



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0051429
(43) 공개일자 2017년05월11일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/027 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/0274 (2013.01)
G03F 7/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7005519
(22) 출원일자(국제) 2015년07월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/043034
(87) 국제공개번호 WO 2016/019210
국제공개일자 2016년02월04일
(30) 우선권주장
62/031,903 2014년08월01일 미국(US) | (71) 출원인
을싸겨널 인코포레이티드
미국, 뉴욕 14650, 로체스터, 레이크 에비뉴 1999
(72) 발명자
데프란코, 존 앤드류
미국, 뉴욕 14607, 로체스터, 옥스포드 스트리트 36
라이트, 찰스 워렌
미국, 뉴욕 14450, 페어포트, 카운티 클레이 크레센트 54
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영철, 김 순 영 |
|--|--|

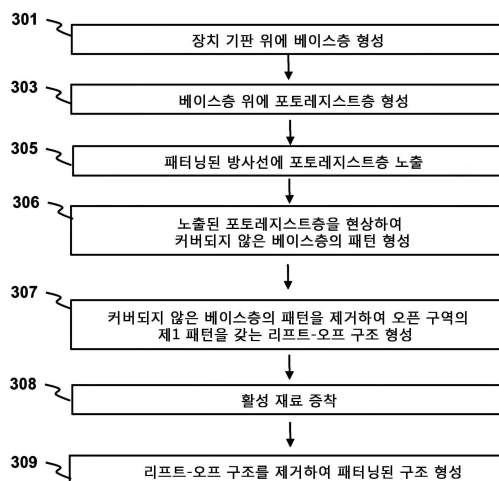
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **장치의 포토리소그래피 패터닝**

(57) 요약

장치의 제조방법은 패터닝을 위한 하나 이상의 타겟 구역을 갖는 장치 기판 위에 플루오린화 재료층을 제공하는 것을 포함한다. 하나 이상의 리프트-오프 구조는 제1 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 플루오린화 용매를 포함하는 현상제와의 접촉에 의해 하나 이상의 타겟 구역과 가지런하게 적어도 부분적으로 플루오린화 재료층 내 하나 이상의 오픈 구역의 제1 패턴을 현상하여 형성된다. 패터닝 이후, 리프트-오프 구조는 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제와의 접촉에 의해 제거되고 상기 리프트-오프제는 150 nm/sec 이상이고 제1 속도보다 높은 제2 속도로 플루오린화 재료를 용해시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0018 (2013.01)

(72) 발명자

로벨로, 더글라스 로버트

미국, 뉴욕 14580, 웹스터, 풋힐 서클 1291

번, 프랭크 자비에

미국, 뉴욕 14580, 웹스터, 애들린 드라이브 657

프리먼, 다이앤 캐롤

미국, 뉴욕 14534, 피츠포드, 우드리프 133

오'툴, 데렌스 로버트

미국, 뉴욕 14580, 웹스터, 올드 밀 레인 526

명세서

청구범위

청구항 1

장치의 제조방법으로:

- a) 패터닝을 위한 하나 이상의 타겟 구역(target area)을 갖는 장치 기판을 제공하는 단계;
- b) 장치 기판 위에 플루오린화 재료층을 제공하는 단계;
- c) 플루오린화 용매를 포함하는 현상제와의 접촉에 의해 하나 이상의 타겟 구역과 가지런하게 적어도 부분적으로 플루오린화 재료층 내 하나 이상의 오픈 구역(open area)의 제1 패턴을 현상하여 하나 이상의 리프트-오프 구조를 형성하는 단계로서, 상기 현상제는 제1 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것;
- d) 하기에 의해 장치 기판을 패터닝하는 단계
 - i) 에칭 마스크로 하나 이상의 리프트-오프 구조를 사용하여 하나 이상의 타겟 구역의 적어도 일부를 에칭하는 것,
 - ii) 오픈 구역의 제1 패턴을 통해 및 하나 이상의 타겟 구역에 하나 이상의 활성 재료층을 증착하는 것, 또는
- e) 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제(lift-off agent)와의 접촉에 의해 하나 이상의 리프트-오프 구조를 제거하는 단계로서 상기 리프트-오프제는 150 nm/sec 이상이고 제1 속도보다 높은 제2 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것인 단계를 포함하는 장치의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 리프트-오프제와의 접촉은 현상제와의 접촉보다 10 °C 이상 높은 온도에서 수행되는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 현상제와의 접촉은 15 °C 내지 25 °C 범위의 온도에서 수행되고 리프트-오프제와의 접촉은 35 °C 내지 65 °C 범위의 온도에서 수행되는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 리프트-오프제의 조성물은 현상제와 다른 플루오린화 용매를 포함하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 현상제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고 리프트-오프제는 현상제와 다른 농도로 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 리프트-오프제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고 현상제는 리프트-오프제와 다른 농도로 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 플루오린화 재료층은 플루오린-함유 기를 갖는 제1 반복 단위 및 양성자성 치환기를 포함하지 않는 비-광활성 작용기(non-photoactive functional group)를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하는 코폴리머를 포함하고, 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않는 지방족(aliphatic) 탄화수소를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 코폴리머는 46 내지 53 중량% 범위의 전체 플루오린 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 10

제 7항에 있어서, 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않는 방향족(aromatic) 탄화수소를 포함하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서, 플루오린화 재료층은 365 nm 이상의 파장을 갖는 방사선에 대한 노출로 실질적으로 직접 포토 패터닝이 가능하지 않은 것인 방법.

청구항 12

제 1항에 있어서, 하나 이상의 리프트-오프 구조는 플루오린화 재료층 위에 제공된 패터닝된 레지스트를 더 포함하고, 패터닝된 레지스트는 플루오린화 재료층 내 오픈 구역의 제1 패턴을 현상하기 위한 에칭 마스크로 작용하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 패터닝된 레지스트는 레지스트 재료를 프린팅하여 제공되는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 프린팅은 잉크젯 프린팅, 플렉소그래픽(flexographic) 프린팅, 그라비아 프린팅, 스크린 프린팅, 전자사진식(electrophotographic) 프린팅, 또는 공여(donor) 시트로부터 레지스트 재료의 레이저 또는 열적 전사를 포함하는 방법.

청구항 15

제 12항에 있어서, 패터닝된 레지스트는 포토레지스트 재료를 포토이미징하여 제공되는 방법.

청구항 16

제 15항에 있어서, 포토레지스트 재료는 비-플루오린화(non-fluorinated) 용매를 포함하는 조성물로부터 제공되는 방법.

청구항 17

제 16항에 있어서, 비-플루오린화 용매는 물 또는 알코올인 방법.

청구항 18

제 16항에 있어서, 비-플루오린화 용매는 에테르 기, 에스테르 기, 케톤 기 또는 이들의 조합을 갖는 비-양성자성, 비-방향족 유기 용매, 또는 비-양성자성 방향족 유기 용매인 방법.

청구항 19

제 15항에 있어서, 포토레지스트 재료는 밑에 있는 플루오린화 재료층의 상당한 부분을 용해시키지 않도록 선택된 플루오린화 용매를 포함하는 조성물로부터 제공된 플루오린화 포토레지스트 재료인 방법.

청구항 20

제 1항에 있어서, 하나 이상의 활성 재료층의 증착(deposition)은 기상 증착(vapor deposition)을 포함하는 방법.

청구항 21

제 1항에 있어서, 하나 이상의 활성 재료층의 증착은 하나 이상의 활성 재료를 포함하는 액체로부터의 증착을 포함하는 방법.

청구항 22

제 1항에 있어서, 하나 이상의 리프트-오프 구조는 0.2 내지 5.0 μm 범위의 두께를 갖는 방법.

청구항 23

제 1항에 있어서, 활성 재료는 활성 유기 재료인 방법.

청구항 24

제 1항에 있어서, 장치는 디스플레이 장치, 터치-감응성 장치, OLED 장치, OTFT 장치, 광전지 장치, 생체전자 장치, 의료 장치, MEMS 장치 또는 집적 회로 칩인 방법.

청구항 25

제 1항에 있어서, 기관은 활성 유기 재료를 갖는 기관층을 포함하고 하나 이상의 리프트-오프 구조는 활성 유기 재료를 갖는 기관층의 적어도 일부를 커버하는 방법.

청구항 26

포토레지스트 시스템으로,

- a) 플루오린-함유 알킬 기를 갖는 제1 반복 단위 및 양성자성 치환기를 포함하지 않는 비-광활성 작용기(non-photoactive functional group)를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하고 퍼플루오린화되지 않은 플루오린화 코폴리머 및 하이드로플루오로에테르 코팅 용매를 포함하는 플루오린화 재료 조성물로서, 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 것; 및
- b) 비-플루오린화 유기 용매 및 감광성 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물을 포함하는 포토레지스트 시스템.

청구항 27

제 1항에 있어서, 비-광활성 작용기는 지방족 탄화수소이고 코폴리머는 46 내지 53 중량% 범위의 전체 플루오린 함량을 갖는 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 그 전체 개시물이 본 명세서에 참조로서 통합되는 2014년 8월 1일에 출원된 미국 가출원 제 62/031,903호의 이익을 주장한다. 또한, 본 출원은, 본 출원과 동일자에 제출되고 미국 가출원 제62/031,888호(2014년 8월 1일 출원됨), 제62/031,891호(2014년 8월 1일 출원됨), 및 제62/031,897호(2014년 8월 1일 출원됨) 및 제62/096,582호(2014년 12월 24일 출원됨) 각각의 이익을 주장하는, 대리인 문서 번호 제 16480.0025WOU1호, 제16480.0026WOU1호 및 제16480.0033WOU1호를 갖는 PCT 국제출원과 관련된 것이다.

배경 기술

- [0002] 1. 기술분야
- [0003] 본 개시물은 유기, 전자 및 유기 전자 장치의 패터닝에 관한 것이다. 개시된 방법 및 재료는 OLED 장치를 패터닝하는데 특히 유용하다.
- [0004] 2. 관련 기술의 논의
- [0005] 유기 전자 장치는 종래 무기계 장치에 비해 상당한 성능 및 비용 이점을 제공할 수 있다. 이와 같이, 전자 장치 제조 시 유기 재료를 사용하는 것에 많은 상업적 이익이 있다. 예를 들어, 유기 발광 다이오드(OLED) 기술에 기반한 디스플레이는 최근 인기를 얻고 있으며 다른 많은 디스플레이 기술에 비해 많은 이점을 제공한다. 용액-증착(solution-deposited) OLED 재료가 개발되고 있으나, 최고 성능 OLED 장치는 전형적으로 활성 유기 재료의 기상-증착 박막(vapor-deposited thin films)을 사용한다.
- [0006] 풀-컬러(full-color) OLED 디스플레이의 핵심 과제는 적색, 녹색 및 청색 픽셀 어레이를 패터닝하는 것이다. 기상-증착 OLED의 경우, 원하는 패턴의 섬도(fineness)에 상응하는 개구(openings)를 갖는 미세 금속 마스크가 통상적으로 사용된다. 그러나, 기상 증착된 필름은 마스크 상에 쌓여, 결국 마스크 개구를 좁히거나 마스크에 변형 응력을 유발할 수 있다. 그러므로, 일정 횟수의 사용 후에 마스크를 세척할 필요가 있고, 이는 제조 비용 관점에서 불리하다. 또한, 미세 금속 마스크가 더 큰 기판들을 수용하도록 크기가 커지는 경우, 열 팽창 문제로 인해 증착 동안 초기 정렬 및 이후 해당 정렬 유지 관점 모두에서, 마스크 개구들의 위치 정밀도가 훨씬 떨어지게 된다. 위치 정밀도는 마스크 프레임의 강도를 향상시킴으로써 어느 정도 개선될 수 있지만, 마스크 프레임의 강도를 향상시키는 것은 마스크 자체 무게를 증가시켜 다른 취급 어려움을 야기한다. 따라서, OLED 장치와 같은 유기 전자 장치, 특히 약 100 μm 미만의 패턴 치수를 갖는 유기 전자 장치의 비용-효율적인 패터닝에 대한 요구가 존재한다.
- [0007] 유기 장치를 패터닝하는 도전에 더하여, 소위 리프트-오프 포토리소그래피 방법이 더 적은 민감성 재료를 사용하는 장치에 대해서도, 산업에서 널리 적용되는 것은 아니지만, 특정 분야에서 사용된다. 리프트-오프 레지스트

("LOS")는, 예를 들어 종래 포토레지스트를 갖는 폴리디메틸글루타르이미드(PMGI)에 기초한 이중층 구조가 상업적으로 이용될 수 있으나, 일부 단점을 갖는다. 언더컷을 제어하기 위해, PMGI가 주의 깊은 조건, 일반적으로 150 내지 200 °C의 범위에서 소프트-베이킹되어야 한다. 일부 기관은 이러한 온도와 양립될 수 없는 재료를 포함한다. PMGI에 대한 리프트-오프제는 일반적으로 가열되도록 요구되는 사이클로펜타논과 같은 가연성 용매를 필요로 한다. 가열되어도, 40 °C에서 단지 38 nm/sec와 같이 용해 속도가 느리다. 따라서, 안전 관점에서 이상적이지 않은 60 °C와 같이, 심지어 더 높은 온도가 권고된다. 또한, 권고되는 리프트-오프 시간은 심지어 60 °C에서 30분이며, 많은 제조 설정에서 비용 효율적이지 않다. 그러므로 시간을 줄이기 위해 고온에서 음파처리(sonication)가 권고되지만, 음파처리는 민감성 장치 아키텍처(architecture)와 양립될 수 없을 수 있다. 따라서, 더욱 제조 가능하고 덜 위험한 개선된 리프트-오프 재료 및 방법에 대한 요구가 계속되고 있다.

발명의 내용

[0008] 저자들은 플루오린화 재료 예컨대 플루오린화 폴리머 및 하이드로플루오로에테르-기반 가공제를 사용하는 고효율 리프트-오프 레지스트 시스템을 개발하였다. 개선된 재료 및 방법은 민감성 유기 장치 예컨대 OLED 장치의 고해상도 패터닝을 가능하게 한다. 또한, 플루오린화 재료는 사용하기 용이하고, 비-가연성이고, 다양한 기관에 온화하고, 및 더욱 위험한 종래 리프트-오프 시스템에 비해 더욱 빠른 리프트-오프를 제공한다.

[0009] 본 개시물에 따라 장치를 제조하는 방법은: 패터닝을 위한 하나 이상의 타겟 구역(target area)을 갖는 장치 기관을 제공하는 단계; 장치 기관 위에 플루오린화 재료층을 제공하는 단계; 플루오린화 용매를 포함하는 현상제와의 접촉에 의해 하나 이상의 타겟 구역과 가지런하게 적어도 부분적으로 플루오린화 재료층 내 하나 이상의 오픈 구역(open area)의 제1 패턴을 현상하여 하나 이상의 리프트-오프 구조를 형성하는 단계로서, 상기 현상제는 제1 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것; 하기 방법에 의해 장치 기관을 패터닝하는 단계로 i) 에칭 마스크로 하나 이상의 리프트-오프 구조를 사용하여 하나 이상의 타겟 구역의 적어도 일부를 에칭하는 것, ii) 오픈 구역의 제1 패턴을 통해 및 하나 이상의 타겟 구역에 하나 이상의 활성 재료층을 증착하는 것, 또는 i) 및 ii) 모두; 및 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제(lift-off agent)와의 접촉에 의해 하나 이상의 리프트-오프 구조를 제거하는 단계로서 상기 리프트-오프제는 150 nm/sec 이상이고 제1 속도보다 높은 제2 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것인 단계를 포함한다.

[0010] 본 개시물의 다른 측면에 따른 포토레지스트 시스템은: 플루오린-함유 알킬 기를 갖는 제1 반복 단위 및 양성자성 치환기를 포함하지 않는 비-광활성 작용기(non-photoactive functional group)를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하고 퍼플루오린화되지 않은 플루오린화 코폴리머 및 하이드로플루오로에테르 코팅 용매를 포함하는 플루오린화 재료 조성물로서, 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 것; 및 비-플루오린화 유기 용매 및 감광성 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 개시물의 일 양태에서 단계를 묘사하는 플로우 차트이다;
 도 2는 본 개시물의 일 양태에 따른 패터닝된 구조 형성에 있어서 다양한 단계를 도시하는 일련의 단면도(2A-2G)이다;
 도 3은 대표적인 OLED 장치의 단면도이다; 및
 도 4는 본 개시물의 언더컷 리프트-오프 구조의 단면을 나타내는 SEM 포토그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 첨부된 도면은 본 개시의 개념을 예시하려는 목적을 위한 것이며 제한하기 위한 것이 아닐 수 있음을 이해하여야 한다.

[0013] 본 개시의 일 측면에서, "직교형(orthogonal)" 레지스트 구조 및 가공제가 선택되고, 이들은 많은 민감성 유기 전자 장치 및 재료 예컨대 OLED 장치 및 재료와 양립될 수 있는 것이며, 즉, 이들은 디졸브(dissolved)되거나 또는 손상되지 않도록 의도되는 민감성 장치 층과 낮은 상호 작용을 갖도록 선택된다. 통상적인 포토레지스트 재료는 일반적으로 종종 OLED 장치의 하나 이상의 층을 쉽게 손상시킬 수 있는 강한 부식성 현상제(caustic developers) 및 거친(harsh) 유기 용매를 사용한다. 민감성 유기 전자 재료를 사용하지 않는 장치도 이러한 거친 종래 포토리소그래피 용매에 의해 영향받거나 열화되는 재료를 포함할 수 있다. 구체적으로 유용한 직교형 포토레지스트 구조 및 가공제는 플루오린화 폴리머 또는 분자형 고체(molecular solids) 및 플루오린화 용매를

포함한다. 일부 직교형 포토레지스트 구조 및 시스템은 미국 특허 출원 제12/864,407호, 제12/994,353호, 제14/113,408호, 및 제14/291,692호에 개시되어 있고, 이들 내용은 참조로서 통합된다. 본 개시물의 포토레지스트 구조는 선택적으로 언더컷 프로파일을 가질 수 있으며, 이는 소위 "리프트-오프(lift-off)" 포토리소그래피 패턴에서 유리할 수 있다. 이러한 포토레지스트 구조는 또한 본원에서 리프트-오프 구조로 지칭될 수 있다. 포토레지스트 구조는 단일층, 이중층 또는 다층 구조일 수 있다. 기판과의 접촉에서 포토레지스트 구조의 적어도 층 또는 일부는 예컨대 플루오린화 코팅 용매로부터 또는 기상 증착에 의해 제공된 분자형 고체 또는 플루오린화 폴리머인 것이 바람직하다. 직교성은, 예를 들어 작동 전에 관심 있는 재료 층을 포함하는 장치를 타겟 조성물에 침지시켜(예를 들어, 코팅 용매, 현상제, 리프트-오프제 등에) 시험될 수 있다. 상기 조성물은 장치의 기능이 크게 저하되지 않을 경우 직교형이다.

[0014] 본 개시물에 개시된 일부 양태는 용매-민감성, 활성 유기 재료의 패턴링에 특히 적합하다. 활성 유기 재료의 예로는 유기 전자 재료, 예를 들어 유기 반도체, 유기 전도체, OLED(유기 발광 다이오드) 재료 및 유기 광전지 재료, 유기 광학 재료 및 생물학적 재료(생체 전자 재료 포함)를 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 이 재료들 중 다수는 통상적인 포토리소그래피 공정에서 사용되는 유기 용액 또는 수용액과 접촉될 때 쉽게 손상된다. 활성 유기 재료는 종종 패턴링될 수 있는 층을 형성하기 위해 코팅된다. 일부 활성 유기 재료의 경우, 이러한 코팅은 통상적인 방법을 사용하여 용액으로부터 수행될 수 있다. 대안으로, 일부 활성 유기 재료는 기상 증착(vapor deposition)에 의해, 예를 들어, 감소된 압력에서 가열된 유기 재료 공급원으로부터의 승화에 의해 코팅된다. 용매-민감성, 활성 유기 재료는 또한 유기물 및 무기물의 합성물(composites)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 합성물은 무기 반도체 나노입자(양자점)를 포함할 수 있다. 이러한 나노입자는 유기 리간드를 갖거나 유기 매트릭스에 분산될 수 있다. 본 개시는 구체적으로 OLED 장치의 패턴링에 관한 것이지만, 본원에 개시된 개념 및 방법은 다른 유기 전자 또는 생체 전자 장치, 및 보통 더 종래의 무기 재료를 포함하는 장치에 적용될 수 있다.

[0015] 리프트-오프 구조

[0016] 본 개시물에서 리프트-오프 구조는 하부(lower portion)보다 리프트-오프제에 더 낮은 용해도를 갖는 상부를 포함한다. 일 양태에서, 적어도 리프트-오프 구조의 하부(a lower portion)는 밑에 있는(underlying) 장치 구조에 직교형(orthogonal)인 용매에 가용성이고 이 부분의 용해는 위에 가로 놓인(overlying) 증착 재료 또는 리프트-오프 구조의 원하지 않는 부분의 분리를 가능하게 한다. 일 양태에서, 리프트-오프 구조는 실질적으로 수직 측벽(vertical sidewall) 프로파일(예를 들어, 기판에 대해 $90^{\circ} \pm 10^{\circ}$), 또는 언더컷 측벽 프로파일을 갖는다. 측벽이 적절한 리프트-오프제에 차단 해제된 상태로 남아 있도록 언더컷은 측벽 상에 증착하는 재료의 양을 감소시킨다(패터닝을 위한 재료가 리프트-오프 구조 위에 제공되는 양태에서). 리프트-오프 구조의 두께는 장치의 구체적인 유형 및 의도된 치수에 의존하지만, 일반적으로 0.1 내지 10 μm 의 범위, 또는 0.2 내지 5 μm 의 범위, 또는 0.5 내지 3 μm 의 범위이다. 리프트-오프 구조가 단지 에칭 마스크로 사용되는 경우(재료 증착 마스크로 사용되지 않음), 측벽이 반드시 수직 또는 언더컷일 필요는 없다.

[0017] 리프트-오프 구조의 중요한 특징은, 리프트-오프 구조의 형성이나 이의 후속 공정에서 밑에 있는 장치층을 손상시키지 않는다는 것이다. 또한, 재료가 신속한 공정, 예를 들어 짧은 리프트-오프 시간을 허용한다는 것이 중요하다. 일 양태에서, 리프트-오프 구조는 선택적으로 활성 유기 재료를 포함하는 하나 이상의 하부(underlying) 장치층과 접촉하는 플루오린화 재료의 층을 포함한다. 일 양태에서, 플루오린화 재료는 감광성이고 방사선에 노출 및 현상하여 리프트-오프 구조를 형성할 수 있다. 이러한 재료는 포지티브 작용(현상 동안 방사선에 노출된 부분이 제거된다) 또는 네거티브 작용(현상 동안 방사선에 노출되지 않은 부분이 제거된다)일 수 있다. 감광성 플루오린화 재료의 예는 미국 특허 출원 제12/994,353호, 제14/113,408호, 및 제14/291,692호에 개시된 것들을 포함한다. 일 양태에서, 감광성 플루오린화 재료는 플루오린화 용매, 예를 들어 하이드로플루오로에테르로부터 제공된 네거티브 작용 포토폴리머이다. 일 양태에서, 감광성 플루오린화 포토폴리머는 하나 이상의 플루오린화 용매, 예를 들어 하이드로플루오로에테르를 포함하는 현상제에서 현상된다. 일 양태에서, 감광성 플루오린화 포토폴리머와의 사용을 위한 리프트-오프제는 플루오린화 용매, 예를 들어 하이드로플루오로에테르를 포함한다.

[0018] 단일층 리프트-오프 구조에서 필요한 직교성, 측벽 프로파일 및 감광성을 달성하는 것이 도전적인 것일 수 있다. 일 양태에서, 리프트-오프 구조는 도 2에 보여진 바와 같이 및 그 내용이 참조로서 포함되는 미국 특허 출원 제12/864,407호에 기재된 바와 같이 다수의 층을 포함한다. 일 양태에서, 플루오린화 재료 예컨대 플루오린화 분자형 고체 또는 플루오린화 폴리머를 포함하는 재료층은 활성 유기 재료를 포함할 수 있는 장치 기판 위에 제공된다. 플루오린화 재료는, 이에 제한되는 것은 아니나 하이드로플루오로에테르 또는 퍼플루오린화 용매를 포함하는 고도의(highly) 플루오린화 용매로부터 코팅되거나 기상 증착(예를 들어, 분자형 고체인 경우)될

수 있다. 이 층은 다층 리프트-오프 구조의 베이스를 형성하고 밑에 있는 장치 기판에 대해 화학적으로 불활성이 되도록 설계된다. 이것은 일부 경우에, 밑에 있는 장치를 손상시킬 수 있는 광산 발생제(photoacid generator) 또는 반응성 기와 같은 광-활성(photo-active) 요소를 필요로 하지 않는다. 베이스층은 사용된 경우 선택적으로 광 흡수 재료를 포함하여 위에 가로 놓인(overlying) 포토레지스트 층의 잠재적 고강도 방사선으로부터 밑에 있는 장치를 보호할 수 있다(아래 참조). 그러한 경우, 광 흡수 재료는 바람직하게는 층 공유 결합으로, 예를 들어 플루오린화 폴리머에 광 흡수 염료를 부착하여 베이스 내에 포함된다. 베이스층은 또한 후술하는 바와 같이 신속한 리프트-오프를 가능하게 하기 위해 플루오린화 또는 다른 직교형 용매에 쉽게 용해되도록 설계된다.

[0019] 베이스층, 예컨대 플루오린화 재료 층 위에, 패터닝된 레지스트층이 형성된다. 이것은 레지스트 재료를 패턴-프린팅, 예컨대 잉크젯 프린팅, 플렉소그래픽(flexographic) 프린팅, 그라비아 프린팅, 스크린 프린팅, 전자사진식(electrophotographic) 프린팅, 또는 공여(donor) 시트로부터 레지스트 재료의 레이저 또는 열적 전사를 통해 수행될 수 있다. 또는, 패터닝된 레지스트층은 예컨대 코팅 용매로부터 또는 라미네이션에 의해 도포, 패터닝된 방사선에 노출, 및 포토레지스트 현상제에서 현상된 포토레지스트를 사용하여 형성된다. 포토레지스트는 보통 밑에 있는 장치 기판에 유해할 수 있는 용매로부터 코팅되거나, 또는 상기 용매로 가공된 종래 포토레지스트(포지티브 또는 네거티브 톤)일 수 있으나, 플루오린화 재료층(베이스층)은 이러한 유해한 재료의 침투를 차단 또는 제한한다. 적절한 방사선, 및 선택적으로 열에 노출되면, 포토레지스트는 비노출된 포토레지스트에 대해 용해도를 변경하기 위해 일부 방식으로 변형된다. 예를 들어, 노출은 용해도-변경 전환 기(solubility-altering switching groups)를 활성화시키거나, 가교 결합을 유도하거나 또는 사슬 절단을 야기할 수 있다.

[0020] 일 양태에서, 포토리소그래피 패터닝은 제1 및 제2 플루오로폴리머 층 위의 제3 층에 제공된 "종래(conventional)" 포지티브 또는 네거티브-톤 포토레지스트 재료를 사용하여 수행된다. 이 문맥에서 용어 "종래"는 포토레지스트 재료가 실질적인 성분으로서 하나 이상의 비-플루오린화 유기 용매(예컨대, 조성물 중량의 50% 이상을 구성)를 갖는 조성물로부터 제공되거나 그 가공(예컨대, 현상)이 수성(aqueous) 또는 주로 비-플루오린화 유기 매체를 필요로 함을 의미한다. 종래 "비-플루오린화" 포토레지스트 재료에 일부 소량의 플루오린화가 있을 수 있으나, HFE 또는 퍼플루오린화 용매에 실질적으로 용해될 수 있는 정도는 아니다. 이러한 포토레지스트 재료는 당업계에 잘 알려져 있고 일부 비제한적인 예시로는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA), 폴리(메틸 글루타리미드)(PMGI), 페놀 포름알데하이드 레진(DNQ/Novolac) 및 SU-8에 기초한 것들을 포함한다. 보통의 포토레지스트 공급처는 몇 가지 예로 AZ Electronic Materials, Fujifilm Electronic Materials, Tokyo Ohka Kogyo Co., Shipley (Rohm & Haas), 및 MicroChem을 포함한다. 일 양태에서, 종래 포토레지스트는 하부의 플루오로폴리머 층 상의 레지스트의 습윤성을 개선하기 위해 플루오린화 계면활성제 또는 다른 플루오린화 재료를 더 포함한다. 일 양태에서, 플루오린화 계면활성제는 중합성이다. 플루오로계면활성제의 비제한적인 예는 Zonyl FSN (및 DuPont의 유사한 재료), Surfion S-386 (및 AGC Seimi Chemical의 유사한 재료), 및 FC-4432 (및 3M의 유사한 재료)을 포함한다. 이러한 플루오린화 계면활성제 또는 재료는 일반적으로 포토폴리머에 대해 10 중량%보다 적은, 또는 포토폴리머에 대해 5 중량%보다 적은 수준으로 첨가된다.

[0021] 또는, 하부 베이스층이 적어도 일부의 구조적 완전성을 유지하는 한, 즉 코팅 용매에 의해 너무 빠르게 용해되지 않는 한 포토레지스트는 선택적으로 플루오린화 코팅 용매로부터 제공된 플루오린화 포토레지스트일 수 있다. 이러한 플루오린화 포토레지스트는 일반적으로 비나인(benign)일 수 있지만, 포토레지스트의 광활성층으로부터의 추가적인 분리층은 일부 양태에서 추가적인 보호를 제공할 수 있다.

[0022] 도 1은 2개 층의 리프트-오프 구조를 형성 및 사용하는 양태에 대한 흐름도를 나타내고, 도 2a - 2g는 단면도를 나타낸다. 단계 301에서, 플루오린화 재료를 포함하는 베이스층 311은 하나 이상의 활성 구역 310a의 제1 배열을 갖는 장치 기판 310 위에 형성된다. 도면에서, 상기 배열은 2개의 활성 구역을 포함하나, 대신에 상기 배열은 단지 단일의 활성 구역 또는 2개보다 많은 활성 구역을 가질 수 있다. 장치 기판은 또한 종래 리소그래피 공정 또는 오염 물질 예컨대 물 또는 종래 (비-플루오린화) 용매에 민감한 민감성 구역 310s를 포함한다. 예를 들어, 민감성 구역 310s는 활성 유기 재료를 포함하는 기판층의 부분일 수 있다.

[0023] 장치 기판은 유연하거나 또는 단단할 수 있고, 다양한 특징, 예컨대 도체, 회로, 유전체, 반도체, 광학 층 등을 갖는 다층 구조를 포함할 수 있다. 이러한 장치의 하나의 비제한적인 예는 OLED 장치를 포함하나, 대신에 상기 장치는 유기 광전지, OTFT, 터치 센서, 화학적 센서, 생체전자 또는 의료 장치일 수 있다. 상기 장치는 종래 MEMS 장치 또는 집적 회로일 수 있다. 활성 구역은, 장치의 특성에 따라, 증착 또는 에칭을 위한 타겟 구역, 시험 샘플 구역, 광학 구조, 전극 등일 수 있다. 베이스층은 선택적으로 후속 공정 단계 예컨대 경화, 건조, 표면 처리 등을 거칠 수 있다. 단계 303에서 포토레지스트층 312는 베이스층 311 위에 형성되어 전구체 리프트-오프

구조를 형성한다. 일 양태에서, 베이스층 311은 포토레지스트 성분(코팅 용매, 폴리머, PAG 등)으로부터 민감성 구역 310s를 보호하며, 그렇지 않으면 민감성 구역 310s가 심각하게 손상될 수 있다. 포토레지스트층은 단계 305 이전에 건조 또는 다른 단계를 거칠 수 있고 상기 포토레지스트층 312는 방사선 소스 313 및 매개 (intervening) 포토마스크 314를 제공하여 패터닝된 방사선에 노출된다. 이것은 노출된 포토레지스트 영역 316의 패터닝 및 비노출된 포토레지스트 영역 317의 상보적인 패터닝을 갖는 노출된 포토레지스트층 315를 형성한다. 이 경우 포토레지스트는 네거티브 톤 유형이지만, 포지티브 톤이 대신 사용될 수 있다. 포토패터닝의 다른 방법, 예컨대 투영 노광(projection exposure), 패터닝된 레이저 노광 등이 선택적으로 사용될 수 있다.

[0024] 다음, 단계 306에서 보는 바와 같이, 노출된 포토레지스트층은 현상제(예를 들어, 많은 종래 포토레지스트를 사용하는 경우 수성, 알칼리 현상제)로 현상되고 이 양태에서, 비노출된 포토레지스트 영역 317을 제거하여 패터닝된 포토레지스트 및 커버되지 않은 베이스층 318의 패터닝을 형성한다. 일 양태에서, 베이스층은 포토레지스트 현상제로부터 민감성 구역 310s를 보호하고, 그렇지 않으면 민감성 구역 310s가 심각하게 손상될 수 있다. 단계 307에서, 커버되지 않은 베이스층의 패터닝은, 예를 들어 플루오린화 용매 예컨대 하이드로플루오로에테르 또는 퍼플루오린화 용매를 포함하는 베이스층 현상제를 사용하여 제거되어, 개구 320의 제1 패터닝 및 커버되지 않은 기관 320A의 패터닝을 갖는 리프트-오프 구조 319를 형성한다. 패터닝된 포토레지스트는 베이스층 현상제에 대해 에칭 마스크로 작용하고, 이는 플루오린화 재료층에 대해 에칭 리퀴드로 작용한다. 베이스층 현상제는 제1 속도로 플루오린화 재료층을 용해시킨다. 베이스층의 제거는 언더컷 영역 321을 형성한다. 제1 속도가 너무 빠를 경우, 현상 및 언더컷 프로파일을 제어하기가 어려울 수 있다. 일 양태에서, 제1 속도는 500 nm/sec보다 낮거나, 또는 10 내지 200 nm/sec의 범위이거나, 또는 15 내지 100 nm/sec의 범위이다. 일 양태에서, 오픈 구역의 제1 패터닝을 형성하는데 요구되는 베이스층 현상 시간은 5초 이상이다. 일 양태에서, 베이스층 현상제는 용매 혼합물을 포함한다. 일 양태에서, 상기 혼합물은 제1 및 제2 플루오린화 용매를 포함한다. 일 양태에서, 베이스층 현상제는 주성분으로 제1형 HFE 용매를 포함한다. 제1형 HFE는 5개 이상의 퍼플루오린화 탄소 원자 및 3개보다 적은 수소-함유 탄소 원자를 갖는 포화된, 분리형(segreated) 하이드로플루오로에테르이다. 이러한 제1형 HFE 용매의 일부 비제한적인 예시는 HFE-7300, HFE-7500 및 HFE-7700을 포함한다. 일 양태에서, 베이스-층 현상제는 90 °C 이상의 끓는점을 갖는 분리형 하이드로플루오로에테르를 포함한다.

[0025] 도시되지 않으나, 도 2e의 구조는 선택적으로 커버되지 않은 활성 구역으로부터 베이스층(또는 다른) 잔여물을 제거하기 위해 세정 단계를 거칠 수 있다. 이것은 적절한 용매, 또는 바람직하게는 "건식 에칭(dry etching)" 방법을 사용하여 수행될 수 있다. 본원에서, 용어 "건식 에천트(dry etchant)"는 광범위하게 사용되고 타겟 구역을 세정하기에 충분한 에너지를 구비하는 임의의 유용한 가스 재료를 지칭한다. 건식 에칭은, 이에 제한하는 것은 아니나 글로우 방전법(예를 들어, 스퍼터 에칭 및 반응성 이온 에칭), 이온 빔 에칭(예를 들어, 이온 밀링, 반응성 이온 빔 에칭, 이온 빔 어시스트 화학적 에칭) 및 다른 "빔(beam)" 방법(예를 들어, ECR 에칭 및 다운스트림 에칭)을 포함하고, 이들은 모두 당업계에 공지된 방법이다. 일부 일반적인 건식 에천트는 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마, UV/오존, CF₄ 및 SF₆, 및 다양한 조합을 포함한다. 또는 실질적으로 비산화 플라즈마(non-oxidizing plasma), 예를 들어 수소 및 비산화 가스 예컨대 질소 또는 헬륨을 포함하는 것이 사용될 수 있다.

[0026] 단계 308에서, 활성 재료 346(예를 들어, 활성 유기 재료, 전기 전도성 재료, 생물학적 재료, 광학 재료 등)은 패터닝된 포토레지스트 위에(346'으로 표시된 부분) 및 커버되지 않은 기관의 적어도 일부 상에 개구의 제1 패터닝을 통해 및 활성 구역 310a 위에 증착된다. 도면에 표시되지 않았으나, 재료를 증착하기 보다는, 대신에 커버되지 않은 기관을 다른 처리 예컨대 에칭, 도핑, 표면 개질 등으로 처리할 수 있다. 일 양태에서, 기관은 먼저 에칭 단계를 거쳐 활성 재료의 증착 단계를 거칠 수 있다.

[0027] 단계 309에서, 리프트-오프 구조는 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제와 접촉하여 제거되며 상기 리프트-오프제는 베이스층 현상제의 용해 속도보다 높은 제2 속도로 플루오린화 베이스층 재료를 용해시키고, 및 바람직하게는 제2 용해 속도는 150 nm/sec 이상이다. 일 양태에서, 리프트-오프제의 조성물은 실질적으로 현상제의 조성물과 동일하지만, 리프트-오프 온도 조건은 변화된다. 예를 들어 리프트-오프 단계는 현상제와의 접촉보다 10 °C 이상 높은 온도에서 수행될 수 있다. 일 양태에서, 현상제와의 접촉은 15 °C 내지 25 °C 범위의 온도에서 수행되고 리프트-오프제와의 접촉은 35 °C 내지 65 °C 범위의 온도에서 수행된다.

[0028] 일 양태에서, 리프트-오프 구조는 패터닝된 레지스트층 및 임의의 위에 가로 놓인 활성층의 유효 밀도(effective density)보다 높은 밀도를 갖는 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제를 사용하여 제거된다. 이 문맥에서, "유효 밀도"는 레지스트층 및 임의의 위에 가로 놓인 층의 전체 질량(mass)을 이러한 레지스트층

및 위에 가로 놓인 층의 부피(volume)로 나눈 것이다. 이것은 포토레지스트층(및 위에 가로 놓인 층)의 제거를 간소화하고 이들 층이 리프트-오프제 리퀴드의 상부 표면으로 빠르게 상승하게 하여 이러한 층의 분리를 촉진한다. 이것은 리프트-오프를 가속화할 수 있고 또한 리프트-오프 재료로부터 발생할 수 있는 잔해가 남아 있는 장치 구조를 손상시킬 가능성을 감소시킨다. 리프트-오프제 리퀴드의 표면 근처에 이러한 잔해를 집중시킴으로써, 가공 기계는 잔해를 쉽게 여과하도록 설계될 수 있다.

[0029] 일 양태에서, 리프트-오프 구조의 레지스트 또는 상부는 리프트 오프 동안 리프트-오프 부분이 열리는(cur1) 것을 촉진하는 일부 잔류 응력(residual stress)을 갖도록 선택된다. 이 컬링 작용은 더욱 빠르게 새로운 베이스층을 노출시킬 수 있어서 리프트-오프 단계를 가속화한다. 일 양태에서, 컬 힘은 리프트-오프 구조의 적어도 일부에서 180° 이상의 아크(arc)를 유도한다. 일 양태에서, 컬 힘은 리프트-오프 구조의 적어도 일부에서 360° 이상의 아크(arc)를 유도한다, 즉, 리프트-오프 구조의 적어도 일부는 그 자체가 롤업된다.

[0030] 일 양태에서, 리프트-오프제는 베이스층 현상제와 다른 조성물을 갖고, 선택적으로 플루오린화 용매의 혼합물을 포함할 수 있다. 일 양태에서, 리프트-오프제는 주성분으로 제2형 HFE를 포함한다. 일 양태에서, 제2형 하이드로플루오로에테르 용매는 수소-함유 원자보다 4개 미만으로 퍼플루오린화 탄소 원자를 더 갖는 포화된 것이다. 일 양태에서, 제2형 하이드로플루오로에테르 용매는 5개보다 적은 퍼플루오린화 탄소 원자를 갖는 포화된 분리형(segregated) 하이드로플루오로에테르이거나 비분리형(non-segregated) 하이드로플루오로알킬에테르이다. 제2형 HFE 용매는 일반적으로 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 그러나 일반적으로 약 69%보다 적은 플루오린 함량을 갖는다. 제2형 HFE 용매의 일부 비제한적인 예시는 HFE-7100, HFE-7200, HFE-7600 및 HFE-6512를 포함한다.

[0031] 베이스층의 용해는 패터닝된 포토레지스트 및 위에 가로 놓인 활성 재료의 분리를 야기하여 손상되지 않은 민감성 구역 310s 및 활성 구역 310a 위에 제공된 패터닝된 활성 재료 346을 갖는 패터닝된 구조 350을 형성한다. 선택적으로, 패터닝된 구조 350은 리프트-오프제와 다른 화학적 조성을 갖는 세정제와 접촉될 수 있고, 상기 세정제는 플루오린화 용매를 포함한다. 예를 들어, 세정제는 플루오린화 용매 및 양성자성 용매 예컨대 알코올(예를 들어 IPA)을 15 부피% 이하, 또는 5 부피% 이하로 포함할 수 있다. 또는, 양성자성 용매는 유기 산을 5 중량% 이하 또는 1 중량% 이하로 포함할 수 있다. 이러한 처리는 공정 뒤에 남겨진 잔류물의 매우 적은 양을 제거하는데 사용될 수 있다.

[0032] 다른 양태에서(도시되지 않았으나), 활성 재료 346을 증착하기 보다는 또는 활성 재료 346 증착 이전에, 장치 기판이 활성 구역의 적어도 제1 배열의 일부를 제거하는 에칭 단계를 거쳐서 패터닝될 수 있으며, 상기에서 리프트-오프 구조는 에칭 마스크로 작용한다. 에칭은 건식 에칭 또는 화학적 에칭(에칭 리퀴드와 접촉하여)으로 수행될 수 있다. 건식 에칭은, 이에 제한하는 것은 아니나 글로우 방전법(예를 들어, 스퍼터 에칭 및 반응성 이온 에칭), 이온 빔 에칭(예를 들어, 이온 밀링, 반응성 이온 빔 에칭, 이온 빔 어시스트 화학적 에칭) 및 다른 "빔(beam)" 방법(예를 들어, ECR 에칭 및 다운스트림 에칭)을 포함하고, 이들은 모두 당업계에 공지된 방법이다. 일부 일반적인 건식 에칭트는 산소 플라즈마, 아르곤 플라즈마, UV/오존, CF₄ 및 SF₆, 및 다양한 조합을 포함한다. 화학적 에칭은 기판의 특성에 의존하지만, 임의 양태에서, 에칭 리퀴드는 활성 구역의 제1 배열의 적어도 일부를 용해시켜야 하지만, 실질적으로 리프트-오프 구조는 용해시키지 않아야 한다.

[0033] 다시 도 2F를 참조하면, 리프트-오프 구조(들)의 두께는 단지 몇 마이크론일 수 있지만, 활성 구역 사이의 거리는 수십 또는 수백 마이크론 이상일 수 있다(언급한 바와 같이, 도면은 비율로 그려지지 않는다). 따라서, 리프트-오프 구조를 제거하는데 걸리는 시간(리프트-오프 시간)은 현상제와 동일한 조성물을 사용하는 경우 금지적(prohibitive)일 수 있고, 본 개시물에서, 언더컷 프로파일을 제어하기 위해 의도적으로 비교적 느리게 설계된다. 일 양태에서, 제2 속도는 150 nm/sec 이상이다. 일 양태에서, 제2 속도는 200 nm/sec 이상, 또는 300 nm/sec 이상이다. 일 양태에서 제2 속도는 제1 속도보다 3배 이상, 또는 제1 속도보다 5배 이상, 또는 10배 이상 더 높다.

[0034] 일 양태에서, 현상제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고 리프트-오프제는 현상제와 다른 농도로 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함한다. 또는, 리프트-오프제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고, 현상제는 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함한다. 현상제 및 리프트-오프제 사이 하나 이상의 공통된 용매를 사용하는 것은 예컨대 참조로써 통합되는 미국 특허 출원 제14/260,666호에 개시된 바와 같이 개선된 리사이클링을 야기할 수 있다.

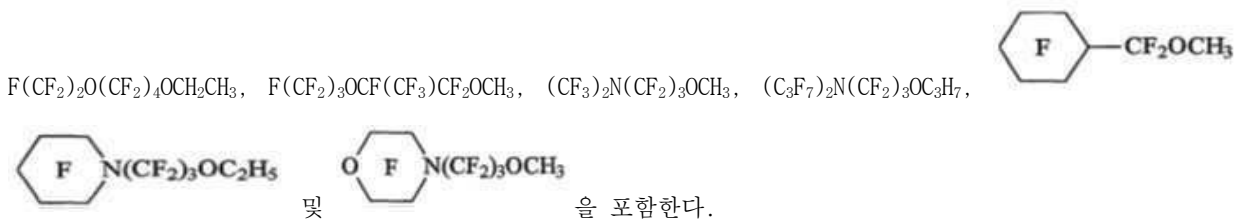
[0035] 본원에 개시된 양태에서, 플루오린화 포토레지스트 또는 플루오린화 베이스층은 플루오린화 용매를 사용하여 가공되거나(예를 들어, 현상 또는 리프트-오프) 또는 코팅될 수 있다. 구체적으로 유용한 플루오린화 용매는 물

및 많은 유기 용매와 혼합할 수 없는, 상온에서 퍼플루오린화되거나 또는 고도로(highly) 플루오린화된 리퀴드 인 것들을 포함한다. 이들 용매 중에서, 하이드로플루오로에테르(HFEs)는 매우 친환경적인, "그린" 용매인 것으로 잘 알려져 있다. HFEs는 비-가연성이고, 제로의 오존 파괴 지수, PFCs보다 낮은 지구 온난화 가능성을 갖고 사람에게 매우 낮은 독성을 나타내기 때문에 선호되는 용매이다.

[0036] 두 가지 부류의 HFEs는: (a) 분리형(segregated) 하이드로플루오로에테르로서, HFE의 에테르-결합 세그먼트(예컨대 알킬 세그먼트)가 퍼플루오린화(예컨대 퍼플루오로카본 세그먼트)되거나 또는 비-플루오린화(예컨대 하이드로카본 세그먼트)되고, 부분적으로 플루오린화되지 않은 것; 및 (b) 비-분리형(non-segregated) HFEs로서, 하나 또는 둘 모두의 에테르-결합 세그먼트가 부분적으로 플루오린화된 것을 포함한다. 일 양태에서, 세그먼트는 임의의 이중 결합을 포함하지 않는다(즉, 이들은 포화된 것이다). 본 개시에서 일반적으로 유용하기 위해, 본 개시의 플루오로폴리머(들)을 적절하게 가용시키기 위해, HFEs는 50 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상의 플루오린 함량을 가져야 한다. 일부 HFEs는 다수의 에테르 단위를 가지거나 포화된 질소 원자를 포함할 수 있다.

[0037] 쉽게 이용 가능한 HFEs 및 HFEs의 이성질체 혼합물의 예는 메틸 노나플루오로부틸 에테르 및 메틸 노나플루오로아이소부틸 에테르의 이성질체 혼합물(HFE-7100 aka Novec™ 7100), 에틸 노나플루오로부틸 에테르 및 에틸 노나플루오로아이소부틸 에테르의 이성질체 혼합물(HFE-7200 aka Novec™ 7200), 3-에톡시-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-도데카플루오로-2-트리플루오로메틸-헥산(HFE-7500 aka Novec™ 7500), 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로-4-(1,1,2,3,3,3-헥사플루오로프로폭시)-펜탄(HFE-7600 aka PF7600 (3M)), 1-메톡시헵타플루오로프로판(HFE-7000), 1,1,1,2,2,3,4,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-트리플루오로메틸펜탄(HFE-7300 aka Novec™ 7300), 1,2-(1,1,2,2-테트라플루오로에톡시)에탄(HFE-578E), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸 에테르(HFE-6512), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(HFE-347E), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(HFE-458E), 2,3,3,4,4-펜타플루오로테트라하이드로-5-메톡시-2,5-비스[1,2,2,2-테트라플루오로-1-(트리플루오로메틸)에틸]-푸란(HFE-7700 aka Novec™ 7700) 및 1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-트리데카플루오로옥탄-프로필 에테르(TE60-C3)를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.

[0038] 상기 리스트에서, 분리형 HFEs는 HFE-7100, HFE-7200, HFE-7300, HFE-7500 및 HFE-7700을 포함한다. 분리형 HFEs의 일부 추가적인, 비제한적인 예는 $F(CF_2)_5OCH_3$, $F(CF_2)_6OCH_3$, $F(CF_2)_7OCH_3$, $F(CF_2)_8OCH_2CH_2CH_3$,



[0039] 본 개시에서 HFEs의 끓는점은 일반적으로 약 50 °C 내지 200 °C의 범위이다.

[0040] 플루오린화 재료층

[0041] 일 양태에서, 플루오린화 재료층은 35 중량% 이상, 또는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 플루오린화 폴리머를 포함한다. 일 양태에서, 플루오린화 폴리머는 플루오린-함유 기를 갖는 제1 반복 단위 및 작용기를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하는 코폴리머이고, 상기 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는다. 플루오린-함유 기 이외의 작용기의 혼입은 원하는 현상제 및 리프트-오프제에서 플루오린화 재료의 용해도를 맞추는데 유용할 수 있다. 작용기는 또한 장치 기관 위에 플루오린화 코폴리머를 포함하는 조성물의 코팅성(coatability) 및 플루오린화 재료층 위에 제공될 수 있는 층의 코팅성을 개선할 수 있다.

[0042] 일 양태에서, 하나 이상의 코폴리머의 반복 단위는 후-중합 반응을 통해 형성될 수 있다. 이 양태에서, 중간 폴리머(원하는 코폴리머에 대한 전구체)가 먼저 제조되며, 상기 중간 폴리머는 특정 반복 단위 중 하나 이상을 형성하는데 적합한 반응성 작용기를 포함한다. 예를 들어, 펜던트(pendant) 카르복시산 모이어티를 포함하는 중간 폴리머는 특정 플루오린화 반복 단위를 생산하기 위해 에스테르화 반응에서 플루오린화 알콜 화합물과 반응될 수 있다. 유사하게, 알콜을 포함하는 전구체 폴리머가 적절히 유도된 지방족 탄화수소 기와 반응하여 지방족 탄화수소 작용기를 형성할 수 있다. 또 다른 예에서, 적합한 이탈기, 예를 들어 1차 할라이드를 포함하는 폴리머

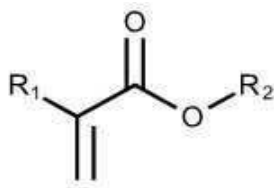
가 에테르화 반응을 통해 원하는 반복 단위를 형성하기 위해 페놀 모이어티를 갖는 적합한 화합물과 반응될 수 있다. 단순 축합 반응, 예를 들어 에스테르화 및 아미드화, 및 단순 치환 반응, 예를 들어 에테르화 이외, 유기 합성 업계의 당업자에게 잘 알려진 다양한 다른 공유-결합 형성 반응이 임의의 특정 반복 단위를 형성하는데 사용될 수 있다. 이러한 예는 팔라듐-촉매화 커플링 반응, "클릭(click)" 반응, 다중 결합에의 첨가 반응, 비티히 반응(Wittig reaction), 적합한 친핵체와 산성 할라이드의 반응 등을 포함한다.

[0043] 다른 양태에서, 반복 단위는 중간 폴리머에의 부착보다는, 중합성 기를 갖는 각 적절한 2개(또는 이상)의 모노머의 중합에 의해 형성된다. 예를 들어, 중합성 기는 적절한 작용기를 사용하여 계단식-성장 중합(step-growth polymerization)에 의해 중합되거나 사슬 중합 예컨대 라디칼 중합에 의해 중합될 수 있다. 유용한 라디칼 중합성 기의 몇몇 비-제한적인 예는 아크릴레이트(예를 들어, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 시아노아크릴레이트 등), 아크릴아미드, 비닐렌(예를 들어, 스티렌), 비닐 에테르 및 비닐 에스테르를 포함한다. 하기 양태 중 다수는 중합 가능한 모노머를 나타내지만, 유사한 구조 및 범위가 고려되며 하나 이상의 반복 단위가 중간 폴리머에의 부착 대신에 계단식-성장 중합 또는 다른 수단에 의해 형성되는 본 개시의 범위 내에서 고려된다.

[0044] 일 양태에서, 플루오린화 코폴리머 재료는 적어도 플루오린-함유 기를 갖는 제1 모노머 및 작용기를 갖는 제2 모노머로부터 형성된 코폴리머를 포함한다.

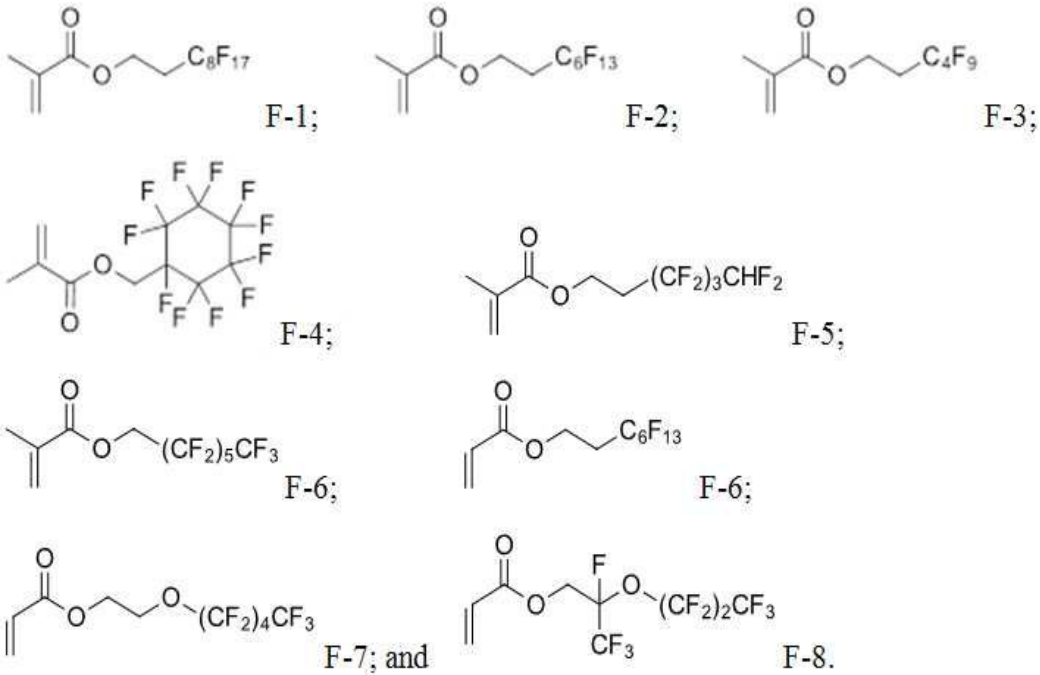
[0045] 제1 모노머 또는 제1 반복 단위의 플루오린-함유 기는 바람직하게는 플루오린보다 화학적 모이어티, 예를 들어, 클로린, 시아노 기, 또는 치환된 또는 비치환된 알킬, 알콕시, 알킬티오, 아릴, 아릴옥시, 아미노, 알카노에이트, 벤조에이트, 알킬 에스테르, 아릴 에스테르, 알카논, 설폰아미드 또는 1가 헤테로사이클릭 기, 또는 숙련자들이 쉽게 고려할 수 있는 플루오린화 포토폴리머의 성능에 악영향을 미치지 않는 임의의 다른 치환기로 선택적으로 더 치환될 수 있는 알킬 또는 아릴 기이다. 본 명세서 전반에 걸쳐, 달리 특정되지 않는 한, 용어 알킬의 임의의 사용은 직쇄형-사슬, 분지형 및 사이클로 알킬을 포함한다. 일 양태에서, 제1 모노머는 양성자성 또는 대전된 치환기, 예를 들어, 하이드록시, 카르복시산, 설폰산 등을 포함하지 않는다.

[0046] 일 양태에서, 제1 모노머는 식 (1)에 따른 구조를 갖는다:



[0047] 식 (1)에서, R₁은 수소 원자, 시아노 기, 메틸 기 또는 에틸 기를 나타낸다. R₂는 플루오린-함유 기, 예를 들어 5개 이상의 플루오린 원자, 바람직하게는 10개 이상의 플루오린 원자를 갖는 치환된 또는 비치환된 알킬 기를 나타낸다. 일 양태에서, 알킬 기는 적어도 탄소 원자만큼 많은 플루오린 원자를 가진 하이드로플루오로카본 또는 하이드로플루오로에테르이다. 바람직한 양태에서, R₂는 퍼플루오린화 알킬 또는 4개 이상의 탄소 원자를 갖는 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오린화 알킬을 나타낸다. 상기 후자의 예는 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸(즉, 2-퍼플루오로헥실 에틸)일 수 있고, 특히 유용한 제1 모노머는 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸 메타크릴레이트("FOMA") 및 유사한 재료를 포함한다.

[0049] 플루오린-함유 기를 갖는 중합성 모노머(polymerizable monomers)의 일부 비제한적인 예는 하기를 포함한다.



[0050]

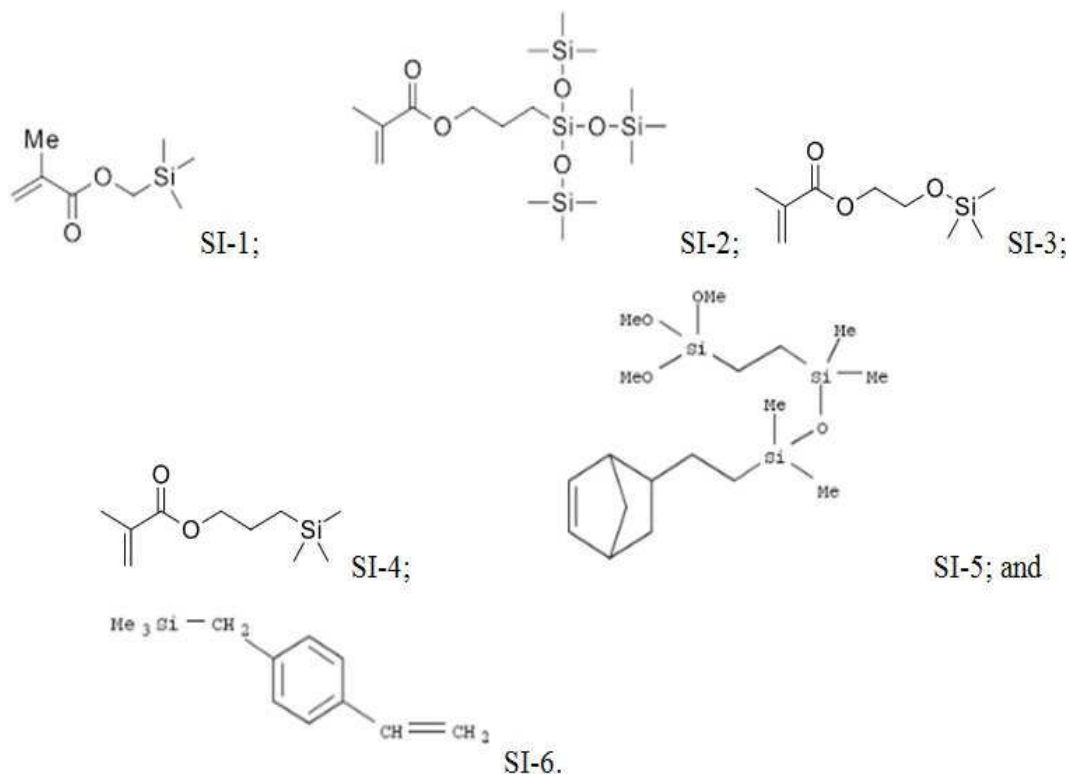
[0051] 복수의 "제1 반복 단위" 또는 "제1 모노머"가 코폴리머에서 사용될 수 있으며, 즉, 코폴리머는 단지 하나의 유형보다 많은 플루오린-함유 기 또는 플루오린-함유 제1 모노머를 포함할 수 있다.

[0052]

제2 모노머는 제1 모노머와 공중합될 수 있는 것이다. 제2 모노머는 하기에서 설명된 바와 같은 작용기 및 중합성 기를 포함한다. 작용기는 일반적으로 상당한 양의 플루오린 치환기를 포함하지 않으며, 즉 이들은 3개 이하의 플루오린 원자를 포함한다. 일 양태에서, 작용기는 플루오린화된 것이 아니다. 일 양태에서, 작용기는 광화학적 활성 용해도-변경 반응성 기가 아니다. 즉, 플루오로폴리머는 광활성이 아니고, 오히려, 직접 광패터닝할 수 없고 365 nm 이상의 파장을 갖는 방사선에 노출될 때 안정하다.

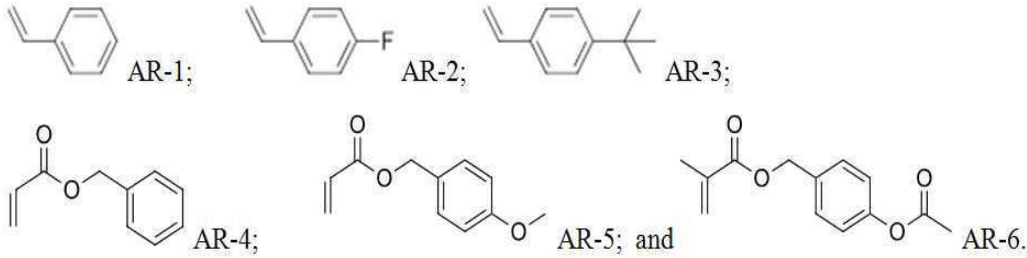
[0053]

일 양태에서, 작용기는 실란 또는 실록산을 포함한다. 이러한 작용기를 포함하는 중합성 모노머의 일부 비제한적인 예는 하기에서 보여진다.



[0054]

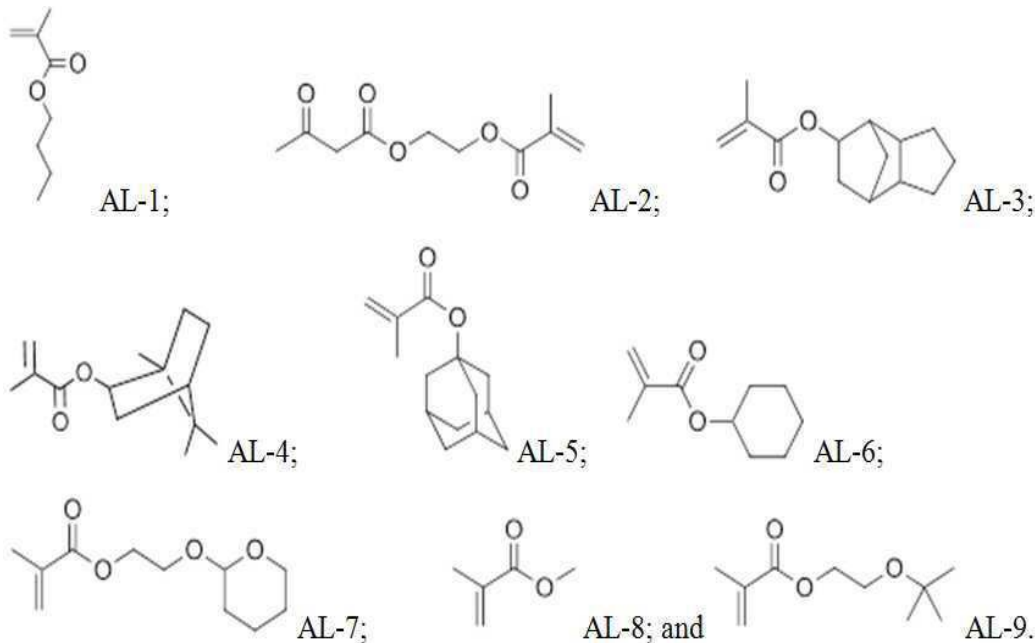
[0055] 일 양태에서, 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않지만, 선택적으로 알킬 기, 에테르 기, 에스테르 기 또는 케톤 기를 포함할 수 있는 방향족 탄화수소를 포함한다. 이러한 작용기를 포함하는 중합성 모노머의 일부 예는 하기에서 보여진다.



[0056]

[0057]

일 양태에서, 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않는 사이클릭 또는 비-사이클릭 지방족(aliphatic) 탄화수소를 포함한다. 지방족 탄화수소 작용기는 선택적으로, 이에 제한하는 것은 아니나, 에테르 기, 에스테르 기, 및 케톤 기를 포함하는 비-양성자성 치환기를 포함할 수 있다. 일 양태에서, 지방족 탄화수소 작용기는 임의의 플루오린 치환기를 포함하지 않는다. 일 양태에서, 지방족 탄화수소 작용기를 포함하는 코폴리머는 46 내지 53 중량% 범위의 전체 플루오린 함량을 갖는다. 이러한 작용기를 포함하는 중합성 모노머의 일부 비제한적인 예는 하기에서 보여진다.



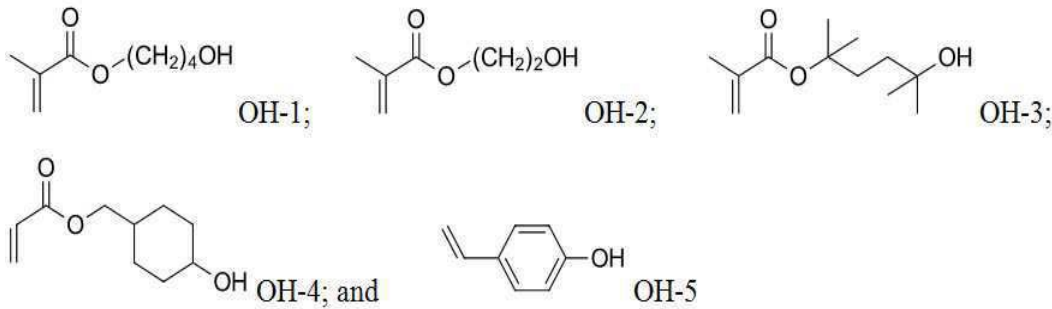
[0058]

[0059]

일 양태에서, 작용기는 이에 제한하는 것은 아니나, 알콜 기, 카르복시산 기, 일차 또는 이차 아민 기, 및 설폰산 기를 포함하는 양성자성 치환기를 포함한다. 일 양태에서, 작용기가 양성자성 치환기를 포함할 때 코폴리머는 50 중량%보다 많은 전체 플루오린 함량을 갖는다.

[0060]

일 양태에서, 작용기는 알콜 기이고 코폴리머는 55 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는다. 다르게는, 또는 부가적으로, 작용기는 알콜 기이고 코폴리머는 1.0 중량%보다 적은, 바람직하게는 0.5 중량%보다 적은 전체 하이드록실기 함량을 갖는다. 하이드록실기 함량은 코폴리머의 전체 질량에 대한 알콜의 OH 치환기 질량(각각 17 달톤의 화학식량을 갖는다)을 나타낸다. 이러한 작용기를 포함하는 중합성 모노머의 일부 비제한적인 예는 하기에서 보여진다.

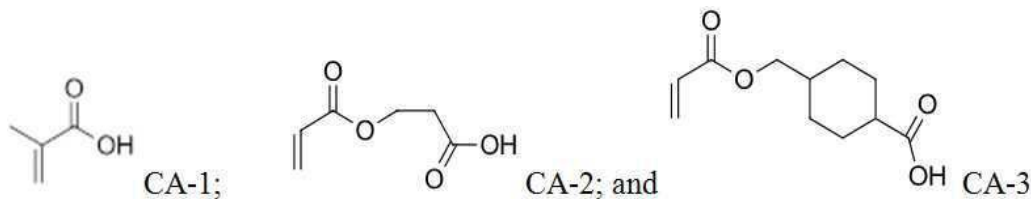


[0061]

[0062]

일 양태에서, 작용기는 카르복시산 기이고 코폴리머는 56 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는다. 다르게는, 또는 부가적으로, 작용기는 카르복시산 기이고 코폴리머는 0.5 중량%보다 적은, 바람직하게는 0.25 중량%보다 적은 전체 하이드록실기 함량을 갖는다. 하이드록실기 함량은 코폴리머의 전체 질량에 대한 카르복시산 치환기의 OH 부분의 질량(각각 17 달톤의 화학식량을 갖는다)을 나타낸다. 이러한 작용기를 포함하는 중합성 모노머의 일부 비제한적인 예는 하기에서 보여진다.

[0063]



[0064]

일 양태에서, 상이한 작용기의 혼합물을 갖는 코폴리머가 또한 사용될 수 있다.

[0065]

모노머로부터 폴리머를 제조하는 방법은 일반적으로 당업계에 공지되어 있다. 본 개시의 플루오린화 코폴리머는 소량의 라디칼 개시제 예컨대 AIBN 또는 유사한 재료와 함께 반응 용매 예컨대 트리플루오로에틸렌(일반적으로 질소 또는 아르곤으로 가스 제거)에 원하는 모노머를 용해시켜 제조될 수 있다. 일반적으로 반응 혼합물은 예를 들어, 60 °C 이상으로 몇 시간 동안 가열된다. 주위 온도로 냉각시킨 후, 코폴리머는, 예를 들어 차가운 메탄올에서 침전시키고, 여과하고, 및 이후 타겟 코팅 용매, 일반적으로 플루오린화 용매 예컨대 90 °C보다 높은 끓는 점을 갖는 하이드로플루오로에테르에 재용해시킬 수 있다. 코팅을 위한 코폴리머의 일반적인 농도는 타겟 코팅 두께, 용액 점도 및 당업계에 알려진 다른 요인들에 따라 코폴리머 고형분(copolymer solids) 8 중량% 내지 25 중량% 범위이다.

[0066]

OLED 구조

[0067]

OLED 장치 구조의 많은 다른 유형이 수년에 걸쳐 개발되었다. 본질적으로, OLED 장치는 최소한 정공(hole)을 주입하기 위한 애노드, 전자를 주입하기 위한 캐소드 및 정공과 전자가 결합하여 발광을 생성하는 전극 사이에 끼여 있는 유기 EL 매개물(organic EL medium)을 포함한다. OLED 장치는 종종 기판 위에 제공된다. 기판에 인접한 전극은 일반적으로 제1 또는 하부 전극으로 지칭된다. 유기 EL 매개물에 의해 기판으로부터 이격된 전극은 일반적으로 제2 또는 상부 전극으로 지칭된다. 공통 구조("표준 구조")는 기판 상에 제공된 하부 전극으로서 애노드, 상기 애노드는 애노드 위에 증착된 후속 유기층을 갖고, 및 마지막으로 유기층 위에 증착되어 상부 전극을 형성하는 캐소드를 포함한다. "반전된 구조(inverted structure)"는 단지 역으로 되어 있고 기판 상에 제공된 하부 전극으로서 캐소드, 상기 캐소드는 캐소드 위에 증착된 후속 유기층을 갖고, 및 마지막으로 유기층 위에 증착되어 상부 전극을 형성하는 애노드를 갖는다. "하부-발산형(bottom-emitting)" OLED는 일반적으로 투명 또는 반투명한 하부 전극 및 반사 또는 광 흡수형 상부 전극 구조를 포함한다. 즉, 빛은 장치 기판을 통해 지향된다. "상부-발산형(top-emitting)" OLED는 투명 또는 반투명한 상부 전극 및 반사 또는 광 흡수형 하부 전극 구조를 포함한다. 즉, 빛은 장치 기판으로부터 멀리 향하게 된다. "투명" OLED는 투명 또는 반투명 상부 및 하부 전극을 갖는다.

[0068]

OLED 장치 10의 비제한적인 예시는 도 3에서 보여지고 애노드 11, 정공주입층(HIL) 12, 정공수송층(HTL) 13, 전자차단층(EBL) 14, 발광층(LEL) 15(때때로 당해 기술분야에서 방사층 또는 EML로 지칭됨), 정공차단층(HBL) 16, 전자수송층(ETL) 17, 전자주입층(EIL) 18 및 캐소드 19를 포함한다. 애노드와 캐소드 사이의 층은 종종 총체적으로 유기 EL 매개물 20로 지칭된다. 당업계에 공지된 더 적거나 또는 추가의 층을 갖는 많은 다른 OLED 층 구조가 있으며 층 기능성에서 중첩이 있을 수 있다. 예를 들어, EBL이 사용되는 경우, 일반적으로 전자-차단 특성

에 더하여 또한 정공-수송 특성을 갖는다. HBL이 사용되는 경우, 일반적으로 전자-수송 특성을 갖는다. LEL는 주로 정공-수송 또는 전자-수송 특성을 가질 수 있고, 또는 둘다 가질 수 있다. 다수의 발광층이 존재할 수 있다. 전류 효율을 두 배로 할 수 있는 발광 스택 사이에 하나 이상의 전하 분리층(charge separation layer)을 포함하는 소위 "탠덤(tandem)" 구조가 알려져 있다.

[0069] OLED 장치에 유용한 재료의 일부 비제한적인 예시는 하기에서 논의된다. 비록 기상 증착될 수 있는 유기 EL 매개물 재료에 중점을 두고 있지만, 본 개시의 일부 양태는 대신에 용액 증착된 OLED 재료를 사용할 수 있다. OLED 재료 및 구조의 몇몇 비제한적인 예시는 US 8106582 및 US 7955719에서 발견될 수 있고, 전체 내용이 참조로써 포함된다.

[0070] EL 방출(emission)이 애노드를 통해 보여질 때, 애노드는 실질적으로 관심 있는 방출에 대해 투명해야 한다. 본원에서 용어 "투명"은 방출된 빛의 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상이 투과되는 것을 의미한다. 본 개시물에서 사용된 일반적인 투명한 애노드 재료는 인듐-주석 산화물(ITO), 인듐-아연 산화물(IZO), 및 주석 산화물이지만, 이에 제한하는 것은 아니나, 알루미늄- 또는 인듐-도핑된 아연 산화물, 마그네슘-인듐 산화물, 및 니켈-텅스텐 산화물을 포함하는 다른 금속 산화물이 작용할 수 있다. 이러한 산화물에 더하여, 금속 나이트라이드 예컨대 갈륨 나이트라이드, 및 금속 셀레나이드 예컨대 아연 셀레나이드, 및 금속 설파이드 예컨대 아연 설파이드가 애노드로 사용될 수 있다. EL 방출이 캐소드 전극을 통해서만 보여지는 적용 분야의 경우, 애노드의 투과 특성은 중요하지 않으며, 투명, 불투명, 또는 반사성에 상관 없이 많은 전도성 재료가 사용될 수 있다. 본 개시물에 대한 예시적인 도체는, 이에 제한하는 것은 아니나 금, 이리듐, 몰리브덴, 팔라듐 및 백금을 포함한다. 유니크한 HIL 재료가 사용되지 않는 한, 일반적인 애노드 재료는 4.0 eV 이상의 일 함수를 갖는다.

[0071] EL 방출이 캐소드를 통해 보여지는 경우, 이는 투명하거나 거의 투명해야 한다. 이러한 적용 분야에 있어서, 금속은 얇아야 하고(바람직하게는 25 nm보다 적음) 또는 투명 전도성 산화물(예를 들어 인듐-주석 산화물, 인듐-아연 산화물) 또는 이들 재료의 조합을 사용할 수 있다. 광학적으로 투명한 캐소드의 일부 비제한적인 예시는 미국 특허 제5,776,623호에 더욱 상세하게 기재되어 있다. EL 방출이 캐소드를 통해 보여지지 않을 경우, OLED 장치에 유용한 것으로 알려져 있는 임의의 전도성 재료, 예컨대 알루미늄, 몰리브덴, 금, 이리듐, 은, 마그네슘, 상기 투명 전도성 산화물, 또는 이들 조합과 같은 금속을 포함하는 재료가 선택될 수 있다. 바람직한 재료는 낮은 전압에서 전자 주입을 촉진하고 효과적인 안정성을 갖는다. 유용한 캐소드 재료는 종종 낮은 일 함수 금속(<4.0 eV) 또는 금속 합금을 포함한다. 캐소드 재료는, 예를 들어 증발(evaporation), 스퍼터링(sputtering), 또는 화학적 기상 증착으로 증착될 수 있다.

[0072] HIL은 단일 재료 또는 재료 혼합물로 형성될 수 있다. 정공-주입층은 다른 조성을 갖는 여러 층으로 나눌 수 있다. 정공-주입 재료는 후속하는 유기층의 필름 형성 특성을 개선시키고 정공-수송층으로 정공의 주입을 용이하게 하는 역할을 할 수 있다. 정공-주입층에 사용하기 적합한 재료는, 이에 제한하는 것은 아니나 미국 특허 제 4,720,432호에 기재된 포르피린 및 프탈로시아닌 화합물, 티오펜-함유 화합물, 포스파진 화합물, 및 임의의 방향족 아민 화합물을 포함한다. HIL은 무기 화합물 예컨대 금속 산화물(예를 들어, 몰리브덴 산화물), 금속 나이트라이드, 금속 카바이드, 금속 이온 및 유기 리간드의 착물(complex), 및 전이 금속 이온 및 유기 리간드의 착물을 포함할 수 있다. 정공-주입층에 사용하기 적합한 재료는 미국 특허 제6,208,075호에 기재된 플라스마-증착된 플루오로카본 폴리머(CFx), 미국 특허 제6,720,573호 B2에 기재된 임의의 헥사아자트리페닐렌 유도체(예를 들어 헥사시아노헥사아자트리페닐렌) 또는 F4TCNQ와 같은 테트라시아노퀴논 유도체를 포함할 수 있다. 정공-주입층은 또한 두 성분으로 구성될 수 있다: 예를 들어, 디피라지노[2,3-f:2',3'-h]퀴놀살린헥사카보니트릴, F4TCNQ, 또는 FeCl3와 같은, 강한 산화제로 도핑된, 방향족 아민 화합물.

[0073] HTL은 유기 또는 무기 재료의 단일 또는 혼합물로 형성될 수 있고 여러 층으로 나눌 수 있다. 정공-수송층은 가장 일반적으로 3차 아릴 아민, 예를 들어 벤지딘 또는 카바졸을 포함하지만, 대신(또는 추가로) 티오펜, 또는 다른 전자-풍부 재료를 포함할 수 있다. EBL 재료(사용되는 경우)는 일반적으로 HTL 재료와 동일한 그룹에서 선택되며 위에 가로 놓인 LEL보다 에너지가 훨씬 더 높은(감소시키기 어렵다) 전자 전도 밴드(electron conduction band)를 가져 전자 수송에 대한 장벽을 생성한다.

[0074] LEL은 일반적으로 호스트 재료 및 발광 도펀트를 포함한다. 주입된 정공과 전자는 LEL에서 재결합한다. 호스트는 HTL 재료, ETL 재료, HTL 및 ETL 재료의 혼합물 또는 정공 및 전자를 용이하게 수송할 수 있는 양극성 재료를 포함한다. 단일선 방출(singlet emission)을 위한 일반적인 호스트의 예시는 폴리사이클릭 방향족 화합물 예컨대 안트라센 유도체를 포함한다. 삼중선 방출을 위한 일반적인 호스트의 예시는 카바졸 화합물 및 방향족 아민을 포함한다. 다양한 발광 도펀트가 공지되어 있고 전자-정공 전하 주입으로부터 생성된 엑시톤(exciton)을

수확하여 원하는 방출 파장을 제공하는데 사용된다. 많은 일반적인 단일선 방출 도펀트는 방향족 유기 화합물인 반면 많은 일반적인 삼중선 방출 도펀트는 이리듐 또는 팔라듐의 금속 착물이다.

- [0075] ETL은 유기 또는 무기 재료의 단일 또는 혼합물로 형성될 수 있고 여러 층으로 나눌 수 있다. 통상적인 ETL 재료는 금속 옥신 킬레이트 예컨대 Alq, 페난트롤린 유도체 예컨대 BCP, 트리아젠, 벤즈이미다졸, 트리아졸, 옥사디아졸, 실란 화합물 예컨대 실라사이클로펜타디엔 유도체, 및 보란 유도체를 포함한다. HBL 재료는(사용되는 경우) 일반적으로 ETL 재료와 동일한 그룹에서 선택되며 하부의 LEL보다 에너지가 훨씬 더 낮은(산화하기 더욱 어렵다) 정공 전도 밴드(hole conduction band)를 가져 정공 수송에 대한 장벽을 생성한다.
- [0076] EIL은 캐소드 및 ETL 사이 계면 또는 그 부근에 환원성 도펀트(reducing dopant) 및 ETL 재료를 포함할 수 있다. 환원성 도펀트는 유기, 무기, 또는 금속 착물일 수 있다. 일반적인 환원성 도펀트는 알칼리 금속 예컨대 Cs 또는 알칼리 금속의 조합을 포함한다. EIL은 알루미늄과 같은 캐소드 재료의 증착 시 환원성 도펀트를 형성하는 알칼리 또는 알칼리 금속 착물, 염 또는 산화물(예를 들어, 리튬 퀴놀레이트, LiF, CaO)을 포함할 수 있다.
- [0077] OLED 증착
- [0078] 기관 상에 유기 EL 매개 재료를 증착하기 위한 많은 방법이 있지만, 이에 제한하는 것은 아니나 용액 코팅, 기상 증착, 및 도너(donor) 시트로부터의 전사를 포함한다. 본 개시물의 임의 양태에서, 유기 OLED 층의 적어도 일부는 기상 증착 방법, 예컨대 감압 환경에서 물리적 기상 증착으로 증착된다. 일부 양태에서, 대부분 또는 모든 유기 EL 매개물층은 기상 증착으로 제공된다.
- [0079] 많은 유형의 기상 증착 장비가 적합하다. 이러한 장비는 포인트 소스(point source), 선형 소스, 기상-주입 소스, 캐리어 가스-어시스트 소스(OVPD) 등을 사용할 수 있다. 일부 양태에서, 기상 플룸(plume)이 바람직하게는 후술하는 바와 같이 패터닝된 레지스트 구조를 통해 제어된 사이트 라인(line-of-site) 증착을 달성하도록 고도로 지향된다.
- [0080] OLED 장치/백플레인
- [0081] 일부 패터닝이 의도되는 한, 본 개시의 방법에 기초하여 제조될 수 있는 OLED 장치 유형에 특별한 제한은 없다. 본 방법은 특히 풀 컬러 OLED 디스플레이 예컨대 능동 매트릭스 OLED(AMOLED) 및 수동 매트릭스 OLED(PMOLED)에 관한 것이지만, 이 방법은 OLED 조명 및 신호를 제조하는데 사용될 수 있다. OLED 장치 기관은 단단하거나 구부러질 수 있다. 지지체 재료는, 이에 제한하는 것은 아니나 유리, 폴리머, 세라믹 및 금속, 및 이들의 복합체 또는 라미네이트를 포함한다.
- [0082] AMOLED 백플레인은 일반적으로 다층 구조에서 기관 위에 제공된 박막 트랜지스터(TFT) 회로에 연결된 독립적으로 어드레싱 가능한 제1 (하부) 전극의 어레이를 전형적으로 포함한다. TFT는 Si, 금속 산화물 또는 유기 반도체(OTFT)를 기반으로 할 수 있다. 반도체에 더하여, 유전체 및 도체가 당업계에 공지된 트랜지스터, 커패시터, 배선 등을 형성하는 구조를 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0083] 대표적인 양태들
- [0084] 하기는 본 개시의 일부 비-제한적인, 대표적인 양태들이다.
- [0085] 1. 장치의 제조방법으로:
- [0086] a) 패터닝을 위한 하나 이상의 타겟 구역(target area)을 갖는 장치 기관을 제공하는 단계;
- [0087] b) 장치 기관 위에 플루오린화 재료층을 제공하는 단계;
- [0088] c) 플루오린화 용매를 포함하는 현상제와의 접촉에 의해 하나 이상의 타겟 구역과 가지런하게 적어도 부분적으로 플루오린화 재료층 내 하나 이상의 오픈 구역(open area)의 제1 패턴을 현상하여 하나 이상의 리프트-오프 구조를 형성하는 단계로서, 상기 현상제는 제1 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것;
- [0089] d) 하기 방법에 의해 장치 기관을 패터닝하는 단계
- [0090] i) 에칭 마스크로 하나 이상의 리프트-오프 구조를 사용하여 하나 이상의 타겟 구역의 적어도 일부를 에칭하는 것,
- [0091] ii) 오픈 구역의 제1 패턴을 통해 및 하나 이상의 타겟 구역에 하나 이상의 활성 재료층을 증착하는 것, 또는

- [0092] i) 및 ii) 모두; 및
- [0093] e) 플루오린화 용매를 포함하는 리프트-오프제(lift-off agent)와의 접촉에 의해 하나 이상의 리프트-오프 구조를 제거하는 단계로서 상기 리프트-오프제는 150 nm/sec 이상이고 제1 속도보다 높은 제2 속도로 플루오린화 재료를 용해시키는 것인 단계를 포함하는 장치의 제조방법.
- [0094] 2. 양태 1에 있어서 리프트-오프제와의 접촉은 현상제와의 접촉보다 10 °C 이상 높은 온도에서 수행되는 방법.
- [0095] 3. 양태 1 또는 2에 있어서 현상제와의 접촉은 15 °C 내지 25 °C 범위의 온도에서 수행되고 리프트-오프제와의 접촉은 35 °C 내지 65 °C 범위의 온도에서 수행되는 방법.
- [0096] 4. 양태 1 - 3 중 하나에 있어서 리프트-오프제의 조성물은 현상제와 다른 플루오린화 용매를 포함하는 방법.
- [0097] 5. 양태 1 - 4 중 하나에 있어서 현상제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고 리프트-오프제는 현상제와 다른 농도로 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함하는 방법.
- [0098] 6. 양태 1 - 4 중 하나에 있어서 리프트-오프제는 제1 및 제2 플루오린화 용매의 혼합물을 포함하고 현상제는 리프트-오프제와 다른 농도로 제1 및 제2 플루오린화 용매 중 하나 이상을 포함하는 방법.
- [0099] 7. 양태 1 - 6 중 하나에 있어서 플루오린화 재료층은 플루오린-함유기를 갖는 제1 반복 단위 및 양성자성 치환기를 포함하지 않는 비-광활성 작용기(non-photoactive functional group)를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하는 코폴리머를 포함하고, 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 것인 방법.
- [0100] 8. 양태 7에 있어서 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않는 지방족(aliphatic) 탄화수소를 포함하는 방법.
- [0101] 9. 양태 8에 있어서 코폴리머는 46 내지 53 중량% 범위의 전체 플루오린 함량을 갖는 것인 방법.
- [0102] 10. 양태 7에 있어서 작용기는 양성자성 치환기를 포함하지 않는 방향족(aromatic) 탄화수소를 포함하는 방법.
- [0103] 11. 양태 1 - 10 중 하나에 있어서 플루오린화 재료층은 1 J/cm²보다 낮은 조사선량 및 365 nm 이상의 파장을 갖는 방사선에 대한 노출로 실질적으로 직접 포토패터닝이 가능하지 않은 것인 방법.
- [0104] 12. 양태 1 - 11 중 하나에 있어서 하나 이상의 리프트-오프 구조는 플루오린화 재료층 위에 제공된 패터닝된 레지스트를 더 포함하고, 패터닝된 레지스트는 플루오린화 재료층 내 오픈 구역의 제1 패턴을 현상하기 위한 에칭 마스크로 작용하는 방법.
- [0105] 13. 양태 12에 있어서 패터닝된 레지스트는 레지스트 재료를 프린팅하여 제공되는 방법.
- [0106] 14. 양태 13에 있어서 프린팅은 잉크젯 프린팅, 플렉소그래픽(flexographic) 프린팅, 그라비아 프린팅, 스크린 프린팅, 전자사진식(electrophotographic) 프린팅, 또는 공여(donor) 시트로부터 레지스트 재료의 레이저 또는 열적 전사를 포함하는 방법.
- [0107] 15. 양태 12에 있어서 패터닝된 레지스트는 포토레지스트 재료를 포토이미징하여 제공되는 방법.
- [0108] 16. 양태 15에 있어서 포토레지스트 재료는 비-플루오린화(non-fluorinated) 용매를 포함하는 조성물로부터 제공되는 방법.
- [0109] 17. 양태 16에 있어서 비-플루오린화 용매는 물 또는 알코올인 방법.
- [0110] 18. 양태 16에 있어서 비-플루오린화 용매는 에테르 기, 에스테르 기, 케톤 기 또는 이들의 조합을 갖는 비-양성자성, 비-방향족 유기 용매, 또는 비-양성자성 방향족 유기 용매인 방법.
- [0111] 19. 양태 15에 있어서 포토레지스트 재료는 밑에 있는 플루오린화 재료층의 상당한 부분을 용해시키지 않도록 선택된 플루오린화 용매를 포함하는 조성물로부터 제공된 플루오린화 포토레지스트 재료인 방법.
- [0112] 20. 양태 1 - 19 중 하나에 있어서 하나 이상의 활성 재료층의 증착(deposition)은 기상 증착(vapor deposition)을 포함하는 방법.
- [0113] 21. 양태 1 - 19 중 하나에 있어서 하나 이상의 활성 재료층의 증착은 하나 이상의 활성 재료를 포함하는 액체로부터의 증착을 포함하는 방법.
- [0114] 22. 양태 1 - 21 중 하나에 있어서 하나 이상의 리프트-오프 구조는 0.2 내지 5.0 μm 범위의 두께를 갖는 방법.

- [0115] 23. 양태 1 - 22 중 하나에 있어서 활성 재료는 활성 유기 재료인 방법.
- [0116] 24. 양태 1 - 23 중 하나에 있어서 장치는 OLED 장치, OTFT 장치, 광전지 장치, 생체전자 장치 또는 의료 장치인 방법.
- [0117] 25. 양태 1 - 24 중 하나에 있어서 기판은 활성 유기 재료를 갖는 기판층을 포함하고 하나 이상의 리프트-오프 구조는 활성 유기 재료를 갖는 기판층의 적어도 일부를 커버하는 방법.
- [0118] 26. 포토레지스트 시스템으로,
- [0119] a) 플루오린-함유 알킬 기를 갖는 제1 반복 단위 및 양성자성 치환기를 포함하지 않는 비-광활성 작용기(non-photoactive functional group)를 갖는 제2 반복 단위를 포함하는 2개 이상의 별개의 반복 단위를 포함하고 퍼플루오린화되지 않은 플루오린화 코폴리머 및 하이드로플루오로에테르 코팅 용매를 포함하는 플루오린화 재료 조성물로서, 코폴리머는 45 중량% 이상의 전체 플루오린 함량을 갖는 것; 및
- [0120] b) 비-플루오린화 유기 용매 및 감광성 폴리머를 포함하는 포토레지스트 조성물을 포함하는 포토레지스트 시스템.
- [0121] 27. 양태 26에 있어서 비-광활성 작용기는 지방족 탄화수소이고 코폴리머는 46 내지 53 중량% 범위의 전체 플루오린 함량을 갖는 시스템.
- [0122] 28. 양태 26 또는 27에 있어서 코폴리머는 라디칼 중합이 가능한 모노머로부터 형성된 랜덤 코폴리머이고, 적어도 하나는 비닐, 비닐 에테르, 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 기를 포함하는 시스템.
- [0123] 29. 양태 26 - 28 중 하나에 있어서 3개보다 적은 수소-함유 탄소 원자 및 5개 이상의 퍼플루오린화 탄소 원자를 갖는 포화된, 분리형 하이드로플루오로에테르인 제1 하이드로플루오로에테르를 포함하는 플루오린화 재료 현상제를 더 포함하는 시스템.
- [0124] 30. 양태 29에 있어서 상기 제1 하이드로플루오로에테르는 90 °C 이상의 끓는점을 갖는 시스템.
- [0125] 31. 양태 26 - 30 중 하나에 있어서 5개보다 적은 퍼플루오린화 탄소 원자를 갖는 포화된 분리형 하이드로플루오로에테르이거나 또는 비-분리형 하이드로플루오로알킬에테르인 제2 하이드로플루오로에테르를 포함하는 리프트-오프제를 더 포함하는 시스템.
- [0126] 32. 양태 31에 있어서 플루오린화 재료층은 리프트-오프제에서 상온 용해 속도가 200 nm/sec 이상이고 현상제 내 플루오린화 재료층의 상온 용해 속도보다 5배 이상 높은 시스템.
- [0127] 33. 양태 29 - 32 중 하나에 있어서 현상제 또는 리프트-오프제와 다른 조성물을 갖는 세정제를 더 포함하며, 상기 세정제는 제3 하이드로플루오로에테르를 포함하는 시스템.
- [0128] 34. 양태 33에 있어서 세정제는 양성자성 용매를 더 포함하는 시스템.
- [0129] 실시예
- [0130] 다양한 플루오린화 코폴리머를 제조하였고 베이스층 현상제 및 리프트-오프제에 대한 모델로서 다른 하이드로플루오로에테르 용매에서 이들의 용해 속도를 측정하였다. 실리콘 웨이퍼 상에 타겟 필름을 스핀 코팅하여 필름을 제조하였고 90 °C에서 1분간 도포 후 베이킹하였다. 이 시험을 위한 일반적인 필름 두께는 2 내지 3 μm였다. Filmetrics F20 Thin Film Analyzer를 사용하여 용매 접촉 시간의 함수로 필름 두께를 측정하여 속도를 결정하였다. 이는 *in situ* 또는 세트 기간의 시간 동안 원하는 용매를 도포, 스핀 건조 및 건조 필름을 측정하여 수행될 수 있다. 약 1000 nm/sec보다 높은 속도는 일반적으로 정확히 측정하기에 너무 빨랐다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 용해 속도는 상온, 즉 약 22 °C에서 처리하였다.
- [0131] 표 1은 HFE-7100(리프트-오프제 모델) 및 HFE-7300(현상제 모델)에 대한 속도를 나타내며 코폴리머는 다양한 함량의 비-광활성 지방족 탄화수소 작용기를 포함하였다. 또한 표 1은 코폴리머의 전체 플루오린 함량(중량%)을 포함한다.

[0132] 표 1

샘플 번호	중량에 의한 %F	HFE 7100 내 용해 속도 (nm/sec)	HFE 7300 내 용해 속도 (nm/sec)
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

[0133]

표 2는 HFE-7100(리프트-오프제 모델) 및 HFE-7300(현상제 모델)에 대한 속도를 나타내며 코폴리머는 다양한 함량의 알코올 함유 작용기를 포함하였다. 또한 표 2는 코폴리머의 전체 플루오린 함량 및 하이드록실 함량(중량%)을 포함한다.

[0135] 표 2

샘플 번호	중량에 의한 %F	중량에 의한 %OH	HFE 7100 내 용해 속도 (nm/sec)	HFE 7300 내 용해 속도 (nm/sec)
6	56.2	0.20	270	156
7	55.3	0.42	260	37
8	54.2	0.66	34	20

[0136]

표 3은 HFE-7100(리프트-오프제 모델) 및 HFE-7300(현상제 모델)에 대한 속도를 나타내며 코폴리머는 다양한 함량의 카르복시산 함유 작용기를 포함하였다. 또한 표 3은 코폴리머의 전체 플루오린 함량 및 하이드록실 함량(중량%)을 포함한다.

[0138] 표 3

샘플 번호	중량에 의한 %F	중량에 의한 %OH	HFE 7100 내 용해 속도 (nm/sec)	HFE 7300 내 용해 속도 (nm/sec)
9	56.5	0.20	260	75
10	55.9	0.42	36	Not measured

[0139]

리프트-오프 구조

[0140]

플루오린화 재료 위에 코팅된 샘플 3, nLOF 2020 포토레지스트에서 사용된 재료를 포함하는 플루오린화 재료층을 사용하여 이중층 리프트-오프 구조를 제조하였다. nLOF를 패턴-노출하였고 종래 방법으로 현상하였다. 개구의 제1 패턴이 30초간 베이스층 현상제로 HFE-7300과의 접촉, 이후 마찬가지로 HFE-7300으로 매우 짧은 스프레이 린스(spray rinse)에 의해 플루오린화 재료층에 형성되었다. 언더컷 리프트-오프 구조의 단면 SEM 이미지도 4에서 보여진다. 이 실시예에서 언더컷은 약 2 μm 폭이다. 구조는 HFE-7100에서 침지에 의해 쉽게 박리(lift-off)되었다. 리프트-오프 시간은 특징 차원(feature dimensions), 구체적으로 특징 구분(separation of features)에 의존하였다. 50 μm 떨어져 간격을 둔 라인은 단지 1분 내 박리되었다. 1000 μm 떨어져 간격을 둔 라인은 약 10 내지 11분 걸렸고, 이는 제조 설정에서 여전히 타당하다. 리프트-오프 시간은 50 °C에서 HFE-7100을 가열함으로써 절반으로 또는 심지어 더 적게 감소될 수 있었다. 또는, 가열된 HFE-7300은 50 μm 떨어져 간격을 둔 구조를 박리시키는데 효율적인 것을 발견하였다.

[0142]

상기에서 설명된 리프트-오프 구조를 사용하여, 레드, 그린 및 블루 발광 OLED 픽셀 배열을 이중층 리프트-오프 구조 개구를 통해 제1 OLED 스택(레드, 그린 또는 블루)를 증착하고, 이후 박리, 새로운 리프트-오프 구조 형성 및 다음 OLED 스택 컬러의 증착에 의해 제조하였다. 각 픽셀은 10 μm 너비 및 36 μm 길이였고, 각각은 다른 컬러 스택 사이에서 가로 방향 단지 4 μm 및 세로 방향 6 μm(공통된 컬러 스택 사이)로 분리되었다. 따라서, RGB 픽셀의 각 세트는 40 μm × 40 μm였고, 이는 61%의 발광 필 팩터(emissive fill factor)(애퍼처 비율)를 갖는 635 dpi 해상도 컬러 디스플레이와 상응한다.

[0143]

저자들은 상업적으로 이용 가능한 퍼플루오린화 플루오로폴리머(Cytop 809A)는 상기에서 설명된 것과 유사한 구조를 현상 또는 박리하는데 사용될 수 있는 플루오로용매의 매우 제한된 세트를 갖는다는 것을 알았다. 시험된

많은 플루오린화 용매 중에서, 놀랍게도 HFE-7300(놀랍게도 퍼플루오린화 용매가 아님)이 상온에서 가장 높은 용해 속도(약 70 nm/sec)를 가졌음을 발견하였다. 이것은 우수한 현상제 용매를 만들 수 있지만, 상온에서 리프트-오프에 대해서는 너무 느리다. 저자들은 허용 가능한 리프트-오프는 HFE-7300을 가열하여 얻을 수 있음을 발견하였다. 이는 이러한 열을 조절할 수 있는 기판에 대해서는 좋으나, 항상 적용 가능한 것은 아닐 수 있다. 또한, 종래 포토레지스트 예컨대 nLOF 2020은 Cytop 위에 불량한 습윤(wetting) 특성으로 인해 균일하게 코팅하기가 매우 어려웠다. 상기 개시된 부분적으로 플루오린화된 폴리머, 예컨대 샘플 3에서 사용된 것은 Cytop에 관하여 nLOF의 개선된 습윤을 나타내며 적용 가능한 다양한 유용한 현상 및 리프트-오프 플루오린화 용매를 갖는다.

부호의 설명

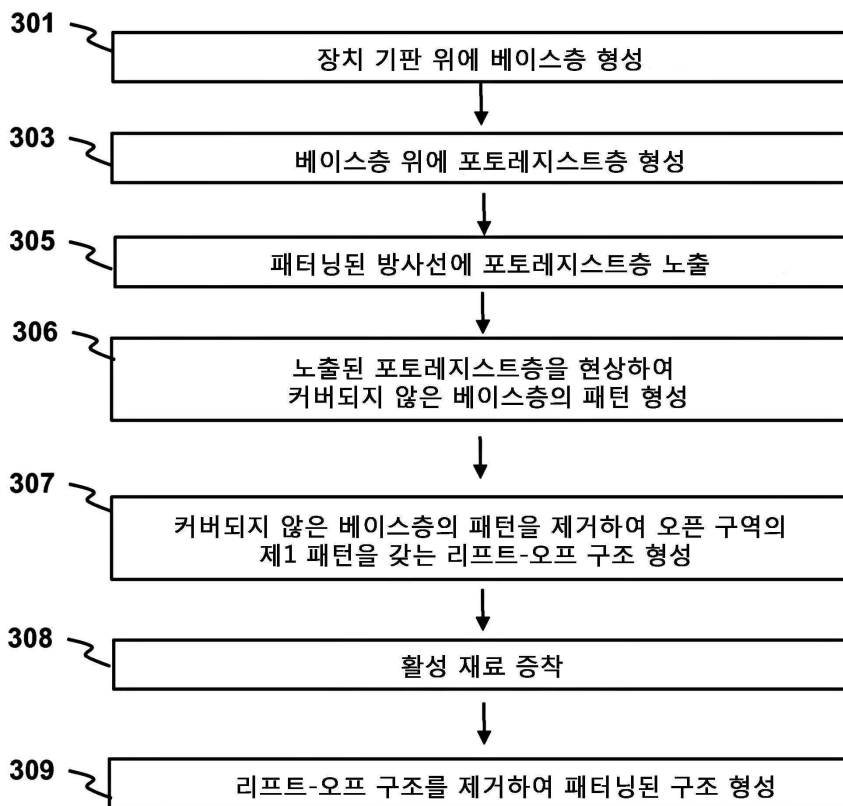
[0144]

- 10 OLED 장치
- 11 애노드(anode)
- 12 정공주입층(HIL)
- 13 정공수송층(HTL)
- 14 전자차단층(EBL)
- 15 발광층(LEL)
- 16 정공차단층(HBL)
- 17 전자수송층(ETL)
- 18 전자주입층(EIL)
- 19 캐소드(cathode)
- 20 유기 EL 매개물
- 301 베이스층 형성 단계
- 303 포토레지스트층 형성 단계
- 305 포토레지스트층 노출 단계
- 306 노출된 포토레지스트층 현상 단계
- 307 커버되지 않은 베이스층의 패턴 제거 단계
- 308 활성 재료 증착(deposit) 단계
- 309 리프트-오프 구조 제거 단계
- 310 장치 기판(device substrate)
- 310a 활성 구역(active area)
- 310s 민감성 구역(sensitive area)
- 311 베이스층
- 312 포토레지스트층
- 313 방사선 소스
- 314 포토마스크
- 315 노출된 포토레지스트층
- 316 노출된 포토레지스트 영역의 패턴
- 317 비노출된 포토레지스트 영역의 패턴
- 318 커버되지 않은 베이스층의 패턴

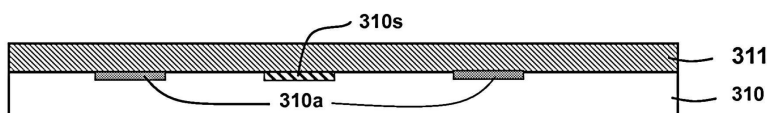
- 319 리프트-오프 구조(lift-off structure)
- 320 개구(openings)의 패턴
- 320A 커버되지 않은 기판의 패턴
- 321 언더컷 영역
- 346 활성 재료
- 346' 활성 재료
- 350 패터닝된 구조

도면

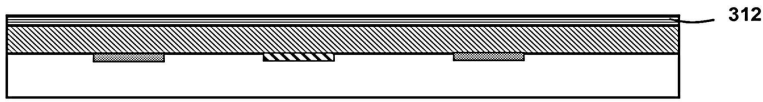
도면1



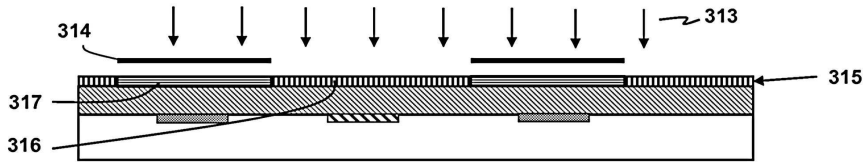
도면2a



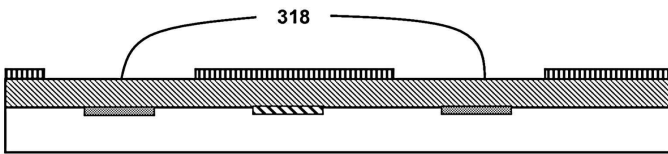
도면2b



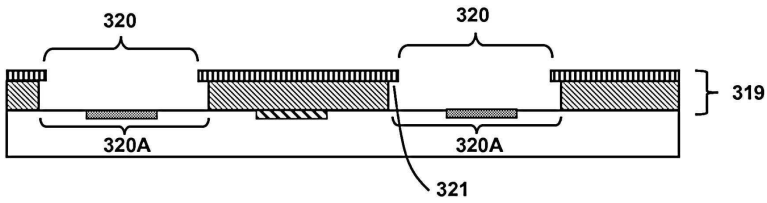
도면2c



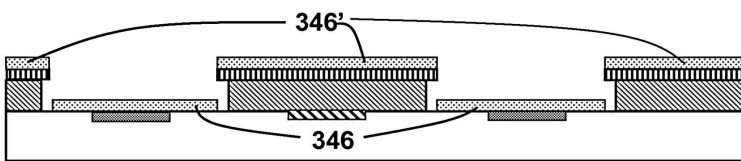
도면2d



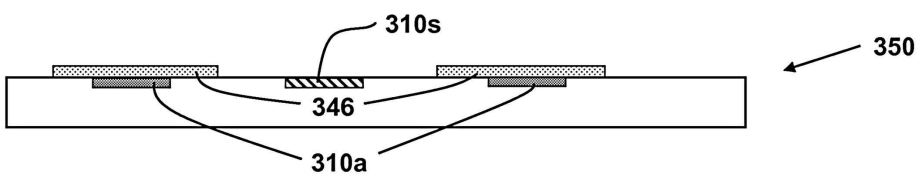
도면2e



도면2f



도면2g



도면3



도면4

