

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-171966

(P2014-171966A)

(43) 公開日 平成26年9月22日(2014.9.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B05D 7/24 (2006.01)	B05D 7/24 303E	2H125
B05D 7/02 (2006.01)	B05D 7/02	4D075
C09D 11/00 (2014.01)	C09D 11/00	4J039
G03F 7/16 (2006.01)	G03F 7/16	
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 504	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2013-46489 (P2013-46489)
 (22) 出願日 平成25年3月8日 (2013.3.8)

(71) 出願人 304036754
 国立大学法人山形大学
 山形県山形市小白川町1丁目4-12
 (74) 代理人 100101878
 弁理士 木下 茂
 (74) 代理人 100113561
 弁理士 石村 理恵
 (72) 発明者 坂上 知
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大
 学法人山形大学大学院理工学研究科内
 (72) 発明者 時任 静士
 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大
 学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】撥液性表面への塗布方法

(57) 【要約】

【課題】フッ素系ポリマー表面の撥液性を損なうことなく、該フッ素系ポリマー表面にレジストやインク等の塗布液を、簡便かつ均一に塗布することができる撥液性表面への塗布方法を提供する。

【解決手段】フォトリジスト、電子線リソグラフィ用レジスト、有機半導体インク、無機半導体インク、金属ナノ粒子インク及び導電性高分子インクのうちのいずれかの塗布液に、フッ素系界面活性剤を添加して、フッ素系ポリマー表面に塗布する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

フッ素系界面活性剤を含有する塗布液をフッ素系ポリマー表面に塗布することを特徴とする撥液性表面への塗布方法。

【請求項 2】

前記塗布液が、フォトレジスト、電子線リソグラフィ用レジスト、有機半導体インク、無機半導体インク、金属ナノ粒子インク及び導電性高分子インクのうちのいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の撥液性表面への塗布方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、フッ素系ポリマー表面等の撥液性表面に、レジストやインク等の塗布液を塗布する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

テフロン（登録商標）やサイトップ（登録商標）に代表されるようなフッ素系ポリマーは、電気絶縁性やガスバリア性、耐熱性、耐薬品性、透明性等に優れており、また、低誘電率、低屈折率である。このため、エレクトロニクス分野においても、ポリスチレンやポリメチルメタクリレート等の一般的なポリマーとは異なる特性を利用して、様々な用途で使用されている。例えば、有機トランジスタでは、絶縁層に使用することにより、トラップが極めて少ない、優れた有機半導体/絶縁層界面を形成することが知られており、高移動度と高安定性を有するデバイスの作製が可能となる。

20

【0003】

しかしながら、フッ素系ポリマー表面は、強い撥液性を有しているため、後のプロセスでの処理や加工が難しく、特に、フォトレジストやインク等の塗布成膜が困難であり、ディスプレイ等の実デバイスにおいて求められる高精細なパターニングは難しかった。

【0004】

これに対しては、撥液性表面を酸素プラズマエッチングにより改質する方法（非特許文献 1）や、厚さ 1 nm 程度の極薄いアルミナ層を設けることにより表面の濡れ性を改善し、塗布可能とすること（非特許文献 2）が報告されている。

30

また、テフロン上に形成したアルミ蒸着膜をエッチングする方法（非特許文献 3）や、フォトリソグラフィとリフトオフによるテフロンのパターニング方法（非特許文献 4）、 C_4F_8 等のフルオロカーボンのガスをプラズマ処理によりフッ素系ポリマーとして堆積させる方法（非特許文献 5）等が提案されている。

【先行技術文献】**【非特許文献】****【0005】**

【非特許文献 1】 C.-C. Cho et al., Journal of Electronic Materials, 23, pp.827-830 (1994)

【非特許文献 2】 J.-F. Chang et al., Advanced Functional Materials, 20, pp.2825-2832 (2010)

40

【非特許文献 3】 S. Makohliso et al., Biosensors & Bioelectronics, 13, pp.1227-1235 (1998)

【非特許文献 4】 I. Czolkos et al., Langmuir, 28, pp.3200-3205 (2012)

【非特許文献 5】 A. M. Leclair et al., Biomaterials, 32, pp.1351-1360 (2011)

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

しかしながら、上記非特許文献 1, 2 に記載されたような方法は、真空プロセスが必要であり、また、表面を化学的に改質するため、撥液性が失われるという問題があった。特

50

に、表面の濡れ性が改善されると、撥液性や汚染されにくいというフッ素系ポリマーの特性を利用した用途には適用することができなくなる。

また、上記非特許文献 3 ~ 5 に記載されたような方法は、多くのプロセスを必要とし、また、エッチング時のフッ素系ポリマー表面のダメージや平滑性の点で課題を有していた。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、フッ素系ポリマー表面の撥液性を損なうことなく、該フッ素系ポリマー表面にレジストやインク等の塗布液を、簡便かつ均一に塗布することができる撥液性表面への塗布方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明に係る撥液性表面への塗布方法は、フッ素系界面活性剤を含有する塗布液をフッ素系ポリマー表面に塗布することを特徴とする。

フッ素系界面活性剤の添加により塗布液を改質することによって、撥液性表面への塗布が可能となる。

【 0 0 0 9 】

前記塗布液としては、フォトレジスト、電子線リソグラフィ用レジスト、有機半導体インク、無機半導体インク、金属ナノ粒子インク及び導電性高分子インクのうちのいずれかであることが好ましい。

本発明に係る塗布方法は、上記のような塗布液を用いてフォトリソグラフィや電子線リソグラフィプロセスに適用することにより、フッ素系ポリマーの高精細パターンニングや可溶性有機半導体薄膜の高精細パターンニング、フッ素系ポリマー上への回路形成等が可能となる。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明に係る撥液性表面への塗布方法によれば、フッ素系ポリマー表面の撥液性を損なうことなく、簡便に、フッ素系ポリマー表面にレジストやインク等の塗布液を塗布することが可能となる。前記塗布方法は、特に、フッ素系ポリマー表面におけるフォトリソグラフィプロセスに好適であり、フッ素系ポリマーの高精細パターンニングや可溶性有機半導体薄膜の高精細パターンニング、フッ素系ポリマー上への回路形成等が可能となる。これにより、有機薄膜トランジスタ (T F T)、さらに、それを用いたディスプレイバックプレーンへの応用が可能となる。

さらにまた、有機エレクトロニクスに限られず、バイオ分野におけるバイオセンサやマイクロフルイディクス、スキャフォールド等、様々な分野への応用展開が期待される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 1 】

【図 1】実施例 4 に係る有機 T F T の層構造を示す概略断面図である。

【図 2】実施例 4 に係る有機 T F T の特性を示すグラフである。

【図 3】実施例 5 に係る有機 T F T の層構造を示す概略断面図である。

【図 4】実施例 5 に係る有機 T F T の特性を示すグラフである。

【図 5】実施例 6 に係る有機 T F T の層構造を示す概略断面図である。

【図 6】実施例 6 に係る有機 T F T の特性を示すグラフである。

【図 7】実施例 7 に係る電極形成基板の層構造を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に係る撥液性表面への塗布方法は、フッ素系界面活性剤を含有する塗布液をフッ素系ポリマー表面に塗布することを特徴とするものである。

本発明は、フッ素系界面活性剤の添加により塗布液を改質することにより、表面張力を

10

20

30

40

50

低下させて濡れ性を改善し、また、フッ素系ポリマー表面とフッ素系界面活性剤との相互作用により塗布液のフッ素系ポリマー表面への密着性の向上を図り、塗布液の撥液性表面への塗布を可能としたものである。

このように、本発明に係る塗布方法は、塗布液の改質であるため、真空プロセスは不要であり、フッ素系ポリマー表面の撥液性も保持したまま、塗布することができる。

【0013】

前記塗布液としては、フォトレジストや電子線リソグラフィ用レジスト、有機半導体インク、無機半導体インク、金属ナノ粒子インク、導電性高分子インク等が挙げられる。

【0014】

このような塗布液をフッ素系ポリマー表面に塗布すると、フッ素系ポリマーの強い撥液性により、均一な塗布が困難であるが、前記塗布液にフッ素系界面活性剤を添加すると、気液界面及びフッ素系ポリマー/塗布液界面で分子が自発的に配列され、塗布液の表面張力が低下し、フッ素系ポリマー表面に対する濡れ性が向上する。

例えば、フォトレジスト用の有機溶媒として広く知られているプロピレングリコール-1-メチルエーテルアセテート(PGMEA)のサイトップ上での接触角は、フッ素系界面活性剤を添加しない場合は53°であるのに対して、0.5wt%以上の添加により23°~26°となり、濡れ性が大きく改善されることが認められる。

【0015】

このため、フッ素系界面活性剤を微量添加したフォトレジストや電子線リソグラフィ用レジスト等の塗布液は、フッ素系ポリマー表面にも均一な膜厚でスピコートにより成膜することが可能となる。

このような成膜によれば、フッ素系ポリマー表面上にレジストによるパターンを形成することが可能となるため、本発明に係る塗布方法は、フッ素系ポリマーを誘電体層として用い、その上に微細電極を形成した有機TFTを作製する際に好適に利用することができる。

【0016】

また、上記のようにしてフッ素系ポリマー表面に形成したレジスト膜をマスクとして、フッ素系溶媒によるウェットエッチングや酸素プラズマによるドライエッチングを行うことにより、フッ素系ポリマーのパターニングを行うことができる。

さらに、フッ素系ポリマー層の下層に有機半導体薄膜を形成しておけば、上記と同様のパターニング工程後、フッ素系ポリマー膜をフッ素系溶媒で洗浄除去することにより、有機半導体薄膜のパターニングも行うことができる。このように、フッ素系ポリマー膜は、パターニングプロセスにおける保護膜としての役割を持たせることもできる。

【0017】

さらにまた、上記のようなフッ素系ポリマーのパターニングは、フッ素系ポリマーの微細加工を容易化することができるため、フッ素系ポリマーによる撥液バンク構造の形成や、フッ素系ポリマーによって流路が形成されたマイクロフルイディックチップ、フッ素系ポリマーをテンプレートとした人工毛細血管・人工神経回路等の作製にも応用することができる。

【0018】

前記フッ素系界面活性剤は、使用する塗布液に応じて、フッ素系ポリマーに対する濡れ性を勘案して適宜選択することができる。例えば、溶媒がPGMEAであるフォトレジストを塗布液として用いる場合には、水溶性のオリゴマータイプのフッ素系界面活性剤が好適である。

【0019】

前記フッ素系界面活性剤の添加量も、使用する塗布液に応じて、フッ素系ポリマーに対する濡れ性を勘案して適宜調整されるが、塗布液による目的とする効果を妨げない範囲内とする。また、塗布液の表面張力を低下させる効果は、極微量の添加でも発揮されるため、通常、塗布液に対して0.1~3wt%程度で十分である。

【0020】

前記塗布液の塗布手法は、特に限定されるものではなく、スピコート法、インクジェット法、スリットコート法、ダイコート法等を用いることができる。

【実施例】

【0021】

以下、本発明を実施例に基づいて、さらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。

【0022】

(実施例1) フッ素系ポリマー表面への塗布

フッ素系界面活性剤として、ノニオン系オリゴマータイプのサーフロンS-651又はS-386 (AGCセイミケミカル株式会社製)を用いた。

10

これらの界面活性剤をネガ型フォトレジストZPN-1150 (日本ゼオン株式会社)又はポジ型フォトレジストS1813G (ローム・アンド・ハース社製)に、0.5~1wt%の割合で添加し、フッ素系ポリマーであるサイトップ (旭硝子株式会社製)又はテフロンAF (デュボン株式会社)の表面に、スピコートにより塗布した。

これにより、フッ素系ポリマー表面に、フッ素系界面活性剤を含むフォトレジストを均一に塗布可能であることが確認された。

【0023】

(実施例2) フッ素系ポリマーのパターニング

ガラス基板上のフッ素系ポリマー (サイトップ又はテフロンAF) 上に、実施例1と同様のフッ素系界面活性剤を含むフォトレジストを塗布した。そして、UV露光、現像後、フッ素系溶媒FC-3283 (3M社製)によるウェットエッチング又は酸素プラズマによるドライエッチングを行った。その後、アセトンによりリンスした。

20

これにより、線幅5 μ mでフッ素系ポリマーの高精細パターニングを行えることが確認された。

【0024】

(実施例3) 有機半導体薄膜のパターニング

ガラス基板上有機半導体であるスーパーイエローPDY-132 (ポリフェニレンビニレン誘導体) (メルク株式会社製)を塗布した上にフッ素系ポリマーを塗布し、さらに、実施例2と同様にして、フォトレジストを塗布した。そして、UV露光、現像後、酸素プラズマによるドライエッチングを行い、その後、フッ素系溶媒でリンスした。

30

これにより、有機半導体薄膜を約3 μ mのラインアンドスペースで高精細パターニング可能であることが認められた。

【0025】

(実施例4) フッ素系ポリマー上への微細電極形成による有機TFETの作製(1)

図1に示すようなトップゲート・ボトムコンタクト型TFETを作製した。ガラス基板1上にAuソース電極2及びAuドレイン電極3を形成し (チャンネル長 $L=20\mu$ mチャンネル幅 $W=1\mu$ m)、その上に、TIPSペンタセンによる有機半導体層4を形成した。その上に、誘電体層5としてサイトップを厚さ500nmで成膜し、その上に、Alゲート電極6を形成した。

40

このAlゲート電極6は、サイトップ (誘電体層5) 上に、フッ素系界面活性剤を含有したネガ型フォトレジストZPN-1150を塗布し、その上にAl薄膜を形成し、フォトリソグラフィ及びリフトオフ法によりパターニングした。

これにより、移動度 $0.8\text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値0Vの良好なトランジスタ特性を示す有機TFETを作製することができた。

また、図2に、この有機TFETについて、ドレイン電圧 $V_D=-3\text{V}$ の場合と $V_D=-30\text{V}$ の場合のドレイン電流 ($-I_D$) とゲート電圧 (V_G) との関係のグラフを示す。

【0026】

(実施例5) フッ素系ポリマー上への微細電極形成による有機TFETの作製(2)

図3に示すようなボトムゲート・ボトムコンタクト型TFETを作製した。

実施例4と同様の手法により、サイトップ (誘電体層5) 上にソース電極2及びドレイ

50

ン電極 3 を形成し (チャネル長 $L = 10 \mu\text{m}$ 、チャネル幅 $W = 1 \text{mm}$)、なお、有機半導体層 4 は、ペンタセンにより構成した。

この有機 T F T も、移動度 $0.04 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 、しきい値 -5V の安定した動作が得られることが認められた。

また、図 4 に、この有機 T F T について、ドレイン電圧 $V_D = -3 \text{V}$ の場合と $V_D = -30 \text{V}$ の場合のドレイン電流 ($-I_D$) とゲート電圧 (V_G) との関係のグラフを示す。

【0027】

(実施例 6) フッ素系ポリマーのパターニングを利用した有機 T F T の作製

図 5 に示すようなボトムゲート型 T F T を作製した。

熱酸化膜 (ゲート絶縁膜 7) が形成された n 型のヘビードープシリコン基板 (ゲート電極 6) 上に、実施例 2 の手法を用いて、サイトップ (誘電体層 5) をパターニングした。また、Au ソース電極 2 及び Au ドレイン電極 3 を形成した (チャネル長 $L = 10 \mu\text{m}$ 、チャネル幅 $W = 1.53 \text{mm}$)。そして、ソース電極 2 及びドレイン電極 3 上に、半導体ポリマー P B 1 6 T T T を含むクロロベンゼン溶液を塗布して乾燥し、有機半導体層 4 を形成した。このとき、サイトップは撥液バンクとして機能し、サイトップのパターン間に有機半導体層 4 を形成することができた。

図 6 に、この有機 T F T について、ドレイン電圧 $V_D = -60 \text{V}$ の場合のドレイン電流 ($-I_D$) とゲート電圧 (V_G) との関係のグラフを示す。

【0028】

(実施例 7) フッ素系ポリマーのパターニングを利用した電極形成

図 7 に示すような銀電極形成基板を作製した。

実施例 6 と同様の熱酸化膜が形成されたヘビードープシリコン基板上に、実施例 2 の手法を用いて、サイトップ 5 をパターニングした。このサイトップ 5 のパターン間に、銀ナノインクをスピンコート後、大気中、 120°C で 30 分焼成することにより、銀電極 8 を形成した。

このようなサイトップのパターニングを利用することにより、電極間距離 $20 \mu\text{m}$ の銀電極を形成することができた。

【符号の説明】

【0029】

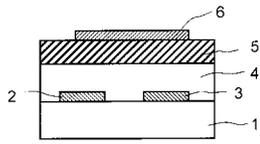
- 1 ガラス基板
- 2 ソース電極
- 3 ドレイン電極
- 4 有機半導体層
- 5 誘電体層 (サイトップ)
- 6 ゲート電極
- 7 ゲート絶縁膜
- 8 銀電極

10

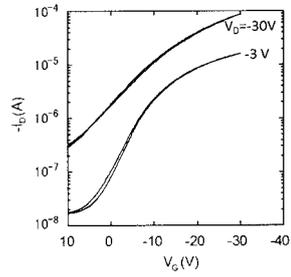
20

30

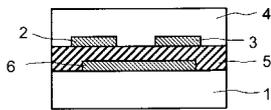
【 図 1 】



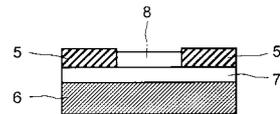
【 図 2 】



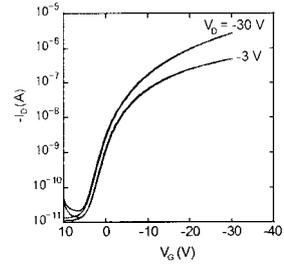
【 図 3 】



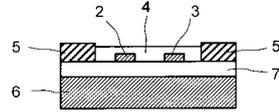
【 図 7 】



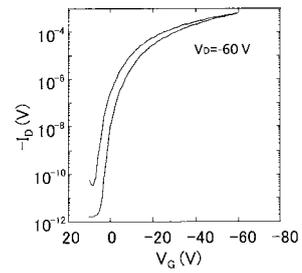
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(72)発明者 水上 誠

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

(72)発明者 奥 慎也

山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内

Fターム(参考) 2H125 AM61N AM99N BA32P CA11 CB02

4D075 CA22 CA37 CA48 DB39 DC22 EA05 EA33 EA45 EC07 EC35

4J039 BC05 BE28 CA01 EA24 EA25 FA02 GA17