



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117917209 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280047383.0

(22) 申请日 2022.06.30

(30) 优先权数据

63/217,776 2021.07.02 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CA2022/051053 2022.06.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/272400 EN 2023.01.05

(71) 申请人 阿瓦龙全息照相技术股份公司

地址 加拿大纽芬兰与拉布拉多省

(72) 发明人 D·巴赫曼 Q·S·王 M·马迪

(74) 专利代理机构 余姚德盛专利代理事务所

(普通合伙) 33239

专利代理师 周积德

(51) Int.Cl.

H10K 71/00 (2023.01)

H10K 71/20 (2023.01)

H10K 71/60 (2023.01)

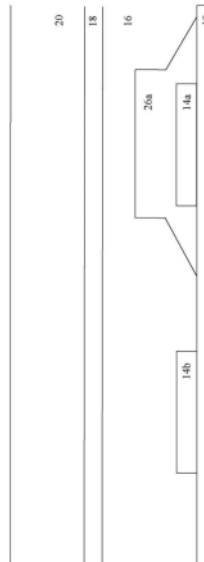
权利要求书3页 说明书23页 附图22页

(54) 发明名称

用于图案化有机器件的三层光致抗蚀剂系统和方法

(57) 摘要

用于图案化有机器件的三层抗蚀剂系统设计和方法,该有机器件包括适合于高清光场显示器的有机发光二极管(OLED)器件。三层光致抗蚀剂系统由含氟聚合物基层、无机转移层和顶部正型光致抗蚀剂层构成,该顶部正型光致抗蚀剂层可保护基板上形成的有机物免受传统光刻技术中使用的辐射、显影剂和溶剂的损害,从而产生高分辨率多色OLED阵列。



1. 用于图案化有机器件的方法,包括:
在基板上沉积底部电极;
在所述基板上沉积三层抗蚀剂系统,所述三层抗蚀剂系统包括:
含氟聚合物基层;
中间无机转移层;以及
顶部正型光致抗蚀剂层;以及
通过以下方式创建至少一个有机器件:
使用光刻对所述顶部正型光致抗蚀剂层进行图案化,以创建与所述底部电极对准的图像层;
蚀刻穿过所述图像层暴露的中间无机转移层;
蚀刻通过所述无机转移层暴露的含氟聚合物基层以暴露所述底部电极;
在暴露的底部电极上方沉积至少一个有机层;
执行剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;以及
在所述有机层顶部沉积顶部电极。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机器件是有机发光二极管。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机器件是有机场效应晶体管、有机太阳能电池、光伏电池器件、有机半导体或有机激光器。
4. 根据权利要求1-3中的任一项所述的方法,其中蚀刻通过所述无机转移层暴露的所述含氟聚合物基层包括:使用反应离子蚀刻以暴露所述底部电极。
5. 根据权利要求1-4中的任一项所述的方法,其中所述含氟聚合物基层具有95%或更大的可见光透射比。
6. 根据权利要求1-5中的任一项所述的方法,其中所述正型光致抗蚀剂层具有约340-500nm之间的厚度。
7. 根据权利要求1-6中的任一项所述的方法,其中穿过所述图案化的正型光致抗蚀剂层蚀刻所述无机转移层在所述正型光致抗蚀剂图像层和所述无机转移层之间产生底切区域。
8. 根据权利要求1-7中的任一项所述的方法,其中蚀刻所述含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。
9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求1-9中的任一项所述的方法,其中所述剥离程序利用氟化溶剂来溶解所述含氟聚合物基层。
11. 根据权利要求1-10中的任一项所述的方法,其中所述无机转移层包含金属和介电材料中的一种或多种。
12. 根据权利要求1-11中的任一项所述的方法,其中所述至少一个有机层包括一个或多个电子传输层(ETL)、发射层(EML)、空穴传输层(HTL)和空穴注入层(HIL)。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述发射层(EML)是红色、绿色和蓝色发射中的至少一种。
14. 根据权利要求1-13中的任一项所述的方法,其中在沉积所述三层抗蚀剂系统之前,将氧化物层沉积在所述基板和电极阵列上。

15. 根据权利要求14所述的方法, 其中所述氧化物层包括透明导电氧化物。

16. 用于图案化有机器件阵列的方法, 包括:

在基板上沉积底部电极阵列;

使用三层抗蚀剂沉积方法在所述基板上沉积三层抗蚀剂系统, 所述三层抗蚀剂系统包括:

含氟聚合物基层;

中间无机转移层; 以及

顶部正型光致抗蚀剂层; 以及

使用有机器件沉积方法创建用于第一组有机器件的多个有机器件, 所述有机器件沉积方法包括:

使用光刻对所述顶部正型光致抗蚀剂层进行图案化, 以创建与一组所述底部电极阵列对准的图像层;

蚀刻穿过所述图像层暴露的中间无机转移层;

蚀刻穿过所述无机转移层暴露的含氟聚合物基层, 以暴露该组所述底部电极阵列;

在该组暴露的底部电极之上沉积至少一个有机层;

执行剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分; 以及重复所述三层抗蚀剂沉积方法以在所述基板上沉积所述三层抗蚀剂系统;

重复所述有机器件沉积方法以产生与第二组底部电极对准的第二组有机器件; 以及

重复所述剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分。

17. 根据权利要求16所述的方法, 还包括: 在每个所述有机器件的顶部沉积顶部电极。

18. 根据权利要求16或17所述的方法, 其中所述有机器件是OLED, 并且其中所述第一组有机器件和所述第二组有机器件发射不同的颜色。

19. 根据权利要求16-18中的任一项所述的方法, 其中穿过所述图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻所述无机转移层在所述正型光致抗蚀剂图像层和所述无机转移层之间产生底切区域。

20. 根据权利要求16-19中的任一项所述的方法, 其中蚀刻所述含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。

22. 根据权利要求16-21中的任一项所述的方法, 其中所述剥离程序利用与所述含氟聚合物基层相互作用并溶解所述含氟聚合物基层的氟化溶剂。

23. 根据权利要求16-22中的任一项所述的方法, 其中所述无机转移层包含一种或多种金属或介电材料。

24. 根据权利要求16-23中的任一项所述的方法, 其中所述有机层是包括一个或多个电子传输层(ETL)、发射层(EML)、空穴传输层(HTL)和空穴注入层(HTL)的有机叠层。

25. 用于图案化有机器件阵列的方法, 包括:

在基板上沉积多个底部电极;

使用三层抗蚀剂沉积方法在所述基板上沉积三层抗蚀剂系统, 所述三层抗蚀剂系统包括:

含氟聚合物基层;

中间无机转移层;以及
顶部正型光致抗蚀剂层;以及
使用有机器件沉积方法创建多个有机器件,所述有机器件沉积方法包括:
使用光刻图案化所述顶部正型光致抗蚀剂层以产生与所述多个底部电极对准的图像层;
蚀刻穿过所述图像层暴露的所述中间无机转移层;
蚀刻通过所述无机转移层暴露的含氟聚合物基层以暴露所述多个底部电极;以及
在该组暴露的底部电极之上沉积至少一个有机层;以及
执行剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分。

用于图案化有机器件的三层光致抗蚀剂系统和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年7月2日提交的美国专利申请序号63/217,776的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及半导体加工技术,更具体地,涉及使用光致抗蚀剂系统来图案化有机器件的光刻技术。

背景技术

[0004] 由于有机物对温度和其他材料的敏感性,有机发光二极管(OLED)本质上难以图案化。这些结构传统上是通过荫罩使用蒸发来沉积的。通过荫罩的沉积通常包括将模板放置在基板前面,该模板阻挡基板除了OLED材料所需的沉积位置之外的任何地方。通常不使用诸如光刻之类的常规图案化方法,因为OLED由有机材料组成并且所述有机材料容易被常规光刻中发现的光致抗蚀剂技术所需的溶剂溶解或降解。如果没有这个限制,传统的光刻方法将是制造OLED结构和其他有机器件的最直接的方法。

[0005] 用于沉积和图案化有机器件、特别是OLED器件的常见沉积方法涉及使用精细金属掩模,其是荫罩的一种类型。荫罩可以是一张大片,通常做得尽可能薄并带有小孔。沉积通过点源进行,其中有机物被蒸发到掩模上,并通过这些孔,穿过该点源的有机物最终到达基板上掩模所指定的适当位置。由于荫罩中的孔可以有多小、荫罩可以制造多薄、以及荫罩可以放置在离基板多近的位置等方面的限制,存在分辨率限制,限制了特征尺寸和图案化的有机物的密度。荫罩的物理尺寸带来的挑战之一是遮蔽效应,由此材料沉积在荫罩的掩蔽区域下方,而未掩蔽区域具有不均匀的沉积。由于蒸发材料的偏离法线到达角度,在基板的物理掩蔽区域下方的沉积过程中会出现遮蔽效应。荫罩的厚度是决定基板上有多少不期望的遮蔽效应的因素之一,这会导致有机物图案化的分辨率限制。因此,需要非常薄的荫罩,如果荫罩太薄,则存在荫罩破裂或变形的风险。由于光场显示技术的高分辨率OLED的目标尺寸,光刻是一种理想的沉积技术,因为它已经成熟且发展良好,通常用于半导体和金属的小规模图案化。然而,应该指出的是,通常用于制造半导体以及尤其是金属的材料比有机材料的工艺敏感性要低得多。许多微制造工艺旨在通过开发剥离有机物,因为在许多情况下,有机物被视为污染物。特别是,标准光刻清洁程序旨在去除有机污染物。

[0006] 存在使用对有机材料安全的溶剂的特殊配制的抗蚀剂系统。这些特殊配制的系统通常采用两层光刻剥离方案,其中底部光刻层用作牺牲层,而顶层是光敏抗蚀剂层。在一种技术中,在顶层被旋转、烘烤和图案化之前,底层被旋转在晶片上并被烘烤。这种类型的光致抗蚀剂系统的基础是顶层和底层溶解在不同的溶剂中,或者至少以不同的速率溶解在相同的溶剂中,从而允许选择性蚀刻或去除两层中的每一层。对于有机物的图案化,通常使用剥离技术,在光敏抗蚀剂层中创建底切轮廓以创建空腔结构,其中抗蚀剂顶层悬垂在抗蚀剂底层中的开口上方。然后,通过开口沉积要剥离的材料,并且悬垂抗蚀剂轮廓下方的空腔

为溶剂在沉积所需材料之后进入抗蚀剂系统留下额外的空间,从而将沉积的材料留在图案化的开口中。

[0007] 已经证明,如与这些特殊配制的抗蚀剂系统一起使用的光刻工艺所需的,暴露于紫外(UV)光可能会损坏OLED结构。一些有机物安全的抗蚀剂系统使用负性光致抗蚀剂顶层,在图案化过程中必须将其暴露在UV光下。负性光致抗蚀剂是这样一种光致抗蚀剂:其中光致抗蚀剂的暴露于光的区域变得不溶于光致抗蚀剂显影剂。具体地,负性光敏抗蚀剂材料在UV光存在下通过聚合或交联而被强化。在将负性光致抗蚀剂通过光线掩模(本文也称为光掩模)暴露于光之后,显影剂将溶解未暴露于光的区域,在负性光致抗蚀剂层的未暴露于UV光的区域中留下抗蚀剂涂层。光掩模具有不透明区域和透明区域,以允许UV光穿过,在光致抗蚀剂中形成所需的图案。然后光致抗蚀剂的未暴露区域被光致抗蚀剂显影剂(例如缓冲KOH显影剂)溶解。与负性光致抗蚀剂相反,正性光致抗蚀剂是这样一种光致抗蚀剂,其中暴露于UV光的光致抗蚀剂区域变得可溶于光致抗蚀剂显影剂。在正性光致抗蚀剂的情况下,光敏材料会被光改变,并且显影剂将溶解掉通过光掩模的透明区域暴露于光的区域,而剩余的光致抗蚀剂材料位于光掩模的不透明区域下(即未暴露于UV光的区域)。光致抗蚀剂的未暴露区域仍不溶于光致抗蚀剂显影剂,并在光刻工艺中充当保护层。正性光致抗蚀剂在本领域中是公知的并且高度可控,然而,由于其显影剂对有机材料的破坏性质,传统上在图案化OLED结构时无法使用正性光致抗蚀剂。

[0008] 根据Lin(Multi-Layer Resist Systems(多层抗蚀剂系统),INTRODUCTION TO MICROLITHOGRAPHY Chapter 6,pp.287-350,1983),三层抗蚀剂的历史开始于20世纪70年代初的微电子的剥离时代。当时人们希望对微电子制造进行剥离,而三层光致抗蚀剂系统被证明是一个强有力的候选者。该抗蚀剂系统的基本元件包括成像层、无机转移层和底部牺牲层。底部牺牲层通常是硬烘烤光致抗蚀剂,而无机转移层是金属或介电材料,成像层是传统光致抗蚀剂。在晶圆上涂上三层抗蚀剂后,对成像层进行曝光和显影,然后蚀刻无机转移层。然后将系统暴露于氧等离子体以将图案转移到牺牲层。氧等离子体可设计为在抗蚀剂中产生底切并去除成像层以获得理想的剥离轮廓。在投影光刻中,成像层全部位于同一平面内非常重要。此时,化学机械抛光等平坦化技术尚不可用,因此光刻是在形貌上进行的。

[0009] 在使用三层抗蚀剂进行半导体处理的一个示例中,授予Sankarapandian等人的美国专利10,049,876。描述了一种方法,该方法包括:形成具有设置在顶层和底层之间的中间层的三层抗蚀剂结构。这种三层抗蚀剂方法用于以定向方式从特殊类型的晶体管上去除材料,而不会损坏附近的类似晶体管。该三层抗蚀剂的作用是首先平坦化表面,然后充当蚀刻工艺的硬掩模。为了去除中间抗蚀剂层,应用与三层抗蚀剂结构的底层相似或相同的材料来平坦化和回蚀化学机械抛光(CMP)层至低于中间抗蚀剂层的水平。然后可以通过蚀刻程序去除中间层,该蚀刻程序通常会损害基板的其余部分,然而,由于附加的平坦化层,基板被覆盖并保护免受去除中间层的蚀刻的影响。最后使用干法或湿法剥离工艺去除剩余的平坦化层。

[0010] 在用于图案化有机物的传统双层光致抗蚀剂系统中,底部或基层是牺牲层,其有助于产生用于图案化OLED的所需底切轮廓。为了使用传统的抗蚀剂作为有机物安全的抗蚀剂系统的基层,开发人员需要首先使用抗蚀剂创建底切轮廓,该抗蚀剂可以在不损坏沉积

有机物的情况下被去除。如前所述,用于传统光刻工艺(即正性光致抗蚀剂)的化学光刻显影剂通常对有机材料有害。因此,用于制造小尺寸有机器件、特别是适用于高分辨率显示应用的纳米级OLED器件的光刻技术的发展存在障碍。

[0011] 提供该背景信息的目的是使申请人相信可能与本发明相关的信息为人所知。不一定要承认、也不应解释为任何前述信息构成针对本发明的现有技术。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是提供可用于图案化有机发光二极管(OLED)的三层光刻技术。

[0013] 在本发明的一个方面,提供了用于图案化有机器件的方法,包括:在基板上沉积底部电极;在该基板上沉积三层抗蚀剂系统,该三层抗蚀剂系统包括:含氟聚合物基层;中间无机转移层;以及顶部正型光致抗蚀剂层;以及通过以下方式创建至少一个有机器件:使用光刻对顶部正型光致抗蚀剂层进行图案化,以创建与底部电极对准的图像层;蚀刻穿过所述图像层暴露的中间无机转移层;蚀刻通过无机转移层暴露的含氟聚合物基层以暴露所述底部电极;在暴露的底部电极上方沉积至少一个有机层;执行剥离程序以去除三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;以及在有机层顶部沉积顶部电极。

[0014] 在该方法的一个实施方案中,有机器件是有机发光二极管。

[0015] 在该方法的另一个实施方案中,有机器件是有机场效应晶体管、有机太阳能电池、光伏电池器件、有机半导体或有机激光器。

[0016] 在该方法的另一个实施方案中,蚀刻通过无机转移层暴露的含氟聚合物基层包括:使用反应离子蚀刻以暴露底部电极。

[0017] 在该方法的另一个实施方案中,含氟聚合物基层具有95%或更大的可见光透射比。

[0018] 在该方法的另一个实施方案中,正型光致抗蚀剂层具有约340-500nm之间的厚度。

[0019] 在该方法的另一个实施方案中,穿过图案化的正型光致抗蚀剂层蚀刻无机转移层在正型光致抗蚀剂图像层和无机转移层之间产生底切区域。

[0020] 在该方法的另一个实施方案中,蚀刻含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。

[0021] 在该方法的另一个实施方案中,横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。

[0022] 在该方法的另一个实施方案中,剥离程序利用氟化溶剂来溶解含氟聚合物基层。

[0023] 在该方法的另一个实施方案中,无机转移层包含金属和介电材料中的一种或多种。

[0024] 在该方法的另一实施方案中,至少一个有机层包括一个或多个电子传输层(ETL)、发射层(EML)、空穴传输层(HTL)和空穴注入层(HIL)。

[0025] 在该方法的另一个实施方案中,发射层(EML)是红色、绿色和蓝色发射中的至少一种。

[0026] 在该方法的另一个实施方案中,在沉积三层抗蚀剂系统之前,将氧化物层沉积在基板和电极阵列上。在该方法的另一个实施方案中,氧化物层包括透明导电氧化物。

[0027] 在另一个方面,提供了用于图案化有机器件阵列的方法,包括:在基板上沉积底部电极阵列;使用三层抗蚀剂沉积方法在所述基板上沉积三层抗蚀剂系统,所述三层抗蚀剂

系统包括:含氟聚合物基层;中间无机转移层;以及顶部正型光致抗蚀剂层;以及使用有机器件沉积方法创建用于第一组有机器件的多个有机器件,所述有机器件沉积方法包括:使用光刻对所述顶部正型光致抗蚀剂层进行图案化,以创建与一组所述底部电极阵列对准的图像层;蚀刻穿过所述图像层暴露的中间无机转移层;蚀刻穿过所述无机转移层暴露的含氟聚合物基层,以暴露该组所述底部电极阵列;在该组暴露的底部电极之上沉积至少一个有机层;执行剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;以及重复所述三层抗蚀剂沉积方法以在所述基板上沉积所述三层抗蚀剂系统;重复所述有机器件沉积方法以产生与第二组底部电极对准的第二组有机器件;以及重复所述剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分。

[0028] 在一个实施方案中,该方法还包括:在每个所述有机器件的顶部沉积顶部电极。

[0029] 在该方法的另一个实施方案中,有机器件是OLED,并且其中所述第一组有机器件和所述第二组有机器件发射不同的颜色。

[0030] 在一个实施方案中,该方法还包括:重复三层抗蚀剂沉积方法以在基板上沉积三层抗蚀剂系统;重复有机器件沉积方法以产生与第三组底部电极对准的第三多个有机器件;以及执行剥离程序以去除三层抗蚀剂系统的任何剩余成分。

[0031] 在该方法的另一个实施方案中,穿过所述图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻无机转移层在正型光致抗蚀剂图像层和无机转移层之间产生底切区域。

[0032] 在该方法的另一个实施方案中,蚀刻所述含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。

[0033] 在该方法的另一个实施方案中,横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。

[0034] 在该方法的另一个实施方案中,剥离程序利用与所述含氟聚合物基层相互作用并溶解所述含氟聚合物基层的氟化溶剂。

[0035] 在该方法的另一个实施方案中,第一组有机器件和第二组有机器件各自用于红色、绿色或蓝色发射中的至少一种。

[0036] 在该方法的另一个实施方案中,无机转移层包含一种或多种金属或介电材料。

[0037] 在该方法的另一实施方案中,有机层是包括一个或多个电子传输层(ETL)、发射层(EML)、空穴传输层(HTL)和空穴注入层(HTL)的有机叠层。

[0038] 在另一个方面,提供了用于图案化有机器件阵列的方法,包括:在基板上沉积多个底部电极;使用三层抗蚀剂沉积方法在所述基板上沉积三层抗蚀剂系统,所述三层抗蚀剂系统包括:含氟聚合物基层;中间无机转移层;以及顶部正型光致抗蚀剂层;以及使用有机器件沉积方法创建多个有机器件,所述有机器件沉积方法包括:使用光刻图案化所述顶部正型光致抗蚀剂层以产生与所述多个底部电极对准的图像层;蚀刻穿过所述图像层暴露的所述中间无机转移层;蚀刻通过所述无机转移层暴露的含氟聚合物基层以暴露所述多个底部电极;以及在该组暴露的底部电极之上沉积至少一个有机层;以及执行剥离程序以去除所述三层抗蚀剂系统的任何剩余成分。

[0039] 在另一个方面,提供了用于图案化有机发光二极管(OLED)阵列的方法,包括:以阵列的形式在基板上沉积多个底部电极;沉积三层抗蚀剂系统,该三层抗蚀剂系统包括:含氟聚合物基层;无机转移层;以及正型光致抗蚀剂图像层;以及通过以下方式创建OLED器件阵列:通过将正型光致抗蚀剂图像层暴露于紫外光来图案化正型光致抗蚀剂图像层,并通过

蚀刻去除已暴露于紫外光的图案化的正型光致抗蚀剂图像层;穿过图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻无机转移层;使用反应离子蚀刻来蚀刻通过无机转移层暴露的含氟聚合物基层,以暴露多个底部电极中的至少一些底部电极;将有机叠层沉积到每个暴露的底部电极上;执行剥离程序以去除三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;以及在有机叠层上沉积顶部电极。

[0040] 在一个实施方案中,在沉积三层抗蚀剂系统之前将氧化物层沉积在基板上。

[0041] 在另一个实施方案中,氧化物层是透明导电氧化物。

[0042] 在另一个实施方案中,含氟聚合物基层具有95%或更大的可见光透射比。

[0043] 在另一个实施方案中,含氟聚合物基层进一步包含光吸收染料。

[0044] 在另一实施方案中,所述正型光致抗蚀剂图像层的厚度为400-600nm。

[0045] 在另一个实施方案中,穿过图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻无机转移层在正型光致抗蚀剂图像层和无机转移层之间产生底切区域。

[0046] 在另一个实施方案中,蚀刻含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。

[0047] 在另一个实施方案中,横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。

[0048] 在另一个实施方案中,剥离程序利用与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层的氟化溶剂。

[0049] 在另一个实施方案中,无机转移层包含一种或多种金属或介电材料。

[0050] 在另一个实施方案中,介电材料是 SiO_2 或铝,或者包括 SiO_2 或铝。

[0051] 在另一个实施方案中,光刻技术涉及使用不渗透转移层的显影剂。

[0052] 在另一个实施方案中,显影剂是缓冲KOH显影剂。

[0053] 在另一实施方案中,有机叠层用于红色、绿色或蓝色发射中的至少一种。

[0054] 在另一个实施方案中,在蚀刻无机转移层或蚀刻含氟聚合物基层之后需要曝光后烘烤工艺。

[0055] 在另一实施方案中,曝光后烘烤工艺在 $\leq 120^\circ\text{C}$ 的温度下执行。

[0056] 在另一个实施方案中,剥离程序包括将基板浸入含氟溶剂中以与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层,但不与有机叠层相互作用。

[0057] 在另一方面,提供了用于图案化多色有机发光二极管(OLED)阵列的方法,该方法包括:以阵列的形式在基板上沉积第一系列底部电极和第二系列底部电极;沉积三层抗蚀剂系统,该三层抗蚀剂系统包括:含氟聚合物基层;无机转移层;正型光致抗蚀剂图像层;以及通过以下方式创建多色OLED器件阵列:通过将正型光致抗蚀剂图像层暴露于紫外光,在第一系列底部电极之上的位置处图案化正型光致抗蚀剂图像层,并通过蚀刻去除已暴露于紫外光的图案化的正型光致抗蚀剂图像层;穿过图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻无机转移层;使用反应离子蚀刻来蚀刻通过无机转移层暴露的含氟聚合物基层,以暴露第一系列底部电极的至少一些底部电极;将第一颜色有机叠层沉积到暴露的第一系列底部电极上;执行剥离程序以去除三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;沉积三层抗蚀剂系统;将正型光致抗蚀剂图像层暴露于紫外光下,图案化第二系列底部电极上方的正型光致抗蚀剂图像层,并通过蚀刻去除已暴露于紫外光的图案化的正型光致抗蚀剂图像层;穿过图案化的正型光阻图像层蚀刻无机转移层;使用反应离子蚀刻来蚀刻通过无机转移层暴露的含氟聚合物基层,以暴露第二系列底部电极的至少一些底部电极;将第二颜色有机叠层沉积到每个

暴露的第二系列底部电极上;执行剥离程序以去除三层抗蚀剂系统的任何剩余成分;在第一颜色有机叠层和第二颜色有机叠层上沉积一系列顶部电极。

[0058] 在一个实施方案中,在沉积三层抗蚀剂系统之前将氧化物层沉积在基板上。

[0059] 在另一个实施方案中,氧化物层是透明导电氧化物。

[0060] 在另一个实施方案中,穿过图案化的正型光致抗蚀剂图像层蚀刻无机转移层在正型光致抗蚀剂图像层和无机转移层之间产生底切区域。

[0061] 在另一个实施方案中,蚀刻含氟聚合物基层产生横向底切轮廓和纵向底切轮廓。

[0062] 在另一个实施方案中,横向底切轮廓的长度 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。

[0063] 在另一个实施方案中,剥离程序利用与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层的氟化溶剂。

[0064] 在另一个实施方案中,第一颜色有机叠层用于红色、绿色或蓝色发射中的至少一种。

[0065] 在另一实施方案中,第二颜色有机叠层用于红色、绿色或蓝色发射中的至少一种。

[0066] 在另一个实施方案中,第一颜色有机叠层不同于第二颜色有机叠层。

[0067] 在另一个实施方案中,在蚀刻无机转移层或蚀刻含氟聚合物基层之后需要曝光后烘烤工艺。

[0068] 在另一实施方案中,曝光后烘烤工艺在 $\leq 120^\circ\text{C}$ 的温度下执行。

[0069] 在另一个实施方案中,剥离程序包括:将基板浸入含氟溶剂中以与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层,但不与第一颜色有机叠层或第二颜色有机叠层相互作用。

附图说明

[0070] 本发明的这些和其他特征将在下面参考附图的详细描述中变得更加明显。

[0071] 图1A示出了沉积含氟聚合物基层之后的基板的横截面。

[0072] 图1B示出了沉积无机转移层之后的基板的横截面。

[0073] 图1C示出了在沉积正型抗蚀剂图像层从而形成三层抗蚀剂系统之后具有电极基板的基板的横截面。

[0074] 图2A示出了在正型光致抗蚀剂图像层的光刻之后具有电极和三层抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0075] 图2B示出了在蚀刻无机转移层之后具有电极和三层抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0076] 图2C示出了在蚀刻含氟聚合物基层之后具有电极和抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0077] 图2D示出了沉积有机叠层之后具有电极和抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0078] 图2E示出了在剥离过程之后具有电极和有机叠层的基板的横截面。

[0079] 图2F示出了其上沉积有电极、有机叠层和阴极的基板的横截面。

[0080] 图3示出了其上沉积有第一颜色OLED结构的基板上的所公开的三层抗蚀剂系统的横截面。

[0081] 图4示出了具有在第一电极上沉积有OLED堆叠的电极和不具有其上沉积有三层抗蚀剂系统的OLED堆叠的第二电极的基板的横截面。

[0082] 图5A示出了用于使用所公开的三层抗蚀剂系统在其上沉积有第一颜色OLED结构

的基板上图案化第二颜色OLED的光刻的UV曝光阶段的横截面。

[0083] 图5B示出了在正型光致抗蚀剂图像层图案化之后具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极和三层抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0084] 图5C示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极以及在蚀刻无机转移层之后的三层抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0085] 图5D示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极以及在蚀刻含氟聚合物基层之后的抗蚀剂系统的基板的横截面。

[0086] 图5E示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、具有在热蒸发第二有机叠层之后沉积在其上的第二有机叠层的第二电极的基板的横截面。

[0087] 图5F示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层和在剥离程序之后具有第二有机叠层的第二电极的基板的横截面。

[0088] 图5G示出了基板上的多色OLED阵列的横截面,该多色OLED阵列包括图案化在第一电极上的第一颜色OLED和图案化在第二电极上的第二颜色OLED。

[0089] 图6A示出了在三层抗蚀剂系统显影之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。

[0090] 图6B示出了在三层抗蚀剂系统显影之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。

[0091] 图6C示出了在三层抗蚀剂系统显影之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0092] 图7示出了蚀刻之前和之后的无机转移层。

[0093] 图8A示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。

[0094] 图8B示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。

[0095] 图8C示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0096] 图9A示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。

[0097] 图9B示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。

[0098] 图9C示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0099] 图10示出了由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 捕获的含氟聚合物基层中的底切的剖面图图像。

[0100] 图11A示出了在成功图案化第一图案的三层抗蚀剂系统之后由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 捕获的顶视图图像。

[0101] 图11B示出了由FESEM捕获的侧面轮廓图像,进一步示出了形成在第一图案的基层中的底切的侧面轮廓。

[0102] 图11C示出了在成功图案化第一图案的三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的等距

视图图像。

[0103] 图12示出了在成功图案化第二图案的三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的顶视图图像。

[0104] 图13A示出了在成功图案化第三图案的三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的顶视图图像。

[0105] 图13B示出了在成功图案化第三图案的三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的等距视图图像。

[0106] 图14A示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。

[0107] 图14B示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。

[0108] 图14C示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

具体实施方式

[0109] 本公开总体上涉及用于图案化和制造有机器件(例如OLED器件)的三层光致抗蚀剂系统和方法。本方法还可用于图案化OLED阵列并且可用于制造用于高分辨率、高密度、全视差三维(3D)光场显示器的OLED器件和OLED阵列。

[0110] 通过以下详细描述并结合附图中的图示,本发明的各种特征将变得显而易见。参考代表实施方案的各种实施例来描述目前描述的三层光致抗蚀剂系统和用于制造有机器件的方法的设计参数、设计方法、构造和使用,以及本文公开的微腔OLED设计过程和结构,实施方案并非旨在限制本文描述和要求保护的本发明的范围。本发明所属领域的技术人员将理解,可以存在本文未公开的本发明的其他变型、实施例和实施方案,其可以根据本公开的教导来实践而不脱离本发明的范围。

[0111] 定义

[0112] 除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义。

[0113] 当本文与术语“包括”结合使用时,词语“一”或“一个”的使用可以表示“一个”,但它也与“一个或多个”、“至少一个”和“一个或一个以上”的含义一致。

[0114] 如本文所使用的,术语“包括”、“具有”、“包含”和“含有”及其语法变体是包含性的或开放式的,并且不排除附加的、未列举的元件和/或方法步骤。当本文与组合物、装置、制品、系统、用途或方法结合使用时,术语“基本上由……组成”表示可以存在另外的元件和/或方法步骤,但是这些添加不会实质上影响其中所述的组合物、装置、物品、系统、方法或用途起作用的方式。本文描述的包含某些元件和/或步骤的组合物、装置、物品、系统、用途或方法在某些实施方案中也可以基本上由那些元件和/或步骤组成,并且在其他实施方案中由那些元件和/或步骤组成,无论这些实施方案是否被具体提及。

[0115] 如本文所用,术语“约”是指与给定值的大约 $\pm 10\%$ 的变化。应当理解,这样的变化总是包括在本文提供的任何给定值中,无论其是否被具体提及。

[0116] 除非本文另有说明,本文中范围的叙述旨在将范围和落入该范围内的各个值传达

至与用于表示该范围的数字相同的位值。

[0117] 任何示例或示例性语言的使用,例如“诸如”、“示例性实施方案”、“说明性实施方案”和“例如”旨在说明或表示与本发明相关的方面、实施方案、变体、元件或特征,并非旨在限制本发明的范围。

[0118] 如本文所使用的,术语“连接”和“已连接”指的是本公开的元件或特征之间的任何直接或间接的物理关联。因此,这些术语可被理解为表示部分或完全彼此包含、附接、耦合、布置在其上、接合在一起、连通、可操作地关联等的元件或特征,即使存在介于被描述为连接的元件或特征之间的其他元件或特征。

[0119] 如本文所使用的,术语“透明导电氧化物”或TCO是指透明导电膜(TCF)的类型,其是光学透明且导电材料的薄膜。TCO尤其是一种常用于光电器件的掺杂金属氧化物。TCO材料的一些实例包括但不限于氧化铟锡(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)、掺铝氧化锌(AZO)、掺铟氧化锌(IZO)和掺镓锌氧化物(ZnO)。

[0120] 如本文所用,术语“ITO”是指氧化铟锡,其是不同比例的铟、锡和氧的组合物,通常作为氧饱和的组合物遇到,其配方为74%的In、18%的O₂和8%的Sn(按重量计)。ITO由于其合适的导电性和通过既定方法沉积的能力,通常用作OLED结构中的阳极材料。ITO也几乎透明且无色。ITO可用于构造根据本公开内容的OLED中的阳极层。

[0121] 如本文所用,术语“有机器件”是指包括有机层的电子器件。本文使用的术语“有机器件”包括但不限于有机发光二极管、有机场效应晶体管、有机太阳能电池、光伏电池器件、有机半导体和有机激光器。

[0122] 如本文所使用的,术语“OLED”是指有机发光二极管、在施加外部电压时发光的光电器件。

[0123] 如本文所用,术语“有机层”是指有机器件中包含碳基有机材料、分子或结构的层。有机材料在光刻中使用的辐射波长和强度下可能对降解敏感。

[0124] 如本文所使用的,术语“微腔”是指由间隔层或光学介质(例如OLED)的两侧上的反射面形成的结构。

[0125] 如本文所使用的,术语“微腔OLED”(MCOLED)是指如先前所描述的,结合在由两个反射表面限定的微腔中的OLED。MCOLED的反射表面可以是例如金属材料、以反射特定范围内的光的方式布置的介电材料、介电材料和金属材料的组合或任何其他反射表面。

[0126] 如本文所使用的,术语“图案化”是指用于将图案化学转移到表面中或表面上的技术。光刻是一种利用辐射或光来改变光刻层特性的图案化技术的示例。本文所指的术语“图案化”包括将正型光致抗蚀剂暴露于一定波长的辐射以降解光致抗蚀剂使其可溶于显影剂溶液中的光刻步骤。

[0127] 如本文所用,术语“光掩模”是指具有多个区域的薄板或片材,这些区域在光刻过程中允许或阻挡辐射(例如UV光)透过该板到达用于图案化所述光致抗蚀剂材料的底层的光致抗蚀剂材料。

[0128] 如本文所使用的,术语“全面沉积”是指在不使用图案化技术的情况下沉积材料。

[0129] 如本文所使用的,术语“波长”是波中两个相同波峰(高点)或波谷(低点)之间的距离的量度,波是行进能量(例如光或声音)的重复模式。光刻中使用的光的波长通常在紫外区域(约10-450nm),更优选在深紫外区域(约200-300nm)或300nm以下的波长。极紫外辐射

(约10-125nm)和X射线(10皮米至10纳米)也用于光刻的某些应用中。

[0130] 预期本文公开的组合物、装置、制品、方法和用途的任何实施方案可由本领域技术人员按原样实施,或通过做出这样的变化或等同物实施,而不脱离本发明的范围。

[0131] 本公开涉及半导体加工和制造技术,并且更具体地,涉及使用光致抗蚀剂系统用于图案化包括有机发光二极管(OLED)和OLED阵列的有机器件的光刻技术。

[0132] 光致抗蚀剂是光敏牺牲材料,其是光刻术的基础。光致抗蚀剂系统通常由聚合物、敏化剂和溶剂组成。当暴露于辐射源例如UV辐射时,光致抗蚀剂材料的聚合物结构被改变。溶剂成分使光致抗蚀剂旋转并在晶片或基板表面上形成薄层。最后,敏化剂或抑制剂控制聚合物相中的光化学反应。光致抗蚀剂可分为正性光致抗蚀剂(正型光致抗蚀剂)或负性光致抗蚀剂(负型光致抗蚀剂)。正性光致抗蚀剂在暴露于辐射源期间发生的光化学反应会削弱聚合物,使其更易溶于显影剂,从而形成正性图案。因此,对于正性光致抗蚀剂,所使用的光掩模将具有与在半导体层上图案化所需的图案相同的图案。或者,对于负性光致抗蚀剂,暴露于UV辐射源会导致聚合物聚合。该聚合导致暴露于UV光的负性光致抗蚀剂层区域变得不溶于光致抗蚀剂显影剂。在用显影剂溶液进行化学处理后,已暴露于辐射源的负性光致抗蚀剂区域将保留在晶片或基板的表面上。因此,用于负性光致抗蚀剂的掩模包含待转移图案的反转或照相“负片”。

[0133] 掩模或光掩模通过允许或阻止辐射穿过光掩模到达下面的光致抗蚀剂材料的透射率来控制半导体晶片或基板暴露于辐射的位置。允许辐射透射的光掩模结构区域将导致下面的正性光致抗蚀剂材料的降解或下面的负性光致抗蚀剂材料层的聚合(Microfabrication technologies used for creating smart devices for industrial applications(用于创建工业应用智能装置的微制造技术)。José M. Quero, Carmen Aracil, Smart Sensors and MEMs(第二版), Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials, 2018年,第291-311页)。光刻中使用的辐射通常是紫外线(UV)或极UV,但也可以使用X射线。所用光的波长决定了它可以压印在光致抗蚀剂上的最小特征尺寸。UV辐射在本文中通常被称为光刻光源,然而应当理解,根据期望的加工材料和结果可以使用多种波长的光。光掩模包括具有穿孔或透明区域的不透明板,其允许光在特定图案中的限定位置处照射(透射)。光掩模材料可以包括例如具有由铬制成的涂层图案的熔融石英(石英玻璃)。在某些情况下,光掩模可以进一步涂有Teflon™或其他低摩擦、低粘性涂层,以帮助防止接触光刻过程中出现粘连问题。通过将光掩模放置在光致抗蚀剂和能够降解正性光致抗蚀剂中的聚合物的光源之间,可以通过降解光掩模图案中的孔或透明部分处的光致抗蚀剂来产生光掩模上的图案的精确副本。如前所述,对于负性光致抗蚀剂,光掩模将具有所需图案的反面。负性光致抗蚀剂和正性光致抗蚀剂各有优点和缺点。负性光致抗蚀剂的优点包括对硅的附着力好、成本低、加工时间短。此外,正性光致抗蚀剂更理想的优点包括增加的可控性、良好的分辨率和良好的热稳定性。

[0134] 正性光致抗蚀剂在有限程度上适合于剥离工艺,因为正性光致抗蚀剂在曝光时不会交联或进一步聚合,因此将光致抗蚀剂层的软化点保持在约110-130°C范围内的值。交联是指一个聚合物链与另一个聚合物链的聚合或键合以产生聚合物链或聚合物网络。在化学应用中,交联可用于促进聚合物的物理性能的变化。在半导体器件制造的典型涂层工艺中,通常使用110-130°C范围内的温度。抗蚀剂特征将被整体涂覆,如果正性光致抗蚀剂要在

110-130°C的温度范围内聚合,则使得剥离变得困难或不可能。使用正性光致抗蚀剂进行半导体制造的其他优点包括正性光致抗蚀剂通常在显影过程中不会膨胀、能够获得更精细的分辨率,并且对等离子体工艺具有相当的耐受性。负性光致抗蚀剂通常被认为是剥离工艺的更好选择,因为这些聚合物可以在制造层中实现可再现的底切。这种底切有助于防止光致抗蚀剂侧壁被涂覆,因为普通负性光致抗蚀剂的聚合物树脂的交联可以维持底切,从而使随后的牺牲层剥离变得更容易。

[0135] 本文描述了三层光致抗蚀剂结构及其使用方法。该三层系统由含氟聚合物基层、中间无机层和顶部正型光致抗蚀剂层构成,可用于使用光刻技术对纳米级有机结构(例如OLED)进行图案化。所公开的三层抗蚀剂系统通过在顶部正性光致抗蚀剂(也称为正型光致抗蚀剂层)和含氟聚合物基层之间包括中间无机转移层,有利于使用常规光致抗蚀剂进行光刻图案化的优点。采用正性光致抗蚀剂作为顶层,在图案化时形成图像层,允许通过三层光致抗蚀剂结构制造更精细的图案,从而提高所得有机器件的分辨率和更可控的光刻工艺。如前所述,当使用具有正性光致抗蚀剂的光掩模时,辐射(UV光)穿过掩模中的透明区域,限定随后用显影剂去除正性光致抗蚀剂材料的区域。当图案化高密度OLED阵列时,使用具有光掩模的正性光致抗蚀剂是特别有利的,因为在随后的OLED颜色的图案化过程中,通过光掩模的不透明区域,底层基板上已经沉积有有机物的区域免受UV光线的影响。具体地,正性光致抗蚀剂和不透明光掩模的组合阻止光刻辐射在光掩模下方穿透到包含对辐射敏感的有机材料的基板和有机器件的区域中。相比之下,使用负性光致抗蚀剂双层系统(例如使用光刻和光掩模)对有机物进行图案化,将负性光致抗蚀剂层下方的基板暴露于用于聚合或硬化负性光致抗蚀剂区域的辐射。因此,在任何后续有机叠层(即附加的OLED颜色)图案化期间,其上沉积有现有有机层的底层基板上的负性光致抗蚀剂下方的任何结构也会暴露于辐射(UV光线)下,从而可能损坏有机层。因此,负性光致抗蚀剂处理中的硬化或聚合步骤所需的辐射暴露可以穿透到负性光致抗蚀剂下面的层,从而损坏下面的有机层。

[0136] 所述三层抗蚀剂系统包括底部含氟聚合物基层、无机转移层和形成图像层的顶部正型抗蚀剂。中间无机转移层充当含氟聚合物基层的保护屏障。该保护性无机转移层的存在有利于顶部正型抗蚀剂图像层的实现。然后可以使用用于正型光致抗蚀剂的常规光刻技术来图案化正型光致抗蚀剂图像层,从而避免先前沉积在基板上的有机材料由于UV光曝光而引起的降解。含氟聚合物基层可以使用全氟化溶剂进行显影并从基板上剥离,该溶剂在剥离过程中对有机材料无害。

[0137] 参照OLED器件使用的术语“有机叠层”是指OLED中包括有机层的层,其中在两个电极之间形成光束。这些层可以包括一个或多个电子传输层、发射层、空穴传输层和空穴注入层,其中发射层是有机层并且其他层可以是无机的、有机的或有机和无机的组合。在其他有机器件中,例如有机太阳能电池,这些层中的每一层中的一个或多个可以包含对光刻中使用的辐射敏感的有机材料。因此,术语“有机叠层”指的是一层或多层,其中一层是由有机材料形成的层并且对于本公开的替代实施方案(即,替代有机器件)可以由单个有机层代替。

[0138] 所公开的三层抗蚀剂系统的中间无机转移层通过防止用于图案化顶部正性光致抗蚀剂材料的有害显影剂渗透直到下面的含氟聚合物基层和存在于所述基层下的任何有机材料而充当关键阻挡层。

[0139] 含氟聚合物基层是牺牲层,其作用是产生用于有机器件、特别是OLED器件的图案

化所需的底切轮廓。本文描述的三层系统采用含氟聚合物基层,在通过中间无机转移层暴露之后,用氧等离子体或反应离子蚀刻(RIE)蚀刻该含氟聚合物基层以产生微腔,优选地具有底切,通过该微腔可以将有机叠层沉积。

[0140] 目前描述的三层抗蚀剂系统允许实施用于以亚 $10\mu\text{m}$ 尺度图案化有机器件和有机发光二极管的光刻技术,其中高度可控的光致抗蚀剂作为顶部正型抗蚀剂图像层。所描述的三层光致抗蚀剂系统可以以可靠的方式进一步剥离有机物,提供高密度OLED阵列,该阵列可扩展至目前无法在目标亚 $10\mu\text{m}$ 尺寸上图案化OLED的基板尺寸。相比之下,现有的使用荫罩的OLED器件不能扩展到平板显示器。尽管本文提供OLED制造作为如何使用本发明的三层光致抗蚀剂系统的示例,但是应当理解,相同的三层光致抗蚀剂制造系统和方法可以用于制造包括有机半导体层的其他器件,例如基于有机的场效应晶体管、有机太阳能电池、光伏电池器件、其他有机半导体器件和有机激光器件。

[0141] OLED通常分为两大类:由小有机分子组成的那些和由有机聚合物组成的那些。OLED是一种发光二极管,其中发射电致发光层包含响应于电流而发光的有机化合物或组件的膜。一般而言,OLED是一种固态半导体器件,其具有设置在阳极和阴极之间并电连接到阳极和阴极的至少一个导电有机层。当施加电流时,阳极注入空穴,阴极将电子注入有机层,注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局域在同一分子上时,就会形成激子,激子是具有激发能态的局域电子-空穴对。当激子通过光电发射机制弛豫时就会发出光。OLED的类型包括但不限于有源矩阵OLED (AMOLED)、顶部发射OLED和底部发射OLED。AMOLED具有完整的阴极层、有机分子层和阳极层。阳极层具有与其平行的薄膜晶体管(TFT)平面以形成矩阵。这有助于根据需要将每个像素切换到其开启或关闭状态,从而形成图像。因此,只要不需要像素或显示屏上出现黑色图像,像素就会关闭,从而延长装置的电池寿命。这是功耗最低的OLED类型,刷新率更快,适合视频。AMOLED的一些用途包括计算机监视器、大屏幕电视和电子标牌或广告牌。顶部发射OLED具有不透明或反射性的基板。顶部发射OLED更适合有源矩阵应用,因为它们可以更轻松地与不透明晶体管背板集成。制造商在智能卡等装置中使用顶部发射OLED显示器。如果发射的光穿过透明或半透明的底部电极和基板,则OLED是底部发射的。

[0142] 通常,在有机器件的制造中,有机层通过精细金属掩模(FMM)或荫罩沉积到有机器件上,这对于创建更大的像素($10\mu\text{m}$ 尺度)是可接受的。然而,要实现高清光场显示器所需的像素密度必须在亚 $10\mu\text{m}$ 范围内。目前公开的三层抗蚀剂系统允许使用传统光刻工艺以更精细的分辨率对有机物进行图案化。此外,本发明的三层系统可用于单个器件上的多次迭代,从而能够在同一基板上制造多个独立的有机叠层结构。首先通过使用正性光致抗蚀剂顶层(不透明光掩模)和中间无机转移层来保护先前沉积的有机层免受辐射降解,中间无机转移层通过防止用于对顶部正性光致抗蚀剂材料进行图案化的有害显影剂的渗透直至下面的含氟聚合物基层以及存在于所述基层下方的任何有机材料来充当关键的阻挡层。

[0143] 在使用光掩模使用光刻技术图案化三层抗蚀剂系统时,暴露至少一个电极以沉积有机叠层或一层或多层有机层。例如,在对OLED器件(或OLED阵列)进行图案化时,有源区被定义为包括暴露的底部电极的区域,该底部电极在应用三层光致抗蚀剂系统之前以阵列形式沉积在基板上。通常,有源区限定将进行第一级电连接的边界,同时预先确定有机器件的图案形状和分辨率。因此,三层抗蚀剂系统相对于有源区的水平偏移也会影响有机物的遮

蔽,较大的偏移预计会导致较少的遮蔽。

[0144] 替代地,在所公开的三层抗蚀剂系统中,使用无掩模光刻(没有物理掩模)的图案化也是一种选择,也称为直写光刻。直写光刻是指能够按照预定布局或图案在不同表面上沉积、去除、分配、改变化学性质或加工各种类型材料的任何技术。在本申请中,可以使用直写光刻来例如以期望的图案曝光正性光致抗蚀剂顶层,以用于在基板或底部电极上沉积有机层。

[0145] 图1A-1C示出了三层聚合物抗蚀剂系统在包括电极的基板上的沉积。图1A示出了沉积含氟聚合物基层之后的基板的横截面。在该实施方案中,基板10在其上沉积有氧化物层12、底部电极14和含氟聚合物抗蚀剂的第一层,本文中称为含氟聚合物基层16。底部电极14可以是诸如氧化铟锡(ITO)的透明材料,或导电聚合物,例如掺杂的聚苯胺、金属薄层例如Ag、Au或Al或其组合。底部电极材料层厚度可以在例如10-100nm的范围内,其中总底部电极材料厚度为 100 ± 10 nm。示出的是单个底部电极,然而应当理解,有机器件可以由多个底部电极组成,这些底部电极可以是未图案化的或图案化的,例如成行或列或其他几何或规则间隔的布置。任选的氧化物层12用于实现基板10和底部电极14之间的改进的粘附性并且可以例如由导电透明氧化物材料形成。透明导电氧化物(TCO)材料的实例包括但不限于氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和氧化铝锌(AZO)。TCO是具有相对较低电阻率和相对较高透射率的导电材料。在使用当前描述的三层系统时,含氟聚合物基层16能够被蚀刻到具有底切的空腔中,用于在制造期间容纳OLED堆叠或其他有机叠层。尽管本文使用了术语“有机叠层”和“有机层”,但是应当理解,包含一层或多层光敏材料的任何半导体器件都可以受益于本发明的光刻方法。

[0146] 用于含氟聚合物基层16的含氟聚合物通常是具有多个碳-氟键的碳氟化合物基聚合物。含氟聚合物材料的特点是对溶剂、酸和碱具有高耐受性,但可以使用氧等离子体或反应离子蚀刻进行蚀刻。一些合适的含氟聚合物基层材料包括无定形含氟聚合物。本系统中使用的含氟聚合物基层16材料优选具有极高的透明度(即,95%或更大的可见光透射比),因为光刻期间的对准可能需要光学透明度。用于含氟聚合物基层的合适材料的一个实例是由AGC Chemicals生产的CYTOP®,其根据其独特的无定形结构进行分类。CYTOP®可溶于某些氟化溶剂,并可用于薄膜涂层以达到亚微米厚度。适用于含氟聚合物基层16的含氟聚合物的另一个实例是Teflon™ AF1600X(AF)。优选地,含氟聚合物不与OLED器件的有机材料发生负面化学相互作用,因为用于剥离含氟聚合物的工艺不得损坏任何先前沉积的OLED堆叠或有机层。在本方法中可以使用旋涂来施加含氟聚合物。在制造中,旋涂可用于将均匀的薄膜(420 ± 20 nm)涂在固体表面上,方法是将薄膜材料涂在挥发性溶剂中,并使用离心力将薄膜铺展到表面上。旋转角速度越高,薄膜越薄。在典型的旋涂程序中,将液体放置在圆形表面的中心,然后快速旋转表面以产生厚度为1-10 μ m的均匀膜。在一个实施例中,通过旋涂来施加含氟聚合物基层16,并以4000RPM的速度旋涂约20-25秒至340-500nm的厚度。应当注意,含氟聚合物基层16的厚度优选为随后沉积的有机材料的厚度的1.25倍。在旋涂过程之后,含氟聚合物基层16被固化。在一个示例性固化过程中,第一阶段(预烘烤)是含氟聚合物基层16在室温下干燥5-30分钟,这去除了气泡。为了进一步使含氟聚合物基层16脱气,任选地在50°C下烘烤10-30分钟以去除任何剩余的气泡。下一阶段是另一次预烘烤,在80-100°C下烘烤30-60°以除去含氟聚合物基层16中的剩余溶剂。最后阶段是最终烘烤,在180-250°C

的温度下烘烤30-60分钟以改善含氟聚合物基层16对基板10的粘附力。取决于基层材料,也可使用含氟聚合物基层的其他固化工艺,以脱气、去除溶剂并改善基底材料的粘附力。应当指出的是,图1A示出了被氧化物层覆盖的基板,然而,所述氧化物层12的存在并不影响所公开的三层抗蚀剂系统,并且含氟聚合物基层16也可以直接沉积在基板上。还应注意的是,虽然提供旋涂作为示例性施加方法,但也可使用其他施加方法来施加含氟聚合物,例如喷涂或其他沉积方法,并且含氟聚合物基层的沉积包括物理沉积和所有加工阶段(预烘烤和最终烘烤步骤)。

[0147] 本方法中的含氟聚合物基层16的厚度优选在100nm至2 μ m之间,并且可以基于要通过含氟聚合物基层16沉积的有机OLED材料的厚度来选择。含氟聚合物基层的厚度层16还应当足以提供所需的平坦化。在考虑OLED阵列时,含氟聚合物应使用不与OLED材料相互作用或相互作用非常弱的溶剂。当在包括OLED器件的基板10上图案化第二OLED器件阵列时,这一点尤其重要。优选地,含氟聚合物基层的最小厚度或高度应为将沉积在基层顶部用于剥离的有机物的厚度的约1.25倍。将含氟聚合物基层高度设计为仅比沉积的叠层高一点,使得能够通过三层系统沉积叠层,并具有足够的空间来容纳含氟聚合物基层底切下方的所有层。例如,在OLED中,1.25 $\times$ 红色有机叠层的高度可能为 308 ± 30.5 nm,1.25 $\times$ 绿色有机叠层的高度为 258 ± 30 (12%) nm,或1.25 $\times$ 蓝色有机叠层的高度为 238 ± 35 (15%),表明含氟聚合物基层16的最小厚度分别为385nm、322.5nm和297.5nm。含氟聚合物基层16的最大厚度和总体三层抗蚀剂系统叠层高度可通过模拟和/或实验来确定。如果三层系统中的层太厚和/或在含氟聚合物基层16中没有充分形成所需的底切,则可能出现遮蔽效应。该遮蔽效应可导致来自含氟聚合物基层16的侧壁的不均匀的有机层厚度,阻挡或“遮蔽”底部电极46的有源区,从而阻止均匀沉积。一般来说,三层抗蚀剂叠层的总高度优选应尽可能地最小化,以普遍提高有机物沉积的均匀性并减少遮蔽效应。根据本发明的实施方案,假设正型抗蚀剂图像层和无机转移层的厚度分别限制为500nm和100nm,则含氟聚合物基层16的高度不应超过530nm。还优选的是,实际最小含氟聚合物基层16厚度应当在340-400nm的范围内,同时保持1.25 $\times$ 有机叠层高度的比率。

[0148] 为了说明的目的,图1A描绘了基板10上的单个底部电极14,然而应当理解,基板10可以具有附加的有机或OLED器件以及沉积在其上的多个电极,这些电极在图1A的放大的剖面图中未示出。由于在沉积有机层和其他层之后使用剥离来去除三层光致抗蚀剂系统,因此三层光致抗蚀剂系统的剥离方法必须避免损坏任何沉积的有机层或OLED结构或其他化学敏感结构。

[0149] 图1B示出了沉积无机转移层之后的基板的横截面。所示的基板10在其上依次层叠有氧化物层12和底部电极14、含氟聚合物基层16和直接沉积在含氟聚合物基层16上的无机转移层18。无机转移层18负责用于掩蔽从三层抗蚀剂系统的顶层到含氟聚合物基层16的图案。有多种电介质和金属可以用作中间无机转移层18的合适材料。这些材料相对于光致抗蚀剂层材料对氧等离子体的选择度较强,这也使得中间无机转移层18相对较薄。对于氧等离子体蚀刻也比含氟聚合物膜具有选择性的膜将是用于中间无机转移层18的合适材料。这些材料包括但不限于诸如铝之类的金属,或者诸如二氧化硅之类的电介质。可以使用诸如蒸发或溅射的物理气相沉积技术、诸如等离子体增强化学气相沉积的化学气相沉积技术、或旋涂工艺来沉积膜。优选地,沉积中涉及的温度不应超过约120 $^{\circ}$ C以避免损坏任何有机材

料。

[0150] 图1C示出了在沉积正型光致抗蚀剂图像层从而形成三层抗蚀剂系统之后的电极基板的横截面。所示的基板10上依次层叠有氧化物层12、底部电极14、含氟聚合物基层16、中间无机转移层18和直接沉积在无机转移层18上的正型光致抗蚀剂顶层,本文称为正型光致抗蚀剂层20。正型光致抗蚀剂层20负责记录用于光刻的光掩模的图像。一旦用UV光图案化,正型光致抗蚀剂层20被称为图像层。如前所述,光致抗蚀剂分为正型和负型。当正性光致抗蚀剂暴露在UV光下时,会发生化学变化并变得可溶解于蚀刻。因此,通过蚀刻仅去除光致抗蚀剂的曝光区域,而光致抗蚀剂的未曝光区域保持不溶解。替代地,对于负性光致抗蚀剂,暴露于UV光或光刻辐射的光致抗蚀剂区域变得不溶解于蚀刻。这里使用UV光作为可用于光刻图案化的辐射的实施例,然而应当理解,基于光致抗蚀剂层的性质可使用一定范围的波长。正性光致抗蚀剂在光刻过程中更容易控制,因为它们通常保持其尺寸并可以接受辐射图案,具有更好的抗蚀刻性,具有优异的分辨率,并且具有良好的热稳定性。可以通过化学蚀刻去除光致抗蚀剂层。化学蚀刻技术包括但不限于使用显影剂、等离子体蚀刻、反应离子蚀刻和离子束铣削。

[0151] 在所公开的三层抗蚀剂系统中,正型光致抗蚀剂层20需要具有足够的厚度以用作蚀刻无机转移层18的掩模,其与其他光刻系统所需要的相比薄。正型光致抗蚀剂层20还优选沉积在平面表面上,在这种情况下是平面无机转移层18,因此其不受由其沉积在其上的形貌决定的最小厚度的限制。这些因素使得顶部正型光致抗蚀剂层20比单层抗蚀剂系统可能的情况薄得多,从而能够在其上成像更高分辨率的图案,导致本系统能够沉积更高分辨率和更小的有机器件。正型光致抗蚀剂层20可以使用多种技术来沉积,例如使用旋涂技术、喷涂技术或浸涂技术。旋涂是优选的方法,因为它可以在涂覆过程中进行更精细的控制并减少层厚度。正型光致抗蚀剂层20的膜厚可以薄至数十纳米至数微米。应仔细控制涂覆过程中使用的烘烤程序,以避免有机材料的热损坏,同时使正性光致抗蚀剂固化。在当前情况下,已发现正性光致抗蚀剂顶层20的烘烤温度限制不超过120°C是可接受的。应当理解,提及顶部正光致抗蚀剂层20的沉积包括光致抗蚀剂的物理沉积以及包括干燥、固化、脱气和烘烤步骤的所有加工阶段。

[0152] 应当考虑正型光致抗蚀剂层20的材料选择标准,使得抗蚀剂材料提供对无机转移层18的强粘附力,并且正型光致抗蚀剂层20足够薄以在含氟聚合物基层蚀刻步骤期间被氧等离子体完全去除。适合的正型光致抗蚀剂层20的材料包括但不限于市售的与普通显影剂和剥离剂相容且膜厚合适的正型光致抗蚀剂。在一个实施例中,正性光致抗蚀剂可由苯酚-甲醛酚醛清漆树脂配制。合适的正性光致抗蚀剂的具体实例是来自Micro Chemicals的AZ®1500系列正性光致抗蚀剂的那些正性光致抗蚀剂。

[0153] 图2A-2F示出了根据本方法图案化三层光致抗蚀剂系统以及在暴露的电极上沉积有机层的方法。有机层可以是有机叠层或多个层,其中至少一层由有机材料组成。图2A示出了在正型光致抗蚀剂图像层的光刻之后具有电极和三层抗蚀剂系统的基板的横截面。所示的基板10上依次层叠有氧化物层12和底部电极14,以及所公开的三层抗蚀剂系统,该三层抗蚀剂系统包括含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20。使用光刻技术来图案化正型光致抗蚀剂层20,以暴露底部电极14上方的无机转移层18,有机层将沉积在底部电极14上。可以使用光掩模对正型光致抗蚀剂层20进行显影。在图案化的实施例中,UV

光通过光掩模以期望的图案施加到正型光致抗蚀剂层20上,并且正型光致抗蚀剂层20的位于光掩模的UV透明区域下方的曝光区域变得蚀刻可溶。然后,蚀刻工艺去除正型光致抗蚀剂层20的可溶区域,从而将期望的图案转移到正型光致抗蚀剂层20。在该实施方案中,使用可以包含氢氧化物的显影剂来执行蚀刻,氢氧化物诸如例如为氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化四甲铵或其他合适的材料。显影剂通常具有有限的有用稀释范围。高浓度稀释液具有高感光度并允许更快的拍照速度,但它们受到高暗膜损失和对比度降低的限制。浓度越稀,对比度越高,并在曝光的抗蚀剂和未曝光的抗蚀剂之间提供更大的选择性。这些需要更长的显影时间或增加曝光能量,并且对单色曝光的驻波效应具有更高的敏感性。钠基缓冲显影剂可提供最佳的过程控制,同时最大限度地减少对铝表面的侵蚀。钾基缓冲显影剂可提供最佳的过程控制,同时通过使用流动性较小的钾离子来最大限度地降低污染风险。在一个实施例过程中,显影剂可以具有约1:4的稀释比、约15-25秒的显影时间和约55-65秒的水冲洗时间。正型光致抗蚀剂层20应当在通过光掩模的UV光曝光之后用显影剂显影,注意显影剂溶液不与无机转移层18反应或仅有限地与无机转移层18反应。如果需要曝光后烘烤工艺以便正型光致抗蚀剂层20进行进一步去除溶剂,则温度不应超过会使有机材料不稳定或损坏的温度,例如120°C。

[0154] 图2B示出了在蚀刻无机转移层18之后的基板、电极和三层抗蚀剂系统的横截面。所示的基板10在其上依次层叠有氧化物层12和底部电极14,以及包括含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20的所公开的三层抗蚀剂系统。通过湿法蚀刻工艺将在顶部正型光致抗蚀剂层20中形成的图案转移至无机转移层18。

[0155] 存在多种蚀刻技术,包括利用化学蚀刻剂的湿法蚀刻和利用等离子体的干法蚀刻,也称为等离子体蚀刻。等离子体蚀刻是一种加工技术,使源材料的表面在微观尺度上变得更加粗糙。这是通过使用反应气体(例如氧气)来实现的,从而改变被蚀刻的源材料的化学特性和物理特性。这种化学效应是由反应气体产生的,反应气体与被蚀刻材料的表面分子稳定地发生反应并结合。高能离子造成物理效应,因为它们物理撞击源材料的表面原子,从而将它们移动到气相。理想情况下,等离子体配方应处于相对较高的压力和较低的功率下,以便能够产生底切。在该实施方案中,蚀刻无机转移层18,将顶部正型光致抗蚀剂层20中形成的图案转移至无机转移层18。该转移应优选形成底切区域22。使用高压和低功率配方蚀刻无机转移层18将产生所需的底切区域22。例如,对于340-400nm厚度的含氟聚合物基层16和100nm厚度的无机转移层18,已经发现约0.33-0.35 μm 的最小偏移或底切长度可以防止有机层在底部电极有源区46上方的遮蔽和不均匀沉积。优选地,用于去除由正型光致抗蚀剂层20产生的图案下方的无机转移层18的蚀刻等离子体和条件不会损坏正型光致抗蚀剂层20或下面的含氟聚合物基层16。湿法或干法蚀刻可用于蚀刻所公开的三层抗蚀剂系统的无机转移层18。优选地,用于去除由正型光致抗蚀剂层20形成的图案中的无机转移层18的干蚀刻期间的蚀刻等离子体和条件、或者湿蚀刻期间的化学相互作用不会损害正型光致抗蚀剂层20或下面的含氟聚合物基层16。根据蚀刻无机转移层18的方法的选择,可以产生小的底切22,其理想地在加工期间将被最小化。

[0156] 图2C示出了在用氧等离子体或含氟溶剂蚀刻含氟聚合物基层之后的基板、电极和抗蚀剂系统的横截面。所示的基板10上依次层叠有氧化物层12和底部电极14、含氟聚合物基层16以及图案从无机转移层18转移至含氟聚合物基层16的无机转移层18。图案转移程序

可以使用例如反应离子蚀刻 (RIE) 工艺,例如氧等离子体蚀刻来去除含氟聚合物基层16的区域以暴露底部电极14,底部电极14是电有源区,在底部电极14上将沉积有机叠层或有机层。理想地,反应离子蚀刻不会对用于OLED或有机器件操作的下面的氧化物层12、底部电极14或基板10产生负面影响或造成损坏。另外,优选地,含氟聚合物基层16的图案化蚀刻将在剩余无机转移层18下方稍微侧向地进行,以产生横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38,这对于剥离过程来说是理想的。在一个实施例中,横向底切轮廓24的长度可以被限制为 $\geq 0.25\mu\text{m}$ 。下面的底部电极14还可以通过三层抗蚀剂中的开放图案而可接近,并且可以在有机物沉积之前进行处理。纵向底切轮廓相对于基板10的法线的角度可以变化。在优选实施例中,纵向底切轮廓38相对于基板10的角度优选地与横向底切轮廓成至少30度。蚀刻含氟聚合物基层并产生底切可以使用蚀刻处理来完成,例如使用UV臭氧或氧等离子体。横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38可以使用蚀刻工艺以与在无机转移层18中形成类似的方式形成。横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38是防止遮蔽和覆盖精度所需的最小偏移,横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38均特定于含氟聚合物基层16和无机转移层18的高度,并且如果有机叠层高度改变则改变。一般而言,应当避免将含氟聚合物基层16的高度扩大到超过530nm,除非通过扩大水平偏移、降低侧壁角度和/或降低其他层的厚度来解决。已经发现,保持和最小化含氟聚合物基层16的侧壁角度避免了由于无机转移层18上方的顶部边缘的限制因素而导致的过度遮蔽。值得注意的是,蚀刻电极14上方的含氟聚合物基层16还基本上去除了剩余的正型抗蚀剂图像层20。

[0157] 优选地,通过氧等离子体或使用反应等离子体的反应离子蚀刻 (RIE) 来蚀刻底部含氟聚合物基层16,以去除沉积在基板上的材料。因此,含氟聚合物基层16应当在氧或反应离子蚀刻工艺中具有良好的选择度。蚀刻选择度可以描述为材料之间蚀刻速率的比率。蚀刻选择度的公式为:

$$[0158] \quad \text{选择度} = \frac{\text{蚀刻速率}_{\text{材料A}}}{\text{蚀刻速率}_{\text{材料B}}}$$

[0159] 选择性蚀刻描述了其中第一材料比第二材料蚀刻得更快的过程。结果是在特定时间段内去除的每种材料的数量的差异。例如,对掩模材料的选择性蚀刻意味着掩模仅稍微变薄,而要蚀刻的感兴趣材料则去除了更多材料。掩模的选择性蚀刻使得掩模变得更薄,并提高了在蚀刻材料中实现更垂直轮廓的能力。在由材料层组成的其他实施例中,选择性地蚀刻一种材料并选择性地停止在下面的材料上可能是有用的。有多种电介质和金属可用作中间无机转移层18的合适材料。与典型的第一抗蚀剂层材料相比,这些材料对氧等离子体的选择度很强,这也使得该层相对较薄。在光学光刻中,另一个考虑因素是掩模图案与基板10上的特征的对准。该中间无机转移层18可以薄至数十纳米至数百纳米厚。可以使用的膜的实例包括诸如铝、铬之类的金属,或者诸如二氧化硅之类的电介质。应当注意,任何对氧等离子体蚀刻比含氟聚合物膜具有高选择性的膜都是合适的。可以使用诸如蒸发或溅射的物理气相沉积技术、诸如等离子体增强化学气相沉积的化学气相沉积技术、或旋涂工艺来沉积膜。优选地,沉积中涉及的温度不应超过约120°C以避免损坏任何有机材料。通常优选的是,无机转移层18对于用于对准的光的波长是透明的。理想地,当执行氧等离子体蚀刻工艺以将图案从无机转移层18转移到含氟聚合物基层16时,无机转移层18对氧等离子体具有

良好的选择度。透明或半透明材料的选择将有利于对准目的,因此, SiO_2 也是无机转移层材料的候选材料。一种考虑是 SiO_2 具有低应力,以维持顶部正型光致抗蚀剂图像层的沉积。

[0160] 图2D示出了沉积有机叠层之后具有电极和抗蚀剂系统的基板的横截面。所示的基板10在其上依次层叠有氧化物层12和底部电极14、具有横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38的含氟聚合物基层16、以及在将图案从无机转移层18转移到含氟聚合物基层16之后的无机转移层18。图2D进一步示出了在底部电极14的有源区46的顶部上沉积有机叠层26之后的本公开的实施方案。在该实施方案中,有机叠层26包括至少一层适合于创建OLED器件的有机材料。在有机器件的替代实施方案中,有机叠层26可以是单个有机层。在一个实施例中,使用热蒸发沉积来沉积有机堆叠26的各层。蒸发沉积可以定义为其中源材料在真空中蒸发的薄膜沉积方法。真空允许蒸气粒子直接行进至目标物体(基板10),在那里它们凝结回固态。

[0161] 荫罩可用于蒸发沉积,其中蒸发气体穿过荫罩中的开口行进到底部电极14上,使得对应于开口的下部部分的宽度的有机叠层26形成在底部电极14上。这可以防止在蒸发期间产生遮蔽效应或减小有机叠层26的内部阴影和外部阴影的宽度。荫罩通常是微结构或模板,用于精确地限定器件区域,用于沉积、蚀刻或适合加工基板的各种应用。当将有机叠层26沉积在底部电极14上以避免遮蔽效应时,精度尤其重要。遮蔽效应可能导致有机叠层26不完全覆盖底部电极46的有源区,从而由于有机叠层26层在底部电极有源区46的周边处的厚度减小而导致底部电极有源区46的该周边的性能下降和边缘效应。这可能进一步导致OLED器件的电学特性和光学特性非最佳。通过使用用于精确沉积的荫罩以及通过在蚀刻期间在含氟聚合物基层中形成横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38,可以减少遮蔽效应。横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38允许有机叠层26沉积在延伸底部电极有源区46的宽度的限定器件区域上。有机叠层26的厚度优选小于含氟聚合物基层16的厚度,以便在含氟聚合物基层16中形成最佳横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38。

[0162] 对于OLED器件,有机叠层26的有机层可以包括但不限于一层或多层电子传输层(ETL)、发射层(EML)、空穴传输层(HTL)和空穴注入层(HTL)。部分地由沉积在底部电极14上的包括至少单个有机层的有机叠层26创建的有机器件也可以是微腔OLED(MCOLED)器件。微腔有机发光二极管(MCOLED)是这样的器件:其中OLED的材料结合在微腔中,该微腔由两个反射表面(以介电材料和金属材料的某种组合,以反射特定范围内的光的方式布置)限定。在MCOLED器件中,构成有机叠层26的有机材料以材料厚度 d_j 布置,其具有光路长度 L_j ,其中 $L_j = n_j \times d_j$,并且其中 n_j 是OLED材料的折射率。反射表面之间的材料的光路长度之和被设计为等于 $\frac{m\lambda_i}{2}$,其中 λ_i 是MCOLED的峰值设计波长。可以通过改变反射表面之间的一种或多种材料的厚度,或者通过添加一层或多层附加填充材料层来改变MCOLED中的光路长度。在OLED结构中使用微腔可以减小OLED的光谱宽度,降低角输出,并提高整体效率。

[0163] 图2E示出了在去除三层抗蚀剂系统的剥离程序之后具有电极和有机叠层的基板的横截面。示出有机叠层26在剥离程序之后沉积在基板10上的底部电极14和氧化物层12上。含氟聚合物基层、剩余的无机转移层和光致抗蚀剂图像层的剥离是通过将基板10及其后续层浸入氟化溶剂或含氟溶剂中来实现的,该氟化溶剂或含氟溶剂与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层,但不与有机叠层26的材料相互作用或者与有机叠层26的材料非常弱地相互作用。在剥离之后,有机叠层26材料以期望的图案保留在基板10上。由于低

表面张力,含氟溶剂(也称为氟化溶剂)可以渗透含氟聚合物基层16的表面,同时在基板10表面上保持温和。含氟溶剂对有机叠层26无害,使得含氟聚合物基层及其相容的含氟溶剂非常适合在沉积有机叠层26之后剥离三层抗蚀剂系统的含氟聚合物基层。可在剥离程序中使用的氟化溶剂的实例包括但不限于92-97%1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚/3-8%乙醇,100%1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、46-54%反式-1,2-二氯乙烯/43-52%1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚、46-55%反式-1,2-二氯乙烯/43-52%1,1,2,2-四氟乙基-2,2,2-三氟乙基醚/1-3%乙醇。

[0164] 图2F示出了其上沉积有电极、有机叠层和阴极的基板的横截面。有机叠层26沉积在基板10上的底部电极14和氧化物层12的顶部上,并且还示出了沉积之后的顶部电极28。应当注意,在该配置中,顶部电极28是阴极并且底部电极14是阳极,这导致直接OLED器件。应当理解,电极也可以被倒置,并且所公开的三层抗蚀剂系统也可以与直接和倒置OLED配置一起使用。如果OLED器件被倒置,则底部电极14将是阴极并且顶部电极28将是阳极。顶部电极28可以是诸如氧化铟锡(ITO)的透明材料或诸如例如掺杂的聚苯胺的导电聚合物,或诸如Ag、Au或Al的金属薄层,或它们的组合,并且可以通过热蒸发沉积来沉积。

[0165] 图3示出了其上沉积有第一底部电极14a和第一颜色OLED有机叠层26a的基板10上的所公开的三层抗蚀剂系统的横截面。在具有多种颜色的OLED有机叠层的多色OLED阵列的构造中,每种颜色的有机叠层可以分层到基板上的不同系列或组的底部电极上。所公开的三层系统具有含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20的三层结构。如图所示,基板10在其上沉积有多个底部电极。在第一颜色应用中,通过三层抗蚀剂系统暴露第一底部电极14a,在第一底部电极14a顶部沉积第一颜色OLED有机叠层26a并且使用氟溶剂去除剩余的三层抗蚀剂。为了准备用于第二或更多彩色OLED的基板和阵列,在第二三层抗蚀剂系统中第一颜色OLED有机叠层26a、暴露的基板10和其他底部电极(其实例是14b)被完全覆盖,该第二三层抗蚀剂系统包括含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20。然后将用于第二或连续颜色的图案施加到正型光致抗蚀剂层20以暴露无机转移层18以用于在第二或连续底部电极14b上图案化第二颜色OLED有机叠层,如前所述。注意,虽然图3中示出了用于第一和第二颜色OLED器件(分别为14a和14b)的单个底部电极,但是应当理解,该方法的实施方案将包括一系列或多个底部电极14a和一系列或多个底部电极14b。

[0166] 图4示出了具有OLED器件的基板的横截面,该OLED器件包括具有沉积在第一电极上的OLED堆叠的电极和没有OLED堆叠的第二电极14b。在该实施方案中,OLED堆叠26a沉积在第一底部电极14a上,第一底部电极14a位于基板10的顶部上,并且包括以下各层中的一个或多个:空穴注入层(HIL)50、空穴传输层(HTL)52、发射层(EML)54、电子传输层(ETL)56和电子注入层(EIL)58。除了发射层54之外,空穴层注入层(HIL)50、空穴传输层(HTL)52、电子传输层(ETL)56和电子注入层(EIL)58中的一个或多个也可以由有机材料或分子构成并且被认为是有机层。电子传输层(ETL)56可以是能够促进电子从相关电极传输到发射层的任何基本上透明的材料。可用于ETL 56的材料的实例包括但不限于2-(4-联苯基)-5-苯基-1,3,4-恶二唑(PBD)、丁基PBD、以及掺杂在惰性聚合物(例如聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)或聚(碳酸酯))中的PBD或丁基PBD。发射层由通过空穴注入层(HIL)50从电极层接受电子的有机分子或聚合物构成。发射层(EML)是包含一种或多种有机材料的有机层,该有机材料可包

包括但不限于Alq(三(8-羟基喹啉)铝)、芳香烃、聚(亚苯基亚乙烯基)、恶二唑和二苯乙烯衍生物。EML54材料可以任选地包括掺杂有发射材料的稳定的非发射主体主要成分材料,其能隙小于EML 54的主要成分材料的能隙。空穴传输层(HTL)52可以是任何能够促进空穴传输至EML层54的基本上透明的材料,在EML层54处发生电子-空穴复合。用于HTL 52的合适材料的实例可包括但不限于有机材料,例如二胺(例如,N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺)和聚(亚苯基亚乙烯基)。含氟聚合物基层16、中间无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20被示出沉积在OLED堆叠26a以及第二电极14b的顶部上。所示的器件配置处于制造中期,并准备好进行第二光刻和蚀刻序列以暴露第二电极14b以沉积第二OLED堆叠。

[0167] 为了制造三层系统,在一个实施例中,用CT-Solve180稀释CYTOP®含氟聚合物基层,并使用真空室去除由于搅拌而产生的任何气泡。使用旋涂技术将基层涂覆到基板上以获得约 420 ± 20 nm的膜。使用Filmetrics测量工具测量基层的厚度。然后将含氟聚合物基层在室温下烘烤15分钟,然后在105°C下烘烤30分钟。然后使用磁控溅射在室温下将无机转移层沉积在CYTOP基层的顶部,厚度为50-100nm。然后在基板、基层和无机转移层上旋涂厚度为500-600nm的AZ®1505正性光致抗蚀剂(正型光致抗蚀剂图像层),从而完成三层光致抗蚀剂系统的沉积。然后将抗蚀剂在100°C下烘烤2分钟,并再水化5分钟。随后使用直写光刻将三层系统暴露在UV光下,然后使用AZ®400K显影剂进行显影。

[0168] 图5A示出了用于使用所公开的三层抗蚀剂系统在其上已沉积有第一颜色OLED结构的基板上图案化第二颜色OLED的光刻的UV曝光阶段的横截面。所示的基板10上依次沉积有任选的氧化物层12、第一底部电极14a上的第一彩色OLED有机叠层26a、以及包括含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20的三层光致抗蚀剂系统。然后使用三层光致抗蚀剂系统对第二底部电极14b上的第二颜色OLED有机叠层进行图案化。在三层光致抗蚀剂系统中,使用光刻工艺对正型光致抗蚀剂层20进行图案化。光掩模34具有UV光线可以穿透的透明区域42和阻挡UV光线到达正型光致抗蚀剂层20的不透明区域44。光掩模34的透明区域42允许UV光线穿透到下面的正型光致抗蚀剂层20材料。相反,光掩模34的不透明区域44防止UV光线穿透到光掩模34下方的材料,从而保护下方的有机叠层26a并仅暴露电极上方的区域,在电极上方应沉积第二颜色有机叠层。在所公开的三层抗蚀剂系统的情况下,光掩模34的不透明区域44覆盖第一颜色OLED有机叠层26a上方的材料。正型光致抗蚀剂是在正型光致抗蚀剂层20中的正性抗蚀剂被紫外光降解之后,光致抗蚀剂的曝光区域变得可溶于光致抗蚀剂显影剂的光致抗蚀剂类型。通常,UV光优选具有100-450nm的波长,更优选300-450nm。光掩模34的不透明区域44下方的正型光致抗蚀剂的未曝光区域保持不溶于光致抗蚀剂显影剂。正性光致抗蚀剂在本领域中是公知的并且高度可控,然而,由于其显影剂对有机材料的破坏性,传统上在有机器件图案化时无法使用正性光致抗蚀剂。在当前情况下,用于溶解暴露于UV光的部分正型光致抗蚀剂的显影剂不会渗透无机转移层18,从而保护下面的有机叠层。负性光致抗蚀剂并不常用,因为由于溶剂吸收导致暴露的交联区域发生膨胀,分辨率受到限制。在三层光致抗蚀剂系统中使用正性光致抗蚀剂可以受益于正性光致抗蚀剂的耐蚀刻性、优异的分辨率和热稳定性。在本三层系统中使用光掩模实现正型光致抗蚀剂的另一优点在于,当图案化第二颜色OLED结构时,第一颜色OLED有机叠层26a受到保护免于UV曝光。在正型光致抗蚀剂层20的显影期间,无机转移层18用作阻挡层,保护

有机叠层26a免受显影剂的影响,显影剂对有机材料非常有害。三层抗蚀剂系统特别有利于在单个基板10上图案化多个有机器件,特别是多色OLED阵列。这通过图案化第一颜色的OLED阵列,然后随后图案化第二颜色和然后第三颜色(如果需要)来实现,光掩模仅暴露有机叠层沉积所需的那些底部电极。

[0169] 图5B示出了在具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极以及正型光致抗蚀剂图像层图案化之后的三层抗蚀剂系统的基板的横截面。包括第一颜色有机叠层26a的现有第一颜色OLED结构已经形成在第一底部电极14a上,并且第二颜色正在形成在同一基板10上的第二底部电极14b上。具有含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20的该三层系统覆盖基板及基板上的电极和有机叠层。在第二颜色OLED的图案化工艺的下一步骤中,使用光掩模将期望的图案转移到正型光致抗蚀剂层20,然后使用显影剂进行显影。无机转移层18充当屏障,保护有机叠层26a免受显影剂的影响。如果需要曝光后烘烤工艺来去除过量溶剂,则温度不应超过可能损坏有机叠层26a中的有机层的温度。

[0170] 图5C示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极以及在蚀刻无机转移层之后的三层抗蚀剂系统的基板的横截面。基板10上具有氧化物层12、包括形成在第一底部电极14a上的第一颜色有机叠层26a的现有的第一颜色OLED结构、在同一基板10上的第二底部电极14b、以及三层系统,该三层系统具有含氟聚合物基层16、无机转移层18和正型光致抗蚀剂层20。在图案化第二颜色OLED的工艺的下一步骤中,形成在正型光致抗蚀剂层20中的图案随后使用第一转移程序通过正型光致抗蚀剂层20中的开口被转移到无机转移层18。在正型光致抗蚀剂层20中的开口下方蚀刻无机转移层18的转移程序可以是但不限于:湿化学蚀刻或干蚀刻技术例如反应离子蚀刻(RIE)技术。第一转移程序将导致图案化无机转移层18,从而形成底切区域22,留下无机转移层18的剩余未图案化区域40。底切区域22可以通过无机转移层18的受控蚀刻来形成,以使用光刻复制在正型抗蚀剂图像层20中形成的图案,然后允许额外的蚀刻时间以形成所需的底切22。优选地,正型抗蚀剂图像层20对无机转移层18的蚀刻选择度为约0.78-0.82之间。

[0171] 图5D示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、第二电极以及在蚀刻含氟聚合物基层之后的抗蚀剂系统的基板的横截面。基板10具有任选的氧化物层12、现有的第一颜色OLED结构、同一基板10上的第二底部电极14b以及三层抗蚀剂系统的剩余层,即无机转移层18和含氟聚合物基层16,该现有的第一颜色OLED结构包括形成在第一底部电极14a上的第一颜色有机叠层26a。在图案化第二颜色OLED时,使用第二转移程序将图案从无机转移层18转移到含氟聚合物基层16,该第二转移程序可以是但不是限于反应离子蚀刻(RIE)程序,例如氧等离子体蚀刻程序。第二转移程序导致含氟聚合物基层16图案化,从而形成横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38,留下无机转移层的剩余未图案化区域40。偏移值决定横向底切24。例如,对于340-400nm的含氟聚合物基层16厚度和100nm的无机转移层18厚度,需要约0.33-0.35 μm 的最小偏移以防止遮蔽和有机叠层在底部电极有源区46b上方的不均匀沉积。剩余的正型光致抗蚀剂图像层通过蚀刻图5C中的含氟聚合物基层16的显影工艺而被去除,已被去除,并且已在三层抗蚀剂系统中形成图案化开口。

[0172] 图5E示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层、具有在热蒸发第二有机叠层之后沉积在其上的第二有机叠层的第二电极的基板的横截面。基板10具有沉积在其上的任选的氧化物层12以及第一颜色OLED结构,该第一颜色OLED结构包括底部电极14a和

第一颜色有机叠层26a,以及在其上方的保护性含氟聚合物基层16和在未图案化区域40下方的无机转移层18。在使用三层抗蚀剂系统图案化第二颜色OLED器件时,通过无机转移层18和含氟聚合物基层16中的图案化开口将第二颜色有机叠层26b沉积在第二颜色底部电极14b的顶部上。含氟聚合物基层16的横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38允许使用蒸发沉积来沉积有机物。在一个实施例中,第二颜色有机叠层26b通过来自点源的热蒸发来沉积。荫罩可以用于蒸发沉积,其中蒸发气体通过荫罩中的开口行进到底部电极14b上,使得与开口下部部分的宽度相对应的有机叠层26b形成在底部电极14b上。该工艺防止在蒸发期间产生遮蔽效应或减小有机叠层26b的内阴影和外阴影的宽度。荫罩通常是微结构或模板,用于精确地限定器件区域,用于沉积、蚀刻或适合加工基板的各种应用。当将有机叠层26b沉积在底部电极14b上以避免遮蔽效应时,精度尤其重要。遮蔽效应可能导致有机叠层26b不完全覆盖底部电极有源区46,这可能由于有机叠层26b层在底部电极有源区46的周边的厚度减小而导致底部电极有源区46的周边的性能下降和边缘效应。这可能进一步导致OLED器件的非最佳的电特性和光学特性。通过使用用于精确沉积的荫罩以及通过在含氟聚合物基层中形成横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38,可以减少遮蔽效应。横向底切轮廓24和纵向底切轮廓38允许有机叠层26沉积在延伸底部电极有源区46的宽度的限定器件区域上。

[0173] 图5F示出了具有在第一电极上图案化的第一颜色有机叠层以及在剥离过程之后具有第二有机叠层的第二电极的基板的横截面。为了去除三层抗蚀剂系统的剩余层,特别是含氟聚合物基层、无机转移层和形成在无机转移层顶部的有机叠层,执行剥离程序,并得到所得的双色有机叠层阵列如图所示。通过将基板10浸入与含氟聚合物基层相互作用并溶解含氟聚合物基层但不与有机叠层26a、26b相互作用或非常弱地相互作用的溶剂中来实现剥离。在剥离之后,有机叠层26a、26b的OLED材料将与氧化物层12一起以期望的图案留在基板10上。

[0174] 图5G示出了基板上的多色OLED阵列的横截面,该多色OLED阵列包括图案化在第一电极上的第一颜色OLED和图案化在第二电极上的第二颜色OLED。最终的制造步骤包括将顶部电极28a、28b沉积在有机叠层26a、26b的顶部上,并且所得的OLED阵列如图所示。有机叠层26a、26b分别形成在底部电极14a、14b上。底部电极14a、14b形成在包括氧化物层12的基板10上,并且顶部电极28a、28b在该实施方案中是阴极。顶部电极28a、28b可以包括例如反射金属、半透明薄膜金属或透明导电氧化物,例如氧化铟锡(ITO)、掺氟氧化锡(FTO)或掺铝氧化锌(AZO)和掺铟氧化锌(IZO),或掺镓氧化锌(ZnO)。例如,可以利用溅射、蒸发或旋涂技术来沉积底部电极14a、14b。

[0175] 图6A示出了在三层抗蚀剂系统的正型光致抗蚀剂层的光刻显影之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。图6B示出了在三层抗蚀剂系统的正型光致抗蚀剂层的光刻显影之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。图6C示出了在三层抗蚀剂系统的正型光致抗蚀剂层的光刻显影之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0176] 然后使用湿法蚀刻技术蚀刻无机转移层,如图7所示。图7示出了蚀刻之前的晶片60和蚀刻过程之后的同一晶片62上的无机转移层。在一个实施方案中,蚀刻剂溶液可以是例如磷酸、硝酸、乙酸和/或水中的一种或多种。可以在第一转移层湿法蚀刻步骤和第二转移层湿法蚀刻步骤之间使用不同的蚀刻方法来执行附加的中间蚀刻步骤。

[0177] 图8A示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶

视图图像。图8B示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。图8C示出了在无机转移层的湿法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0178] 图9A示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像。使用干法蚀刻技术用 O_2 等离子体蚀刻含氟聚合物基层。图9B示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第二图案的顶视图图像。图9C示出了在含氟聚合物基层的干法蚀刻之后使用光学显微镜捕获的第三图案的顶视图图像。

[0179] 图10示出了由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 捕获的含氟聚合物基层中的底切的剖面图图像。使用高压低功率 O_2 等离子体工艺30分钟创建便于剥离CYTOP基层的底切。发现在用较小压力和高功率的垂直 O_2 等离子体蚀刻对CYTOP基层进行干法蚀刻期间,线48形成并从无机转移层的侧壁悬挂,朝底切区域22弯曲,如图10所示。确定这些线48是CYTOP不会引起任何剥离问题,然而,对基层蚀刻的轻微修改成功地去除了它们。图11A示出了在成功图案化第一图案的三层抗蚀剂系统之后由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 捕获的顶视图图像。图11B示出了由FESEM捕获的侧面轮廓图图像,进一步示出了在第一图案的CYTOP基层中形成的底切的侧面轮廓。图11C示出了在成功图案化第一图案的三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的等距视图图像。

[0180] 图11A示出了在沉积有机层之前对于第一图案成功图案化三层抗蚀剂系统之后由场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 捕获的顶视图图像。图11B示出了由FESEM捕获的侧面轮廓图图像,进一步示出了在沉积有机层之前在第一图案的含氟聚合物基层中形成的底切的侧面轮廓。图11C示出了在沉积有机层之前对于第一图案成功图案化三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的等距视图图像。

[0181] 图12示出了在沉积有机层之前对于第二图案成功图案化三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的顶视图图像。

[0182] 图13A示出了在沉积有机层之前对于第三图案成功图案化三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的顶视图图像。图13B示出了在沉积有机层之前对于第三图案成功图案化三层抗蚀剂系统之后由FESEM捕获的等距视图图像。

[0183] 为了实现三层光致抗蚀剂系统的所有剩余成分的剥离,将基板浸入CT-Solve100E中并进行超声处理。图14A示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第一图案的顶视图图像,示出了准备好沉积有机器件的清洁底部电极阵列的成功图案化。图14B示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第二图案的图像,示出了准备好沉积有机器件的清洁底部电极阵列的成功图案化。图14C示出了在剥离含氟聚合物基层之后使用光学显微镜捕获的第三图案的图像,示出了准备好沉积有机器件的清洁底部电极阵列的成功图案化。

[0184] 本说明书中提到的所有出版物、专利和专利申请表明了本发明所属领域的技术人员的技术水平,并且通过引用并入本文。本说明书中对任何现有技术的引用不是也不应被视为承认或以任何形式暗示此类现有技术构成公知常识的一部分。

[0185] 本发明如此描述,显然可以以多种方式改变本发明。这些变化不应被视为背离本发明的范围,并且对于本领域技术人员来说显而易见的所有这些修改都旨在包括在所附权利要求的范围内。

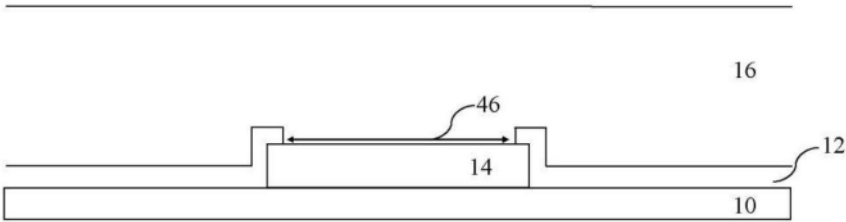


图1A

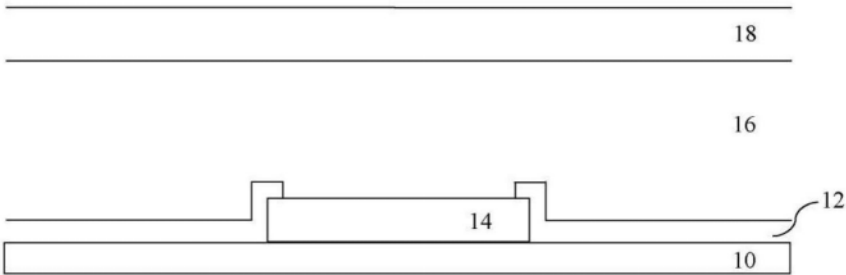


图1B

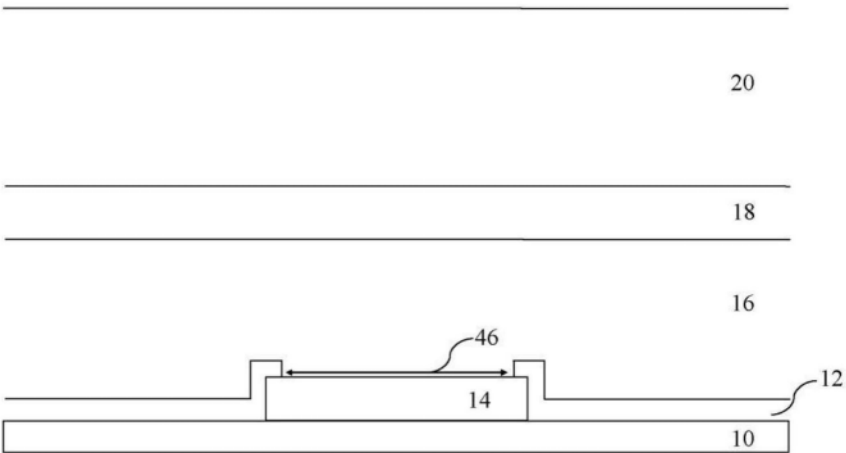


图1C

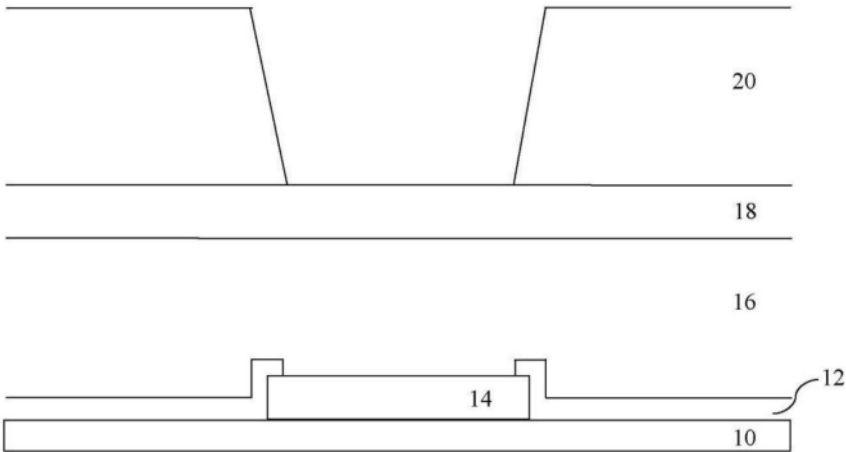


图2A

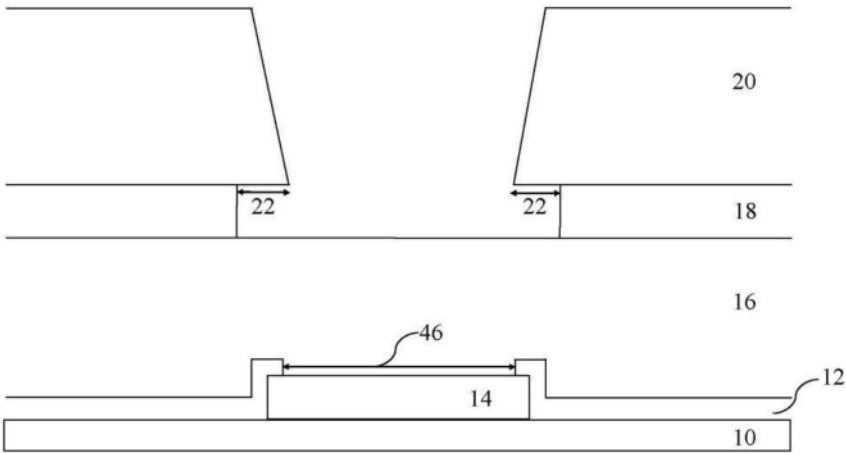


图2B

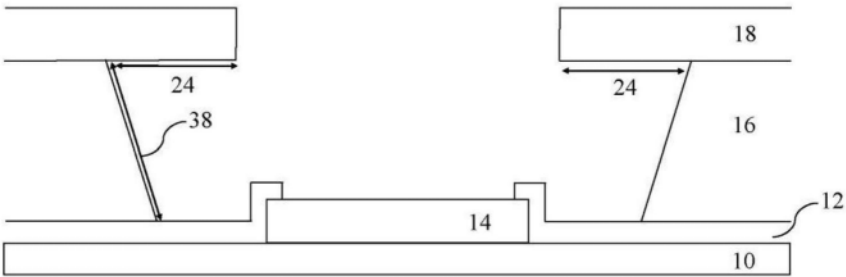


图2C

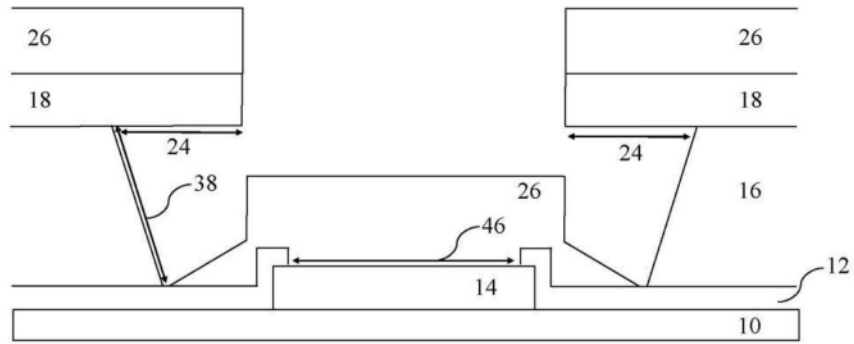


图2D

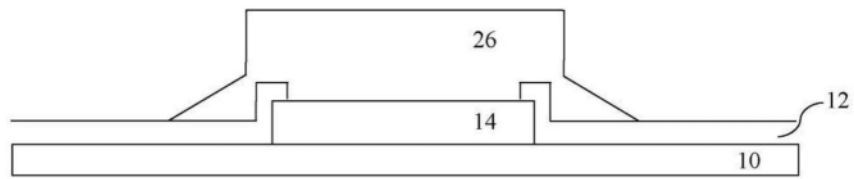


图2E

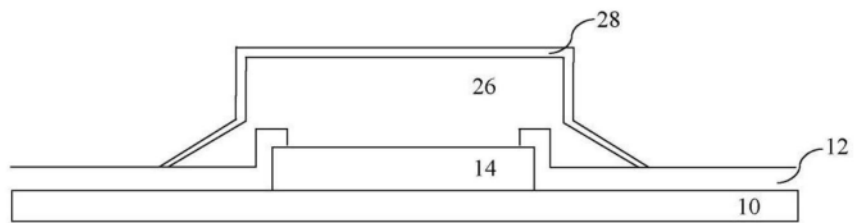


图2F

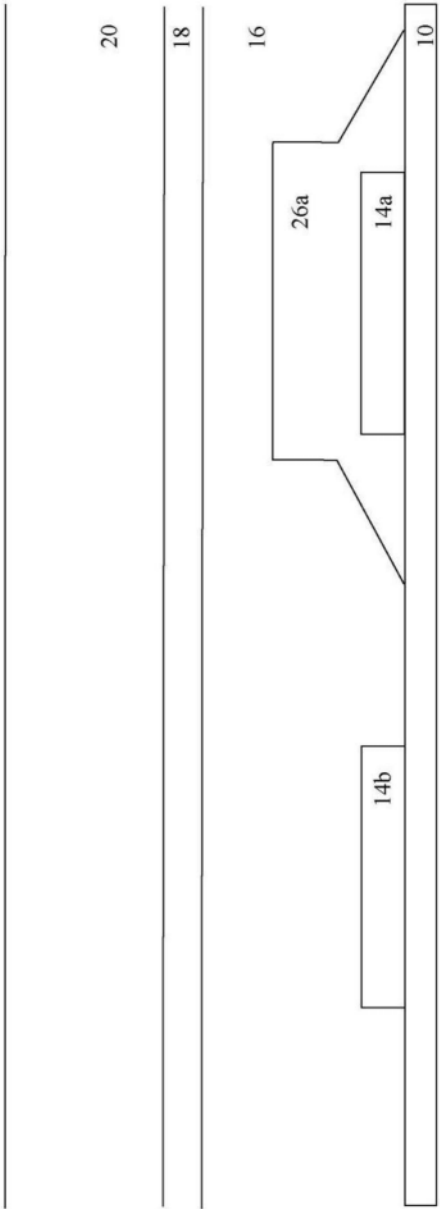


图3

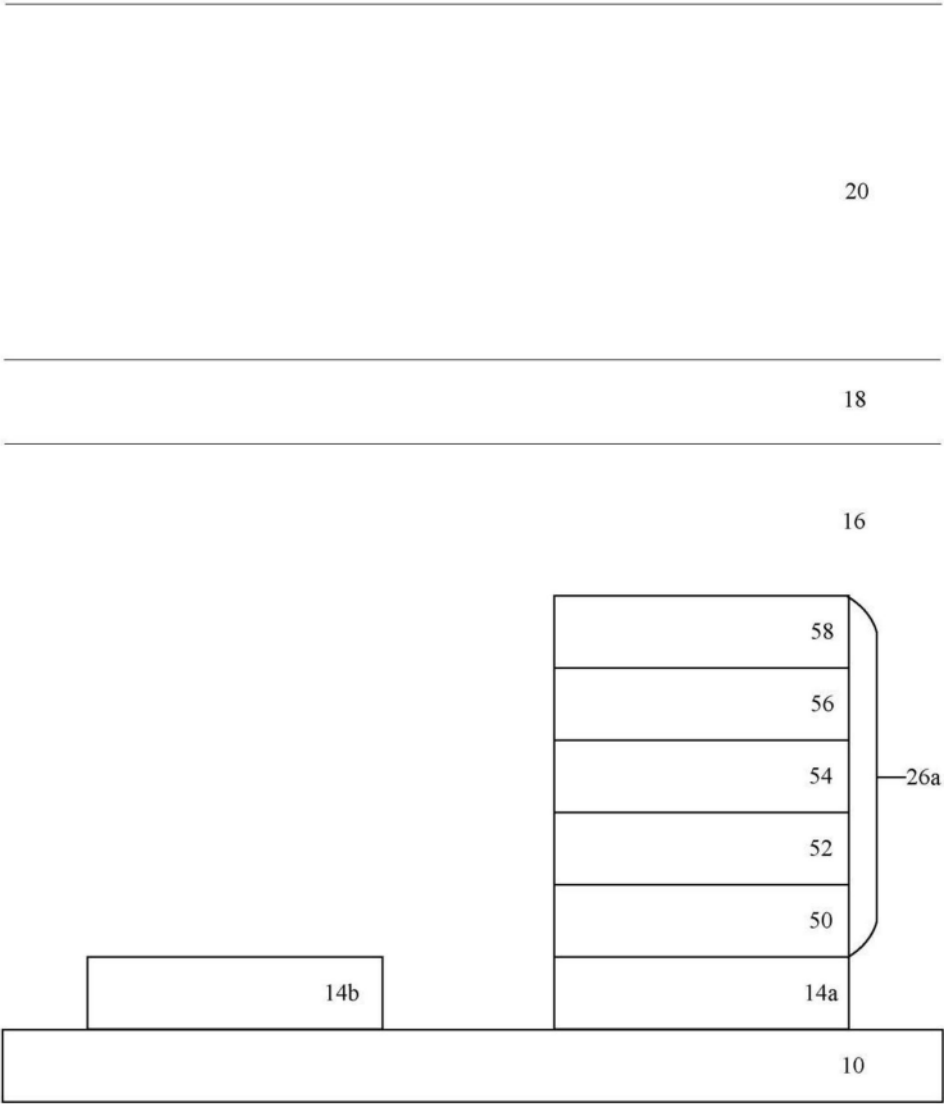


图4

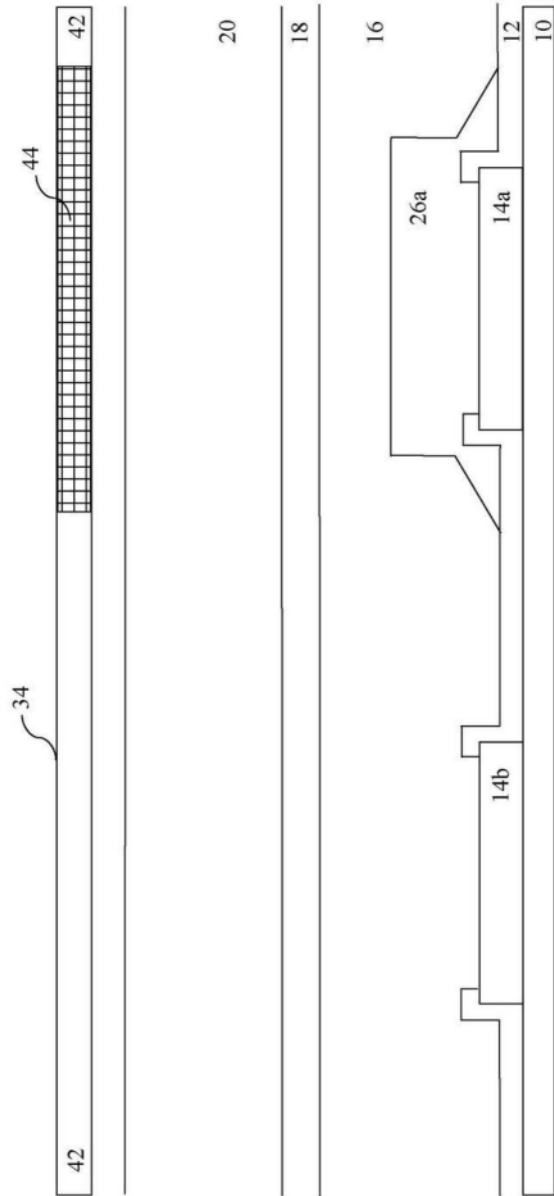


图5A

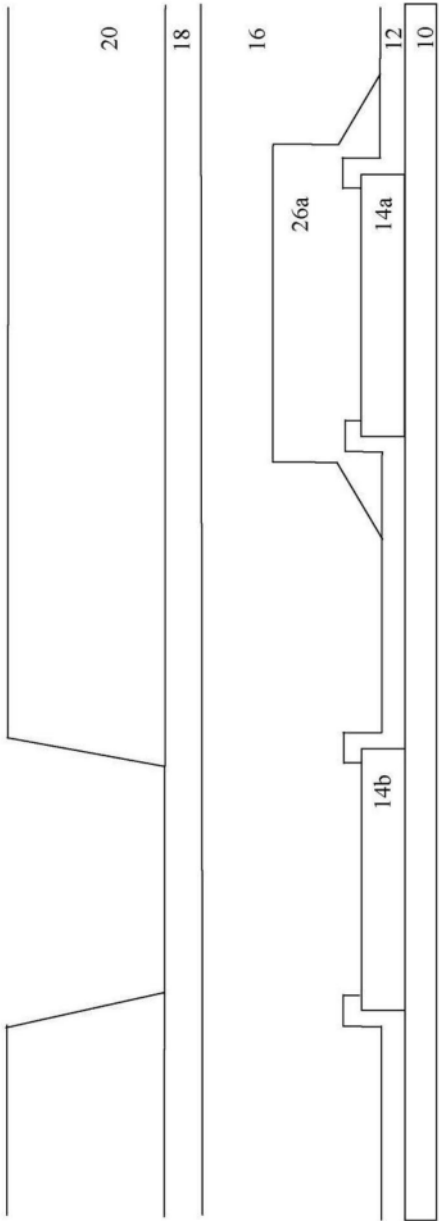


图5B

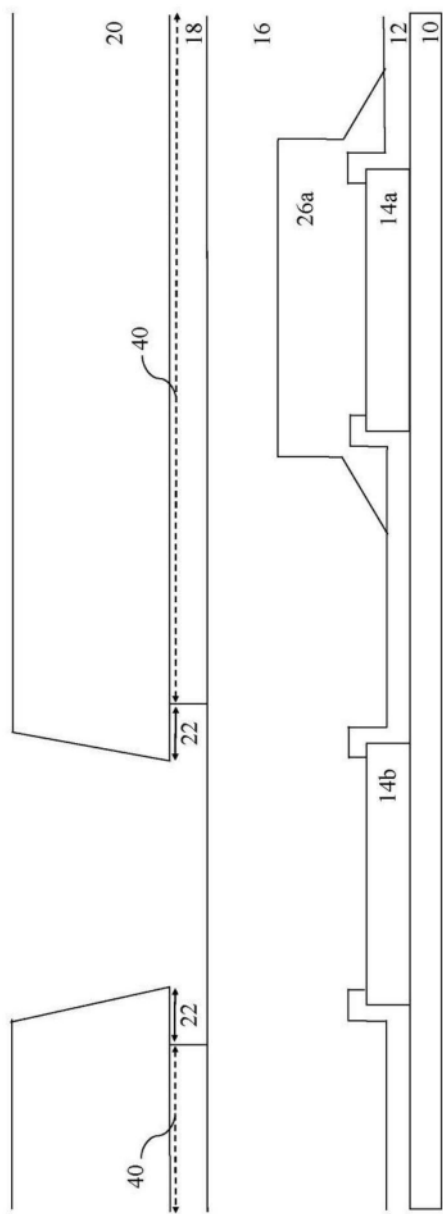


图5C

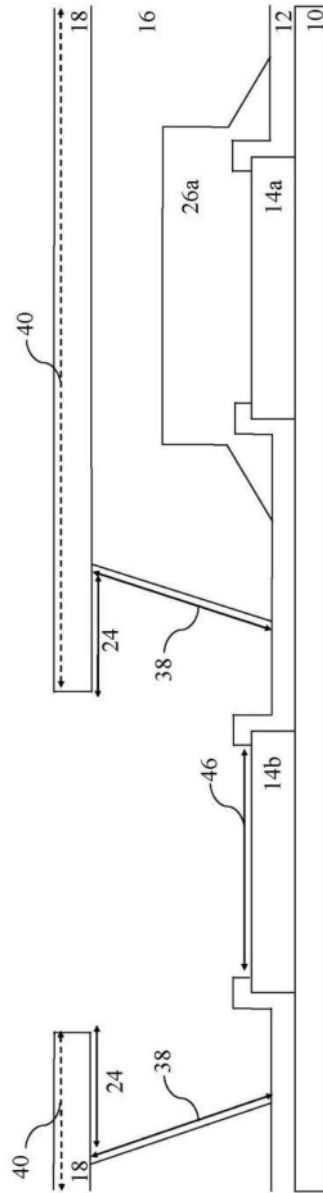


图5D

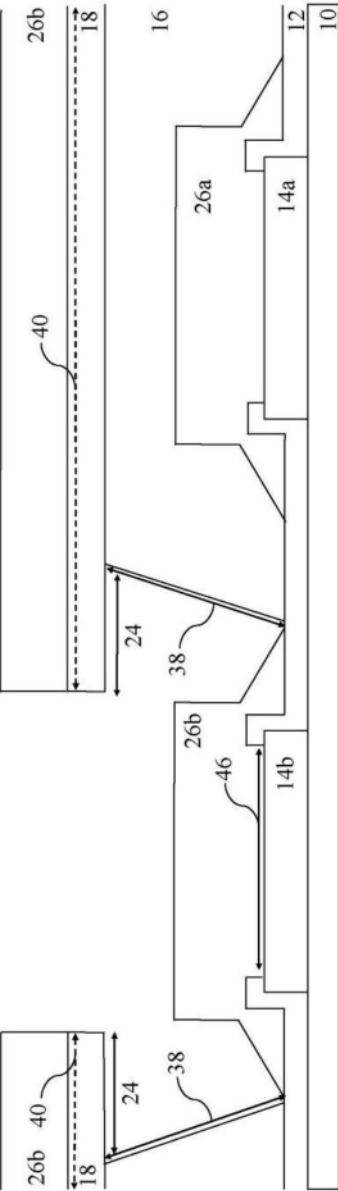


图5E

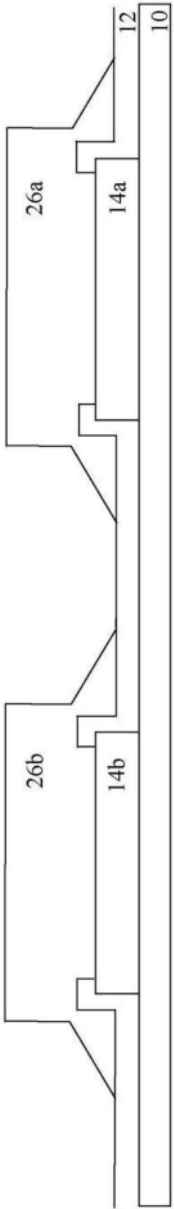


图5F

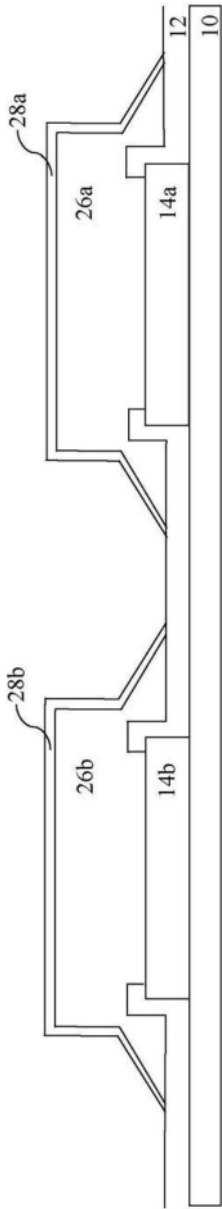


图5G

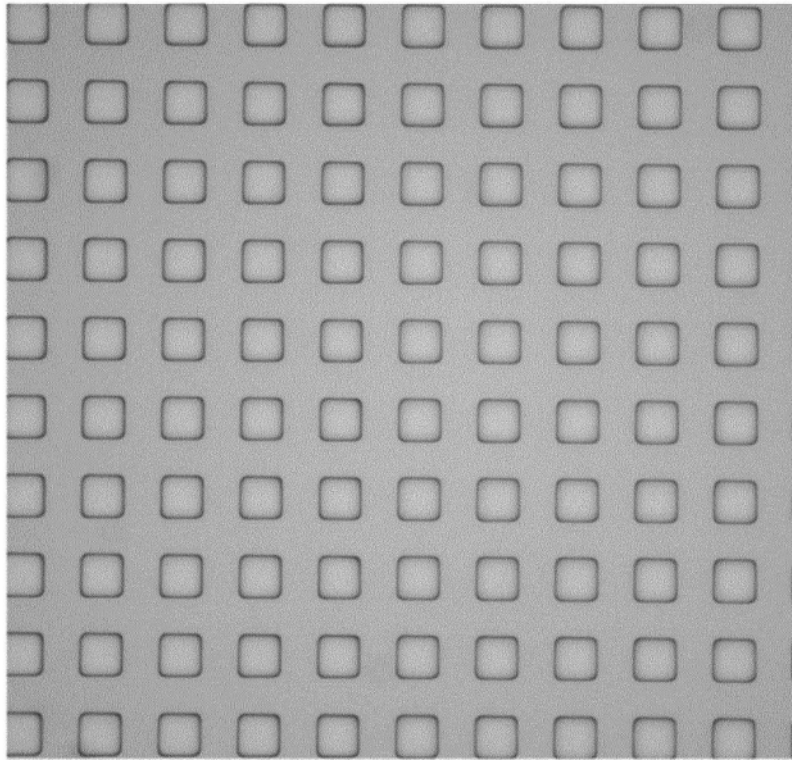


图6A

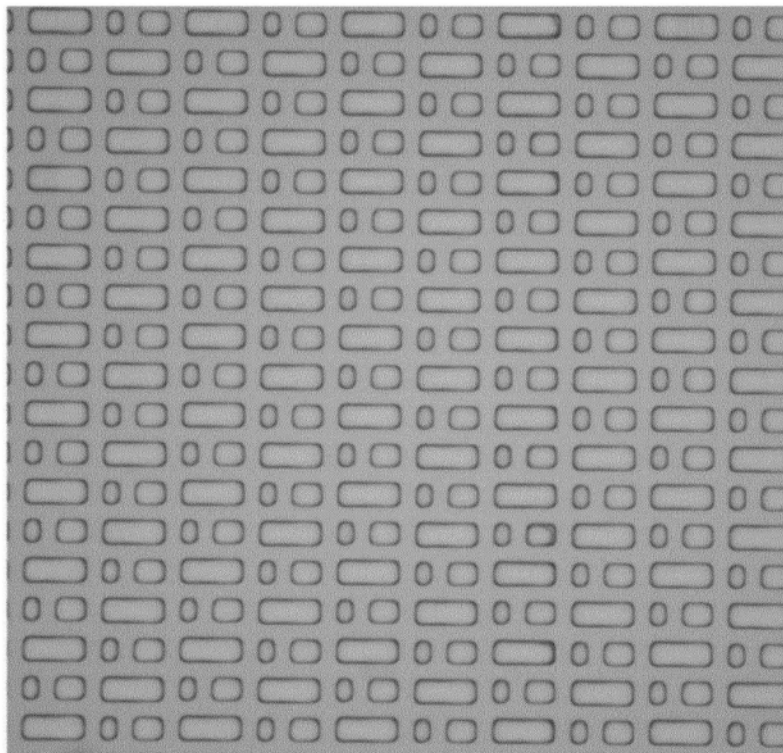


图6B

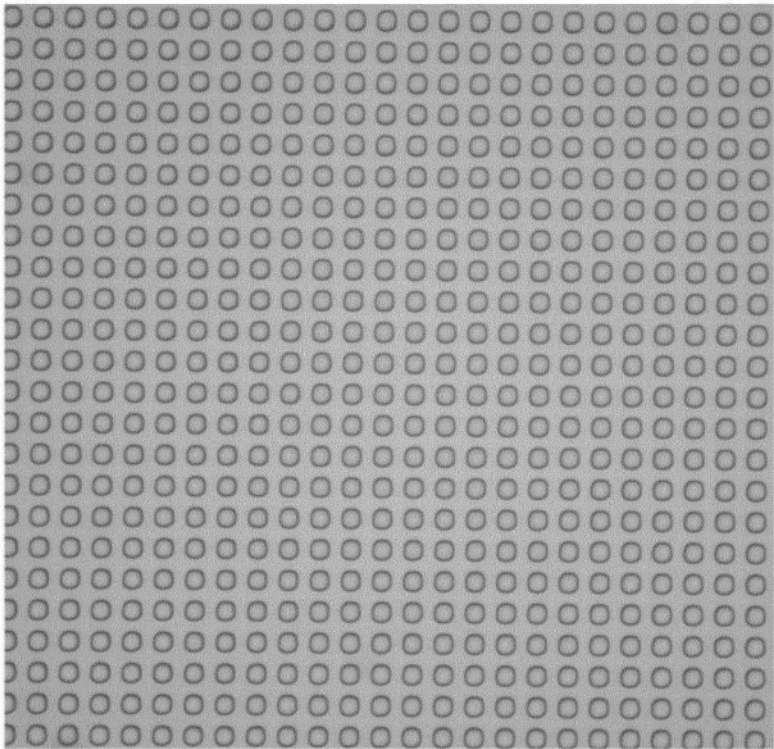


图6C

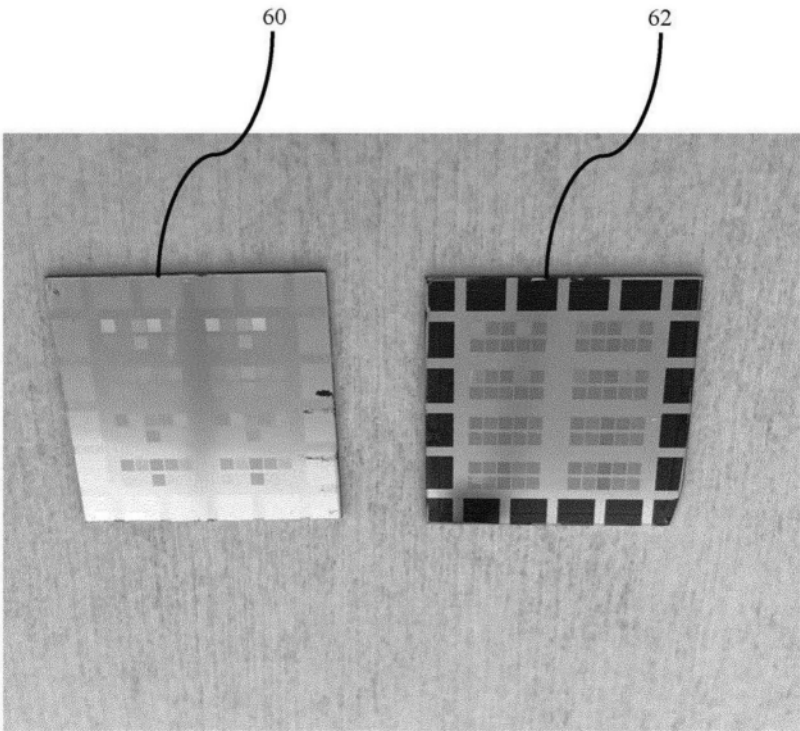


图7

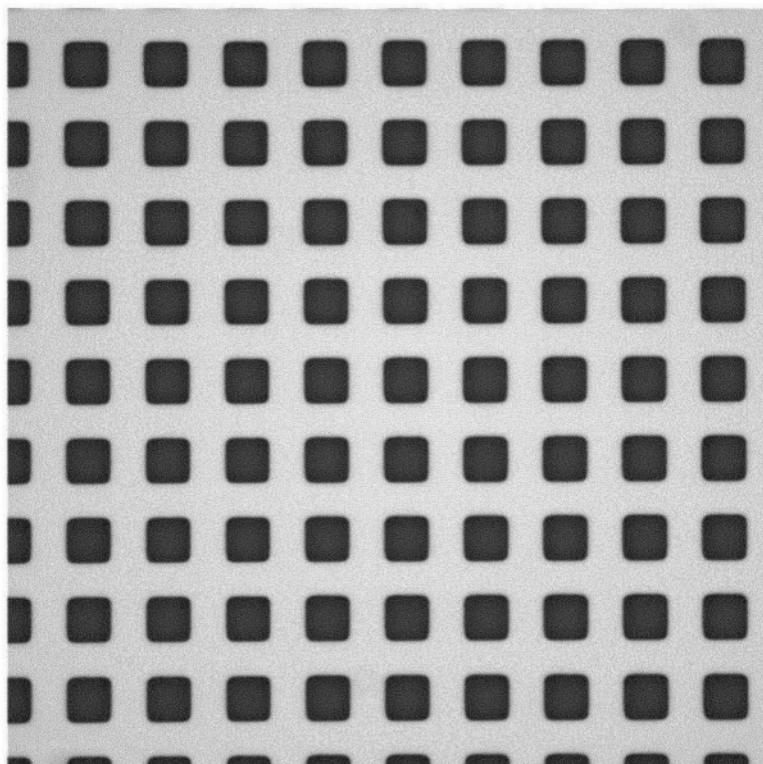


图8A

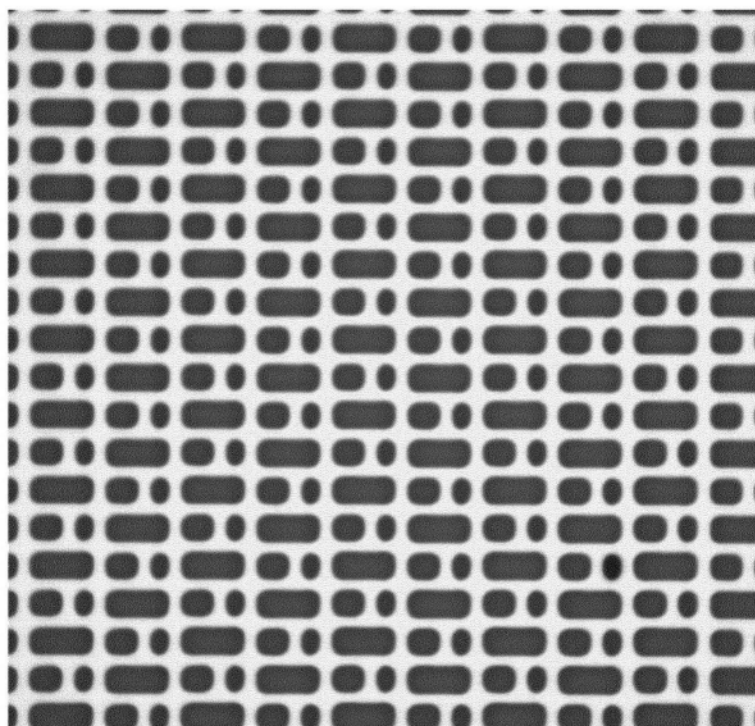


图8B

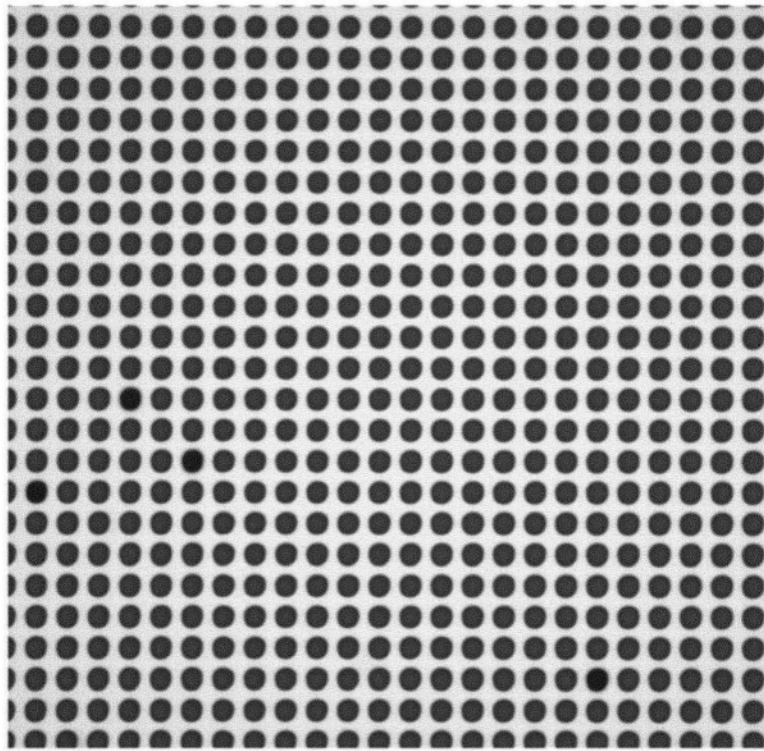


图8C

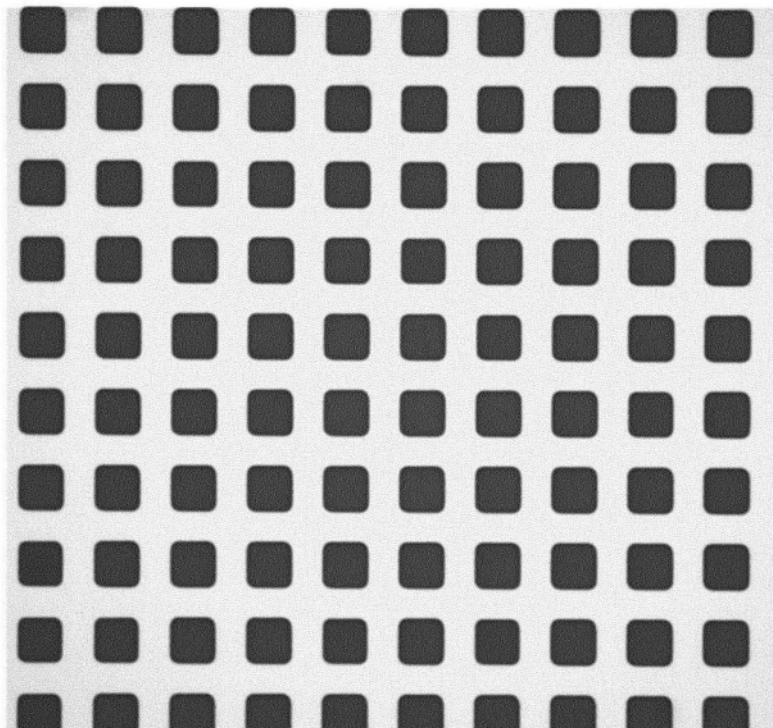


图9A

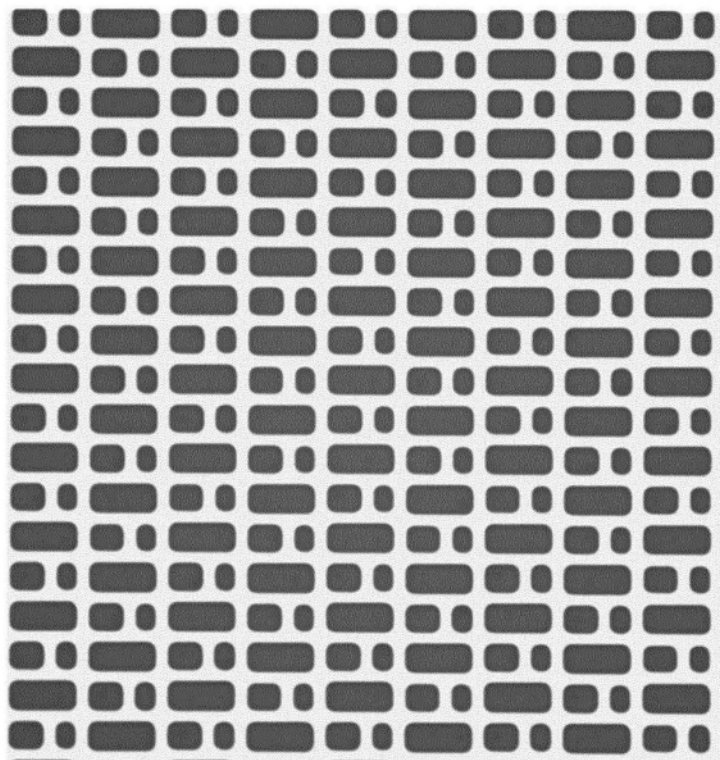


图9B

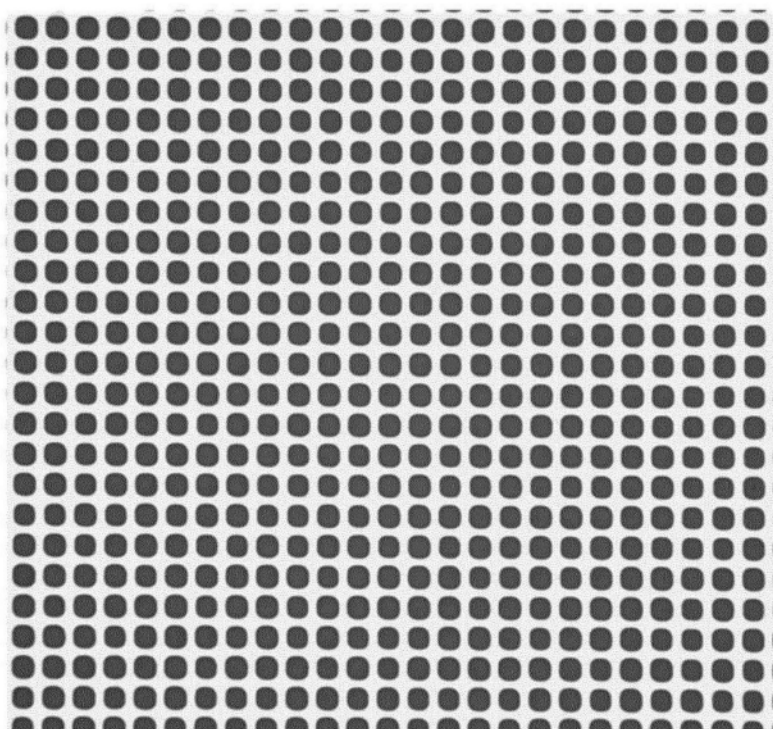


图9C

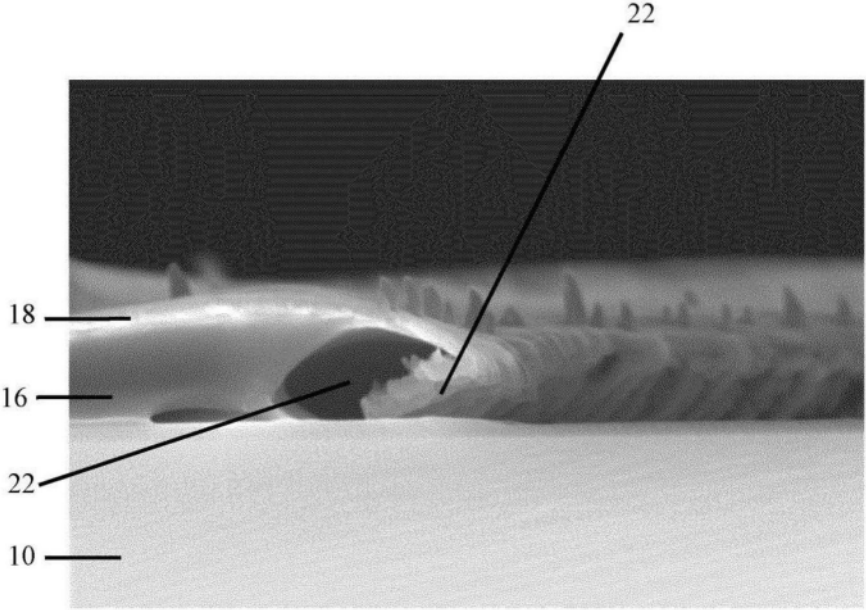


图10

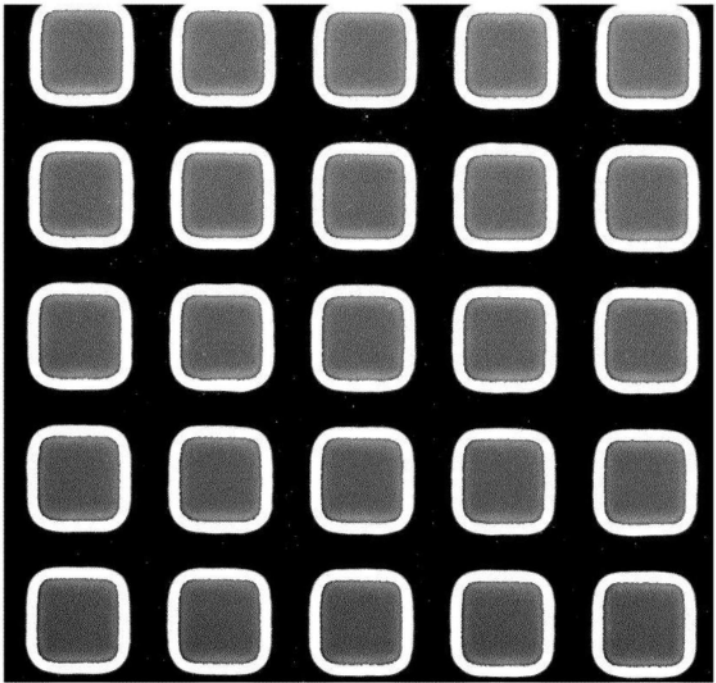


图11A

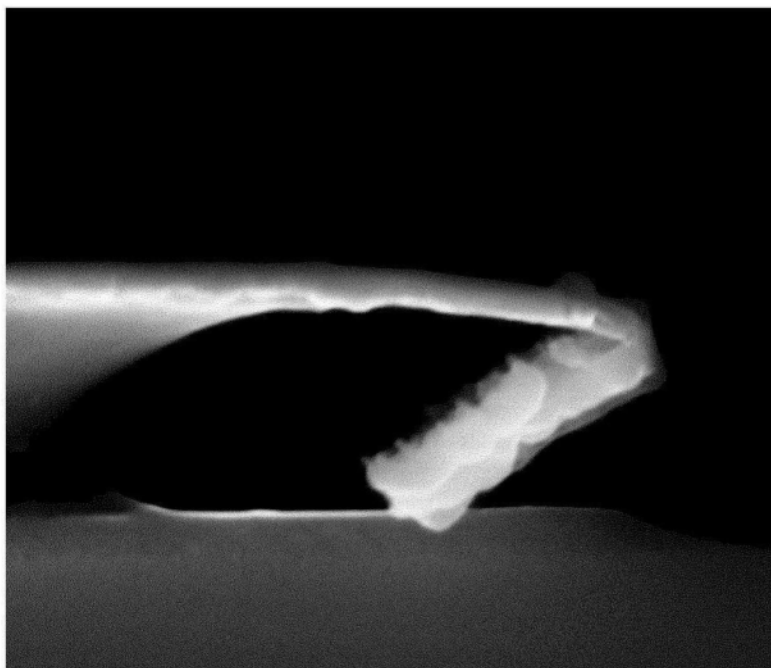


图11B

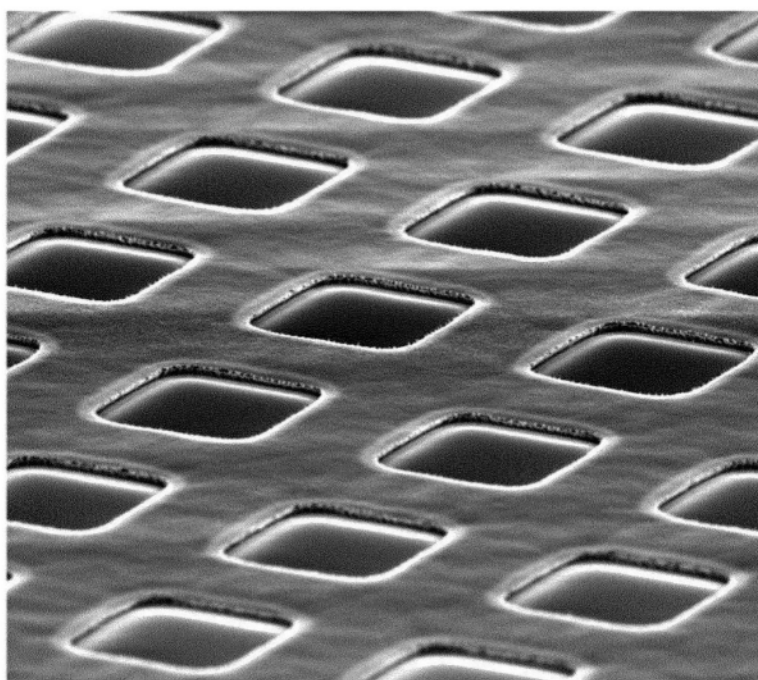


图11C

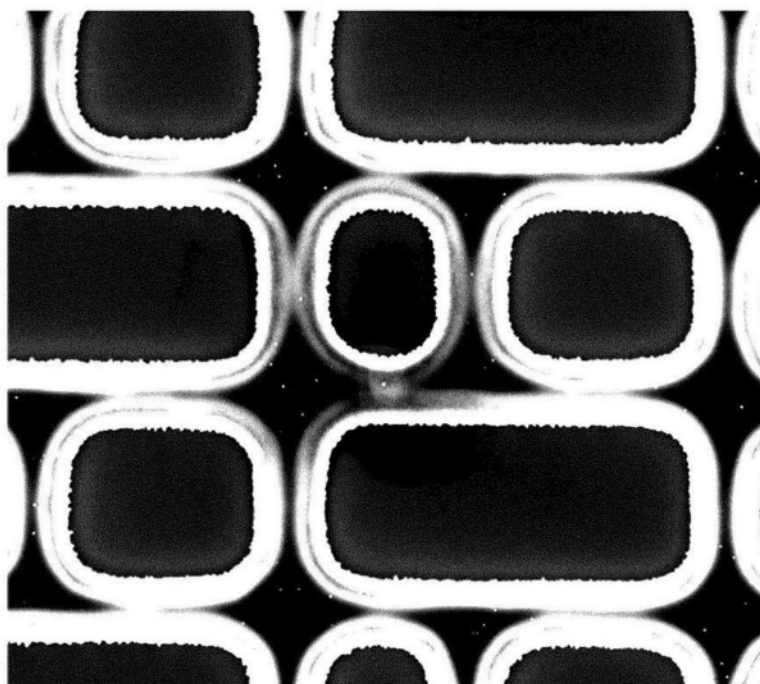


图12

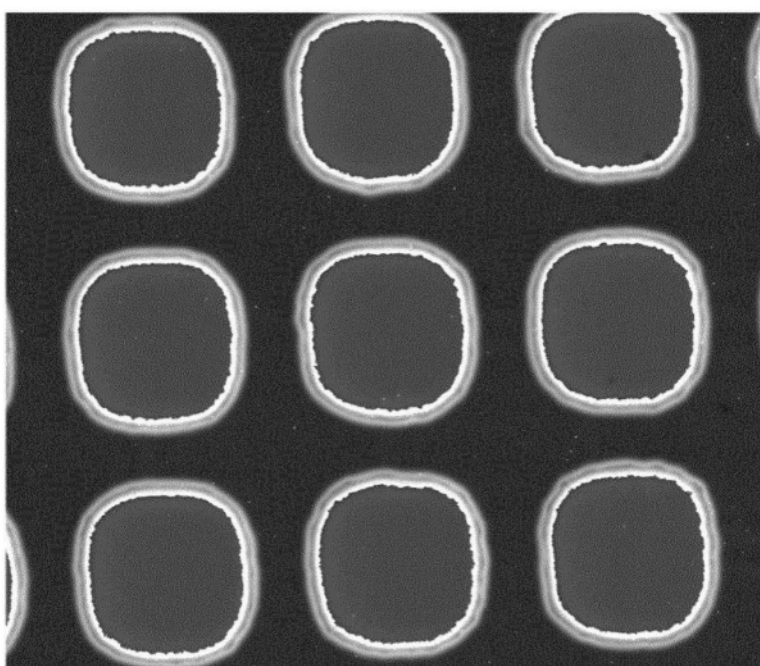


图13A

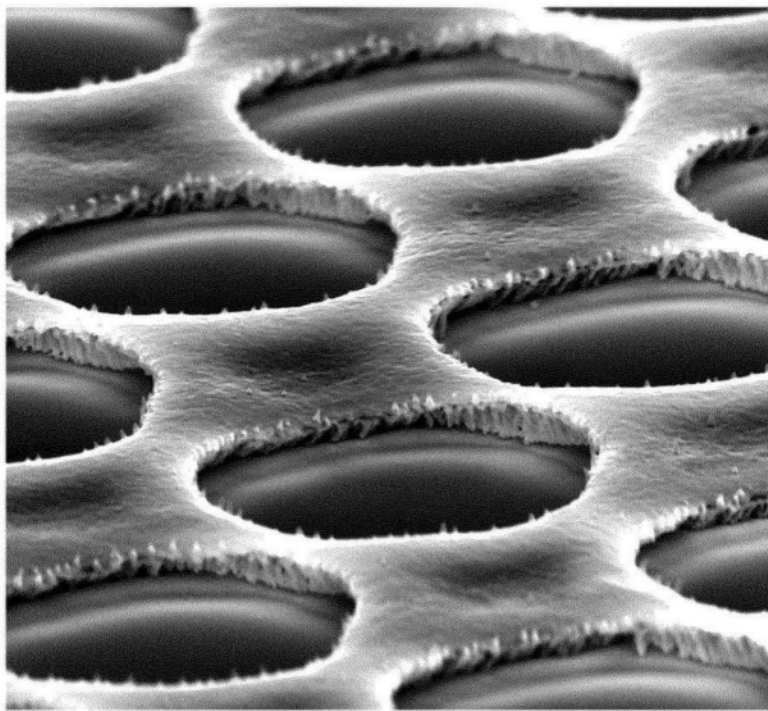


图13B

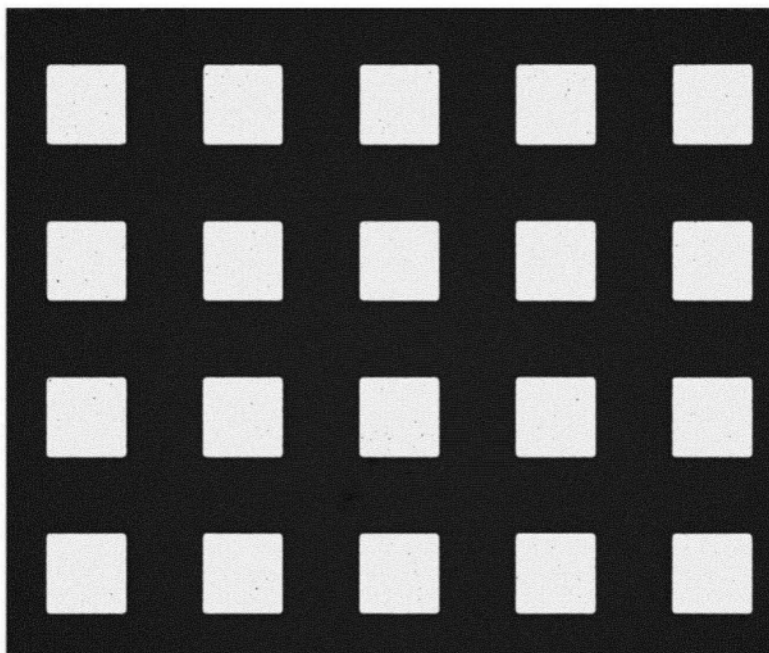


图14A

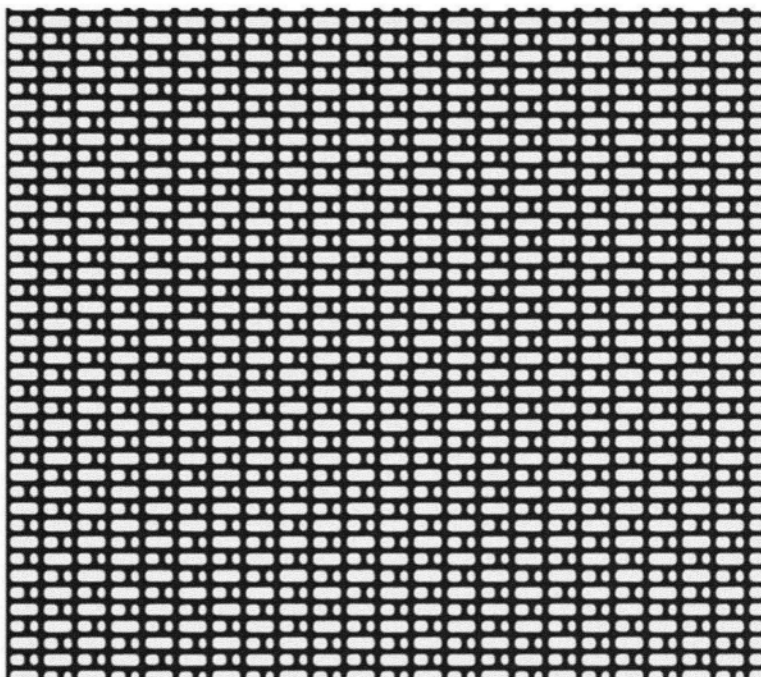


图14B

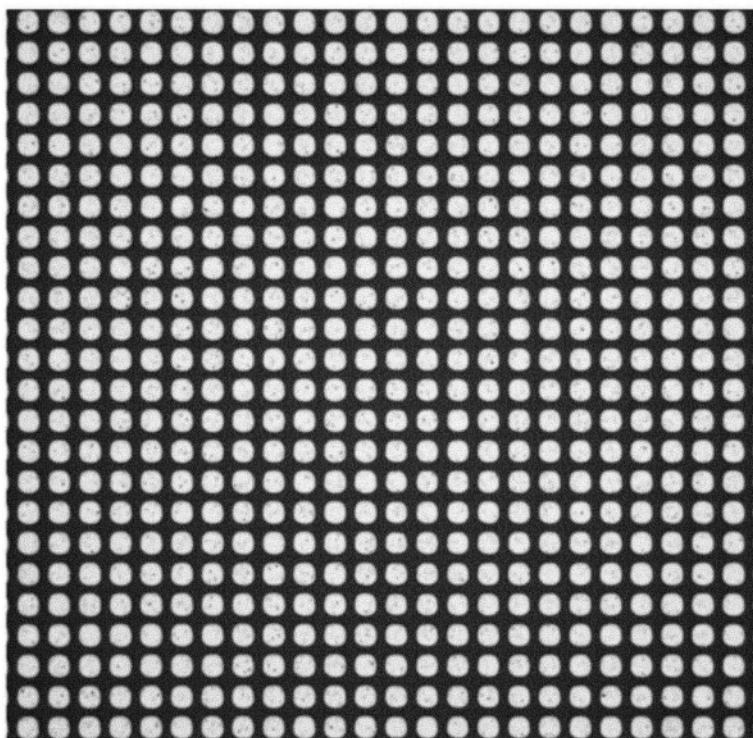


图14C