

(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2016-157111

(P2016-157111A)

(43) 公開日 平成28年9月1日 (2016. 9. 1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 531	2H196
C23C 18/18 (2006.01)	C23C 18/18	2H225
C07F 7/18 (2006.01)	C07F 7/18 L	4H049
H01L 21/28 (2006.01)	H01L 21/28 A	4K022
H01L 21/288 (2006.01)	H01L 21/288 E	4M104
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-27241 (P2016-27241)
 (22) 出願日 平成28年2月16日 (2016. 2. 16)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-35424 (P2015-35424)
 (32) 優先日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
 (71) 出願人 000004112
 株式会社ニコン
 東京都港区港南二丁目15番3号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (72) 発明者 山口 和夫
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋三丁目27番1号 学校法人 神奈川大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素組成物、パターン形成用基板、光分解性カップリング剤、パターン形成方法及びトランジスタの製造方法

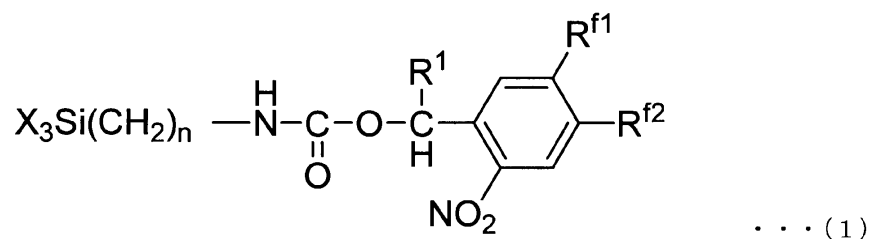
(57) 【要約】

【課題】含フッ素組成物、パターン形成用基板、光分解性カップリング剤、パターン形成方法、トランジスタの製造方法の提供。

【解決手段】下記一般式(1)で表される含フッ素化合物と、フッ素系溶剤と、を含有する含フッ素組成物。

〔一般式(1)中、Xはハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、R¹は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、R^{f1}、R^{f2}はそれぞれ独立にフッ素化アルコキシ基であって、nは0以上の整数を表す。〕

〔化1〕



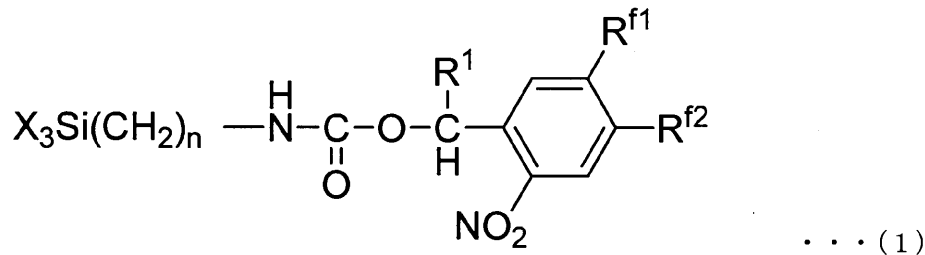
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表される含フッ素化合物と、フッ素系溶剤と、を含有する含フッ素組成物。

【化 1】



10

〔一般式（１）中、

Xはハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、

R¹は水素原子又は炭素数１～１０の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、

R^{f1}、R^{f2}はそれぞれ独立にフッ素化アルコキシ基であって、

nは０以上の整数を表す。〕

【請求項 2】

請求項 1 に記載の含フッ素組成物を用いて化学修飾された表面を有するパターン形成用基板。

20

【請求項 3】

請求項 1 に記載の含フッ素組成物からなることを特徴とする光分解性カップリング剤。

【請求項 4】

対象物の被処理面にパターンを形成する方法であって、

請求項 1 に記載の含フッ素組成物を用いて、前記被処理面を化学修飾する第 1 の工程と

化学修飾された前記被処理面を露光し、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させる第 2 の工程と、

前記親水領域又は撥水領域にパターン形成材料を配置させる第 3 の工程と、

を含むパターン形成方法。

30

【請求項 5】

可撓性の基板の上に電子デバイス用の回路パターンを形成する方法であって、

前記基板の表面の全体、または特定の領域内を、請求項 1 に記載の含フッ素組成物を用いて化学修飾する第 1 の工程と、

前記化学修飾された前記基板の表面を露光し、前記基板の表面に、親撥水性の違いによる前記回路パターンの潜像を生成させる第 2 の工程と、

前記基板の表面の前記潜像の部分に流動性のパターン形成材料を接触させ、前記親撥水性の違いによって前記パターン形成材料を前記回路パターンの形状で前記基板上に捕捉させる第 3 の工程と、

を含むパターン形成方法。

40

【請求項 6】

前記パターン形成材料は、液状の導電材料、液状の半導体材料、又は液状の絶縁材料を含む請求項 4 又は 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

所定の基板の上に電子デバイス用の回路パターンを形成する方法であって、

請求項 1 に記載の含フッ素組成物を前記基板上に塗布して、含フッ素組成物層を形成する工程と、

前記基板上に形成された前記含フッ素組成物層を所定のパターン光で露光し、前記基板上に親撥水性の違いによる前記回路パターンの潜像を形成する工程と、

50

前記潜像部分に無電解めっき用触媒を接触させ、無電解めっきを行う工程と、を含むパターン形成方法。

【請求項 8】

前記露光時に照射する光は、200nm～450nmの波長域に含まれる光を含む請求項 4～7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

ゲート電極と、ソース電極と、ドレイン電極と、を有するトランジスタの製造方法であって、

前記ゲート電極、前記ソース電極、前記ドレイン電極のうち少なくとも 1 つの電極を、請求項 5～8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法で形成する工程を含むトランジスタの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素組成物、パターン形成用基板、光分解性カップリング剤、パターン形成方法及びトランジスタの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体素子、集積回路、有機 EL ディスプレイ用デバイス等の微細デバイス等の製造において、基板上に、有機化合物からなる有機薄膜を用いて表面特性の異なるパターンを形成し、その表面特性の違いを利用して微細デバイスを作成する方法が提案されている。

20

有機化合物からなる有機薄膜としては、薄膜が形成される基板表面と有機化合物分子との相互作用を利用して、自己組織的に、より高い秩序性を有する有機分子からなる単分子膜が形成される、いわゆる自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) が知られている。

【0003】

自己組織化単分子膜とは、所定の基板に対し、所定の化学結合を形成する官能基を末端基として有する有機分子を用いることにより、その基板の表面に対して、化学結合を形成させ、アンカリングされた有機分子が基板表面からの規制および有機分子間の相互作用によって、秩序的に配列した状態となり、単分子膜となったものをいう。この自己組織化単分子膜は、製造方法が簡便であるため、基板への成膜を容易に行うことができる。

30

【0004】

一方、有機半導体膜の成膜時に、基板の表面の濡れ性・親油性を制御することで作製する有機トランジスタの電気特性が向上することがあり、このような基板表面の改質に自己組織化単分子膜のような有機薄膜を利用することが考えられる。

基板上の表面特性の違いを利用したパターン形成方法としては、たとえば、基板上に親水領域と撥水領域とを形成し、機能性材料の水溶液を親水領域に塗布する方法がある。この方法は、親水領域でのみ機能性材料の水溶液が濡れ広がるため、機能性材料の薄膜パターンが形成できる。

40

特許文献 1 には、光分解性のシランカップリング剤を用いた自己組織化単分子膜を基板上に形成して表面を改質することで、光照射の前後で接触角を大きく変化させ、基板上に親水領域と撥水領域とを形成できることが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2008-50321 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

自己組織化単分子膜のような有機薄膜は、物質表面の改質に有効である。特許文献 1 に示されている光分解性シランカップリング剤は、光照射の前後で接触角を大きく変化させ、基板表面の改質に貢献できるものの、形成する有機薄膜の特性を向上させるためには、未だ改良の余地があった。

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、良好な特性を有する有機薄膜の形成に好適に用いることができる、含フッ素組成物、並びに該含フッ素組成物を用いたパターン形成用基板、光分解性カップリング剤及びパターン形成方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

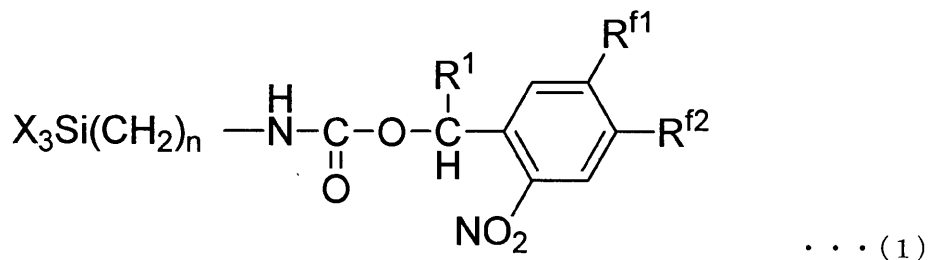
10

【0008】

本発明の第一の態様は、下記一般式 (1) で表される含フッ素化合物と、フッ素系溶剤と、を含有する含フッ素組成物である。

【0009】

【化 1】



20

[一般式 (1) 中、

X はハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、

R¹ は水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、

R^{f1}、R^{f2} はそれぞれ独立にフッ素化アルコキシ基であって、

n は 0 以上の整数を表す。]

【0010】

本発明の第二の態様は、前記第一の態様の含フッ素組成物を用いて化学修飾された表面を有するパターン形成用基板である。

30

本発明の第三の態様は、前記第一の態様の含フッ素組成物からなることを特徴とする光分解性カップリング剤である。

本発明の第四の態様は、対象物の被処理面にパターンを形成する方法であって、前記第一の態様の含フッ素組成物を用いて、前記被処理面を化学修飾する第 1 の工程と、化学修飾された前記被処理面を露光して、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させる第 2 の工程と、前記親水領域又は撥水領域にパターン形成材料を配置させる第 3 の工程と、を含むパターン形成方法である。

本発明の第五の態様は、可撓性の基板の上に電子デバイス用の回路パターンを形成する方法であって、前記基板の表面の全体、または特定の領域内を、前記第一の態様の含フッ素組成物を用いて化学修飾する第 1 の工程と、前記化学修飾された前記基板の表面を露光し、前記基板の表面に、親撥水性の違いによる前記回路パターンの潜像を生成させる第 2 の工程と、前記基板の表面の前記潜像の部分に流動性のパターン形成材料を接触させ、前記親撥水性の違いによって前記パターン形成材料を前記回路パターンの形状で前記基板上に捕捉させる第 3 の工程と、を含むパターン形成方法である。

40

本発明の第六の態様は、所定の基板の上に電子デバイス用の回路パターンを形成する方法であって、前記本発明の第一の態様の含フッ素組成物を前記基板上に塗布して、含フッ素組成物層を形成する工程と、前記基板上に形成された前記含フッ素組成物層を所定のパターン光で露光し、前記基板上に親撥水性の違いによる前記回路パターンの潜像を形成する工程と、前記潜像部分に無電解めっき用触媒を接触させ、無電解めっきを行う工程と、

50

を含むパターン形成方法である。

本発明の第四又は第五の態様のパターン形成方法において、パターン形成材料は、液状の導電材料、液状の半導体材料、又は液状の絶縁材料を含むことが好ましい。

本発明の第四～六の態様において、露光時に照射する光は、200 nm～450 nmの波長域に含まれる光を含むことが好ましい。

本発明の第七の態様は、ゲート電極と、ソース電極と、ドレイン電極と、を有するトランジスタの製造方法であって、前記ゲート電極、前記ソース電極、前記ドレイン電極のうち少なくとも1つの電極を、前記本発明の第四～第六のいずれかの態様のパターン形成方法で形成する工程を含むトランジスタの製造方法である。

【図面の簡単な説明】

10

【0011】

【図1】本発明の態様のパターン形成方法において好適な基板処理装置の全体構成を示す模式図。

【図2】本発明の態様のパターン形成方法の概略工程図の一例を示す図である。

【図3】本発明の態様のトランジスタの製造方法の概略工程図の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

《含フッ素組成物》

本発明の第一の態様は、一般式(1)で表される含フッ素化合物と、フッ素系溶剤と、を含有する含フッ素組成物である。

20

以下に、本発明の態様の含フッ素組成物が含有する含フッ素化合物について説明する。

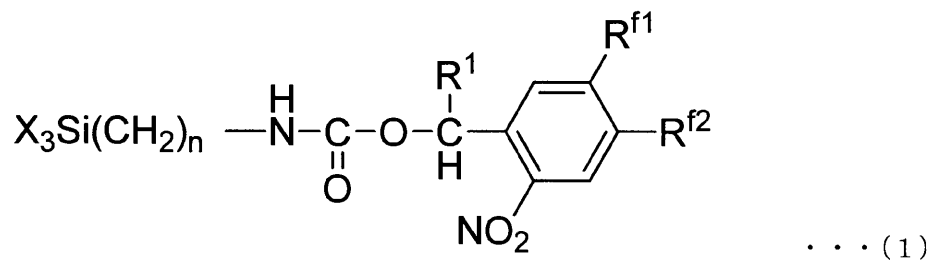
【0013】

＜含フッ素化合物＞

本発明の態様において、含フッ素化合物は下記一般式(1)で表される。

【0014】

【化2】



30

[一般式(1)中、

Xはハロゲン原子又はアルコキシ基を表し、

R¹は水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を表し、

R^{f1}、R^{f2}はそれぞれ独立にフッ素化アルコキシ基であって、

nは0以上の整数を表す。]

【0015】

40

前記一般式(1)中、Xはハロゲン原子又はアルコキシ基である。Xで表されるハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子等を挙げることができるが、Xはハロゲン原子であるよりもアルコキシ基であることが好ましい。nは整数を表し、出発原料の入手の容易さの点から、1～20の整数であることが好ましく、2～15の整数であることがより好ましい。

【0016】

前記一般式(1)中、R¹は水素原子、又は炭素数1～10の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基である。

R¹のアルキル基としては、炭素数1～5の直鎖状または分岐鎖状のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、

50

イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。

環状のアルキル基としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどのポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基などが挙げられる。

本発明の態様においては、 R^1 は水素原子、メチル基、エチル基又はイソプロピル基であることが好ましく、メチル基又はイソプロピル基であることがより好ましい。

【0017】

前記一般式(1)中、 R^{f1} 、 R^{f2} はそれぞれ独立にフッ素化アルコキシ基である。

前記一般式(1)中、 R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルコキシ基は、好ましくは炭素数3以上のアルコキシ基であって、部分的にフッ素化されたものであってもよく、パーフルオロアルコキシ基であってもよい。本発明の態様においては、部分的にフッ素化されたフッ素化アルコキシ基であることが好ましい。

【0018】

本発明の態様において、 R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルコキシ基としては、例えば、 $-O-(CH_2)_{n^{f1}}-(C_{n^{f2}}F_{2n^{f2}+1})$ で表される基が挙げられる。前記 n^{f1} は0以上の整数であり、 n^{f2} は0以上の整数である。 R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルコキシ基は同一であっててもよく、異なっていてよいが、合成の容易さの観点から同一であることが好ましい。

本発明の態様において、 R^{f1} 、 R^{f2} のフッ素化アルコキシ基は長鎖フルオロアルキル鎖が好ましい。

本発明の態様において、 n^{f1} は0~10であることが好ましく、0~5であることがより好ましく、0~3であることが特に好ましく、3であることが極めて好ましい。

また、本発明の態様において、 n^{f2} は1~15であることが好ましく、4~15であることがより好ましく、6~12であることが特に好ましく、7~10であることが極めて好ましい。

本発明の態様において、 n^{f2} は材料の入手や合成上の都合から偶数であることが好ましい。

また、 n^{f2} が上記下限値以上であると、本発明の態様の含フッ素組成物を用いて形成した有機薄膜の撥水性が維持できる。

さらに、上記上限値以下であると、本発明の態様の含フッ素組成物を用いて形成した有機薄膜の撥水性を維持しつつ、金属インク等のパターン形成材料の塗布性を良好なものとすることができる。

【0019】

前記一般式(1)中、 n は0以上の整数である。本発明の態様においては、 n は3以上が好ましい。また、 n は10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。

上記上限値と上記下限値は任意に組み合わせることができる。

【0020】

以下に一般式(1)で表される含フッ素化合物の具体例を示す。

【0021】

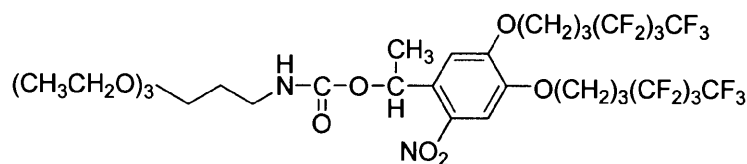
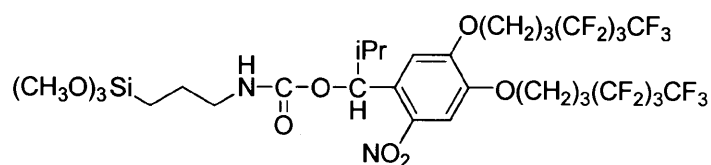
10

20

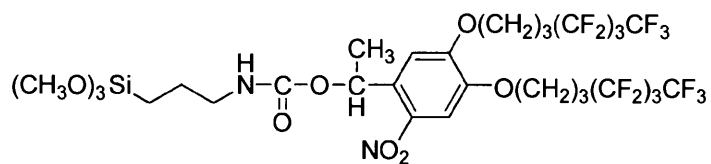
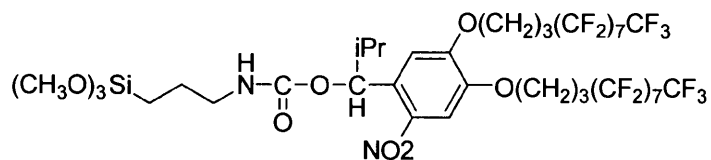
30

40

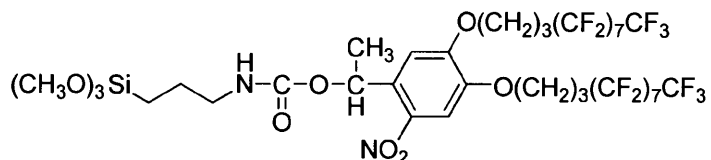
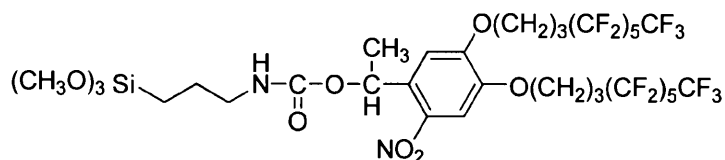
【化 3】



10



20



30

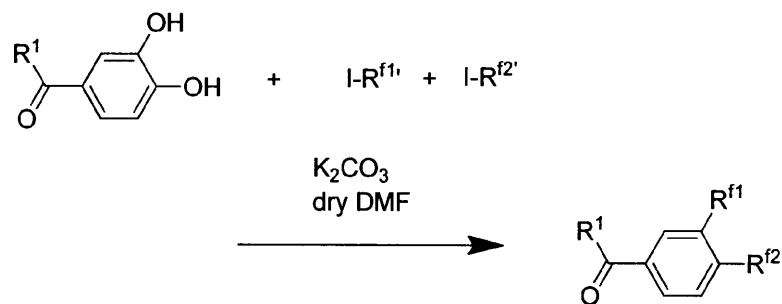
【0022】

〔含フッ素化合物の製造方法〕

含フッ素化合物は、例えば、以下の第1～第5工程を経ることにより、得ることができる。なお、一例として、 R^{f1} と R^{f2} が同一である場合について示す。

【0023】

【化 4】



40

第1工程

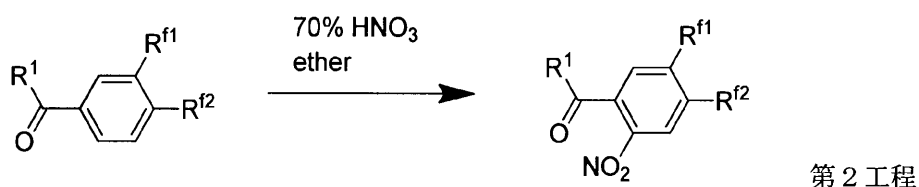
【0024】

上記式中、 R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} は、前記一般式(1)中の R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} と同様であり、 $R^{f1'}$ 及び $R^{f2'}$ はフッ素化アルキル基である。

50

【0025】

【化5】



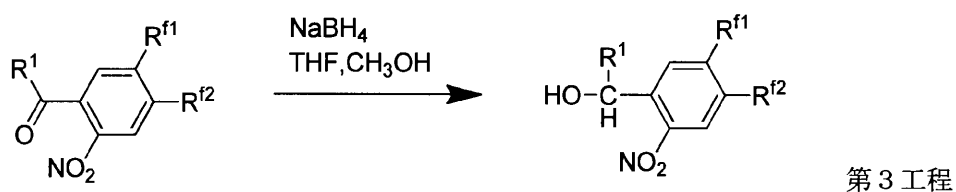
【0026】

10

上記式中、 R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} は、前記一般式(1)中の R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} と同様である。

【0027】

【化6】



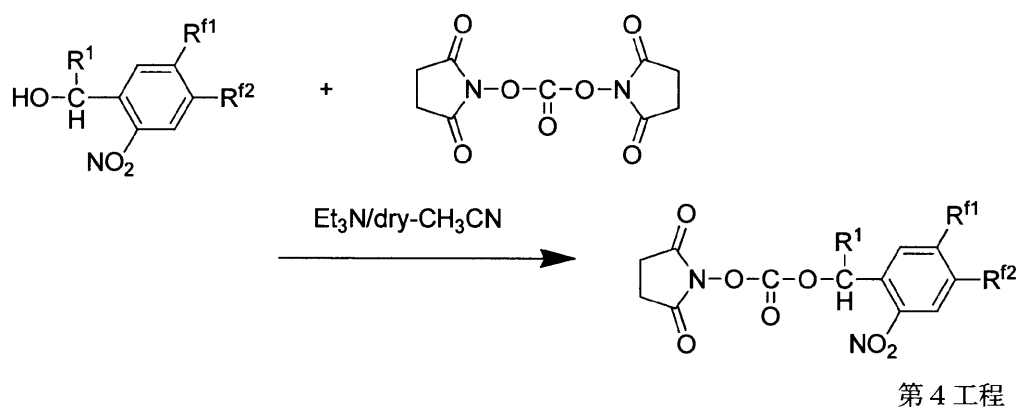
20

【0028】

上記式中、 R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} は、前記一般式(1)中の R^1 、 R^{f1} 及び R^{f2} と同様である。

【0029】

【化7】



30

【0030】

上記反応式中、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} についての説明は前記一般式(1)中における R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} についての説明と同様である。

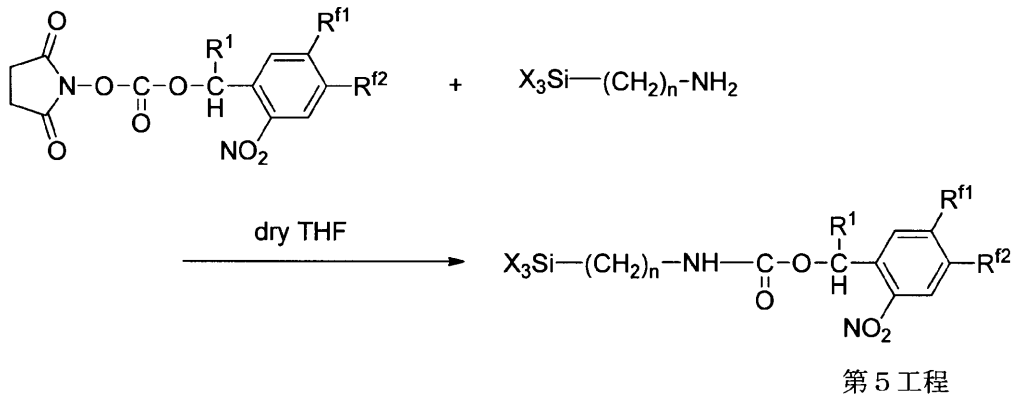
40

【0031】

以下の式中、 X 、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、 n についての説明は前記一般式(1)中における R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、 n についての説明と同様である。

【0032】

【化 8】



10

【0033】

上記式中、X、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明は前記一般式(1)中における R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明と同様である。

【0034】

<フッ素系溶剤>

本発明の態様の含フッ素組成物は、分子中にフッ素原子を有するフッ素系溶剤を含有する。

本発明の態様においてフッ素系溶剤としては、例えば、ヘキサフルオロ-*m*-キシレン(HFX)、ハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)、パーフルオロカーボン(PFC)、エーテル系のハイドロフルオロエーテル(HFE)、パーフルオロポリエーテル(PFPE)、ハイドロフルオロエーテル(HFPE)、1,3-ビストリフルオロメチルベンゼン、1,1,2,2,3,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1,4-ビストリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

20

上記のなかでも、ヘキサフルオロ-*m*-キシレン(HFX)が好ましい。

【0035】

本発明の態様の含フッ素組成物は、フッ素系溶剤を含有することにより、含フッ素化合物中のフッ素化アルキル基が溶剤中で凝集せず、均一に分解するため、有機薄膜を形成した際に、平滑な膜を形成できる。

30

【0036】

本発明の態様の含フッ素組成物は、前述の含フッ素化合物を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また本発明の態様の含フッ素組成物は、含フッ素化合物の化合物濃度が、モル濃度(M)換算で0.05~1.0mMが好ましく、0.075~0.5mMがより好ましく、0.085~0.2mMが特に好ましい。

【0037】

また、本発明の態様の含フッ素組成物は、本発明の効果を損なわない範囲において、安定剤類(紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合防止剤等)、界面活性剤(レベリング剤、消泡剤、沈殿防止剤、分散剤等)の周知の添加剤を配合してもよい。

40

【0038】

≪パターン形成用基板≫

本発明の第二の態様は、前記含フッ素化組成物を用いて化学修飾された表面を有するパターン形成用基板である。

本発明の態様のパターン形成用基板は、表面が前記含フッ素組成物を用いて修飾されている。このため、マスク等を介して選択的に露光することにより、パターン形成用基板上に露光部には親水性領域が、未露光部には撥水性領域が形成される。

親水性領域と撥水性領域とが形成された基板上に、パターン形成材料を塗布することに

50

より、露光部に形成された親水性領域に選択的にパターン形成材料を塗布することができ、金属配線等を形成することができる。

【0039】

基材としては、特に限定されず、ガラス、石英ガラス、シリコンウェハ、プラスチック板、金属板等が好ましく挙げられる。また、これらの基板上に、金属薄膜が形成された基板を用いてもよい。

【0040】

基材の形状としては、特に限定されず、平面、曲面、または部分的に曲面を有する平面が好ましく、平面がより好ましい。また基材の面積も特に限定されず、従来の塗布方法が適用できる限りの大きさの面を有する基材を採用できる。また、前記含フッ素化組成物を用いて化学修飾された表面は平面上の基材の片面に形成するのが好ましい。

10

【0041】

基板の表面を修飾する際は、基板表面を前処理しておくことが好ましい。前処理方法としては、ピラニア溶液での前処理や、UV-オゾンクリーナーによる前処理が好ましい。

【0042】

基板の表面を修飾する方法としては、前記一般式(1)中の、反応性のSiに結合したXが、基板と結合する方法であれば特に限定されず、浸漬法、化学処理法等の公知の方法を用いることができる。

【0043】

《光分解性カップリング剤》

20

本発明の第三の態様は、前記含フッ素組成物からなる光分解性カップリング剤である。

本発明の態様の光分解性カップリング剤は、撥液基を備えた光分解性基と、この光分解性基に官能基を介して連結された付着基Xとを備え、撥液基が末端にフッ素化アルコキシ鎖 R^f1 、 R^f2 を有するものであり、また、官能基が光分解後にアミノ基を残基とするものである。そのため、本発明の態様の光分解性カップリング剤は、光照射前後での接触角の差を大きく確保することができる。

【0044】

《パターン形成方法》

本発明の第四の態様は、対象物の被処理面にパターンを形成するパターン形成方法であって、前記第一の態様の含フッ素組成物を用いて、前記被処理面を化学修飾する第1の工程と、化学修飾された前記被処理面を露光し、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させる第2の工程と、前記親水領域又は撥水領域にパターン形成材料を配置させる第3の工程と、を含むパターン形成方法である。

30

【0045】

[第1の工程]

第1の工程は、対象物の被処理面にパターンを形成するパターン形成方法において、前記第一の態様の含フッ素組成物を用いて、前記被処理面を化学修飾する工程である。

【0046】

対象物としては、特に限定されない。本発明の態様において、例えば、金属、結晶質材料（例えば単結晶質、多結晶質および部分結晶質材料）、非晶質材料、導体、半導体、絶縁体、光学素子、塗装基板、繊維、ガラス、セラミックス、ゼオライト、プラスチック、熱硬化性および熱可塑性材料（例えば、場合によってドーパされた：ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリスチレン、セルロースポリマー、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、樹脂、ポリエステル、ポリフェニレンなど）、フィルム、薄膜、箔、が挙げられる。

40

【0047】

本発明の態様のパターン形成方法においては、可撓性の基板の上に電子デバイス用の回路パターンを形成することが好ましい。

【0048】

本発明の態様において、対象物となる可撓性の基板としては、例えば樹脂フィルムやス

50

テンレス鋼などの箔（フォイル）を用いることができる。例えば、樹脂フィルムは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレンビニル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、などの材料を用いることができる。

【0049】

ここで可撓性とは、基板に自重程度の力を加えても線断したり破断したりすることなく、該基板を撓めることが可能な性質をいう。また、自重程度の力によって屈曲する性質も可撓性に含まれる。また、上記可撓性は、該基板の材質、大きさ、厚さ、又は温度などの環境、等に応じて変わる。なお、基板としては、1枚の帯状の基板を用いても構わないが、複数の単位基板を接続して帯状に形成される構成としても構わない。

10

【0050】

第1の工程において、対象物の被処理面の表面全体、または特定の領域内を前記含フッ素組成物を用いて化学修飾することが好ましい。

【0051】

対象物の被処理面を化学修飾する方法としては、前記一般式(1)中の、反応性のSiに結合したXが、基板と結合する方法であれば特に限定されず、浸漬法、化学処理法等の公知の方法を用いることができる。

【0052】

第1の工程における化学修飾の一例を示す。

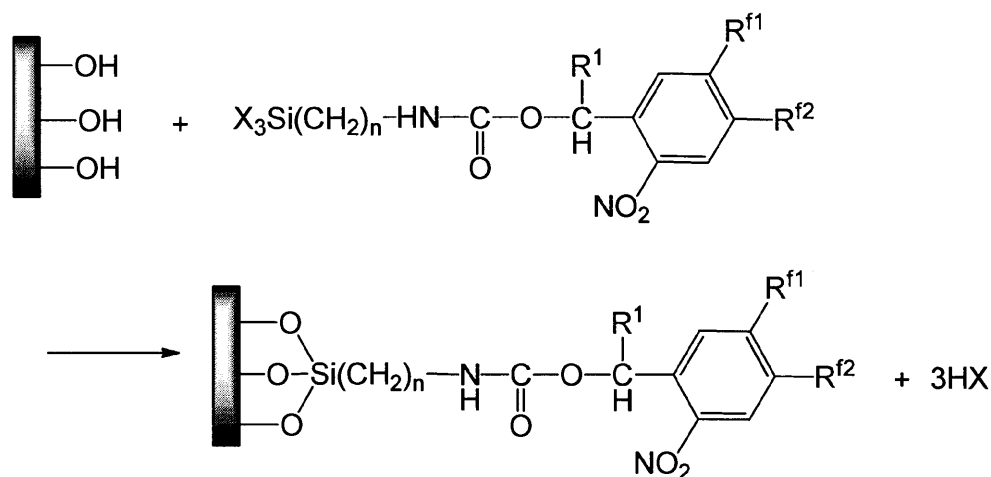
第1の工程における化学修飾は、例えば下記に示すように水酸基を持つ基板に、前記一般式(1)で表される含フッ素化合物を反応させることにより行うことができる。

20

下記式中、X、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明は前記一般式(1)中におけるX、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明と同様である。

【0053】

【化9】



30

【0054】

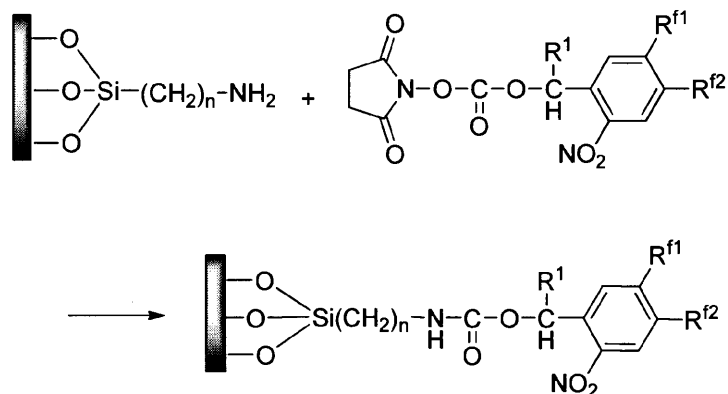
また第1の工程における化学修飾は、下記に示すように、アミノ基を持つ基板を作製し、2-ニトロベンジル基を含む活性カーボネートを反応させることにより行ってもよい。

40

下記式中、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明は前記一般式(1)中における R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、nについての説明と同様である。

【0055】

【化 10】



10

【0056】

[第2の工程]

第2の工程は、化学修飾された被処理面を露光し、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させる工程である。

【0057】

露光時に照射する光は紫外線が好ましい。照射する光は、200～450nmの範囲に含まれる波長を有する光を含むことが好ましく、320～450nmの範囲に含まれる波長を有する光を含むことがより好ましい。また、波長が365nmの光を含む光を照射することも好ましい。これらの波長を有する光は、本発明の態様の光分解性基を効率よく分解することができる。光源としては、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ナトリウムランプ；窒素等の気体レーザー、有機色素溶液の液体レーザー、無機単結晶に希土類イオンを含有させた固体レーザー等が挙げられる。

20

また、単色光が得られるレーザー以外の光源としては、広帯域の線スペクトル、連続スペクトルをバンドパスフィルター、カットオフフィルター等の光学フィルターを使用して取出した特定波長の光を使用してもよい。一度に大きな面積を照射することができることから、光源としては高圧水銀ランプまたは超高圧水銀ランプが好ましい。

本発明の態様のパターン形成方法においては、上記の範囲で任意に光を照射することができるが、特に回路パターンに対応した分布の光エネルギーを照射することが好ましい。

30

【0058】

第2の工程において、化学修飾された被処理面に所定パターンの光を照射することにより、撥水性能を有する基が解離し、親水性能を有する残基（アミノ基）が生じるため、光照射後においては、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させることができる。

【0059】

第2の工程においては、可撓性基板の表面に、親撥水の違いによる回路パターンの潜像を生成させることが好ましい。

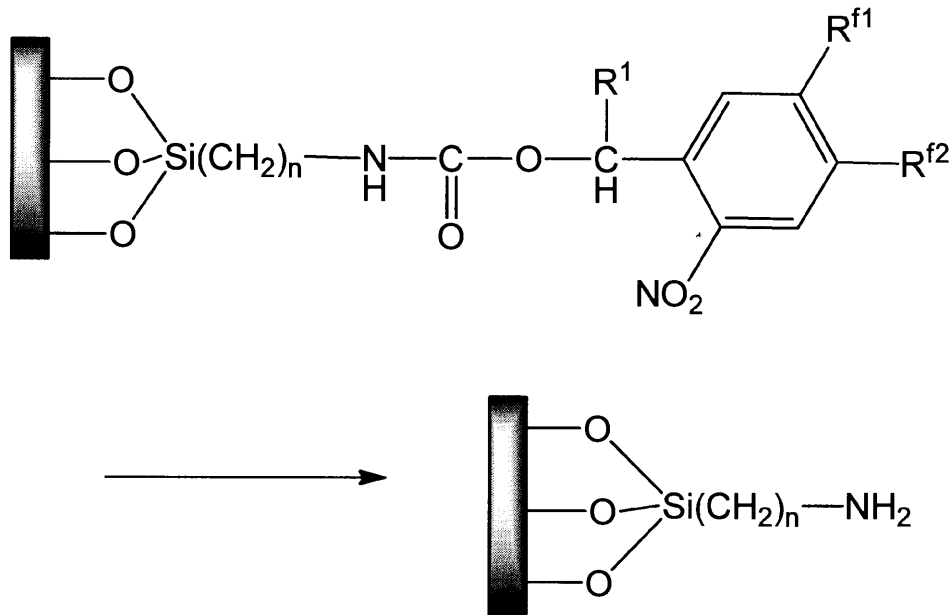
【0060】

下記に化学修飾された被処理面に所定パターンの光を照射することにより、撥水性能を有する基が解離し、親水性能を有する残基（アミノ基）が生じる工程の例を示す。下記式中、 R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、 n 、についての説明は前記一般式（1）中における R^1 、 R^{f1} 、 R^{f2} 、 n についての説明と同様である。

40

【0061】

【化 1 1】



10

【0062】

< 2段階表面変換 >

20

本発明の態様の含フッ素組成物を用いて、化学修飾された被処理面に所定パターンの光を照射して、親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成させる工程において、2段階表面変換法により親水領域及び撥水領域からなる潜像を生成してもよい。

2段階表面変換法としては、まず、下記「第1段階」に示すように、基板表面を本発明の態様の含フッ素組成物を用いて表面修飾を行い、基板表面を撥水性とする。その後、光照射を行うことにより、親水性能を有する残基（アミノ基）が生じ、撥水性基板を親水性に変換する。

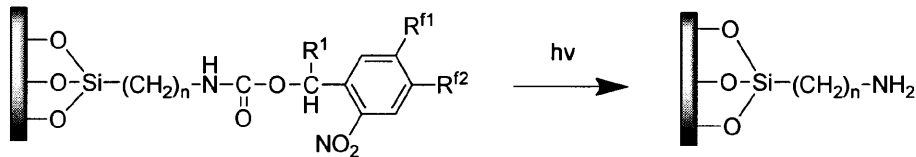
さらに、下記第2段階に示すように、前記第1段階で親水性に変化させた基板に活性カーボネート、あるいは活性エステルを作用させることにより、第1段階で親水性に変化させた基板表面を撥水性表面に変化させることができる。

30

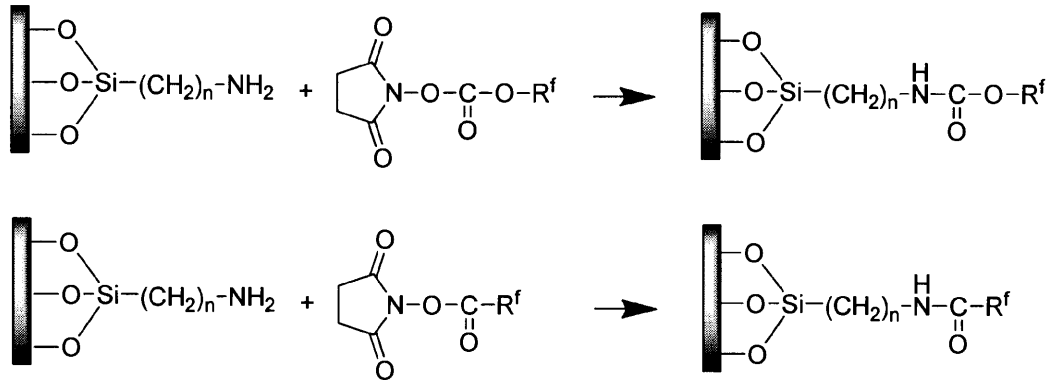
【0063】

【化 1 2】

[第 1 段階]



[第 2 段階]



10

20

【0064】

上記 [第 1 段階] 及び [第 2 段階] に示す反応式中、 R^1 、 $R^{\text{f}1}$ 、 $R^{\text{f}2}$ 、 n 、についての説明は前記一般式 (1) 中における R^1 、 $R^{\text{f}1}$ 、 $R^{\text{f}2}$ 、 n についての説明と同様である。

また、 R^{f} はフッ素化アルキル基である。

【0065】

[第 3 の工程]

第 3 の工程は、第 2 の工程で生成した親水領域又は撥水領域にパターン形成材料を配置させる工程である。

【0066】

パターン形成材料としては、金、銀、銅やこれらの合金などの粒子を所定の溶媒に分散させた配線材料（金属溶液）、又は、上記した金属を含む前駆体溶液、絶縁体（樹脂）、半導体、有機 EL 発光材などを所定の溶媒に分散させた電子材料、レジスト液などが挙げられる。

30

【0067】

本発明の態様のパターン形成方法においては、パターン形成材料は、液状の導電材料、液状の半導体材料、又は液状の絶縁材料であることが好ましい。

【0068】

液状の導電材料としては、導電性微粒子を分散媒に分散させた分散液からなるパターン形成材料が挙げられる。導電性微粒子として、例えば、金、銀、銅、パラジウム、ニッケル及び ITO のうちのいずれかを含有する金属微粒子の他、これらの酸化物、並びに導電性ポリマーや超電導体の微粒子などが用いられる。

40

【0069】

これらの導電性微粒子は、分散性を向上させるために表面に有機物などをコーティングして使うこともできる。

【0070】

分散媒としては、上記の導電性微粒子を分散できるもので、凝集を起こさないものであれば特に限定されない。例えば、水の他に、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類、 n -ヘプタン、 n -オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、トルエン、キシレン、シメン、デュレン、インデン、ジペンテン、テトラヒドロ

50

ナフタレン、デカヒドロナフタレン、シクロヘキシルベンゼンなどの炭化水素系化合物、また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、エチレングリコールメチルエチルエーテル、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、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、p-ジオキサンなどのエーテル系化合物、さらにプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、シクロヘキサノンなどの極性化合物を例示できる。これらのうち、微粒子の分散性と分散液の安定性、また液滴吐出法(インクジェット法)への適用の容易さの点で、水、アルコール類、炭化水素系化合物、エーテル系化合物が好ましく、より好ましい分散媒としては、水、炭化水素系化合物を挙げることができる。

10

【0071】

液状の半導体材料としては、分散媒に分散又は溶解させた有機半導体材料を用いることができる。有機半導体材料としては、その骨格が共役二重結合から構成されるπ電子共役系の低分子材料または高分子材料が望ましい。代表的には、ペンタセン等のアセン類、ベンゾチエノベンゾチオフェン等のチエノアセン類等の可溶性の低分子材料、ポリチオフェン、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリチオフェン誘導体等の可溶性の高分子材料が挙げられる。また、熱処理により上述の半導体に変化する可溶性の前駆体材料を用いてもよく、例えば、ペンタセン前駆体としてスルフィニルアセトアミドペンタセン等が挙げられる。

20

【0072】

液状の絶縁材料としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、アクリル、PSG(リンガラス)、BPSG(リンボロンガラス)、ポリシラザン系SOGや、シリケート系SOG(Spin on Glass)、アルコキシシリケート系SOG、シロキサンポリマーに代表されるSi-CH₃結合を有するSiO₂等を分散媒に分散又は溶解させた絶縁材料が挙げられる。

【0073】

第3の工程において、パターン形成材料を配置させる方法としては、液滴吐出法、インクジェット法、スピンコート法、ロールコート法、スロットコート法等を適用することができる。

30

【0074】

以下、図面を参照して、本発明の態様のパターン形成方法を説明する。

本発明の態様のパターン形成方法において、いわゆるロール・ツー・ロールプロセスに対応する可撓性の基板を用いる場合には、図1に示すような、ロール・ツー・ロール装置である基板処理装置100を用いてパターンを形成してもよい。図1に基板処理装置100の構成を示す。

【0075】

図1に示すように、基板処理装置100は、帯状の基板(例えば、帯状のフィルム部材)Sを供給する基板供給部2と、基板Sの表面(被処理面)Saに対して処理を行う基板処理部3と、基板Sを回収する基板回収部4と、含フッ素組成物の塗布部6と、露光部7と、マスク8と、パターン材料塗布部9と、これらの各部を制御する制御部CONTと、を有している。基板処理部3は、基板供給部2から基板Sが送り出されてから、基板回収部4によって基板Sが回収されるまでの間に、基板Sの表面に各種処理を実行できる。

40

この基板処理装置100は、基板S上に例えば有機EL素子、液晶表示素子等の表示素子(電子デバイス)を形成する場合に好適に用いることができる。

【0076】

なお、図1は、所望のパターン光を生成するためにフォトマスクを用いる方式を図示したものであるが、本発明の態様は、フォトマスクを用いないマスクレス露光方式にも好適に適用することができる。フォトマスクを用いずにパターン光を生成するマスクレス露光方式としては、DMD等の空間光変調素子を用いる方法、レーザービームプリンターのよ

50

うにスポット光を走査する方式等が挙げられる。

【0077】

本発明の態様のパターン形成方法においては、図1に示すようにXYZ座標系を設定し、以下では適宜このXYZ座標系を用いて説明を行う。XYZ座標系は、例えば、水平面に沿ってX軸及びY軸が設定され、鉛直方向に沿って上向きにZ軸が設定される。また、基板処理装置100は、全体としてX軸に沿って、そのマイナス側（－側）からプラス側（＋側）へ基板Sを搬送する。その際、帯状の基板Sの幅方向（短尺方向）は、Y軸方向に設定される。

【0078】

基板処理装置100において処理対象となる基板Sとしては、例えば樹脂フィルムやステンレス鋼などの箔（フォイル）を用いることができる。例えば、樹脂フィルムは、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂、エチレンビニル共重合体樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、セルロース樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、などの材料を用いることができる。

【0079】

基板Sは、例えば200℃程度の熱を受けても寸法が変わらないように熱膨張係数が小さい方が好ましい。例えば、無機フィラーを樹脂フィルムに混合して熱膨張係数を小さくすることができる。無機フィラーの例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ケイ素などが挙げられる。また、基板Sはフロート法等で製造された厚さ100μm程度の極薄ガラスの単体、或いはその極薄ガラスに上記樹脂フィルムやアルミ箔を貼り合わせた積層体であっても良い。

【0080】

基板Sの幅方向（短尺方向）の寸法は例えば1m～2m程度に形成されており、長さ方向（長尺方向）の寸法は例えば10m以上に形成されている。勿論、この寸法は一例に過ぎず、これに限られることは無い。例えば基板SのY方向の寸法が50cm以下であっても構わないし、2m以上であっても構わない。また、基板SのX方向の寸法が10m以下であっても構わない。

【0081】

基板Sは、可撓性を有するように形成されていることが好ましい。ここで可撓性とは、基板に自重程度の力を加えても線断したり破断したりすることはなく、該基板を撓めることが可能な性質をいう。また、自重程度の力によって屈曲する性質も可撓性に含まれる。また、上記可撓性は、該基板の材質、大きさ、厚さ、又は温度などの環境、等に応じて変わる。なお、基板Sとしては、1枚の帯状の基板を用いても構わないが、複数の単位基板を接続して帯状に形成される構成としても構わない。

【0082】

基板供給部2は、例えばロール状に巻かれた基板Sを基板処理部3へ送り出して供給する。この場合、基板供給部2には、基板Sを巻きつける軸部や当該軸部を回転させる回転駆動装置などが設けられる。この他、例えばロール状に巻かれた状態の基板Sを覆うカバー部などが設けられた構成であっても構わない。なお、基板供給部2は、ロール状に巻かれた基板Sを送り出す機構に限定されず、帯状の基板Sをその長さ方向に順次送り出す機構（例えばニップ式の駆動ローラ等）を含むものであればよい。

【0083】

基板回収部4は、基板処理装置100を通過した基板Sを例えばロール状に巻きとって回収する。基板回収部4には、基板供給部2と同様に、基板Sを巻きつけるための軸部や当該軸部を回転させる回転駆動源、回収した基板Sを覆うカバー部などが設けられている。なお、基板処理部3において基板Sがパネル状に切断される場合などには例えば基板Sを重ねた状態に回収するなど、ロール状に巻いた状態とは異なる状態で基板Sを回収する構成であっても構わない。

【0084】

基板処理部3は、基板供給部2から供給される基板Sを基板回収部4へ搬送すると共に

、搬送の過程で基板 S の被処理面 S a に対して含フッ素組成物を用いた化学修飾をする工程、化学修飾された被処理面に所定パターンの光を照射する工程、及びパターン形成材料を配置させる工程を行う。基板処理部 3 は、基板 S の被処理面 S a に対して含フッ素組成物を塗布する含フッ素組成物塗布部 6 と、光を照射する露光部 7 と、マスク 8 と、パターン材料塗布部 9 と、加工処理の形態に対応した条件で基板 S を送る駆動ローラ R 等を含む搬送装置 20 とを有している。

【0085】

含フッ素組成物塗布部 6 と、パターン材料塗布部 9 は、液滴塗布装置（例えば、液滴吐出型塗布装置、インクジェット型塗布装置、スピンコート型塗布装置、ロールコート型塗布装置、スロットコート型塗布装置など）が挙げられる。

10

【0086】

これらの各装置は、基板 S の搬送経路に沿って適宜設けられ、フレキシブル・ディスプレイのパネル等が、所謂ロール・ツー・ロール方式で生産可能となっている。本実施形態では、露光部 7 が設けられるものとし、その前後の工程（感光層形成工程、感光層現像工程等）を担う装置も必要に応じてインライン化して設けられる。

【0087】

本発明の態様の含フッ素組成物が含有する含フッ素化合物は、末端にフッ素化アルコキシ鎖を有する撥水基を備えた光分解性基を有するので、基材表面に付着させた場合の接触角を大きくさせることが可能である。また、光を照射させて撥水性能を有する基を解離させ、親水性能を有する残基（アミノ基）が生じるため、光照射後においては、良好な親水性能を呈し、接触角を小さくすることが可能となる。

20

【0088】

本発明の態様の含フッ素組成物は、例えば有機薄膜トランジスタを作製する際に使用される有機薄膜層（「自己組織化単分子層」ともいう）に好適に用いることができる。

自己組織化単分子層は、有機半導体材料のぬれ性を向上させ、有機半導体材料の結晶性（結晶の大きさ、配列）を良好なものとすることができるものである。さらに、本発明の態様の含フッ素組成物は、フッ素系溶剤を含有しているため、含フッ素化合物が溶剤中で凝集することなく、均一に分散できるため、平滑な自己組織化単分子層を形成することができる。このため、有機薄膜トランジスタを構成するソース電極及びドレイン電極と有機半導体層との電気的な接続を良好なものとすることができるものである。

30

【0089】

例えば有機薄膜トランジスタを構成する絶縁層上に本発明の態様の含フッ素組成物を用いた自己組織化単分子層を形成し、露光によりぬれ性を変化させて有機半導体材料の塗布性を向上させることができ、平滑な自己組織化単分子層を形成することができるため、併せて有機半導体移動度の向上にも寄与できると考えられる。

【0090】

＜無電解めっきパターン形成＞

本発明の態様の含フッ素組成物によれば、例えば、次のような方法によって無電解めっきパターンを形成することができる。以下、図 2 を用いて説明する。

【0091】

（第 1 の工程）
まず、図 2（a）に示すように、基板 11 の表面に、本発明の態様の含フッ素組成物を塗布して含フッ素組成物層 12 を成膜する。

40

【0092】

塗布方法としては、物理的气相成長法（PVD）や化学的气相成長法（CVD）、液相成長法等、一般的な成膜技術の何れを用いてもよい。中でも、特に液相成長法が好ましく、液相成長法としては例えば、塗布法（スピンコート、ディップコート、ダイコート、スプレーコート、ロールコート、刷毛塗り）、印刷法（フレキソ印刷、スクリーン印刷）等が挙げられる。また、SAM 膜、LB 膜としてもよい。

【0093】

50

なお、本工程においては、例えば熱や減圧等によって溶剤を乾燥させる処理を加えてもよい。

【0094】

（第2の工程）

次に、図2（b）に示すように、所定のパターンの露光領域を有するフォトリソマスク13を用意する。露光方法としては、フォトリソマスクを用いる手段に限られず、レンズやミラーなどの光学系を用いたプロジェクション露光、空間光変調素子、レーザービームなどを用いたマスクレス露光等の手段を用いることができる。なお、フォトリソマスク13は、含フッ素組成物層12と接触するように設けてもよいし、非接触となるように設けてもよい。

【0095】

（第3の工程）

その後、図2（c）に示すように、フォトリソマスク13を介して含フッ素組成物層12にUV光を照射する。これにより、フォトリソマスク13の露光領域において含フッ素組成物層12が露光され、アミノ基を有する層14が形成される。なお、本工程では、トルエン、アセトン、アルコール等の液体を介して露光してもよい。トルエン、アセトン、アルコール等の液体を介して露光することにより、露光に起因して発生する脱保護基やその他の不純物等を好適に除去することができる。脱保護基やその他の不純物等は露光の妨げとなるため、液体を介して露光することで露光時間の短時間化を図ることが可能である。

【0096】

なお、UV光は感光性基の構造により最適な量子効率が発揮される波長を照射することができる。例えば、365nmのi線が挙げられる。また、その露光量や露光時間は、必ずしも完全に脱保護が進行する必要はなく、一部のアミノ基が発生する程度でよい。その際、後述のめっき工程において、脱保護の進行具合に応じた条件（めっき浴の活性等）を適宜変更することができる。

【0097】

（第4の工程）

次に、図2（d）に示すように、表面に無電解めっき用触媒を付与し、触媒層15を形成する。無電解めっき用触媒は、無電解めっき用のめっき液に含まれる金属イオンを還元する触媒であり、銀やパラジウムが挙げられる。

【0098】

アミノ基は、上述の無電解めっき用触媒を捕捉・還元することが可能である。そのため、アミノ基を有する層14上のみに無電解めっき用触媒が補足され、触媒層15が形成される。また、無電解めっき用触媒はアミノ基が担持可能なものを用いることができる。

【0099】

（第5の工程）

図2（e）に示すように、無電解めっき処理を行い、めっき層16を形成する。なお、めっき層16の材料としては、ニッケル-リン（NiP）や、銅（Cu）が挙げられる。

【0100】

本工程では、基板11を無電解めっき浴に浸漬して触媒表面に金属イオンを還元し、めっき層16を析出させる。その際、アミノ基を有する層14表面には十分な量の触媒を担持する触媒層15が形成されているため、アミノ基を有する層14上でのみ選択的にめっき層16を析出させることができる。還元が不十分な場合には、次亜リン酸ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤溶液に浸漬してアミノ上の金属イオンを積極的に還元してもよい。

【0101】

以上の工程により、本発明の態様の含フッ素組成物を用いて所定の基板に無電解めっきパターンを形成することが可能である。

【0102】

<トランジスタの製造方法>

さらに、第5の工程で得られためっき層16をゲート電極とするトランジスタの製造方

10

20

30

40

50

法について図 3 を用いて説明する。

【0103】

(第 6 の工程)

図 3 (a) に示すように、上述した無電解めっきパターン形成方法により形成した無電解めっきパターンのめっき層 16 を、公知の方法により覆って含フッ素組成物層 12 上に絶縁体層 17 を形成する。絶縁体層 17 は、例えば、紫外線硬化型のアクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、シリコン樹脂等の 1 つ以上の樹脂を有機溶媒に溶解させた塗布液を用い、当該塗布液を塗布することにより形成してもよい。絶縁体層 17 を形成する領域に対応して開口部が設けられたマスクを介して塗膜に紫外線を照射することで、絶縁体層 17 を所望のパターンに形成することが可能である。

10

【0104】

(第 7 の工程)

図 3 (b) に示すように、上述した無電解めっきパターン形成方法の第 1 ～第 3 の工程と同様にして、ソース電極及びドレイン電極が形成される部分にアミノ基を有する層 14 を形成する。

【0105】

(第 8 の工程)

図 3 (c) に示すように、上述した無電解めっきパターン形成方法の第 4 及び第 5 の工程と同様にして、アミノ基を有する層 14 上に無電解めっき用触媒を担持させ、触媒層 15 を形成した後、無電解めっきを行うことによりめっき層 18 (ソース電極) 及びめっき層 19 (ドレイン電極) を形成する。なお、めっき層 18 及び 19 の材料としてもニッケルリン (NiP) や、銅 (Cu) が挙げられるが、めっき層 16 (ゲート電極) と異なる材料で形成してもよい。

20

【0106】

(第 9 の工程)

図 3 (d) に示すように、めっき層 18 (ソース電極) 及びめっき層 19 (ドレイン電極) の間に半導体層 21 を形成する。半導体層 21 は、例えば、TIPS ペンタセン (6, 13-Bis(triisopropylsilyl)ethynyl)pentacene) のような有機溶媒に可溶な有機半導体材料を当該有機溶媒に溶解させた溶液を作製し、めっき層 18 (ソース電極) 及びめっき層 19 (ドレイン電極) の間に塗布、乾燥させることにより形成してもよい。なお、半導体層 21 を形成する前に、めっき層 18 (ソース電極) 及びめっき層 19 (ドレイン電極) の間の含フッ素組成物層 12 を露光して親水化してもよい。トランジスタのチャンネルに対応する部分を親水化することで、当該親水化部分に上記溶液が好適に塗布され、半導体層 21 を選択的に形成しやすくなる。また、半導体層 21 は、上記溶液に PS (ポリスチレン) や PMMA (ポリメタクリル酸メチル) などの絶縁性ポリマーを 1 種類以上添加し、当該絶縁性ポリマーを含む溶液を塗布、乾燥することにより形成してもよい。このようにして半導体層 21 を形成すると、半導体層 21 の下方 (絶縁体層 17 側) に絶縁性ポリマーが集中して形成される。有機半導体と絶縁体層との界面にアミノ基などの極性基が存在する場合、トランジスタ特性の低下を生じる傾向にあるが、上述の絶縁性ポリマーを介して有機半導体を設ける構成とすることにより、トランジスタ特性の低下を抑制することができる。以上のようにして、トランジスタを製造することが可能である。

30

40

【0107】

上記のような方法によれば、UV 露光工程において別途化学的なレジスト等を設ける必要がなく、フォトマスクのみによる簡素な工程とすることができる。従って当然ながら、レジスト層を除去する工程についても必要としない。また、アミノ基の触媒還元能により、通常必要となる触媒の活性化処理工程も省略することができ、大幅な低コスト化と時間短縮を実現しながら、高精細なパターンニングが可能となる。また、ディップコート法を用いることができるため、ロール・ツー・ロール工程でも非常に相性良く利用することができる。

50

【0108】

また、本発明の態様の含フッ素組成物は、めっきパターンの形成に限らず、導電性材料、高分子フィルム、他のデバイスの製造に用いることも可能である。なお、トランジスタの構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。図2～図3の態様では、ボトムコンタクト・ボトムゲート型のトランジスタの製造方法について説明したが、トップコンタクト・ボトムゲート型、トップコンタクト・トップゲート型、ボトムコンタクト・トップゲート型のトランジスタも同様にして製造してもよい。なお、図2～図3の態様では、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極の全てを本発明の態様の含フッ素組成物を用いて形成する方法について説明したが、ゲート電極のみを本発明の態様の含フッ素組成物を用いて形成してもよいし、ソース電極及びドレイン電極のみを本発明の態様の含フッ素組成物を用いて形成してもよい。

10

【実施例】

【0109】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0110】

《合成例：含フッ素化合物(1)の合成》

100 mLのナスフラスコにo-ジメトキシベンゼンを9.02 g (65.4 mmol)とヨウ素結晶0.311 g (2.45 mmol)、イソ酪酸無水物20.7 g (131 mmol)を入れ、170℃で6時間還流し、室温に戻して31時間攪拌した。その後、減圧留去し、精製水(80 mL)を加え、ジエチルエーテル(80 mL×3)で抽出した。有機層を5%炭酸水素ナトリウム水溶液(80 mL)、飽和食塩水(80 mL)、精製水(80 mL)で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=4:1)により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い淡黄色粘体(化合物(I1))3.90 g (18.7 mmol, 29%)を得た。

20

【0111】

上記合成で得られた化合物(化合物(I1))1-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-メチルプロパノンの同定を以下に示す。

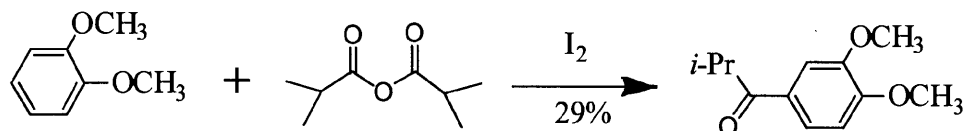
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.22 (6H, d, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.55 (1H, sep, $J=6.8\text{ Hz}$), 3.94 and 3.95 (6H, s, s), 6.90 (1H, d, $J=8.4\text{ Hz}$), 7.55 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$), 7.60 (1H, d, $J=2.0\text{ Hz}$).

30

IR (NaCl): 1674 (C=O) cm^{-1} .

【0112】

【化13】



40

化合物(I1)

【0113】

次に、100 mL二口ナスフラスコに化合物(I1)を2.73 g (13.1 mmol)入れ、窒素雰囲気下でN,N-ジメチルホルムアミド乾燥溶媒(以下、「DMF」という。)50 mL、塩化リチウム11.2 g (262 mmol: 20 eq)、を加えた。170℃で29時間還流し、100℃で32時間攪拌した。その後、飽和食塩水200 mL、2規定の塩酸50 mLを加え、酢酸エチル150 mL×3回で抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、濃縮、真空乾燥した。カラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸

50

エチル＝２：１）により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い黄色粘体（化合物（Ｉ２））
 １．５０ｇ（８．３０ｍｍｏｌ，６３％）を得た。

【０１１４】

上記合成で得られた化合物（化合物（Ｉ２））１－（３，４－ジヒドロキシフェニル）
 －２－メチルプロパノンの同定を以下に示す。

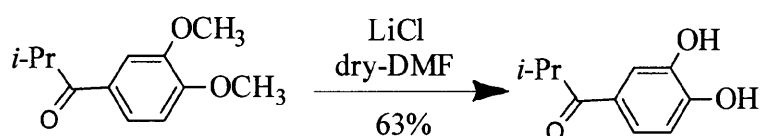
$^1\text{H-NMR}$ （４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ_３）： δ １．２１（６Ｈ，ｄ， $J=6.8\text{ Hz}$ ），
 ３．５３（１Ｈ，sep， $J=6.9\text{ Hz}$ ），６．３５（１Ｈ，s），６．９４（１Ｈ，
 ｄ， $J=8.4\text{ Hz}$ ），７．３９（１Ｈ，s），７．５２（１Ｈ，ｄ， $J=8.4\text{ Hz}$ ），
 ７．８３（１Ｈ，ｄ， $J=2.0\text{ Hz}$ ）。

IR（NaCl）：１６５６（C=O），３３４９（OH） cm^{-1} 。

10

【０１１５】

【化１４】



化合物（Ｉ２）

20

【０１１６】

１００ｍＬ二口ナスフラスコに化合物（Ｉ２）を１．０２ｇ（５．６７ｍｍｏｌ）、Ｄ
 ＭＦを１５ｍＬ、炭酸カリウムを１．５７ｇ（１１．３ｍｍｏｌ：２eq）入れ、室温で
 ２時間撹拌した。その後、１－ヨード－１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，２Ｈ，３Ｈ，３Ｈ－パーフル
 オロヘプタン４．６４ｇ（１２．０ｍｍｏｌ：２．１eq）にDMF 7 mLを加え、滴下
 し、６０℃で１４時間撹拌した。反応溶液を減圧留去し、精製水６０ｍＬ、２規定の塩酸
 ２０ｍＬを加え、酢酸エチル（６０ｍＬ×４）で抽出、飽和食塩水（６０ｍＬ×５）で洗
 浄を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い、橙
 色固体（化合物（Ｉ３））３．６２ｇ（５．１７ｍｍｏｌ，９１％）を得た。

【０１１７】

30

上記合成で得られた（化合物化合物（Ｉ３））１－（３，４－ジ（１Ｈ，１Ｈ，２Ｈ，
 ２Ｈ，３Ｈ，３Ｈ－パーフルオロヘプチルオキシ）フェニル）－２－メチルプロパノンの
 同定を以下に示す。

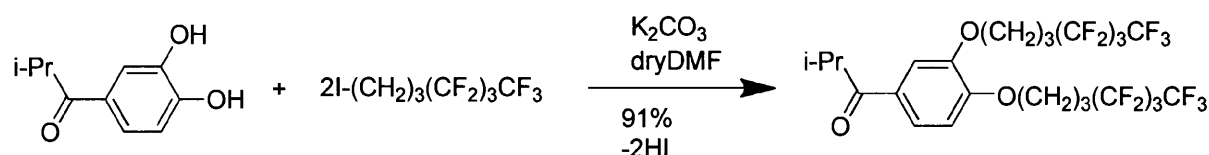
$^1\text{H-NMR}$ （４００ＭＨｚ，ＣＤＣｌ_３）： δ １．２１（６Ｈ，ｄ， $J=6.8\text{ Hz}$ ），
 ２．１５－２．１９（４Ｈ，m），２．３２－２．３４（４Ｈ，m），３．５３（１Ｈ，
 sep， $J=6.9\text{ Hz}$ ），４．１３ and ４．１４（４Ｈ，t，t），６．
 ８８（１Ｈ，ｄ， $J=8.5\text{ Hz}$ ），７．５２（１Ｈ，ｄ， $J=2.0\text{ Hz}$ ），７．
 ５８（１Ｈ，ｄ， $J=8.4\text{ Hz}$ ）。

IR（KBr）：７２２（CF_３），１２２６（CF_２，CF_３），１６７８（C=O）
 cm^{-1} 。

40

【０１１８】

【化１５】



化合物（Ｉ３）

【０１１９】

50

100 mL ナスフラスコに化合物 (I 3) を 0.502 g (0.717 mmol) を入れジエチルエーテル 3 mL で溶解し、氷浴中で 70% 硝酸 5 mL を少しずつ加え、氷浴中で 1.5 時間攪拌した。その後、氷に反応溶液を注ぎ、精製水 50 mL、酢酸エチル (50 mL × 3) で抽出、5% 炭酸水素ナトリウム (50 mL × 3) で洗浄を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。濃縮したものをエタノール 20 mL で溶解し、再結晶を行った。結晶を吸引ろ過、真空乾燥を行い、薄黄色針状結晶 (化合物 (I 4)) 0.256 g (3.43 mmol, 48%) を得た。

【0120】

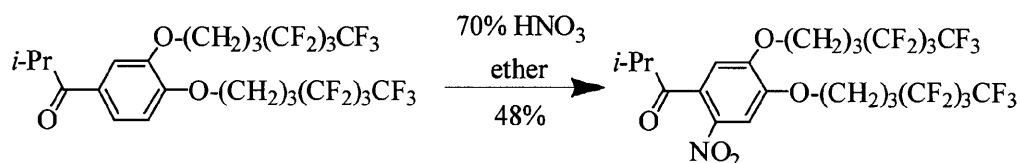
上記合成で得られた化合物 (化合物 (I 4)) 1-(2-ニトロ-4,5-ジ(1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロヘプチルオキシ)フェニル)-2-メチルプロパノンの同定を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.21 (6H, d, $J = 6.8$ Hz), 2.15–2.23 (4H, m), 2.27–2.34 (4H, m), 2.89 (1H, sep), 4.16 and 4.17 (4H, t, t), 6.67 (1H, s), 7.64 (1H, s).

IR (KBr): 721 (CF_3), 1228 (CF_2 , CF_3), 1358 and 1523 (NO_2), 1703 (C=O) cm^{-1} .

【0121】

【化16】



化合物 (I 4)

【0122】

100 mL ナスフラスコに化合物 (I 4) を 2.96 g (3.97 mmol)、テトラヒドロフラン 12 mL、メタノール 8 mL を入れ、氷浴中で水素化ホウ素ナトリウム 0.300 g (7.94 mmol: 2 eq) を少しずつ加え 90 分間攪拌した。その後、室温で 30 分間攪拌した。反応溶液を濃縮し、精製水 60 mL、2 規定の塩酸 20 mL、酢酸エチル (50 mL × 3) で抽出、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 6:1) により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い黄色粘体 (化合物 (I 5)) 2.17 g (2.90 mmol, 76%) を得た。

【0123】

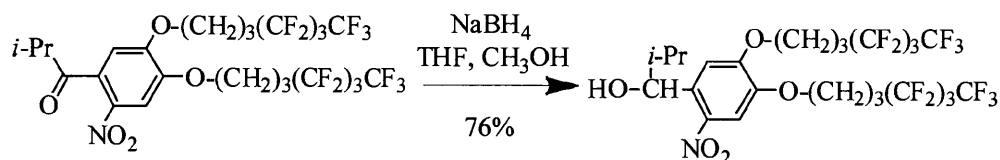
上記合成で得られた化合物 (化合物 (I 5)) 1-(2-ニトロ-4,5-ジ(1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロヘプチルオキシ)フェニル)-2-メチルプロパン-1-オール の同定を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.94 and 0.96 (6H, d, d, $J = 6.8$ Hz), 1.97–2.03 (1H, m), 2.14–2.21 (5H, m), 2.27–2.40 (4H, m), 4.08–4.23 (4H, m), 5.27 (1H, t, $J = 4.8$ Hz), 7.20 (1H, s), 7.55 (1H, s).

IR (NaCl): 742 (CF_3), 1228 (CF_2 , CF_3), 1334 and 1522 (NO_2), 3547 (OH) cm^{-1} .

【0124】

【化 17】



化合物 (I 5)

【0125】

10

窒素雰囲気下、100 mL の二口ナスフラスコに (化合物 (I 5)) 1.43 g (1.91 mmol : 1 eq.)、トリエチルアミン 0.580 g (5.73 mmol : 3 eq.)、ドライアセトニトリル 20 mL、炭酸 N-スクシンイミジル 0.735 g (2.87 mmol : 1.5 eq.) を入れ、室温で 40 時間攪拌した。その後、反応溶液を濃縮し、精製水 30 mL、2 規定の塩酸 5 mL を加え、酢酸エチル (30 mL × 3) で抽出、5% 食塩水 (30 mL × 3) で洗浄を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル=3:1) で単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い黄色粘体 (化合物 (I 6)) 1.55 g (1.74 mmol, 91%) を得た。

【0126】

20

上記合成で得られた化合物 (化合物 (I 6)) 1- (2-ニトロ-4, 5-ジ (1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロヘプトキシ) フェニル) -2-メチルプロピル N-スクシンイミジルカーボネートの同定を以下に示す。

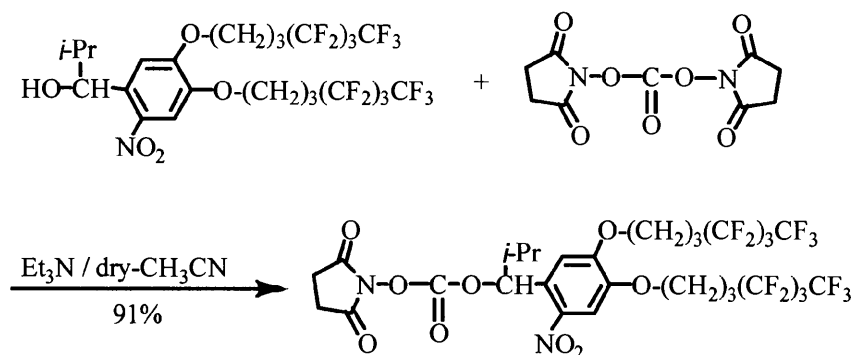
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : δ 1.03 and 1.11 (6H, d, d, $J=7.2\text{ Hz}$), 2.05–2.40 (9H, m), 2.79 (4H, s), 4.12–4.37 (4H, m), 6.38 (1H, d, $J=4.8\text{ Hz}$), 6.96 (1H, s), 7.65 (1H, s) .

IR (NaCl) : 720 (CF_3), 1227 (CF_2 , CF_3), 1336 and 1524 (NO_2), 1746 (C=O) cm^{-1} .

【0127】

30

【化 18】



化合物 (I 6)

40

【0128】

30 mL の二口ナスフラスコに (化合物 (I 6)) を 0.603 g (0.680 mmol)、ドライテトラヒドロフラン (以下、「THF」という。) を 10 mL、3-アミノプロピルトリメトキシシランを 0.136 g (0.759 mmol : 1.1 eq) 加え、室温で 3.5 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、中圧カラムクロマトグラフィー (ヘキサン:酢酸エチル:テトラメトキシシラン=3:1:0.04) で単離し、濃縮、真空乾燥をして、淡黄色固体 (含フッ素化合物 (1)) 0.451 g (0.473 mmol, 70

50

%)を得た。

【0129】

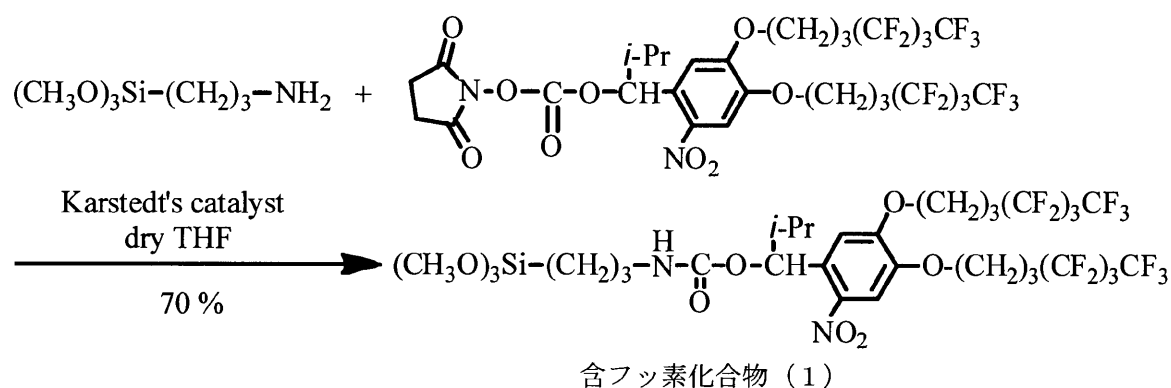
上記合成で得られた含フッ素化合物(1) 1-(2-ニトロ-4,5-ジ((1H, 1H, 2H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロヘプトキシ)フェニル)-2-メチルプロピル N-(3-トリメトキシシリル)プロピルカルバメートの同定を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 0.58-0.67 (2H, m), 0.98 (6H, dd, $J=6.8, 4.0$ Hz), 1.56-1.63 (2H, m), 2.10-2.20 (5H, m), 2.26-2.41 (4H, m), 3.09-3.16 (2H, m), 3.56 (9H, s), 4.10-4.15 (4H, m), 5.00 (1H, t, $J=5.8$ Hz), 6.20 (1H, d, $J=5.2$ Hz), 6.87 (1H, s), 7.57 (1H, s).

IR (KBr): 720 (CF_3), 1227 (CF_2 , CF_3), 1336 and 1524 (NO_2), 1746 (C=O) cm^{-1} .

【0130】

【化19】



【0131】

《合成例：含フッ素化合物(2)の合成》

<1-(3,4-ビス((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ウンデカフルオロオクチル)オキシ)フェニル)エタノールの合成(ステップ1)>

1-(3,4-ビス((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ウンデカフルオロオクチル)オキシ)フェニル)エタノール(化合物(I21))を以下に示す工程で合成した。

100 mL三口ナスフラスコに炭酸カリウム1.11 g (8.03 mmol)を量りとり、反応器内を窒素置換したDMF 10 mL、1-(3,4-ジヒドロキシフェニル)エタノール0.61 g (4.01 mmol)を加え室温で10分間攪拌した。その後、DMF 8 mLに溶解させた1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-トリデカフルオロ-9-ヨードノネート4.00 g (8.20 mmol)を加え、滴下し、室温で24時間攪拌した。その後60℃に昇温し、1時間攪拌した。反応溶液を減圧留去し、精製水20 mL、飽和塩化アンモニウム水溶液60 mL、1.2規定塩酸40 mLを加え、酢酸エチル(50 mL×6)で抽出、飽和塩化ナトリウム水溶液(40 mL×3)で洗浄を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮、真空乾燥を行い白色固体(化合物(I21))3.46 g (3.97 mmol, 99%)を得た。

【0132】

上記合成で得られた化合物(化合物(I21))の同定を以下に示す。

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.10-2.19 (4H, m), 2.26-2.40 (4H, m), 3.05 (3H, s), 4.12 and 4.13 (4H, t, t, $J=7.2$ Hz), 6.88 (1H, d, $J=10.5$ Hz), 7.50 (1H, d, $J=2.5$ Hz), 7.56 (1H, dd, $J=2.5, 1$

4. 8 Hz).

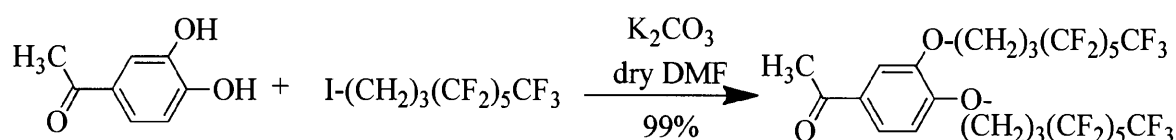
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm)

20.63, 26.29, 27.88, 67.35, 111.64, 112.21, 123.69, 130.91, 148.35, 152.74, 196.78.

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -126.29 (4F), -123.53 (4F), -123.01 (4F), -122.04 (4F), -114.62 (4F), -80.92 (6F).

【0133】

【化20】



10

化合物 (I21)

【0134】

<1-(2-ニトロ-4,5-ビス((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-トリデカフルオロノニル)オキシ)フェニル)エタノンの合成(ステップ2)>
1-(2-ニトロ-4,5-ビス((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-トリデカフルオロノニル)オキシ)フェニル)エタノン(化合物(I22))を以下に示す工程で合成した。

20

50 mL ナスフラスコに1-(3,4-ビス((4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-トリデカフルオロノニル)オキシ)フェニル)エタノン1.0 g (1.15 mmol)を入れ酢酸3 mLで溶解させた。さらに酢酸2 mLに溶解させた60%硝酸3 mLを滴下し、50℃に昇温し4時間攪拌した。その後、反応器内に氷水を100 mL加え、酢酸エチル(50 mL×6)で抽出、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(50 mL×3)で洗浄を行った。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。フラッシュカラムクロマトグラフィ(ヘキサン:酢酸エチル=5:1~0:1)により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い乳白色固体(化合物(I22))0.84 g (0.92 mmol, 80%)を得た。

30

【0135】

上記合成で得られた化合物(化合物(I22))の同定を以下に示す。

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 2.15-2.21 (4H, m), 2.27-2.39 (4H, m), 2.48 (3H, s), 4.16 and 4.16 (4H, t), 6.64 (1H, s), 7.59 (1H, s).

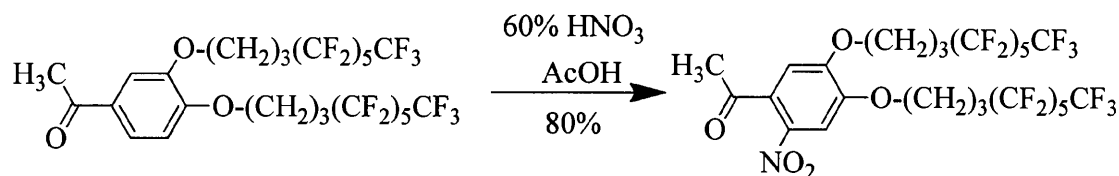
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 20.46, 27.68, 30.47, 67.80, 108.15, 109.78, 133.16, 138.65, 148.82, 153.29, 199.93.

40

^{19}F -NMR (376 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -126.28 (4F), -123.52 (4F), -123.01 (4F), -122.03 (4F), -114.64 (4F), -80.84 (6F).

【0136】

【化 2 1】



化合物 (I 2 2)

10

【0 1 3 7】

< 1 - (2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス ((4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 9 - トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エタノールの合成 (ステップ 3) >

1 - (2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス ((4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 9 - トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エタノール (化合物 (I 2 3)) を以下に示す工程で合成した。

50 mL ナスフラスコに水素化ホウ素ナトリウム 0.080 g (2.11 mmol)、テトラヒドロフラン 1 mL、メタノール 1 mL を入 5 分間攪拌した。別容器でテトラヒドロフラン 2 mL、メタノール 2 mL に溶解させた 1 - (2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス ((4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 9 - トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エタノール 0.84 g (0.92 mmol) を、0℃下でゆっくりと滴下した。15 分後室温に昇温し、45 分間攪拌した。反応溶液を濃縮し、精製水 5 mL、飽和塩化アンモニウム水溶液 20 mL、酢酸エチル (50 mL × 4) で抽出、有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、ろ過、濃縮した。フラッシュカラムクロマトグラフィ (ヘキサン : 酢酸エチル = 10 : 1 ~ 3 : 1) により単離精製し、濃縮、真空乾燥を行い黄緑色粘体 (化合物 (I 2 3)) 0.40 g (0.43 mmol , 80%) を得た。

20

【0 1 3 8】

上記合成で得られた化合物 (化合物 (I 2 3)) の同定を以下に示す。

¹H-NMR (400 MHz , CDCl₃) : δ (ppm) 2.12 - 2.20 (4 H , m) , 2.27 - 2.40 (5 H , m) , 4.10 - 4.20 (3 H , m) , 7.29 (1 H , s) , 7.55 (1 H , s) .

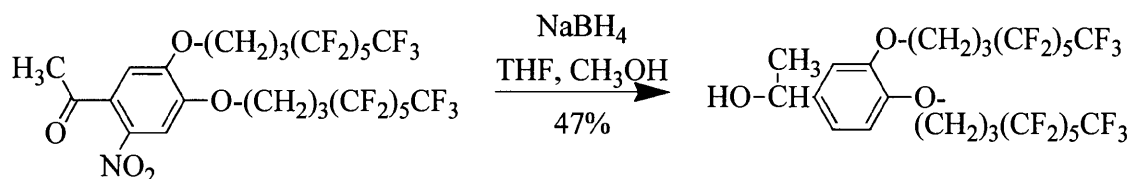
¹³C-NMR (100 MHz , CDCl₃) : δ (ppm) 20.05 , 24.45 , 27.76 , 65.81 , 67.59 , 109.34 , 109.84 , 137.25 , 139.84 , 146.96 , 153.17 .

¹⁹F-NMR (376 MHz , CDCl₃) : δ (ppm) -126.27 (4 F) , -123.52 (4 F) , -123.00 (4 F) , -122.02 (4 F) , -114.62 (4 F) , -80.86 (6 F) .

【0 1 3 9】

【化 2 2】

40



化合物 (I 2 3)

【0 1 4 0】

< 1 - (2 - ニトロ - 4 , 5 - ビス ((4 , 4 , 5 , 5 , 6 , 6 , 7 , 7 , 8 , 8 , 9 , 9 , 9 - トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エタノールの合成 (ステップ 3) >

50

9, 9-トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エチル (3- (トリエトキシシリル) プロピル) カルバメートの合成 (ステップ4) >

1- (2-ニトロ-4, 5-ビス ((4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エチル (3- (トリエトキシシリル) プロピル) カルバメート (含フッ素化合物 (2)) を以下に示す工程で合成した。

30 mL ナスフラスコに窒素下で 1- (2-ニトロ-4, 5-ビス ((4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロノニル) オキシ) フェニル) エタノール 0.24 g (0.26 mmol)、テトラヒドロフラン 3 mL、トリエトキシ (3-イソシアネートプロピル) シラン 0.17 g (0.71 mmol) を加え、さらにテトラヒドロフラン 2 mL に溶解させたジブチルチンジラウレートを加えた。室温で 30 分間攪拌した後、加熱還流させ 21 時間攪拌した。反応溶液を濃縮し、フラッシュシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 10:1~3:1) で単離し、濃縮、真空乾燥をして、淡黄色固体 (含フッ素化合物 (2)) 0.29 g (0.25 mmol, 93%) を得た。

【0141】

上記合成で得られた化合物 (含フッ素化合物 (2)) の同定を以下に示す。

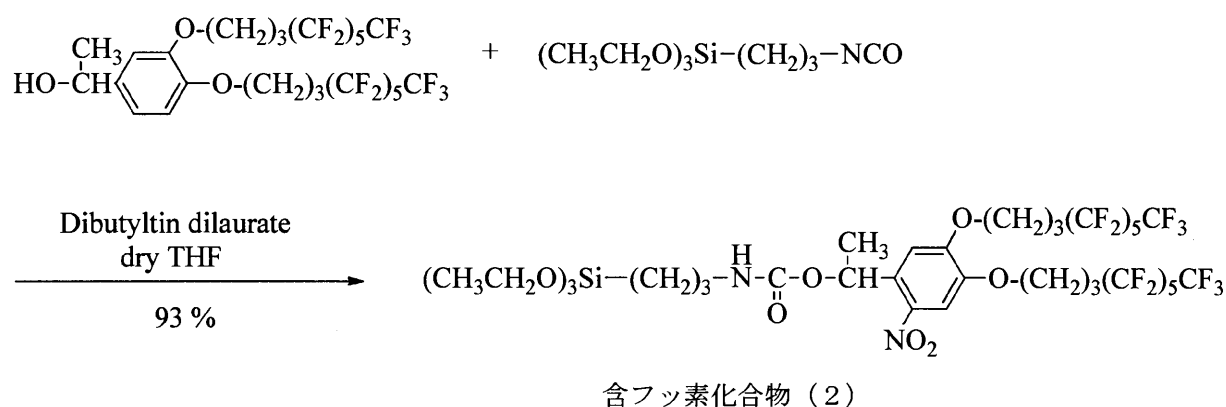
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0.56–0.64 (4H, m), 1.18–1.24 (12H, m), 1.55–1.65 (5H, m), 2.11–2.19 (4H, m), 2.24–2.40 (4H, m), 3.05–3.50 (2H, m), 3.77–3.83 (6H, m), 4.08–4.16 (4H, m), 5.03 (1H, t), 6.33 (1H, q), 6.97 (1H, s), 7.56 (1H, s)

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.67, 18.13, 20.49, 22.14, 23.20, 27.72, 43.34, 58.42, 67.53, 67.65, 68.55, 109.45, 109.54, 134.63, 140.06, 147.10, 152.95, 155.23.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, CDCl_3): δ (ppm) -126.27 (4F), -123.54 (4F), -123.01 (4F), -122.03 (4F), -114.64 (4F), -80.88 (6F).

【0142】

【化23】

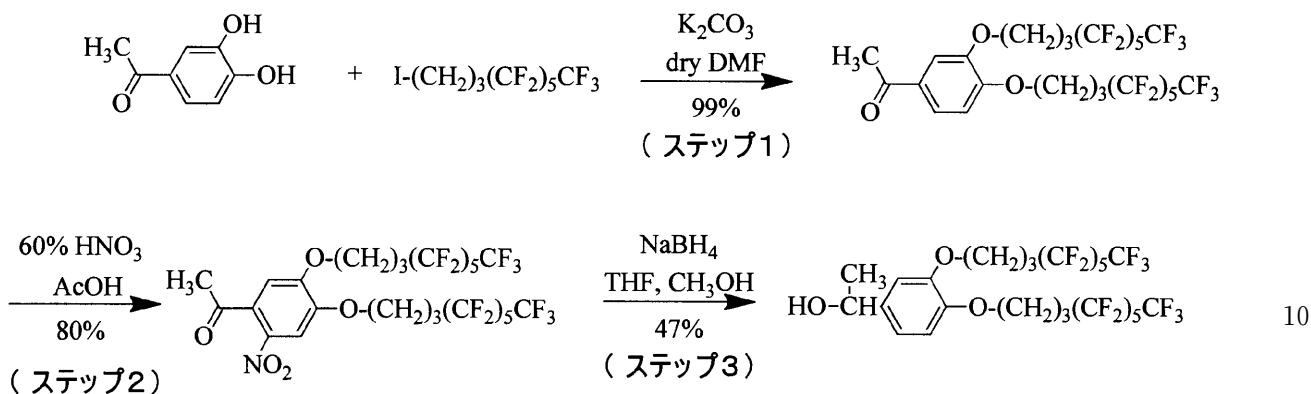


【0143】

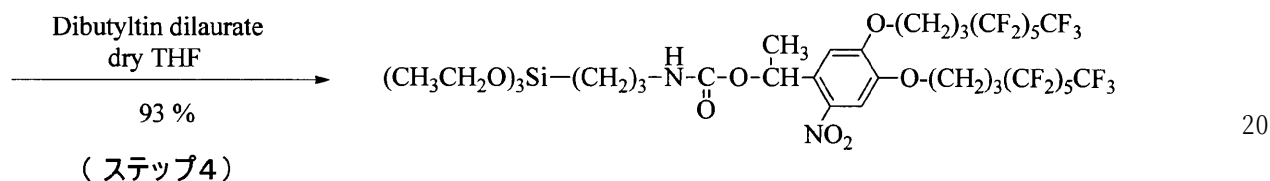
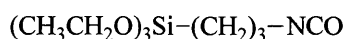
以下に、1- (2-ニトロ-4, 5-ビス ((4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 9-トリデカフルオロフェニル) オキシ) フェニル) エチル (3- (トリエトキシシリル) プロピル) カルバメート (含フッ素化合物 (2)) の合成経路を示す。

【0144】

【化 2 4】



10



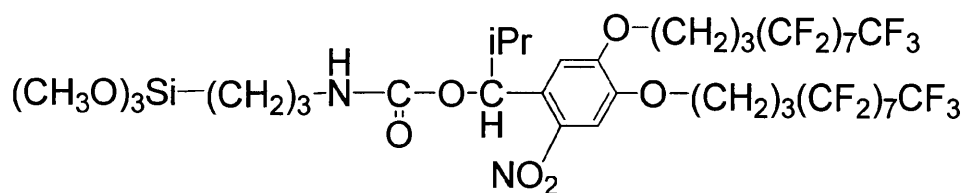
20

【0 1 4 5】

上記《合成例：含フッ素化合物（1）の合成》と同法の方法により、下記の含フッ素化合物（3）を得た。

【0 1 4 6】

【化 2 5】



30

含フッ素化合物（3）

【0 1 4 7】

《含フッ素組成物による基板の表面修飾》

上記の合成方法によって得られた、含フッ素化合物（1）～（3）を用いて含フッ素組成物（1）～（3）を調製し、該含フッ素組成物（1）～（3）を用いて基板の表面修飾を行った。

40

【0 1 4 8】

[含フッ素組成物の調製]

50 mL ナスフラスコに、20 mL の 1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン（以下、「HFX」と記載することがある。）と、上記で得た含フッ素化合物（1）～（3）をそれぞれ入れ、0.1 mM の含フッ素組成物（1）～（3）を調製した。

また、50 mL ナスフラスコに、20 mL のトルエンと、上記で得た含フッ素化合物（1）～（2）をそれぞれ入れ、0.1 mM の含フッ素組成物（4）～（5）を調製した。

下記表 1 に、含フッ素組成物（1）～（5）をまとめて記載する。

【0 1 4 9】

50

【表 1】

	含フッ素化合物	溶剤
含フッ素組成物(1)	含フッ素化合物(1)	HFX
含フッ素組成物(2)	含フッ素化合物(2)	HFX
含フッ素組成物(3)	含フッ素化合物(3)	HFX
含フッ素組成物(4)	含フッ素化合物(1)	トルエン
含フッ素組成物(5)	含フッ素化合物(3)	トルエン

10

【0150】

[基板前処理]

熱酸化膜付きシリコンウェハをメタノール、水、アセトンでそれぞれ5分間超音波洗浄した。基板を取り出し窒素気流で乾燥させ、UVオゾンクリーナーで前処理した。UVオゾンクリーナーの酸素注入は流量6 L/minで3分間注入し、UV照射は1.5時間とし、生じたオ존は窒素を流量6 L/minで10分間流して排出した。

【0151】

[基板表面修飾]

前処理した基板を、含フッ素組成物(1)、(3)～(5)にそれぞれ浸漬し、窒素下で100℃に加熱し、24時間静置した。

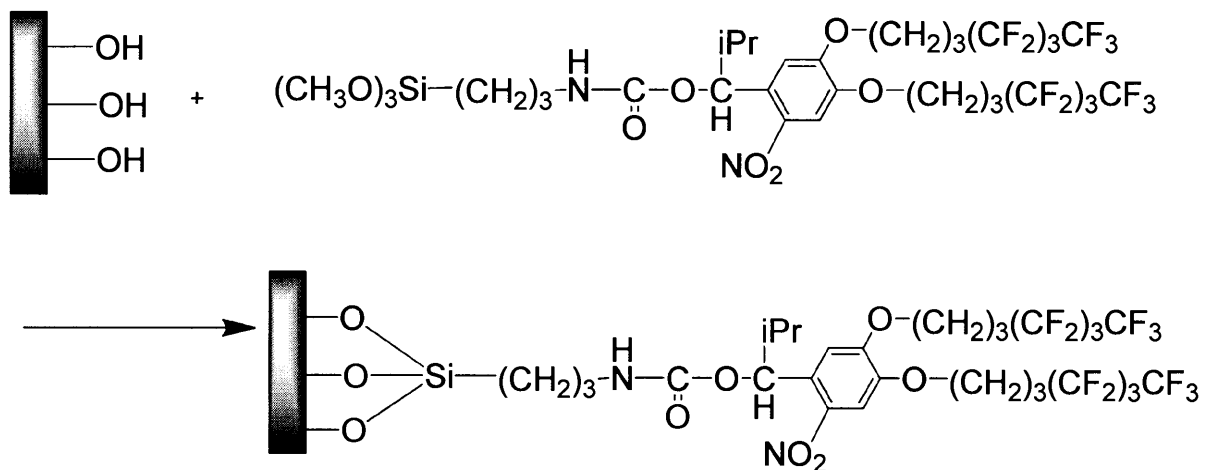
20

基板を取り出してメタノールで洗い、メタノール中で超音波洗浄(10分間)を行った。さらに、クロロホルムで洗い、クロロホルム中で超音波洗浄(10分間)を行った。その後、表面を窒素で乾燥させた。

基板表面修飾は、下記のように行われたと考えられる。

【0152】

【化26】



30

40

【0153】

《修飾基板への光照射》

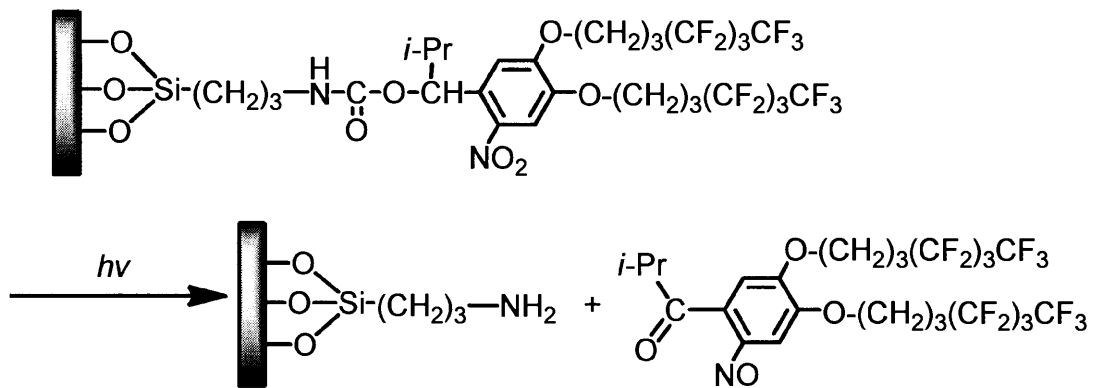
その後、得られた修飾基板の光分解性を調べるために、超高圧水銀灯で、320 nm以下の波長の光を遮断する硫酸銅フィルターを通して、照度25 mW/cm²で光照射した。光照射した基板をメタノール、クロロホルムで洗い流し、クロロホルムで5分間超音波洗浄し、窒素気流で乾燥した。

光分解は次式のようになされ、光照射するとニトロベンジル基の光分解によりニトロソ化合物が脱離し、基板表面にアミノ基を導入できる。

【0154】

50

【化 2 7】



【0155】

得られた修飾基板について、拡張収縮法により、水の接触角（静的（ θ_s ）、前進（ θ_A ）、後退（ θ_R ）、ぬれのヒステリシス（ $\Delta\theta$ ）を測定した。

加えて、得られた修飾基板について、原子間力顕微鏡（AFM）により平均表面粗さ（Ra）を測定した。その結果を表2に示す。

【0156】

【表 2】

20

	含フッ素組成物	接触角(°)				平均粗さ(Ra)
		θ_s	θ_A	θ_R	$\Delta\theta$	
実施例 1	含フッ素組成物(1)	102	96	85	11	0.16
実施例 2	含フッ素組成物(3)	108	104	92	12	0.13
比較例 1	含フッ素組成物(4)	102	103	81	21	0.34
比較例 2	含フッ素組成物(5)	115	100	74	26	1.5

【0157】

30

表2に記載したとおり、拡張収縮法による前進後退接触角の差から求めたぬれのヒステリシスの低下と、表面粗さ（Ra）の結果から、溶剤にトルエンを用いた含フッ素組成物（4）又は（5）よりも、フッ素系溶剤（HFx）を用いた含フッ素組成物（1）又は（3）を用いたほうが、平滑な単分子膜となっていることが確認できた。

比較例1～2では、撥水性・撥油性の高いフッ素化アルキル基を有する含フッ素化合物（1）又は（3）は、トルエン溶液中では均一に溶解しておらず、凝集体として存在していたため、平滑な単分子膜が形成できない要因となっていたと推察される。

一方、フッ素系溶剤を用いた実施例1～2は、フッ素化アルキル基を有する含フッ素化合物が溶剤中で凝集せず、均一に分散したため、平滑な単分子膜を形成することができたと推察される。

40

ここで、上述の実施形態で説明したトランジスタを製造する場合、各層を基板側から順に積層して作製するため、含フッ素組成物に起因する表面粗さはその上に形成される電極にも反映される。電極が凹凸形状を有していれば、ゲート電極と、ソース電極（またはドレイン電極）とのリーク等、トランジスタの性能を低下させるおそれがあるが、表2のとおり本実施例の含フッ素組成物を用いた薄膜は表面粗さ（Ra）が小さいためトランジスタの製造に好適に使用することができる。

【0158】

《単分子膜形成試験》

実施例1～2において形成された膜について、単分子膜が形成されていることを確認するため、X線光電子分光法（X-ray photoelectron spectro

50

s c o p y, 以下、「X P S」という。)、X線反射率法(X-ray Reflectometer, 以下「XRR」という。)による角度分解分析により膜厚を求めた。その結果を表3に記載する。

C h e m B i o D r a w U l t r a 1 2 . 0により算出した計算値も併せて表3に「Calc.」として記載する。

【0159】

【表3】

	含フッ素組成物	膜厚(nm)		
		Calc.	XRR	XPS
実施例1	含フッ素組成物(1)	2.1	1.7	2.2
実施例2	含フッ素組成物(3)	2.6	2.0	2.6

10

【0160】

表3に記載したとおり、XRRとXPSにより求めた膜厚が、C h e m B i o D r a w U l t r a 1 2 . 0により算出した計算値による膜厚とほぼ一致していることから、フッ素系溶剤を用いた場合であっても、単分子膜が形成されていることが確認できた。

【0161】

《インク塗布試験》

20

3インチシリコンウェハをメタノール、純水、アセトンでそれぞれ5分間超音波洗浄した。基板を取り出し窒素気流で乾燥させ、UVオゾンクリーナーで、シリコンウェハは鏡面にUVを1.5時間照射し、オゾンクリーナーの酸素注入は流量6L/minで3分間注入し、UV照射は1.5時間とし、生じたオゾンは窒素を流量6L/minで10分間流して排出した。

【0162】

含フッ素組成物(1)～(3)を前記と同様に調製し、前処理済みの基板をこのセパラブルフラスコ中、窒素下で100℃に加熱し、24時間浸漬させた。基板をメタノールで洗浄し、メタノール、クロロホルムで各10分間超音波洗浄し、窒素気流で乾燥した。

これら基板を用いて含フッ素組成物(1)～(3)における長鎖フルオロアルキル基の有効性を評価した。

30

【0163】

含フッ素組成物(1)～(3)を用いて形成したSAM膜(各感光性アミン発生層)を作製した基板に様々なL/Sが描画されたフォトマスク(L/S=400/400um, 200/200um, 100um/100um, 50/50um, 30/30um, 10/10um, 5/5um, 3/3um)を介して、波長365nm光を照度43mW/cm²の光を46.5秒間(2.0J/cm²)照射した。光照射後、基板をクロロホルム中で超音波洗浄を3分間行い、窒素気流で表面を乾燥させた。

【0164】

各基板に3mlのAgナノインク(株式会社コロイダルインク社製Drycure Ag)をスピコート(3000rpm)で成膜し、室温で乾燥させた。露光部に優先して金属配線を形成できるため、そのパターンの形成結果を光学顕微鏡で観察した。

40

含フッ素組成物(1)～(3)における長鎖フルオロアルキル基の有効性判断については、各基板L/S=50/50umの同領域を観察し、「L(ライン部)にのみ金属Agが配線できていること、LとLをまたがるようにS(スペース部)に金属Ag存在しないこと」を基準としてもうけた。その結果を表4に示す。

表4中、「○」は、L(ライン部)にのみ金属Agが配線できており、LとLをまたがるようにS(スペース部)が形成され、S部に金属Agが存在していなかったことを示す。

表4中、「△」は、L(ライン部)にのみ金属Agが配線できており、LとLをまたが

50

るように S（スペース部）が形成されているが、一部の S 部に金属 A g があり、パターンが連結した部分が観察されたことを示す。

【0165】

【表4】

	パターン評価
含フッ素組成物(1)	△
含フッ素組成物(2)	○
含フッ素組成物(3)	○

10

【0166】

上記結果に示したとおり、本実施例の含フッ素組成物を用いて基板表面を修飾し、新水性／撥水性パターンを形成した基板は、銀インクを良好に塗布することができた。

さらに、長鎖フッ素化アルキル基を有する含フッ素化合物を含む含フッ素組成物のほうが、良好にパターンを形成することができた。この結果から、長鎖フルオロアルキル基の導入が材料のパターニングにおいて有効な選択性を示す手段であると判断した。

【符号の説明】

【0167】

S…基板 CONT…制御部 Sa…被処理面 2…基板供給部 3…基板処理部
4…基板回収部 6…含フッ素組成物塗布部 7…露光部 8…マスク 9…パターン
ン材料塗布部 100…基板処理装置

20

【図1】

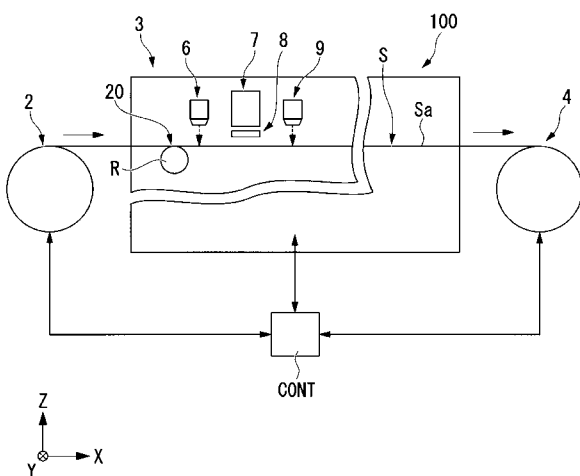


図1

【図2】

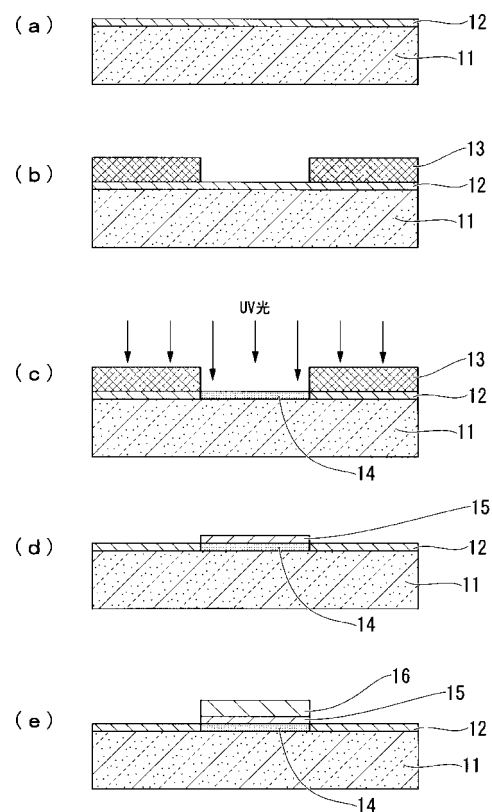


図2

【図 3】

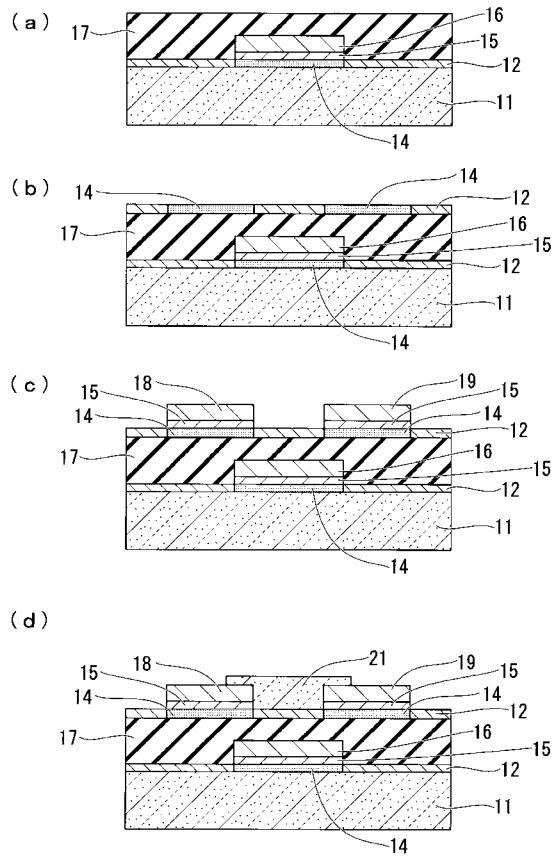


図 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
H 0 1 L	21/336	(2006.01)	H 0 1 L	21/288	Z	5 E 3 4 3
H 0 1 L	29/786	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 2 7 C	5 F 1 1 0
H 0 5 K	3/18	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 1 6 K	
G 0 3 F	7/075	(2006.01)	H 0 1 L	29/78	6 1 7 J	
G 0 3 F	7/40	(2006.01)	H 0 5 K	3/18	A	
			H 0 5 K	3/18	B	
			G 0 3 F	7/075	5 0 1	
			G 0 3 F	7/40		

(72)発明者 川上 雄介

東京都港区港南二丁目 1 5 番 3 号 株式会社ニコン内

F ターム(参考) 2H196 AA27 BA20 EA02 GA03 HA27 JA04 LA31
 2H225 AN10P AN50P AN61P BA05P CA11 CB06 CC07 CC28 CD05 CD20
 4H049 VN01 VP01 VQ45 VR21 VR43 VU24 VW02 VW11
 4K022 AA02 AA03 AA05 AA13 AA41 BA08 BA14 BA16 BA35 CA04
 CA06 CA08 CA12 CA22 DA01
 4M104 AA09 AA10 BB04 BB05 BB07 BB08 BB09 BB36 DD22 DD51
 DD53 GG08 GG14 HH14
 5E343 AA12 AA18 AA19 AA33 BB24 BB44 BB71 CC72 CC73 DD12
 DD33 ER12 ER13 ER14 ER18 GG03 GG08
 5F110 CC01 CC03 CC05 CC07 DD01 DD02 DD03 DD05 EE02 EE06
 EE14 EE42 EE47 FF01 FF27 GG05 GG42 HK02 HK06 HK21
 HK32 HK41 QQ01