은 연속 용액 침착 방법에 의해 적용된다.

[0035] 소분자 유기 형광 화합물, 형광 및 인광 금속 착물, 공액 중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이로 한정되지 않는 임의의 유기 전계발광("EL") 재료가 광활성 층(140)에 사용될 수 있다. 형광 화합물의 예에는 파이렌, 페릴렌, 루브렌, 쿠마린, 그 유도체, 및 그 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 금속 착물의 예에는 트리스(8-하이드록시퀴놀라토)알루미늄(Alq3)과 같은 금속 킬레이트(metal chelated) 옥시노이드 화합물과, 페트로브(Petrov) 등의 미국 특허 제6,670,645호와 국제특허 공개 WO 03/063555호 및 WO 2004/016710호에 개시된 바와 같은 페닐피리딘, 페닐퀴놀린, 또는 페닐피리미딘 리간드와의 이리듐의 착물과 같은 고리금속(cyclometalated) 이리듐 및 백금 전계발광 화합물과, 예를 들어 국제특허 공개 WO 03/008424호, WO 03/091688호 및 WO 03/040257호에 설명된 유기금속 착물과, 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 전하 운반 호스트 재료(charge carrying host material) 및 금속 착물을 포함하는 전기발광 방사성 층이 미국 특허 제6,303,238호에서 톰슨(Thompson) 등에 의해 그리고 국제특허공개 WO 00/70655호 및 WO 01/41512호에서 버로우즈(Burrows) 및 톰슨에 의해 설명되어 있다. 공액 중합체의 예에는 폴리(페닐렌비닐렌), 폴리플루오렌, 폴리(스피로바이플루오렌), 폴리티오펜, 폴리(p-페닐렌), 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0036] 광활성 층(140)은 임의의 침착 기술에 의해 적용될 수 있다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 전술된 바와 같이, 용액 침착 방법에 의해 적용된다. 일 실시 형태에서, 광활성 층은 연속 용액 침착 방법에 의해 적용된다.

[0037] 선택적인 층(150)은 전자 주입/수송 둘 모두를 용이하게 하도록 하는 기능을 할 수 있고, 또한 층 계면에서의 켄칭(quenching) 반응을 방지하기 위한 제한 층으로서 역할을 할 수 있다. 더욱 구체적으로, 층(150)은 전자

이동성을 증대시키며, 층(140 및 160)들이 달리 직접 접촉하는 경우에 켄칭 반응의 가능성을 감소시킬 수 있다. 선택 층(150)을 위한 재료의 예에는 금속-킬레이트 옥시노이드 화합물(예를 들어, Alq_3 등); 페난트롤린-기반 화합물(예를 들어, 2,9-다이메틸-4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린("DDPA"), 4,7-다이페닐-1,10-페난트롤린("DPA"), 등); 아졸 화합물(예를 들어, 2-(4-바이페닐일)-5-(4-t-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아아졸("PBD" 등), 3-(4-바이페닐일)-4-페닐-5-(4-t-부틸페닐)-1,2,4-트리아아졸("TAZ" 등); 기타 유사한 화합물; 또는 이들의 임의의 하나 이상의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 대안적으로, 선택적인 층(150)은 무기물이며, BaO , LiF , Li_2O 등을 포함할 수 있다.

[0038] 캐소드(160)는 전자 또는 음전하 캐리어를 주입하는 데 있어서 특히 효율적인 전극이다. 캐소드 층(160)은 제1 전기 접촉 층(이 경우에, 애노드 층(110))보다 더 낮은 일함수를 갖는 임의의 금속 또는 비금속일 수 있다. 일 실시 형태에서, "더 낮은 일함수"라는 용어는 약 4.4 eV 이하의 일함수를 갖는 재료를 의미하고자 한다. 일 실시 형태에서, "더 높은 일함수"는 적어도 약 4.4 eV의 일함수를 갖는 재료를 의미하고자 한다.

[0039] 캐소드 층을 위한 재료는 1족(예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs)의 알칼리 금속, 2족 금속(예를 들어, Mg, Ca, Ba 등), 12족 금속, 란탄족 원소(예를 들어, Ce, Sm, Eu 등), 및 악티늄족 원소(예를 들어, Th, U 등)로부터 선택될 수 있다. 알루미늄, 인듐, 이트륨, 및 이들의 조합과 같은 재료가 또한 사용될 수 있다. 캐소드 층(160)을 위한 재료의 구체적인 비제한적인 예에는 바륨, 리튬, 세륨, 세슘, 유로퓸, 루비듐, 이트륨, 마그네슘, 사마륨, 및 이들의 합금 및 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0040] 캐소드 층(160)은 보통은 화학 또는 물리 증착 공정에 의해 형성된다.

[0041] 다른 실시 형태에서, 추가 층(들)이 유기 전자 소자 내에 존재할 수 있다.

[0042] 소자가 애노드 측으로부터 시작하여 제조될 때, 본 명세서에 기술된 새로운 공정의 RSA 처리 단계는 애노드(110)의 형성 후, 완충 층(120)의 형성 후, 정공 수송 층(130) 후, 또는 이들의 임의의 조합 이후일 수 있다. 소자가 캐소드 측으로부터 시작하여 제조될 때, 본 명세서에 기술된 새로운 공정의 RSA 처리 단계는 캐소드(160), 전자 수송 층(150), 또는 이들의 임의의 조합의 형성 이후일 수 있다.

[0043] 상이한 층들은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 무기 애노드 층(110)은 통상적으로 대략 500 nm 이하, 예를 들어 대략 10 내지 200 nm이며; 완충 층(120) 및 정공 수송 층(130)은 각각 통상적으로 대략 250 nm 이하, 예를 들어 대략 50 내지 200 nm이며; 광활성 층(140)은 통상적으로 대략 1000 nm 이하, 예를 들어 대략 50 내지 80 nm이며; 선택 층(150)은 통상적으로 대략 100 nm 이하, 예를 들어 대략 20 내지 80 nm이며; 캐소드 층(160)은 통상적으로 대략 100 nm 이하, 예를 들어 대략 1 내지 50 nm이다. 애노드 층(110) 또는 캐소드 층(160)이 적어도 약간의 광을 투과시킬 필요가 있다면, 그러한 층의 두께는 대략 100 nm를 초과하지 않을 수 있다.

[0044] 장치 및 공정

[0045] 도 2는 본 발명의 장치(200) 및 공정의 일 실시 형태를 나타낸다. 블록(202)은 제1 슬롯 출구(204), 제1 입구(206), 저장소(208), 보유 탱크(210) 및 공급 라인(212)을 포함한다. 제1 RSA 재료(214)가 보유 탱크(210)에 포함되는 한편, 가압 시스템(216)이 보유 탱크(210)를 가압하기 위하여 건조 공기 또는 질소와 같은 불활성 가스를 이용한다. 제2 출구(218)와 제3 출구(220)가 각각 제1 슬롯 출구(204)의 상류와 하류에 나타나 있다. 제2 출구(218) 및 제3 출구(220)는 각각 제2 또는 제3 RSA 재료를 위해, 또는 코팅 환경에 약간의 진공을 가하기 위한 통로로서, 또는 이들의 그의 임의의 조합으로서 사용될 수 있다. 또한, 제2 출구(218) 및 제3 출구(220)는 완전 개방 위치와 완전 폐쇄 위치(미도시) 사이에서 조정가능하다.

[0046] 제1 갭(222), 제2 갭(224) 및 제3 갭(226)이 제1 슬롯 출구(204), 제2 출구(218) 및 제3 출구(220)에서 기재(228)까지의 거리를 나타낸다. 일 실시 형태에서 제1 갭(222)은 제2 갭(224) 또는 제3 갭(226)보다 작다.

[0047] 증기상인 제1 RSA 재료(214)가 제1 슬롯 출구(204)를 나와서 기재(228) 상에 침착되어 RSA 층(230)을 생성한다. 기재(228)는 냉각되어 증기상인 제1 RSA 재료(214)를 응축시키며, 일 실시 형태는 전도성 열전달을 제공하기 위하여 기재(228)와 접촉하는 척(chuck)(232)을 사용하는 것이다. 다른 실시 형태는 대류성 열전달을 위하여 기재 또는 증기 냉각(미도시)을 사용하는 것이다. 블록(202)과 기재(228) 사이의 상대 이동은 임의의 좌표 축(233)에서 제공될 수 있는데, 여기서 블록(202)이 정지된 기재(228)에 대하여 이동할 수 있거나, 기재(228)가 정지된 블록(202)에 대하여 이동할 수 있다.

[0048] 도 3은 블록(202)이 기재(228)에 수직인 벡터(234)에 대하여 경사진 일 실시 형태를 설명한다. 경사 각도는 θ 로 표시되며, 여기서 θ 는 수직 벡터(234)로부터 플러스 또는 마이너스 30° 로 변할 수 있다. 또한, 다른 구성

요소에 더하여, 미사용된 제1 RSA 재료(214)를 제거하기 위한 배출물 처리기가 제1 응축 장치(236) 및 선택적으로 제2 응축 장치(238)에 의해 이루어질 수 있다.

- [0049] 도 4는 기재(228) 상의 최종적인 침착을 위해 증기를 균일하게 분배하도록 제1 슬롯 출구(204)에 인접하여 위치된 분배 플레이트(240)의 일 실시 형태를 예시한다.
- [0050] 공정 조건은 50 내지 150℃의 코팅 온도 및 20 내지 40℃의 기재(228)의 온도를 포함한다. 작업 압력은 주위 압력, 1 대기압, 또는 심지어 약 50 kPa의 약간의 진공이다. 코팅 속도는 1 내지 100 mm/s이며 제1 겹(222) 내지 제3 겹(226)에 대하여 100 내지 1000 μm 범위이다. 400 mm x 1.5 mm의 치수를 가진 슬롯 다이 출구(204)의 경우, 1기압 및 22℃에서 200 내지 2000 ml/min의 가스 유속이 전형적이다. 제1 RSA 재료(214)에 대한 소비율은 대략 0.2 ml/hr이다.
- [0051] 본 명세서에서 제공된 공정에서, 제1 층이 형성되며, 제1 층은 제1 RSA 재료(214)로 처리되고, 처리된 제1 층은 방사선에 노출되며, 처리되고 노출된 제1 층 위에 제2 층이 형성된다.
- [0052] 일 실시 형태에서, 제1 층은 기재(228)이다. 기재는 무기물 또는 유기물일 수 있다. 기재의 예에는 유리, 세라믹, 및 중합체 필름, 예를 들어 폴리에스테르 및 폴리이미드 필름이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0053] 일 실시 형태에서, 제1 층은 전극이다. 전극은 패터닝되지 않거나, 또는 패터닝된다. 일 실시 형태에서, 전극은 평행한 선으로 패터닝된다. 전극은 기재(228) 상에 있을 수 있다.
- [0054] 일 실시 형태에서, 제1 층은 기재(228) 상에 침착된다. 제1 층은 패터닝되거나 패터닝되지 않을 수 있다. 일 실시 형태에서, 제1 층은 전자 소자 내의 유기 활성 층이다.
- [0055] 제1 층은 증착 기술에 의해 형성된다. 일 실시 형태에서, 제1 층은 슬롯 출구(204)를 가진 가열된 블록(202)으로부터 증기상 침착에 의해 침착되며, 제1 RSA 재료(214) 증기가 기재(228) 상에 응축된 후 건조된다. 이 경우, 제1 RSA 재료(214)는 공기 또는 불활성 가스(질소 등)를 이용하여 가압된다. 정지 블록에 대해 기재를 이동시킴으로써 블록과 기재 사이에 상대 이동이 생성되거나, 또는 대안적으로, 블록이 정지 기재에 대하여 이동한다. 이러한 상대 이동은 주 좌표 축(233) 중 적어도 하나에서 이루어진다.
- [0056] 건조 단계는 실온 또는 승온에서 일어날 수 있지만, 주위 온도는 기재가 전자 소자를 완성하는 데 있어서 후속 작업을 위해 준비되므로 전체 공정 시간을 감소시킨다. 온도 범위는 전형적으로 50 내지 150 ℃인 한편, 제1 RSA 재료(214) 및 임의의 후속 재료가 손상되지 않는 한 다른 온도가 허용가능하다.
- [0057] 증착은 제1 층의 형성과 동시이거나 또는 그에 후속할 수 있다. 일 실시 형태에서, RSA 처리는 제1 층의 형성에 후속한다. 본 실시 형태에서, RSA는 제1 층 상부의, 직접 접촉하는 별도의 층으로서 적용된다.
- [0058] 일 실시 형태에서, 제1 RSA 재료(214)는 증착에서 용매의 첨가없이 적용된다. RSA는 각각의 RSA 용융 온도보다 높게 가열되어 증기상을 생성한다. 증기상 RSA의 침착 후, 냉각된 기재(228)는 RSA가 제1 층 위에 제2 층을 형성하기 위하여 그 용융점 미만에서 액체로 상 변화하도록 한다.
- [0059] 일부 실시 형태에서, RSA 처리는, 제1 층 위에 희생층을 형성하는 제1 단계와, 희생층 위에 RSA 층을 적용하는 제2 단계를 포함한다. 희생층은 어떠한 현상 처리가 선택되든지 그에 의해 RSA 층보다 더 쉽게 제거되는 층이다. 따라서, 방사선에 대한 노출 후에, 아래에 설명되는 바와 같이, RSA 층과 희생층은 현상 단계에서 노출된 영역이나 노출되지 않은 영역 중 어느 하나에서 제거된다. 희생층은 RSA 층의 반응성 화학종으로 인한 어떠한 악영향으로부터 하부의 제1 층을 보호하고 선택된 영역 내의 RSA 층의 완전한 제거를 용이하게 하고자 하는 것이다.
- [0060] RSA 처리 후에, 처리된 제1 층은 방사선에 노출된다. 사용되는 방사선의 유형은 상기 설명한 바와 같이 RSA의 감도에 따라 달라질 것이다. 노출은 블랭킷, 전체 노출일 수 있거나, 노출은 패터닝방식일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "패터닝 방식"은 재료나 층의 선택된 부분만이 노출된다는 것을 나타낸다. 패터닝 방식의 노출은 임의의 공지된 이미징형성 기술을 사용하여 달성될 수 있다. 일 실시 형태에서, 패터닝은 마스크를 통하여 노출함으로써 달성된다. 일 실시 형태에서, 패터닝은 레이저로 선택 부분만을 노출시킴으로써 달성된다. 노출 시간은 사용되는 RSA 재료의 특정 화학적 성질에 따라 수 초 내지 수 분의 범위일 수 있다. 레이저가 사용될 때, 레이저의 출력에 따라, 훨씬 더 짧은 노출 시간이 각각의 개별 영역에 대해 사용된다. 노출 단계는 재료의 감도에 따라, 공기 또는 불활성 분위기 내에서 수행될 수 있다.
- [0061] 일 실시 형태에서, 방사선은 동시 처리 및 순차적 처리를 포함하여, 자외선(10 내지 390 nm), 가시광선(390 내

지 770 nm), 적외선(770 내지 10^6 nm)) 및 그 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일 실시 형태에서, 방사선은 열 방사선이다. 일 실시 형태에서, 방사선에 대한 노출은 가열에 의해 수행된다. 가열 단계를 위한 온도 및 지속시간은, 발광 영역의 임의의 하부 층을 손상시키는 일 없이 RSA의 적어도 하나의 물리적 특성이 변하도록 하는 것이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 250°C 미만이다. 일 실시 형태에서, 가열 온도는 150°C 미만이다.

[0062] 일 실시 형태에서, 방사선은 자외선 또는 가시광선이다. 방사선은 패턴 방식으로 인가될 수 있으며, 그 결과 RSA의 노출 영역과 RSA의 노출되지 않은 영역을 생성한다.

[0063] 일 실시 형태에서, 방사선에 대한 패턴방식 노출 후, 제1 층은 RSA의 노출되거나 노출되지 않은 영역을 제거하기 위하여 처리된다. 방사선에 대한 패턴 방식의 노출, 그리고 노출된 영역 또는 노출되지 않은 영역을 제거하기 위한 처리는 포토레지스트의 기술 분야에서 잘 알려져 있다.

[0064] 일 실시 형태에서, 방사선에 대한 RSA의 노출은 용매 내에서의 RSA의 용해성 또는 분산성의 변화를 일으킨다. 노출이 패턴 방식으로 수행되면, 이에 습식 현상 처리가 이어질 수 있다. 이러한 처리는 보통 일 유형의 영역을 용해시키거나 분산시키거나 박리시키는 용매로 세정하는 것을 포함한다. 일 실시 형태에서, 방사선에 대한 패턴 방식의 노출의 결과로서 RSA의 노출된 영역은 불용화를 초래하고, 용매에 의한 처리의 결과로서 RSA의 노출되지 않은 영역의 제거를 초래한다.

[0065] 일 실시 형태에서, 가시광선 또는 UV 방사선에 대한 RSA의 노출은 노출된 영역에서 RSA의 휘발성을 감소시키는 반응을 일으킨다. 노출이 패턴 방식으로 수행되면, 이에 열 현상 처리가 이어질 수 있다. 이러한 처리는, 노출되지 않은 재료의 휘발 또는 승화 온도보다 높고 재료가 열적으로 반응하는 온도보다 낮은 온도로 가열하는 것을 포함한다. 예를 들어, 중합가능한 단량체의 경우, 재료는 승화 온도보다 높고 열 중합 온도보다 낮은 온도에서 가열될 것이다. 휘발 온도에 가깝거나 그 미만의 열 반응 온도를 갖는 RSA 재료가 이러한 방식으로 현상될 수 없을 수도 있음이 이해될 것이다.

[0066] 일 실시 형태에서, 방사선에 대한 RSA의 노출은 재료가 용융하거나 연화되거나 유동하는 온도의 변화를 일으킨다. 노출이 패턴 방식으로 수행되면, 이에 건식 현상 처리가 이어질 수 있다. 건식 현상 처리는 요소의 최외측 표면을 흡수성 표면과 접촉시켜서, 더 연성인 부분을 흡수하거나 스며나오게 하는 것을 포함할 수 있다. 이러한 건식 현상은 원래의 노출되지 않은 영역의 특성에 추가로 영향을 주지 않는 한, 승온에서 수행될 수 있다.

[0067] RSA로 처리하고 방사선에 노출한 후, 제1 층은 처리 전보다 더 낮은 표면 에너지를 갖는다. 방사선에 대한 노출 후에 RSA의 일부가 제거되는 경우에, RSA에 의해 덮인 제1 층의 영역은 RSA에 의해 덮이지 않은 영역보다 더 낮은 표면 에너지를 가질 것이다.

[0068] RSA 층의 두께는 재료의 궁극적인 최종 용도에 따라 좌우될 수 있다. 일부 실시 형태에서, RSA 층은 두께가 적어도 100Å이다. 다른 실시 형태에서, RSA 층은 100 내지 3000Å 범위이며; 일부 다른 실시 형태에서는 1000 내지 2000Å 범위이다.

[0069] 반응성 표면-활성(RSA) 조성물

[0070] 반응성 표면-활성 조성물(RSA)은 방사선 감응성 조성물이다. 방사선에 노출되면, RSA의 적어도 하나의 물리적 특성 및/또는 화학적 특성이 변하여, 노출된 영역과 노출되지 않은 영역은 물리적으로 구별될 수 있다. RSA를 이용한 처리는 처리되는 재료의 표면 에너지를 낮춘다.

[0071] 일 실시 형태에서, RSA는 방사선 경화성 조성물이다. 이 경우에, 방사선에 노출될 때, RSA는 액체 매질에 더 용해 또는 분산되거나, 점착성이 낮아지거나, 덜 연화되거나, 덜 유동성이 되거나, 덜 이동 가능하거나, 덜 흡수 가능하게 될 수 있다. 기타 물리적 특성이 또한 영향을 받을 수 있다.

[0072] 일 실시 형태에서, RSA는 방사선 연화성 조성물이다. 이 경우에, 방사선에 노출될 때, RSA는 액체 매질에 덜 용해 또는 분산되거나, 점착성이 높아지거나, 더 연화되거나, 더 유동성이 되거나, 더 이동 가능하거나, 더 흡수 가능하게 될 수 있다. 기타 물리적 특성이 또한 영향을 받을 수 있다.

[0073] 방사선은 RSA의 물리적 변화를 일으키는 임의의 유형의 방사선일 수 있다. 일 실시 형태에서, 방사선은 적외선, 가시광선, 자외선, 및 그 조합으로부터 선택된다.

[0074] 방사선에 노출된 RSA의 영역과 방사선에 노출되지 않은 영역 간의 물리적 구별 - 이하 "현상"이라 함 - 이 임의의 공지된 기술에 의해 달성될 수 있다. 그러한 기술은 포토레지스트 기술 분야에서 광범위하게 사용되어

왔다. 현상 기술의 예에는 액체 매질을 이용한 처리, 흡수제 재료를 이용한 처리, 점착성 재료를 이용한 처리 등이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0075] 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로 하나 이상의 방사선 감응성 재료로 구성된다. 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로, 방사선에 노출될 때, 경화되거나, 또는 액체 매질에 덜 용해, 팽창 또는 분산하게 되거나, 또는 점착성 또는 흡수성이 낮게 되는 재료로 구성된다. 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로 방사선 중합성 기(polymerizable group)를 갖는 재료로 구성된다. 이러한 기의 예는 올레핀, 아크릴레이트, 메타크릴레이트 및 비닐 에테르를 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다. 일 실시 형태에서, RSA 재료는 가교결합을 일으킬 수 있는 둘 이상의 중합성 기를 갖는다. 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로, 방사선에 노출될 때, 연화되거나, 또는 액체 매질에 더 용해, 팽창 또는 분산하게 되거나, 또는 점착성 또는 흡수성이 높게 되는 재료로 구성된다. 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로 200 내지 300 nm 범위의 파장을 갖는 극자외선에 노출될 때 골격 분해(backbone degradation)를 겪는 적어도 하나의 중합체로 구성된다. 이러한 분해를 겪는 중합체의 예로는 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리케톤, 폴리설폰, 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로 적어도 하나의 반응성 재료 및 적어도 하나의 방사선 감응성 재료로 구성된다. 방사선 감응성 재료는, 방사선에 노출될 때, 반응성 재료의 반응을 개시하는 활성 화학종을 발생시킨다. 방사선 감응성 재료의 예로는 자유 라디칼, 산, 또는 그 조합을 발생시키는 것을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 실시 형태에서, 반응성 재료는 중합성 또는 가교결합성이다. 재료 중합 또는 가교결합 반응은 활성 화학종에 의해 개시되거나 촉매된다. 방사선 감응성 재료는 일반적으로 RSA의 총 중량을 기준으로 0.001% 내지 10.0%의 양으로 존재한다.

[0077] 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로, 방사선에 노출될 때, 경화되거나, 또는 액체 매질에 덜 용해, 팽창 또는 분산하게 되거나, 또는 점착성 또는 흡수성이 낮게 되는 재료로 구성된다. 일 실시 형태에서, 반응성 재료는 에틸렌계 불포화 화합물이고, 방사선-감응성 재료는 자유 라디칼을 발생시킨다. 에틸렌계 불포화 화합물에는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 비닐 화합물, 및 그 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 자유 라디칼을 발생시키는 임의의 알려진 부류의 방사선 감응성 재료가 사용될 수 있다. 자유 라디칼을 발생시키는 방사선 감응성 재료의 예에는 퀴논, 벤조페논, 벤조인 에테르, 아릴 케톤, 퍼옥사이드, 바이이미다졸, 벤질 다이메틸 케탈, 하이드록실 알킬 페닐 아세토폰, 다이알콕시 악토펜, 트라이메틸벤조일 포스핀 옥사이드 유도체, 아미노 케톤, 벤조일 사이클로헥산올, 메틸 티오 페닐 모르폴리노 케톤, 모르폴리노 페닐 아미노 케톤, 알파 할로게노 아세토펜, 옥시설폰일 케톤, 설폰일 케톤, 옥시설폰일 케톤, 설폰일 케톤, 벤조일 옥심 에스테르, 티오잔트론, 캄포르퀴논, 케토쿠마린, 및 미힐러 케톤(Michler's ketone)이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 대안적으로, 방사선 감응성 재료는, 화합물들의 혼합물일 수 있고, 화합물들 중 하나는 방사선에 의해 활성화된 증감제(sensitizer)에 의해 자유 라디칼을 제공하도록 된 때 자유 라디칼을 제공한다. 일 실시 형태에서, 방사선 감응성 재료는 가시광선 또는 자외선에 대해 감응성이다.

[0078] 일 실시 형태에서, RSA는 하나 이상의 가교결합성 기를 갖는 화합물이다. 가교결합성 기는 이중 결합, 삼중 결합을 포함한 부분, 이중 결합의 원위치 형성이 가능한 전구체, 또는 헤테로사이클릭 첨가 중합성 기를 가질 수 있다. 가교결합성 기의 일부 예로는, 벤조사이클로부탄, 아자이드, 옥시란, 다이(하이드로카빌)아미노, 시아네이트 에스테르, 하이드록실, 글리시딜 에테르, C1-10 알킬아크릴레이트, C1-10 알킬메타크릴레이트, 알켄일, 알켄일옥시, 알킬닐, 말레이미드, 나드이미드, 트라이(C1-4)알킬실록시, 트라이(C1-4)알킬실릴, 및 이들의 할로겐화 유도체를 포함한다. 일 실시 형태에서, 가교결합성 기는 비닐벤질, p-에테닐페닐, 퍼플루오로에테닐, 퍼플루오로에테닐옥시, 벤조-3,4-사이클로부탄-1-일, 및 p-(벤조-3,4-사이클로부탄-1-일)페닐로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0079] 일 실시 형태에서, 반응성 재료는 산에 의해 개시되는 중합을 겪을 수 있고, 방사선 감응성 재료는 산을 생성한다. 이러한 반응성 재료의 예로는 에폭시를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 산을 생성하는 방사선 감응성 재료의 예로는 다이페닐요오도늄 헥사플루오로포스페이트와 같은 설포늄 및 요오도늄 염을 포함하지만 이에 한정되는 것은 아니다.

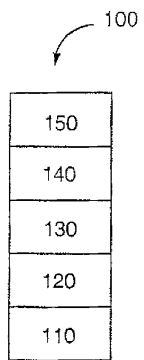
[0080] 일 실시 형태에서, RSA는 본질적으로, 방사선에 노출될 때, 연화되거나, 또는 액체 매질에 더 용해, 팽창 또는 분산하게 되거나, 또는 점착성 또는 흡수성이 높게 되는 재료로 구성된다. 일 실시 형태에서, 반응성 재료는 페놀 수지이고, 방사선 감응성 재료는 다이아조나프토퀴논이다.

[0081] 당업계에 공지되어 있는 다른 방사선 감응성 시스템이 또한 사용될 수 있다.

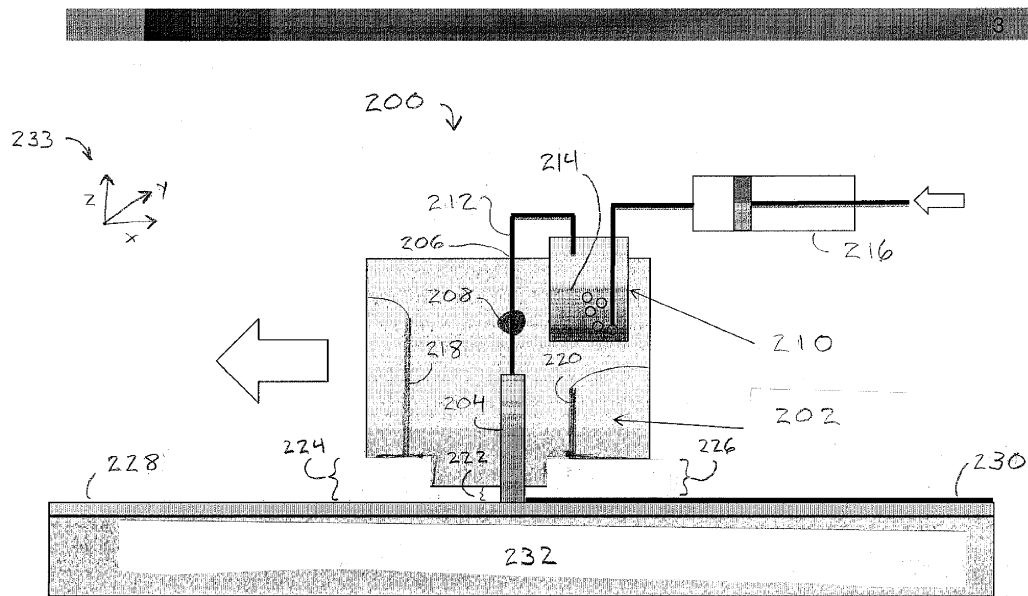
- [0082] 일 실시 형태에서, RSA는 플루오르화된 재료를 포함한다. 일 실시 형태에서, RSA는 하나 이상의 플루오로알킬기를 갖는 불포화 재료를 포함한다. 일 실시 형태에서, 플루오로알킬기는 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일 실시 형태에서, RSA는 플루오르화된 아크릴레이트, 플루오르화된 에스테르, 또는 플루오르화된 올레핀 단량체이다. RSA 재료로서 사용될 수 있는 구매가능한 재료의 예로는, 이.아이. 듀폰 디 네모아 앤드 컴퍼니(E. du Pont de Nemours and Company)(미국 델라웨어주 월밍턴 소재)로부터 입수가능한 플루오르화된 불포화 에스테르 단량체인 조닐(Zonyl)(등록상표) 8857A와, 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.)(미국 미주리주 세인트 루이스 소재)로부터 입수가능한 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-헥사플루오로도데실 아크릴레이트 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$)가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0083] 일 실시 형태에서, RSA는 플루오르화된 거대단량체이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "거대단량체"는 쇠로부터 말단에 있는 또는 펜던트인 하나 이상의 반응성기를 갖는 올리고머 재료를 지칭한다. 일부 실시 형태에서, 거대단량체는 1000보다 큰 분자량을 가지며, 일부 실시 형태에서는 2000보다 큰 분자량, 일부 실시 형태에서는 5000보다 큰 분자량을 갖는다. 일부 실시 형태에서, 거대단량체의 골격은 에테르 세그먼트와 퍼플루오로에테르 세그먼트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 거대단량체의 골격은 알킬 세그먼트 및 퍼플루오로알킬 세그먼트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 거대단량체의 골격은 부분적으로 플루오르화된 알킬 또는 부분적으로 플루오르화된 에테르 세그먼트를 포함한다. 일부 실시 형태에서, 거대단량체는 하나 또는 둘의 말단 중합성 또는 가교결합성기를 갖는다.
- [0084] 일 실시 형태에서, RSA는 절단가능한 측쇄를 갖는 올리고머 또는 중합체성 재료이며, 여기서 측쇄를 갖는 재료는 측쇄를 갖지 않는 재료와 상이한 표면 에너지를 갖는 필름을 형성한다. 일 실시 형태에서, RSA는 플루오르화되지 않은 골격 및 부분적으로 플루오르화되거나 완전히 플루오르화된 측쇄를 갖는다. 측쇄를 갖는 RSA는 측쇄를 갖지 않는 RSA로 제조된 필름보다 낮은 표면 에너지를 갖는 필름을 형성할 것이다. 따라서, RSA는 제1 층에 적용되고, 패턴으로 방사선에 노출되어 측쇄를 절단하고, 현상되어 측쇄를 제거할 수 있다. 이는, 측쇄가 제거된 경우에는 방사선에 노출된 영역에 더 높은 표면 에너지의 패턴을 그리고 측쇄가 남아 있는 경우에는 노출되지 않은 영역에 더 낮은 표면 에너지의 패턴을 생성한다. 일부 실시 형태에서, 측쇄는 열적으로 변하기 쉽고(thermally fugitive), 적외선 레이저를 이용하는 것과 같은 가열에 의해 절단된다. 이 경우에, 현상은 적외선에 대한 노출과 동시에 일어날 수 있다. 대안적으로, 현상은 진공 인가 또는 용매 처리에 의해 달성될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 측쇄는 자외선에 대한 노출에 의해 절단될 수 있다. 상기의 적외선 시스템에서와 같이, 현상은 방사선에 대한 노출과 동시에 일어나거나, 진공 인가 또는 용매 처리에 의해 달성될 수 있다.
- [0085] 일 실시 형태에서, RSA는 반응기 및 제2 유형의 작용기를 갖는 재료를 포함한다. 제2 유형의 작용기는 RSA의 물리적 처리 특성 또는 광물리적 특성을 변경하도록 존재할 수 있다. 처리 특성을 변경하는 기의 예로는, 알킬렌 옥사이드 기와 같은 가소화기를 포함한다. 광물리적 특성을 변경하는 기의 예로는, 카르바졸, 트리아릴아미노, 또는 옥사디아아졸 기와 같은 전하 수송기를 포함한다.
- [0086] 일 실시 형태에서, RSA는 방사선에 노출 시에 하부 영역과 반응한다. 이러한 반응의 정확한 메커니즘은 사용되는 재료에 따라 달라질 것이다. 방사선에 대한 노출 후에, RSA는 적합한 현상 처리에 의해 노출되지 않은 영역에서 제거된다. 일부 실시 형태에서, RSA는 노출되지 않은 영역에서만 제거된다. 일부 실시 형태에서는, RSA는 마찬가지로 노출된 영역에서 부분적으로 제거되어 이들 영역 내에 얇아진 층을 남긴다. 일부 실시 형태에서, 노출 영역에 남아있는 RSA는 두께가 50Å 미만이다. 일부 실시 형태에서, 노출된 영역에 남아있는 RSA는 본질적으로 두께가 단층이다.
- [0087] 명확함을 위해 별개의 실시 형태들과 관련하여 본 명세서에서 설명된 소정 특징부가 조합되어 단일 실시 형태로 또한 제공될 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 역으로, 간략함을 위해 단일 실시 형태와 관련하여 설명된 여러 특징부들은 별개로 또는 임의의 조합으로 또한 제공될 수 있다. 또한, 범위로 언급된 값에 대한 언급은 그 범위 내의 각각의 그리고 모든 값을 포함한다.

도면

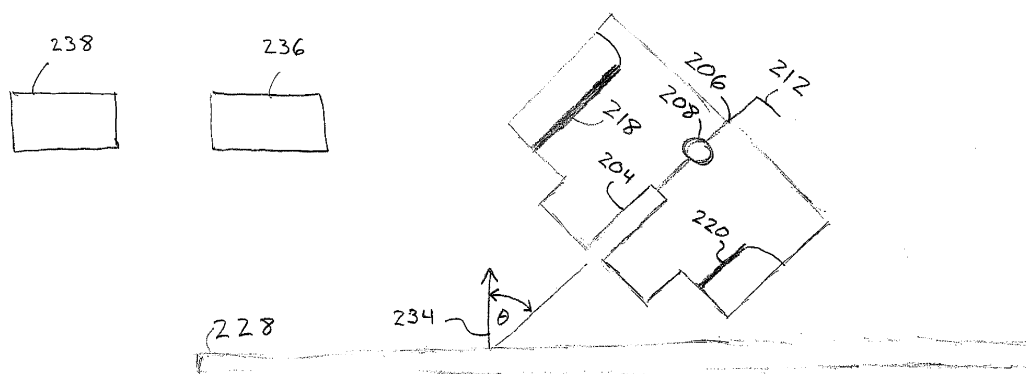
도면1



도면2



도면3



도면4

