

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 1/14 (2006.01)

G03F 7/20 (2006.01)

H05B 33/00 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510048843.X

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1800973A

[22] 申请日 2005.12.31

[21] 申请号 200510048843.X

[30] 优先权

[32] 2005. 1. 4 [33] KR [31] 380/05

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李泰雨 约翰·A·罗杰斯

茱利亚·W·苏

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 陶凤波 侯宇

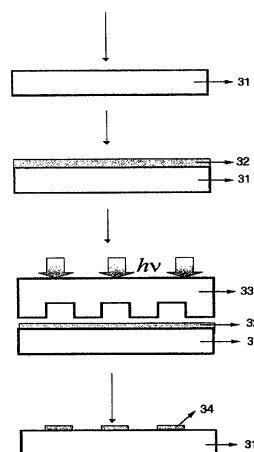
权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图 8 页

## [54] 发明名称

用于光刻的柔性光掩模及其制造方法以及微构图方法

## [57] 摘要

本发明提供了一种用于光刻的柔性光掩模及其制造方法，以及利用该柔性光掩模的构图方法。该柔性光掩模由透光弹性体制成并具有图案化表面。



1. 一种用于光刻的柔性光掩模，该柔性光掩模由透光弹性体制成并具有图案化表面。
- 5        2. 根据权利要求1所述的柔性光掩模，其中所述透光弹性体具有低于室温的玻璃态转化温度。
3. 根据权利要求1所述的柔性光掩模，其中所述透光弹性体是选自聚二甲基硅氧烷、丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物所构成的组中的至少一种。
- 10       4. 根据权利要求1所述的柔性光掩模，其中用于所述图案化表面的材料是所述透光弹性体或不透明材料。
5. 根据权利要求1所述的柔性光掩模，其中在所述图案化表面的凹部或凸部上还形成有不透明层。
6. 根据权利要求4或5所述的柔性光掩模，其中所述不透明层是金属层或有机材料层。
- 15       7. 根据权利要求6所述的柔性光掩模，其中所述有机材料层是低分子量层、聚合物层、炭黑层或银膏层。
8. 根据权利要求6所述的柔性光掩模，其中所述有机材料层的光吸收带在200至450nm的范围内。
- 20       9. 根据权利要求6所述的柔性光掩模，其中所述金属层由选自Au、Ag、Cr、Al、Ni、Pt、Pd、Ti和Cu所构成的组中的至少一种金属制成。
10. 根据权利要求4或5所述的柔性光掩模，其中所述不透明层的厚度在1至500nm的范围内。
11. 根据权利要求1所述的柔性光掩模，其中所述图案化表面的图案厚度在100nm至1 $\mu$ m的范围内。
- 25       12. 一种制造用于光刻的柔性光掩模的方法，该方法包括：  
      制备图案化的主基板；  
      将弹性体前体和交联剂的混合物添加到所述主基板从而引起聚合；以及
- 30       将所得掩模与所述主基板分离。
13. 根据权利要求12所述的方法，还包括：

- 在所述掩模的图案化表面上沉积金属；以及  
去除形成在所述掩模的图案化表面的凸部上的金属层。
14. 根据权利要求 12 所述的方法，还包括将粘性聚合物溶液、炭黑膏、或银膏与所述掩模的图案化表面的凸部相接触。
- 5        15. 一种制造用于光刻的柔性光掩模的方法，该方法包括：  
形成硅基弹性体层；  
将荫罩与所述弹性体层接触；以及  
在真空中沉积金属或有机材料。
16. 一种微构图方法，该方法包括：
- 10        在基础基板上形成光致抗蚀剂层；  
使权利要求 1 至 11 中任意一项所述的柔性光掩模的图案化表面与所述光致抗蚀剂层轻柔地接触；以及  
通过曝光形成光致抗蚀剂图案。
17. 根据权利要求 16 所述的微构图方法，还包括：
- 15        在形成所述光致抗蚀剂层之前，在所述基础基板上形成金属层；以及在形成所述光致抗蚀剂图案之后，利用所述光致抗蚀剂图案蚀刻所述金属层并去除所述光致抗蚀剂图案。
18. 根据权利要求 16 所述的微构图方法，其中当所述光致抗蚀剂层的光致抗蚀剂是正性时，去除所述光致抗蚀剂层的对应于所述柔性光掩模图案化表面的凹部的部分。
- 20        19. 根据权利要求 16 所述的微构图方法，其中当所述光致抗蚀剂层的光致抗蚀剂是负性时，去除所述光致抗蚀剂层的对应于所述柔性光掩模图案化表面的凸部的部分。
- 20        20. 根据权利要求 16 所述的微构图方法，其中所述基础基板由玻璃、塑料、橡胶或弹性体制成。
- 25        21. 根据权利要求 20 所述的微构图方法，其中所述基础基板由硅基弹性体制成。
22. 根据权利要求 17 所述的微构图方法，其中所述金属层包括粘性促进剂层。
- 30        23. 根据权利要求 22 所述的微构图方法，其中所述粘性促进剂层是厚度为 1 至 5nm 的 Ti 或 Cr 层。

- 
24. 根据权利要求 17 所述的微构图方法, 其中所述金属层由选自 Au、Ag、Al、Pd 和 Pt 所构成的组中的至少一种金属制成。
25. 一种用于显示装置的电极, 该电极包括根据权利要求 16 至 24 中任意一项所述的微构图方法形成的微细图案。
- 5      26. 根据权利要求 25 所述的电极, 其中所述基础基板是柔性基板。
27. 根据权利要求 25 所述的电极, 其中所述基础基板由玻璃、高质量硅玻璃、塑料、橡胶或弹性体制成。
28. 根据权利要求 27 所述的电极, 其中所述基础基板由弹性体制成。
29. 根据权利要求 28 所述的电极, 其中所述弹性体是聚二甲基硅氧烷。
- 10     30. 一种有机电致发光装置, 该装置包括权利要求 24 至 29 中任意一项所述的电极。

## 用于光刻的柔性光掩模及其制造方法以及微构图方法

## 5 技术领域

本发明涉及一种用于光刻的柔性光掩模 (photomask) 及其制造方法, 以及利用该光掩模的构图方法。更具体而言, 本发明涉及一种由透光弹性体制成并具有图案化表面的用于光刻的柔性光掩模及其制造方法, 以及利用该光掩模的构图方法。

## 10

## 背景技术

通过光刻工艺来进行用于显示装置和半导体的电极的制造。通常, 如下进行基板上的光致抗蚀剂微图案层的形成。首先, 在基板的表面上形成与具有掩蔽图案的光掩模直接接触的光致抗蚀剂层。当紫外光等通过该掩蔽图案照射到光致抗蚀剂层上时, 在光致抗蚀剂层的曝光区域中改变了光致抗蚀剂材料的溶解性, 由此形成了潜像 (latent image), 其是对光掩模的细微图案的复制。

存在两种类型的光致抗蚀剂: 正性的和负性的。对于前者, 当通过曝光增大了光致抗蚀剂的溶解性时, 光致抗蚀剂的曝光区域在显影溶液中溶解。另一方面, 对于后者, 光致抗蚀剂的曝光区域是不溶的。因此, 通过显影溶液选择性地移除了光致抗蚀剂的未曝光部分。对于正性和负性光致抗蚀剂两者, 显影工艺利用了曝光与未曝光区域之间的溶解性差异, 从而在基板上形成了潜像。

近来半导体器件和显示装置电极的集成的快速发展需要更高分辨率的上述构图。正如本领域中所熟知的那样, 诸如显示装置和半导体器件的大部分微电子器件的制造重复光刻构图工艺数次到十几次。由于光刻构图工艺包括化学蚀刻从而使光致抗蚀剂层的表面变粗糙, 所以光掩模的细微图案在光致抗蚀剂层上的复制的精度较低。

参照图 1 所示的普通光刻工艺, 通过真空或压力而引起光致抗蚀剂层 12 与光掩模 16 之间的接触。然而, 问题在于, 光致抗蚀剂层 12 与光掩模 16 之间的接触是不完全的。也就是说, 形成在基板 11 上的光致抗蚀剂层

12 与光掩模 16 接触，然后曝光，在光掩模 16 中，由铬等制成的金属层 14 形成在诸如玻璃或透明基板的硬质基板 13 上。在这一过程中，即使当真空或压力施加到光掩模 16 和光致抗蚀剂层 12 时，光掩模 16 与光致抗蚀剂层 12 之间的接触也是不完全的，由此降低了分辨率。

- 5 为了解决这一问题，由 Nakane 等人提交的美国专利 No.4,735,890 公开了一种涂敷有聚合物材料以增大光掩模与光致抗蚀剂层之间的接触的光掩模。根据该专利文件，可以将光掩模与光致抗蚀剂层之间的接触确保到某种程度。然而，参照图 2，由于涂敷在光掩模 20 上的聚合物层 23，在光掩模 20 的图案 22 与光致抗蚀剂层（未示出）之间形成了间隙 24，由此降低
- 10 了分辨率，导致了低的集成度和低的加工精度。

此外，上述技术不能应用于柔性基板。

#### 发明内容

- 15 鉴于常规光掩模的以上问题，本发明提供了一种用于光刻的柔性光掩模及其制造方法，该柔性光掩模能够在光致抗蚀剂层上形成高分辨率微细图案。

本发明还提供了一种利用该光掩模的微构图方法。

根据本发明的一个方面，提供了一种用于光刻的柔性光掩模，其由透光弹性体制成并具有图案化的表面。

- 20 所述透光弹性体可以具有低于室温的玻璃态转化温度并且可以是选自聚二甲基硅氧烷、丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物所构成的组中的至少一种。

可以在所述图案化表面的凹部（depressions, 凹）或凸部（prominences, 凸）上进一步形成不透明层。

- 25 所述光掩模可以是其中不透明层图案形成在所述透光弹性体的平坦表面上的光掩模。

所述不透明层可以是金属层或有机材料层。

所述有机材料层可以是低分子量层、聚合物层、炭黑层或银膏层。

所述有机材料层的光吸收带可以在 200 至 450nm 的范围内。

- 30 所述金属层可以由选自 Au、Ag、Cr、Al、Ni、Pt、Pd、Ti 和 Cu 所构成的组中的至少一种金属制成。

所述不透明层的厚度可以在 1 至 500nm 的范围内。

所述光掩模的图案形成材料可以是透光弹性体或不透明金属。

所述图案化表面的图案厚度可以在 100nm 至 1 $\mu$ m 的范围内。

- 5 根据本发明的另一方面，提供了一种用于光刻的柔性光掩模的制造方法，该方法包括：制备图案化的主基板；将弹性体前体和交联剂的混合物添加到所述主基板从而引起聚合；以及，将所得掩模与所述主基板分离。

所述方法可以进一步包括在所述掩模的图案化表面上沉积金属；以及，去除形成在所述掩模的图案化表面的凸部（凸）上的金属层。

- 10 所述方法可以进一步包括将粘合剂聚合物溶液、炭黑膏、或银膏与所述掩模的图案化表面的凸部（凸）相接触。

根据本发明的又一方面，提供了一种用于光刻的柔性光掩模的制造方法，该方法包括：形成硅基弹性体层；将荫罩与所述弹性体层接触；以及，在真空中沉积金属或有机材料。

- 15 根据本发明的再一方面，提供了一种微构图方法，该方法包括：在基础基板上形成光致抗蚀剂层；使上述柔性光掩模的图案化表面与所述光致抗蚀剂层轻柔地接触；以及，通过曝光形成光致抗蚀剂图案。

所述微构图方法可以进一步包括：在形成所述光致抗蚀剂层之前，在所述基础基板上形成金属层；以及，在形成所述光致抗蚀剂图案之后，利用所述光致抗蚀剂图案蚀刻所述金属层并去除所述光致抗蚀剂图案。

- 20 所述基础基板可以由玻璃、塑料、橡胶或弹性体制成。所述基础基板可以由硅基弹性体制成。

所述金属层可以包括粘性促进剂层。

- 25 所述金属层可以包括第一层和第二层。所述第一层可以是由 Ti 或 Cr 制成的粘性促进剂层并具有 1 至 5nm 的厚度，所述第二层可以是由 Au、Ag、Al、Pd 或 Pt 制成的金属层并具有 5 至 100nm 的厚度。

根据本发明的再一方面，提供了一种用于显示装置的电极，该电极包括根据上述微构图方法形成的微细图案。

### 具体实施方式

- 30 通过参考附图对其示例性实施例的详细描述，本发明的以上和其他特征及优点将变得更加明了，附图中：

- 图 1 是示出常规光刻工艺的示意图；  
图 2 是示出常规光掩模的示意性截面图；  
图 3a 是示出根据本发明的光刻工艺的示意图；  
图 3b 是示出根据本发明在柔性基板上形成金属图案的光刻工艺的示意  
5 图；  
图 4a 示出了在根据本发明的示例 1 中所形成的柔性光掩模的示例；  
图 4b 示出了在根据本发明的示例 2 中所形成的柔性光掩模的示例；  
图 4c 示出了在根据本发明的示例 3 中所形成的柔性光掩模的示例；  
图 5 是根据本发明得到的金属图案的光学显微图像；  
10 图 6 是根据本发明得到的金属图案的光学显微图像；  
图 7 是根据本发明得到的用于有机电致发光装置的电极的光学显微图  
像；  
图 8 是示出根据本发明一实施例的有机电致发光装置的示意性截面图；  
图 9 是示出根据本发明另一实施例的有机电致发光装置的示意性截面  
15 图；  
图 10 是示出根据本发明又一实施例的有机电致发光装置的示意性截面  
图；以及  
图 11 是示出根据本发明再一实施例的有机电致发光装置的示意性截面  
20 图。

### 具体实施方式

现将参照附图更充分地描述本发明，附图中示出了本发明的示例性实  
施例。

本发明提供了用于光刻工艺的光掩模。本发明的光掩模由柔性材料制  
25 成，以确保与光致抗蚀剂层表面的共形接触。所述柔性材料是透光弹性体。  
利用透光弹性体制成的用于光刻的柔性光掩模通过范德瓦尔斯相互作用与  
形成在基板上的光致抗蚀剂层在分子级接触，这确保了光掩模的图案与光  
致抗蚀剂层之间更强的接触。

根据本发明的由透光弹性体制成的光掩模当在柔性基板上执行光刻工  
30 艺时尤为有用。也就是说，本发明的光掩模能够用于比如玻璃基板、高质  
量硅玻璃基板或硬质塑料基板的硬质基板上的光刻，但在比如柔性塑料基



板、弹性体基板或橡胶基板的柔性基板上的光刻中尤为有用。柔性基板的示例包括由以下材料制成的基板：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇、聚二甲基硅氧烷、聚碳酸酯、聚酯、聚酯磺酸盐、聚磺酸盐、聚丙烯酸酯、氟化聚酰亚胺、氟化树脂、聚丙烯、聚环氧树脂、  
5 聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚缩醛、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚亚胺、聚苯硫醚、聚醚砜、聚酮醚、聚邻苯二酰胺、聚醚腈、聚苯并咪唑、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酰胺、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物。这些柔性基板对于常规的光刻工艺是不实用的，因为在形成于基板上的金属图案与光致抗蚀剂层之间可能存在诸如裂缝的缺陷。

然而，由于根据本发明的柔性光掩模由诸如透光弹性体的柔性材料制成，所以在通过光刻形成的金属图案和光致抗蚀剂层上不会造成诸如裂缝的缺陷。因此，能够容易地制造用于柔性显示装置的柔性 ITO 电极层或金属图案而没有诸如裂缝的缺陷。  
15

根据本发明的光掩模由柔性透光弹性体制成。该光掩模具有预定的表面图案。该预定表面图案可以利用透光弹性体与光掩模的基础掩模层整体地形成，所述透光弹性体是用于光掩模的基础材料。可选择地，该预定表面图案也可以独立地形成为所述基础掩模层上的金属层或有机材料层。也就是说，可以在由透光弹性体制成的掩模层的平坦表面上形成不透明图案。  
20

用于本发明的光掩模的透光弹性体可以是具有低于室温的玻璃态转化温度的聚合物，例如，聚二甲基硅氧烷（下文中称为“PDMS”）、丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物等。然而，本发明不限于上述示例。通常，光掩模在比如 UV 的光的曝光期间允许光从中穿过，从而改变光致抗蚀剂层的溶解性。在这个方面，优选的是，本发明的光掩模由良好的透光材料制成，尤为优选的是，能够与光致抗蚀剂层形成范德瓦尔斯相互作用的材料。PDMS 是最优选的透光弹性体，因为其满足以上所有需求。  
25

可以利用基础材料、即透光弹性体可以将根据本发明的柔性光掩模的基础掩模层与表面图案整体地形成。在这种情况下，在曝光工艺期间通过透射率差异来改变到达光致抗蚀剂层的光量。也就是说，参照图 4A，穿过  
30

光掩模 33 的凹部 (depressions, 凹) 的光 (折射率 $>1.5$ ) 从具有 1.0 的更低折射率的空气层反射。因此, 光掩模 33 的凹部 (凹) 表现出比光掩模 33 的凸部 (prominences, 凸) 更低的光透射率, 其中光掩模 33 的凸部与光致抗蚀剂层 (未示出) 轻柔接触。由此, 曝光期间光透射率的差异引起了光致抗蚀剂层溶解性的差异。这种光致抗蚀剂层的溶解性差异在后续蚀刻工艺期间使负性或正性光刻成为可能。

同时, 如图 4B 和 4C 所示, 还可以在光掩模 33 的表面图案上形成比如金属层或有机材料层的不透明层 36。也就是说, 可以在光掩模表面图案的凹部 (凹) 或凸部 (凸) 上形成不透明层。相对于如图 4A 所示的具有表面图案的简单光掩模, 凸部 (凸) 的光透射率高于凹部 (凹) 的光透射率, 如上所述。另一方面, 相对于如图 4B 或 4C 所示的其中在表面图案的凹部 (凹) 或凸部 (凸) 上形成不透明层的光掩模, 仅仅其上未形成不透明层的表面图案部分由于其高的光透射率而允许比如 UV 的光从中穿过。更具体而言, 在如图 4C 所示的在表面图案的凹部 (凹) 上形成不透明层的情况下, 光能够穿过表面图案的凸部, 而其不能穿过凹部。这种光透射率的差异是因为该表面图案由根据本发明的透光弹性体制成, 并且在光致抗蚀剂层的曝光区域和未曝光区域之间引起了对于蚀刻溶液的溶解性差异。在这种情况下, 金属层或有机材料层可以形成为凹部 (凹) 上的不透明层。而金属层是优选的。

也可以如图 4B 所示在光掩模的表面图案的凸部 (凸) 上形成不透明层。在这种情况下, 光能够穿过表面图案的凹部 (凹), 而其不能穿过凸部 (凸)。这种光透射率的差异在光致抗蚀剂层的曝光区域和未曝光区域之间引起了溶解性差异。

用于不透明层的金属可以是不透明金属, 比如 Au、Ag、Cr、Al、Ni、Pt、Pd、Ti 和 Cu。有机材料层可以由具有 200 至 450nm 的吸收带的银膏、低分子量材料、聚合物或炭黑制成。尤为优选的是具有低的光透射率的有机材料层。即使当不透明层形成在光掩模的凸部 (凸) 上时, 也能够保持光掩模与光致抗蚀剂层之间的范德瓦尔斯相互作用, 这是本发明的特征。

形成在柔性光掩模上的不透明层的厚度可以在 1 至 500nm 的范围内。如果不透明层的厚度小于 1nm, 则作为不透明层的作用不够。另一方面, 厚度超过 500nm 的不透明层在经济上是不优选的。

根据本发明的形成在柔性光掩模上的透光弹性体图案的厚度可以在100nm至1 $\mu$ m的范围内,更优选的是300至500nm。如果透光弹性体图案的厚度小于100nm,则可能发生下垂。另一方面,如果该厚度超过1 $\mu$ m,则可能发生图案损坏。

5 现将描述根据本发明的柔性光掩模的制造方法。

即,柔性光掩模的制造方法包括:制备图案化的主基板;将弹性体前体和交联剂的混合物添加到所述主基板上;通过所述弹性体前体的聚合在所述主基板上形成掩模;以及,将所述掩模与所述主基板分离。

更具体而言,首先,制备图案化的主基板。该主基板可以是玻璃、高质量硅玻璃、塑料、硅晶片等,并且可以通过本领域公知的方法来制造,例如光刻、电子束刻、纳米压印刻(nano-imprint lithography)、模制、或双光子刻。将由此制备的主基板放置在比如培替氏培养皿(petri dish)的宽底容器中,使主基板的图案面向上。然后,将弹性体前体添加到容器中的主基板上使得该主基板被弹性体前体所覆盖。在60至100 $^{\circ}$ C、优选在约80 $^{\circ}$ C  
10 的温度下,将弹性体前体固化(cured)30分钟或更久,优选1至2小时,从而引起弹性体前体的聚合。然后,将通过聚合形成的硅基弹性体层与主基板分开并将其切割成预定片,由此获得根据本发明的由硅基弹性体制成的柔性光掩模。  
15

可以从各种类型的商业可用材料来选择用于形成光掩模的弹性体前  
20 体。为形成由PDMS制成的光掩模,可以使用例如Sylgard 184(由Dow Corning制造)的PDMS前体与交联剂的9:1混合物。该交联剂可以从本领域所公知的非限制的交联剂中选取。

根据本发明,可以在柔性光掩模上形成不透明层。该不透明层可以形成在柔性光掩模的凹部(凹)或凸部(凸)上,现将对其进行详细描述。

25 首先,在柔性光掩模的凹部(凹)上形成不透明层的方法包括:如上所述的形成图案化的柔性光掩模;在所述光掩模的图案化表面的整个区域上沉积金属;以及,去除形成在所述光掩模的凸部(凸)上的金属层。

更具体而言,首先,制备柔性光掩模,该柔性光掩模通过在图案化的主基板上添加弹性体前体而形成。然后,通过热沉积、电子束沉积等在光掩模的图案化表面上沉积厚度约为1至500nm的金、钽、铬等。此时,在  
30 光掩模的图案化表面的整个区域上形成了金属层。然后,通过利用室温下

强金属-金属附着力的冷焊或者利用化学粘合剂的纳米转印, 去除形成在光掩模的凸部(凸)上的金属层。冷焊不形成氧化物层并且利用了具有高功函数的金属之间的附着力。纳米转印以烷二硫醇(alkane dithiol)为媒介。烷二硫醇在化学上结合到形成在光掩模的凸部(凸)上的金属层以及另一金属层。然后, 利用烷二硫醇与所述两个金属层的附着力差异通过剥离(lift-off)或转印来去除形成光掩模凸部(凸)上的金属层。

在通过冷焊移除形成在光掩模凸部(凸)上的金属层的情况下, 首先, 在硅晶片、玻璃基板等之上形成由Ti等制成的粘合层。然后, 利用与将要被移除的金属层相同的材料在粘合层上形成金属层, 然后使其与光掩模的金属层接触。此时, 所述两个金属层是粘附的。当执行剥离时, 形成在光掩模的凸部(凸)上的金属层通过粘合层的更强的张力与所述光掩模分离。结果, 获得了其中金属层仅保留在光掩模的凹部(凹)上的柔性光掩模。

在通过纳米转印移除形成在光掩模凸部(凸)上的金属层的情况下, 烷二硫醇基化合物接触并附着到形成在光掩模凸部(凸)上的金属层上, 并且烷二硫醇的其他巯基结合到另一金属层上。然后, 当执行转印或剥离时, 去除形成在光掩模凸部(凸)上的金属层。

迄今为止, 已经描述了仅在根据本发明的柔性光掩模的图案化表面的凹部(凹)上形成不透明层的方法。以下, 将描述仅在根据本发明的柔性光掩模的图案化表面的凸部(凸)上形成不透明层的方法。

首先, 在基板上形成粘性有机材料层, 例如聚合物层、炭黑层或银膏层, 然后使其仅与如上所述制造的柔性光掩模的图案化表面的凸部(凸)接触。此时, 有机材料结合到所述图案化表面的凸部(凸)上, 由此形成有机材料层。这完成了其中不透明层仅形成在凸部(凸)上的光掩模。

已经描述了上述光掩模中表面图案和基础掩模层由相同的材料制成。然而, 光掩模的表面图案和基础掩模层也可以由不同的材料制成。

也就是说, 利用荫罩(shadow mask)在平坦弹性体层上将金属或有机材料真空沉积至1至500nm的厚度, 优选5至100nm的厚度, 由此制造具有金属或有机材料图案的光掩模。

现将参照图3A和3B描述利用如上所述制造的柔性光掩模在预定基板上的微构图方法。

参照图3A, 在基础基板31上形成光致抗蚀剂层32。然后, 使光致抗

蚀剂层 32 与如上所述制造的柔性光掩模 33 的图案化表面相接触，之后曝光，以形成图案。可选择地，参照图 3B，在基础基板 31 上选择性地形成用于形成图案的金属层 35，并在金属层 35 上形成光致抗蚀剂层 32。然后，使光致抗蚀剂层 32 与根据本发明制造的柔性光掩模 33 的图案化表面相接触，之后曝光，以形成图案。蚀刻金属层 35 并去除光致抗蚀剂图案 34。

在具有凹部 - 凸部表面图案的透射模制型光掩模中以及其中表面凹部或凸部选择性地涂敷有不透明材料的透射模制型光掩模中，凸部经由范德瓦尔斯力轻柔地附着到光致抗蚀剂上，而凹部不接触光致抗蚀剂。在这一状态下，当适当量的 UV 照射到负性光致抗蚀剂时，形成了光致抗蚀剂图案，在该光致抗蚀剂图案中，对应于光掩模凹部的光致抗蚀剂部分保留下来。另一方面，适当量的 UV 照射到正性光致抗蚀剂时，通过显影去除了对应于光掩模凹部的光致抗蚀剂部分，剩余的光致抗蚀剂部分形成了光致抗蚀剂图案。在利用具有凹部和凸部但却没有不透明层的柔性光掩模的情况下，对应于光掩模凹部的光致抗蚀剂部分保留了下来（负性光致抗蚀剂）或被去除（正性光致抗蚀剂）。在利用其中凹部或凸部选择性地涂敷有不透明层的柔性光掩模的情况下，对应于没有不透明层的光掩模部分的光致抗蚀剂部分保留下来或被去除。在利用其中金属或有机材料图案形成在弹性体模具的平坦表面上的光掩模的情况下，除了金属或有机材料图案外的对应于透明光掩模部分的光致抗蚀剂部分保留下来（负性光致抗蚀剂）或通过显影被去除（正性光致抗蚀剂）。

当利用如上所述的根据本发明制造的柔性光掩模来形成微细图案时，在光致抗蚀剂层与光掩模图案化表面的凸部之间没有间隙。此外，经由范德瓦尔斯力的光掩模与光致抗蚀剂层之间的分子相互作用确保了光掩模与光致抗蚀剂层之间更强的附着力。此外，由于光掩模由柔性材料制成，可以使用柔性基板。因此，能够容易地形成图案（见图 3B 的 36）而不会在金属层（见图 3B 的 35）和光致抗蚀剂层上引起比如裂缝的缺陷。

用于形成微细图案的基础基板（见图 3A 或 3B 的 31）可以由玻璃、塑料、橡胶、弹性体等制成。更具体而言，优选的是利用由柔性材料制成的基础基板，比如聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇和聚二甲基硅氧烷。

用于形成微细图案的金属层（见图 3B 的 35）可以包括粘性促进剂层。

在这种情况下, 最优选的是, 金属层包括由 Ti 或 Cr 制成的厚度为 0.5 至 10nm、更优选为 1 至 3nm 的第一层, 以及由 Au、Pd、Ag 或 Pt 制成的厚度为 5 至 100nm、更优选为 5 至 20nm 的第二层。如果第一层的厚度小于 0.5nm, 则附着力会降低。另一方面, 厚度超过 10nm 的第一层在经济上是不优选的。

5 如果第二层的厚度小于 5nm, 则由于其低的电导率, 应用于比如电极的电子装置是困难的。如果第二层的厚度超过 100nm, 则湿法蚀刻的持续时间会拉长, 并且可能形成不良的图案形态。

本发明还提供了通过利用根据本发明的柔性光掩模的上述微构图方法制造的微电子器件, 比如半导体器件或显示装置的电极。更具体而言, 近

10 来对于柔性显示装置的需求增长的趋势增大了本发明的用途。例如, 当利用根据本发明的图案化柔性光掩模在柔性基板上构图导电材料时, 可以利用上述光刻工艺。

特别是, 将由此获得的图案用作电极能够制造柔性有机电致发光 (EL) 装置。下文中, 将更详细地描述柔性有机 EL 装置。

15 图 8 至 11 示出了根据本发明实施例的有机 EL 装置。参照图 8, 根据本发明一实施例的有机 EL 装置具有基板 41、透明电极 42、有机层 44 和金属电极 43 的依次堆叠的结构。

通常, 有机 EL 装置的驱动机制包括从电极向有机层中的空穴和电子的注入, 通过空穴和电子的复合的电子激发, 从激发态的发射等。有机 EL 装

20 置具有其中有机层插入在上述两个电极之间的结构。相对于仅包括发射层作为有机层的有机 EL 装置, 包括发射层和电荷传输层的组合堆叠结构以作为有机层的有机 EL 装置表现出更为优越的器件特性。在包括发射层和电荷传输层的组合堆叠结构以作为有机层的有机 EL 装置中, 发光材料和电荷传输材料的适当组合降低了当电极的电荷注入到有机层中时的能量势垒。此

25 外, 由于电荷传输层将电极的空穴和电子限定在发射层中, 能够平衡有机层中的空穴和电子的密度。

在这点上, 如图 9 至 11 所示, 有机层可以包括电子传输层/发射层/空穴传输层, 电子传输层/空穴传输 - 发射层, 或空穴传输层/电子传输 - 发射层。这里, 能够用于空穴传输层或空穴传输 - 发射层的空穴传输材料可以

30 是选自卟啉衍生物、芳基胺衍生物、酞菁化合物和苯并菲衍生物中的至少一种低分子量材料或聚合物。能够用于电子传输层或电子传输 - 发射层的

电子传输材料可以是喹啉衍生物化合物、喹喔啉衍生物化合物、金属络合物或含氮芳族化合物。能够用于发射层的材料可以选自低分子量化合物，或者聚合物，比如苯撑、亚苯基亚乙烯基、噻吩和芴，金属络合物，以及含氮芳族化合物。

5 更具体而言，如上所述，图 8 中所示的有机 EL 装置具有基板 41、透明电极（阳极）42、有机层 44 和金属电极（阴极）43 的依次堆叠的结构。基板 41 用于器件的形成并可以由本领域所公知的材料制成，例如玻璃、塑料、橡胶、弹性体等。基板 41 也可以由以下柔性材料制成，比如：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚乙烯醇、聚二甲基硅氧烷、聚碳酸酯、聚酯、聚酯磺酸盐、聚磺酸盐、聚丙烯酸酯、氟化聚酰亚胺、氟化树脂、聚丙烯、聚环氧树脂、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、聚缩醛、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚砜、聚酮醚、聚邻苯二酰胺、聚醚腈、聚苯并咪唑、聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸酰胺、环氧树脂、酚醛树脂、三聚氰胺树脂、尿素树脂、丁腈橡胶、丙烯酸橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯、丁基橡胶和苯乙烯-丁二烯共聚物。  
10 透明电极（阳极）42 可以由氧化铟锡（ITO）、氧化铟锌（IZO）、氧化锡（ $\text{SnO}_2$ ）等制成，而金属电极（阴极）43 可以通过根据本发明的微构图方法得到的图案化金属电极。有机层 44 可以是包括已知发光材料的单层或者两层或更多层的多层结构。有机层 44 也可以包括  $\text{Alq}_3$ 、红荧烯等。

20 图 9 中所示的有机 EL 装置具有基板 41、透明电极（阳极）42、有机层 44a 和金属电极（阴极）43 依次堆叠的结构。有机层 44a 具有空穴传输层 45 和电子传输-发射层 46 的堆叠结构。基板 41、透明电极（阳极）42、和金属电极（阴极）43 是如上所述的。空穴传输层 45 可以由选自公知空穴传输材料中的至少一种构成，例如 4,4-二[N-(1-萘基)-N-苯基-胺]联苯（ $\alpha$ -NPD）、N,N-二苯基-N,N-二(3-甲基苯基)-1,1-二苯基-4,4-二胺（TPD）和聚（N-乙烯基吡啶）（PVCz）。可选择地，空穴传输层 45 可以由上述空穴传输材料制成的两层或更多层的多层结构。电子传输-发射层 46 可以由选自公知电子传输材料的至少一种制成，例如  $\text{Alq}_3$ 、红荧烯等。在需要时，为了提高比如效率和寿命的器件特性时，可以在透明电极（阳极）42 与空穴传输层 45 之间插入空穴注入层或者由铜酞菁制成的阳极缓冲层，并且可以在  
30 金属电极（阴极）43 与电子传输-发射层 46 之间插入电子注入层或者由

LiF、BaF<sub>2</sub>、CsF<sub>2</sub>、LiO<sub>2</sub>、BaO 等制成的阴极缓冲层。

图 10 中所示的有机 EL 装置具有基板 41、透明电极（阳极）42、有机层 44a 和金属电极（阴极）43 依次堆叠的结构。有机层 44a 具有空穴传输-发射层 47 和电子传输层 48 的堆叠结构。基板 41、透明电极（阳极）42、和金属电极（阴极）43 是如上所述的。电子传输层 48 可以由选自公知电子传输材料中的至少一种制成，例如 Alq<sub>3</sub>、红荧烯、聚喹啉或聚喹啉啞。电子传输层 48 也可以是由不同材料制成的两层或更多层的多层结构。在需要时，为了提高比如效率和寿命的器件特性时，可以在透明电极（阳极）42 与空穴传输-发射层 47 之间插入空穴注入层或者由铜酞菁制成的阳极缓冲层，并且可以在金属电极（阴极）43 与电子传输层 48 之间插入电子注入层或者由 LiF、BaF<sub>2</sub>、CsF<sub>2</sub>、LiO<sub>2</sub>、BaO 等制成的阴极缓冲层。

图 11 中所示的有机 EL 装置具有基板 41、透明电极（阳极）42、有机层 44b 和金属电极（阴极）43 依次堆叠的结构。有机层 44b 具有空穴传输层 49、发射层 50 和电子传输层 51 的堆叠结构。基板 41、透明电极（阳极）42、和金属电极（阴极）43 是如上所述的。空穴传输层 49 可以由选自公知空穴传输材料中的至少一种构成，例如  $\alpha$ -NPD、TPD 或 PVCz。空穴传输层 49 也可以是由不同材料制成的两层或更多层的多层结构。电子传输层 51 可以由选自公知电子传输材料中的至少一种制成，比如 Alq<sub>3</sub> 和红荧烯，或者可以是由不同材料制成的两层或更多层的多层结构。在需要时，为了提高比如效率和寿命的器件特性时，可以在透明电极（阳极）42 与空穴传输层 49 之间插入空穴注入层或者由铜酞菁制成的阳极缓冲层，并且可以在金属电极（阴极）43 与电子传输层 51 之间插入电子注入层或者由 LiF、BaF<sub>2</sub>、CsF<sub>2</sub>、LiO<sub>2</sub>、BaO 等制成的阴极缓冲层。能够用于发射层 50 的材料可以选自低分子量化合物；聚合物，比如苯撑、亚苯基亚乙烯基、噻吩和芴；金属络合物；以及含氮芳族化合物。

通过将电压施加到阳极 42 和阴极 43 来驱动根据本发明的图 8 至 11 中所示的上述有机 EL 装置。所述电压通常是直流电压，但也可以是脉冲或交流电压。

下文中，将参照以下示例更具体地描述本发明。以下示例是用于说明的目的，并非意于限制本发明的范围。



### 示例 1: 柔性光掩模的制造

通过利用普通光刻工艺在玻璃上形成图案来制备主基板。该主基板被放置在培替氏培养皿上，使得所述图案面朝上，然后将 PDMS 前体（商品名称：Sylgard 184, Dow Corning）和交联剂（9:1, w/w）的混合物施加到其上。然后，将所得结构在 80°C 下固化 2 小时以引起聚合。当完成聚合后，将得到的 PDMS 光掩模与主基板分离并将其切割成预定尺寸的片，由此得到由 PDMS 制成的柔性光掩模。

### 示例 2: 具有金属层的柔性光掩模的制造（冷焊方法）

为了在示例 1 中所制造的 PDMS 光掩模的凹部上形成金属层以作为不透明层，通过电子束沉积在 PDMS 光掩模上将 Au 整体沉积至 30nm 的平均厚度。独立地，在硅晶片上将由 Ti 制成的粘合层沉积至 2nm 的厚度，然后在该粘合层上将 Au 沉积至 30nm 的厚度。使光掩模的 Au 层与硅晶片上的 Au 层相接触。在 30 秒之内观察所述两个 Au 层之间的附着力。然后，将 PDMS 光掩模与硅晶片分离从而选择性地仅去除光掩模凸部上的 Au 层，得到了其中 Au 层仅形成在凹部上的 PDMS 光掩模。

### 示例 3: 具有金属层的柔性光掩模的制造（纳米转印方法）

为了在示例 1 中所制造的 PDMS 光掩模的凹部上形成金属层以作为不透明层，通过电子束沉积在光掩模上将 Au 整体沉积至 30nm 的平均厚度。使辛烷二硫醇（octane dithiol）溶液（5mM）与其上形成有 Au 层的 PDMS 光掩模的凸部相接触，使得辛烷二硫醇的端功能团结合到 Au 层上。独立地，在硅晶片上将由 Ti 制成的粘合层沉积至 2nm 的厚度，然后在该粘合层上将 Au 沉积至 30nm 的厚度。使涂敷 Au 的 PDMS 光掩模与硅晶片接触，从而使辛烷二硫醇的其他端功能团结合到硅晶片上。然后，将 PDMS 光掩模与硅晶片分离从而选择性地仅去除光掩模凸部上的 Au 层，得到了其中 Au 层仅形成在凹部上的 PDMS 光掩模。

### 示例 4: 具有炭黑层的柔性光掩模的制造

为了在示例 1 中所制造的 PDMS 光掩模的凸部上形成炭黑层以作为不透明层，在基板上薄薄地涂敷粘性炭黑层，然后使其迅速与 PDMS 光掩模

的凸部相接触，使得该粘性炭黑层被涂敷在光掩模的凸部上。干燥所述结构，由此得到其中炭黑层仅形成在凸部上的PDMS光掩模。

#### 示例 5: 柔性基板上的图案形成

5 通过旋转浇注 (spin casting) 在玻璃基板上将光致抗蚀剂层形成至 400nm 的厚度。将示例 1 中所制造的柔性光掩模放置在该光致抗蚀剂层上，使其以  $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的强度曝光，并用 KOH 溶液显影，由此形成光致抗蚀剂图案。

#### 10 示例 6: 柔性基板上的金属图案形成

在 PDMS 基板上分别将作为粘性促进剂的 Ti 层和 Au 层顺序形成至 2nm 和 20nm 的厚度。然后，通过旋转浇注在 Au 层上将光致抗蚀剂层形成至 400nm 的厚度。将示例 1 中所制造的柔性光掩模放置在该光致抗蚀剂层上，使其以  $100\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的光强度曝光，并用 KOH 溶液显影，由此形成光致抗蚀剂图案。然后，用 KI 溶液蚀刻 Au 层并且用丙酮去除光致抗蚀剂图案，由此在 PDMS 基板上形成 Au 图案。

在图 5 和 6 中示出了由此获得的金属图案的光学显微图像。参照图 5 和 6，所述金属图案表现出高的图案分辨率、良好的均匀度以及极少的比如裂缝的缺陷。

20

#### 示例 7: 有机 EL 装置的制造

根据示例 6 的方法来制造用于有机 EL 装置的电极。

在基础玻璃上形成 PDMS 层。然后，在 PDMS 基板上将作为粘性促进剂的 Ti 层沉积至 2nm 的厚度，然后在该 Ti 层上将 Au 层形成至 20nm 的厚度。之后，通过旋转浇注在 Au 层上将光致抗蚀剂层形成至 500nm 的厚度。将示例 1 中所制造的柔性光掩模放置在该光致抗蚀剂层上，使其以  $200\mu\text{W}/\text{cm}^2$  的光强度曝光 10 秒，并用 KOH 溶液显影，由此形成光致抗蚀剂图案。然后，用 KI 溶液蚀刻 Au 层，之后用丙酮去除光致抗蚀剂图案，由此在 PDMS 基板上形成 Au 图案。在图 7 的右侧示出了该 Au 图案的光学显微图像。

30

独立地，在玻璃基板上形成 ITO 层，然后在该 ITO 层上形成发射层。

经由范德瓦尔斯力将包含 Au 图案的 PDMS 基板附着到玻璃基板上的发射层，以完成有机 EL 装置。参照图 7 的左侧，观察到具有 800nm 行距的 EL 图案。

5 比较示例 1: 利用普通光掩模的柔性基板上的图案形成

以和示例 5 中相同的方式形成光致抗蚀剂图案，除了使用普通的硬质光掩模以外。

该光致抗蚀剂图案的光学显微图像表明图案质量由于裂缝等而降低。

10 比较示例 2: 有机 EL 装置的制造

以和示例 6 中相同的方式来制造用于有机 EL 装置的电极，除了使用普通的硬质光掩模以外。

万用表和 I/V 表(一种电流 - 电压测量仪器)的观测结果表明装置中的电流由于裂缝等而劣化。

15 本发明提供了一种用于光刻的柔性光掩模。该光掩模具有与光致抗蚀剂层的很强的附着力，并且即使在使用柔性基板时也能够防止比如裂缝的图案缺陷。因此，利用该光掩模的构图能够提高图案的均匀度、质量以及分辨率。因此，该光掩模在制造比如有机 EL 装置的显示装置的柔性电极时尤为有用。此外，该光掩模也可以用于制造半导体器件。

20

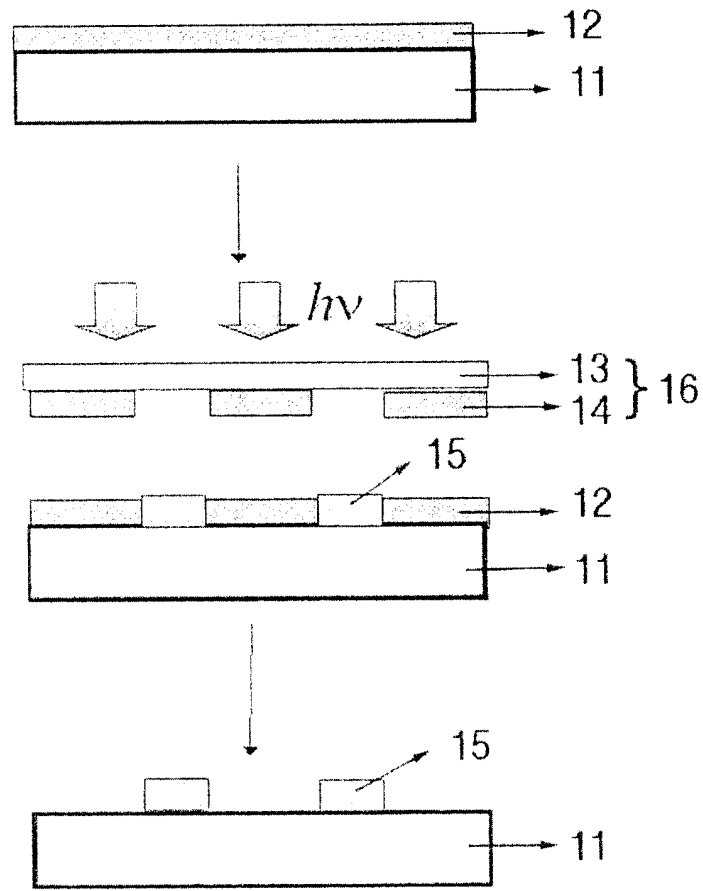


图 1

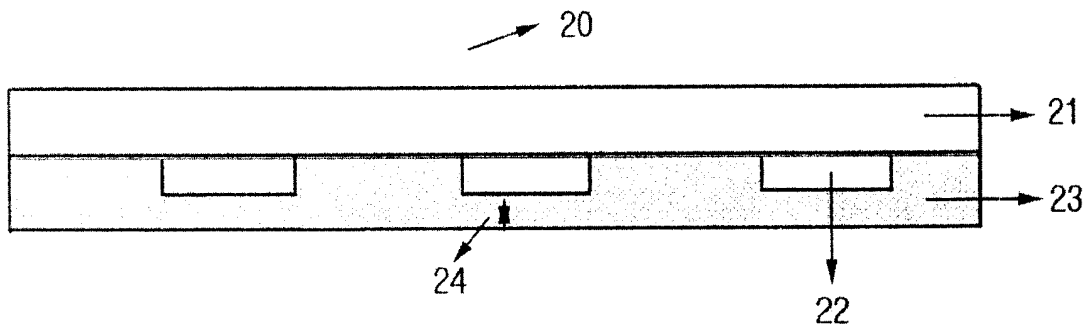


图 2

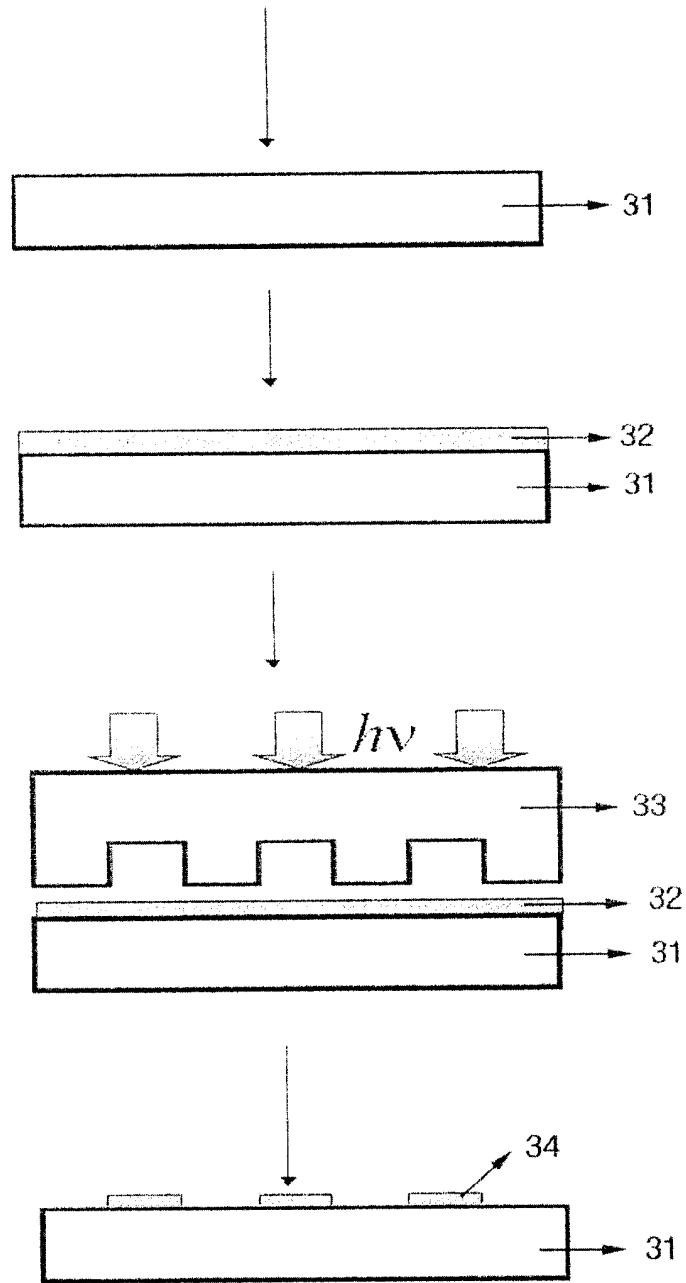


图 3a

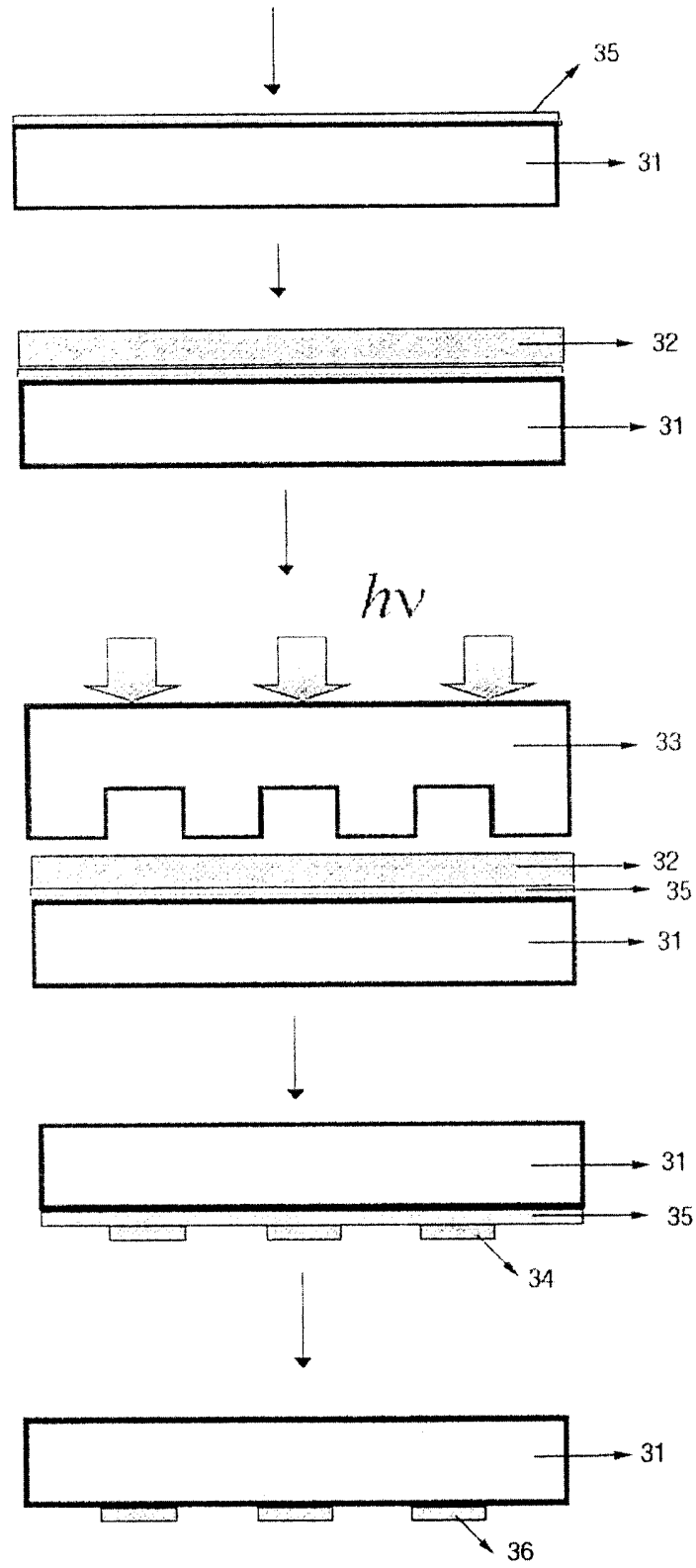


图 3b

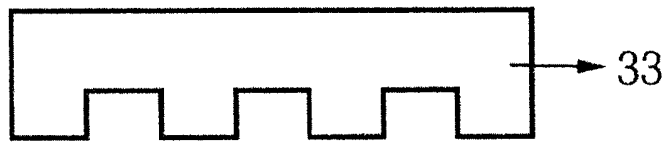


图 4a

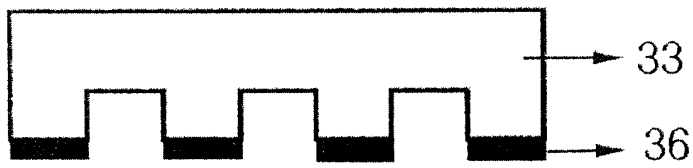


图 4b

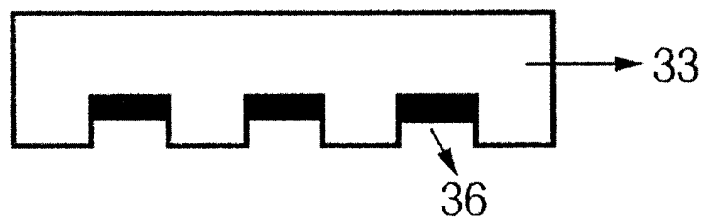


图 4c

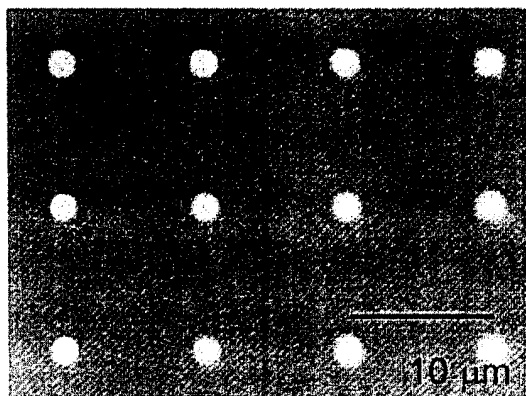


图 5

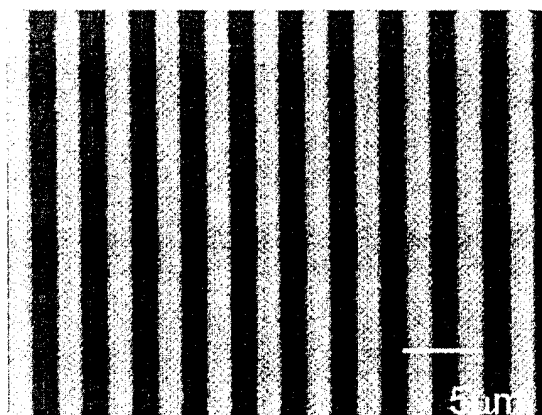


图 6



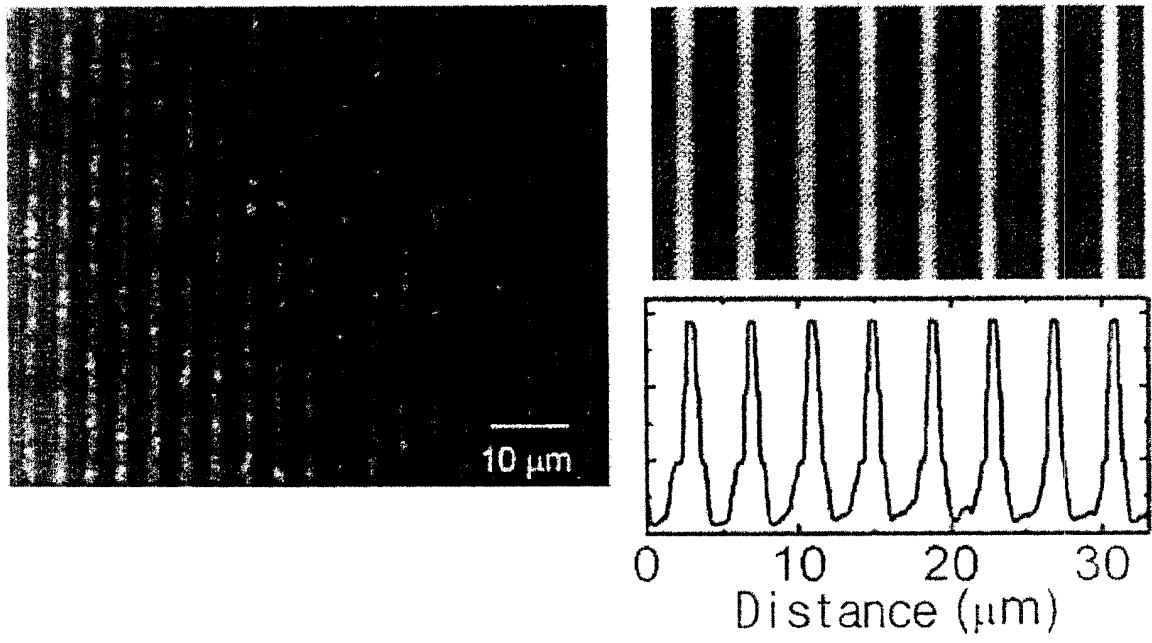


图 7

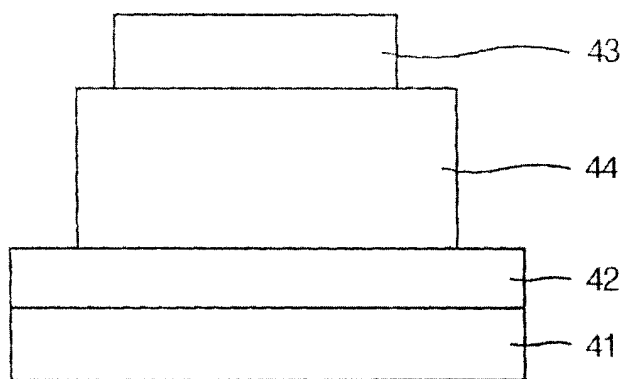


图 8

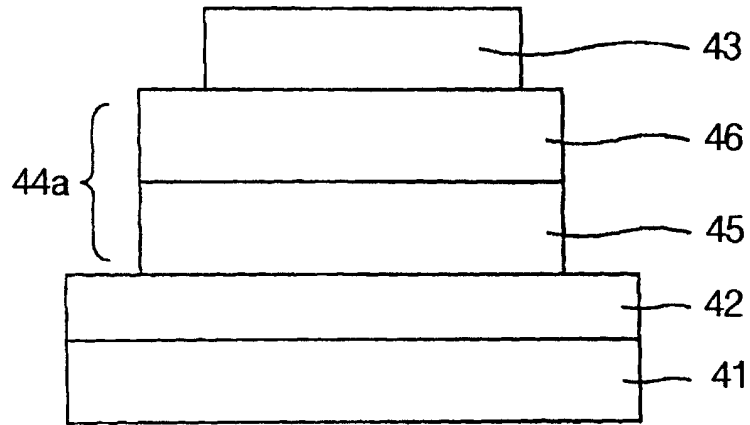


图 9

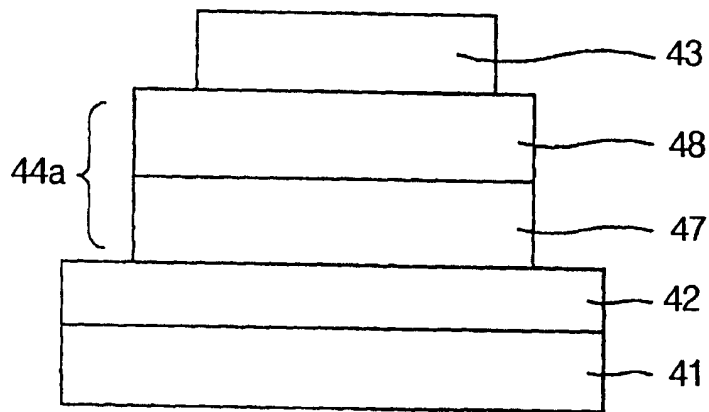


图 10

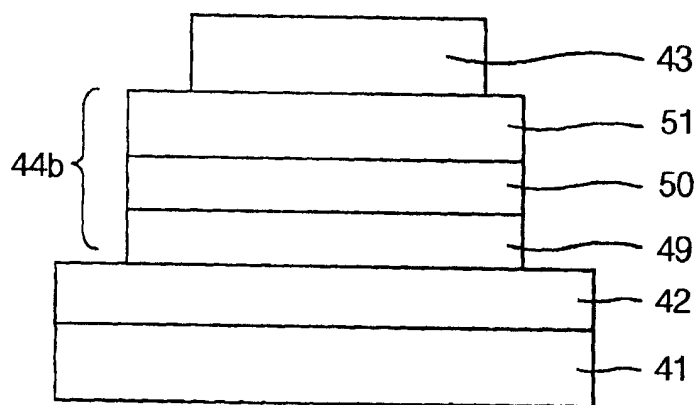


图 11