

# 親フッ素性を用いたプリントドエレクトロニクス向け プロセス溶媒の選定

## Fluorophilicity as Selection Criterion of Solvents for Printed Organic Electronics

阿部岳文\*・小尾正樹\*\*・桑名保宏\*・中島陽司\*\*\*

Takefumi Abe, Masaki Obi, Yasuhiro Kuwana, and Yoji Nakajima

有機半導体素子を溶液プロセスによって作製するPrinted Electronics分野において、含フッ素溶媒は有機半導体薄膜を溶解しないことから、重ね塗りに適した重要な材料の一つとなっている。含フッ素溶媒には、フルオロカーボン (FC)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、ハイドロフルオロエーテル (HFE)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 等、多くの種類があるが、それぞれの含フッ素溶媒が有機半導体にどのような影響を与えるかについて系統的な研究はなされていなかった。そこで今回、我々は各種含フッ素溶媒の親フッ素性を測定し、有機トランジスタ素子に与える影響との相関を評価した。その結果、溶媒の親フッ素性が高い程、有機半導体へのダメージ性が低い傾向を確認した。

The deteriorations of carrier mobility of organic thin film transistors after immersing into various solvents containing fluorine were investigated. The deteriorations showed the correlation with the fluorophilicity, the partition ratio between solvents containing fluorine and without fluorine. The fluorophilicity will be a useful parameter for screening the process solvent.

\*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所 新商品第2グループ エレクトロニクスチーム

\*\*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所 価値創造グループ ライフサイエンスチーム

\*\*\*旭硝子株式会社 化学品カンパニー 戦略企画室 事業戦略統括グループ 事業推進グループ技術調査チーム

## 1. 緒言

近年、印刷法によって素子を作製するPrinted Electronics技術に関する研究開発が盛んになされている<sup>[1]</sup>。印刷法は高い生産性と高い材料利用効率を両立できる期待がある一方で、溶液の重ね塗りの困難さがつきまとい、下地にダメージを与えずに積層できる材料が必須となる。特に、有機薄膜トランジスタ (Organic Thin Film Transistor: OTFT) の作製において、有機半導体にダメージを与えずに溶液塗布できる材料が求められており、この用途において含フッ素材料の適用例が多く報告されている<sup>[2]</sup>。

OTFTは素子構成において、トップゲート型とボトムゲート型の二種類に分けられる。トップゲート型OTFTでは、有機半導体膜の上にゲート絶縁膜を成膜する必要があり、この用途では有機半導体に不活性なフッ素ポリマーCYTOPの適用例が数多く報告されている<sup>[3]</sup>。トップゲート型OTFTのゲート絶縁膜としてCYTOPはデファクトスタンダードに最も近い位置にあるが、現状ではソース・ドレイン電極へのコンタクトホール開口にドライエッチングが必要となるため、フォトリソパターニングや印刷パターニングといったウェットプロセスによる微細加工が求められている。

CYTOPの低ダメージ性を維持しつつ、感光性等の機能を付与するためには、新たな含フッ素樹脂を設計する必要がある。この検討を始めるに当たり、我々はCYTOPが持つ低ダメージ性は、含フッ素溶媒に依るところが大きいことに注目した。含フッ素溶媒には、フルオロカーボン (FC)、ハイドロフルオロカーボン (HFC)、ハイドロフルオロエーテル (HFE)、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 等、多くの種類があるが、それぞれの含フッ素溶媒が有機半導体にどのような影響を与えるかについて系統的な研究はなされていない。現在、OTFTの作製プロセスで低ダメージ性が確認されている含フッ素溶媒はCT-Solv180 (FC) とCT-Solv100E (HFE) (Fig.1参照) の二種類のみであり、これらへの溶解可能性を前提とすると樹脂設計に大きな制限がかかる。含フッ素溶媒は、水や一般的な有機溶媒には混ざらず、“親フッ素性 (Fluorophilicity, Pf)” の高い材料のみを溶解するという特徴を有しており、中島等によって2012年にHPLCによる親フッ素性の定量化方法を報告している<sup>[4]</sup>。そこで我々は、樹脂設計の幅を広げるために、種々の含フッ素溶媒の有機半導体へのダメージ性を調査し、溶媒のパラメータで整理する検討を行った。

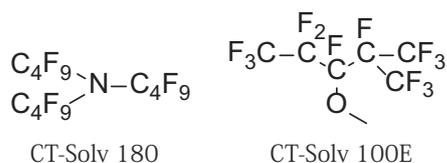


Fig.1 Structure formula of CT-Solv180 and CT-Solv100E.

## 2. 実験

### 2.1 有機薄膜トランジスタの作製

ゲート絶縁膜およびゲート電極として、熱酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ , 100nm / 500nm) 付き  $\text{n}^+\text{-Si}$  基板を用いた。この基板を10mm×20mmに切断し、アセトン、IPA中で超音波洗浄を10min行った後、グローブボックス内にて  $\beta$ -フェネチルトリクロロシラン ( $\beta$ -PTS) のトルエン溶液に18時間浸漬し、自己組織化単分子膜 (SAM膜) を成膜した。次に、トルエン、IPA、アセトン中で超音波洗浄を5分ずつ行い、最後に120°C×5分のホットプレートベークを行った。

有機半導体膜は、エッジキャスト法により成膜した<sup>[5]</sup>。SAM処理した基板の上に洗浄した5mm×10mm×t0.7mmのガラス片を置き、75°Cに加熱しながら、濃度0.05wt.%の3,11-Didecyldinaphtho[2,3-d:2',3'-d']benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene (C10-DNBDT) (Fig.2参照)<sup>[6]</sup>の3-クロロチオフェン溶液をガラス片周辺に2滴滴下し、10分間静置した。その後、ガラス片を除去し、有機半導体膜を偏光顕微鏡で観察し、結晶サイズや配向を確認し、最後に、110°C×8時間の真空熱処理を行った。

ソース・ドレイン電極は金のメタルマスク蒸着により成膜した。0.5~3.0Å/secの蒸着レートにて40nm成膜した。

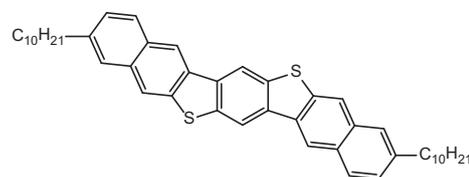


Fig.2 Structure formula of C10-DNBDT.

### 2.2 有機薄膜トランジスタの測定

伝達特性はTable 1に示す条件で測定した。測定装置としてAgilent Technologies製B1500Aを用いた。

Table 1

SiO <sub>2</sub> 膜厚	Gate 電圧 $V_G$	Drain 電圧 $V_D$
100nm	+20V ~ -30V	-30V
500nm	+20V ~ -80V	-80V

### 2.3 有機半導体へのダメージ試験

含フッ素溶媒によるダメージ性は、有機薄膜トランジスタのキャリア移動度 ( $\mu$  [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]) の変化率で数値化した。

まず2.1に記載した手法で作製したOTFTの伝達特性を測定し、次に、各溶媒にOTFTを5分間浸漬した後取り出して、室温で真空乾燥した。乾燥後、再度、伝達特性を測定し、浸漬前後の移動度変化率を算出した。

## 2.4 含フッ素溶媒

2.3の有機半導体へのダメージ試験に用いた溶媒の構造式および各種パラメータ（含フッ素率（Fluorine contents）、Hansen溶解度パラメータ（dD, dP, dH）、分子量（Mw）、親フッ素性（Pf）を**Table 2**に示す。

含フッ素率は溶媒分子中のフッ素原子の割合であり、分子中のフッ素原子の数に19を掛けて、溶媒分子量で割ることで算出した。

Hansen溶解度パラメータ（HSP）は計算ソフトHSPiPを用いて算出した。

親フッ素性（Pf）は、含フッ素溶媒（フッ素相）とフッ素を含有しない有機溶媒（油相）の二相系における試料溶媒の分配係数から算出される。ある溶媒が含フッ素溶媒への親和性が高い場合、その溶媒の親フッ

素性（Pf）は高くなる。本研究では、フッ素を含有しない有機溶媒（油相）として、トルエンを用いた。トルエンは本研究で用いた有機半導体C10-DNBDTの良溶媒であり、ダメージ性の高い溶媒である。含フッ素溶媒（フッ素相）としては、トルエンと相溶しないパーフルオロカーボン（PFC）であるperfluoro（methylcyclohexane）を用いた。この油相/フッ素相の二相系に対して少量の試料溶媒を滴下し、よく混合し、一晩静置した後、各相の試料濃度をガスクロマトグラフィーにより測定した。油相中の試料濃度を $M_F$ 、フッ素相中の試料濃度を $M_P$ とすると、親フッ素性（Pf）は下記の式（1）で表される。

$$Pf = M_F / M_P \quad (1)$$

Table 2. Organic solvents for the immersing test.

Name	Structural formula	Fluorine content	Mw	dD	dP	dH	Fluorophilicity
CT-Solv 180		76%	671.09	12.8	0	0.3	∞
AC2000	$F_3C-(F_2C)_4-CHF_2$	77%	320.05	13	0	0	12
AC6000	$F_3C-(F_2C)_5-C_2H_5$	71%	348.10	13.8	0	0	5.6
CT-Solv 100E		71%	350.08	11.5	3.1	1.1	8.2
Vertrel-XF		75%	252.05	11.6	0	0	3.7
1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctanol (C6-alcohol)	$F_3C-(CF_2)_5-CH_2CH_2OH$	68%	364.10	14.2	0.1	4.6	1.1
AE3000		66%	200.05	14.1	4.3	2.8	0.6
HCFC-225ca/cb(45/55)		47%	202.94	14.1	3.2	1	0.3
Perfluorobenzene		61%	186.05	16	0	0	0.3
Hexafluoro-2-propanol (HFIP)		68%	168.04	17.2	4.5	14.7	0.24
1H, 1H, 7H-perfluoroheptanol	$H-(CF_2)_6-CH_2OH$	69%	332.08	15.1	0	5	0.23
Isopentane		0%	72.15	13.8	0	0	0.18
1H, 1H, 5H-perfluoropentanol	$H-(F_2C)_4-CH_2OH$	65%	232.07	14.9	0.8	7.3	0.1
Isopropyl alcohol (IPA)		0%	60.1	15.8	6.1	16	0.04
PGMEA		0%	132.16	15.6	5.6	9.8	0.02
EDM	$H_3CO-(CH_2CH_2O)_2-CH_2CH_3$	0%	148.2	15.8	5.3	6.1	0.01
1,2-propanediamine		0%	74.12	12.8	7.5	15.2	0.01
ethanol	$CH_3CH_2-OH$	0%	46.07	15.8	8.8	19.4	0

### 3. 含フッ素率によるダメージ性の整理

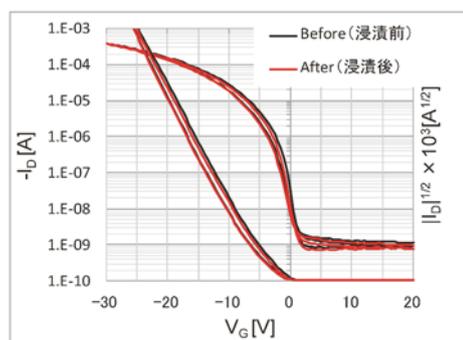
我々はまず、含フッ素溶媒特有のパラメータである含フッ素率が有機半導体への低ダメージ性に大きく影響すると考えた。

溶媒として、CT-Solv180 (含フッ素率76%) と Perfluorobenzene (PFB, 含フッ素率61%) を用いたときの伝達特性をFig.3に、キャリア移動度 ( $\mu$ ) をTable 3に示す。Fig.3, Table 3より、(A)CT-Solv180への浸漬前後で伝達特性の変化は見られないが、(B)PFBに浸漬すると、 $|I_{Dl}|^{1/2}$ の直線の傾きが大きく低下し、キャリア移動度が大きく低下していることがわかる。この結果は、含フッ素率が高いほど有機半導体へのダメージが小さいとの解釈と整合する。

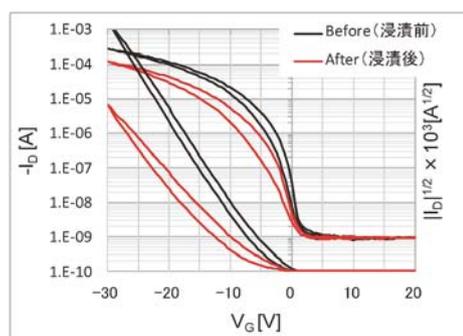
一方で溶媒として、いずれも含フッ素率68%の含フッ素アルコールである、C6-alcohol、HFIPを用いたときの伝達特性をFig.4に、 $\mu$ をTable 4に示す。

同じ含フッ素率であるにも関わらず、(C)C6-alcoholでは浸漬前後において伝達特性、キャリア移動度に変化は見られなかったが、(D)HFIPに浸漬した場合には、 $\mu$ が大きく低下し、閾値電圧 ( $V_{th}$ ) もシフトしていた。この結果は、含フッ素率が高いほどダメージ性が低いとは、一概には言えないことを示す。

Table 2に記載した全ての溶媒を、縦軸に含フッ素率 (Fluorine contents)、横軸に分子量を取ったグラフにプロットし、ダメージ性の程度を書き添えたマップをFig.5に示す。含フッ素率が高い程ダメージ性が低い傾向は見えるが、含フッ素率が60~70%の領域では、ダメージ性が低い溶媒とダメージ性が高い溶媒が混在しており、分子量が低い程、ダメージ性が高い傾向が見て取れる。これは、一般的に分子量が低い程、拡散係数が高く、有機半導体膜の結晶粒界等へ浸透しやすいためと解釈することができる。今回用いた含フッ素アルコールは二種類ともこの領域にあり、分子量の違いでダメージ性に大きな差が生じたと考えられる。



(A)

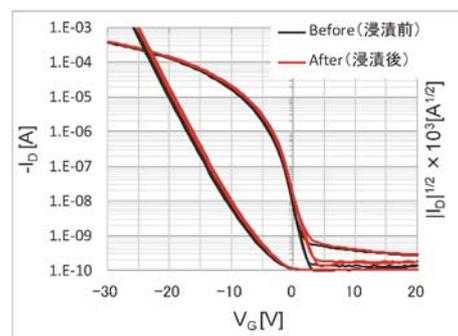


(B)

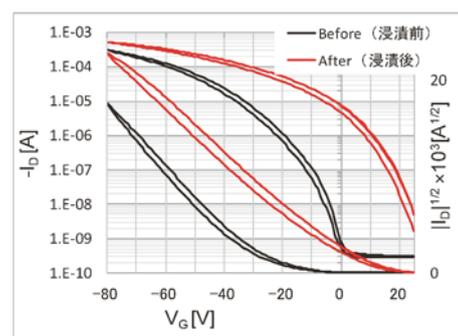
Fig.3 Transfer characteristics of OTFT before/after immersion in (A) CT-Solv 180 and (B) PFB.

Table 3. Carrier mobility  $\mu$  of OTFT before/after immersion in (A) CT-Solv 180 and (B) PFB.

	(A)	(B)
Before immersion	3.3 [cm <sup>2</sup> /Vs]	2.3 [cm <sup>2</sup> /Vs]
After immersion	3.4 [cm <sup>2</sup> /Vs]	1.5 [cm <sup>2</sup> /Vs]



(C)



(D)

Fig.4 Transfer characteristics of OTFT before/after immersion in (C) C6-alcohol and (D) HFIP.

Table 4. Carrier mobility  $\mu$  of OTFT before/after immersion in (C) C6-alcohol and (D) HFIP.

	(C)	(D)
Before immersion	3.8 [cm <sup>2</sup> /Vs]	3.5 [cm <sup>2</sup> /Vs]
After immersion	3.7 [cm <sup>2</sup> /Vs]	2.1 [cm <sup>2</sup> /Vs]

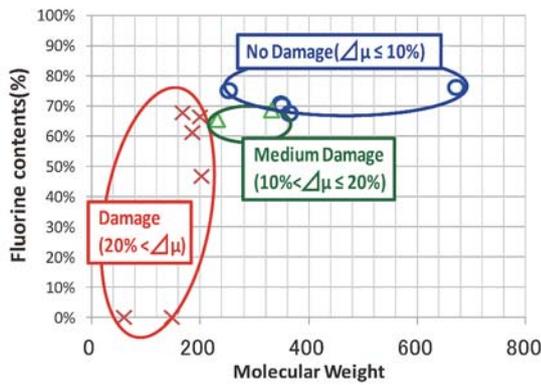


Fig.5 Degrees of damage by each solvent plotted on fluorine contents and molecular weight (C10-DNBDT TFTs).

#### 4. ハンセン溶解度パラメータによるダメージ性の整理

次にHansen溶解度パラメータ (HSP) を用いて、含フッ素溶媒のダメージ性を説明する検討を行った。HSPは通常の溶解度パラメータを拡張した概念であり、分散項dD、極性項dP、水素結合項dHの3次元空間での座標間距離で相溶性を整理したパラメータである。

Table 5に各溶媒のHSPとOTFTデバイスのキャリア移動度変化率 $\Delta\mu$ を示す。また、Fig.6にHSP空間

Table 5. HSP and  $\Delta\mu$  of organic solvents for the immersing test.

Solvents	dD	dP	dH	$\Delta\mu$
CT-solv 100E	11.5	3.1	1.1	32%
CT-solv 180	12.8	0	0.3	2%
AC6000	13.8	0	0	1%
1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctanol	14.2	0.1	4.6	1%
Vertrel-XF	11.6	0	0	-1%
1H,1H,5H-perfluoropentanol	14.9	0.8	7.3	-12%
1H,1H,7H-perfluoroheptanol	15.1	0	5	-16%
AE3000	14.1	4.3	2.8	-34%
Perfluorobenzene	16	0	0	-34%
HCFC-225	14.1	3.2	1	-39%
Hexafluoro-2-propanol	17.2	4.5	14.7	-40%
Isopropylalcohol	15.8	6.1	16	-49%
EDM	15.8	5.3	6.1	-75%

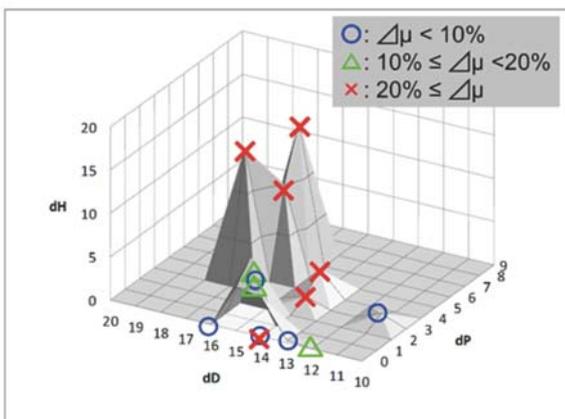


Fig.6 Degrees of damage by each solvent plotted on HSP space.

において各溶媒を3Dプロットした図を示す。○、△、×はそれぞれ $\Delta\mu$ が10%未満、10~20%、20%以上を表している。

Table 4から、HSPとキャリア移動度の変化率の間に明確な傾向は見出せず、Fig.6においても、○、×の境界は不明瞭であった。この結果は、HSPでも有機半導体へのダメージ性を説明するには十分ではないことを示している。

#### 5. 親フッ素性 (Pf) によるダメージ性の整理

次に、各溶媒を、縦軸に親フッ素性 (Pf)、横軸に分子量を取ったグラフにプロットし、ダメージ性の程度を書き添えた結果をFig.7に示す。

Pfが1以上の領域にある溶媒は $\Delta\mu$ が10%以下である一方で、Pfが1未満の領域は $\Delta\mu$ が10%より大きくなった。また、分子量が低い程、 $\Delta\mu$ が大きくなる傾向も見えた。

特に、含フッ素率を用いたダメージ性の整理では矛盾の生じた含フッ素アルコールにおいても、Pfでは矛盾が生じなかった。Pfは、有機半導体へのダメージ性を整理するパラメータとして有用であることを示していると考えた。

今回の評価は、特定の有機半導体 (C10-DNBDT) での実験結果に過ぎないため、ダメージ有無の臨界となるPfは、用いる有機半導体によって異なると推測する。しかし、溶媒を探索する段階においては、これまで考慮されなかったPfを考慮することで効果的なスクリーニングが行えると考えている。

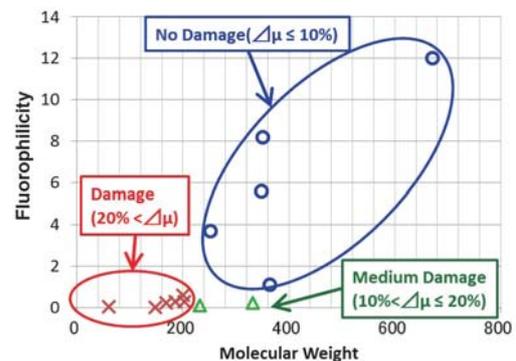


Fig.7 Degrees of damage by each solvent plotted on fluorophilicity (Pf) and molecular weight (C10-DNBDT TFTs).

---

## 6. 結言

---

OTFTを各種溶媒に浸漬し、その前後のキャリア移動度変化を測定した。結果を整理すると、親フッ素性 (Pf) とキャリア移動度変化率の間に、良好な相関があることが確認された。今回用いた材料系では、Pfが1以上の溶媒では、移動度の低下を引き起こさなかった。Pfは、溶媒の有機半導体へのダメージ性を確認する際の有用な指標の一つであると考えられる。

### —引用文献—

- [1] K. Fukuda et al., *Nat. Commun.* 5, 4147 (2014)
- [2] J. Lee et al., *J. Am. Chem. Soc.* 130, 11564–11565 (2008).
- [3] K. Takagi et al., *Org. Electron.* 32, 65-69 (2016).
- [4] Y. Nakajima et al., Abstracts of 20th International Symposium on Fluorine Chemistry 2C-10 (2012).
- [5] T. Uemura et al., *Appl. Phys. Express* 2, 111501 (2009).
- [6] J. Soeda et al., *Appl. Phys. Express* 6, 076503 (2009).