

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6459263号
(P6459263)

(45) 発行日 平成31年1月30日(2019.1.30)

(24) 登録日 平成31年1月11日(2019.1.11)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 21/47	(2006.01)	HO 1 L 21/47	
CO 8 L 27/12	(2006.01)	CO 8 L 27/12	
HO 1 L 21/306	(2006.01)	HO 1 L 21/306	B
HO 1 L 51/50	(2006.01)	HO 5 B 33/14	A
CO 8 F 214/18	(2006.01)	CO 8 F 214/18	

請求項の数 17 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2014-142188 (P2014-142188)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成26年7月10日 (2014.7.10)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2015-38198 (P2015-38198A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成27年2月26日 (2015.2.26)	(74) 代理人	100152593
審査請求日	平成29年4月18日 (2017.4.18)		弁理士 楊井 清志
(31) 優先権主張番号	特願2013-150001 (P2013-150001)	(72) 発明者	小森谷 治彦
(32) 優先日	平成25年7月19日 (2013.7.19)		埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セン
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	照井 貴陽
			埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セン
		(72) 発明者	小林 史人
			埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セン
			トラル硝子株式会社化学研究所内

最終頁に続く

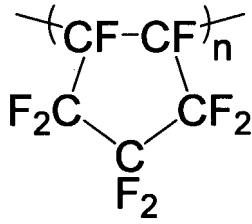
(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物およびその膜、並びにそれを用いる有機半導体素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を形成するための膜形成用組成物であって、
式(1)で表わされる繰り返し単位と、一般式(2)で表わされる繰り返し単位を含むフッ素樹脂と、
フッ素系溶剤と、を含み、
該フッ素系溶剤が含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤であり、
該含フッ素炭化水素が、炭素数4~8の、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であり、
炭化水素中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換された含フッ素炭化水素であり、
該含フッ素エーテルが、一般式(3)で表される含フッ素エーテルである、
膜形成用組成物。
式(1)

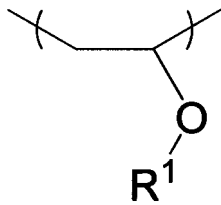
【化 1】



(1)

一般式 (2)

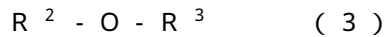
【化 2】



(2)

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基である。 R^1 は炭化水素基中の水素原子少なくとも 1 個がフッ素原子または塩素原子で置換されているともよい。 R^1 は水酸基を有しているともよい。)

一般式 (3)



(式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されているともよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1

【請求項 2】

フッ素系溶剤が、一般式 (4)



(式中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。) で表される含フッ素アルコールをさらに含むフッ素系溶剤である、請求項 1 に記載の膜形成用組成物。

【請求項 3】

フッ素樹脂として、フッ素含有率が 30 質量%以上、65 質量%以下のフッ素樹脂を含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の膜形成用組成物。

【請求項 4】

フッ素系溶剤として、フッ素含有率が 50 質量%以上、70 質量%以下のフッ素系溶剤を含む、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の膜形成用組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の膜形成用組成物を有機半導体膜上に塗布し形成されてなるフッ素樹脂膜。

【請求項 6】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の膜形成用組成物を有機半導体膜上に塗布しフッ素樹脂膜を形成する工程と、当該フッ素樹脂膜をパターン加工する工程と、有機半導

10

20

30

40

50

体膜をエッチングによってパターン加工する工程を含む有機半導体素子の製造方法。

【請求項 7】

フッ素樹脂膜をパターン加工する工程にフォトリソグラフィ法を用いる、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 8】

フッ素樹脂膜をパターン加工する工程に印刷法を用いる、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 9】

フッ素樹脂膜をパターン加工する工程にインプリント法を用いる、請求項 6 に記載の製造方法。

【請求項 10】

エッチングによって有機半導体膜をパターン加工する工程が、炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤を用いたウェットエッチングにより有機半導体膜をパターン加工する工程である、請求項 6 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 11】

芳香族系溶剤が、ベンゼン、トルエンまたはキシレンである、請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

フッ素樹脂膜を除去する工程を含む、請求項 6 至請求項 11 に記載の製造方法。

【請求項 13】

フッ素樹脂膜を除去する工程が、フッ素系溶剤へフッ素樹脂膜を溶解させる工程である、請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

フッ素樹脂膜を除去する工程で用いられるフッ素系溶剤が含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを含む、請求項 13 に記載の製造方法。

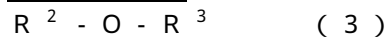
【請求項 15】

フッ素系溶剤が、含フッ素炭化水素として、炭素数 4 ~ 8 の直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であり、炭化水素中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換された含フッ素炭化水素を含むフッ素系溶剤である、請求項 14 に記載の製造方法。

【請求項 16】

フッ素系溶剤が、含フッ素エーテルとして、一般式 (3) で表わされる含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤である、請求項 14 に記載の製造方法。

一般式 (3)



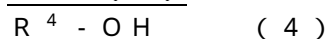
(式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されているもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。)

)

【請求項 17】

フッ素樹脂膜を除去する工程で用いられるフッ素系溶剤が、一般式 (4) で表される含フッ素アルコールをさらに含むフッ素系溶剤である、請求項 13 乃至請求項 16 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

一般式 (4)



(式中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、有機半導体膜上に塗布形成するための膜形成用組成物およびその膜、並びにそれを用いる有機半導体素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

有機半導体は、半導体の性質を示す有機物であり、ペンタセン、アントラセン、テトラセン、フタロシアニン等の有機低分子、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリパラフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体等のポリフェニレン系導電性高分子、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフランおよびその誘導体等の複素環系導電性高分子、ポリアニリンおよびその誘導体等のイオン性導電性高分子等の有機半導体、有機電荷移動錯体等が知られている。特に、有機低分子半導体やポリチオフェンなどの湿式塗布が可能な有機半導体は、有機ポリマー基板等の有機基体上へも成膜可能であり、有機材料上に形成された有機半導体膜に回路を形成すれば、屈曲性を有する有機エレクトロクロミックディスプレイ等を製造することができる。

10

【0003】

半導体素子の製造においては、半導体膜を所望の半導体回路に微細加工（以後、パターン加工と呼ぶことがある。）することが行われ、微細加工の際に半導体膜を保護するため、および微細加工後の回路パターンを保護するための膜を設けることが行われる。

【0004】

通常、半導体回路は、感光性物質（レジスト）を塗布した基板面をフォトマスクまたはレチクル等を介しパターンに露光し、露光された部位と露光されていない部位からなるパターンを形成する技術であるフォトリソグラフィーを用い、半導体膜上に塗布したレジスト膜を露光および現像によりパターンニングした後、ドライエッチングまたはウェットエッチングすることで、半導体膜をパターン加工する。

20

【0005】

有機半導体素子の製造においてはフォトリソグラフィー法のみならず、凸版、凹版、平版、またはスクリーン等を用いた印刷法、中でも、金型に刻み込んだ微小な凹凸を基板上に塗布した膜に押しつけて転写する技術であるインプリント法を用い、金型パターンを膜に転写した後、有機半導体膜をエッチング処理しパターン加工することが行われる。

【0006】

ウェットエッチングによる有機半導体膜へのパターン加工時には、有機半導体膜上に、剥離用溶剤であるエッチャントから有機半導体膜を保護するための膜を形成する。膜を形成するための膜形成用組成物に求められる要件として重要な要件が2つ挙げられる。第1の要件は、有機半導体膜を溶解および膨潤しない溶剤に溶解し、有機半導体膜上に湿式成膜可能なことである。第2の要件は、有機半導体膜をパターン加工する際に、被覆した有機半導体膜にまでエッチングがおよばないように、前記湿式成膜した膜が有機半導体膜を保護することである。しかしながら、これらの2つの要件をともに満たす膜形成用組成物を得ることは難しい。

30

【0007】

エッチングには真空装置中のプラズマ照射等によるドライエッチングと、溶剤によるウェットエッチングがあるが、有機半導体膜はエッチャントに可溶なのでウェットエッチングが簡便である。通常、有機半導体は構造中に芳香環基または複素環基を含むので、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等の芳香族系溶剤に溶解しやすい。

40

【0008】

有機半導体膜をエッチングし半導体回路パターンとする際にエッチャントに侵されることのない耐エッチャント性に優れた膜形成用組成物およびその膜が、特許文献1および特許文献2に開示されている。

【0009】

特許文献1には電気特性の安定性に優れた有機半導体素子の製造方法と有機半導体素子が開示され、有機半導体素子の製造時に有機半導体膜上に膜を形成する材料として、炭酸

50

プロピレン、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドから選ばれる少なくとも1つの有機溶剤と、有機溶剤に可溶性有機化合物とを含む膜形成液が用いられる。

【0010】

特許文献2には、光反応性が高くパターンニングが可能であるとともに、疎水性が高く誘電特性に優れる被膜を形成できる感光性樹脂組成物とその薄膜およびパターン形成方法が開示され、感光性樹脂組成物の溶剤としては、例えば、アルコール類、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類、セロソルブ類、カルピトール類、グリコールエーテルエステル類、アミド類、スルホキシド類またはニトリル類等が挙げられる。

【0011】

しかしながら、特許文献1に記載の有機半導体膜上に膜を形成する材料に使用される有機溶媒、特許文献2に記載の感光性樹脂組成物に使用される溶媒は、必ずしも有機半導体膜に影響を与えないとは言い難い。有機半導体膜を浸すことなく膜を塗布成膜でき、フォトリソグラフィーまたはインプリント法等によりパターン加工が可能であることを併せ持つ膜形成用組成物およびその膜が求められる。

【0012】

また、特許文献3に、多くの汎用溶媒に溶解でき、透明なコーティング膜を得ることができる、主鎖の環構造が飽和したパーフルオロ基からなる含フッ素共重合体として、オクタフルオロシクロペンテンと、重合性二重結合を有する化合物とを重合させて得られる含フッ素共重合体が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2012-74616号公報

【特許文献2】特開2011-180269号公報

【特許文献3】特開2001-122928号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の目的は、有機半導体膜を浸すことなく有機半導体膜上に膜を塗布成膜でき、フォトリソグラフィーまたはインプリント法等によりパターン加工が可能であり、有機半導体膜をウェットエッチングし半導体回路にパターン加工する際にエッチャントに侵されることのない膜およびそれに用いる膜形成用組成物、およびその膜を用いた有機半導体素子の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは鋭意検討した結果、特許文献1または特許文献2に記載の溶剤に比較して、含フッ素炭化水素または含フッ素エーテル等のフッ素系溶剤は、湿式塗布可能な有機半導体膜への溶解および膨潤等の影響が少ないことがわかった。この知見に基づいて、本発明者らは、含フッ素炭化水素または含フッ素エーテル等のフッ素系溶剤に対し可溶性であり、且つ有機半導体膜をエッチングしパターン加工する際にエッチャントに侵されることのないフッ素樹脂を探求した。その結果、有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を形成するためのフッ素樹脂およびそれを溶解するためのフッ素系溶剤を見出し、これらフッ素樹脂およびフッ素系溶剤を含む膜形成用組成物を得、本発明を完成させるに至った。

【0016】

本発明は、有機半導体膜に対して溶解または膨潤等の影響が極めて小さいフッ素系溶剤を用い、当該フッ素系溶剤に対し溶解可能であり、且つ耐エッチャント性に優れた特定のフッ素樹脂を溶解させた、有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を形成するための膜形成用組成物およびその膜、およびそれを用いた有機半導体素子の製造方法である。

【0017】

10

20

30

40

50

本発明の膜形成用組成物を用いれば、無機基板または有機ポリマー基板上に形成された有機半導体膜および有機ポリマー基板を浸すことなく湿式塗布が可能であり、有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を形成することができる。当該フッ素樹脂膜は、リソグラフィ、印刷、例えばインプリント法でパターン化が可能であり、下層の有機半導体膜をエッチングする際に使用する、炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤、例えば、ベンゼン、トルエンまたはキシレン等のエッチャントに溶解し難く、有機半導体膜のパターン化が可能であり、有機半導体素子の製造方法に適用できる。

【 0 0 1 8 】

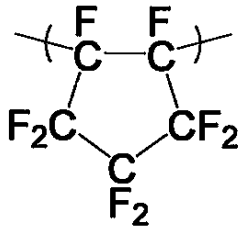
即ち、本発明は、下記の発明 1 ~ 2 3 を含む。

[発明 1]

有機半導体膜上に膜を形成するための膜形成用組成物であって、
式 (1)

【 0 0 1 9 】

【 化 1 】



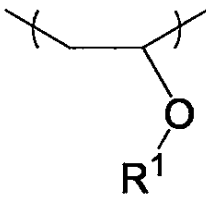
(1)

【 0 0 2 0 】

で表わされる繰り返し単位と、
一般式 (2)

【 0 0 2 1 】

【 化 2 】



(2)

【 0 0 2 2 】

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基である。 R^1 は炭化水素基中の水素原子少なくとも 1 個がフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい。 R^1 は水酸基を有していてもよい。) で表わされる繰り返し単位を含む

フッ素樹脂と、

フッ素系溶剤と、を含む、

膜形成用組成物。

[発明 2]

フッ素系溶剤が含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤である、発明 1 の膜形成用組成物。

[発明 3]

10

20

30

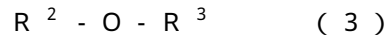
40

50

フッ素系溶剤が、含フッ素炭化水素として、炭素数 4 ~ 8 の、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であり、炭化水素中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換された含フッ素炭化水素を含むフッ素系溶剤である、発明 2 の膜形成用組成物。

[発明 4]

フッ素系溶剤が、含フッ素エーテルとして、一般式 (3)

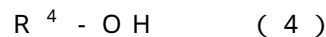


(式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されていてよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。) で表わされる含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤である、発明 2 の膜形成用組成物。

10

[発明 5]

フッ素系溶剤が、一般式 (4)



(式中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 15 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。) で表される含フッ素アルコールをさらに含むフッ素系溶剤である、発明 1 ~ 4 の膜形成用組成物。

[発明 6]

フッ素樹脂として、フッ素含有率が 30 質量 % 以上、65 質量 % 以下のフッ素樹脂を含む、発明 1 ~ 5 の膜形成用組成物。

20

[発明 7]

フッ素系溶剤として、フッ素含有率が 50 質量 % 以上、70 質量 % 以下のフッ素系溶剤を含む、発明 1 ~ 6 の膜形成用組成物。

[発明 8]

発明 1 ~ 7 の膜形成用組成物を有機半導体膜上に塗布し形成されてなるフッ素樹脂膜。

[発明 9]

発明 1 ~ 7 の膜形成用組成物を有機半導体膜上に塗布しフッ素樹脂膜を形成する工程と、当該フッ素樹脂膜をパターン加工する工程と、有機半導体膜をエッチングによってパターン加工する工程を含む有機半導体素子の製造方法。

30

[発明 10]

フッ素樹脂膜をパターン加工する工程にフォトリソグラフィ法を用いる、発明 9 の製造方法。

[発明 11]

フッ素樹脂膜をパターン加工する工程に印刷法を用いる、発明 9 の製造方法。

[発明 12]

膜をパターン加工する工程にインプリント法を用いる、発明 9 の製造方法。

[発明 13]

エッチングによって有機半導体膜をパターン加工する工程が、炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤を用いたウェットエッチングにより有機半導体膜をパターン加工する工程である、発明 9 ~ 12 の製造方法。

40

[発明 14]

芳香族系溶剤が、ベンゼン、トルエンまたはキシレンである、発明 13 の製造方法。

[発明 15]

フッ素樹脂膜を除去する工程を含む、発明 9 ~ 14 の製造方法。

[発明 16]

フッ素樹脂膜を除去する工程が、フッ素系溶剤へフッ素樹脂膜を溶解させる工程である、発明 15 の製造方法。

[発明 17]

50

フッ素系溶剤が含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを含む、発明 16 の製造方法。

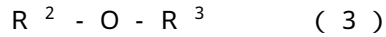
[発明 18]

フッ素系溶剤が、含フッ素炭化水素として、炭素数 4 ~ 8 の直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であり、炭化水素中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換された含フッ素炭化水素を含むフッ素系溶剤である、発明 17 の製造方法。

[発明 19]

フッ素系溶剤が、含フッ素エーテルとして、

一般式 (3)



(式中、 R^2 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されていてもよい。 R^3 は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。) で表わされる含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤である、
発明 17 の製造方法。

10

[発明 20]

フッ素系溶剤が、一般式 (4)



(式中、 R^4 は、炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状または環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子で置換されている。) で表される含フッ素アルコールをさらに含むフッ素系溶剤である、発明 16 ~ 19 の製造方法。

20

[発明 21]

発明 9 ~ 20 の製造方法で製造された有機半導体素子。

[発明 22]

発明 21 の有機半導体素子を用いてなる、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

[発明 23]

発明 21 の有機半導体素子を用いてなる、液晶ディスプレイ。

【発明の効果】

【 0023 】

30

本発明の膜形成用組成物は、有機半導体膜上に塗布した際、有機半導体膜を溶解または膨潤し浸すことがないので、有機半導体膜上に湿式成膜し塗膜を形成できる。且つ当該膜は、フォトリソグラフィ、印刷またはインプリントを用いてパターン加工し、次いで有機半導体膜をウェットエッチングする際、炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤等のエッチャントに浸されることなく有機半導体膜をパターン加工することができる。

【 0024 】

このように、本発明の膜形成用組成物を用いれば、基板上有機半導体膜に微細加工し、回路パターンとすることが可能であり、有機半導体素子の製造に好適に使用できる。

【図面の簡単な説明】

【 0025 】

40

【図 1】膜形成用組成物を使用した有機半導体の製造方法の一例を説明するための図である。(A) 基板上有機半導体膜を形成した図である。(B) 有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を形成した図である。(C) フッ素樹脂膜にパターン形成をした図である。(D) 有機半導体膜をウェットエッチングした図である。(E) フッ素樹脂膜を剥離した図である。

【発明を実施するための形態】

【 0026 】

以下、本発明の膜形成用組成物およびそれを用いた有機半導体の製造方法について説明する。尚、本発明の膜形成用組成物は膜形成用のフッ素樹脂に加え、溶液として塗布するためのフッ素系溶剤を含む。

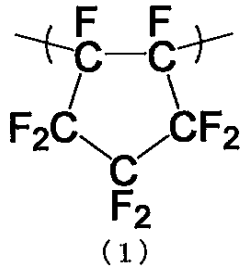
50

1. フッ素樹脂

本発明の膜形成用組成物が含むフッ素樹脂は、
式(1)

【0027】

【化3】



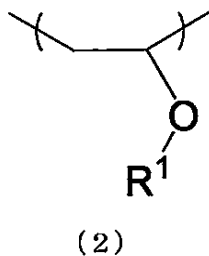
10

【0028】

で表わされる繰り返し単位と、
一般式(2)

【0029】

【化4】



20

【0030】

(式中、R¹は、炭素数1~15の直鎖状、炭素数3~15の分岐鎖状または炭素数3~15の環状の炭化水素基である。基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい。また、水酸基を有していてもよい。)で表わされる繰り返し単位を含む。

30

【0031】

特に、R¹が炭素数1~6の直鎖状、炭素数3~8の分岐鎖状、または炭素数6~8の環状の炭化水素基(ただし、基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子または塩素原子で置換されていてもよい。また、水酸基を有していてもよい。)であるフッ素樹脂が、耐エッチャント性に優れ、本発明の膜形成用組成物に用いるに好ましい。本明細書において、炭素数6~8の環状の炭化水素基とは、構造中に脂環または芳香環を有するものを言う。

40

【0032】

R¹は具体的には、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシシクロヘキシル基、(4-ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチル基、ベンジル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、または2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基を例示することができる。

【0033】

このような、フッ素樹脂を用いることにより、特定のフッ素系溶剤に可溶となる。前記

50

フッ素樹脂は、オクタフルオロシクロペンテンとビニルエーテル類を原料化合物として共重合させて得られ、オクタフルオロシクロペンテンによる繰り返し単位(1)とビニルエーテルによる繰り返し単位(2)を含む。オクタフルオロシクロペンテンによる繰り返し単位(1)を含むことで、フッ素樹脂は、特定のフッ素溶剤系に可溶であるが、有機半導体膜のエッチング溶剤に対し溶解また膨潤し難くなり、低誘電率、絶縁性、撥水性および化学的安定性等の絶縁膜の要求性能が得られる。ビニルエーテルによる繰り返し単位(2)を含むことで、フッ素樹脂は平坦な塗膜を形成しやすくなる。

【0034】

フッ素樹脂の重合に用いるビニルエーテルは、オクタフルオロシクロペンテンと共重合すればよいが、重合の容易さから、一個のビニロキシ基を有するものが好ましい。

10

【0035】

具体的には、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、セカンダリーブチルビニルエーテル、ターシャリーブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、(4-ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、2,2,2-トリフルオロエチルビニルエーテル、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロピルビニルエーテル、または2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチルビニルエーテルを例示することができる。フッ素樹脂の重合には、単一のビニルエーテルを用いても、複数のビニルエーテルを混合して用いてもよい。市販されているビニルエーテルは、水酸化カリウム等の安定化剤が添加されていることがあるが、通常、重合反応に支障をおよぼすことがなければ、安定化剤を除去する必要はない。

20

【0036】

また、フッ素樹脂のフッ素系溶剤に対する溶解性が損なわれない範囲で、オクタフルオロシクロペンテンとビニルエーテル以外の単量体を原料に加え、フッ素樹脂にオクタフルオロシクロペンテン由来の式(1)で表される繰り返し単位とビニルエーテル由来の式(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位を導入してもよい。例えば、 R^1 位が置換されたもしくは無置換のアクリル酸エステル、 R^2 -オレフィン、含フッ素オレフィン、またはカルボン酸ビニルエステル等があげられる。これら単量体は水素原子の少なくとも1個がフッ素化されていてもよい。

30

【0037】

アクリル酸エステルとしては、アクリル酸、メタクリル酸、 R^3 -フルオロアクリル酸もしくは R^4 -トリフルオロメチルアクリル酸の、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、イソプロピルエステル、ブチルエステル、イソブチルエステル、ターシャリーブチルエステル、ペンチルエステル、イソペンチルエステル、ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、シクロヘキシルメチルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、4-ヒドロキシシクロヘキシルエステル、4-(ヒドロキシメチル)シクロヘキシルメチルエステル、ボルニルエステル、イソボルニルエステル、ノルボルニルエステル、メトキシメチルエステル、メトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、エトキシエトキシエチルエステルまたはメトキシエトキシエチルエステルを例示することができる。カルボン酸ビニルエステルとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、カブロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、クロロ酢酸ビニル、メタクリル酸ビニルまたは安息香酸ビニルを例示することができる。

40

【0038】

フッ素樹脂の組成は、フッ素系溶剤への溶解性と、フッ素樹脂膜とした時に必要な物性から、該フッ素樹脂の全質量に占める、オクタフルオロシクロペンテン由来の式(1)で

50

表される繰り返し単位の含有率は33質量%以上、90質量%以下であり、好ましくは50質量%以上、80質量%以下である。33質量%未満であると、フッ素系溶剤への溶解性が不十分になる、誘電率が上昇する、または絶縁性の低下する原因となる。90質量%を超えるものは、フッ素樹脂とする際の重合が進み難く、90質量%を超える必要性はない。

【0039】

フッ素樹脂が含む、オクタフルオロシクロペンテン由来の式(1)で表される繰り返し単位とビニルエーテル由来の式(2)で表される繰り返し単位以外に加えてもよい繰り返し単位の含有量は、フッ素樹脂の全質量に対して、好ましくは25質量%以下である。

【0040】

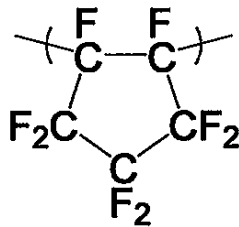
フッ素樹脂の重量平均分子量は、好ましくは2,000~200,000、より好ましくは3,000~15,000である。分子量が2,000未満では、エッチング溶剤への耐性が不足し、分子量が200,000より大きいとフッ素系溶剤への溶解性が不足し塗布によるフッ素樹脂膜形成が困難になる。

【0041】

本発明の膜製用組成物が含む好ましいフッ素樹脂は、具体的には式(1)

【0042】

【化5】



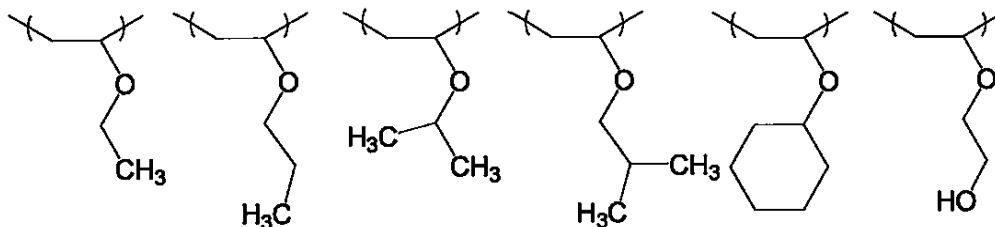
(1)

【0043】

で表わされる繰り返し単位と、以下の繰り返し単位の中の少なくともいずれか一つの繰り返し単位を含むフッ素樹脂である。

【0044】

【化6】



【0045】

[重合方法、精製方法]

単量体を重合させて、本発明の膜形成用組成物が含むフッ素樹脂を得るには、例えば一般的に知られるラジカル重合を用いることができ、具体的には、アゾ化合物、過酸化化合物、過硫酸化合物またはレドックス系化合物等のラジカル開始剤をラジカル反応の開始剤として用い重合させることができる。重合反応において、単量体と開始剤以外に溶媒を用いてもよい。重合溶媒として種々の有機物を用いることができ、例えば、酢酸エチル、酢酸ブ

10

20

30

40

50

チルもしくはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル、アセトン、2-ブタノンもしくはシクロヘキサノン等のケトン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルもしくはテトラヒドロフラン等のエーテル、ベンゼンもしくはトルエン等の芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタンもしくはシクロヘキサン等の炭化水素、またはそれら有機溶媒の水素原子の少なくとも1個がハロゲン原子により置換されたものを例示することができる。また、膜形成用組成物の溶剤である前記フッ素系溶剤も重合溶媒として用いることができる。反応系の全質量に対する、重合時の単量体濃度は好ましくは1質量%以上、95質量%以下で、より好ましくは、10質量%以上、80質量%以下である。1質量%以下の単量体の濃度が低いと重合反応の反応率が低下し、80質量%以上であると、重合溶液の粘度が高くなり製造が困難になる。

10

【0046】

また、重合溶媒にはさらに、単量体であるオクタフルオロシクロペンテンに含まれる酸性不純物を除去するために、有機アミン、無機塩基、塩基性の無機塩または固体塩基等の各種添加剤を加えてもよい。有機アミンとしては、アンモニア、モノアルキルアミン、ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、ピリジンまたはアニリンまたはそれらの置換体等を例示することができる。無機塩基としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物等を例示することができる。塩基性の無機塩としては、アルカリ金属の炭酸塩またはカルボン酸塩等を例示できる。固体塩基としては、塩基性のイオン交換樹脂またはアルミナ粉末等を例示することができる。反応系の全質量に対して、無機塩基の使用量は好ましくは0.05質量%以上、10質量%以下である。

20

【0047】

反応後には精製を行い未反応の単量体を低減することが望ましい。精製方法としては、減圧操作もしくは加熱による残存単量体の留去、貧溶媒を用いた再沈殿操作、重合物溶液に対する液-液洗浄操作または重合物固体を溶剤中で攪拌して洗浄する方法等を用いることができる。これらの方法を組み合わせて使用してもよい。

2. フッ素系溶剤

本発明の膜形成用組成物が含むフッ素系溶剤は、含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤である。

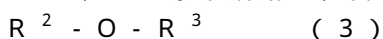
【0048】

フッ素系溶剤は、含フッ素炭化水素として、炭素数4~8の、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素であり、炭化水素中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換された含フッ素炭化水素を含むフッ素系溶剤であることが好ましい。

30

【0049】

また、フッ素系溶剤は、含フッ素エーテルとして、一般式(3)



(式中、 R^2 は、炭素数1~15の直鎖状、炭素数3~15の分岐鎖状または炭素数3~15の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されていてもよい。 R^3 は炭素数1~15の直鎖状、炭素数3~15の分岐鎖状または炭素数3~15の環状の炭化水素基であり、基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されている。)で表わされる含フッ素エーテルを含むフッ素系溶剤であることが好ましい。

40

【0050】

さらに、フッ素系溶剤は、一般式(4)



(式中、 R^4 は、炭素数1~15の直鎖状、炭素数3~15の分岐鎖状または炭素数3~15の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されている。)で表される含フッ素アルコールをさらに含んでもよい。

【0051】

本発明の膜形成用組成物が含むフッ素系溶剤は、前述のフッ素樹脂を溶解させるものであればよい。フッ素系溶剤のフッ素含有量に特に制限は無いが、速やかに溶解させるには

50

、フッ素系溶剤の全質量に対して、50質量%以上、70質量%以下、より好ましくは55質量%以上70質量%以下である。70質量%を超えると前述のフッ素樹脂が十分溶解しなくなる。また、50質量%より少ないと、有機半導体膜上に塗布または印刷する際、有機半導体膜の表面を溶解または膨潤することがある。本発明の膜形成用組成物におけるフッ素系溶剤として、以下の含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルを好ましく用いることができる。

〔含フッ素炭化水素系溶剤〕

含フッ素炭化水素はオゾン破壊係数が低く、本発明の膜形成用組成物が含むフッ素系溶剤として好ましい。特に、炭素数4～8の、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素で、水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されているようなものは塗布しやすく好ましい。

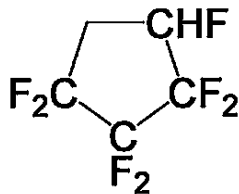
10

【0052】

このような含フッ素炭化水素として具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタンまたはシクロヘキサンの水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されたものを例示することができる。具体的に示せば、例えば、 $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 並びに下式

【0053】

【化7】



20

【0054】

の含フッ素炭化水素を例示することができる。

【0055】

含フッ素炭化水素の沸点は、膜形成用組成物を塗布する際の基板温度よりも高い必要があり、好ましくは塗布温度より20以上、さらに好ましくは50以上である。含フッ素炭化水素の沸点が、膜形成用組成物を塗布する際の基板温度より低いと、塗布作業中に含フッ素炭化水素が急速に揮発し、形成されるフッ素樹脂膜に十分な平坦性を得難い。また、用いられる含フッ素炭化水素は、沸点が200以下であることが好ましく、さらに好ましくは180以下である。含フッ素炭化水素の沸点が200以下であると、膜形成用組成物を塗布し形成したフッ素樹脂膜から、加熱により含フッ素炭化水素を蒸発除去しやすい。

30

【0056】

前記含フッ素炭化水素のうち、特に好ましい沸点を有する例として、以下を例示することができる。

40

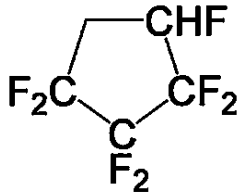
【0057】

$\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$ (三井デュポンフロロケミカル株式会社製、商品名、パートレルXF、沸点55)

下式

【0058】

【化 8】



【 0 0 5 9 】

の含フッ素炭化水素（日本ゼオン株式会社製、ゼオローラH、沸点83）

10

$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （旭硝子株式会社製、アサヒクリンAC-6000、沸点114）

なお、パートレルは三井・デュポンフロケミカル株式会社のフッ素系溶剤の商品名、ゼオローラは日本ゼオン株式会社のフッ素系溶剤（HFC類）およびアサヒクリンは旭硝子株式会社のフッ素系溶剤の商品名で市販されており、入手可能である。上記商品名は、各々商標登録されている。

[含フッ素エーテル]

また、オゾン破壊係数および地球温暖化係数の低さから、フッ素系溶剤として含フッ素エーテルを使用することができる。特に、下記一般式（3）で表される含フッ素エーテルを含む溶剤を用いることが好ましい。

20

$\text{R}^2 - \text{O} - \text{R}^3 \quad \dots (3)$

（式中、 R^2 は、炭素数1～15の直鎖状、炭素数3～15の分岐鎖状または炭素数3～15の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されていてよい。 R^3 は炭素数1～15の直鎖状、炭素数3～15の分岐鎖状または炭素数3～15の環状の炭化水素基であり、基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されている）。

【 0 0 6 0 】

一般式（3）において、 R^2 と R^3 で表される2基の置換基が同一でないものが前記フッ素樹脂の溶解性が高く好ましい。

【 0 0 6 1 】

30

一般式（3）において R^2 は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ビニル基、アリル基またはメチルビニル基であることが好ましい。これら炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子に置換されていてよい。

【 0 0 6 2 】

一般式（3）において R^3 は、具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-ヘプチル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、1-オクチル基、2-オクチル基、3-オクチル基、1-ノニル基、2-ノニル基、1-デシル基、2-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基またはシクロヘキシルメチル基を例示することができる。これら炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子に置換されている。また、これら炭化水素基は不飽和結合を有していてもよい。

40

【 0 0 6 3 】

含フッ素エーテルの沸点は、膜形成用組成物を塗布する際の基板温度よりも高い必要があり、好ましくは塗布温度より20以上、さらに好ましくは50以上である。含フッ素エーテルの沸点が、膜形成用組成物を塗布する際の基板温度より低いと、塗布作業中に含フッ素脂肪族アルコールが急速に揮発し、形成されるフッ素樹脂膜に十分な平坦性を得難い。また、含フッ素エーテルは、沸点が200以下であることが好ましく、さらに好ましくは180以下である。含フッ素エーテルの沸点が200以下であると、膜形成

50

用組成物を塗布し形成したフッ素樹脂膜から、加熱により含フッ素エーテルを蒸発除去しやすい。

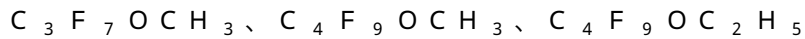
【0064】

好ましい含フッ素エーテルの例として、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - (2, 2, 2 - トリフルオロエトキシ) プロパン、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - (2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロポキシ) プロパン、1, 1, 2, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 1 - (2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロポキシ) プロパン、または2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロ - 1 - (1, 1, 2, 2 - テトラフルオロエトキシ) プロパンを例示することができる。これら含フッ素エーテルの製造方法は、特開2002 - 201152公報に記載されている。

10

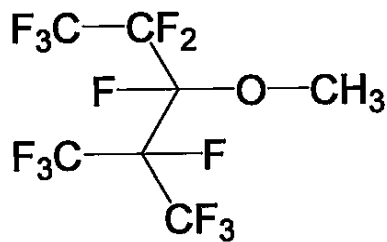
【0065】

好ましい沸点を有する含フッ素エーテルとして、以下の化合物を例示することができる。



【0066】

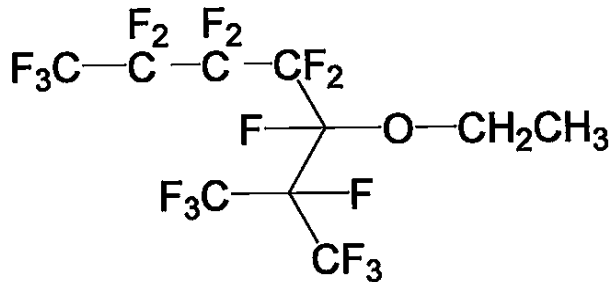
【化9】



20

【0067】

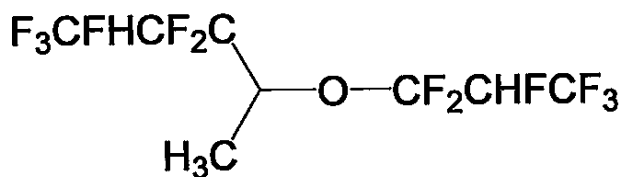
【化10】



30

【0068】

【化11】



40

【0069】

これらは、住友スリーエム株式会社より、商品名、ノベック7000、ノベック7100、ノベック7200、ノベック7300、ノベック7500、ノベック7600として

50

市販されており入手可能である、本発明の膜形成用組成物に用いることが可能である。尚、ノベックは商標である。

【0070】

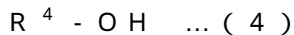
好ましい沸点を有する、市販の含フッ素エーテルとしては、さらに三井デュポンフロロケミカル株式会社製、商品名パートレルスープリオンまたはパートレルシネラを例示することができ、入手可能である。

[含フッ素アルコール]

本発明の膜形成用組成物が含むフッ素系溶剤は、フッ素樹脂に対する溶解性をさらに向上させるために、上記、含フッ素炭化水素系溶剤または含フッ素エーテル以外に、下記一般式(4)で表される含フッ素アルコールを含んでいてもよい。フッ素系溶剤の全質量に対して、好ましくは45質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

10

【0071】



(式中、 R^4 は、炭素数1~15の直鎖状、炭素数3~15の分岐鎖状または炭素数3~15の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されている。)

含フッ素アルコールは、化学的な安定性が優れることから、前記一般式(4)のうち、水酸基に隣接する炭素にフッ素原子が置換されていないものが好ましい。

【0072】

前記一般式(4)で表される含フッ素アルコールのうち、 R^3 が炭素数1~8の直鎖状、炭素数3~10の分岐鎖状または炭素数3~10の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中に含まれるフッ素原子の個数が水素原子数の個数以上であるものが、塗布しやすい。

20

【0073】

R^4 は、具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、1-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、1-ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、1-ヘプチル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、1-オクチル基、2-オクチル基、3-オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、またはシクロヘキシルメチル基を例示することができる。これら炭化水素基中の水素原子の少なくとも1個がフッ素原子に置換されている。

30

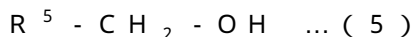
【0074】

含フッ素アルコールは、フッ素樹脂に対する溶解性が優れることから、前記一般式(4)のうち、フッ素原子の個数が水素原子の個数以上であることが好ましい。

【0075】

さらに、前記一般式(4)で表される含フッ素アルコールのうち、下記一般式(5)または下記一般式(6)で表される含フッ素アルコールは化学的に安定であり、より好ましく本発明の膜形成用組成物に使用することができる。

【0076】

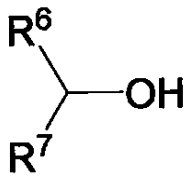


(式中、 R^5 は、炭素数1~7の直鎖状、炭素数3~9の分岐鎖状または炭素数3~9の環状の含フッ素炭化水素基である。)

40

【0077】

【化 1 2】



(6)

【0078】

10

(式中、 R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状、炭素数 3 ~ 6 の分岐鎖状または炭素数 3 ~ 6 の環状の炭化水素基であり、炭化水素基中に含まれるフッ素原子の個数が水素原子の個数以上である。)

一般式 (5) において、 R^5 は、具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、1 - ペンチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、1 - ヘキシル基、2 - ヘキシル基、3 - ヘキシル基、1 - ヘプチル基、2 - ヘプチル基、3 - ヘプチル基、2 - - オクチル基、3 - オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基またはシクロヘキシルメチル基の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子に置換されたものを例示することができ、これら含フッ素炭化水素基中に含まれるフッ素原子の個数が水素原子

20

【0079】

一般式 (6) において、 R^6 および R^7 が炭素数 1 ~ 3 の直鎖状であるものが合成しやすく好ましい。

【0080】

R^6 および R^7 は、具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、セカンダリーブチル基、ターシャリーブチル基、2 - ペンチル基、3 - ペンチル基、2 - ヘキシル基、3 - ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基またはシクロペンチルメチル基の水素原子の少なくとも 1 個がフッ素原子に置換されたものを例示することができ、これら炭化水素基中に含まれるフッ素原子の個数が水素原子

30

【0081】

含フッ素アルコールは、沸点が膜形成用組成物を塗布する際の基板温度よりも高く、好ましくは塗布温度より 20 以上、さらに好ましくは 50 以上である。含フッ素アルコールの沸点が、膜形成用組成物を塗布する際の基板温度より低いと、塗布作業中に含フッ素脂肪族アルコールが急速に揮発し、形成されるフッ素樹脂膜に十分な平坦性が得られない。また、用いられる含フッ素アルコールは、沸点が 200 以下であることが好ましく、さらに好ましくは、180 以下であればさらに好ましい。含フッ素アルコールの沸点が 200 より高いと、膜形成用組成物を塗布し形成したフッ素樹脂膜から、加熱により溶剤を蒸発除去することが難しい。

40

【0082】

本発明の膜形成用組成物が含むフッ素系溶剤において、前記のような沸点範囲にある含フッ素アルコールには、例えば、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 3, 3 - ペンタフルオロプロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4 - ヘプタフルオロブタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5 - ノナフルオロペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6 - ノナフルオロヘキサノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7 - ドデカフルオロヘプタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7 - トリデカ

50

フルオロヘプタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクタノール、(1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5 - オクタフルオロシクロペンチル)メタノール、(1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5 - オクタフルオロシクロペンチル)エタノールまたは2 - (1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5 - オクタフルオロシクロペンチル)プロパン - 2 - オールを例示することができ、これらの溶剤を2種以上混合して使用してもよい。

【0083】

これらの溶剤の中でも、有機材料を浸さず、本発明の膜形成用組成物に用いられるフッ素樹脂を十分に溶解するものとして、2, 2, 2 - トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4 - ヘキサフルオロブタノールまたは2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタノールが、本発明の膜形成用組成物において特に好ましい含フッ素アルコールである。

[他溶剤]

また、本発明の膜形成用組成物が含む溶剤には、有機材料の溶解または湿潤等の影響がなければ、上記含フッ素炭化水素、含フッ素エーテル並びに含フッ素アルコール以外に、粘度調整、沸点調整およびフッ素樹脂の溶解度調整の目的で、フッ素を含有しないアルカン、エーテル、アルコール、エステル、ケトンまたは芳香族炭化水素等を加えてもよい。フッ素系溶剤を含む溶剤の全質量に対して好ましくは20質量%以下である。

【0084】

前記フッ素系溶剤と沸点が近いことから、例えば、以下の溶剤を加えることができる。アルカンは炭素数5~12の、直鎖状、分岐状または環状の物が好ましく、具体的には、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロペンタンまたはメチルシクロヘキサンを例示することができる。ケトンにおいては、炭素数5~12の物が好ましく、具体的には、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトン、2 - ブタノン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、3 - メチル - 2 - ブタノン、2 - ヘキサノン、2 - メチル - 4 - ペンタノン、2 - ヘプタノンまたは2 - オクタノンを例示することができる。エーテルにおいては、炭素数4~16の、直鎖状、分岐状または環状のものが好ましく、例えば、ジエチルエーテル、ジブロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジターシャリーブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジイソペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルまたはトリエチレングリコールジエチルエーテルを例示することができる。アルコールとしては、炭素数1~10の直鎖状、炭素数3~10の分岐状、または炭素数3~10の環状のアルキル基に水酸基が1~3個置換されたものが好ましく、具体的には、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブタノール、ターシャリーブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、イソペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはジエチレングリコールモノエチルエーテルを例示することができる。エステルとしては、炭素数1~12のものが好ましく、具体的には酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸ヘキシル、乳酸メチル、乳酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピルまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを例示することができる。芳香族炭化水素としては炭素数6~12のものが好ましく、具体的には、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クメンまたはジエチルベンゼンを例示することができる。

[本発明の膜形成用組成物に用いるフッ素系溶剤]

本発明の膜形成用組成物に用いる好ましいフッ素系溶剤として、例えば、単独溶剤としては、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、ノベック7300、またはパートレルスープリオンを例示することができ、混合溶剤としては、 $C_4F_9OCH_3$ と2,2,2-トリフルオロエタノールを質量比、100:0.01~70:30で混合した溶剤、 $C_4F_9OCH_3$ と2,2,3,4,4,4-ヘキサフルオロブタノールを質量比100:0.01~70:30で混合した溶剤、 $C_4F_9OCH_2CH_3$ と2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノールを質量比100:0.01~70:30で混合した溶剤、 $C_4F_9OCH_3$ と(1,2,2,3,3,4,4,5-オクタフルオロシクロペンチル)エタノールを質量比100:0.01~70:30で混合した溶剤、 $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_2CH_3$ と2,2,2-トリフルオロエタノールを質量比、100:0.01~70:30で混合した溶剤、ノベック7300と2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノールを質量比100:0.01~70:30で混合した溶剤、または、パートレルスープリオンと2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンタノールを質量比100:0.01~70:30で混合した溶剤を例示することができる。

10

3. 膜形成用組成物

[組成]

本発明の膜形成用組成物に含まれるフッ素樹脂とフッ素系溶剤の組成比は、フッ素系溶剤100質量部に対してフッ素樹脂が0.1質量部以上、25質量部以下、好ましくは0.5質量部以上、20質量部以下である。フッ素樹脂が0.1質量部より少ないと形成されるフッ素樹脂膜が薄くなり有機半導体を十分に保護できない。フッ素樹脂が25質量部より多いと均一に塗布成膜することが困難になる。

20

【0085】

本発明の膜形成用組成物に含まれるフッ素樹脂のフッ素含有率は、30質量%以上、65質量%以下であり、且つフッ素系溶剤のフッ素含有率が50質量%以上、70質量%以下であることが好ましい。フッ素含有率が以上の範囲内であれば、フッ素系溶剤に溶解し易い。

【0086】

本発明の膜形成用組成物に含まれるフッ素系溶剤のフッ素含有率は、50質量%以上、70質量%以下、より好ましくは55質量%以上、70質量%以下である。70質量%を超えると前述のフッ素樹脂が十分溶解しなくなる。また、50質量%より少ないと、有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を塗布または印刷する際、有機半導体膜の表面を溶解または膨潤することがある。

30

[添加剤]

本発明の膜形成用組成物は、塗布対象である有機物を浸かさない程度において上記のフッ素樹脂および溶剤以外の成分を添加剤として含有させることができる。

【0087】

例えば、塗布性、レベリング性、成膜性、保存安定性または消泡性等を向上させる目的で、界面活性剤等の添加剤を配合することができる。具体的には、市販されている界面活性剤である、DIC株式会社製の商品名メガファック、品番F142D、F172、F173もしくはF183、住友スリーエム株式会社製の商品名フロラード、品番、FC-135、FC-170C、FC-430もしくはFC-431、AGCセイミケミカル株式会社製の商品名サーフロン、品番S-112、S-113、S-131、S-141もしくはS-145、または東レ・ダウコーニングシリコン株式会社製、商品名、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032もしくはSF-8428が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、樹脂組成物中の樹脂100質量部に対して、通常、5質量部以下である。尚、メガファックはDIC株式会社のフッ素系添加剤(界面活性剤・表面改質剤)の商品名、フロラードは住友スリーエム株式会社製のフッ素系界面活性剤の商品名およびサーフロンはAGCセイミケミカル株式会社のフッ素系界面活性剤の商品名であり、各々商標登録されている。

40

50

【0088】

また、硬化剤を配合することもできる。用いる硬化剤は特に限定されず、例えば、メラミン硬化剤、尿素樹脂硬化剤、多塩基酸硬化剤、イソシアネート硬化剤またはエポキシ硬化剤を例示することができる。具体的には、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート類、およびそのイソシアヌレート、ブロックイソシアネートもしくはピュレット体等、アルキル化メラミン、メチロールメラミン、イミノメラミン等のメラミン樹脂もしくは尿素樹脂等のアミノ化合物、またはビスフェノールA等の多価フェノールとエピクロルヒドリンとの反応で得られる2個以上のエポキシ基を有するエポキシ硬化剤を例示することができる。これらの硬化剤の配合量は、樹脂組成物中の樹脂100質量部に対して、通常、35質量部以下である。

10

4. 有機半導体膜

本発明の膜形成用組成物を用いて加工する有機半導体膜について説明する。有機半導体膜の材料としては、公知のものを用いることができる。有機半導体としては、ペンタセン、アントラセン、テトラセン、フタロシアニン等の有機低分子、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリパラフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体等のポリフェニレン系導電性高分子、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフランおよびその誘導体等の複素環系導電性高分子、またはポリアニリンおよびその誘導体等のイオン性導電性高分子等の有機半導体、有機電荷移動錯体を例示することができる。

20

【0089】

特に、本発明の有機半導体製造方法においては、炭化水素系溶剤または芳香族溶剤をエッチング溶剤として用いたウェットエッチングにより除去可能な有機半導体材料が好ましい。そのような有機半導体材料として、アントラセン、テトラセン並びにペンタセンなどの多環縮合芳香族炭化水素、フタロシアニン等の有機低分子、ポリアセチレン系導電性高分子、ポリパラフェニレンおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体等のポリフェニレン系導電性高分子、ポリピロールおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリフランおよびその誘導体等の複素環系導電性高分子を例示することができる。本発明の有機半導体製造方法は、特に多環縮合芳香族炭化水素に好ましく適用できる。

30

5. 有機半導体の製造方法

本発明の有機半導体素子の製造において、有機半導体膜を所望の半導体回路に微細加工する際に半導体膜を保護するため、有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を設けることを行う。

【0090】

有機半導体素子の製造における有機半導体回路の形成は、フォトリソグラフィ法のみならず、凸版、凹版、平版、スクリーン印刷、またはインプリント法等を用いた印刷法でフッ素樹脂膜にパターンを転写した後、有機半導体膜をエッチング処理しパターン加工することができる。

【0091】

まず、本発明の膜形成用組成物を用いて有機半導体上に形成したフッ素樹脂膜のパターン加工について説明する。

40

【0092】

本発明の膜形成用組成物は、基板上に形成された有機半導体膜上に湿式塗布によりフッ素樹脂膜を形成することが可能であり、フォトリソグラフィ法、インプリント法または印刷法によって、フッ素樹脂膜にパターンを形成できる。有機半導体膜上にフッ素樹脂膜を塗布被覆し、パターン加工すれば、続く炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤を使用したウェットエッチングによって、有機半導体膜にそのパターンを転写することが可能である。このように本発明を用いれば、有機半導体膜に微細加工を行うことが可能である。

【0093】

また、本発明の膜形成用組成物は、印刷法またはインクジェット法によって直接に有機

50

材料上にパターンを形成することが可能であり、続く炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤を使用したウェットエッチングによって有機材料にパターンを転写することが可能である。印刷法またはインクジェット法によって直接保護膜のパターンを形成する場合には、膜形成用組成物をインクとして用いる。印刷法としては、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、平板印刷、スクリーン印刷、熱転写印刷または反転オフセット印刷を例示できる。

【0094】

芳香族系溶剤をエッチャントとして使用する際、エッチング時にフッ素樹脂膜はエッチャントに不溶または難溶である必要がある。また、フッ素樹脂膜は、エッチング後は有機半導体回路上から剥離されるか、または残される。剥離の際、フッ素樹脂膜は、有機半導体回路を劣化させないことが好ましい。有機半導体膜回路にフッ素樹脂膜を残す際は、有機半導体による回路パターンを短絡させることなきよう、絶縁膜として機能することが好ましい。

10

【0095】

有機半導体膜をパターン加工する際に、有機半導体回路を保護するためのフッ素樹脂膜を形成する膜形成用組成物およびその膜には、(1)有機半導体膜上に膜形成が容易である、(2)有機半導体回路を劣化および短絡させずに有機半導体パターン上から除去できる、(3)有機半導体回路の電気特性に支障をおよぼさない絶縁性を有する、または(4)エッチャントである芳香族系溶剤に容易に浸され難い等のことが求められる。

【0096】

本発明の膜形成用組成物を用い形成したフッ素樹脂膜は、有機半導体の製造において、必要に応じて特定のフッ素系溶剤で溶解除去することが可能である。溶解除去する際に使用できる溶剤は、有機半導体に与える影響が小さければ、膜形成用組成物に含まれるものと同じフッ素系溶剤を用いてもよく、フッ素樹脂に対する溶解性がより大きい等の理由で別のフッ素系溶剤を使用してもよい。

20

【0097】

溶解除去の方法としては、本発明の膜形成用組成物を用い形成したフッ素樹脂膜を有する基板をフッ素系溶剤に浸漬する、基板を垂直もしくは傾斜させた状態でフッ素系溶剤をかけ流す、基板をスピコートで回転させながら剥離溶剤をかけ流す、または剥離溶剤の飽和蒸気雰囲気としたチャンバー内に基板を置く方法を例示できる。溶解除去に用いるフッ素系溶剤の質量は、フッ素樹脂膜の全質量に対して、好ましくは5倍以上、より好ましくは10倍以上である。フッ素系溶剤の使用量が少ないとフッ素樹脂膜の除去が不十分になる。また、本発明の膜形成用組成物を用い形成したフッ素樹脂膜は絶縁性を有することから、溶解除去せずに半導体素子に残置しても半導体回路の特性を損なうことはない。

30

[本発明の有機半導体素子の製造方法の一例]

図1を用い、膜形成用組成物を使用した有機半導体の製造方法を具体的に説明するが、本発明の膜形成用組成物を用いる、有機半導体の製造方法はこれに限定されるものではない。

【0098】

まず、図1(A)に示すように、基板1上に、有機半導体溶液を塗布または蒸着することによって、有機半導体膜からなる有機半導体膜2を形成する。

40

【0099】

次いで、図1(B)に示すように、本発明の膜形成用組成物を用い、有機半導体膜2の上にフッ素樹脂膜3を形成する。

【0100】

膜形成用組成物は、ディップコート、スプレーコート、スピコート、パーコート、アプリケーションまたはロールコート等により塗布することができ、有機半導体膜2の上に塗布し溶剤を含む塗膜とした後、自然乾燥させてフッ素樹脂膜3を形成する。

【0101】

その後、基板1を加温し、フッ素樹脂膜3をベーキング加工することができる。ベーキングにおける加熱温度は250以下である。250以上加熱する必要はなく、より好

50

ましい温度は、溶剤の沸点にもよるが、10 以上、150 以下である。10 よりも低いと乾燥に長時間を要し、150 よりも高いと形成される膜表面の均一性が損なわれることがある。また加熱時間は30秒以上、15分以下である。30秒より短いと、フッ素樹脂膜中に溶剤が残存すること懸念があり、15分以上に長くする必要はない。

【0102】

次いで、図1(C)に示すように、リソグラフィ、またはインプリント、凸版印刷、凹版印刷、グラビア印刷、平板印刷、スクリーン印刷、熱転写印刷もしくは反転オフセット印刷等の印刷法、またはインクジェット法等を用いて、フッ素樹脂膜3をパターン加工する。

【0103】

リソグラフィによる、本発明の膜形成用組成物からなるフッ素樹脂膜3のパターン加工では、フッ素樹脂膜3の上層に図示しないフォトレジスト膜を形成する。例えば、フッ素樹脂膜3を侵さない溶剤を用いてフォトレジストを塗布する、またはドライフィルムレジストを貼り付ける方法によりフォトレジスト膜の形成が可能である。塗布によりフォトレジスト膜を形成する場合、フッ素樹脂膜3を侵さない炭化水素系溶剤および芳香族系溶剤を用いることが好ましい。次に、フォトレジスト膜にフォトマスクを介して露光を行いパターン加工し、溶剤を用いたウェットエッチング、反応性イオンエッチング、またはガスエッチングにてフッ素樹脂膜3および有機半導体膜2をパターン加工する。

【0104】

印刷法によるフッ素樹脂膜3のパターン加工では、フッ素樹脂膜3にパターンを印刷原版から転写する。転写の方法は、印刷原版の凹凸をフッ素樹脂膜3に押し付ける方法、印刷原版の凸部のみをフッ素樹脂膜3に押し付けフッ素樹脂膜3を除去する方法を例示することができる。印刷原版からフッ素樹脂膜3へパターンを転写する際は、フッ素樹脂膜3を加熱または溶剤の膨潤により軟化させて容易に形状変化させることが好ましい。

【0105】

インクジェット法によるフッ素樹脂膜3のパターン加工では、フッ素樹脂膜3を残したい部位にエッチング耐性を有する材料をインクジェットにより塗布し、塗布していない部位のフッ素樹脂膜3をエッチングによりパターン加工する。パターン加工の方法として、溶剤を用いたウェットエッチング、反応性イオンエッチング、またはガスエッチングを例示することができる。

【0106】

その際、基板1を加熱し、パターン加工されたフッ素樹脂膜3をベーキング加工することができる。ベーキングにおける加熱温度は250 以下である。250 以上加熱する必要はなく、より好ましい温度は、溶剤の沸点にもよるが、10 以上、150 以下である。10 よりも低いと乾燥に長時間を要し、150 よりも高いと形成されるフッ素樹脂膜3表面の均一性が損なわれることがある。また加熱時間は30秒以上、15分以下である。30秒より短いと、フッ素樹脂膜中に溶剤が残存する懸念があり、15分以上に長くする必要はない。パターン加工されたフッ素樹脂膜3は有機半導体膜層2に対するウェットエッチング工程においてパターン加工される部位の有機半導体膜2を保護する。

【0107】

次いで、図1(D)に示すように、ウェットエッチングにより有機半導体膜層2にパターン2bを形成する。具体的には、基板1と有機半導体膜2、およびパターン加工されたフッ素樹脂膜3を炭化水素系溶剤もしくは芳香族系溶剤に浸漬する、または炭化水素系溶剤もしくは芳香族系溶剤をかけ流す等の方法により、パターン加工されたフッ素樹脂膜3で被覆されていない部位の有機半導体膜2を溶解除去する。こうすることによって、フッ素樹脂膜3に形成されたパターンは有機半導体膜2に転写されパターン2bが得られる。

【0108】

さらに、図1(E)に示すように、フッ素系溶剤を使用してフッ素樹脂膜3を溶解除去することが可能である。使用する溶剤としては、例えば、膜形成用組成物が含む、フッ素系溶剤と同じ溶剤を使用することができる。溶解除去方法としては、基板1をフッ素系溶

10

20

30

40

50

剤に浸漬する方法、基板を垂直もしくは傾斜させた状態でフッ素系溶剤をかけ流す方法、基板1をスピコーターで回転させながらフッ素系溶剤をかけ流す方法、またはフッ素系溶剤の飽和蒸気雰囲気としたチャンバー内に基板1を置く方法を例示することができる。フッ素樹脂膜3は層間絶縁膜として機能することもできる。

6. 装置の洗浄方法

フッ素樹脂膜を形成するために膜形成用組成物に含まれるフッ素樹脂は、ケトン、エーテル並びにカルボン酸エステルへ溶解するため、これらの有機溶剤を用いることで膜形成に用いた塗布装置の洗浄を行うことができる。洗浄方法は装置の形状や装置が置かれた環境等によって決まるが、装置を洗浄用有機溶剤に浸漬する、装置に洗浄用有機溶剤をスプレーして流す、または装置に洗浄用有機溶剤をスプレーした後にはふき取る等の方法を例示することができる。

10

7. 本発明の特徴

上述の通り、本発明の膜形成用組成物は、有機材料を溶解、膨潤すること等のない特定のフッ素系溶剤を用い、且つこれに溶解するフッ素樹脂を含有させたことを特徴とする。

【0109】

本発明の膜形成用組成物は、有機半導体膜上に塗布した際、有機半導体膜を溶解または膨潤し浸すことがないので、有機半導体膜上に湿式成膜し塗膜を形成できる。且つ当該膜は、フォトリソグラフィ、印刷またはインプリントを用いてパターン加工し、次いで有機半導体膜をウェットエッチングする際、炭化水素系溶剤または芳香族系溶剤等のエッチャントに浸されることなく有機半導体膜をパターン加工することができる。このように、本発明の膜形成用組成物を用いれば、基板上の有機半導体膜に微細加工し、回路パターンとすることが可能であり、有機半導体素子の製造に好適に使用できる。

20

【0110】

また、本発明の膜形成用組成物が含むフッ素樹脂は、適度なガラス転移温度を有し、加工し易く、成膜し易く、高い耐熱性を有することから、有機半導体素子の層間絶縁膜として好適に採用される。

【実施例】

【0111】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって、限定されるものではない。

30

[フッ素樹脂の合成]

本発明の実施例においては、特に記載のない限り、以下の方法で本発明の膜形成用組成物に使用するフッ素樹脂の合成を行った。

【0112】

反応容器としては、容量200mLのステンレス鋼(SUS-316)製耐圧容器を使用した。所定量のビニルエーテル、添加剤および開始剤(過ピバル酸ターシャリーブチルの71質量%溶液、日油株式会社製、商品名パーブチルPV、溶剤として炭化水素系溶剤(シェルケミカルズジャパン株式会社製、商品名シェルゾール)を含む)を反応容器内に計り取り、攪拌しながらドライアイス・アセトンで反応容器ごと冷却した。-45以下になってから、反応容器内をオイルポンプにより減圧して、その後に気化させたオクタフルオロシクロペンテンを所定量導入した。その後、窒素ガスにより内圧を大気圧に戻し冷却を停止し、攪拌しながら反応液が0以上になるまで待った。次いで、攪拌しつつ再び冷却を行い-45以下になってから攪拌および冷却しつつオイルポンプによる減圧し、窒素により反応器内部を2回置換した。冷却を停止して反応液の温度を0まで上昇させた後に、油浴により20時間加熱した。加熱中は、反応液が所定の温度になるように油浴の温度を調節した。加熱終了後に、反応液を反応容器から取りだし、濾紙を用い濾過した。尚、反応液の粘度が高い際は、酢酸ブチルで希釈した。濾過後の濾液はロータリーエバポレータを用い、用いた単量体全質量の1.5倍まで濃縮した。濃縮した濾液を、用いた単量体全質量の10倍量のメタノールと混合した後に濾過し沈殿物を得、オイルポンプにより減圧した乾燥機で65に加熱し乾燥させ、目的とする[発明1]に示したフッ素樹

40

50

脂を得た。

【0113】

得られたフッ素樹脂について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を測定し、重量平均分子量 M_w と分子量分散 M_w/M_n （重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除算したものを）を算出した。GPCには、東ソー株式会社製、機種名 HLC-8320を用い、同じく、東ソー株式会社製カラム（品名、TSKgel GMH_{xL}）を3本直列に繋ぎ、展開溶媒としてテトラヒドロフランを用い、検出器に屈折率差検出器を用い測定した。得られたフッ素樹脂中のオクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量とフッ素樹脂中のフッ素含有量は、核磁気共鳴装置（型式JNM-EC400、日本電子株式会社製）により測定したフッ素19核の核磁気共鳴スペクトルから算出した。具体的には、フッ素樹脂25mg～35mgと内部標準としての1,4-（トリフルオロメチル）ベンゼン5mg～10mgを秤量し、それらを重水素化クロロホルム0.9gに溶解させたものについて測定したフッ素19核の核磁気共鳴スペクトルにおけるオクタフルオロシクロペンテン由来のピーク強度と内部標準由来のピーク強度の比をオクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量に換算した。また、フッ素樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（型式X-DSC7000、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いて窒素気流下で測定した。熱分解温度は、差動型示差熱天秤（株式会社リガク製、型式TG8120）を用いて乾燥粉体10mgの熱質量曲線を窒素気流下で測定し、加熱前の粉体の質量を基準に5%の質量減少が起こった温度とした。

10

【フッ素樹脂合成例1】

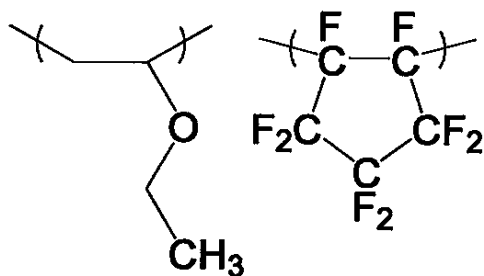
20

エチルビニルエーテル5.3g（73mmol）、酢酸ブチル10.0g、開始剤としての過ピバル酸ターシャリーブチル0.72g（2.9mmol）、その他添加剤として炭酸カリウム0.30g、およびオクタフルオロシクロペンテン14.7g（73mmol）を反応容器内に採取し、上記【フッ素樹脂の合成】に記載の方法によりラジカル重合した。反応液の温度は55とした。その結果、以下の式（7）に表される繰り返し単位を含むフッ素樹脂1を16.2g得た。重量平均分子量 M_w は10,000、分子量分散 M_w/M_n は1.84であった。使用した単量体全質量を基準とした収率は81質量%であった。オクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量は76質量%、樹脂中のフッ素含有量は55質量%であった。ガラス転移温度は88であった。熱分解温度は281であった。

30

【0114】

【化13】



(7)

40

【0115】

【フッ素樹脂合成例2】

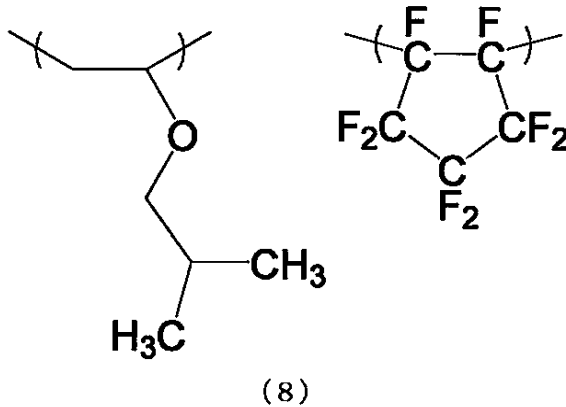
イソブチルビニルエーテル5.0g（50mmol）、酢酸ブチル15.0g、開始剤としてのピバル酸ターシャリーブチル0.73g（3.0mmol）、その他添加剤として炭酸ナトリウム0.03g、およびオクタフルオロシクロペンテン10.0g（50mmol）を反応容器内に採取し、上記【フッ素樹脂の合成】に記載の方法によりラジカ

50

ル重合した。反応液の温度は62とした。その結果、以下の式(8)で表される繰り返し単位を含むフッ素樹脂2を11.8g得た。使用した単量体全質量を基準とした収率は79質量%であった。重量平均分子量Mwは12,000、分子量分散Mw/Mnは1.55であった。オクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量は68質量%、樹脂中のフッ素含有量は49質量%であった。ガラス転移温度は64であった。熱分解温度は311であった。

【0116】

【化14】



10

20

【0117】

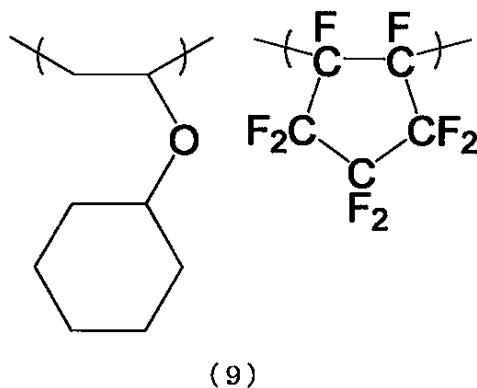
[フッ素樹脂合成例3]

シクロヘキシルビニルエーテル5.8g(46mmol)、酢酸ブチル15.0g、開始剤としての過ピバル酸ターシャリーブチル0.22g(0.92mmol)、その他添加剤として炭酸カリウム0.14g、およびオクタフルオロシクロペンテン9.2g(46mmol)を反応容器内に採取し、上記[フッ素樹脂の合成]に記載の方法によりラジカル重合した。反応液の温度は62とした。その結果、以下の式(9)で表される繰り返し単位を含むフッ素樹脂3を7.4g得た。使用した単量体全質量を基準とした収率は49質量%であった。重量平均分子量Mwは5,600、分子量分散Mw/Mnは1.73であった。オクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量は64質量%、樹脂中のフッ素含有量は46質量%であった。ガラス転移温度は82であった。熱分解温度は256であった。

30

【0118】

【化15】



40

【0119】

[フッ素樹脂合成例4]

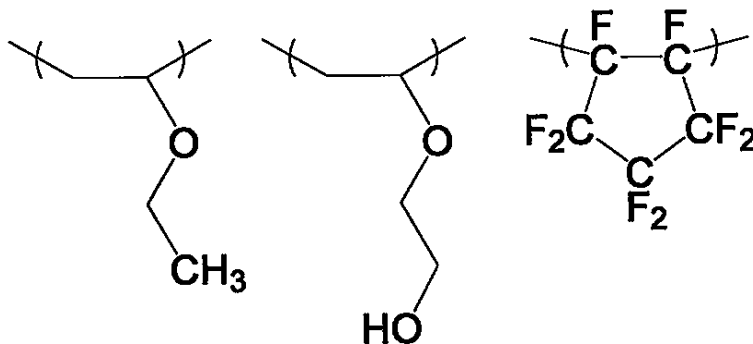
50

エチルビニルエーテル 4.6 g (64 mmol)、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル 3.8 g (43 mmol)、酢酸ブチル 16.0 g、開始剤としての過ピバル酸ターシャリーブチル 1.05 g (4.3 mmol)、その他添加剤として炭酸カリウム 0.32 g、およびオクタフルオロシクロペンテン 21.6 g (107 mmol) を反応容器内に採取し、上記 [フッ素樹脂の合成] に記載の方法によりラジカル重合した。反応液の温度は 55 とした。本組成においては、反応液から固体を得る作業において、メタノールに替えてヘプタンを用いた。その結果、以下の式 (10) で表される繰り返し単位を含むフッ素樹脂 4 を 21.6 g 得た。使用した単量体全質量を基準とした収率は 86 質量%であった。重量平均分子量 Mw は 22,000、分子量分散 Mw / Mn は 2.33 であった。オクタフルオロシクロペンテン由来の繰り返し単位の含量は 74 質量%、樹脂中のフッ素含有量は 53 質量%であった。ガラス転移温度は 82 であった。熱分解温度は 287

10

【0120】

【化16】



20

(10)

【0121】

合成例 1 ~ 4 で得られたフッ素樹脂 1 ~ 4 は、全て常温 (約 20) より高いガラス転移点を有しており、熱分解温度は 250 以上であり、化学的に安定な高分子である。 [

30

フッ素樹脂のフッ素系溶剤への溶解性]

< 評価方法 >

前記フッ素樹脂 1 ~ 4 と、ポリメチルメタクリレート (以下、PMMA と呼ぶことがある。重量平均分子量 15,000) について、種々のフッ素系溶剤への溶解性を評価した。

【0122】

各溶剤へ溶質としてフッ素樹脂を 10 質量%となるように加えて室温で混合し、目視にて確認し、固形物析出および懸濁なく溶解しているか、固形物析出、懸濁があり不溶解分があるかを確認した。

【0123】

< 評価結果 >

評価結果を表 1 ~ 5 に示す。表 1 がフッ素樹脂 1 の溶解性評価 (実施例 1 ~ 7)、表 2 がフッ素樹脂 2 の溶解性評価 (実施例 8 ~ 14)、表 3 がフッ素樹脂 3 の溶解性評価 (実施例 15 ~ 17)、表 4 がフッ素樹脂 4 の溶解性評価 (実施例 18、19) および表 5 が PMMA の溶解性評価 (比較例 1 ~ 3) である。

40

【0124】

表 1 ~ 5 に示すように、フッ素樹脂 1 ~ 4 は、表 1 ~ 4 中に記載の各種フッ素系溶剤に溶解した。表 5 に示すように、PMMA は、表 5 中に記載のフッ素系溶剤に溶解しなかった。尚、表中のノベックは住友スリーエム株式会社製のハイドロフルオロエーテル (HFE) の商品名、パートレルスープリオンは三井・デュポンフロロケミカル株式会社の商品

50

名であり、ノベックおよびパートレルは商標登録されている。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

フッ素樹脂 1 の各溶剤への溶解性評価

	溶剤	評価
実施例 1	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ と 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	溶解
実施例 2	C ₄ F ₉ OCH ₃	
実施例 3	ノベック 7300	
実施例 4	パートレルスープリオン	
実施例 5	C ₄ F ₉ OCH ₃ と 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	
実施例 6	ノベック 7300 と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	
実施例 7	パートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	

10

20

【 0 1 2 6 】

【表 2】

フッ素樹脂 2 の各溶剤への溶解性評価

	溶剤	評価
実施例 8	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	溶解
実施例 9	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	
実施例 10	ノベック 7300	
実施例 11	パートレルスープリオン	
実施例 12	C ₄ F ₉ OCH ₃ と 2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	
実施例 13	ノベック 7300 と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	
実施例 14	パートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	

10

20

【 0 1 2 7 】

【表 3】

フッ素樹脂 3 の各溶剤への溶解性評価

	溶剤	評価
実施例 15	C ₄ F ₉ OC ₂ H ₅	溶解
実施例 16	C ₄ F ₉ OCH ₃ と (1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5-オクタフルオロシクロペンチル) エタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	
実施例 17	パートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを 質量比 7 : 3 で混合したもの	

30

40

【 0 1 2 8 】

【表 4】

フッ素樹脂 4 の各溶剤への溶解性評価

	溶剤	評価
実施例 18	C ₄ F ₉ OCH ₃ と 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを質量比 7 : 3 で混合したもの	溶解
実施例 19	C ₄ F ₉ OCH ₂ CH ₃ と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを質量比 7 : 3 で混合したもの	

10

【 0 1 2 9 】

【表 5】

PMMA の各溶剤への溶解性評価

	溶剤	評価
比較例 1	CF ₃ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ と 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを質量比 7 : 3 で混合したもの	固形分析出
比較例 2	C ₄ F ₉ OCH ₃ と 2, 2, 2-トリフルオロエタノールを質量比 7 : 3 で混合したもの	固形分析出
比較例 3	C ₄ F ₉ OCH ₂ CH ₃ と 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタノールを質量比 7 : 3 で混合したもの	固形分析出

20

【 0 1 3 0 】

[膜形成用組成物の洗浄性評価]

< 評価方法 >

合成例 1 ~ 4 で得られたフッ素樹脂 1 ~ 4 を含むフッ素樹脂膜について、フッ素を含有しない洗浄用溶剤として 2 - ブタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび酢酸エチルの 3 種を用いて、洗浄性評価を行った（実施例 20 ~ 23）。膜形成用組成物の溶剤としては前記ノベック 7300 とバートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタノールを質量比 3 : 3 : 4 で混合したものをを用いた。膜形成用組成物の樹脂濃度は 10 質量%とした。

30

【 0 1 3 1 】

具体的な評価方法としては、フッ素樹脂 1 ~ 4 を含む、本発明の膜形成用組成物をシリコン基板に塗布した後に洗浄溶剤に浸し、30 秒後に取り上げてエアブローにより乾燥させ、残膜のありなしを光干渉膜厚計（ドイツ S e n t e c h 社製、機種名、FTP500）により評価し、残膜がなければ洗浄可能とした。

40

< 評価結果 >

評価結果を表 6 に示す。表 6 に示すように、フッ素樹脂 1 ~ 4 全てについて残膜なく、フッ素を含有しない各洗浄用溶剤で洗浄可能であった。

【 0 1 3 2 】

【表 6】

	樹脂の種類	2-ブタノン	PGMEA	酢酸エチル
実施例 20	フッ素樹脂 1	残膜なし	残膜なし	残膜なし
実施例 21	フッ素樹脂 2			
実施例 22	フッ素樹脂 3			
実施例 23	フッ素樹脂 4			

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

10

【0133】

[フッ素樹脂のウェットエッチング溶剤への耐性]

フッ素樹脂 1～4 を含むフッ素樹脂膜のウェットエッチング溶剤への耐性を評価した。

<評価方法>

具体的には、シリコン基板（直径 10 cm、自然酸化膜が表面に形成されたもの）上にフッ素樹脂 1～4 を含む本発明の膜形成用組成物を塗布し形成したフッ素樹脂 1～4 を含むフッ素樹脂膜と、シリコン基板上に PMMA のメチルイソブチルケトン溶液（濃度 3 質量%）を塗布して形成した PMMA の膜をウェットエッチング溶剤に 5 分間基板ごと浸漬し、浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚の 30% 以上であれば耐性を有していると判断した。

20

【0134】

シリコン基板上へのフッ素樹脂膜の形成は、フッ素樹脂 1～4 とフッ素系溶剤の組み合わせで調製した本発明の膜形成用組成物（濃度 3 質量%）をシリコン基板上にスピンコート法により塗布してから 130 のホットプレート上にて 3 分間加熱乾燥させることで行った。フッ素樹脂の溶剤としては $C_4F_9OCH_2CH_3$ とパートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタノールを質量比 4 : 3 : 3 で混合したものを用いた。膜の厚さは光干渉膜厚計（ドイツ S e n t e c h 社製、機種名、FTP500）により測定した。膜の厚さが 150 nm 以上、300 nm 以下になるように溶液濃度およびスピンコート条件を調整した。ウェットエッチング溶剤としてはベンゼンとトルエン、およびキシレンの 3 種を用いた。

30

<評価結果>

評価の結果、フッ素樹脂 1～4 を含むフッ素樹脂膜は全て前記 3 種のウェットエッチング溶剤に対して耐性を有していた。一方で、PMMA 膜は耐性を有していなかった。

[膜の絶縁性]

フッ素樹脂 1～4 の電気絶縁性を評価した。

<評価方法>

具体的には、金属基板（直径 7.5 cm、SUS316 製）上に、本発明の膜形成用組成物を塗布し形成したフッ素樹脂 1～4 を含むフッ素樹脂膜の表面に金電極（直径 4 cm の円形）をスパッタリングにより作製し、基板と電極間に電圧をかけて絶縁破壊が起こるかどうかを評価した。

40

【0135】

金属基板上へのフッ素樹脂膜の形成は、フッ素樹脂 1～4 とフッ素系溶剤の組み合わせで調製した本発明の膜形成用組成物（濃度 3 質量%）を金属基板上にスピンコート法により塗布してから 130 のホットプレート上にて 3 分間加熱乾燥させることで行った。フッ素樹脂の溶剤としては $C_4F_9OCH_2CH_3$ とパートレルスープリオンと 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5 - オクタフルオロペンタノールを質量比 4 : 3 : 3 で混合したものを用いた。フッ素樹脂膜の厚さが 150 nm 以上、300 nm 以下になるように膜形成用組成物の濃度およびスピンコート条件を調整した。試験電圧は 1.5 kV/mm となるようにフッ素樹脂膜の厚さを元に設定した。

<評価結果>

50

評価の結果、全てのフッ素樹脂について試験電圧での絶縁破壊は観測されず、絶縁性を有していることが示された。

[有機半導体膜上への本発明の膜形成用組成物の塗布]

フッ素樹脂 1 ~ 4 を各々溶解させてなる膜形成用組成物の有機半導体膜の塗れ性を評価した。

< 評価方法 >

図 1 に示すように、直径 10 cm のシリコン基板上に有機半導体膜 2 を形成し、有機半導体膜 2 の上に本発明の膜形成用組成物を用いてフッ素樹脂膜 3 を形成した。ついで基板、断面を光学顕微鏡で観察した。有機半導体膜 2 とフッ素樹脂膜 3 が層をなしていることが確認できれば、塗れ性よく塗布可能である。有機半導体膜を形成する材料には、芳香族炭化水素溶剤に可溶な有機半導体材料の例として、有機低分子の多環芳香族炭化水素であるアントラセンを用いた。

10

【 0 1 3 6 】

具体的には、有機半導体膜 2 の形成は、濃度 0 . 1 0 質量 % のアントラセンのトルエン溶液を調製し、シリコン基板上へキャストして室温で乾燥させることで行い、厚さが 1 0 0 nm の有機半導体膜 2 としてのアントラセン膜を得た。フッ素樹脂膜 3 の形成は、フッ素樹脂 1 ~ 4 を用い、各々、フッ素系溶剤としてノベック 7 3 0 0 と 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンタノールの質量比 7 : 3 の混合溶剤で濃度 3 質量 % に調製し、上記アントラセン膜形成済シリコン基板上にスピンコート法により塗布して室温で 1 0 分間乾燥させて行った。

20

< 評価結果 >

評価の結果、形成したフッ素樹脂 1 ~ 4 の膜全てについてアントラセン膜 2 と膜 3 が層をなしていることが確認され、塗布可能であった。

[本発明のフッ素樹脂膜による有機半導体膜の保護]

フッ素樹脂 1 ~ 4 のフッ素樹脂膜 3 が有機半導体膜 2 としてのアントラセン膜上からの除去可能かを評価した。有機半導体膜を形成する材料には、芳香族炭化水素溶剤に可溶な有機半導体材料の例として、有機低分子の多環芳香族炭化水素であるアントラセンを用いた。図 1 に従い説明する。

< 評価方法 >

具体的には、前記シリコン基板上にアントラセン膜 2 を形成し、この上に本発明の膜形成用組成物を用いてフッ素樹脂膜 3 を形成した。このようにアントラセン膜 2 と本発明の膜形成用組成物によるフッ素樹脂膜 3 を積層したシリコン基板を、トルエンに 3 0 秒間浸漬した。ついで本シリコン基板を、フッ素樹脂膜 3 を溶解除去するためのフッ素系溶剤に 6 0 秒浸漬した。

30

【 0 1 3 7 】

フッ素樹脂膜 3 のフッ素系溶剤による溶解除去後に、アントラセン膜 2 がシリコン基板上に存在し、その厚さが 1 0 % 以上変化しなければ、トルエンからフッ素樹脂膜 3 によりアントラセン膜 2 が保護され、且つフッ素系溶剤が有機半導体膜 2 に影響することなくフッ素樹脂膜 3 が除去できると判断した。

【 0 1 3 8 】

具体的には、フッ素樹脂膜 3 の形成は、フッ素樹脂 1 ~ 4 を用い、各々、フッ素系溶剤としてノベック 7 3 0 0 と 2 , 2 , 3 , 3 , 4 , 4 , 5 , 5 - オクタフルオロペンタノールの質量比 7 : 3 の混合溶剤で濃度 3 質量 % に調製し、上記アントラセン膜形成済シリコン基板上にスピンコート法により塗布して室温で 1 0 分間乾燥させて行った。

40

< 評価結果 >

トルエン 3 0 秒浸漬後のフッ素樹脂膜 3 の溶解除去にフッ素系溶剤であるノベック 7 2 0 0 を用いたところ、全てのアントラセン膜 2 の厚さに 1 0 % 以上の変化がなく、アントラセン膜 3 の保護と、フッ素樹脂膜 3 の剥離が可能であった。

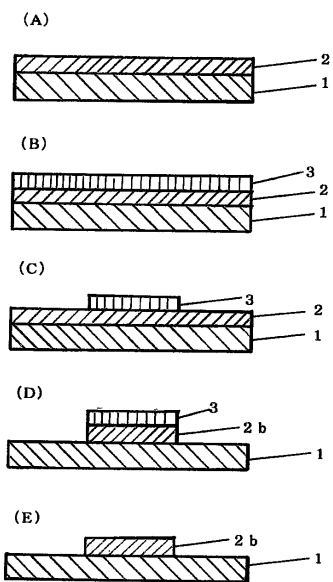
【 符号の説明 】

【 0 1 3 9 】

50

- 1 基板
- 2 有機半導体膜またはアントラセン膜
- 3 フッ素樹脂膜
- 2 b パターン

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 原 由香里
埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社化学研究所内
- (72)発明者 原 育成
埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社化学研究所内

審査官 鈴木 聡一郎

- (56)参考文献 特開2002-155120(JP,A)
特開2012-074616(JP,A)
特開2007-318024(JP,A)
特開2005-150335(JP,A)
特開2012-209290(JP,A)
特開2001-200019(JP,A)
特開2001-122928(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 21/205
H01L 21/301 - 21/302
H01L 21/3065
H01L 21/31
H01L 21/365
H01L 21/461
H01L 21/469
H01L 21/67 - 21/683
H01L 21/78
H01L 21/86
H05H 1/00 - 1/54
CAplus/REGISTRY(STN)