

# 学位論文

## プルロニック系界面活性剤による フォトレジストの剥離および 再付着防止機構

2024年3月

半澤 将希

## 目次

第1章 緒論	
1.1. 洗浄技術.....	1
1.1.1. 洗浄の概要.....	1
1.1.2. 脱着機構.....	1
1.1.3. 吸着防止機構.....	3
1.2. フォトリソグラフィへの応用.....	5
1.2.1. フォトリソグラフィ工程.....	5
1.2.2. フォトレジスト剥離.....	7
1.3. プルロニック系界面活性剤.....	8
1.4. 本論文の目的.....	10
1.5. 参考文献.....	12
第2章 プルロニック系界面活性剤の固体基板への吸脱着挙動	
2.1. 緒言.....	18
2.2. 実験方法.....	19
2.2.1. 試薬.....	19
2.2.2. 静的表面張力測定.....	20
2.2.3. ピレン蛍光プローブ測定.....	20
2.2.4. 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定.....	20
2.2.5. 水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定.....	21
2.3. 結果と考察.....	21
2.3.1. 分子集合体形成有無の検討.....	21
2.3.2. シリカに対するプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動.....	25
2.3.3. 酸化インジウムスズに対するプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動.....	37
2.4. 結言.....	42
2.5. 参考文献.....	43
第3章 フォトレジストの固体基板への再付着防止機構	
3.1. 緒言.....	47
3.2. 実験方法.....	48

3.2.1. 試薬 .....	48
3.2.2. フォトレジスト分散液の調製.....	48
3.2.3. QCM-D 測定 .....	48
3.2.4. AFM 測定 .....	49
3.2.5. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察.....	49
3.2.6. 接触角測定.....	49
3.2.7. 動的光散乱 (DLS) 測定 .....	50
3.2.8. 凍結活断法を用いた透過型電子顕微鏡 (FF-TEM) 観察.....	50
3.2.9. 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定.....	50
3.3. 結果と考察.....	51
3.3.1. プルロニック系界面活性剤無添加でのフォトレジストの吸脱着挙動.....	51
3.3.2. プルロニック系界面活性剤添加によるフォトレジストの吸着防止効果.....	57
3.3.3. フォトレジスト粒子の分散性評価.....	60
3.3.4. フォトレジスト粒子の吸脱着挙動.....	70
3.4. 結言 .....	74
3.5. 参考文献.....	76
第4章 プルロニック系界面活性剤がフォトレジスト膜に及ぼす影響	
4.1. 緒言 .....	79
4.2. 実験方法.....	80
4.2.1. 試薬 .....	80
4.2.2. フォトレジストの製膜.....	80
4.2.3. 接触角測定.....	81
4.2.4. 分光エリプソメトリー (SE) 測定 .....	81
4.2.5. QCM-D 測定 .....	81
4.2.6. 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察.....	81
4.2.7. AFM 測定 .....	82
4.2.8. 閾値処理解析.....	82
4.3. 結果と考察.....	82
4.3.1. フォトレジストの製膜評価.....	82

4.3.2. プルロニック系界面活性剤無添加でのフォトレジストの剥離評価 .....	84
4.3.3. フォトレジスト剥離に及ぼすプルロニック系界面活性剤の添加効果 .....	95
4.4. 結言 .....	107
4.5. 参考文献 .....	109
第5章 総括 .....	113
研究業績 .....	117

## 第 1 章

### 緒論

#### 1.1. 洗浄技術

##### 1.1.1. 洗浄の概要

洗浄は、不要な異物を固体表面などから取り除く操作を指す。その技術は衣類や身体などの生活分野から、電子材料、金属加工や繊維処理などの一般工業分野に至るまで、多岐に渡って活用されている<sup>1,2</sup>。また、分野やプロセスごとにおいても除去すべき異物は異なる。そのため、異物の機械的特性、化学的特性および物理的特性を正しく理解したうえで、固体基質に腐食や変形などのダメージを与えることなく、最適な洗浄方法を選択する必要がある。これは、外観を清浄に保ち、正常な機能を発現させるためだけではなく、洗浄プロセス上におけるタクトの短縮やコストの削減といった経済的効果にも繋がる。代表的な洗浄技術としては、両親媒性分子を用いた界面化学的除去、酸や塩基などを用いた化学的除去、超音波などの機械力を利用した物理的除去、酵素などを用いた生物的除去などがあり、目的に応じて単独や複数の技術を組み合わせて活用される<sup>1</sup>。特に、固／液界面に関する議論は、溶媒、溶存物質、固体の物性、表面形状、温度や pH といった環境に依存して、その挙動は大きく異なるため、相互作用に関するパラメーターを適切に設定することが求められる。また、近年では持続成長可能な社会の実現に向けて、高性能かつ低環境負荷な材料への置き換えも要求されており、これらの要素を網羅した洗浄剤開発の技術的なハードルは高まっている。一方で、一般工業分野においては洗浄性能、コストおよびプロセスの観点から有機溶剤や強力な酸・塩基による洗浄が行われており、生活分野と比較しても洗浄剤の代替が進みづらい課題がある。

##### 1.1.2. 脱着機構

洗浄における脱着機構は、分離型洗浄、溶解型洗浄ならびに分解型洗浄の 3 種類に大別される<sup>2</sup>。1 つ目の分離型洗浄には、主に界面活性剤が使用される。界面活性剤は、化学構造中に親水部と疎水部を有する両親媒性分子の 1 つであり、界面への吸着能および自己組織化能を有する<sup>3</sup>。これらの機能は界面活性剤を少量添加することで発現できるため<sup>4</sup>、界面活性剤はプロセス材料から最終製品に至るまでの幅広い製品群に添加されている。同様に、洗浄分野においても界面活性剤は欠かせない添加剤として利用されている。界面活性剤を用いた洗浄機構では、ローリングアップ機構により汚れを分離することがよく知られてい

る。これは、Fig. 1-1 に示すように、洗浄剤中で油滴が縮まり、浮力で浮き上がって除去される挙動である。界面活性剤が汚れならびに固体表面に吸着することで、油／水界面張力  $\gamma_{ow}$  ならびに水／固体界面張力  $\gamma_{sw}$  をそれぞれ低下させる。これにより、3 相の交点は油滴の内側に向かって移動し、油滴の接触角は次第に大きくなることでローリングアップが進行する<sup>5</sup>。また、それぞれの表面に吸着した界面活性剤は、汚れの分散安定化および再付着防止に寄与している。これは、イオン性界面活性剤の場合は静電的、非イオン性界面活性剤の場合は立体的な反発力に起因している<sup>6</sup>。

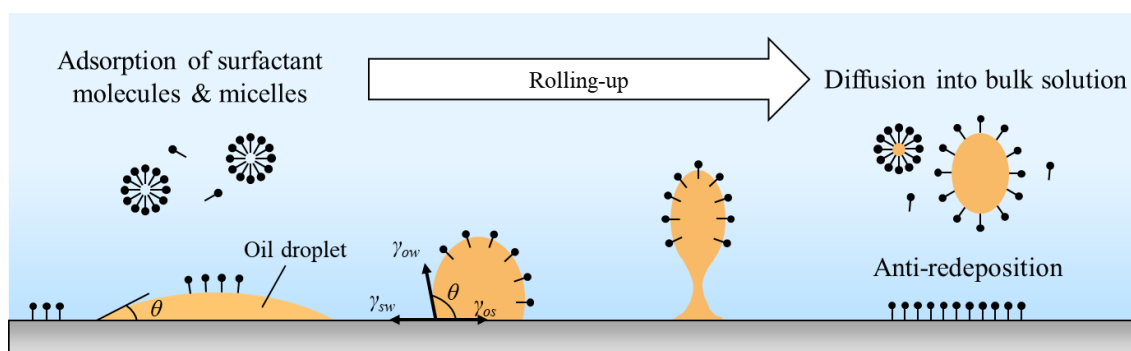


Fig. 1-1 Rolling-up and diffusional mechanism using surfactant aqueous system.

分離型洗浄機構例は、分子鎖が熱運動しやすい低分子量物質で古くから検討されている一方、近年では樹脂などの高分子量物質を対象として検討されている。Baglioni らの研究グループは、樹脂の洗浄において、基板上で高分子薄膜が自発的に球状集合体を形成する脱濡れ<sup>7,8</sup>のプロセス (Fig. 1-2) に注目している<sup>9-11</sup>。溶液組成としては、水／有機溶媒 (ポリマーの良溶媒) / 界面活性剤の 3 要素から構成される場合が多い。これは、ポリマーに対して良溶媒である有機溶媒がポリマーフィルムに浸透することでポリマーフィルムの熱揺らぎの活性化エネルギーを減少させ、さらに界面活性剤により相間の界面エネルギーを低下させることで、脱濡れが駆動するためである<sup>7</sup>。



Fig. 1-2 Dewetting processes of Polymer film on solid surface.

その他にも、マイクロバブルと界面活性剤を用いることで、バブルの安定性が向上し、気液界面に汚れを取り込みやすくなり、洗浄性が向上する報告例<sup>12</sup>や、水／高級アルコール

／界面活性剤のエマルションを用いることで、無極性および低極性の油性汚れの洗浄性が向上する報告例<sup>13</sup>もあるように、界面活性剤は汚れの洗浄性に大きく影響を及ぼす。

2つ目の溶解型除去は、汚れを水や有機溶剤に溶解させる洗浄方式であり、その汚れの種類によって選択すべき洗浄液の種類などが大きく異なる。水溶性汚れでは、水系の洗浄組成により溶解させることが可能である一方、油脂や機械油の除去には有機溶剤の使用が効果的である。塩素系溶剤の溶解力は高い一方、人体毒性と環境影響に課題がある。

3つ目の分解型洗浄は、分子レベルの汚れではない構造にまで分解するものであり、作用が強力な化学変化を伴うために固体基板へのダメージを考慮しなければならない。すなわち、デリケートな固体に対しては分解型洗浄で処理することは困難である。また、分解型洗浄には、紫外線、オゾン、プラズマ洗浄も含まれる。

### 1.1.3. 吸着防止機構

清浄な表面を達成するには、基板からの異物の脱着だけでなく、脱離した異物の基板への吸着を防止する必要がある。固体表面への吸着防止は昔から広く研究対象とされており、表面の親水性／疎水性、汚れの種類や温度などに依存する。日用品の繊維洗浄では、汚れや固体粒子の洗浄後における再汚染防止に対して高分子がよく添加されている。とりわけ、その中でもセルロースやエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドベースの高分子がよく用いられている<sup>5,6,14</sup>。これらの高分子材料は、繊維表面に吸着することで汚れ分子との反発力を増大させるとともに、ポリマーマトリックス内に粒子を閉じ込める機能を有する<sup>14</sup>。

高分子の吸着構造体の1つにポリマーブラシが知られている<sup>15</sup>。ポリマーブラシ (Fig. 1-3) は、表面または界面にポリマー分子の一端を何らかの方法で吸着させ、グラフト点の密度を高くすることで鎖が界面から伸びた構造を指す。結合している界面から垂直方向にポリマーが伸長している状態は、溶液中でのポリマーの挙動とは全く異なり、生体適合性、細胞結合性、サイズ排除特性、低摩擦特性、タンパク質の固定化能、刺激応答性といった特異的な機能を有する<sup>16</sup>。また、ポリマーブラシの中で最も重要な点は、溶媒の存在である。溶媒が存在すると、ポリマー鎖の伸長に及ぼす要因として、溶媒に対する親和性（良溶媒／貧溶媒）が挙げられる。溶媒が存在しない場合、鎖が過剰に充填されるのを避けるために、界面から鎖は伸びていなければならない<sup>15</sup>。鎖が固体基板に結合するメカニズムは、鎖が基質に化学的に結合（化学吸着）している場合や弱く引き付けられて結合（物理吸着）している場合が挙げられる。

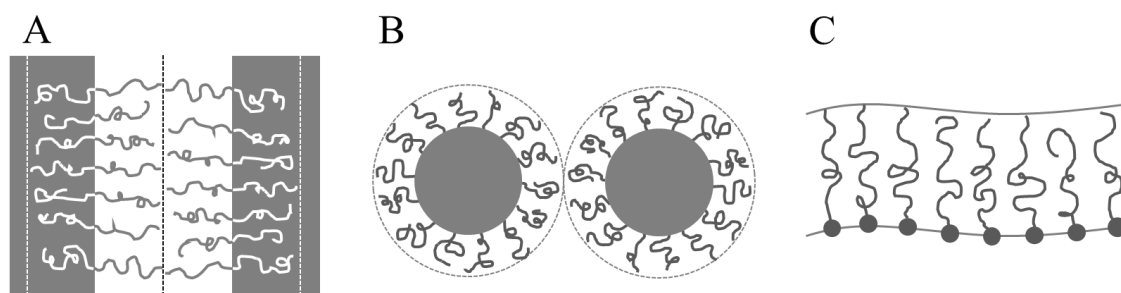


Fig. 1-3 Polymer brush (A: lamellar phase, B: dispersion stabilization, and C: adsorption structure).

グラフトされたポリマーの密度が高い場合、互いの立体効果によりポリマーが伸長することでブラシ構造が形成される一方、グラフト密度が低い場合にはマッシュルーム構造やパンケーキ構造を形成することが知られている<sup>15-17</sup>。これらの構造の違いは、前述したブラシ構造の特性<sup>17</sup>を大きく低下させる可能性があり、高密度なブラシ構造を形成させる研究が盛んに行われている。

これらのポリマーブラシは、生体分野における吸着防止にも役立てられている。バイオインターフェイス構築のためには、リガンドとの特異的相互作用以外に働く非特異的吸着を極限まで低下させることが重要とされている<sup>18</sup>。これまで、非特異的反応のブロッキング剤として、アルブミンやカゼイン、ゼラチンのようなタンパク質、デキストランのような多糖など天然高分子が検討されてきた<sup>19</sup>。水溶性の合成高分子に関する取り組みも多く、近年ではポリ(2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン)<sup>20</sup>やポリ(アクリル酸2-メトキシエチル)<sup>21</sup>などの新しく設計された材料も開発されてきている。ポリエチレングリコール(PEG)はこれらの中でも古くから研究されており、PEGによる修飾は、PEGの片末端を表面に固定してポリマーブラシにより行われている。PEGブラシの形成により、界面自由エネルギーが低下し、また排除体積効果の影響により、非特異的吸着が抑制される。さらに、PEGは他の水溶性高分子と比較して $\chi$ パラメーターが小さく、水との相溶性が非常に高い。また、Floryの希薄溶液理論<sup>22</sup>によると、PEGの水中における第二ビリアル係数がきわめて大きく、水中できわめて広がったコンフォメーションをとることを示す<sup>23</sup>。これらの排除体積効果と、中性であるPEGを表面に固定するとその表面を静電的に遮蔽することでタンパク質や細胞の吸着が抑制される。代表的なPEGの固定化法には、grafting to法、grafting from法、ブロック共重合体の吸着、グラフトポリマーの吸着、星形ポリマーや高分子ミセルの吸着などが挙げられる<sup>24</sup>。



## 1.2. フォトリソグラフィへの応用

### 1.2.1. フォトリソグラフィ工程

洗浄技術はあらゆる産業に用いられており、電子材料分野におけるフォトリソグラフィもその一つである。フォトリソグラフィは、感光性物質を利用した微細加工技術であり、半導体、プリント基板、MEMS および液晶ディスプレイなどの製造に用いられている<sup>25-28</sup>。このフォトリソグラフィ技術による微細加工は、製膜、フォトレジスト塗布、露光、現像、エッチング、フォトレジスト剥離の工程に大別され<sup>26</sup>、その概略図を Fig. 1-4 に示す。製膜物質は目的に応じて使い分けられている。薄膜トランジスタでは、透明電極として酸化インジウムスズ、ゲート電極としてタンタル、クロム、モリブデンまたはアルミニウム、あるいはそれらの合金を使用し、絶縁保護膜には窒化ケイ素などが使用される<sup>29</sup>。一方、半導体ではシリカや銅、コバルト、ニッケル、ポリシリコン、窒化ケイ素などが用いられ、それらの製膜には、熱酸化法、スパッタリング法および化学気相蒸着法などが挙げられる。この製膜工程に続いて、フォトレジストが塗布される。この塗布層は、最初に製膜した物質をエッチングする際の保護膜の役割を果たす。フォトレジストには感光性物質が含有されており、目的パターンを持つマスクを介して露光することにより、部分的に溶解性が変化する。その後、現像液に浸漬させることで溶解性が変化したフォトレジストが目的のパターンを持ち、エッチングを行うことにより下地の膜も同様のパターンを形成する。最後に、フォトレジストは剥離される。このフォトレジスト剥離は、剥離剤浸漬と純水リンスに分けられる。以上の工程において、製膜物質を変えながら数回程度行うことにより目的の回路基板が形成される。

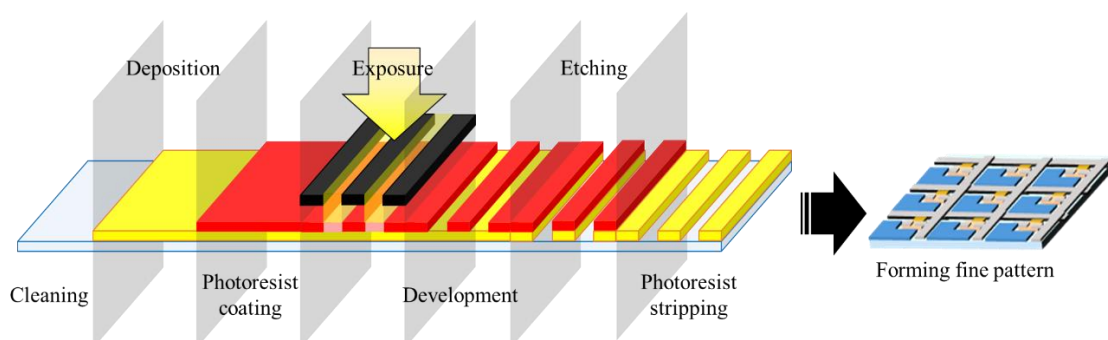


Fig. 1-4 Schematic representation of photolithography processes with a positive-type photoresist for fine pattern formation.

フォトレジスト材料は、主に樹脂、感光剤、溶剤で構成されており、キャストリング溶媒に溶解させて用いられる。キャストリング溶媒には安全性が求められ、現在は酢酸プロピレングリコールメチルエーテル (PGMEA) や乳酸エチルなどが主に使用されている<sup>30</sup>。また、フォトレジストには光や電子線などの照射によって、溶媒に溶けやすくなるものをポジ型、溶けにくくなるものをネガ型<sup>31</sup>と呼ぶ。現在は、一部のネガ型のフォトレジストを除いて高い解像度での微細パターン形成が可能なポジ型が主流となっている。ノボラックタイプのフェノール樹脂と感光剤にナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (DNQ) を含有するフォトレジスト (Fig. 1-5) は、主に紫外領域の g 線 (436 nm) や i 線 (365 nm) の光波長向けであり<sup>32</sup>、最先端分野である数 nm の配線とは異なり、0.3~1.0 μm 程度の配線パターンを形成させるような大規模集積回路や液晶ディスプレイに多用される。DNQ はフェノール樹脂と水素結合しており、アルカリに対する溶解性が抑制されているが、光照射により、窒素を放出してカルベンとなる。その後、ノボラック樹脂にトラップされている水と反応してカルボン酸に変化し、水素結合が消失するため、アルカリ現像液に対して酸塩基中和反応により露光部の溶解性が向上する<sup>33</sup>。そこで適当な強さのアルカリ性水溶液で現像すると露光部分のみが溶解し、基板上にポジ型のレジスト膜が残存する。

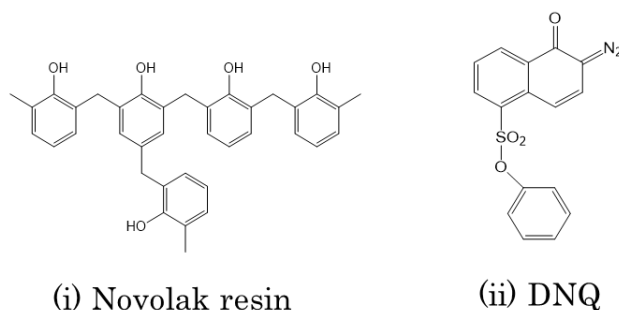


Fig. 1-5 Chemical structure of novolak resin and DNQ.

フォトレジストはエッチング保護の役割を終えると、基板から速やかに剥離する必要がある。今日に至るまでに、多くのフォトレジスト剥離剤が開発されてきている。一般に、フォトレジスト剥離剤には優れた剥離性能が求められ、マイクロメートルからナノメートルサイズの部分的な残存さえも望ましくない。これは、残存したレジストが予期せぬ表面形状や電荷をもたらし、後続のプロセスにおいて断線などの影響を及ぼす可能性があるためである<sup>34</sup>。他にも、配線に用いられる金属への腐食性を有さないこと、引火点が低く安全性が高いこと、水溶性などが求められる<sup>35</sup>。フォトレジストの剥離方法には2種類あり、薬剤で洗浄するウェットプロセスならびにレジストをプラズマアッシング (灰化) して分解洗浄す

るドライプロセスがある。後者のプラズマアッシング処理では酸素プラズマによりシリコンおよび製造途中にある半導体構造材料を酸化させてしまい、材料を傷めやすいことが知られている<sup>36</sup>。

### 1.2.2. フォトレジスト剥離

ウェットプロセスに用いられるフォトレジストの剥離薬液には、アミン系、硫酸系、オゾン水系の剥離剤が挙げられる。アミン系剥離剤は、現在多く使用されている剥離剤<sup>28,35</sup>である。これは、モノエタノールアミンや *N*-メチルアミノエタノール、*N*-メチル-2-ピロリドンなどのアミン類に、ジメチルスルホキシドのような水溶性有機溶媒を組み合わせ使用される<sup>37</sup>。これらのアミン系剥離剤は、樹脂と感光剤との架橋点を切断すると共に、反応して塩を形成することで、フォトレジスト被膜を溶解洗浄する。一方、これらの剥離剤中には、蒸気圧が異なる低沸点成分が多く含むため、使用中での組成変動による剥離性能の低下や、環境負荷、さらには金属への腐食性を有している。硫酸系剥離剤は、硫酸および過酸化水素から構成され、クロム酸、硝酸、リン酸を含有する場合もある。主にドライプロセスであるアッシング後に用いられるため、使用は限定されるが、これらの組み合わせによる剥離能は非常に高い。硫酸系剥離剤では水の濃度が低い場合、金属に対する腐食性はなくなる一方、廃液の環境負荷は非常に大きい<sup>38</sup>。オゾン水系剥離剤は、オゾンによって部分的にフォトレジストのベンゼン環が持つ炭素二重結合をカルボン酸に酸化し、分解洗浄されたフォトレジストを熱水ですすいで基板から除去する方法である<sup>38-40</sup>。高い安全性や基板への腐食性を示さない利点がある一方、フォトレジストの剥離速度は非常に遅い<sup>41</sup>。すなわち、剥離性能、低腐食性および低環境負荷を備えた剥離剤開発が求められている。

現行で使用されているフォトレジスト剥離剤の代替として、炭酸アルキレン系が現在注目されている。炭酸アルキレンは、非プロトン性極性有機溶媒の1種であり、多くの産業用途に利用されている<sup>42-44</sup>。代表的な炭酸アルキレンを Fig. 1-6 に示す。

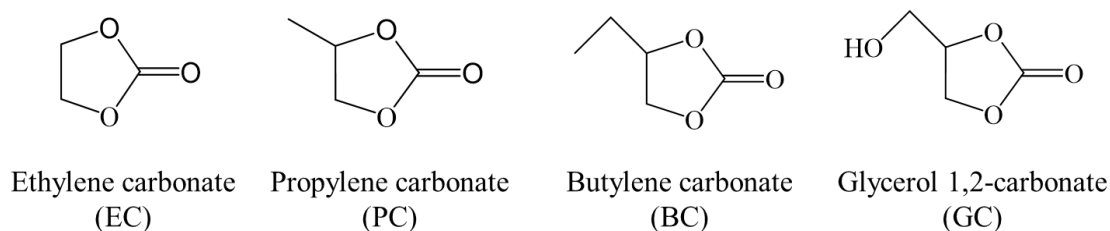


Fig. 1-6 Chemical structure of alkylene carbonates.

炭酸アルキレンの中でも、炭酸エチレン（EC）や炭酸プロピレン（PC）は古くから研究がなされており、それらの物理化学特性を Table 1-1 に示す。引火点や沸点が高いことからハンドリングが容易であることに加えて、分子構造内に酸素原子を多数有することから誘電率や双極子モーメントにおいても、水と比較して非常に高い。また、その他にも低毒性、低臭気、低揮発性、蒸発速度が遅い、生分解性といった特徴を持つ<sup>43</sup>。

Table 1-1. Physical properties of each solvent.<sup>43-46</sup>

Properties	EC	PC	Acetone	Methanol	Water
Boiling point [°C]	248	242	56.1	64.6	100
Melting point [°C]	36.4	-49	-94.7	-98	0
Flash point [°C]	160	135	-20	12	-
Viscosity [mPa·s (25°C)]	2.56 <sup>a)</sup>	2.50	0.30	0.54	0.89
Dielectric constant [F m <sup>-1</sup> ]	90.5 <sup>b)</sup>	65.5 <sup>c)</sup>	21	33	78.3
Dipole moment [D]	4.81	5.36	2.85	1.68	1.85

<sup>a</sup> Supercooled liquid

<sup>b</sup> 40°C

<sup>c</sup> 25°C

フォトレジストの剥離剤としては、水への溶解性、低毒性、中性による基板への腐食性を持たず、またフォトレジストに対しても優れた剥離性能を有することから新規の剥離剤として注目されている。しかし、アミン系剥離剤と比較して、化学反応でフォトレジストを塩として溶解させることができない。フォトレジストは水に不溶性を示すことから、後続の純水リンスの際に剥離したフォトレジストが基板に再び付着する問題が指摘されており、界面活性剤や高分子などの添加剤による改善が期待されている。

### 1.3. プルロニック系界面活性剤

プルロニック系界面活性剤は、ポリエチレンオキシド（PEO）鎖とポリプロピレンオキシド（PPO）鎖からなる非イオン性の左右対称なトリブロック型共重合体（PEO<sub>x</sub>PPO<sub>y</sub>PEO<sub>x</sub>）である。プルロニック系界面活性剤の構造式を Fig. 1-7 に示す。プルロニック系界面活性剤は、PEO 鎖と PPO 鎖の重合度や鎖長比により組み合わせを変えられることから、目的の鎖長や親水性に合わせた分子設計が可能である。また、プルロニック系界面活性剤は、優れた洗浄作用、分散安定性、起泡性、乳化作用、潤滑性を有するため、幅広い産業で使用されて

いる<sup>47</sup>。

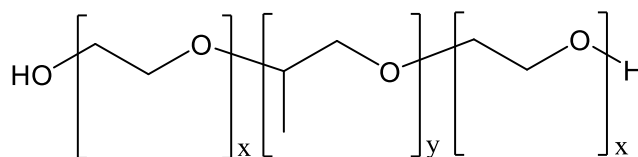


Fig. 1-7 Chemical structure of triblock Pluronic surfactant (PEO<sub>x</sub>PPO<sub>y</sub>PEO<sub>x</sub>).

プルロニック系界面活性剤の溶液物性に関する研究は、様々な手法で検討されている。表面張力測定や蛍光測定から、濃度増加に伴い単分子ミセル、多分子ミセルを形成することが知られている<sup>48,49</sup>。この多分子ミセルは、コロナ部（親水部の PEO 鎖）とコア部（疎水部の PPO 鎖）から成り、プルロニック系界面活性剤が形成するミセルはその熱的安定性や生体への適合性からドラッグデリバリーシステム等への応用が期待されている<sup>50</sup>。加えて、プルロニック系界面活性剤のミセルを小角 X 線散乱 (SAXS) で評価した例も複数報告されており、PEO 鎖と PPO 鎖は、化学構造の類似性の観点から、電子密度はほぼ同等であることが分かっている<sup>51,52</sup>。

これらのプルロニック系界面活性剤が形成するミセルを鋳型として中空粒子を作成する報告<sup>53,54</sup>も多いことから、生体分野から材料分野にまで幅広く利用されている。近年では、非水系での検討も行われており、水/有機溶媒/プルロニック系界面活性剤の 3 成分系及び有機溶媒を 2 種類含有した 4 成分系での臨界ミセル濃度 (CMC) を検討した例もあり、*D*-グルコース、グリセロール及び炭酸プロピレンの濃度が増加するにつれて、CMC が低くなる報告がある<sup>55</sup>。さらに、イオン液体の硝酸エチルアンモニウム中においても、臨界ミセル温度 (CMT) が存在する報告がなされており、常温では低濃度でランダムコイル状、高濃度でも同様のコンフォメーションやラメラ小胞を形成することが分かっている<sup>56</sup>。

プルロニック系界面活性剤の固/液界面に対する吸脱着挙動は、マイカやシリカなどの親水性基板<sup>57-59</sup>やポリスチレンや自己組織化単分子膜などの疎水性基板<sup>56,60,61</sup>などに対して古くから研究がなされてきている。親水性基板に対しては PPO 鎖または PEO 鎖と PPO 鎖の両セグメントが吸着し、疎水性基板に対しては疎水性相互作用により PPO 鎖が吸着することが知られている。また、プルロニック系界面活性剤は、親水性基板よりも疎水性基板に対しての方がより密にパッキングできるため、膜厚や吸着量は大きくなる傾向がある。特に、疎水性基板や一部の親水性基板に対しては、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定による Alexander de Gennes (AdG) 理論<sup>62-64</sup> および Milner-Witten-Cates (MWC) 理論<sup>64-66</sup> の解析により、PPO 鎖を基板に吸着させ、PEO 鎖を溶液側に伸長させたポリマーブラシ構造を形成することが

確認されている<sup>59</sup>。また水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定により、Kelvin-Voigt モデルに基づく粘弾性解析を行った例では、基板の疎水性が高くなるにつれて、膜厚、吸着層の粘度、ずり弾性率の全てのパラメーターにおいて大きくなる挙動が確認されている<sup>67</sup>。加えて、QCM-D により、時間経過に伴って吸着量が増大していき、マッシュルーム構造からブラシ構造に変化していく過程を明らかにした。その他の基板においても、繊維または製紙工程に用いられるポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレートやナイロンなどに対して QCM-D や AFM を用いた研究も行われており、基板の疎水性の吸着量の相関が関連付けられた<sup>68,69</sup>。これらの疎水性表面に対する高い吸着能から、分散安定化剤にも多く使用され、溶液側に伸長した PEO 同士の立体斥力効果が安定化に寄与している<sup>70</sup>。さらに、プルロニック系界面活性剤はタンパク質の非特異的吸着の防止剤としても長く研究されている<sup>71,72</sup>。これは、前述したブロック共重合体の吸着であり、吸着の駆動力として疎水性相互作用を利用している。これらの研究から、パッキング密度および膜厚が大きいほどタンパク質の吸着防止能に優れることが報告されている。

非水溶媒中での固/液界面に関する研究も少数報告されている。イオン液体である硝酸エチルアンモニウム (EAN) 中では、P-65 (PEO<sub>19</sub>PPO<sub>30</sub>PEO<sub>19</sub>) ならびに L-81 (PEO<sub>3</sub>PPO<sub>43</sub>PEO<sub>3</sub>) がシリカ基板上でブラシ構造を形成していることが AdG 理論を用いて証明された<sup>56</sup>。また、自由連結鎖モデル<sup>73,74</sup> を適用させると、Kuhn 長が短いことから、EAN に対して良溶媒<sup>75</sup> であると結論付けられた。水/エタノール混合溶媒中においても水中と同様に、プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖および PPO 鎖が長いほど疎水性自己組織化膜 (SAM) 上での膜厚が大きくなることが確認されている<sup>76</sup>。また、エンジンオイル中における PTFE 粒子の分散剤としても検討されている<sup>77</sup>。プルロニック系界面活性剤は PTFE 表面とバルク界面に親油基である PPO 鎖を配向させた二重層を形成する上で、PPO 鎖の割合や分子量が重要な因子であると報告された。

#### 1.4. 本論文の目的

これまで述べてきたように、洗浄技術は多くの分野で利用されてきており、電子材料分野におけるフォトリソグラフィ工程もその 1 つである。主に樹脂で構成されているフォトレジストの剥離剤には、アミン系薬液の使用が主流とされているが、基板への腐食性や環境負荷が大きい。これらの欠点を克服し、水やフォトレジストとの相溶性を示す炭酸エチレン (EC) や炭酸プロピレン (PC) は、新規の剥離剤として注目されている。一方、剥離後の基板を純水で洗浄する際に、剥離したフォトレジストが基板に再付着する問題が指摘されている。吸着防止剤として、プルロニック系界面活性剤が期待されているが、その洗浄機構

は明らかになっていない。

したがって、本学位論文では、フォトレジストの洗浄課題の克服に向けて、プルロニック系界面活性剤による剥離機構の解明を目的とした。第2章では、プルロニック系界面活性剤の固体基板に対する吸脱着挙動をECおよびPCの混合有機溶媒中で評価した。第3章では、フォトレジストの固体基板への吸脱着挙動、ならびにプルロニック系界面活性剤を用いたフォトレジストの吸着防止機構を検討した。第4章では、実用に向けて、製膜したフォトレジストの脱着機構に対する炭酸アルキレンおよびプルロニック系界面活性剤の添加効果を検証した。

## 1.5 参考文献

1. 坂本一民, やさしい洗浄の基礎, *J. Soc. Cosmet. Chem. Jpn.* 2012, **46**, 7–16.
2. 大矢勝, 洗浄のメカニズム, *表面技術*, 2009, **60**, 85–89.
3. G. Tsagkaropoulou, F. J. Allen, S. M. Clarke, P. J. Camp, Self-Assembly and Adsorption of Cetyltrimethylammonium Bromide and Didodecyldimethylammonium Bromide Surfactants at the Mica-Water Interface, *Soft Matter*, 2019, **15**, 8402–8411.
4. 近藤行成, 界面活性剤の定義と種類, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 2016, **89**, 59–63.
5. D. Bajpai, V. K. Tyagi, Laundry Detergents: An Overview, *J. Oleo Sci.*, 2007, **56**, 327–340.
6. M. Paderes, D. Ahirwal, S. F. Prieto, Natural and Synthetic Polymers in Fabric and Home Care Applications, *Phys. Sci. Rev.*, 2017, **2**, 203–234.
7. X. Ma, R. Crombez, M. Ashaduzzaman, M. Kunitake, L. Slater, T. Mourey, J. Texter, Polymer Dewetting via Stimuli Responsive Structural Relaxation–Contact Angle Analysis, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10356–10358.
8. D. Gentili, G. Foschi, F. Valle, M. Cavallini, F. Biscarini, Applications of Dewetting in Micro and Nanotechnology, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4430–4443.
9. M. Baglioni, C. Montis, F. Brandi, T. Guaragnone, I. Meazzini, P. Baglioni, D. Berti, Dewetting Acrylic polymer Films with Water/Propylene Carbonate/Surfactant Mixtures – Implications for Cultural Heritage Conservation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **17**, 23723–23732.
10. M. Raudino, N. Giambianco, C. Montis, D. Berti, G. Marletta, P. Baglioni, Probing the Cleaning of Polymeric Coating by Nanostructured Fluids: A QCM-D Study, *Langmuir*, 2017, **33**, 5675–5684.
11. M. Baglioni, C. Montis, D. Chelazzi, R. Giorgi, D. Berti, P. Baglioni, Polymer Film Dewetting by Water/Surfactant/Good-Solvent Mixtures: A Mechanistic Insight and Its Implications for the Conservation of Cultural Heritage, *Angew. Chem.*, 2018, **130**, 7477–7481.
12. 藤本明弘, 服部香名子, 大矢勝, マイクロバブル洗浄への界面活性剤の添加効果, *繊維消誌*, 2016, **57**, 838–843.
13. 藤本明弘, 大矢勝, 界面活性剤/高級アルコール/水系の希薄エマルジョンによる油性汚れの洗浄性, *繊維消誌*, 2016, **58**, 678–685.
14. K. C. Cheng, Z. S. Khoo, N. W. Lo, W. J. Tan, N. G. Chemmangattuvalappil, Design and Performance Optimisation of Detergent Product Containing Binary Mixture of Anionic-Nonionic Surfactants, *Heliyon*, 2020, **6**, 1–13.



15. S. T. Milner, Polymer Brushes, *Science*, 1991, **251**, 905–914.
16. R. Barbey, L. Lavanant, D. Paripovic, N. Schüwer, C. Sugnaux, S. Tugulu, H. -A. Klok, Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 5437–5527.
17. W. J. Brittain, B. Zhao, Polymer Brushes: Surface-Immobilized Macromolecules, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, 677–710.
18. K. Uchida, H. Otshuka, M. Kaneko, K. Kataoka, Y. Nagasaki, A Reactive Poly(Ethylene Glycol) Layer to Achieve Specific Surface Plasmon Resonance Sensing with a High S/N/ Ratio: The Substantial Role of a Short Underbrushed PEG Layer in Minimizing Nonspecific Adsorption, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 1075–1080.
19. R. Edwards, *Immunodiagnosics Oxford University Press*, Oxford, 1999.
20. J. Watanabe, K. Ishihara, *Biointerface, bioconjugation, and biomatrix based on bioinspired phospholipid polymers*, Handbook of Nanostructured Biomaterials and Their Applications in Nanobiotechnology, 2005.
21. M. Tanaka, Design of Novel Biointerfaces (I), Blood Compatibility of Poly(2-methoxyethylacrylate), *Bio-Med. Mater. Eng.*, 2004, **14**, 427–438.
22. P. J. Flory, *Principle of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
23. J. H. Lee, H. B. Lee, J. D. Andrade, Blood Compatibility of Polyethylene Oxide Surfaces, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, **20**, 1043–1073.
24. 長崎幸夫, 生体適合性ポリエチレンゴール表面の構築, *高分子*, 2012, **61**, 1–6.
25. F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, J. M. Shaw, Characterization of Positive Photoresist, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1975, **22**, 445–452.
26. R. W. Sabnis, Color Filter Technology for Liquid Crystal Display, *Displays*, 1999, **20**, 119–129.
27. J. O'Brien, P. J. Hughes, M. Brunet, B. O'Neill, J. Alderman, B. Lane, A. O'Riordan, C. O'Driscoll, Advanced Photoresist Technologies for Microsystems, *J. Micromech. Microeng.*, 2001, **11**, 353–358.
28. C. -Y. Chu, T. -J. Hsu, T. -H. Chiang, Y. -M. Wang, S. -C. Wang, P. -F. Yang, J. -K. Fang, Development of New Photoresist Stripping Agent, *2014 9th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference*, 2014, 408–410.
29. Y. Suzuki, Introduction of the Liquid Crystal Display Engineering (i), *J. Adv. Sci.*, 1997, **9**, 1–11.
30. 伊藤洋, *レジスト材料*, 共立出版, 2005.

31. 野々垣三郎, *微細加工とレジスト*, 共立出版, 1987.
32. 征矢野晃雅, フォトリジスト材料における高分子材料技術, *日本ゴム協会誌*, 2012, **85**, 33–39.
33. 齋藤誠二, 石黒啓太, 高橋聖司, 河野昭彦, 関口淳, 谷口克人, 田中初幸, 堀邊英夫, ノボラック系ポジ型レジストにおける現像温度とレジスト特性との関係, *高分子論文集*, 2012, **69**, 639–645.
34. S. C. Kim, H. Yuvaraj, Y. T. Jeong, C. Park, S. W. Kim, K. T. Lim, The Effect of Ultrasonic Agitation on the Stripping of Photoresist Using Supercritical CO<sub>2</sub> and co-Solvent Formulation, *Microelectronic Engineering*, 2009, **86**, 171–175.
35. H. Ota, H. Otsubo, M. Yanagi, H. Fujii, Y. Kamimoto, A New Eco-Friendly Photo Resist Stripping Technology Using, *IEICE TRANS. Electron.*, 2010, **E93-C**, 1607–1611.
36. 芦田義孝, 半導体・液晶産業への UV の応用, *照明学会誌*, 1997, **81**, 567–570.
37. 佐々木保飛, 河野昭彦, 大坪博文, 柳基典, 堀邊英夫, 炭酸エチレンへのエチレングリコール添加によるレジスト除去速度の向上, *高分子論文集*, **69**, 528–534.
38. H. Hiribe, M. Yamamoto, Y. Goto, M. Miura, S. Tagawa, Removal Characteristics of Resists Having Different Chemical Structures by Using Ozone and Water, *J. Appl. Phys.*, 2009, **48**, 1–4.
39. Y. Goto, Y. Angata, A. Kono, N. Makihara, K. Koike, H. Horibe, Removal of Ion-Implanted Resists Using High Concentration Wet Ozone, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2012, **25**, 445–448.
40. K. Matsuura, T. Nishiyama, E. Sato, M. Yamamoto, M. Takahashi, K. Koike, H. Horibe, Degradation of Polymers for Resist Using Microbubbles on Ozonized Water, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2015, **28**, 299–301.
41. T. Kamimura, H. Muraoka, Y. Yamana, Y. Matura, H. Horibe, Stripping of the Positive-tone Diazonaphthoquinone / Novolak Resist Using Laser Irradiation from Visible to Near Infrared Wavelength. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 2012, **25**, 741–746.
42. A. -A. Shaikh, S. Sivaram, Organic Carbonates, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976.
43. Y. Chernyak, Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 416–418.
44. J. H. Clements, Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 663674.
45. D. R. Lide, ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87<sup>th</sup> Edition*, CRC Press, 2006.
46. A. I. Vogel, *A Text-Book of Practical Organic Chemistry. 5<sup>th</sup> Edition*, Pearson, 1996.
47. I. R. Schmolka, A Review of Block Polymer Surfactants, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1977, **54**, 110–

116.

48. P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, Hatton, T. A. Surface Activity of Poly (Ethylene Oxide)-*block*-Poly(Propylene oxide)-*block*-Poly(Ethylene Oxide) Copolymers, *Langmuir*, 1994, **10**, 2604–2612.
49. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, Micellization of Poly (Ethylene Oxide)-*block*-Poly(Propylene oxide)-*block*-Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2414–2425.
50. K. M. Park, J. W. Bae, Y. K. Joung, J. W. Shin, K. D. Park, Nanoaggregate of Thermosensitive Chitosan-Pluronic for Sustained Release of Hydrophobic Drug, *Colloids Surf. B*, 2008, **63**, 1–6.
51. D. Löf, M. Tomšič, O. Glatter, G. F. -Popovski, K. Schillén, Structural Characterization of Nonionic Mixed Micelles Formed by C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> Surfactant and P123 Triblock Copolymer, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5478–5486.
52. S. Costanzo, A. D. Sarno, M. D'Apuzzo, P. R. Avallone, E. Raccone, A. Bellissimo, F. Auremma, N. Grizzuti, R. Pasquino, Rheology and Morphology of Pluronic F68 in Water, *Phys. Fluids*, 2021, **33**, 43113.
53. J. Liu, S. Bai, H. Zhong, C. Li, Q. Yang, Tunable Assembly of Organosilica Hollow Nanospheres, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 953–961.
54. J. Liu, L. Yang, L. Zhang, H. Yang, J. Gao, C. Li, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4268–4275.
55. B. Sarkar, V. Ravi, P. Alexandridis, Micellization of Amphiphilic Block Copolymers in Binary and Ternary Solvent Mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **390**, 137–146.
56. R. Atkin, L. -M. D. Fina, U. Kiederling, G. G. Warr, Structure and Self Assembly of Pluronic Amphiphiles in Ethylammonium Nitrate and at the Silica Surface, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12201–12213.
57. M. Malmsten, P. Linse, T. Cosgrove, Adsorption of PEO-PPO-PEO Block Copolymers at Silica *Macromolecules*, 1992, **25**, 2474–2481.
58. J. A. Shar, T. M. Obey, T. Cosgrove, Adsorption Studies of Polyethers: Part II: Adsorption onto Hydrophilic Surfaces, *Colloids Surfaces A*, 1999, **150**, 15–23.
59. S. C. McLean, H. Lioe, L. Meagher, V. S. J. Craig, M. L. Gee, Atomic Force Microscopy Study of the Interaction between Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) Layers: Effects of Surface Modification and Approach Velocity, *Langmuir*, 2005, **21**, 2199–2208.
60. J. A. Shar, T. M. Obey, T. Cosgrove, Adsorption Studies of Polyethers Part 1. Adsorption onto Hydrophobic Surfaces, *Colloids Surf. A*, 1998, **136**, 21–33.

61. P. Brandani, P. Stroeve, Adsorption and Desorption of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers on a Self-Assembled Hydrophobic Surfaces, *Macromolecules*, 2003, **34**, 9492–9509.
62. P. G. de Gennes, Conformation of Polymers Attached to an Interface, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1069–1075.
63. P. G. de Gennes, Polymers at an Interface; A Simplified View, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1987, **27**, 189–209.
64. S. Block, C. A. Helm, Conformation of Poly(Styrene Sulfonate) Layers Physisorbed from High Salt Solution Studied by Force Measurements on Two Different Length Scales, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9318–9327.
65. S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, Theory of the Grafted Polymer Brush. *Macromolecules*, 1988, **21**, 2610–2619.
66. S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers, *Europhys. Lett.*, 1988, **5**, 413–418.
67. M. R. Nejadnik, A. L. J. Olsson, P. K. Sharma, H. C. van der Mei, W. Norde, H. J. Busscher, Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Langmuir*, 2009, **25**, 6245–6249.
68. X. Liu, D. Wu, S. Turgman-Cohen, J. Genzer, T. W. Theyson, O. J. Rojas, Adsorption of a Nonionic Symmetric Triblock Copolymer on Surfaces with different Hydrophobicity, *Langmuir*, 2010, **26**, 9565–9574.
69. Y. Li, H. Liu, J. Song, O. J. Rojas, J. P. Hinestroza, Adsorption and Association of a Symmetric PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer on Polypropylene, Polyethylene, and Cellulose Surfaces, *J. Appl. Mater. Interfaces*, 2011, **3**, 2349–2357.
70. T. Nagi, X. Xing, F. Jin, Depletion Attraction between a Polystyrene Particle and a Hydrophilic Surface in a Pluronic Aqueous Solution, *Langmuir*, 2008, **24**, 13914–13917.
71. J. Lee, P. A. Martic, J. S. Tan, Protein Adsorption on Pluronic Copolymer-Coated Polystyrene Particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, **131**, 252–266.
72. Y. Chang, W.-L. Chu, W.-Y. Chen, J. Zheng, L. Liu, R.-C. Ruaan, A. Higuchi, A systematic SPR Study of Human Plasma Protein Adsorption Behavior on the Controlled Surface Packing of Self-Assembled Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymer Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2010, **93**, 400–408.
73. S. B. Smith, L. Finzi, C. Bustamante, Direct Mechanical Measurements of the Elasticity of Single DNA Molecules by Using Magnetic Beads, *Science*, 1992, **258**, 1122–1126.

74. S. B. Smith, Y. Cui, C. Bustamante, Overstretching B-DNA: The Elastic Response of Individual Double-Stranded and Single-Stranded DNA Molecules, *Science*, 1996, **271**, 795–799.
75. B. J. Haupt, T. J. Senden, E. M. Sevick, AFM Evidence of Rayleigh Instability in Single polymer Chains, *Langmuir*, 2002, **18**, 2174–2182.
76. A. Wang, L. Jiang, G. Mao, Y. Liu, Direct Force Measurement of Silicone- and Hydrocarbon-Based ABA Triblock Surfactants in Alcoholic Media by Atomic Force Microscopy, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **256**, 331–340.
77. V. Shah, T. Panchal, B. Bharatiya, N. S. Patel, A. D. Shukla, D. O. Shah, Colloidal PTFE Dispersion in Commercial Engine Oil: Lubrication by Pluronic Adsorption at the Interface, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2020, **597**, 124775.

## 第2章

### プルロニック系界面活性剤の固体基板への吸脱着挙動

#### 2.1. 緒言

プルロニック系界面活性剤の固体／液体界面物性は、古くから様々な手法により評価されてきている。固体表面への吸着量を定量できる Depletion 法、分光エリプソメトリー、表面プラズモン共鳴法ならびに水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 法などでは、シリカなどの親水性基板<sup>1,2</sup>やポリスチレンなどの疎水性基板<sup>3,4</sup>に対して、プルロニック系界面活性剤は吸着し、基板の疎水性に依存してその吸着量も増大させることが明らかとなっている。近年では、QCM-D 法から得られるデータを用いて、 $\Delta D$ - $\Delta F$  プロットや粘弾性解析によるプルロニック系界面活性剤の吸着機構やその膜状態を解析する試みが行われている。疎水性基板に対して、プルロニック系界面活性剤は、薄くかつ粘性の低い吸着層を形成したのちに、両末端の PEO 鎖が立ち上がることでマッシュルーム構造やブラシ構造を形成させる<sup>5</sup>一方、親水性基板に対してはブラシ構造やマッシュルーム構造<sup>6</sup>、あるいは PEO 鎖および PPO 鎖を吸着させたパンケーキ構造のように吸着している報告がある<sup>7</sup>。また、原子間力顕微鏡 (AFM) によるフォースカーブ測定では、基板の疎水性が高くなるほど斥力の検出距離も増大した<sup>6</sup>。この疎水性基板に対して、ポリマーブラシ理論である Alexander de Gennes (AdG) モデル<sup>6,8-10</sup>や Milner-Witten-Cates (MWC) モデル<sup>6,11,12</sup>を用いることで、PEO 鎖を溶液側に伸ばしたブラシ構造の形成が示唆された。さらに、プルロニック系界面活性剤のブラシ構造は、タンパク質の吸着防止剤としても研究対象とされている<sup>13,14</sup>。非水溶媒であるイオン液体中における評価も行われており、シリカ基板上でプルロニック系界面活性剤の PPO 鎖を吸着させ、PEO 鎖を溶液中に伸ばしたブラシ構造を形成することが報告されている<sup>8</sup>。そのため、フォトレジストの吸着防止に先立ち、プルロニック系界面活性剤の各種溶媒中における吸着特性を理解することは、フォトレジストの吸脱着挙動評価と紐づけるために非常に重要である。とりわけ、実工程で使用されるガラスならびに透明電極を想定し、シリカならびに ITO 基板を用いた。これは、EC/PC 混合有機溶媒中での吸脱着挙動の知見が不足しているだけでなく、ITO 基板を用いた検討例もないため、学術的にも重要な知見となりうる。

本章では、非プロトン性極性溶媒である炭酸エチレン (EC) と炭酸プロピレン (PC) の混合溶媒中や水中でのプルロニック系界面活性剤の固体／液体界面物性を評価することで、プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖および PPO 鎖の鎖長依存性を検討した。加えて、知見

が不足している EC/PC 混合溶媒や EC/PC/水混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の希薄溶液物性についても検討を行った。

## 2.2. 実験方法

### 2.2.1. 試薬

本研究で使用した EC および PC は関東化学から得た。EC と PC の混合組成は重量比にして 70/30 である。いずれも、これらの溶媒は精製せずに使用した。EC は室温で固体（凝固点：36°C）である一方、PC は液体（凝固点：-46°C）である<sup>15</sup>。実工程においては、EC は PC よりも固体基板からフォトレジストを剥離するための優れた溶媒であるため、EC の含有量を増やす必要がある。そこで、常温で混合物が液体として扱える限界量の EC を添加した。この混合組成での凝固点は 15°C である。

純水は、Barnstead NANOpure Diamond UV system で脱イオン化した後に、ミリポアメンブレンフィルター（孔径: 0.1 $\mu$ m）を通したものを使用した。

プルロニック系界面活性剤には、PEO 鎖長ならびに分子長依存性を評価するため、L-34、L-62、L-64、P-84 および F-68 を用いた（Table 2-1）。ここで、L-62、L-64 および F-68 はいずれも PPO 鎖のモル質量は同一で PEO 鎖のモル質量が異なる。一方、L-34、L-64 および P-84 は総モル質量に占める PEO 鎖のモル質量は 40% と同一で、総モル質量（すなわち分子輪郭長）が異なる。全てのプルロニック系界面活性剤は ADEKA から購入し、追加精製せずに使用した。

Table 2-1. Characteristics of the Pluronic surfactants in this study

Pluronic surfactants	Formula	Total molar mass [kg mol <sup>-1</sup> ]	EO content <sup>a</sup> [mass %]	Contour length <sup>b</sup> [nm]
L-34	PEO <sub>7</sub> PPO <sub>16</sub> PEO <sub>7</sub>	1.70	40	8.90
L-62	PEO <sub>5</sub> PPO <sub>30</sub> PEO <sub>5</sub>	2.50	20	11.0
L-64	PEO <sub>13</sub> PPO <sub>30</sub> PEO <sub>13</sub>	2.90	40	16.6
P-84	PEO <sub>17</sub> PPO <sub>39</sub> PEO <sub>17</sub>	4.20	40	21.7
F-68	PEO <sub>79</sub> PPO <sub>30</sub> PEO <sub>79</sub>	8.35	80	62.8

<sup>a</sup>PEO content is a percentage of the molar mass of PEO units against the total molar mass.

<sup>b</sup>Contour length is a maximum extended length of the Pluronic surfactants, calculated from the length of the EO unit (0.35 nm)<sup>6,8</sup> and the PO unit (0.25 nm).<sup>8,16</sup>

基板には、フォトリソグラフィ基板にも多用されているガラスの主成分である、シリカ基板を選択した。加えて、フォトレジストが頻繁に再付着すると報告されており、液晶ディスプレイ中の透明電極として多用される酸化インジウムスズ (ITO) 基板についても評価した。

### 2.2.2. 静的表面張力測定

プルロニック系界面活性剤の静的表面張力は、自動表面張力計 (K-100, KRÜSS) を用いて Wilhelmy 法により測定された<sup>17</sup>。プレートには白金を使用し、測定は 25°C 条件下で実施した。また、いずれの測定も 10 秒インターバルで 1 プロット計測し、100 プロット以上測定を継続した後に、標準偏差が  $0.1 \text{ mN m}^{-1}$  以下となった状態を平衡とみなした。

### 2.2.3. ピレン蛍光プローブ測定

ピレンを用いた蛍光プローブ測定は、蛍光測定器 (RF-5300PC, 島津製作所) を用いて実施した。測定は、各濃度のプルロニック系界面活性剤溶液中に、 $1 \mu\text{mol L}^{-1}$  となるようにピレンのエタノール溶液を添加し、24 時間 (25°C) 振とうして行われた。励起波長は 337 nm、励起スリット幅および蛍光スリット幅は 1.5 nm である。また、蛍光波長には 372-373 nm および 382-383 nm を使用した。

### 2.2.4. 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定

プルロニック系界面活性剤の吸着構造は、AFM (AFM 5200S/5200II, Hitachi High-Tech) を用いてフォースカーブ測定により評価した。フォースカーブでは、AFM の探針背面にあるピエゾの駆動量に対するカンチレバーのたわみ量を力に変換し、探針と試料間の距離に対する力の関係を表す<sup>18,19</sup>。本測定では、探針を基板に近づけていく Approach 測定と、探針を基板から離していく Retraction 測定を行った。プローブには、公称ばね定数が 0.15 ならびに  $0.57 \text{ N/m}$ 、公称曲率半径が 15 nm であるピラミダル型の窒化シリコン製カンチレバー (OMCL-TR800PSA-1, Olympus) を使用した。測定は 25°C で実施した。

AFM 測定には、シリコンウェハ (ニラコ社) を化学酸化したシリカ基板ならびに ITO 基板を選択した。シリコンウェハの化学酸化は、以下に示す手順で行った<sup>20</sup>。最初に、80°C のピラニア水溶液 (純水 : アンモニア水溶液 : 過酸化水素水 = 5 : 1 : 1 (体積比)) 70 mL 中にシリコンウェハ基板を 40 分間浸漬させることで、シリカ膜を形成させた。次に、超純水で洗い流し、窒素ガスで基板に付着した水分を除去した。続いて、UV-オゾンクリーナーで基板上の有機汚染物質を除去して測定した。ITO 基板については、後述の QCM-D センサーを



使用した。

### 2.2.5. 水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定

プルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動は、QCM-D (QSense Explorer, Biolin Scientific) を用いて評価した。QCM-D は、交流電圧を印加することによって、基本共振周波数 (4.95 MHz) で振動している水晶振動子に、界面活性剤などの物質が吸着することで変化する振動数から吸着量を見積もることができる<sup>18,21</sup>。また、その振動の減衰挙動から吸着層の粘弾性や膜厚を評価することも可能である。一般に、吸着膜が薄く硬い場合、吸着による振動数変化 ( $\Delta F_n$ ) から式 (2-1) で表される Sauerbrey の関係式を用いることで、質量変化 ( $\Delta m$ ) に換算することができる<sup>22</sup>。

$$\Delta m = - \frac{C \Delta F_n}{n} \quad (2-1)$$

ここで、 $C$  は水晶振動子の質量感度定数 ( $17.7 \text{ ng}/(\text{Hz cm}^2)$ )、 $n$  はオーバートーン数を示す。また、吸着によるエネルギー散逸変化 ( $\Delta D_n$ ) は、式 (2-2) で定義される。

$$\Delta D_n = \frac{E_{lost}}{2\pi E_{stored}} \quad (2-2)$$

ここで、 $E_{lost}$  は損失 (散逸) エネルギー、 $E_{stored}$  は振動子に貯蔵されたエネルギーを表す。

プルロニック系界面活性剤の濃度は 10 mM に固定した。流速は、0.1 mL/min に設定し、使用したオーバートーン数は 3 である。

QCM-D 測定用センサーであるシリカ (QSX 303, Biolin Scientific) および ITO (QSX 999, Biolin Scientific) 基板の洗浄方法を以下に示す。まず、無リン酸洗浄剤 (decon90, AR BROWN) を 5% 希釈した水溶液にそれぞれの QCM-D センサーを浸漬させ、超音波処理を 10 分間行った。続いて、純水中に浸漬させ、同様の超音波処理を行った。窒素ガスで付着した水分を乾燥させ、UV-オゾンクリーナー (Bioforce Nanosciences UV/ozone ProCleaner) 処理を 10 分間行い、基板上の有機汚染物質を除去して測定に使用した。

## 2.3. 結果と考察

### 2.3.1. 分子集合体形成有無の検討

固/液界面での吸脱着挙動を評価する前に、EC/PC 溶媒溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の分子会合能を検討した。この評価は、EC/PC 混合液の誘電率や双極子モーメントが水と比べて高く<sup>15</sup>、プルロニック系界面活性剤の PPO 鎖が疎媒的な挙動を示すこと

で自己組織化する可能性を考慮して実施した。とりわけ、PPO 鎖は EC/PC 混合溶媒中に溶解せず、PEO 鎖が親媒性、PPO 鎖が疎媒性であることを確認している。加えて、実工程におけるプルロニック系界面活性剤を含む EC/PC 混合溶媒から純水に置換される際にバルク中の界面活性剤分子の会合挙動を理解するために、EC/PC と水の混合溶媒中においても同様の検討も行なった。

最初に、EC/PC 混合溶媒中における各プルロニック系界面活性剤の表面張力測定結果を Fig. 2-1 (a) に示す。なお、EC/PC 混合溶媒の表面張力は  $49.0 \text{ mN m}^{-1}$  であることを確認している。全てのプルロニック系界面活性剤において、濃度増加に伴い表面張力値は減少した。一方、濃度を増加させることで、予期していたミセル形成を示唆する表面張力値が一定になる挙動は、全ての系で確認できなかった。水中における過去の検討では、プルロニック系界面活性剤の表面張力曲線は 2 度屈曲し、単分子ミセルおよび多分子ミセル（広義の”ミセル”に相当）を形成することが知られている<sup>23,24</sup>。また、多分子ミセルは、親水基の PEO 鎖をコロナ部、疎水基の PPO 鎖をコア部とした構造であり、一般には PEO 鎖が長くなることで水素結合能が向上し、自発的に溶解することで臨界ミセル濃度 (CMC) は増加する<sup>25</sup>。L-62、L-64 および P-84 の CMC はそれぞれ 10、23 および 6 mM 付近であることから<sup>26</sup>、EC/PC 混合溶媒中では、水中と同様の自己組織化能を有していない可能性が高い。加えて、表面張力データは屈曲を一度も示していないことから、EC/PC 混合溶媒中でプルロニック系界面活性剤はユニマーとして分子溶解していると推察される。

異なるアプローチからミセル形成有無を確認するため、ピレンプローブによる蛍光測定を行なった (Fig. 2-1 (b))。全ての系において、10 mM 以下では  $I_1/I_3$  値は 1.9 から 2.0 付近であり、10 mM を超えると徐々にその値は低下した。ピレンは疎水性が高く、ミセルが形成される際には疎水部に分配される。また、ピレンは 337 nm の波長で励起させると 5 つの吸収帯を示す<sup>27,28</sup>。そのうち、第一の蛍光極大波長 ( $I_1, 373 \text{ nm}$ ) ではピレンの置かれた環境の微視的極性に依存するが、第三の蛍光極大波長 ( $I_3, 384 \text{ nm}$ ) は依存しない。すなわち、この強度比 ( $I_1/I_3$ ) は、ミセルが形成された際にピレンがミセル内部に可溶化されると減少するため、会合体形成有無を見積もることができる。水中での  $I_1/I_3$  値は、1.7 から 1.8 付近、疎水部である PPO 鎖の環境下では 1.3 から 1.4 付近まで減少するが<sup>29</sup>、EC/PC 混合溶媒中では、1.9 から 2.0 付近と水よりも高い値を示している。これは、EC/PC 混合溶媒の誘電率や双極子モーメントが水に比べて高いことに起因していると考えられる。EC/PC 混合溶媒にプルロニック系界面活性剤を添加しても、依然として全ての系において 1.8 を超えている。これは、ピレンが PPO 鎖に分配されていないことを示している。プルロニック系界面活性剤の濃度増加に伴い、 $I_1/I_3$  値がやや減少しているのは、EC や PC よりも極性が低い PEO や

PPO が増加し、系全体の極性が低下したためと考えられる。すなわち、これらの表面張力測定ならびにピレンを用いた蛍光測定から、EC/PC 混合溶媒中においてプルロニック系界面活性剤は自己組織化している可能性は低く、分子溶解していると推察される。

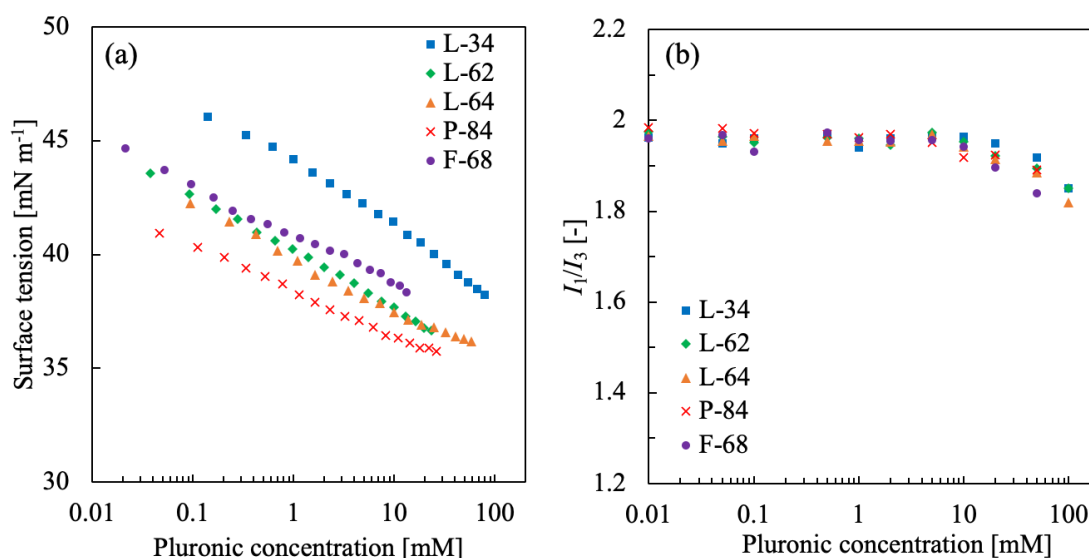


Fig. 2-1 (a) Static surface tension and (b) pyrene fluorescence  $I_1/I_3$  data of Pluronic surfactants (L-34: blue squares, L-62: green diamonds, L-64: orange triangles, P-84: red crosses, and F-68: purple circles) in the EC/PC mixture as a function of their concentration.

次に、EC/PC および水との混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の表面張力測定を実施した。本測定では、プルロニック系界面活性剤として、L-62、L-64 および P-84 を使用した。これは、水中で CMC を有することが過去の文献により検討されているためである<sup>23,26</sup>。Table 2-1 に、各混合条件における溶媒の表面張力測定結果を示す。EC/PC 溶媒のみから 50%水溶液までは、ほぼ同等の値を示しており、EC/PC と水の重量比が 25/75 では 52.6 まで増加した。純水で得られた表面張力値は、72.8 mN m<sup>-1</sup> であり、文献値と一致した<sup>30</sup>。また、EC や PC を添加することで、表面張力値が大きく低下することが分かった。これは、EC や PC が気/液界面に吸着しやすいことを示唆し、メタノールやエタノールなどのアルコールを添加しても同様の挙動を示すことが報告されている<sup>30</sup>。

Table 2-1 Surface tension of EC/PC and water mixture.

EC/PC [wt %]	Water [wt%]	Surface tension [ $\text{mN m}^{-1}$ ]
100	0	49.0
75	25	49.9
50	50	49.2
25	75	52.6
0	100	72.8

EC/PC と水の混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の表面張力測定結果を Fig. 2-2 に示す。EC/PC と水の混合重量比が 75/25 および 50/50 の系では、プルロニック系界面活性剤の濃度増加に伴い、表面張力値は減少し続けたが、CMC は確認できなかった。一方、重量比を 25/75 にすると、L-62 および P-84 において CMC を確認することができ、その値はそれぞれ 39.9 および 6.55 mM であった。これらの値は、いずれも水中での値に比べて高い値であった。過去に、水中に PC を添加することで共活性剤として働き、プルロニック系界面活性剤の CMC が低下することが報告されているが<sup>31</sup>、炭酸アルキレン、とりわけ EC は、プルロニック系界面活性剤の溶解性を助長させると考えられる。

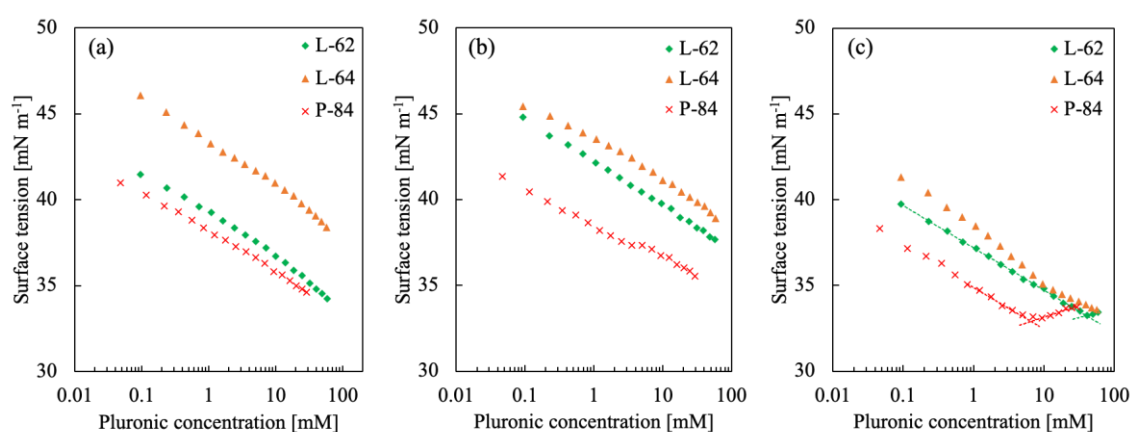


Fig. 2-2 Static surface tension of Pluronic surfactants in the EC/PC/water mixture as a function of their concentration. The solvent weight ratio of EC/PC and water was set at (a) 75/25, (b) 50/50, and (c) 25/75, respectively.

### 2.3.2. シリカに対するプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動

EC/PC 混合溶媒中におけるシリカ基板へのプルロニック系界面活性剤の吸着層形成を評価するために、AFM によるフォースカーブ測定を行った。まず、プルロニック系界面活性剤無添加での EC/PC 混合溶媒中における基板と探針間の相互作用を評価した。また、本研究では、DLVO 理論に基づいたファンデルワールス相互作用の解析も実施した。カンチレバーのプローブ先端を球と仮定した際に基板との間に働くファンデルワールス力の理論式を式 (2-3) に示す。

$$F = -\frac{AR}{6D^2} \quad (2-3)$$

ここで、 $F$  は相互作用力、 $A$  は Hamaker 定数、 $R$  はカンチレバーの曲率半径（公称値である 15 nm を仮定）、 $D$  は基板と探針の見かけ距離をそれぞれ表す。Hamaker 定数の理論式を式 (2-4) に示す。

$$A = \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right) + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2} (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \{ (n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \}} \quad (2-4)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ )、 $T$  は絶対温度 (298 K)、 $h$  はプランク定数 ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )、 $\nu_e$  は吸収振動数 ( $3.0 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ )、 $\varepsilon_n$  は媒質  $n$  の誘電率、 $n_n$  は媒質  $n$  の屈折率をそれぞれ表す。この時、Hamaker 定数  $A$  およびその算出に用いたパラメーターを Table 2-2 にまとめる。

Table 2-2. Dielectric constant, refractive index, and Hamaker constant of each medium

Medium (Subscript number)	Dielectric constant ( $\varepsilon$ )	Refractive index ( $n$ )	Hamaker constant ( $A$ )
Silicon nitride (1)	8.0 <sup>a</sup>	1.98 <sup>a</sup>	
Silica (2)	3.8 <sup>a</sup>	1.45 <sup>a</sup>	$6.0 \times 10^{-21}$
EC/PC (3)	84 <sup>b</sup>	1.42	

<sup>a</sup>From reference 32

<sup>b</sup>From reference 33

EC/PC 混合溶媒中でのシリカ基板に対するフォースカーブ測定結果を Fig. 2-3 に示す。こ

の測定では、ばね定数の異なる 2 つのカンチレバーを用いた。探針を基板に近づけていくと、ばね定数が  $0.57 \text{ N m}^{-1}$  の場合では 1-2 nm 付近、 $0.15 \text{ N m}^{-1}$  の場合では約 3 nm から引力が検出された。ファンデルワールス (vdW) 理論曲線も併せて Fig. 2-3 に示す。ファンデルワールス理論曲線と比較すると、実験結果とよく一致しており、ここで検出された相互作用力がファンデルワールス力由来であることが示された。

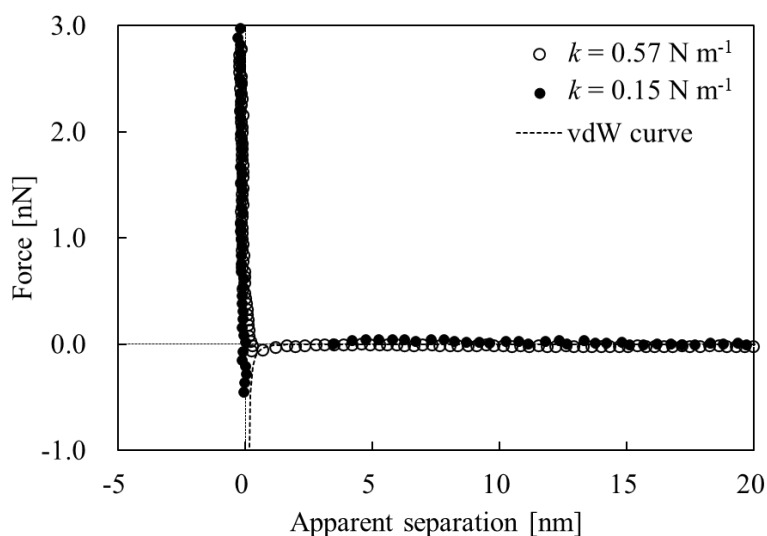


Fig. 2-3 Approaching force curves measured in the EC/PC mixture without Pluronic surfactants. The solid substrate used here was silica. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from American Chemical Society.

プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖長が異なる L-62、L-64 および F-68 を 10 mM 添加した EC/PC 溶液中におけるフォースカーブ測定結果を Fig. 2-4 (a) に示す。ばね定数が  $0.15 \text{ N m}^{-1}$  のカンチレバーを使用した。いずれの系においても 20-30 nm から斥力が検出され、探針を基板に近づけていくにつれて、その斥力は増大していった。F-68 添加系は短距離になるほど斥力は強くなっていったが、L-62 添加系及び L-64 添加系では、それぞれ 6.3 nm および 8.0 nm で pushing-through を検出した。さらに探針を基板に近づけていくと、再び斥力に転じた。

L-62 や L-64 のような両端の PEO 鎖が短い場合には pushing-through を検出した。この挙動は、硝酸エチルアンモニウム (EAN) / シリカ界面に吸着した L-81 ( $\text{PEO}_3\text{PPO}_{43}\text{PEO}_3$ ) のフォースカーブと類似している<sup>8</sup>。EAN 中の探針と基板に吸着している L-81 は PEO 鎖を溶液側に向けており、これらの距離が近くなるにつれて弱い斥力が生じる。続いて、互いに重なり合っていくことで、PEO 鎖の吸着構造が崩壊する pushing-through が生じると共に、疎

媒的な PPO 鎖同士の会合が生じ、弱い引力をもたらす。すなわち、本測定においても、L-62 や L-64 の PEO 鎖が短いため、PPO 鎖をシリカ基板に吸着させた構造を形成し、圧縮されることで溶液側に延伸した PEO 鎖の構造が崩壊したと考えられる。この仮定は、F-68 が pushing-through を生じずに斥力のみ検出したことから支持されると考えられる。

続いて、プルロニック系界面活性剤の分子長が異なる L-34、L-64 および P-84 のフォースカーブ測定結果を Fig. 2-4 (b) に示す。L-34 を添加すると 10-15 nm、P-84 を添加すると 20-25 nm 付近から斥力を検出した。さらに探針を基板に近づけると、全ての系で pushing-through が検出された。特に、分子が長い P-84 では引力に転じている。これは、P-84 が有する疎媒基の PPO 鎖が長くなり、探針と基板に吸着している層同士が圧縮されることで、互いに引力相互作用が働いたためと考えられる。加えて、分子が長くなるにつれて、pushing-through の検出位置が遠距離にシフトしている。これは、分子が長くなるにつれて、吸着層が厚くなる、あるいは吸着密度が低くなることを示唆する。Table 2-1 より、それぞれの界面活性剤の分子輪郭長 (Table 2-1) を考慮すると、斥力検出距離はその分子の長さに依存している可能性が高いと考えられる。

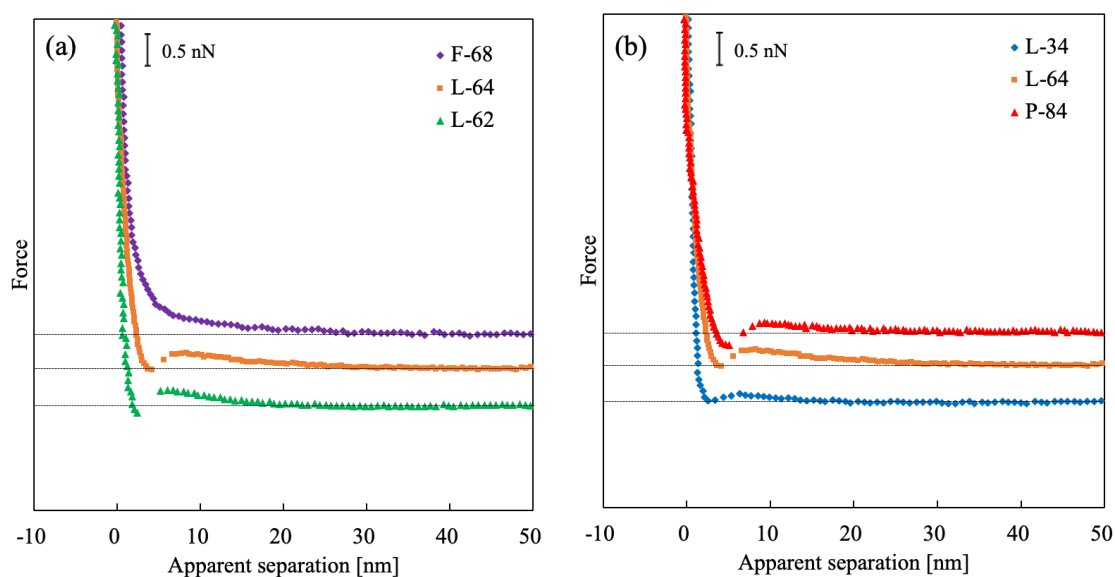


Fig. 2-4 Approaching force curves measured in Pluronic surfactant solutions (10 mM) using a cantilever having a nominal spring constant of  $0.15 \text{ N m}^{-1}$  (dependence of (a) PEO chains and (b) molecular length of Pluronic surfactant). Each baseline (= 0 nN) is shown as a dashed line. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from American Chemical Society.

プルロニック系界面活性剤の吸着構造を検討するために、フォースカーブを用いたポリマーブラシ理論解析を行った。ポリマーブラシ層の圧縮に対して、広く用いられている Alexander-de Gennes (AdG) 理論<sup>6,8,10</sup> および Milner-Witten-Cates (MWC) 理論<sup>6,8,35</sup> を適用させた。一般的に、これらのポリマーブラシ理論におけるブラシ層厚さは、モノマー数やその長さ、吸着(グラフト)点間距離とのスケーリング則で記述される。AdG 理論は、基板からバルク溶液に向かって、ポリマーのセグメント密度を表す関数として、ステップ関数を使用しており、ブラシ層厚さを超えると数密度は急激にゼロに近づく<sup>11,36</sup>。一方、MWC 理論は、ポリマー自身の構造を考慮した自己無撞着場理論に基づく放物線セグメント密度関数を用いている<sup>8,11,36</sup>。これらの理論はいずれも、ブラシで覆われた2つの平面が互いに接近することで面に働く圧力と距離の関係を表す。これらの関係式をフォースカーブに適用させるには、平板と曲率を有する基板間で働く力と相互作用エネルギーの関係を表す Derjaguin 近似<sup>32,35</sup> を用いる必要がある。これにより、実測されたフォースカーブにポリマーブラシ理論を適用させることが可能となり、ポリマーブラシに関する各物性値を見積もることができる。AdG 理論式を式 (2-5)、MWC 理論式を式 (2-6) にそれぞれ示す。

$$\frac{F(D)}{R} = \frac{16k_B T \pi L \Gamma^{3/2}}{35} \left[ 7 \left( \frac{2L}{D} \right)^{5/4} + \left( \frac{D}{2L} \right)^{7/4} - 12 \right] \quad (2-5)$$

$$\frac{F(D)}{R} = 4\pi P_0 \left[ \frac{2L_0}{D} + \left( \frac{D}{2L_0} \right)^2 - \left( \frac{D}{2L_0} \right)^5 - \frac{9}{5} \right] \quad (2-6)$$

$$P_0 = \frac{k_B T N}{2} \left( \frac{\pi^2}{12} \right)^{1/3} \frac{a^{4/3}}{s^{10/3}}$$

ここで、 $L$  は非圧縮ブラシ層厚さ、 $L_0$  は平衡ブラシ層厚さ ( $L_0 = 1.3L$ )<sup>37</sup>、 $s$  は吸着点間距離をそれぞれ表す。また、吸着点間距離  $s$  からポリマー1本当たりの占有面積  $\sigma$  を算出する式を式 (2-7) に示す。

$$s = 2 \left( \frac{\sigma}{\pi} \right)^{1/2} \quad (2-7)$$

EC/PC 混合溶媒中における F-68 (10 mM) のフォースカーブ、AdG ならびに MWC 理論曲線を Fig. 2-5 にそれぞれ示す。本解析をより正確に実行するため、常に斥力を検出し続けた F-68 のフォースカーブにモデルを適用させた。F-68 のフォースカーブは、各理論曲線と良好なフィッティングが得られたため、F-68 は EC/PC 混合溶媒中において、シリカ基板上にブラシ構造を形成することが示唆された。その中でも、MWC 理論に対して、特により良



いフィッティングが得られた。これは、F-68 の分子量分布のばらつきが影響していると考えられる。AdG 理論では、ブラシ先端がほぼ均一に並んでいることを仮定している一方、MWC 理論では、放物線密度関数によりそのばらつきが考慮されている<sup>8</sup>。過去のプルロニック系界面活性剤による評価例では、EAN 中の L-81 および P-65 (モル質量: 3.50 kg mol<sup>-1</sup> 以下) は AdG 理論<sup>8</sup>、水中の F-108 (モル質量: 10.0 kg mol<sup>-1</sup> 以上) は MWC 理論<sup>6</sup> によく一致している (いずれも精製せずに使用しており、分子量分布を有する)。本研究で使用した F-68 のモル質量は 8.35 kg mol<sup>-1</sup> であり、ブラシ層の先端が不均一となったために MWC 理論と特によくフィッティングしたと推察される。

それぞれのフィッティングにより得られたパラメーターを Table 2-3 に示す。ここで、表面過剰量  $\Gamma$  の算出には、理論式に考慮されていない吸着部位の PPO 鎖を足すことで得ている。より正確なフィッティングが得られた MWC 理論の結果より、非圧縮ブラシ層厚さ  $L$  は 18 nm であった。F-68 が有する 2 つの PEO 鎖の輪郭長 (28 nm) よりも小さいことから、PEO 鎖はやや折り畳まれたブラシ構造を形成していると考えられる。また、他のフィッティングパラメーターは  $s = 5.3$  nm、 $\Gamma = 0.39$  mg/m<sup>2</sup> であった。

Table 2-3. Fitting parameters of the F-68 layer on the silica surface for each model.

Model	Uncompressed layer thickness, $L$ [nm]	Average distance between the adsorption points, $s$ [nm]	Surface excess, $\Gamma$ [mg m <sup>-2</sup> ]
AdG	21	4.7	0.80
MWC	18	5.3	0.39

F-108 (PEO<sub>133</sub>PPO<sub>50</sub>PEO<sub>133</sub>) は、水中での疎水性基板上でブラシ構造 ( $L = 11$  nm,  $s = 3.9$  nm) を形成する<sup>6</sup>。F-108 における PEO 鎖および PPO 鎖の輪郭長がそれぞれ 43 および 14 nm であることを考慮すると、 $s$  および  $L$  は、F-108 の PPO 鎖および PEO 鎖の輪郭長に比べてはるかに短い。本研究で使用している EC/PC 混合溶媒中の方が水中に比べて、PEO 鎖や PPO 鎖は広がったコンフォメーションを取っている。これらから、EC/PC の方がプルロニック系界面活性剤に対して良溶媒である可能性を示唆する。非プロトン性溶媒である EC および PC の分子内には、エチレン基およびプロピレン基の両端にエーテルの酸素原子を有している。これはプルロニック系界面活性剤の EO および PO ユニットの構造とよく類似しているためと考えられる。

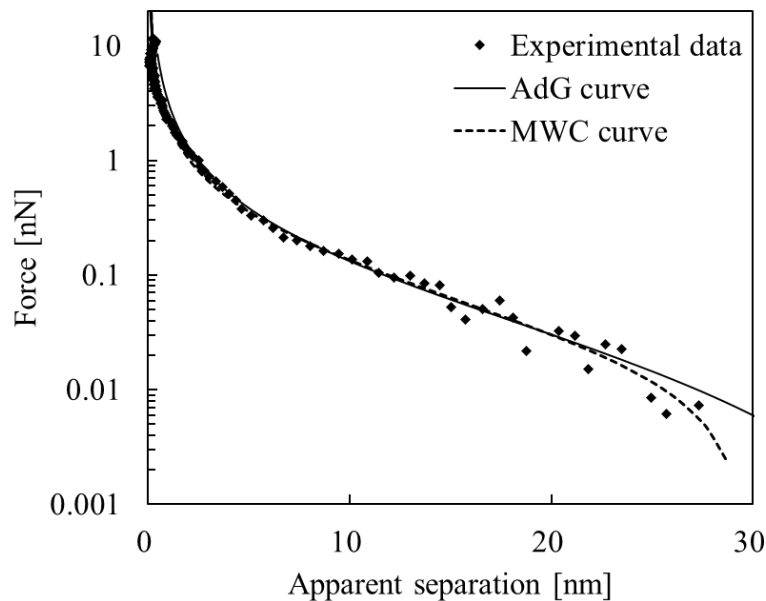


Fig. 2-5 Fit curves based on the AdG (solid line) and MWC (dashed line) model and the approaching force curve data in the presence of 10 mM F-68 on the silica substrate.

AFM の探針が吸着層を圧縮している状態から探針を基板から遠ざけていく過程を評価することで、吸着層の凝着引力、ポリマー分子鎖の絡み合い、溶媒中での剛直性などのポリマー鎖に関する多くの情報を得ることができるため、本研究においても探針を基板から遠ざけていくリトラクションのフォースカーブ測定を行った。良溶媒条件下でのホモポリマー (PEO およびポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド))<sup>38</sup> やプルロニック系界面活性剤<sup>8,39</sup> のリトラクションプロファイルは、鋸歯形状を示すことが知られている。この特徴的な形状は、探針と基板間を架橋しているポリマー鎖の伸張に由来する。基板と探針間で複数のポリマー鎖が架橋している状態から探針を基板から離していくと、最も短く架橋しているポリマー鎖の伸張による引力が支配的となり、他の鎖は良溶媒中の探針と基板間で緩やかに架橋した状態を保っている。この状態からさらに探針を離すと、ポリマーの端部が表面から離脱し、引力は著しく増大する。これらの現象は、架橋しているポリマー鎖の数に応じて確認される<sup>8</sup>。

Fig. 2-6 および 2-7 に、L-62 および F-68 の EC/PC 溶液中 (10mM) におけるフォースカーブ測定結果をそれぞれ示す。Fig. 2-6 で示される L-62 のフォースカーブの測定例を 3 種に分類して示す。なお、0 nm で検出されている付着力は、カンチレバーが吸着層を押し込み、探針と基板間に働いた引力によるものと推察される。Fig. 2-6 (a) では、付着力のみ検出されたが、Fig. 2-6 (b) ならびに (c) では、付着力以外の引張力が検出された。L-62 の輪郭

長が 11 nm であることを考慮すると (Table 2-1)、Fig. 2-6 (b) で検出された 5.3 nm での引張力は、L-62 単分子の脱離に起因していると考えられる。一方、Fig. 2-6 (c) では、輪郭長よりも遠距離で引張力を検出し、その形状は鋸歯形状であった (17 および 27 nm)。これは、基板と探針間にポリマーネットワークが形成され、架橋したポリマーが引っ張られたことを示唆する<sup>8</sup>。

Fig. 2-7 で示される F-68 のフォースカーブの測定例を 2 種類に分類して示す。F-68 の添加系では、0 nm での付着力が検出されなかった。これは、Fig. 2-4 に示されるアプローチでのフォースカーブ測定時に、pushing-through が検出されず、吸着層が崩壊しなかったためと考えられる。Fig. 2-7 (a) では、引張力は検出されずに探針は基板から遠ざかった一方、Fig. 2-7 (b) では 63 nm に 1 つの引張力を検出した。輪郭量が 63 nm であることから、およそ F-68 単分子による引力であると考えられる。

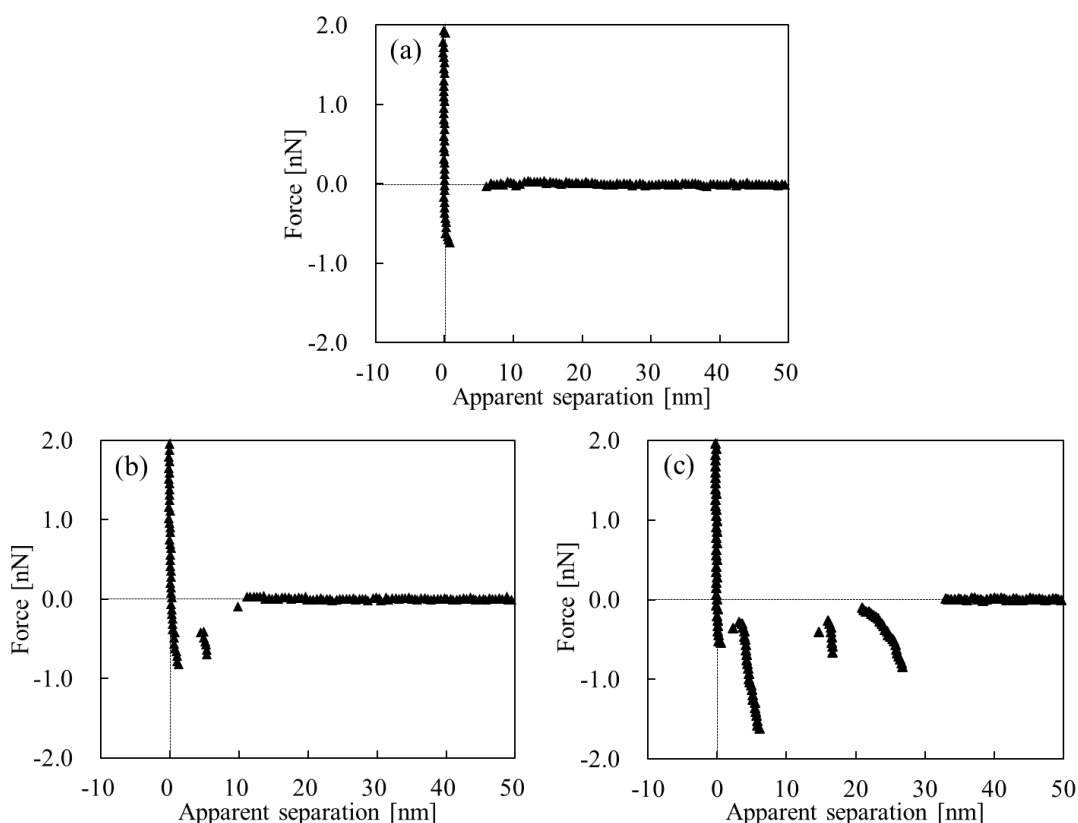


Fig. 2-6 Retracting force curves measured in Pluronic surfactant L-62 solutions (10 mM) using a cantilever having a nominal spring constant of  $0.15 \text{ N m}^{-1}$ . Each baseline (= 0 nN) is shown as a dashed line. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from American

Chemical Society.

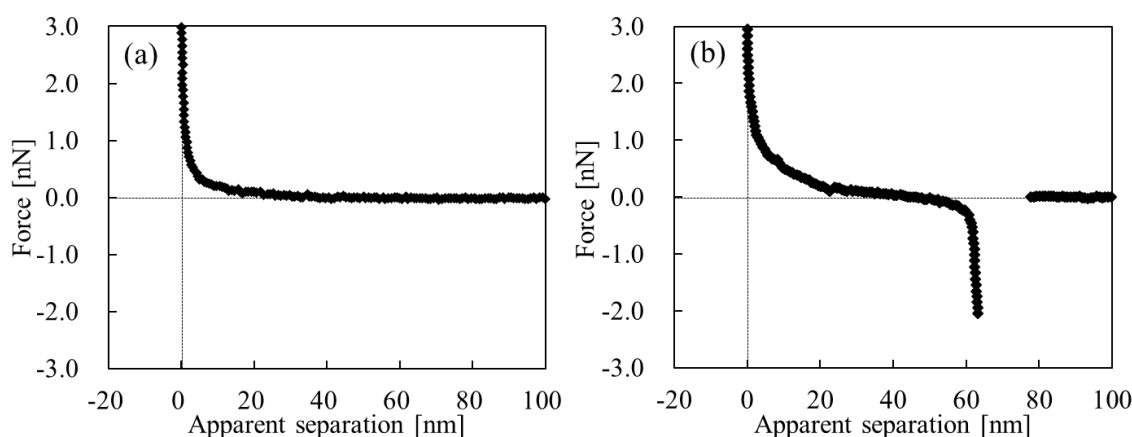


Fig. 2-7 Retracting force curves measured in Pluronic surfactant F-68 solutions (10 mM) using a cantilever having a nominal spring constant of  $0.15 \text{ N m}^{-1}$ . Each baseline (= 0 nN) is shown as a dashed line. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from American Chemical Society.

ポリマー鎖の伸長に対して、いくつかのモデルに従って理論フィッティングを行うことで、溶媒中でのポリマー鎖の剛直性の指標である Kuhn 長やポリマー鎖の伸長距離を得ることができる。一般的なモデルの 1 つであるみみず鎖モデル<sup>8,32,39,40</sup>を本系では適用した。このモデルは、半屈曲性高分子を伸び切った状態になるまで伸長させた際の張力と距離の関係を示し、式 (2-8) で表される。

$$D(F) = L_{\text{contour}} \left[ \coth \left( \frac{Fb}{k_B T} \right) - \frac{k_B T}{Fb} \right] \quad (2-8)$$

ここで、 $L_{\text{contour}}$  は探針と基板間に架橋したポリマーの輪郭長、 $b$  は Kuhn 長であり、持続長に関する値である。

L-62 および F-68 のフォースカーブと理論曲線を Fig. 2-8 にそれぞれ示す。Fig. 2-8 (a) で示される L-62 では、フィッティングにより算出されたポリマーの輪郭長は 6.5、17.4 ならびに 27.4 nm であった。また、Kuhn 長は 0.02-0.20 nm の範囲であった。一方、Fig. 2-8 (b) で示される F-68 では、輪郭長が 63.4 nm、Kuhn 長が 0.22 nm であった。

良溶媒中での Kuhn 長の報告例として、EAN 中での L-81 において 0.2-0.4 nm、水中での PEG において 0.7 nm 前後である<sup>841</sup>。本系で得られた Kuhn 長は、過去の報告と比較しても短く、EC や PC がプルロニック系界面活性剤に対して、これらの溶媒と比較しても親和性が高いことを示唆する。またこの結果は、アプローチでのフォースカーブにおいて、ポリマーブラシの厚さが水中よりも EC/PC 混合溶媒中の方が大きくなる結果からも支持される。

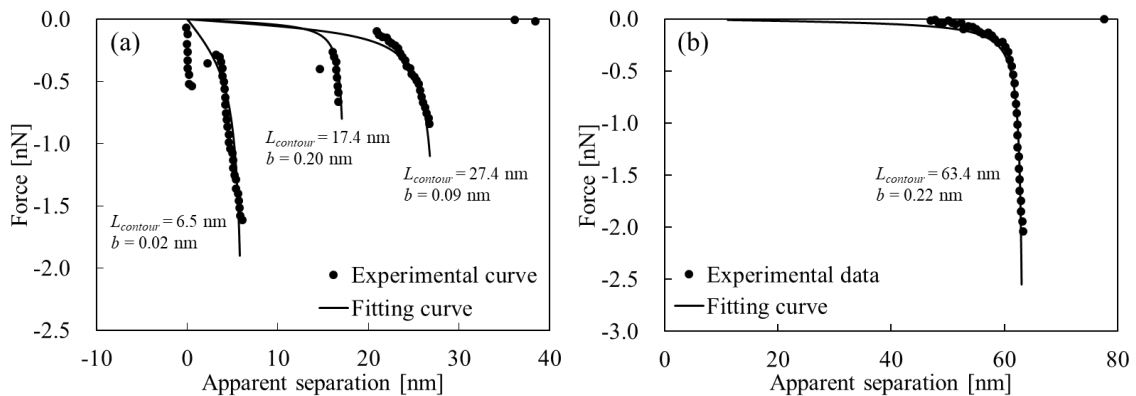


Fig. 2-8 Fit curves based on the wormlike chain model (solid lines) and retracting force curve data in the presence of (a) L-62 and (b) F-68 10 mM.

リトラクションのフォースカーブにおける引力の強さや検出される距離は、測定毎に変化する。これは、ポリマー鎖同士の絡み合う点在同一ではなく、ランダムに架橋するためである<sup>39,42</sup>。これらのばらつきを考慮するために、本測定では計 180 個のリトラクションデータを用いて統計解析を試みた。本測定では、プルロニック系界面活性剤の EC/PC 混合溶液中において、測定毎に新しい位置にプローブを移動させてフォースカーブ測定を行った。このとき、1 枚の基板に対し平均 20-30 回のフォースカーブデータを得た。

まず、カンチレバーとシリカ基板間でポリマー鎖の伸張現象の生じる”確率”について議論する。180 のフォースカーブに対して、伸張が生じない確率（例：Fig. 2-6 (a) および Fig. 2-7 (a)）、伸張が 1 回のみ生じる確率（例：Fig. 2-6 (b) および Fig. 2-7 (b)）、ならびに伸張が複数回生じる確率（例：Fig. 2-6 (c)）をそれぞれのプルロニック系界面活性剤ごとに計算した結果を Fig. 2-9 に示す。最初に、L-62、L-64 および F-68 を比較すると、プルロニック系界面活性剤分子の PEO 鎖が長くなるほど、ポリマー鎖の伸張が生じない確率は増大した。一方、伸張が複数回生じる確率は、PEO 鎖が長くなるほど減少した。すなわち、ポリマー鎖の伸張現象は、PEO 鎖長に依存する傾向があり、PEO 鎖が長くなるとポリマー鎖同士の絡み合いが生じにくくなると考えられる。これは、探針とシリカ基板上でそれぞれ形成された吸着層同士を互いに近づけて圧縮した際に、PEO 鎖同士は EC/PC 混合溶媒中で互いに絡み合いにくいことを示唆する。次に、L-34、L-64 および P-84 を比較すると、ポリマー鎖の伸張が生じない確率は同程度であった。その中でも、L-34 は複数分子の絡み合いが頻発していることが分かる。すなわち、分子長に依存せずにポリマー鎖の架橋は生じ、分子鎖が短いほどポリマー鎖同士は絡み合いやすいと言える。これらの結果から、分子に占める PEO 鎖の割合が高いほど、分子の絡み合いを阻害することが示唆された。

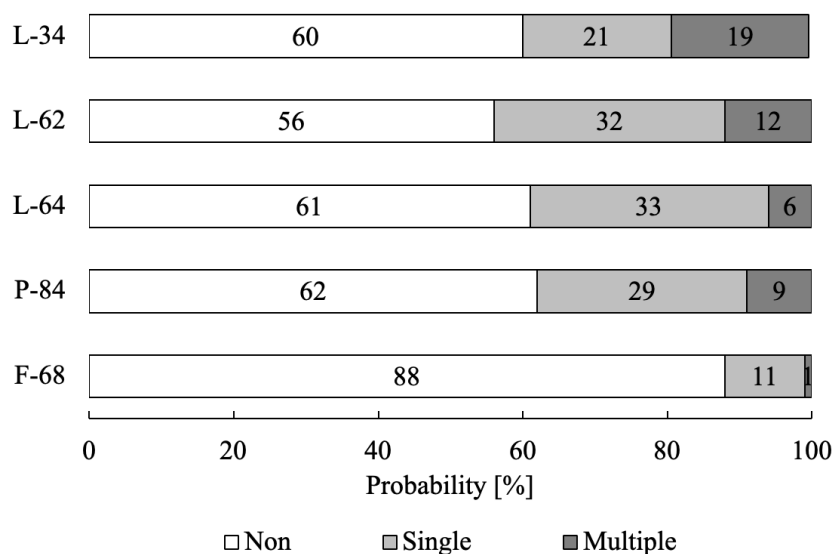


Fig. 2-9 Probabilities of the polymer stretching events between the silica surface and the cantilever tip. The data were classified into three types: non-stretching (white part), single-stretching (bright grey part), and multiple-stretching (dark grey part).

続いて、絡み合ったポリマー鎖を引き伸ばした際の”伸長距離”に対して統計解析を行った。解析は、180個のフォースカーブにおいて、ポリマー鎖の伸長に由来する引力が検出された結果に対してのみ実行された。すなわち、これらの引力が検出されたフォースカーブデータ数は、L-34、L-62、L-64、P-84 および F-68 に対して、それぞれ 72、79、70、68 および 22 であるが、複数回の伸長が生じたデータについては、全ての引張力を解析に使用した。そのため、実際の統計数は、L-34、L-62、L-64、P-84 および F-68 に対して、それぞれ 118、100、80、104 および 24 である。

プルロニック系界面活性剤の吸着点が脱離した距離と頻度の関係をヒストグラムとして Fig. 2-10 に示す。PEO 鎖長の異なるプルロニック系界面活性剤を比較すると、L-62 や L-64 に比べて、F-68 は遠距離でも高分子鎖が脱離する傾向が見られた。これは、分子量が影響していると考えられ、PEO ホモポリマーの分子量の増大に伴い、EAN/シリカ界面で吸着している PEO 鎖の脱離距離がより遠距離にシフトする過去の報告と相関する<sup>8</sup>。また、L-62 の輪郭長 (11 nm) は、高い頻度で表されているヒストグラムの中心 (12-16 nm) よりも短距離に位置していた。これは、複数の L-62 分子鎖が絡み合っていることに起因していると考えられる。一方、L-64 の輪郭長 (17 nm) はヒストグラムのほぼ中心、F-68 の輪郭長 (63 nm) はヒストグラム中心から遠距離に (60-70 nm) に位置している。これらの結果から、PEO 鎖

が長くなるにつれて、伸長距離は増大するが、基板と探針間で絡み合うポリマー数が減少する傾向が確認された。一方、分子長が異なるプルロニック系界面活性剤を比較すると、分子量に伴い、遠距離でのポリマー鎖の脱離が見られた。また、L-34 の輪郭長 (8.9 nm) および P-84 の輪郭長 (22 nm) は、いずれもヒストグラムを中心に位置している。これらの結果から、分子が長くなるにつれて、伸長距離は増大する一方、輪郭長に対する伸長距離の比は、分子長に依存しないことが示唆された。これらのアプローチとリトラクションのフォースカーブにおいて特徴的な結果が得られた L-62 および F-68 の模式図を Fig. 2-11 に示す。

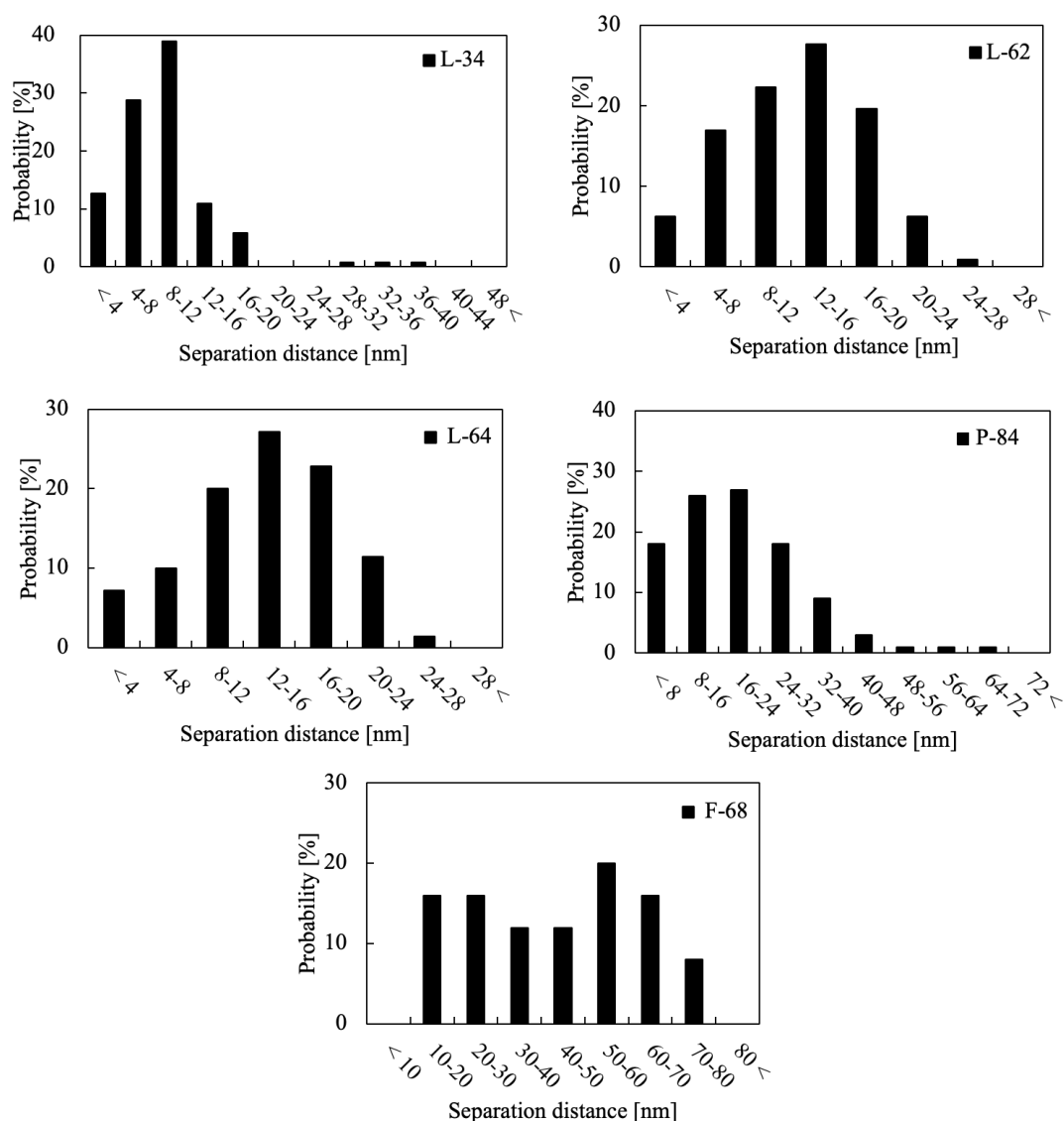


Fig. 2-10 Histograms of pull-off distances obtained from the data of 180 force curves. The pull-off distance was estimated from the apparent separation where stretching events occurred. In the case of multiple stretching events, all of the pull-off distances were categorized in the histogram.

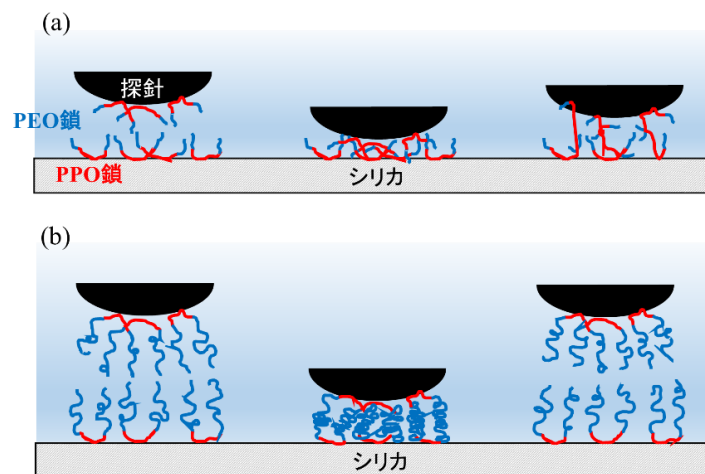


Fig. 2-11 Schematic representations of the inward and outward processes for the (a) L-62 or (b) F-68 systems. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from American Chemical Society.

シリカ/EC/PC 混合溶媒界面におけるプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動を QCM-D により評価した。これは、実工程における洗浄過程でプルロニック系界面活性剤が基板から脱離する検証を兼ねている。Fig. 2-12 に、各プルロニック系界面活性剤溶液 (10 mM) の QCM-D 測定結果を示す。最初に、シリカセンサー上に EC/PC 混合溶媒をフローさせてベースラインを測定した後に、プルロニック系界面活性剤溶液に置換した。いずれの系においても、 $\Delta F_3/3$  は負、 $\Delta D_3$  は正に変化した。この変化は、AFM のフォースカーブで実証されたプルロニック系界面活性剤のシリカへの吸着に加えて、バルクの粘度および密度が増大した影響 (バルク効果) を含んでいると考えられる。一般に、硬く薄い吸着膜を形成している場合は、オーバートーン数に依存せず  $\Delta D_n$  は  $2.0 \times 10^{-6}$  以下を示すが<sup>43,44</sup>、本系では非常に変化が大きい。水中でのシリカ微粒子に対する吸着量を Depletion 法により算出した例<sup>45</sup>によると、PEO 鎖が長くなるにつれて吸着質量も増大するが、報告されたプルロニック系界面活性剤の飽和吸着量を基に  $\Delta F_3/3$  値に換算すると数 Hz 程度であった。プルロニック系界面活性剤が高分子であることも考慮すると、吸着の寄与による  $\Delta F_3/3$  および  $\Delta D_3$  は、バルク効果に埋もれている可能性が高いと推察される。最後に、EC/PC 混合溶媒でセンサーを洗浄すると、全ての系において、 $\Delta F_3/3$  および  $\Delta D_3$  はベースラインレベルに戻った。この結果は、シリカに吸着したプルロニック系界面活性剤は、その分子構造に依存せず、EC/PC 混合溶媒で基板からほぼ完全に脱着することを示唆しており、外力が加わる実工程においても洗浄操作で容易に取り除くことができると考えられる。



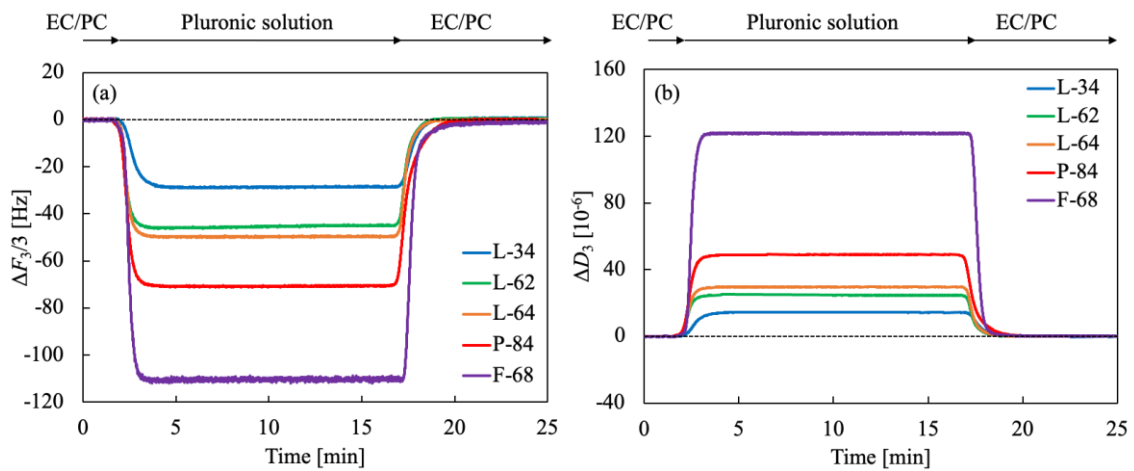


Fig. 2-12 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time on the bare silica substrate. The concentration of Pluronic surfactants (L-34: blue lines, L-62: green lines, L-64: orange lines, P-84: red lines, and F-68: purple lines) were set at 10 mM.

### 2.3.3. 酸化インジウムスズに対するプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動

シリカと同様に、酸化インジウムスズ (ITO) 基板を用いてプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動を評価した。また、2.1.で述べたように ITO 基板を用いたプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動の検討例はなく、またフォトレジストの再付着は ITO 基板が最も生じやすいと報告されている。そこで、本研究では、EC/PC 混合溶媒から純水に置換される実工程を考慮し、EC/PC 混合溶媒、EC/PC と水の混合溶媒 (重量比にして 50/50) および純水中で AFM 測定を行った。

プルロニック系界面活性剤無添加での各溶媒中における ITO 基板に探針を近づけた際のフォースカーブ測定結果およびファンデルワールス理論曲線を Fig. 2-13 に示す。ここで、ファンデルワールス理論曲線は、式 (2-3) から求め、Hamaker 定数の算出に必要なパラメータは Table 2-2 から得た。ITO の誘電率および屈折率には、文献値である 4.0 および 1.80 を使用した<sup>46-48</sup>。カンチレバーのばね定数は  $0.15 \text{ N m}^{-1}$  である。また、EC/PC と水を 50/50 で混合した溶媒については、誘電率および屈折率が不明であるため、フォースカーブのみを示す。Fig. 2-13 (a) より、EC/PC 混合溶媒中で得られたフォースカーブは、ファンデルワールス理論曲線とよく一致しており、ここで検出された相互作用力がファンデルワールス力由来であることが示唆された。これは、シリカ基板での測定結果と同様であり、EC/PC 混合溶媒中では、例えば誘電率や双極子モーメントが水よりも高くても、拡散電気二重層に由来する反発力は確認できなかった。これは、非プロトン性であり電解質を含まない EC/PC 混合

溶媒中ではシリカや窒化ケイ素、あるいは ITO 表面上にイオンの拡散層の重なりによって生じる浸透圧が非常に弱く、ファンデルワールス引力が優位であることに由来していると推察される。Fig.2-13 (b) や (c) で示される EC/PC と水の混合溶媒や純水中においても、引力のみが検出された。しかし、純水中での ITO の等電点は、8.5-10 付近と報告されており、中性領域ではゼータ電位は、およそ+20 から+30 mV である<sup>49,50</sup>。カンチレバーの材質である窒化ケイ素が純水中で負に帯電していることを考慮すると、遠距離から静電引力が働くことが予想される<sup>51</sup>。これらの要因は明らかではないが、測定に使用した ITO や窒化ケイ素のゼータ電位の絶対値が文献値よりも低いことに起因していると推察される。

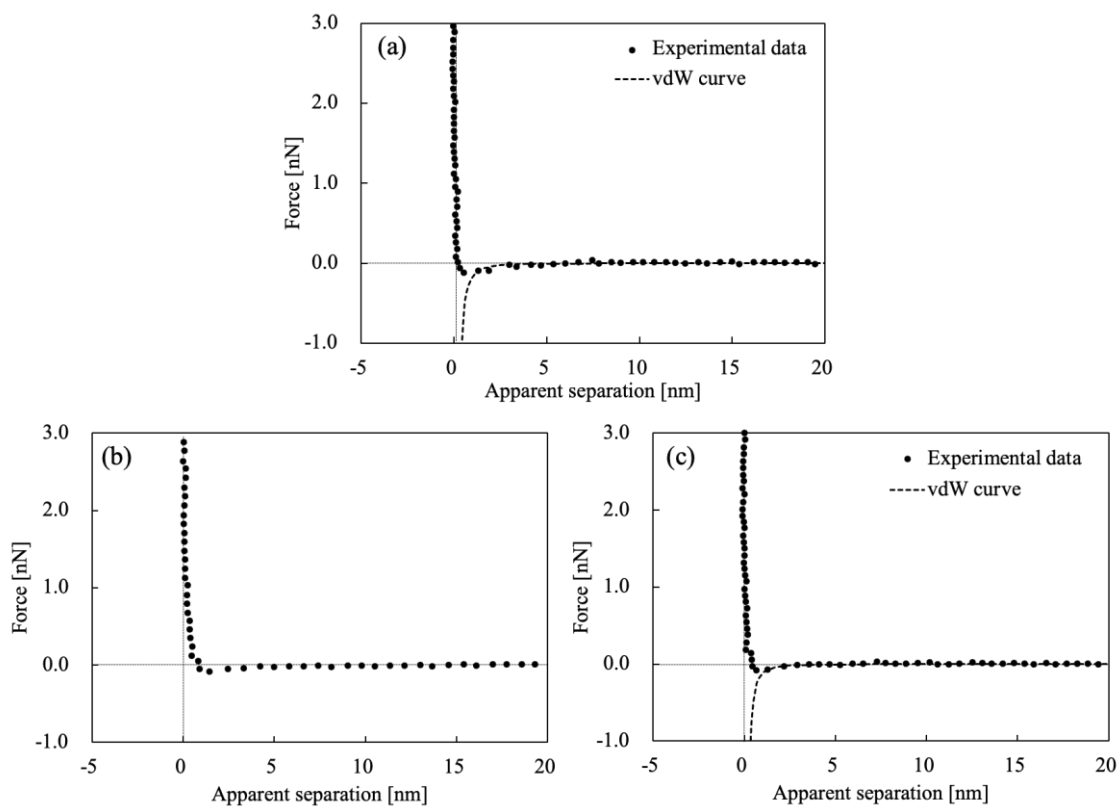


Fig. 2-13 Approaching force curves measured in (a) EC/PC mixture, (b) EC/PC-water (50/50) mixture, and (c) water without Pluronic surfactants. The solid substrate used here was ITO.

次に、各溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤を 10 mM 添加した際のフォースカーブ測定結果を図 2-14 に示す。まず、PEO 鎖長が異なる 3 種を比較する。EC/PC 溶媒 (100/0) 中における L-62 の系では、20 nm 付近から斥力を検出した後に、さらに探針を近づけると pushing-through が確認された。これはシリカ基板での結果と同様である。一方、EC/PC と水の混合溶媒 (50/50) 中では、斥力が検出されなかった。このフォースカーブは、Fig. 2-13 (b)

での溶媒単独での形状と類似していることから、L-62 が吸着層を形成している可能性は低いと考えられる。Fig. 2-2 から、EC/PC 溶媒と水を混合した条件は、それぞれの単独系に比べて表面張力の値が高い。そのため、プルロニック系界面活性剤の溶解性が向上したことにより、固/液界面に対する吸着能も失われたと推察される。純水 (0/100) 中では、約 4 nm 付近から斥力を検出し、探針を基板に近づけるほどその斥力は増大した。これは、L-64 においても、それぞれの溶媒に対応する L-62 の結果と類似していた。一方、F-68 添加系では、全ての系において、探針を基板に近づけていくほど斥力は増大し続けた。とりわけ、EC/PC と水を混合した条件においても、L-62 や L-64 とは異なり、斥力を検出していることから、吸着層の形成に分子量や PEO 鎖が関係していると考えられる。

続いて、分子長が異なる 3 種を比較する。水中では、斥力検出距離が分子長の増大に伴って、遠距離にシフトしていることが分かる。これは、分子が長くなるにつれて、ITO 基板上で厚く、軟らかい層を形成していることを示唆する。EC/PC と水の混合溶媒中では、分子長の異なる 3 種のうち、P-84 のみ斥力を検出していることから、吸着には PEO 鎖および PPO 鎖が寄与している可能性が高いことが示唆された。これは、PEO 鎖長が異なる 3 種の比較における F-68 のみ斥力を検出した結果とも相関している。EC/PC 混合溶媒中では、いずれも斥力の立ち上がりが確認された。

各溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の吸着構造を考察する。Table 2-4 に式 (2-10) を用いて算出された各プルロニック系界面活性剤のフローリー半径  $R_F$  を示す<sup>9</sup>。

$$R_F = aN^{3/5} \quad (2-10)$$

ここで、 $a$  はモノマー長さ、 $N$  は重合度を表す。ここで、PPO 鎖は水に対して貧溶媒であり、PEO 鎖は良溶媒であることから、溶媒中における空間的な広がりを持ったコンフォメーションは、PEO 鎖によるものと仮定し、 $R_F$  を算出した<sup>7</sup>。これらの値と、Fig. 2-14 における水中でのフォースカーブに着目すると、急峻な斥力の増大を示した L-34、L-62、L-64 および P-84 では、いずれも 2 倍の  $R_F$  値よりも小さい値から斥力の立ち上がりを示している。これは、探針と ITO 基板に吸着しているこれらのプルロニック系界面活性剤の層が、互いの吸着層同士の影響を受けずにその体積を保持した構造を有しているためと推察される。その構造の一つに、マッシュルーム構造が挙げられる<sup>52</sup>。この構造はポリマーブラシとは異なり、圧縮下では横方向に膨張するため、想定される相互作用力は主としてエントロピー弾性であり、フォースカーブの立ち上がりは急峻となる。一方、F-68 では 20 nm 付近から緩やかな斥力の立ち上がりが確認され、マッシュルーム構造が溶液側に伸びたブラシに近い構造を形成している可能性が高いと推察される。

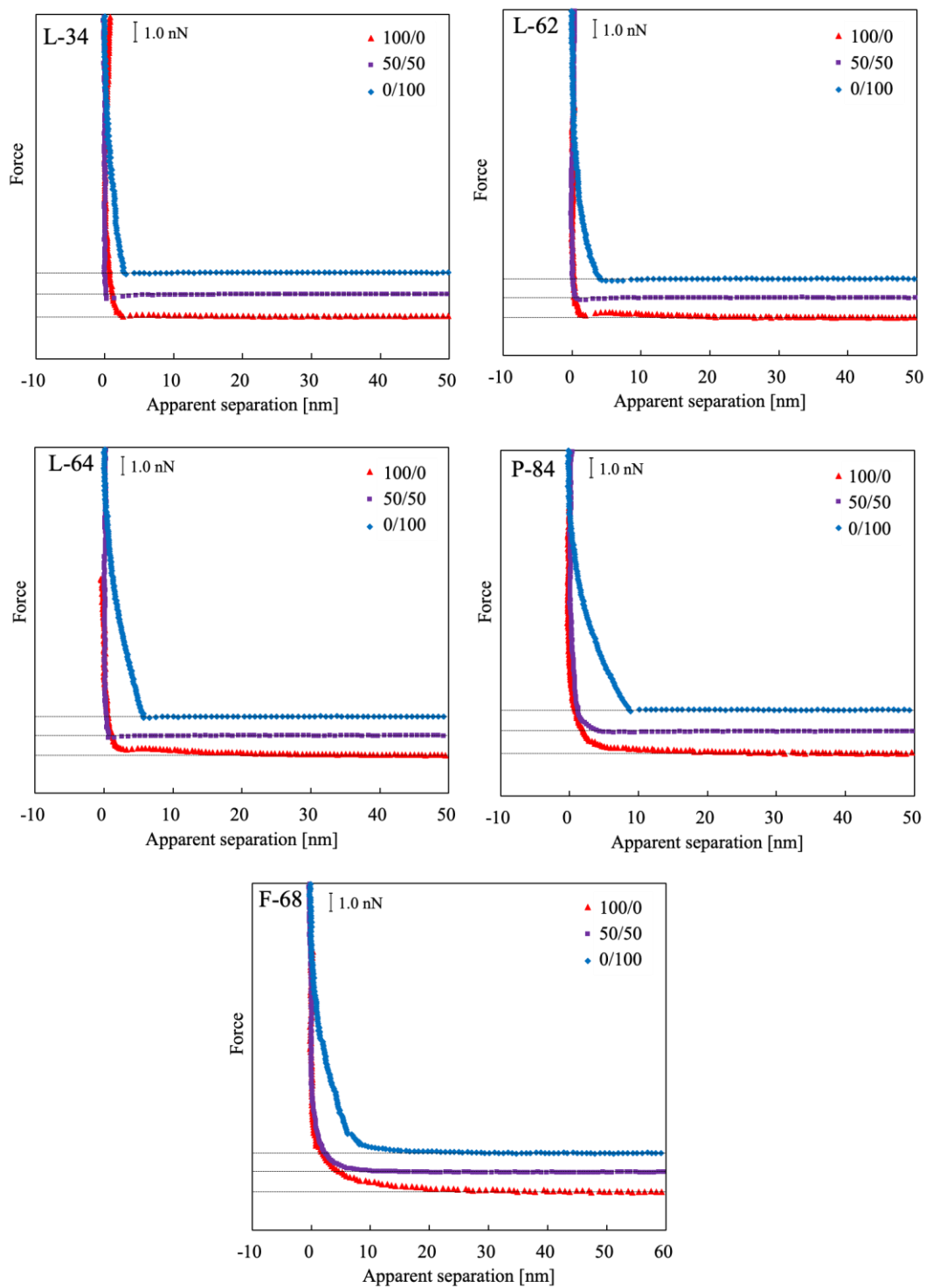


Fig. 2-14 Approaching force curves measured in Pluronic surfactant solutions (10 mM). The solvent weight ratio of EC/PC and water was set at 100/0 (EC/PC mixture; red triangles), 50/50 (purple squares), and 0/100 (water; blue diamonds). Each baseline (= 0 nN) is shown as a dashed line.

Table 2-4. Flory radius of each Pluronic surfactant

Pluronics	$R_F$ [nm]
L-34	3.0
L-62	2.7
L-64	3.4
P-84	5.2
F-68	6.9

ここで、ITO 基板上での EC/PC 混合溶媒における F-68 の吸着構造を評価した。本系では、シリカ基板を評価した 2.4.2.での結果を考慮し、F-68 のフォースカーブに対して MWC 理論のみ適用させた。Fig. 2-15 に 10 mM での F-68 のフォースカーブに対する MWC 理論曲線を示す。良好なフィッティングが得られたことから、F-68 はシリカ上と同様、ITO 基板上においてもブラシ構造を形成することが示唆された。このとき、ブラシ層厚さ  $L$  は 26 nm、吸着点間距離  $s$  は 4.3 nm、表面過剰量  $\Gamma$  は  $0.58 \text{ mg/m}^2$  であった。ブラシ厚さは、F-68 が有する 2 つの PEO 鎖の輪郭長に近い値を示したことから、PEO 鎖を溶液側に向かって伸長させたコンフォメーションを形成していると考えられるが、ポリマー鎖を完全に延伸させた濃厚ブラシを形成させることは物理吸着のみでは難しく、得られたブラシ厚さには溶媒和や他の F-68 分子の影響を含んでいる可能性も高いと考えられる。

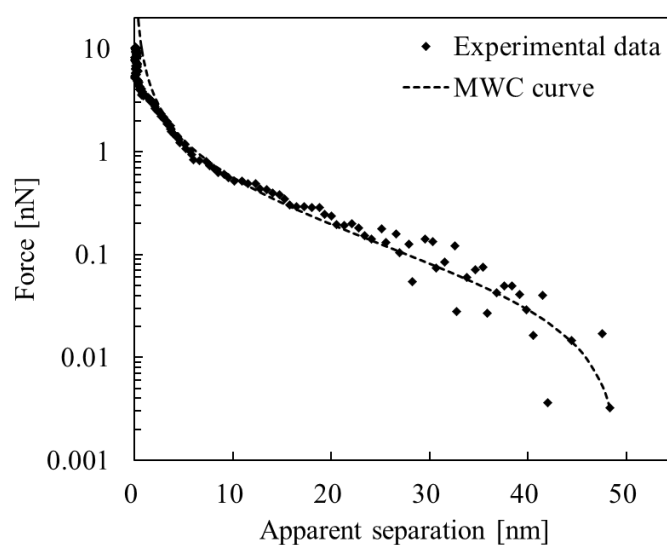


Fig. 2-15 Fit curves based on the MWC (dashed line) model and the approaching force curve data in the presence of 10 mM F-68 on the ITO substrate.

## 2.4. 結言

第 2 章では、PEO 鎖や分子長が異なるプルロニック系界面活性剤の溶液物性および吸脱着挙動を評価した。特に、実工程を考慮し、EC/PC 混合溶媒だけでなく、EC/PC と水混合溶媒、ならびに純水中でも評価を行い、基板にもガラスと透明電極を想定して、シリカと ITO 基板を用いて測定を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

(1) EC/PC 混合溶媒中では、プルロニック系界面活性剤の気/液界面への吸着能が確認され、そそれは溶媒中に分子溶解していることが示唆された。

(2) 水と EC/PC の混合溶媒中では、PEO 鎖が短い L-62 や分子が長い P-84 では CMC が確認された。この値は、水中での値よりも高いことから、EC や PC はプルロニック系界面活性剤の溶解性を促進させる役割を持つことが示唆された。

(3) EC/PC 混合溶媒中でのシリカ基板に対して、プルロニック系界面活性剤は吸着性を示した。また、プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖や分子鎖が長くなると、斥力の検出距離も遠距離になった。

(4) プルロニック系界面活性剤の F-68 に対してポリマーブラシの理論解析を行うと、シリカ基板上で F-68 はブラシ構造を形成することが示唆された。

(5) フォースカーブのリトラクション測定を行うと、PEO 鎖が長くなるにつれて、吸着層同士は反発し、ポリマー同士の架橋や絡み合いが生じにくくなることがわかった。

(6) 基板に吸着したプルロニック系界面活性剤は、溶媒でリンスすることで基板から完全脱着することを確認した。

(7) ITO 基板を用いた場合においても、EC/PC 混合溶媒中での吸着挙動はシリカ基板での結果と類似しており、F-68 はブラシ構造を形成した。

以上から、これらの EC/PC 混合溶媒や純水との混合条件下におけるプルロニック系界面活性剤は親水性固体基板に吸着層を形成することが分かった。特に、プルロニック系界面活性剤構造中の PEO 鎖が長いほど、フォトレジストの吸着に対する物理的なブロッキング剤として機能することが期待される。

## 2.5. 参考文献

1. M. Malmsten, P. Linse, T. Cosgrove, Adsorption of PEO-PPO-PEO Block Copolymers at Silica, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2474–2481.
2. P. Brandani, P. Stroeve, Kinetics and Equilibria of Adsorption of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers on a Hydrophilic Self-Assembled Monolayer on Gold, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6640–6643.
3. J. A. Shar, T. M. Obey, T. Cosgrove, Adsorption Studies of Polyethers Part 1. Adsorption onto Hydrophobic Surfaces, *Colloids Surf. A*, 1998, **136**, 21–33.
4. P. Brandani, P. Stroeve, Adsorption and Desorption of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers on a Self-Assembled Hydrophobic Surfaces, *Macromolecules*, 2003, **34**, 9492–9509.
5. J. Song, W. E. Krause, O. J. Rojas, Adsorption of Polyalkyl Glycol Ethers and Triblock Nonionic Polymers on PET, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **420**, 174–181.
6. S. C. McLean, H. Lioe, L. Meagher, V. S. J. Craig, M. L. Gee, Atomic Force Microscopy Study of the Interaction between Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) Layers: Effects of Surface Modification and Approach Velocity, *Langmuir*, 2005, **21**, 2199–2208.
7. M. R. Nejadnik, A. L. J. Olsson, P. K. Sharma, H. C. van der Mei, W. Norde, H. J. Busscher, Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Langmuir*, 2009, **25**, 6245–6249.
8. R. Atkin, L. -M. D. Fina, U. Kiederling, G. G. Warr, Structure and Self Assembly of Pluronic Amphiphiles in Ethylammonium Nitrate and at the Silica Surface, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12201–12213.
9. P. G. de Gennes, Conformations of Polymers Attached to an Interface, *Macromolecules*, 1980, **13**, 1069–1075.
10. P. G. de Gennes, Polymers at an Interface; A Simplified View, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 1987, **27**, 189–209.
11. S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, Theory of the Grafted Polymer Brush, *Macromolecules*, 1988, **21**, 2610–2619.
12. S. T. Milner, T. A. Witten, M. E. Cates, A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers, *Europhys. Lett.*, 1988, **5**, 413–418.
13. Y. Chang, W.-L. Chu, W.-Y. Chen, J. Zheng, L. Liu, R.-C. Ruaan, A. Higuchi, A systematic SPR Study of Human Plasma Protein Adsorption Behavior on the Controlled Surface Packing of Self-Assembled Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymer Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res.*

- A, 2010, **91**, 400–408.
14. J. Jin, F. Huang, Y. Hu, W. Jiang, X. Ji, H. Liang, J. Yin, Immobilizing PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers on Hydrophobic Surfaces and Its Effect on Protein and Platelet: A Combined Study Using QCM-D and DPI, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2014, **123**, 892–899.
  15. S. -I. Tobishima, A. Yamaji, Ethylene Carbonate-Propylene Carbonate Mixed Electrolytes for Lithium Batteries, *Electrochim. Acta*, 1984, **29**, 267–271.
  16. G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly(Oxyethylene) -Poly(Oxypropylene)-(Oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions, *Macromolecules*, 1994, **27**, 4145–4159.
  17. 近澤正敏, 田嶋和夫, *界面化学*, 丸善, 2006.
  18. 阿部正彦, *現場で役立つコロイド・界面現象の測定ノウハウ*, 日刊工業新聞社, 2016.
  19. H. -J. Butt, B. Cappella, M. Kappl, Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications. *Surface Science Reports*, 2005, **59**, 1–152.
  20. K. Sakai, K. Matsushashi, A. Honya, T. Oguchi, H. Sakai, M. Abe, Adsorption Characteristics of Monomeric / Gemini Surfactant Mixtures at the Silica / Aqueous Solution Interface, *Langmuir*, 2010, **26**, 17119–17125.
  21. D. A. Buttry, Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, *Chem. Rev.*, 1992, **92**, 1355–1379.
  22. G. Sauerbrey, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung, *Z. Fur. Phys.*, 1959, **155**, 206–222.
  23. P. Alexandridis, V. Athanassiou, S. Fukuda, T. A. Hatton, Surface Activity of Poly (Ethylene Oxide)-*block*-Poly(Propylene Oxide)-*block*-Poly(Ethylene Oxide) Copolymers, *Langmuir*, 1994, **10**, 2604–2612.
  24. 齋藤好廣, プルロニック系界面活性剤, *日本油化学会誌*, 2000, **49**, 1071–1080.
  25. 日本油化学会編, *界面と界面活性剤-基礎から応用まで-*, 日本油化学会, 2005.
  26. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, Micellization of Poly(Ethylene Oxide)-Poly(Propylene Oxide)-Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2414–2425.
  27. S. B. La, T. Okano, K. Kataoka, Preparation and characterization of the Micelle-Forming Polymeric Drug Indomethacin-Incorporated Poly(Ethylene Oxide) –Poly( $\beta$ -benzyl L-Aspartate) Block copolymer Micelles, *J. pharmaceutical Sci.*, 1996, **85**, 85–90.
  28. J. Aguiar, P. Carpena, J. A. Molina-Bolívar, C. C. Ruiz, On the Determination of the Critical



- Micelle Concentration by the Pyrene 1:3 Ratio Method. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **258**, 116–122.
29. Y. -C. Tong, S. -F. Chang, C. -Y. Liu, W. W. -Y. Kao, C. H. Huang, Eye Drop Delivery of Nnano-Polymeric Micelle Formulated Genes with Cornea-Specific Promoters, *J. Gene Med.*, 2007, **9**, 956–966.
  30. G. Vázquez, E. Alvarez, J. M. Navaza, Surface Tension of Alcohol + Water from 20 to 50 °C, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 611–614.
  31. B. Sarkar, V. Ravi, P. Alexandridis, Micellization of Amphiphilic Block Copolymers in Binary and Ternary Solvent Mixtures, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **390**, 137–146.
  32. J. N. イスラエルアチヴィリ, 分子間力と表面力, 朝倉書店, 2013.
  33. Y. Chernyak, Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 416–418.
  34. M. Hanzawa, H. Oohinata, S. Kawano, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, Adsorption of Pluronic Surfactants in Alkylene Carbonates on Silica, *Langmuir*, **34**, 14180–14185.
  35. S. T. Milner, Polymer Brush. *Science*, 1991, **251**, 905–914.
  36. S. Block, C. A. Helm, Conformation of Poly(Styrene Sulfonate) Layers Physisorbed from High Salt Solution by Force Measurements on Two Different Length Scales, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9318–9327.
  37. N. V. Efremova, B. Bondurant, D. F. O'Brien, D. E. Leckband, Measurements of Interbilayer Forces and Protein Adsorption on Uncharged Lipid Bilayers Displaying Poly(Ethylene Glycol) Chains, *Biochemistry*, 2000, **39**, 3441–3451.
  38. B. J. Haupt, T. J. Senden, E. M. Sevick, AFM Evidence of Rayleigh Instability in Single Polymer Chains, *Langmuir*, 2002, **18**, 2174–2182.
  39. O. Werzer, R. Atkin, Interactions of Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) Mushrooms with a Bare Silica–Ionic Liquid Interface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13479–13485.
  40. S. B. Smith, L. Finzi, C. Bustamante, Direct Mechanical Measurements of the Elasticity of Single DNA Molecules by Using Magnetic Beads, *Science*, 1992, **258**, 1122–1126.
  41. H. Lee, A. H. de Vries, S. -J. Marrink, R. W. Pastor, A Coarse-Grained Model for Polyethylene Oxide and Poly ethylene Glycol: Conformation and Hydrodynamics, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 13186–13194.
  42. B. Natalia, A. Henry, L. Betty, R. L. Marina, R. Roberto, Probing Poly(*N*-Isopropylacrylamide-*co*-Butylacrylate) / Cell Interactions by Atomic Force Microscopy, *J. Biomed. Mater. Res., Part*

- A, 2015, **103**, 145–153.
43. I. G. Sedeva, R. Fetzer, D. Fornasiero, J. Ralston, D. A. Beattie, Adsorption of Modified Dextrins to a Hydrophobic Surface: QCM-D Studies, AFM imaging, and Dynamic Contact Angle Measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, **345**, 417–426.
  44. H. -S. Lee, M. Q. Yee, Y. Y. Eckmann, N. J. Hickok, D. M. Eckmann, R. J. Composto, Reversible Swelling of Chitosan and Quaternary Ammonium Modified Chitosan Brush Layers: Effects of pH and Counter Anion Size and Functionality, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19605–19616.
  45. J. A. Shar, T. M. Obey, T. Cosgrove, Adsorption Studies of Polyethers: Part II: Adsorption onto Hydrophilic Surfaces, *Colloids Surf. A*, 1999, **150**, 15–23.
  46. C. H. L. Weijtens, P. A. C. Van Loon, Influence of Annealing on the Optical Properties of Indium Tin Oxide, *Thin Solid Films*, 1991, **196**, 1–10.
  47. T. Nagatomo, Y. Maruta, O. Omoto, Electrical and Optical Properties of Vacuum-Evaporated Indium-Tin Oxide Films with High Electron Mobility, *Thin Solid Films*, 1990, **192**, 17–25.
  48. H. Kim, C. M. Gilmore, Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices, *J. Appl. Phys.*, 1999, **86**, 6451–6461.
  49. C. Q. Peng, Y. S. Thio, R. A. Gerhardt, Conductive Paper Fabricated by Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes and ITO nanoparticles, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 1–10.
  50. C. Goebbert, R. Nonninger, M. A. Aegerter, H. Schmidt, Wet Chemical Deposition of ATO and ITO Coatings using Crystalline Nanoparticles Redispersable in Solutions, *Thin Solid Films*, 1999, **351**, 79–84.
  51. J. Drelich, J. Long, Z. Xu, J. Masliyah, C. L. White, Probing Colloidal Forces between a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> AFM Tip and Single Nanoparticles of Silica and Alumina, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, **303**, 627–638.
  52. O. Werzet, G. G. Warr, R. Atkin, Compact Poly(Ethylene Oxide) Structures Adsorbed at the Ethylammonium Nitrate-Silica Interface, *Langmuir*, 2011, **27**, 3541–3549.

## 第3章

### フォトレジストの固体基板への再付着防止機構

#### 3.1. 緒言

フォトレジストは、エレクトロニクス産業における光機能性材料として広く用いられている。基板に製膜されたフォトレジストは、樹脂や感光剤で構成され、エッチング耐性だけでなく、現像液に対する溶解性が光照射部位により変化する特性を有する。そのため、液晶や半導体デバイス、微小電子機械システム (MEMS)、集積回路などの微細パターンを形成する際の材料として利用されている<sup>14</sup>。エッチング後、フォトレジストは基板から速やかかつ少しの残渣もなく剥離しなければならない。これは、残存したフォトレジストが後続のプロセスにおいて障害物となり、断線などを引き起こすためである<sup>5</sup>。剥離剤には、モノエタノールアミンや *N*-メチルピロリドンがよく用いられているが、これらは金属を腐食する可能性が指摘されている<sup>6,7</sup>。EC や PC に代表される炭酸アルキレンは、多くの産業で利用されている<sup>7,9</sup>。とりわけ、EC や PC は、基板を腐食せず、低環境負荷なフォトレジストの剥離剤として注目されている一方、純水リンス時に剥離したフォトレジストが再付着する可能性がある。特に、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジドスルホン酸エステル (DNQ) から成るフォトレジストは、酸化インジウムスズ (ITO) 基板に多く残存するとの報告があり、添加剤によるこの問題点の改善が求められている。PEO 鎖および PPO 鎖からなるプルロニック系界面活性剤は、優れた洗浄作用と分散安定化作用を有している<sup>10</sup>。近年では、疎水性のタンパク質や細胞接着の吸着防止に関する研究が行われている。これらの物質は、QCM-D 法や表面プラズモン共鳴 (SPR) 法により、プルロニック系界面活性剤や PEO 鎖で被覆された表面に対して、吸着防止効果を有する低汚染性基板であることが分かっている<sup>11-13</sup>。これは、表面にポリマーブラシが存在することで、バルク溶液に向かって引き伸ばされたポリマー鎖はエントロピー的に不利になり、タンパク質とポリマー鎖間で反発力が働くためである。この作用は、フォトレジストの吸着防止においても期待されているが、その機構は明らかになっていない。また、有機溶媒中や純水に置換される過程での知見も不足しており、学術的にも重要であると考えられる。

本章では、フォトレジストの ITO 基板に対する吸脱着挙動を評価する。また、プルロニック系界面活性剤の吸着防止効果を検証するため、実工程で行われる純水リンス時の基板への吸着挙動も評価した。加えて、吸着防止機構に資する知見を得るため、水が添加された際のフォトレジストの分散性およびその粒子と ITO 基板との相互作用も評価した。これら

の検討から、電子材料のみならず、繊維や金属、食品、生体材料の産業における吸着防止の体系的な評価にも応用できると考えられる。

## 3.2. 実験方法

### 3.2.1. 試薬

フルロニック系界面活性剤には F-68 を用いた (Table 2-1 参照)。これは、2.3.3.より、F-68 の吸着層が最もフォトレジストの吸着防止効果を持つと期待されるためである。フォトレジストには、ノボラック樹脂を主成分、DNQ を副成分としたポジ型フォトレジスト (AZ SR-220, AZ Electronic Materials) を使用した。入手したフォトレジスト材料中は、酢酸 2-メトキシ-1-エチルメチル (PEGMEA) を 80%以上含むため、フォトレジストの分散液調製には PEGMEA を取り除くため、EC で蒸留したフォトレジスト溶液を使用した。溶媒には、2.2.1.と同様、重量比を 70/30 で固定した EC と PC の混合溶媒ならびに純水を使用した。これらに加えて、EC/PC 混合溶媒と水の重量比を 100/0、75/25、50/50、25/75 となるように混合した溶媒も使用した。ヘキサン、トルエン、クロロホルム、酢酸エチル、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO)、アセトンは全て富士フイルム和光純薬から購入した。基板には 2.2.1.と同様、シリカおよび ITO を用いた。

### 3.2.2. フォトレジスト分散液の調製

フォトレジストの分散液は、実際の剥離工程に基づいて調製された。フォトレジスト膜は、高温の剥離剤槽に複数回浸漬 (例えば、80°Cの剥離剤に 2 回浸漬、45°Cの剥離剤に 1 回浸漬など) させてから、常温の超純水で洗浄される。この工程を考慮し、80°Cの EC/PC 混合溶媒または F-68 の EC/PC 溶液にフォトレジストを添加し、45°Cで恒温後、常温の純水を添加することで分散液を調製した。フォトレジストの濃度は 0.1 wt%に設定した。

### 3.2.3. QCM-D 測定

フォトレジストの吸脱着挙動を評価するために、QCM-D 測定を行った。測定温度、流速、基板の洗浄方法は、2.2.5.に準じる。測定に使用した基板は ITO、オーバートーン数は 3、5、7 および 9 である。流速は実工程に比べて非常に遅く、物理力の寄与が小さいため、より過酷な条件を想定している。

吸着膜が硬く薄い場合には、振動数変化と吸着質量が比例相関であることを示す Sauerbrey の式を用いることで、吸着質量を見積もることができる<sup>14</sup>。一方、吸着膜が軟らかく厚い場合はこの限りではない。これは、水晶による複数のせん断波に対して、それぞれ

の周波数応答が異なるためであり、QCM-D プロファイルにはエネルギー散逸変化の増加やオーバートーン間の差異として現れる。この条件下では、複数のオーバートーンを用いた粘弾性モデルに基づく解析が必要であり、本研究では広く用いられている Voigt モデルを適用させた<sup>15</sup>。本解析では、式 (3-1) および式 (3-2) との  $\Delta F_n$  および  $\Delta D_n$  の実験データとのフィッティングにより、吸着層の膜厚 ( $d$ )、せん断弾性率 ( $\mu$ )、せん断粘度 ( $\eta$ ) を見積もることが可能である。

$$\Delta F_n \approx -\frac{1}{2\pi d_Q \rho_Q} \left\{ \frac{\eta_l}{\delta_n} + \sum_{j=N} \left[ d_j \rho_j \omega_n - 2d_j \left( \frac{\eta_l}{\delta_n} \right)^2 \frac{\eta_j \omega_n^2}{\mu_j^2 + \omega_n^2 \eta_j^2} \right] \right\} \quad (3-1)$$

$$\Delta D_n \approx \frac{1}{2\pi f d_Q \rho_Q} \left\{ \frac{\eta_l}{\delta_n} + \sum_{j=N} \left[ 2d_j \left( \frac{\eta_l}{\delta_n} \right)^2 \frac{\mu_j \omega_n}{\mu_j^2 + \omega_n^2 \eta_j^2} \right] \right\} \quad (3-2)$$

ここで、 $\rho$ 、 $\delta$  ならびに  $\omega$  は、密度、媒体内でのせん断波の浸透深さ  $((2\eta/(\rho \cdot \omega))^{1/2})$  ならびに角周波数 ( $2\pi f$ ) を表し、サブスクリプト  $Q$ 、 $l$  ならびに  $j$  は、水晶、バルク溶液ならびに吸着膜をそれぞれ表す。 $N$  は粘弾性層の数であり、本系では単一材料の吸着に対してのみ解析を実行しているため、1 と仮定した。 $\mu$  および  $\eta$  は、複素弾性率  $G^*$  と以下の相関がある<sup>16</sup>。

$$G^* = G' + iG'' = \mu + i2\pi\eta f \quad (3-3)$$

ここで、 $G'$  および  $G''$  は、貯蔵弾性率および損失弾性率である。これらの比  $G''/G'$  から、フォトレジスト膜の粘弾特性を定量化することが可能となる。

### 3.2.4. AFM 測定

2.2.4. と同様に実施した。固体基板には、シリカと ITO を使用した。

### 3.2.5. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

フォトレジストの吸着状態観察には、SEM (TM4000Plus, Hitachi High-Tech) を使用した。加速電圧は 5 kV、倍率は 500 から 2,000 倍の範囲で測定した。全ての測定は、QCM-D 測定後の基板を乾燥させて実施した。

### 3.2.6. 接触角測定

基板上のフォトレジスト吸着膜を評価するために、固液界面解析システム (DropMaster 500, 協和界面科学) による水接触角測定を行った。接触角の解析には、 $\theta/2$  法<sup>17</sup> を適用し、液滴の半径 ( $r$ ) と高さ ( $h$ ) を式 (3-4) に代入して算出した。滴下液量は 2.0  $\mu\text{L}$  に設定し

た。

$$\frac{\theta}{2} = \tan^{-1} \left( \frac{h}{r} \right) \quad (3-4)$$

### 3.2.7. 動的光散乱 (DLS) 測定

フォトレジスト粒子の平均粒径を見積もるために、DLS (Litesizer 500, AntonPaar) 測定を行った。測定波長は 658 nm であり、セルには石英製を使用した。平均粒径は、測定で得られた散乱強度から空間的自己相関関数を算出し、得られた拡散係数をストークス-アインシュタインの式に代入することで得ている。測定は全て 25°C で実施した。

### 3.2.8. 凍結活断法を用いた透過型電子顕微鏡 (FF-TEM)

フォトレジストの分散状態観察は、透過型電子顕微鏡 (H-7650, Hitachi High-Tech) を使用した。サンプルは、急速凍結装置 (EM CPC, Leica) を使用して液体プロパン (<170°C) で急速に凍結され、ガラスナイフで切断された。凍結レプリカ作製装置 (FR-7000A, Hitachi High-Tech) を用いて、切断面に対して白金を 45 度の角度で蒸着させた後に、カーボンで 90 度の角度で蒸着させた。観察前にレプリカをクロロホルム/メタノール (v/v=2/1) 溶液、アセトン、純水の順で洗浄し、加速電圧 100 kV で観察した。

### 3.2.9. 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定

フォトレジストの分散構造を、SAXS (Xeuss 3.0, Xenocs) により評価した。試料は、内径 1.5 mm の石英キャピラリーに封止され、カメラ長 1 m の距離から Cu-K $\alpha$  による特性 X 線 (波長: 0.154 nm) を 10 分間照射した。散乱光は、検出器 (Pilatus R 100K, DECTRIS) に集光された。ビームサイズは、直径 400  $\mu\text{m}$  (High resolution モード) である。得られた二次元散乱パターンを円環平均し、散乱強度 ( $I(q)$ ) と散乱ベクトル ( $q$ ) の一次元データに変換した (散乱ベクトル範囲は、 $0.01 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ )。試料の一次元データは、溶媒のみのバックグラウンドデータを差し引くことで得た。一次元データへの変換およびバックグラウンド除去は、XSACT software により行われた。測定は全て 25°C で実施された。

SAXS で得られた散乱プロファイルは、逆フーリエ変換 (indirect Fourier transformation; IFT) 法によって、追加の解析を試みた<sup>18,19</sup>。散乱強度は式 (3-5) で定義される。

$$I(q) = nP(q)S(q) \quad (3-5)$$

ここで、 $n$  は粒子の数密度、 $P(q)$ は粒子の形状やサイズに関する形状因子、 $S(q)$ は粒子同士の相互作用ポテンシャルを表す構造因子である。本研究では、フォトレジスト濃度が 0.1 wt% であり、粒子間の干渉散乱を近似的に無視できると仮定した ( $S(q) = 1$ )<sup>20</sup>。そのため、 $I(q)$  と  $P(q)$ は式 (3-6) のような相関を表す。

$$I(q) = P(q) = 4\pi \int_0^{\infty} p(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \quad (3-6)$$

ここで、 $p(r)$ は二体間距離分布関数 (pair-distance distribution function; PDDF)、 $r$  は粒子内でのとりうる距離を表す。式 (3-7) で定義される PDDF は、散乱粒子内における距離のヒストグラムであり、0 に収束する点が粒子の最大直径に相当する。また、PDDF には粒子内の電子密度に関する情報を含む。PDDF から、逆重畳法を用いることで、電子密度揺らぎに関するプロファイル ( $\Delta\rho(r)$ ) を計算した。これは、粒子の中心から溶媒までの距離  $r$  における電子密度分布を表す。

$$p(r) = r^2\gamma(r) = r^2\Delta\tilde{\rho}^2(r) \left[ \Delta\tilde{\rho}^2 = \left\langle \int_V \Delta\rho(r_1)\Delta\rho(r_1 - r)dr_1 \right\rangle \right] \quad (3-7)$$

ここで、 $\gamma(r)$ は粒子における電子密度揺らぎの空間的自己相関関数を表し、逆重畳解析では PDDF に含まれる  $\Delta\rho(r)$ を抽出する。

### 3.3. 結果と考察

#### 3.3.1. プルロニック系界面活性剤無添加でのフォトレジストの吸脱着挙動

プルロニック系界面活性剤の添加効果を検証する前に、溶媒とフォトレジストで構成される系による評価を行った。プルロニック系界面活性剤無添加条件における、フォトレジストの ITO 基板に対する吸脱着挙動を QCM-D で評価し、その結果を Fig. 3-1 に示す。測定フローは、EC/PC 溶媒でベースラインを測定した後に、フォトレジストの EC/PC 溶液 (0.1 wt%) に置換し、最後に EC/PC 混合溶媒でリンスした。EC/PC 溶媒からフォトレジスト溶液に置換すると、全てのオーバートーン数において、 $\Delta F_n/n$  は負、 $\Delta D_n$  は正に変化した。これは、フォトレジストが ITO 基板に吸着したことを示唆する。フォトレジストの吸着膜に対して、EC/PC 混合溶媒でリンスすると、 $\Delta D_n$  はほぼベースラインレベルに戻ったが、 $\Delta F_n/n$  は -16 Hz 前後で一定となった。これは、フォトレジストが ITO 基板上に残存していることを示唆する。

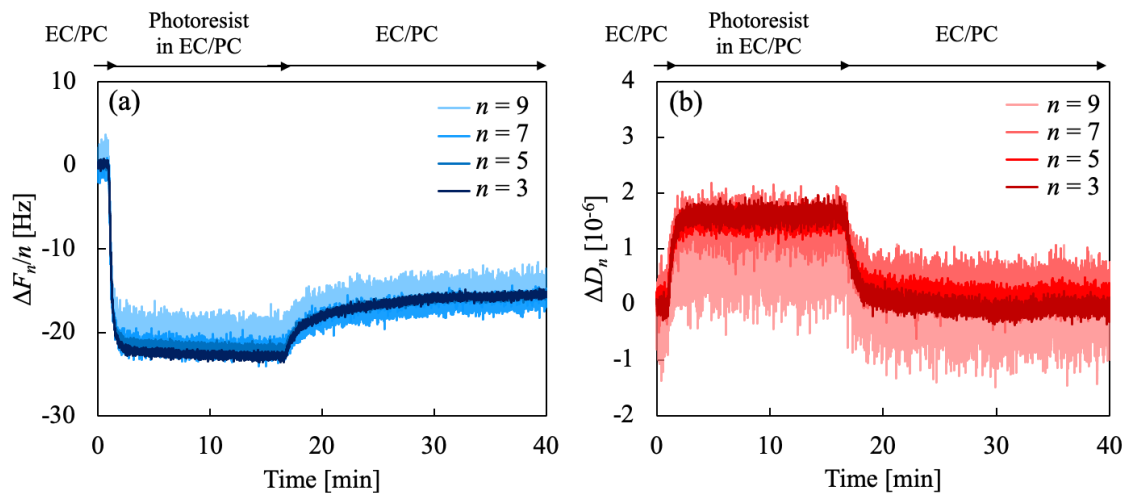


Fig. 3-1 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 3rd, 5th, 7th, and 9th overtones for the adsorption of the photoresist polymer on the bare ITO substrate.

一般に、高分子量体は粘弾性吸着を示すことが多く、QCM-D 測定結果に対して Voigt モデルを含む粘弾性解析モデルを適用させるケースが多い。本系においても、実験データに対して、式 (3-1) および式 (3-2) を用いて、吸着層の粘弾性に関する情報の定量化を試みた。解析に必要な EC/PC 混合溶媒の粘度 ( $\eta_l$ ) および密度 ( $\rho_l$ ) は、 $2.42 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  および  $1,322 \text{ kg m}^{-3}$  であることを実験で得た。加えて、フォトレジスト膜の密度は、文献値より  $1,250 \text{ kg m}^{-3}$  を適用した<sup>21</sup>。解析から得られたパラメーターを Table 3-1 に示す。膜厚は 3.3 nm であり、2.4.2.や 2.4.3.で得られたプルロニック系界面活性剤の膜厚と比較しても非常に薄く吸着していることが分かる。EC/PC 混合溶媒中における ITO 基板上的フォトレジスト膜のせん断弾性率は、他の高分子量材料（ポリマー、タンパク質、澱粉など）に比べても非常に高かった<sup>22-25</sup>。また、算出された  $G''/G'$  は、1 を下回っており、弾性優位の固体のような膜であると示唆され、フォトレジストは ITO に対して強い相互作用で吸着していると考えられる。

Table 3-1. Physical parameters of the photoresist film from Voigt model calculation.

Thickness, $d_j$ [nm]	3.3
Shear elastic modulus, $\mu_j$ [ $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ]	$1.2 \times 10^6$
Shear viscosity, $\eta_j$ [ $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$11 \times 10^{-3}$
$G''/G'$ [-]	0.28



ここで、フォトレジストの EC/PC 溶液 (0.1 wt%) の ITO 基板に対するフォースカーブ測定を行った。その結果を Fig. 3-2 に示す。また、フォースカーブ測定に用いられる探針が窒化ケイ素であることを考慮し、シリカ基板での結果も同様に示す。Fig. 3-2 (a) より、フォトレジスト溶液中において、探針をシリカ基板に近づけると引力を検出し、その後 0 nm で斥力が增大していることが分かる。吸着層が存在している場合には、その押し込み量に対する斥力を検出することを考慮すると、シリカや窒化ケイ素に対してフォトレジストはほぼ吸着性を示さないと推察される。一方、Fig. 3-2 (b) より、ITO 基板では約 3 nm 付近から斥力を検出していることが分かる。窒化ケイ素にはフォトレジストが吸着していることを仮定すると、この探針の押し込み量に相当する 3 nm 分は、ITO 基板に吸着したフォトレジストの吸着層厚さであると考えられ、QCM-D 測定での Voigt モデル解析結果に近い値であった。また、フォースカーブの形状は、pushing-through のような吸着層の崩壊は確認されず、探針の圧縮に対して斥力が増加する挙動を示した。シリカおよび ITO 基板に対するフォトレジストの吸着挙動の違いは明確ではないが、表面自由エネルギーや分極状態、HSAB 則などが関係していると考えられる。

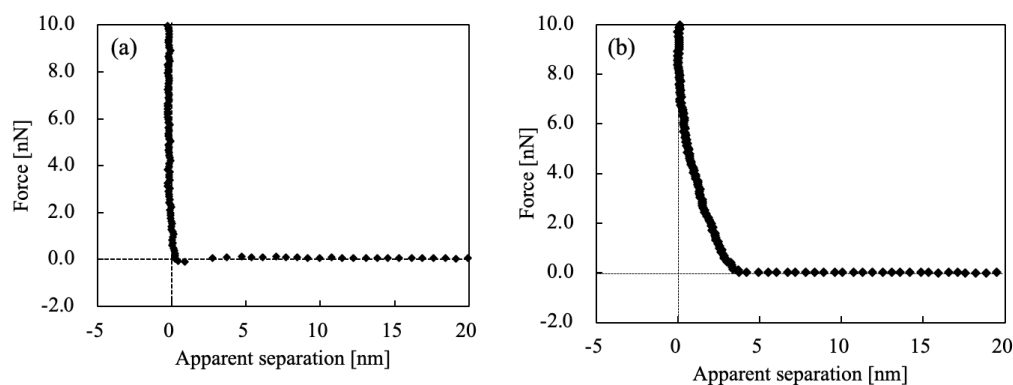


Fig. 3-2 Approaching force curves measured in photoresist and the EC/PC solution on the bare (a) silica and (b) ITO substrate.

次に、フォトレジストの ITO 基板に対する吸脱着の濃度依存性を評価した。Fig. 3-3 に各濃度における QCM-D 測定結果を示す。溶液フローの手順は、Fig. 3-1 と同様であり、オーバーターン数は 3 に固定した。EC/PC 混合溶媒からフォトレジスト溶液に置換すると、フォトレジストの添加濃度増加に伴い、 $\Delta F_3/3$  は減少した。 $\Delta D_3$  に着目すると、0.005 から 0.05 wt%までは  $1.0 \times 10^{-6}$  を下回っているが、0.1 wt%では約  $1.6 \times 10^{-6}$ 、0.2 wt%では約  $2.5 \times 10^{-6}$  と増加した。EC/PC 溶媒リンス後では、 $\Delta F_3/3$  は完全にはベースラインレベルに戻らず、濃度が高いほど残存量も多かった。一方、 $\Delta D_3$  は全ての濃度でベースラインレベルに到達した。

すなわち、EC/PC 溶媒でリンスを行っても、基板には濃度依存的に残存するが、その膜の粘弾性は濃度に依存しないと考えられる。

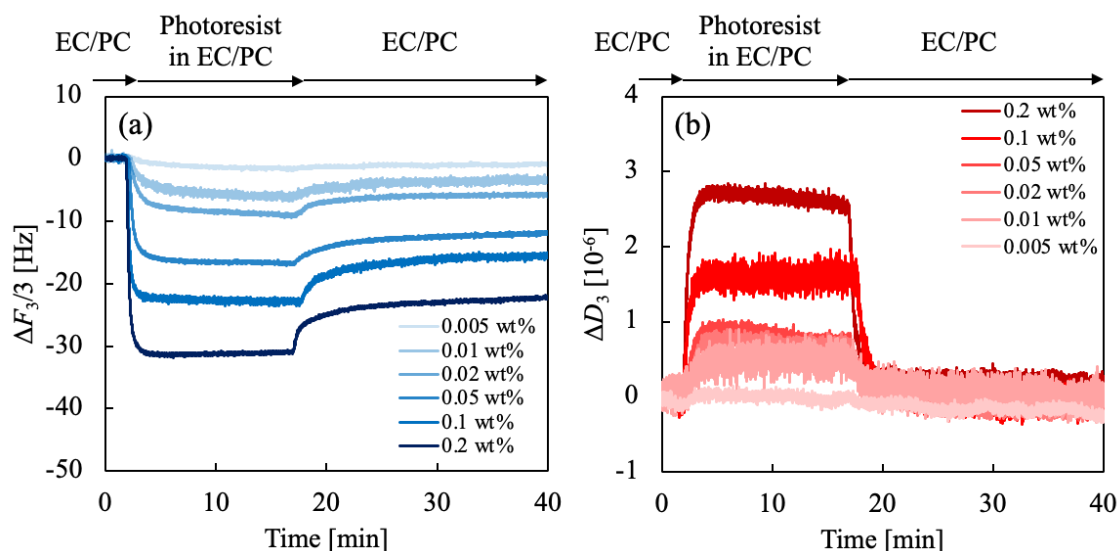


Fig. 3-3 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 3rd overtone for the adsorption of the photoresist solution (0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, and 0.2 wt%) on the bare ITO substrate.

QCM-D で得られたプロファイルを用いて、吸着速度の濃度依存性について検証した。Fig. 3-3 (a) から、フォトレジスト溶液注入から 15 分後の吸着量を基準として、式 (3-8) によりスケーリングした結果を Fig. 3-4 に示す。

$$\Gamma_F = \frac{F_t - F_{initial}}{F_{max} - F_{initial}} \quad (3-8)$$

ここで、 $\Gamma_F$  は規格化された振動数変化、 $F_t$  は  $t$  秒後の振動数変化、 $F_{initial}$  は注入時の振動数変化、 $F_{max}$  は注入から 15 分後の振動数変化である。フォトレジストの濃度が高いほど吸着速度も速くなるのが分かる。特に、0.05、0.1 および 0.2 wt% では、30 秒で約 80%、120 秒でほぼ定常状態に達していることが分かる。これは、フォトレジストを構成する分子が多くなることで、フィックの法則に基づく濃度勾配が大きくなり、結果としてバルク溶液から界面への拡散速度も増加したためと考えられる<sup>26</sup>。

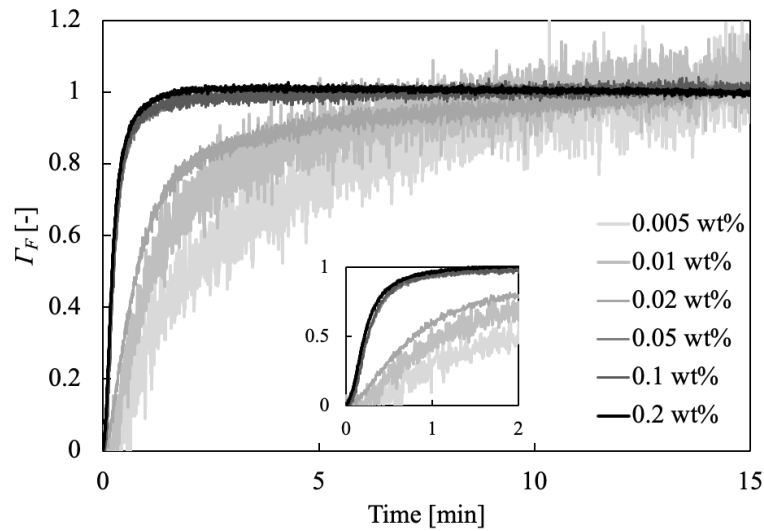


Fig. 3-4 Normalized frequency shifts of the photoresist immediately after injecting the photoresist polymer in the EC/PC mixture.

実工程における純水リンス後の残存挙動を再現するため、フォトレジスト溶液に対して純水を置換した際の挙動を Fig. 3-5 に示す。QCM-D 測定は、最後の純水リンス工程での残存料を評価するため、ベースラインは純水で測定した。その後、フォトレジスト溶液の溶媒である EC/PC 混合物に置換した。ここで、EC/PC と純水は任意の割合で混合することを確認している。続いて、フォトレジスト溶液 (0.1 wt%)、純水の順で置換した。

純水から EC/PC 混合溶媒の置換により、 $\Delta F_n/n$  は負、 $\Delta D_n$  は正に変化した。これは、吸着の寄与よりも、溶媒間の粘度および密度の変化 (バルク効果) を反映している。実際に、吸着層に関する情報 (サブスクリプト :  $j$ ) を 0 と仮定した式 (3-1) および式 (3-2) における計算値 ( $\Delta F_3/5 = -273$  Hz、 $\Delta F_7/7 = -231$  Hz および  $\Delta F_9/9 = -204$  Hz ;  $\Delta D_5 = 110 \times 10^{-6}$ 、 $\Delta D_7 = 93.3 \times 10^{-6}$  および  $\Delta D_9 = 82.3 \times 10^{-6}$ ) とよく一致していることから、バルク効果である可能性が高い。続く、EC/PC 混合溶媒からフォトレジスト溶液への置換は、Fig. 3-1 と完全に同じ条件であり、置換後の  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  のシフトは同程度であった。最後に、純水でリンスを行うと、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  は最初に測定した純水のベースラインレベルには戻らず、ITO 基板上でのフォトレジストの残存が示唆された。裸の ITO 基板および QCM-D 測定での純水リンス後の基板を用いて水接触角測定を行うと、それぞれ  $17.7^\circ$  および  $49.3^\circ$  であることから、基板表面の疎水性がフォトレジストによって増加していることが分かった。

QCM-D 測定後の基板を用いた SEM 観察像を Fig. 3-5 (c) および (d) に示す。得られた観察像から、円形粒子が基板上に分布していることが分かる。また、単粒子として存在している場合もあれば、粒子が複数集まった二次粒子のような凝集体も観察された。これは、

QCM-D のフローチューブ内において、フォトレジスト分散液から純水に置換された際に形成されたフォトレジストの凝集物である可能性が高い。これらの凝集物が、ITO 基板上に既に形成されているフォトレジスト膜と相互作用し、粒子形態を維持したまま沈着したと考えられる。そのため、粒子近傍のコントラストが暗くなっていると推察される。なお、1-10  $\mu\text{m}$  サイズの粒子が弱い結合力かつ粒子が持つ共振周波数が水晶よりも低い場合、QCM-D の振動数変化が正にシフトするケースも一部確認されているが<sup>27</sup>、本系では水リンス後も  $\Delta F_n/n$  は負のままであり、全てのオーバートーンで同様の値を示している。これはフォトレジスト粒子が ITO 基板に強い結合力で固着していることを示唆する。

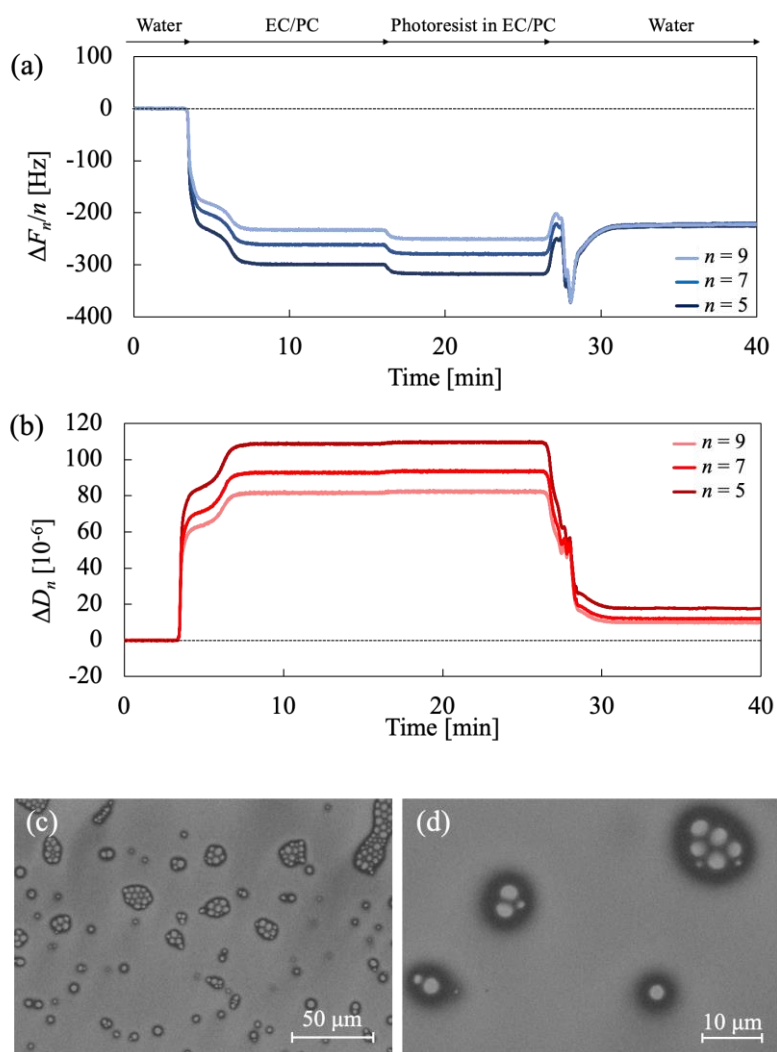


Fig. 3-5 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 5th, 7th, and 9th overtones for the adsorption of the photoresist on bare ITO substrate. SEM images of the photoresist aggregates after the QCM-D water rinsing process; (a) 500-fold and (b) 2,000-fold magnification.

ITO 基板に残存しているフォトレジストに対して、EC/PC 溶媒と純水で繰り返し洗浄を行なった QCM-D 測定結果を Fig. 3-6 に示す。Fig. 3-6 の 0 分は、Fig. 3-5 の 40 分時に相当する。 $\Delta F_n/n$  より、最初に EC/PC 溶媒に置換すると、瞬時に全てのオーバートーンで約-200 Hz 程度減少し、その直後に増加、そして再度緩やかに減少して一定となった。これは、溶媒置換に伴うバルク効果とフォトレジストの脱着を同時に反映したためと考えられる。その後、純水置換を行うと、全てのオーバートーンで約-28.3 Hz であったことから、フォトレジストは ITO 基板に残存し続けていることが分かった。一方、 $\Delta D_n$  においては、純水に置換すると、全てのオーバートーン数でほぼベースラインレベルに到達した。これらから、フォトレジストは ITO 基板に硬く残存していることが示唆された。これ以降、同様の洗浄操作を行なっても、QCM-D のプロファイルは類似しており、フォトレジストは ITO 基板に強固に吸着し、残存し続けた。

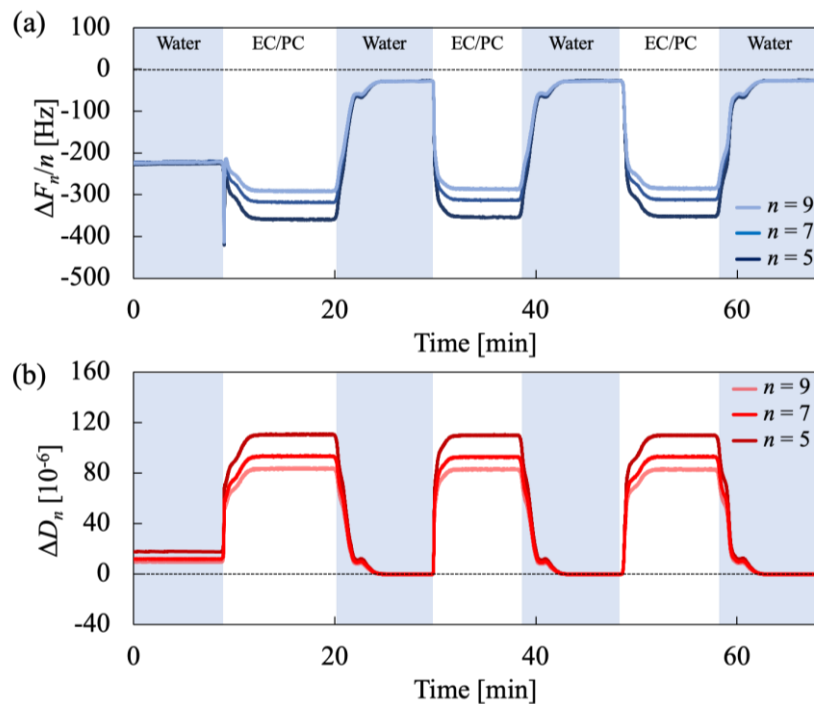


Fig. 3-6 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 5th, 7th, and 9th overtones observed for the repeated removal of the photoresist films.

### 3.3.2. プルロニック系界面活性剤添加によるフォトレジストの吸着防止効果

プルロニック系界面活性剤によるフォトレジストの ITO 基板への吸着防止を検証した。Fig. 3-7 に、EC/PC 溶媒中にプルロニック系界面活性剤 F-68 を添加した際の QCM-D 測定結

果を示す。測定フローは、Fig. 3-5 に準じ、F-68/フォトレジスト分散液のフロー前に F-68 の EC/PC 溶液のステップを追加した。また、全てのオーバートーン数で  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の プロファイルが類似していることから、 $n=5$  に固定した結果を示す。

EC/PC 混合溶媒から F-68 溶液に置換すると、 $\Delta F_5/5$  は -35 Hz 減少し、 $\Delta D_5$  は  $20 \times 10^{-6}$  増加し、F-68 による軟らかい吸着層が ITO 基板上に形成されたと考えられる。これは、2.4.3.におけるフォースカーブ結果とも関連している。QCM-D の結果は、バルク効果も大きく反映されているが、プルロニック系界面活性剤は、ブラシ構造<sup>28</sup>や、PPO 鎖および PEO 鎖の両方が吸着に寄与するマッシュルーム構造を形成している報告もある<sup>29</sup>。そこから、F-68 とフォトレジストの混合分散液に置換すると、 $\Delta F_5/5$  および  $\Delta D_5$  はともに増加したため、フォトレジストの吸着が示唆された。ここで、 $\Delta D_5$  が負に変化する挙動は、吸着している F-68 の基板からの脱離やポリマー鎖の収縮を反映していると推察される。最後に、純水で洗浄すると、 $\Delta F_5/5$  はほぼベースラインレベルにまで到達した。

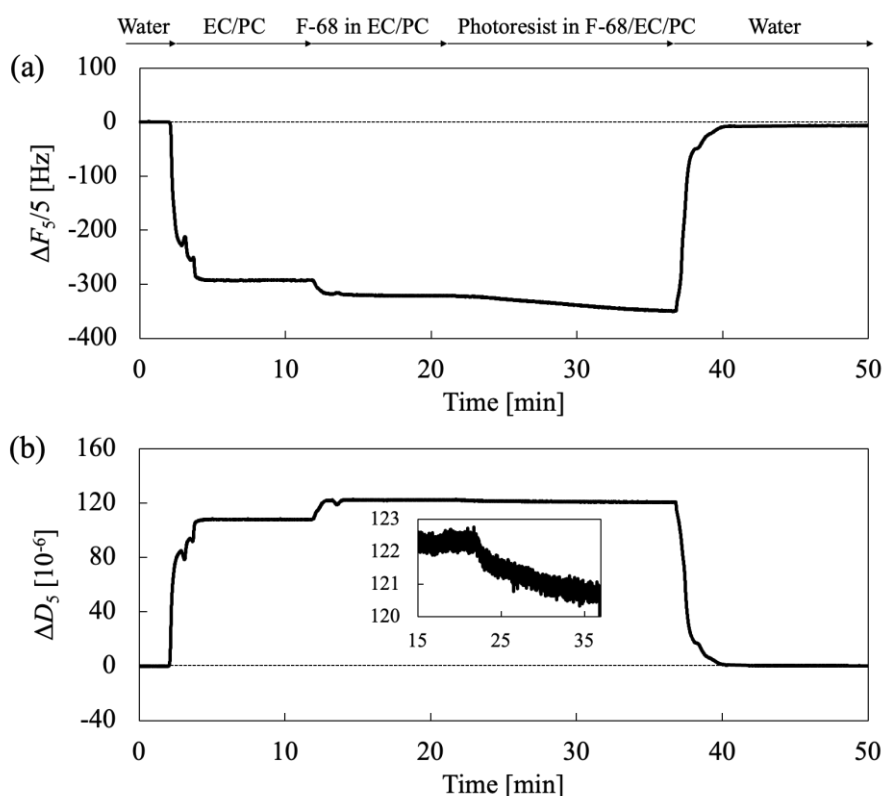


Fig. 3-7 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 5th overtones for the adsorption of the photoresist with F-68 (1 wt%) on the bare ITO substrate (inset: enlarged view of the  $\Delta D_5$  after injection of the photoresist dispersion).

Fig. 3-5 および 3-7 の純水リンス後における ITO 基板上のフォトレジストの残存量を Fig. 3-8 に示す。残存量は、Sauerbrey の式 (式 (2-1)) により算出した。F-68 無添加では  $31.5 \text{ mg m}^{-2}$  であった一方、F-68 を添加すると  $1.53 \text{ mg m}^{-2}$  まで吸着を抑制でき、その吸着防止効果は質量換算で 95%以上であった。加えて、F-68 添加系は高い再現性を有していた。同様に、Fig. 3-6 での EC/PC 混合溶媒と純水の繰り返し洗浄後の吸着量を計算すると  $4.78 \text{ mg m}^{-2}$  であった。この値は、F-68 添加系よりも高いことから、ITO に吸着させた F-68 の吸着層は、フォトレジストの吸着を阻害していると考えられる。

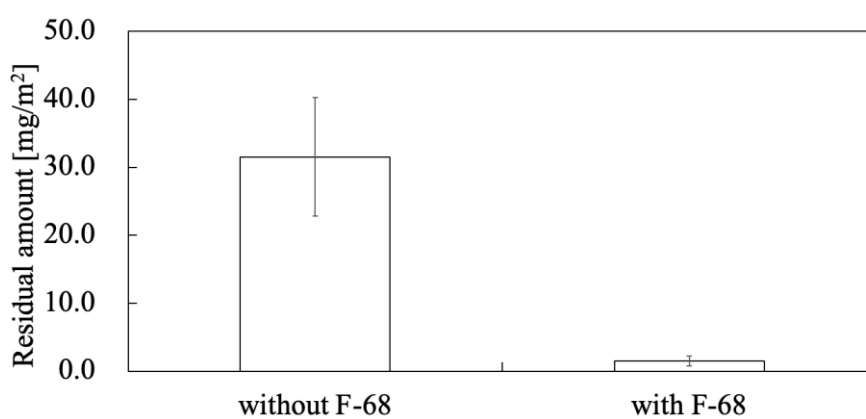


Fig. 3-8 Residual amount of the photoresist on the ITO substrate after water rinsing for 10 min (standard error intervals; N = 4).

F-68 がフォトレジストの吸着抑制効果を有する因子には、EC/PC 混合溶媒中で ITO 基板上に形成された F-68 の吸着層による物理的な吸着防止および純水リンス時におけるフォトレジストの凝集抑制と分散安定化効果が挙げられる。後者については、後述の 3.3.3. で考察するため、ここではフォトレジストの吸着速度論について検証を行なった。Fig. 3-5 および 3-7 における QCM-D プロファイルのフォトレジスト分散液を注入してから 10 分後の振動数変化をスケーリングした結果を Fig. 3-9 に示す。スケーリングには、式 (3-8) を用いた。F-68 無添加では、30 秒以内に 50%、80 秒以内で 90%に達している一方、F-68 を添加することで吸着速度を低下させていることが分かる。これは、ITO 基板上で形成された F-68 のブラシ層を構成する PEO 鎖がバルク溶液側に伸長することで、フォトレジストの吸着を防止したことを示唆している。

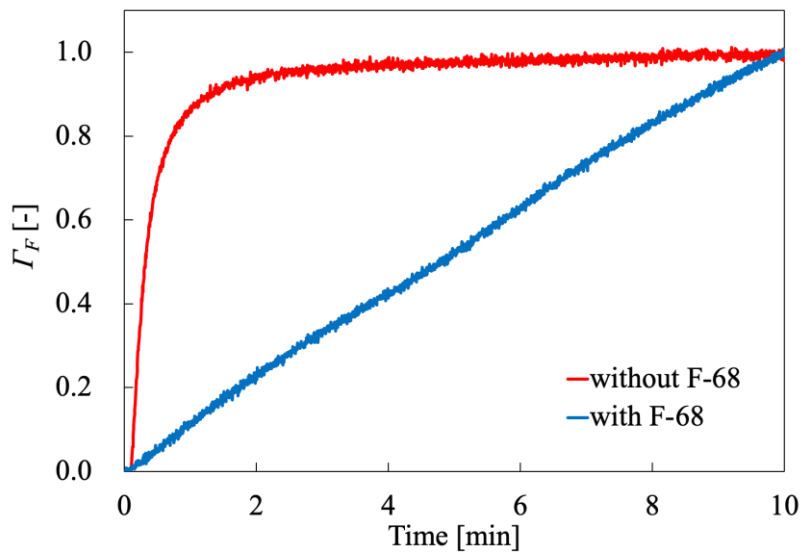


Fig. 3-9 Normalized frequency shifts of the photoresist immediately after injecting the photoresist dispersion without F-68 (solid red lines) and with F-68 (solid blue line) in the EC/PC mixture.

### 3.3.3. フォトレジスト粒子の分散性評価

フルロニック系界面活性剤の添加効果を検証するために、フォトレジスト粒子の分散性を評価した。とりわけ、フォトレジストの洗浄プロセスでは、フォトレジストを含む EC/PC 溶媒または EC/PC/F-68 溶液に対して、純水を添加してリンスを行うことから、これらを含んだ溶液状態での分散性評価は、吸着防止のみならず剥離過程においても重要である。

最初に、フォトレジストの溶媒に対する溶解性を検証するために、常温で各重量比率に混合した EC/PC と純水の混合溶媒にフォトレジストを添加した。Fig. 3-10 にフォトレジスト調製液の目視観察結果を示す。分散液は、EC で蒸留されたフォトレジスト溶液に対して、フォトレジスト濃度が 0.1 wt%となるよう各溶媒を添加して調製した。EC/PC と水の重量比が 100/0 および 75/25 では、フォトレジスト分散液は透明性を有していた一方、50/50 および 25/75 では懸濁および沈殿が確認され、0/100 では全く分散しなかった。これらは、フォトレジストが EC/PC 溶媒に対して溶解性を示す一方、純水には全く溶解しない疎水性材料であることを示唆する。



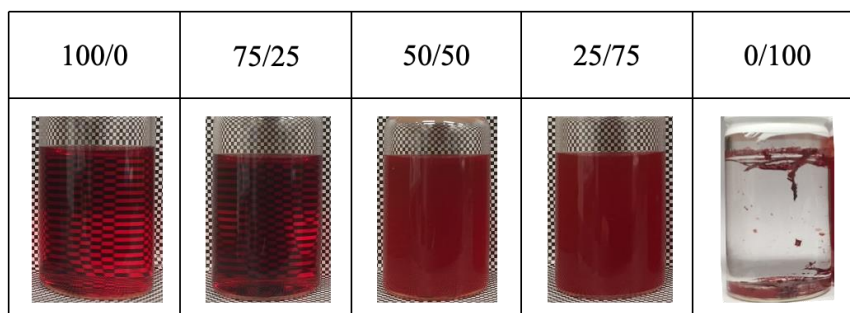


Fig. 3-10 Visual representations of the photoresist in the mixture of EC/PC and water without F-68.

The solvent weight ratio of EC/PC and water was set at 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, and 0/100.

フォトレジストの各溶媒に対する相溶性を理論的に考察するために、Hansen 溶解度パラメーター (HSP) <sup>30,31</sup> を適用させた。HSP では、溶媒と目的物質おける水素結合項 ( $\delta_H$ )、極性項 ( $\delta_P$ ) および分散項 ( $\delta_D$ ) の 3 つ要素で構成されるパラメーターが近いほど、相溶しやすい。正則溶液論に基づいた溶解エネルギーの式から Hildebrand が定義した溶解度パラメーター ( $\delta_{Total}$ ) <sup>32</sup> を式 (3-9)、 $\delta_{Total}$  と HSP との関係を表す式 (3-10) に示す。

$$\delta_{Total} = \left( \frac{\Delta H - RT}{V} \right)^{1/2} \quad (3-9)$$

ここで、 $\Delta H$  はモル蒸発エンタルピー、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $V$  はモル体積を表す。

$$\delta_{Total} = (\delta_H^2 + \delta_P^2 + \delta_D^2)^{1/2} \quad (3-10)$$

実際に、HSP を用いた物質 1 および物質 2 との相溶性は、HSP の差  $R_a$  を用いることで比較される。 $R_a$  は式 (3-11) で計算され、 $R_a$  が小さいほど、物質同士の相溶性が高いと評価される。なお、分散項にかかる係数 4 は、Hansen が双極子間力と水素結合力に対する分散力の影響を補正するために決定した値である。

$$R_a = \{(\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2\}^{1/2} \quad (3-11)$$

また、相対的エネルギー差 (Relative Energy Difference ; RED) を用いることで、良溶媒と貧溶媒の判別も行える。RED は、物質固有の値である相互作用半径  $R_0$  と  $R_a$  で表される (式 (3-12))。すなわち、 $RED \leq 1$  であれば溶解、 $RED > 1$  であれば不溶である。

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (3-12)$$

すなわち、Fig. 3-11 に示すように、 $\delta_{Total}$  は、原点からの距離を指し、HSP はその 3 次元ベクトルで表される。また、ポリマーの相互作用球に対して、溶媒の HSP は球内 ( $RED \leq 1$ )

であれば相溶、球外 ( $RED > 1$ ) であれば不溶を示す。

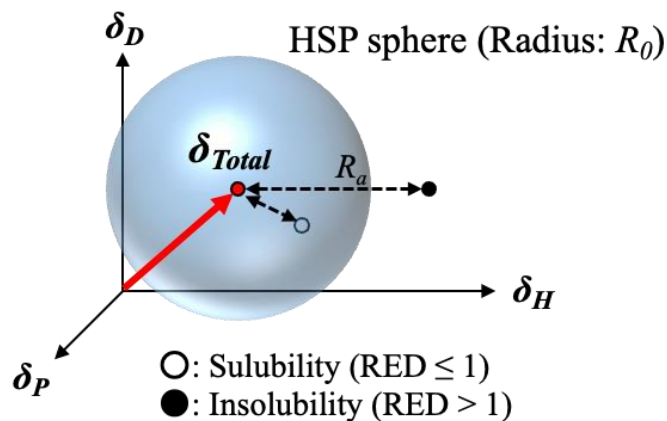


Fig. 3-11 Three-dimensional HSP representing three contributions ( $\delta_H$ ,  $\delta_P$ , and  $\delta_D$ ). The solute is located at the center of the HSP sphere.

本研究に HSP を適用させる前に、フォトレジストの HSP をフェノール樹脂で代用できるかの妥当性について検討した。溶媒には、非極性溶媒のヘキサンおよびトルエン、低極性溶媒のクロロホルムおよび酢酸エチル、プロトン性極性溶媒のメタノールおよびエタノール、非プロトン性極性溶媒のアセトンおよびジメチルスルホキシド (DMSO) の 8 種類を使用した。フォトレジストの濃度は 0.1 wt% に固定した。Fig. 3-12 に、各溶媒に対してフォトレジストを添加した際の外観を示す。非極性溶媒であるヘキサンには全く溶解しない一方、トルエンやクロロホルムにはわずかに溶解した。また、溶媒の極性が高い方がフォトレジストは溶解することが確認された。これは、フォトレジストの主成分であるノボラック樹脂が、ベンゼン環と水酸基を持つことに起因しているためと推察される。

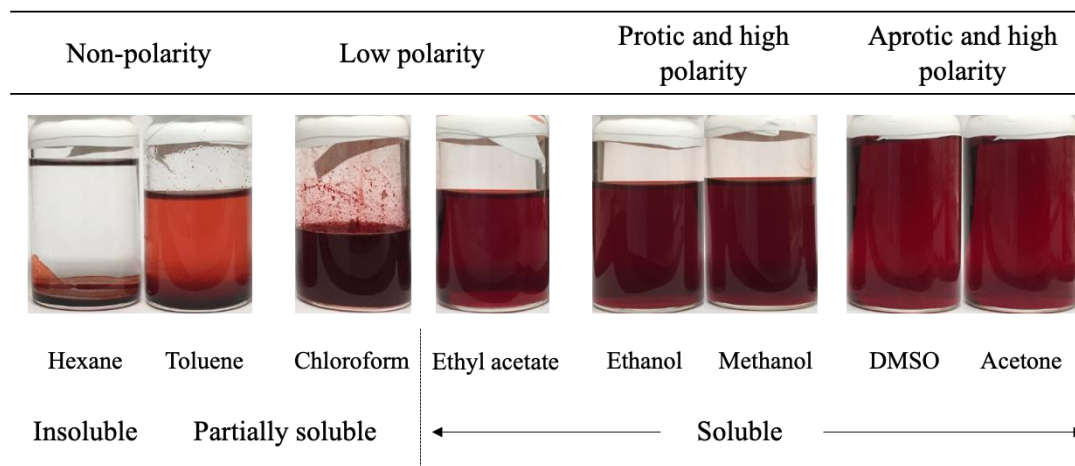


Fig. 3-12 Visual representations of the photoresist in the hexane, toluene, chloroform, ethyl acetate, ethanol, methanol, DMSO, and acetone.

Table 3-2 に、フェノール樹脂および使用した溶媒の HSP を示す。フェノール樹脂と各溶媒の HSP から算出された  $R_a$  は、溶媒の極性が高くなるほど低くなるため、極性の違いが溶解性に寄与していると考えられる。また、算出された  $RED$  より、フェノール樹脂はヘキサン、トルエンおよびクロロホルムには不溶性を示す一方、酢酸エチル、エタノール、メタノール、DMSO およびアセトンには溶解性を示すことが分かる。これは、Fig. 3-12 での溶解性試験の結果と一致するため、フォトレジストの溶解度パラメーターとして、フェノール樹脂を代用することが妥当であると判断できる。

EC/PC および純水とそれらの各混合溶媒での HSP についても計算を試み、それらの値を Table 3-2 に同様に示す。なお、混合溶媒における HSP は、体積比で加性が成り立つため<sup>33</sup>、式 (3-13) を用いて算出した。

$$\delta_{mix} = \sum_{i=1}^{\infty} \varphi_i \delta_i \quad (3-13)$$

ここで、 $\varphi$  は混合溶媒中における構成成分の体積分率を表す。またこの式は、水素結合項 ( $\delta_H$ )、極性項 ( $\delta_P$ ) および分散項 ( $\delta_D$ ) それぞれに適用される。

Table 3-2 より、EC/PC 混合溶媒への水の添加量が増大するにつれて、 $R_a$  値も大きくなった。これは、フォトレジストの主成分であるフェノール樹脂と EC/PC の HSP の差が近く、水を添加することで、フォトレジストの溶解性が徐々に低下するためと考えられる。また、 $RED$  に着目すると、EC/PC と水の重量比が 75/25 では、理論的に溶解すると予想されるが、重量比が 50/50、25/75 および 0/100 では 1 を超えているため、溶解しないと考えられる。こ

れらから、Fig. 3-10 での結果との整合性が確認された。また、フォトレジストの主成分であるフェノール樹脂の溶解性評価において、HSPによる予測が有効であることが実証された。

Table 3-2. HSP and calculated *RED* of each material.

Materials	$\delta_{Total}$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_H$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_P$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$\delta_D$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$R_0$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	$R_a$ [MPa <sup>1/2</sup> ]	<i>RED</i> [-]
Phenolic resin	27.1	14.6 <sup>a</sup>	11.6 <sup>a</sup>	19.7 <sup>a</sup>	12.7 <sup>a</sup>		
Hexane	14.8	0 <sup>b</sup>	0 <sup>b</sup>	14.8 <sup>b</sup>		21.0	1.66
Toluene	18.3	2.05 <sup>b</sup>	1.44 <sup>b</sup>	18.1 <sup>b</sup>		16.5	1.30
Chloroform	18.9	5.74 <sup>b</sup>	3.08 <sup>b</sup>	17.7 <sup>b</sup>		12.9	1.02
Ethyl acetate	18.6	9.23 <sup>b</sup>	5.33 <sup>b</sup>	15.3 <sup>b</sup>		12.1	0.96
Ethanol	26.5	19.4 <sup>b</sup>	8.80 <sup>b</sup>	15.8 <sup>b</sup>		9.58	0.95
Methanol	29.6	22.3 <sup>b</sup>	12.3 <sup>b</sup>	15.1 <sup>b</sup>		12.0	0.75
DMSO	26.7	10.2 <sup>b</sup>	16.4 <sup>b</sup>	18.4 <sup>b</sup>		6.94	0.55
Acetone	19.9	7.00 <sup>b</sup>	10.4 <sup>b</sup>	15.5 <sup>b</sup>		11.4	0.90
EC/PC	31.0	11.8 <sup>c</sup>	20.8 <sup>c</sup>	19.6 <sup>c</sup>		9.6	0.76
EC/PC-to-water (75/25)	34.0	21.2	19.3	18.4		10.5	0.83
EC/PC-to-water (50/50)	38.4	29.2	18.1	17.3		16.7	1.31
EC/PC-to-water (25/75)	43.2	36.2	17.0	16.3		23.2	1.83
Water	47.8	42.3 <sup>a</sup>	16.0 <sup>a</sup>	15.5 <sup>a</sup>		29.3	2.31

<sup>a</sup>From reference 32

<sup>b</sup>From reference 33

<sup>c</sup>From reference 1

次に、3.2.2.の手順に沿ってプルロニック系界面活性剤無添加で調製したフォトレジスト分散液の評価結果を Fig. 3-13 に示す。外観を示す Fig. 3-13 (a) より、常温での結果 (Fig. 3-10) と同様、EC/PC と水の重量比が 100/0 および 75/25 の場合、フォトレジスト分散液は透明性を有していた一方、50/50 では半透明、25/75 では懸濁していた。Fig. 3-10 の結果に比べて、重量比が 50/50 での外観では沈殿や析出は確認されなかった。これは、高温で調製することで、溶解度が向上し、一時的にフォトレジストが凝集せずに分散しやすくなったためと考えられる。この分散液を常温に静置すると、沈殿が生じることを確認している。また、EC/PC と純水の重量比が 25/75 のフォトレジスト分散液の DLS 測定結果を Fig. 3-13 (b)、

FF-TEM 像を Fig. 3-13 (c) にそれぞれ示す。DLS より、凝集したフォトレジスト粒子の平均サイズが 84 nm であることが示唆された。FF-TEM 像においても、およそ 50-150 nm の凝集したフォトレジスト粒子が観察され、DLS と相関する結果が得られた。

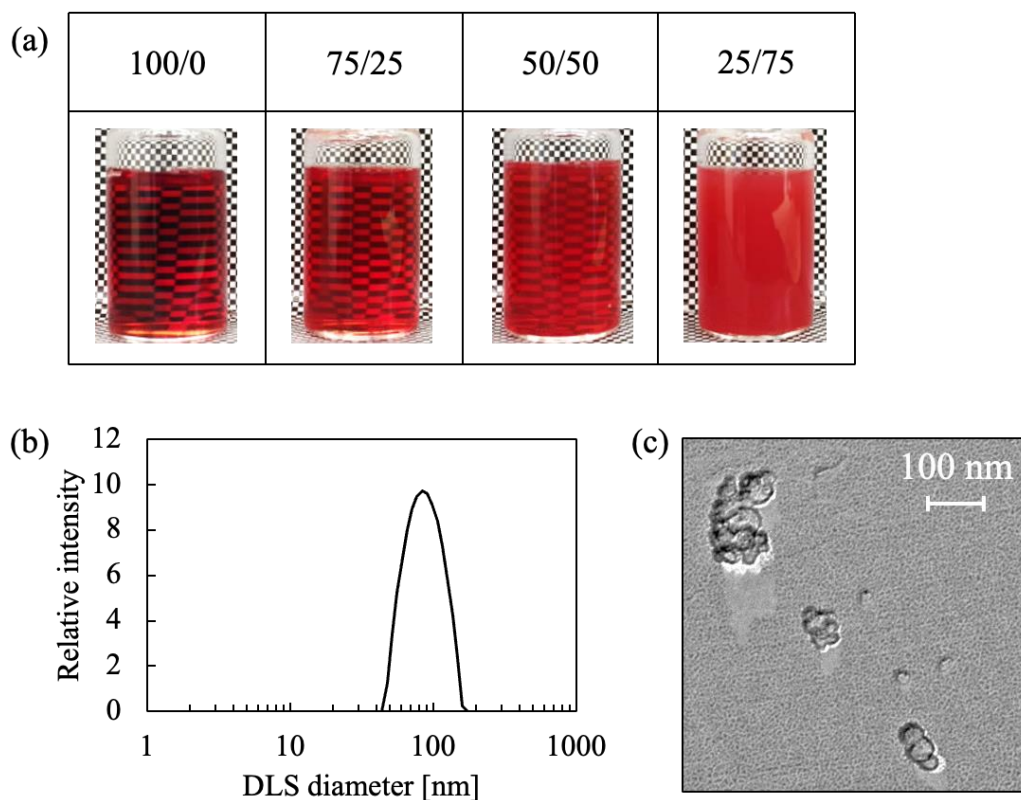


Fig. 3-13 (a) Visual representations, (b) DLS result, and (c) FF-TEM image of the photoresist in the mixture of EC/PC and water without Pluronic surfactant. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 100/0, 75/25, 50/50, and 25/75 for visual representations and 25/75 for the DLS and FF-TEM results. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from Japan Society of Colour Material.

次に、F-68 を添加して調製したフォトレジスト分散液の評価結果を Fig. 3-14 に示す。Fig. 3-14 (a) より、全ての EC/PC と水の混合比において、外観は透明性を有していた。特に、F-68 無添加で懸濁していた EC/PC と純水の混合比が 25/75 の系と比較すると、F-68 の添加は大きく影響していることが分かる。また、EC/PC と純水の重量比が 25/75 のフォトレジスト分散液の DLS 測定結果を Fig. 3-14 (b)、FF-TEM 像を Fig. 3-13 (c) にそれぞれ示す。DLS より、フォトレジスト粒子の平均サイズが 34 nm であることが示唆された。FF-TEM 像においても、およそ 30-50 nm のフォトレジストが観察され、DLS と相関する結果が得られた。

すなわち、F-68 を添加することで、たとえ水の重量濃度が高い場合でも、疎水性のフォトレジストは分散し、凝集が抑制されたと考えられる。なお、第 2 章で使用した F-68 以外のプルロニック系界面活性剤を用いて Fig. 3-14 (a) と同様にフォトレジストの分散性を評価すると、F-68 に比べて PEO 鎖長が短い L-62 や L-64 では全ての溶媒条件下で懸濁した。すなわち、PEO 鎖長は凝集抑制に重要な因子であり、その長さを分子内に一定以上有している必要がある。また、L-64 分子の PEO 分子量/PPO 分子量比を固定して相似的に分子長を変えた L-34 や P-84 においても全ての溶媒条件下で透明性を有することはなかったことから、F-68 が最もフォトレジストの分散性を高めることが示唆された。加えて、F-68 の濃度が 0.5 wt% 以下では懸濁することも確認しており、フォトレジストの凝集抑制には F-68 の濃度が少なくとも 1 wt% 以上である必要がある。

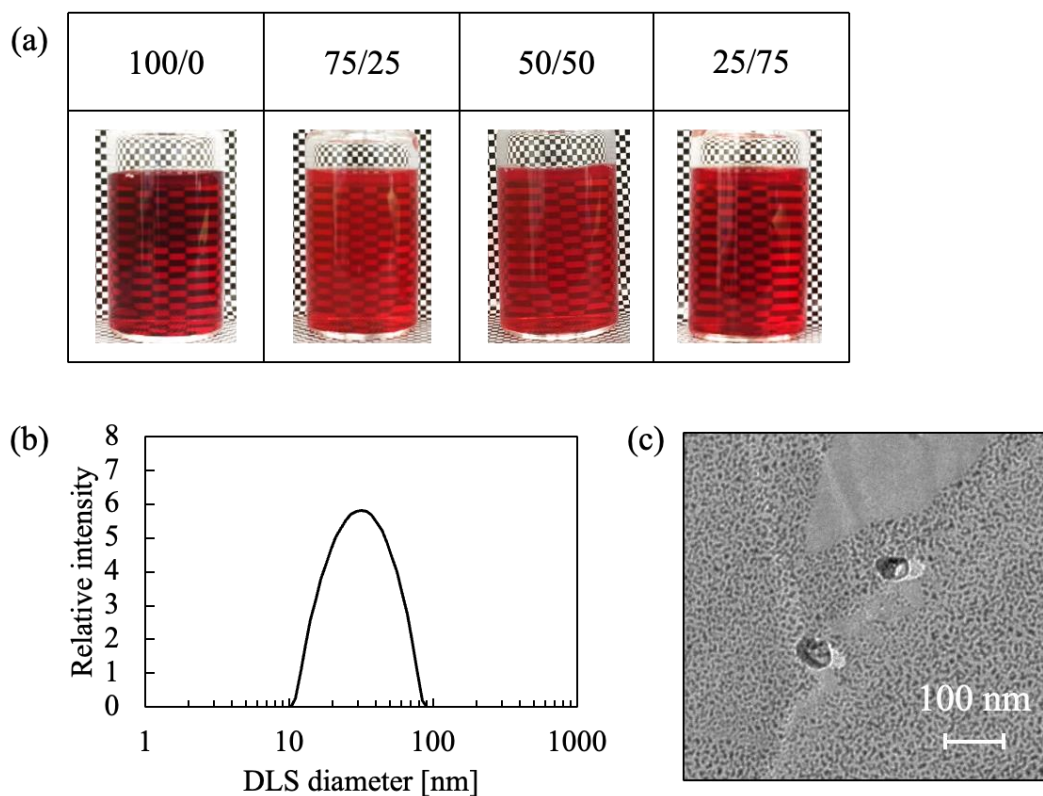


Fig. 3-14 (a) Visual representations, (b) DLS result, and (c) FF-TEM image of the photoresist in the mixture of EC/PC and water with Pluronic surfactant F-68. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 100/0, 75/25, 50/50, and 25/75 for visual representations and 25/75 for the DLS and FF-TEM results. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from Japan Society of Colour Material.

これらの水重量が高い条件下におけるフォトレジスト粒子の構造を評価するために、SAXS測定を実施した。フォトレジスト分散液の散乱プロファイルを Fig. 3-15 に示す。EC/PC 溶媒と純水の重量比は 25/75 に固定している。また、Fig. 3-14 における調製条件とは異なり、F-68 の添加濃度は 10 wt% に設定した。これは、F-68 由来の散乱を強く得るためであり、目視観察や分散性の違いはほぼないことを確認している。F-68 無添加でのフォトレジスト凝集体の散乱プロファイルから、 $0.1 \text{ nm}^{-1}$  付近でショルダーが検出された。一方、F-68/フォトレジスト分散体では、 $0.15 \sim 1.0 \text{ nm}^{-1}$  の  $q$  レンジで散乱強度のバンドが見られた。フォトレジスト無添加の F-68 溶液の散乱プロファイルでは、この範囲に特徴的なバンドが検出されていないことから、これはフォトレジスト由来であると推察される。また、フォトレジスト分散液に F-68 を添加することで検出されるピークが高  $q$  レンジにシフトしていることから、粒子サイズが小さくなったことを示唆しており、目視観察や TEM 像と関連する結果が得られた。

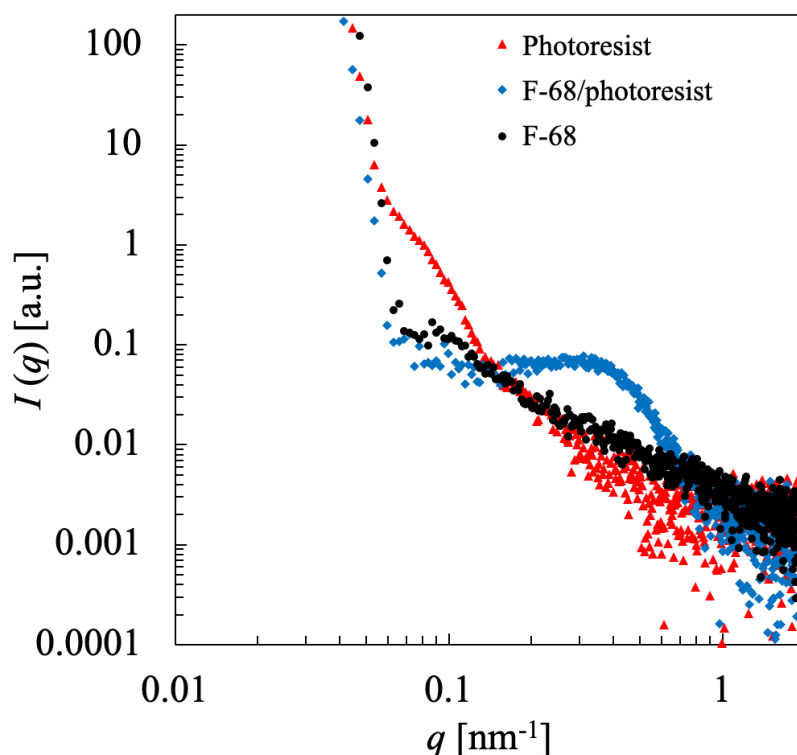


Fig. 3-15 SAXS profiles of the photoresist dispersion without (red triangles) and with 10% F-68 (blue diamonds), and 10 wt% F-68 solution (black circles). The solvent weight ratio of EC/PC and water was fixed at 25/75. The photoresist concentration was unified at 0.1 wt%.

Fig. 3-15 より得られた強度プロファイルを用いて、IFT 法により得られた PDDF 曲線を Fig. 3-16 (a) に示す。 $p(r)$ で表される PDDF は、散乱粒子内における任意の距離  $r$  の両末端の微小体積中における電子密度揺らぎの積を、その粒子内で取りうる全ての 2 点間の組み合わせで合計した値として定義される<sup>20</sup>。すなわち、 $p(r)$ の 0 への収束点は、その粒子が取りうる最大サイズと同義である。PDDF 曲線から、フォトレジスト粒子の最大直径は、F-68 無添加で 73.0 nm、F-68 添加系で 40.5 nm であった。これは、Fig. 3-13 や 3-14 の DLS や FF-TEM 観察像とほぼ一致している。また、PDDF の曲線形状は、F-68 の有無に大きく依存していることが分かる。F-68 無添加では、PDDF 曲線は釣鐘型の形状を有しており、これはフォトレジスト粒子が球形に近い構造であり<sup>35</sup>、また粒子内部の電子密度揺らぎが均一であることを示唆する。一方、F-68 添加系における PDDF 曲線は、 $p(r)$ は一部負に変化した。これは、粒子内部において、溶媒との電子密度差が正と負の部分をもつコアシェル構造を形成していることを示唆する<sup>35,36</sup>。F-68 分子は常温において、30-40 wt%濃度からミセルを形成すると報告されており<sup>37</sup>、ここで得られたコアシェル構造体はフォトレジスト由来であると考えられる。すなわち、F-68 は単独ではユニマーとして溶解しているが、疎水性のフォトレジストが存在することでフォトレジストがコアの役割を果たし、そこに F-68 が吸着することでコア-コロナ構造の複合体を形成して分散している可能性が高い。実際、PEO 鎖と PPO 鎖は構造が類似しており、これらの電子密度差が非常に小さく、プルロニック系界面活性剤 P-123 のミセルの PDDF プロファイルはベル型に近い形状を示す<sup>20</sup>。すなわち、フォトレジストの電子密度揺らぎは PEO 鎖や PPO 鎖と比べてかなり低く、疎水性が高いことを示唆する。

粒子内部構造に関するさらなる情報を得るために、PDDF プロファイル (Fig. 3-16 (a)) を用いて逆重畳解析を行い、得られた電子密度曲線を Fig. 3-16 (b) に示す。本系の場合、0 nm は粒子の中心に相当する。F-68 無添加の場合、球の中心位置から電子密度差が徐々に低下していき、半径である 40 nm 前後で 0 に収束した。一方、F-68 を添加すると、球の中心では水との電子密度差が負であり、疎水的な環境であることが示された。その後、バルク界面に向かうにつれて、 $\Delta\rho(r)$ は増加していき、正に転じた後に 0 に収束した。これらの 0 点位置から、親水部および疎水部の厚さを算出すると、それぞれ 11.0 および 11.8 nm であった。F-68 の PEO 鎖と PPO 鎖の輪郭長 (Table 2-1) がそれぞれ 28 nm と 7.5 nm であることから、PPO 鎖長に比べて SAXS で得られた疎水部のサイズの方がやや大きかった。これは、フォトレジストがコア部になっている結果をさらに支持する。親水部については、PEO 鎖の輪郭長に比べて短いことから、ポリマー鎖が完全に伸びきっていないことが推察される。ここで、F-68 添加系におけるフォトレジストの  $\Delta\rho(r)$ が負であるにも関わらず、F-68 無添加



では常に正であった。これは、解析に用いた F-68 無添加系での PDDF 曲線に起因しており、粒子内部における溶媒との電子密度差が均一である場合、その正負に依存しないためである。DLS、FF-TEM および SAXS から得られたデータより、フォトレジスト粒子の構造の模式図を Fig. 3-17 に示す。

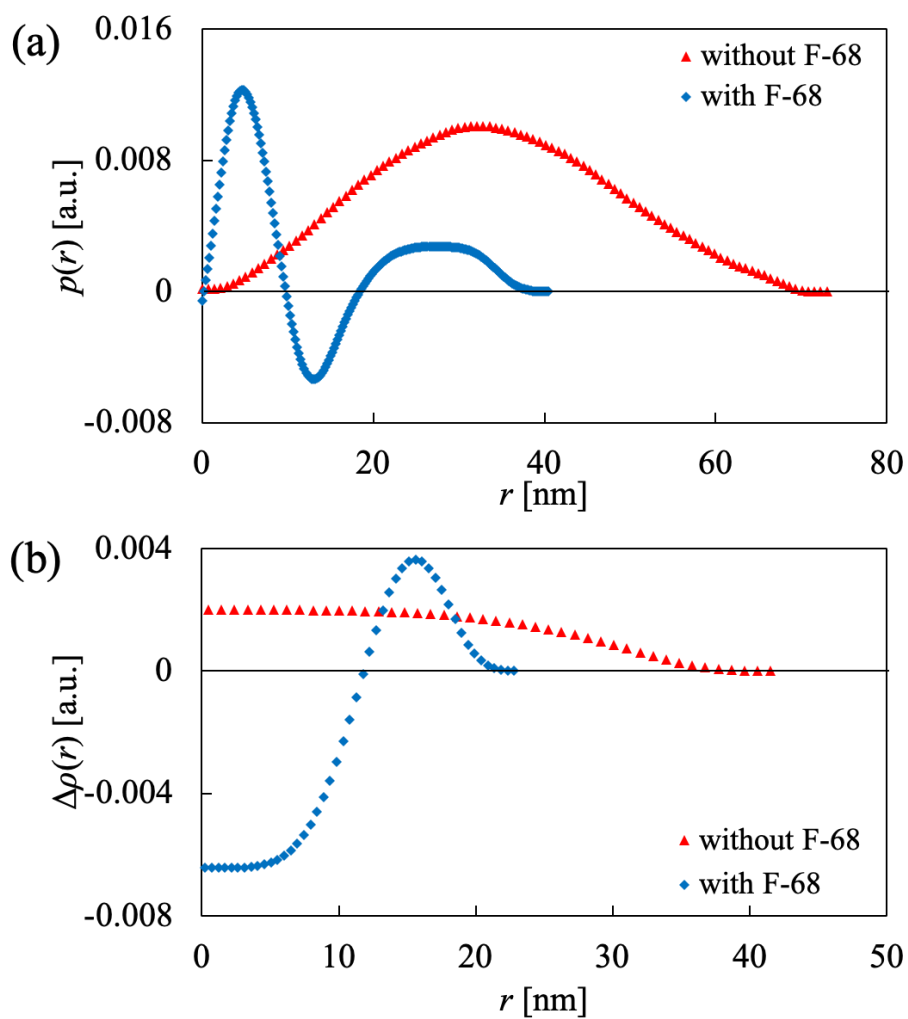


Fig. 3-16 (a) PDDF and (b) electron density profiles of the photoresist dispersion without (red triangles) and with F-68 (blue diamonds) calculated by the IFT analysis of the SAXS intensity profiles.

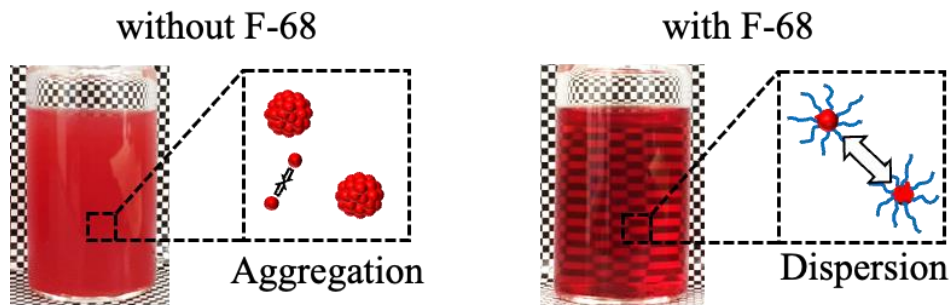


Fig. 3-17 Structural representations of the photoresist particles in the EC/PC and water mixed solvent (a) without and (b) with F-68.

### 3.3.4. フォトレジスト粒子の吸脱着挙動

3.3.1.ではEC/PC混合溶媒中に溶解させたフォトレジストのITO基板に対する吸脱着挙動を検証し、3.3.2.ではそこにF-68を添加した際のフォトレジストの吸着防止効果を評価した。本セクションでは、3.3.3.で評価したEC/PCと水の混合溶媒中でのフォトレジスト粒子を使用し、ITO基板に対する吸脱着挙動を検討した。このフォトレジスト粒子は、フォトレジスト膜剥離後におけるバルクに分散した粒子と想定している。加えて、粒子形状の樹脂の吸脱着挙動は評価された事例が少ないため、本検討は学術的にも重要な知見となりうる。

プルロニック系界面活性剤無添加でのフォトレジスト粒子の吸脱着挙動をQCM-Dで評価した結果をFig. 3-18に示す。使用したフォトレジスト分散液は、Fig.3-13 (a)に示す4種であるため、EC/PCおよび純水の混合重量比は、100/0、75/25、50/50および27/75に相当する。各溶媒でベースラインを測定した後に、フォトレジスト分散液、溶媒の順に置換する操作を行った。溶媒重量比が100/0 (EC/PC混合溶媒)の結果については、Fig. 3-1で述べた通りである。重量比が75/25、50/50および25/75と水の割合が多くなるにつれて、 $\Delta F_3/3$ は-80、-144および-153 Hz、 $\Delta D_3$ は $5.3 \times 10^{-6}$ 、 $6.9 \times 10^{-6}$ および $2.1 \times 10^{-6}$ とそれぞれ変化した。とりわけ、25/75の条件では特異的な挙動を示しており、置換直後に $\Delta F_3/3$ は-200 Hz付近まで減少してから、-153 Hzまで増加し、 $\Delta D_3$ も75/25や50/50の条件よりも低い推移を示した。最後に、溶媒でリンスを行うと、重量比が100/0、75/25、50/50および25/75の系において、それぞれ-16、-27、-53および-88 Hzで平衡に達した。また、 $\Delta D_3$ 値に着目すると、混合比が100/0、25/75、50/50、75/25の順に低い値を示した。

フォトレジストは疎水性であるため、水の重量比が増大するにつれて、ITO基板への吸着量が増大する結果は妥当であると考えられる。また、リンス後においても、その挙動は一貫していた。この結果は、フォトレジストの分散性評価とも関連している。また、重量比が25/75の条件下でフォトレジスト分散液に置換した直後、フォトレジストが過剰に吸着した

原因については明らかではないが、凝集したフォトレジスト粒子が ITO 基板に吸着した後、再配向する過程で、膜が硬くなる、あるいはその一部が脱離した可能性が推察される。一方、 $\Delta D_3$  について考察すると、水の重量比が 50/50 で最も増大した。これは、吸着層の粘弾性および膜厚の増加に起因している可能性が高い。また、混合比が 25/75 の系で  $\Delta D_3$  が減少する挙動については、水を多く含むことから硬い吸着膜を形成したためと考えられる。リンス後においては、75/25 の系が最も高い値を示した。これは、フォトレジスト吸着膜が軟らかいことを示唆する。溶媒リンスを経て、50/50 の系と逆転した要因については、膜厚因子と粘弾性因子の  $\Delta D_3$  への寄与の程度の違いであると推察される。

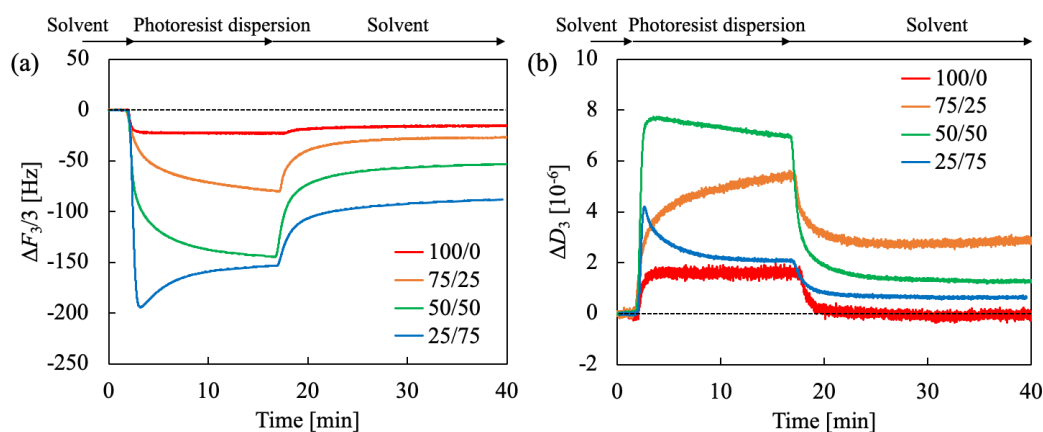


Fig. 3-18 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 3rd overtone for the adsorption of the photoresist particles without Pluronic surfactant on the bare ITO substrate. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 100/0 (red lines), 75/25 (orange lines), 50/50 (green lines), and 25/75 (blue lines).

続いて、フォトレジスト粒子の吸着防止に、プルロニック系界面活性剤が及ぼす影響を検討した。プルロニック系界面活性剤 F-68 を用いた QCM-D 測定結果を Fig. 3-19 に示す。測定フローは、Fig. 3-18 に準じており、フォトレジスト分散液注入前に、F-68 溶液 (1 wt%) のフローステップを追加した。また、フォトレジストの分散液中のフォトレジストは 0.1 wt%、F-68 は 1 wt% に設定した。

フローステップごとに吸着挙動を考察する。溶媒から F-68 溶液に置換すると、溶媒重量比が 100/0 の場合、 $\Delta F_3/3$  および  $\Delta D_3$  はそれぞれ -46 Hz および  $24 \times 10^{-6}$  まで変化した。これは、バルク効果を含むが、F-68 が吸着層を形成することは、2.3.3. の AFM 測定にて確認している。一方、他の溶媒においても、F-68 溶液置換後は全ての系で  $\Delta F_3/3$  が減少し、 $\Delta D_3$  は増加した。また、 $\Delta F_3/3$  の変化量は溶媒の混合比が 50/50 で最小となっており、2.3.1. での表面

張力測定結果と相関する結果が得られた。続いて、フォトレジスト分散液に置換すると、溶媒混合比が 100/0 の系では  $\Delta F_3/3$  が徐々に減少していき、-67 Hz でほぼ平衡に達したため、フォトレジストの吸着が示唆された。他の溶媒条件では、100/0 の系に比べて、 $\Delta F_3/3$  の変化が非常に小さかった。すなわち、溶媒中に水および F-68 を含むことで、フォトレジスト粒子の ITO 基板への吸着を大きく防止したことを示唆する。この効果は、水が添加されることで F-68 とフォトレジストはコア-コロナ構造体を形成したため、基板-粒子間および粒子同士の PEO 鎖による反発力が働いたためと考えられる。また、 $\Delta D_3$  に着目すると、100/0 の系では増加していることから、F-68 分子が基板から脱着あるいは収縮したと考えられる。 $\Delta D_3$  は、75/25 の系ではわずかに増加し、50/50 の系では  $1.3 \times 10^{-6}$  増加した。Fig. 3-18 から明らかのように、フォトレジスト吸着膜は、50/50 の溶媒混合比率で最も増大しており、本結果と相関していることから膜厚や粘性が増加したと考えられる。しかし、25/75 の系では、フォトレジスト分散液に置換すると、 $\Delta D_3$  が約  $0.8 \times 10^{-6}$  減少した。これは、純水が多く占める溶媒中で、フォトレジスト粒子が非常に硬くなっていることを示唆しており、Fig. 3-18 と一致している。最後に、溶媒でリンスを行うと、全ての系で  $\Delta F_3/3$  は正に変化したため、フォトレジストや F-68 分子の脱着が示唆されたが、100/0 の系のみ-9.6 Hz で一定となったため、ITO 基板上に一部残存していると考えられる。一方、他の溶媒条件では  $\Delta F_3/3$  が全てベースラインレベルに戻った。 $\Delta D_3$  についても、全ての条件でベースラインレベルに戻っていることが確認され、残存が確認された 100/0 の系では、フォトレジストは硬く薄い膜になっていると考えられる。

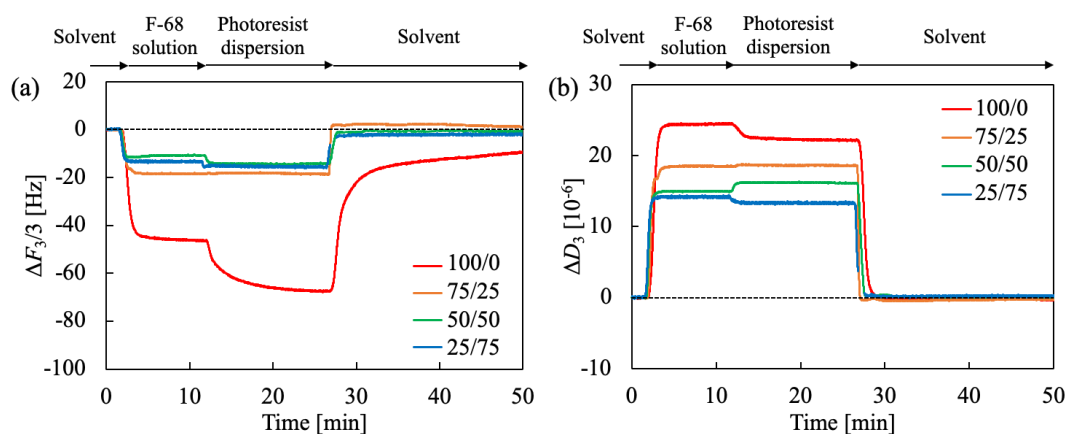


Fig. 3-19 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 3rd overtones for the adsorption of the photoresist particles with Pluronic surfactant F-68 on the bare ITO substrate. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 100/0 (red lines), 75/25 (orange lines), 50/50 (green lines), and 25/75 (blue lines).

溶媒リンス後の残存量を Fig. 3-20 にまとめる。残存量(F-68+フォトレジスト)は Sauerbrey の式 (式 (2-1)) により算出した。F-68 無添加系では、溶媒中での水重量比が増加するほど、フォトレジスト粒子の残存量も増大した。一方、F-68 が添加されると、水の重量比によらず、残存量は極めて低いレベルにとどまった。特に、水重量濃度が 75 wt%添加されているにもかかわらず、フォトレジスト粒子はほぼ残存しなかった。これは、水を溶媒中に含有することで、フォトレジスト粒子の ITO 基板に対する引力的な相互作用よりも、フォトレジスト粒子および ITO 基板に吸着した F-68 の PEO 鎖間に働く立体斥力の方が強くなったためと考えられる。すなわち、F-68 は基板とフォトレジスト粒子の表面に PEO 鎖を吸着させ、溶液側には PEO 鎖を伸長させることで両表面間に立体斥力を作用させ、フォトレジスト粒子の吸着を防止している可能性が示唆された。

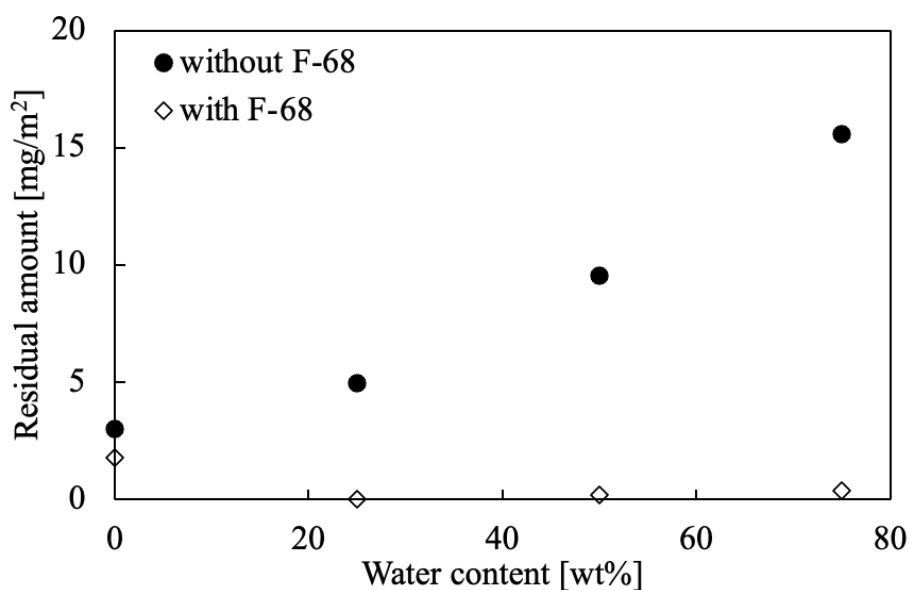


Fig. 3-20 Residual amount on the ITO substrate after rinsing by the solvent. This figure is reproduced from reference 34 with copyright permission from Japan Society of Colour Material.

フルロニック系界面活性剤 F-68 によるフォトレジスト粒子の吸着防止挙動を模式図として Fig. 3-21 にまとめる。F-68 無添加の場合、EC/PC 混合溶媒中において、フォトレジストは ITO 基板に吸着し、そこに純水が添加されると疎水性のフォトレジストは凝集し、さらに基板上に粒子として堆積する。一方、F-68 を添加することで ITO 基板上に F-68 の吸着層を形成し、フォトレジストの吸着を防止する。そこに純水が添加されると、バルク溶液中に F-68 分子がフォトレジスト粒子表面に吸着し、フォトレジストをコアとして、F-68 の PPO

鎖およびPEO鎖がそれぞれアンカーおよびコロナ部として、コア-コロナ構造体を形成する。これらの粒子間にPEO鎖による立体斥力が働くため、粒子同士は凝集しにくい。すなわち、分散安定化されたフォトレジストは、ITO基板に対しても相互作用が弱くなり、吸着防止が達成されたと考えられる。

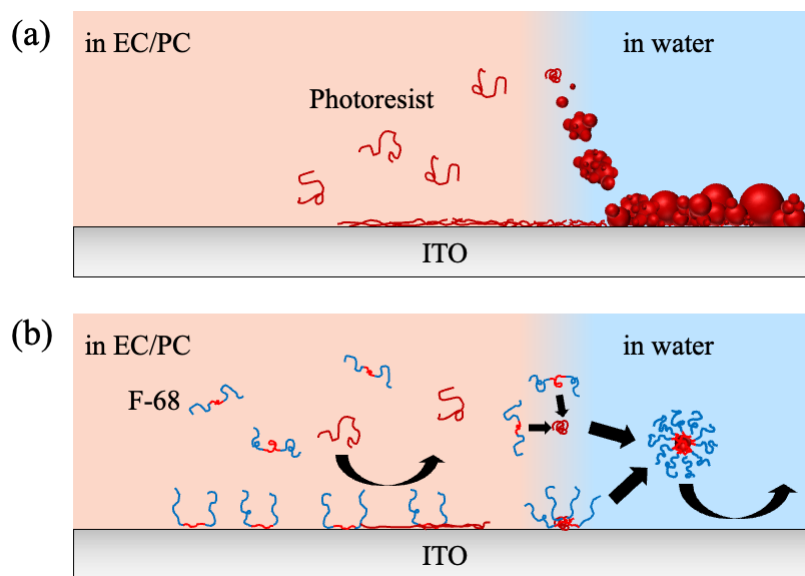


Fig. 3-21 Schematic representation of the anti-adsorption of the photoresist particles (a) without and (b) with F-68 on ITO.

### 3.4. 結言

第3章では、EC/PC混合溶媒中におけるフォトレジストのITO基板への吸脱着、および実工程を想定した純水リンス後の吸着挙動を評価した。加えて、EC/PC混合溶媒に純水が添加されていく過程を考慮し、フォトレジスト粒子の分散性およびそれらの粒子の吸脱着挙動を評価することで、フォトレジストの吸着防止に及ぼすプルロニック系界面活性剤の添加効果を検証した。

(1) プルロニック系界面活性剤無添加では、フォトレジストはITO基板に対して、硬く弾性的な吸着を示した。加えて、フォトレジストの濃度に依存して、吸着量および吸着速度は増大した。

(2) EC/PC溶媒中にフォトレジストが添加された溶液に純水を注入すると、フォトレジストは粒子状に凝集し、ITO基板上に堆積した。これらの吸着物は、EC/PC溶媒および純水で繰り返し洗浄を行っても、ITO基板に一定量残存し続けたため、フォトレジストはITOと

非常に強く相互作用していると考えられる。

(3) F-68 を添加すると、純水リンス後のフォトレジストの吸着を劇的に抑制することができた。吸着質量の観点から、吸着防止効果は 95%以上であった。とりわけ、F-68 無添加での EC/PC 溶媒による繰り返し洗浄よりも、F-68 を添加したときの方が残存量を抑制できたことから、F-68 はフォトレジストの吸着を阻害する効果を持つと考えられる。

(4) フォトレジストの吸着防止には、F-68 の吸着膜によるフォトレジストの吸着阻害効果およびフォトレジスト粒子の分散安定化が寄与していることが分かった。

(5) F-68 無添加では、フォトレジストは粒子内部の電子密度が均一な球構造であるのに対し、F-68 を添加すると、コア部に疎媒的なフォトレジスト、コロナ部に親媒的な F-68 の PEO 鎖、そしてコアとコロナ部のアンカーとしての機能を有する F-68 の PPO 鎖からなるコア-コロナ構造を形成することが分かった。

(6) フォトレジスト粒子を ITO 基板にフローさせると、F-68 無添加では、溶媒に含む水量が多くなるにつれて、フォトレジスト粒子の吸着量も増大した。

(7) F-68 が添加されたフォトレジスト粒子を ITO 基板にフローさせると、フォトレジスト粒子の吸着は抑制され、とりわけ溶媒に純水を含む方が吸着防止効果は高かった。これは、溶媒に水を含むことで、フォトレジストへの F-68 の吸着能が高まり、PEO 鎖による立体反発力が強まったためと考えられる。

以上より、F-68 を添加することで、EC/PC 溶媒中でのフォトレジストの吸着を阻害する効果に加えて、純水でリンスされる過程においても、フォトレジスト粒子に吸着することで、フォトレジスト粒子同士や粒子と ITO 基板間の相互作用を抑制していると考えられる。このようなプルロニック系界面活性剤によるフォトレジストの吸着防止機構における体系的な評価技術は、電子材料のみならず様々な洗浄技術におけるプラットフォームになることを期待する。

### 3.5. 参考文献

1. F. H. Dill, W. P. Hornberger, P. S. Hauge, J. M. Shaw, Characterization of Positive Photoresist, *IEEE Trans. Electron Devices*, 1975, **22**, 445–452.
2. R. W. Sabnis, Color Filter Technology for Liquid Crystal Display, *Displays*, 1999, **20**, 119–129.
3. J. O'Brien, P. J. Hughes, M. Brunet, B. O'Neill, J. Alderman, B. Lane, A. O'Riordan, C. O'Driscoll, Advanced Photoresist Technologies for Microsystems, *J. Micromech. Microeng.*, 2001, **11**, 353–358.
4. C. -Y. Chu, T. -J. Hsu, T. -H. Chiang, Y. -M. Wang, S. -C. Wang, P. -F. Yang, J. -K. Fang, Development of New Photoresist Stripping, *Ann. Genet.*, 2014 9th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference, 408–410.
5. S. C. Kim, H. Yuvaraj, Y. T. Jeong, C. Park, S. W. Kim, K. T. Lim, The Effect of Ultrasonic Agitation on the Stripping of Photoresist Using Supercritical CO<sub>2</sub> and co-Solvent Formulation, *Microelectronic Engineering*, 2009, **86**, 171–175.
6. H. Ota, H. Otsubo, M. Yanagi, H. Fujii, Y. Kamimoto, A New Eco-Friendly Photo Resist Stripping Technology Using “Ethylene Carbonate”, *IEICE TRANS Electron.*, 2010, *E93-C*, 1607–1611.
7. A. -A. G. Shaikh, S. Sivaram, Organic Carbonates, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951–976.
8. J. H. Clements, Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 663–674.
9. Y. Chernyak, Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters, *J. Chem. Eng. Data*, 2006, **51**, 416–418.
10. I. R. Schmolka, A Review of Block Polymer Surfactants, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1977, **54**, 110–116.
11. N. Ngadi, J. Abrahamson, C. Fee, K. Morison, QCM-D Study on Relationship of PEG Coated Stainless Steel Surfaces to Protein Resistance, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 2008, **47**, 85–89.
12. Y. Chang, W. -L. Chu, W. -Y. Chen, J. Zheng, L. Liu, R. -C. Ruaan, A. Higuchi, A Systematic SPR Study of Human Plasma Protein Adsorption Behavior on the Controlled Surface Packing of Self-Assembled Poly(Ethylene Oxide) Triblock Copolymer Surfaces, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2010, **91**, 400–408.
13. J. Jin, F. Huang, Y. Hu, W. Jiang, X. Ji, H. Liang, J. Yin, Immobilizing PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers on Hydrophobic Surfaces and Its Effect on Protein and Platelet: A Combined Study Using QCM-D and DPI, *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 2014, **123**, 892–899.



14. G. Sauerbrey, V. W. von Schwingquarzen, Irgung Diinner Schichten und zur Mikrowaigung, *Z. Phys.*, 1959, **155**, 206–222.
15. M. V. Voinova, M. Rodahl, M. Jonson, B. Kasemo, Viscoelastic Acoustic Response of Layered Polymer Films at Fluid-Solid Interfaces: Continuum Mechanics Approach, *Phys. Scr.*, 1999, **59**, 391–396.
16. N. -J. Cho, K. K. Kanazawa, J. S. Glenn, C. W. Frank, Employing Two Different Quartz Crystal Microbalance Models to Study Changes in Viscoelastic Behavior upon Transformation of Lipid Vesicles to a Bilayer on a Gold Surface, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 7027–7035.
17. Y. Yuan, T. R. Lee, Contact Angle and Wetting Properties, *Surface Science Techniques*, 2013, 3–34.
18. O. Glatter, Convolution Square Root of Band-Limited Symmetrical Functions and Its Application to Small-Angle Scattering Data, *J. Appl. Cryst.*, 1981, **14**, 101–108.
19. O. Glatter, Improvements in Real-Space Deconvolution of Small-Angle Scattering Data, *J. Appl. Cryst.*, 1984, **17**, 435–441.
20. D. Löf, M. Tomšič, O. Glatter, G. F. -Popovski, K. Schillén, Structural Characterization of Nonionic Mixed Micelles Formed by C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> Surfactant and P123 Triblock Copolymer, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 5478–5486.
21. 柴山充弘, 首藤靖幸, 和泉篤士, フェノール樹脂の構造と機能, *日本接着学会誌*, 2018, **54**, 451–458.
22. T. Tammelin, J. Merta, L. -S. Johansson, P. Stenius, Viscoelastic Properties of Cationic Starch Adsorbed on Quartz Studied by QCM-D, *Langmuir*, 2004, **20**, 10900–10909.
23. A. K. Dutta, G. Belfort, Adsorbed Gels versus Brushes: Viscoelastic Differences, *Langmuir*, 2007, **23**, 3088–3094.
24. M. R. Nejadnik, A. L. J. Olsson, P. K. Sharma, H. C. van der Mei, W. Norde, H. J. Busscher, Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Langmuir*, 2009, **25**, 6245–6249.
25. A. Barrantes, T. Arnebrant, L. Lindh, Characteristics of Saliva Films Adsorbed onto Different Dental Materials Studied by QCM-D, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2014, **442**, 56–62.
26. P. Atkins, J. de Paula, “アトキンス 物理化学 (下) 第8版”, 東京化学同人, 2009.
27. A. Pomorska, D. Shchukin, R. Hammond, M. A. Cooper, G. Grundmeier, D. Johannsmann, Positive Frequency Shifts Observed upon Adsorbing Micron-Sized Solid Objects to a Quartz

- Crystal Microbalance from the Liquid Phase, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 2237–2242.
28. R. Atkin, L. M. De Fina, U. Kiederling, G. G. Warr, Structure and Self Assembly of Pluronic Amphiphiles in Ethylammonium Nitrate and at the Silica Surface, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 12201–12213.
  29. S. C. McLean, H. Lioe, L. Meagher, V. S. J. Craig, M. L. Gee, Atomic Force Microscopy Study of the Interaction between Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) Layers: Effects of Surface Modification and Approach Velocity, *Langmuir*, 2005, **21**, 2199–2208.
  30. C. M. Hansen, The Universality of the Solubility Parameter, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1969, **8**, 2–11.
  31. C. M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient Doctoral Dissertation*. University of Copenhagen, 1967.
  32. A. F. M. Barton, Solubility Parameters, *Chem. Rev.*, 1975, **75**, 731–753.
  33. A. F. M. Barton, *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, CRC Press Inc.: Boca Raton, FL, 1983.
  34. 半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹, 炭酸アルキレン中におけるフォトレジストの分散性および ITO 基板への吸脱着性, *色材協会誌*, 2019, **92**, 82–86.
  35. M. Sedlak, P. Falus, M. Steinhart, J. Gummel, P. Stepanek, S. K. Filippov, Temperature-Induced Formation of Polymeric Nanoparticles: In Situ SAXS and OENS Experiments, *Macromol. Chem. Phys.*, 2013, **214**, 2841–2847.
  36. A. Bhadani, T. Okano, T. Ogura, T. Misono, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, Structural Features and Surfactant Properties of Core-Shell Type Micellar Aggregates Formed by Gemini Piperidinium Surfactants, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2016, **494**, 147–155.
  37. S. Costanzo, A. D. Sarno, M. D'Apuzzo, P. R. Avallone, E. Raccone, A. Bellissimo, F. Auriemma, N. Grizzuti, R. Pasquino, Rheology and Morphology of Pluronic F68 in Water, *Phys. Fluids*, 2021, **33**, 43113.

## 第4章

### プルロニック系界面活性剤がフォトレジスト膜に及ぼす影響

#### 4.1. 緒言

界面活性剤を用いた洗浄技術は、衣類や身体などの生活分野から、電子材料、インク、金属加工や繊維処理などの一般工業分野に至るまで、多岐にわたって応用されている<sup>1-4</sup>。また、分野やそのプロセスによって除去すべき汚染物は異なるため、その物質の機械特性、化学特性および物理特性を正確に理解した上で、基材を腐食や変形させることなく、最適な洗浄方法を選択することが求められる。最近では、これらの性能に加えて低環境負荷な材料への転換も訴求されており<sup>5,6</sup>、技術的なハードルは高くなってきている。一方で、一般工業分野では、洗浄性能、コスト、およびタクトの観点から、有機溶剤や強力な酸・塩基による洗浄が定常化しており、洗浄剤の代替が進みづらい課題がある。

汚れの中でも、とりわけ樹脂などの高分子量物質を洗浄するには、ポリマー鎖の運動性を向上させる良溶媒の使用が効果的である一方、これらのほとんどは有機溶媒である。近年、水／有機溶媒／界面活性剤の3成分系でのアクリル樹脂の効率的な脱着において、脱濡れプロセスが重要であると報告された<sup>7,8</sup>。水中に含まれる良溶媒によるポリマー鎖の運動性向上および界面活性剤による高分子膜内への浸透促進の効果により、ポリマーフィルムが基板からリフトアップする様子が観察された。すなわち、有機溶媒での除去に限らず、洗浄剤の処方次第では、異なる機構を介することでポリマーフィルムを脱着させられる可能性がある。

界面活性剤による洗浄評価方法では、クロマトグラフィー、顕微鏡観察や分光学的手法による表面分析が古くから行われている<sup>9-12</sup>。近年では、QCM-D法を用いて汚れの洗浄過程を動的に評価した研究も増えてきている<sup>13-16</sup>。QCM-Dでは、表面と溶質分子との相互作用を時間分解かつ *in-situ* で評価できるだけでなく、固体表面に汚れをコーティングすることで、質量と粘弾性の観点での洗浄機構の洞察を可能にする。しかし、ナノからマイクロオーダーでの清浄度が求められる電子材料分野に焦点を当てた研究例はなく、フォトレジストの剥離に界面活性剤や有機溶媒が及ぼす影響についても検討はなされていない。

本章では、ITO 基板上のフォトレジスト膜に対して、EC/PC 溶媒およびプルロニック系界面活性剤が与える影響について検討する。加えて、溶媒中における EC/PC 混合溶媒および純水の混合比についても評価した。これらの機構検討から、洗浄性能と低環境負荷を両立させた剥離剤開発のみならず、高分子膜を含む污垢の体系的な評価手法の提案にも繋がるこ

とが期待される。

## 4.2. 実験方法

### 4.2.1. 試薬

使用したプルロニック系界面活性剤、フォトレジスト、溶媒および基板は全て 3.2.1.と同様である。蛍光物質には、ローダミン 110 クロリド (Sigma-Aldrich) およびローダミン B (富士フイルム和光純薬) を使用した。

### 4.2.2. フォトレジストの製膜

フォトレジストを ITO 基板に製膜する前に、エタノールおよび純水中で 10 分間超音波洗浄を行い、基板を窒素ガスで乾燥させたのちに、UV-オゾン照射装置 (UV/ozone ProCleaner, BioForce Nanosciences) により有機物を除去した。フォトレジスト膜は、実工程に準じて、以下に示す方法で形成された。まず、洗浄した基板をスピナー上に置き、真空ポンプを引くことで固定する。その後、フォトレジストの酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (PEGMEA) 溶液 (約 15 wt%) を基板上に 20  $\mu$ L 滴下した。続いて、スピナー (SC-200, 押鐘) を用いて基板を回転させることで膜を形成させた。このフォトレジスト膜は恒温器 (FO-60W, 東京硝子器械) を用いて熱処理することで溶媒を揮発させ、密着性を向上させた。QCM-D および共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 測定におけるスピナーおよび熱処理条件は Table 4-1 に示す。ここで、QCM-D では膜厚が大きくなりすぎると、せん断応答が得られなくなる可能性<sup>17</sup> や複雑な解析モデルに基づく計算が必要になるため<sup>18</sup>、膜はより薄い方が望ましい。一方、CLSM は可視光レーザーを照射するため、膜厚は厚い方が望ましい。そこで、これらの装置の分解能を考慮し、QCM-D では数 100 nm オーダー、CLSM では数  $\mu$ m から数 10 $\mu$ m の膜厚となるようにコーティング条件を設定している。

Table 4-1. Spin-coating and heating conditions for the photoresist film formation.

Methods	First rotation speed	Second rotation speed	Heat-bath temperature
	[rpm (s)]	[rpm (s)]	[°C (s)]
QCM-D	500 (10)	3,000 (30)	130 (300)
	500 (10)	5,000 (30)	130 (300)
CLSM	500 (10)	1,000 (10)	130 (300)

### 4.2.3. 接触角測定

3.2.6.と同様に実施した。

### 4.2.4. 分光エリプソメトリー (SE) 測定

大気中でのフォトレジストの膜厚評価には、SE (FS-1, Film Sense) 装置を使用した。フォトレジスト製膜基板に対して、465 (青色)、525 (緑色)、580 (黄色)、635 (赤色) nm の波長を入射角 65 度で照射し、反射光の振幅比 ( $\Psi$ ) および位相差 ( $\Delta$ ) データを取得した。ITO でコートされた QCM-D 基板は、水晶、金、クロム、ITO の多層膜で形成されているため、本研究では解析を簡略化させるためにシリコンウェハをフォトレジストの下地基板として採用した。実験データと  $n$  &  $k$  解析による計算値は、4 波長全ての Fit Difference の合計が最小となるアルゴリズムに基づいて定量化された。測定は全て室温で実施した。

### 4.2.5. QCM-D 測定

フォトレジスト膜への添加剤の影響を評価するために、QCM-D 測定を行った。測定温度、流速、基板の洗浄方法は、2.2.5.に準じる。測定に使用した基板は ITO、オーバートーン数は 1、3、5 および 7 である。流速は実工程に比べて非常に遅く、物理力の寄与が小さいため、より過酷な条件を想定している。

### 4.2.6. 共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) 観察

フォトレジスト膜の動態観察は、CLSM (LSM 800, Carl ZEISS) 装置で行った。ローダミン 110 クロリドおよびローダミン B は、波長 488 および 561 nm のダイオードレーザーで励起され、蛍光波長範囲はそれぞれ 571-650 および 498-530 nm に設定した<sup>15</sup>。レンズとピンホールを介して得られた蛍光は、GaAsP 検出器に集光された。得られたデータは ZEN software によって画像化された。

本研究では、親水性のローダミン 110 クロリドを溶液中、疎水性のローダミン B をフォトレジスト膜中に存在させることで、それぞれの状態を観察した。ローダミン 110 はフォトレジスト剥離用溶液、ローダミン B はコーティング前のフォトレジスト溶液におよそ 50  $\mu$ M となるように添加した。測定基板には、ITO でコーティングされたガラス基板を使用し、測定前にエタノールおよび純水で洗浄した。フォトレジスト膜は、Table 4-1 に示す条件で得た。フォトレジスト製膜基板上にローダミン 110 クロリド含有溶液を約 20  $\mu$ L 滴下してカバーガラスを乗せ、10 分以上放置してから観察した。観察条件は、1,000  $\times$  1,000  $\mu$ m の表面範囲で深さは 100  $\mu$ m に設定した。

#### 4.2.7. AFM 測定

フォトレジスト膜上のプルロニック系界面活性剤の吸着構造を評価するためにフォースカーブ測定を実施した。測定条件は、2.2.4.と同様である。固体基板には、ITO を使用した。

#### 4.2.8. 閾値処理解析

洗浄液に浸漬させたフォトレジスト膜の観察像を用いて、閾値処理による画像解析を実行した。一連の画像処理は ImageJ ソフトにより行った。最初に、取得した画像をグレースケールに変換し、フォトレジスト残存部と基板露出部で二値化した。フォトレジスト残存部は面積、数ならびにサイズとして定量化した。

### 4.3. 結果と考察

#### 4.3.1. フォトレジストの製膜評価

最初に、スピンドット条件と膜厚の関係を明らかにするために、シリカならびに ITO 基板上に形成させたフォトレジスト膜を評価した。ITO の QCM-D センサー上へのフォトレジスト膜の形成前後における外観を Fig. 4-1 にそれぞれ示す。ITO センサーは青紫色を呈しているが (ITO は薄膜で透明であるため、センサーの色は下地層に由来している可能性が高い)、フォトレジストを製膜することで、基板の色が赤色に変化した。また、目視で色むらも確認されなかったため、ほぼ均一にフォトレジストが製膜された可能性が高いと考えられる。

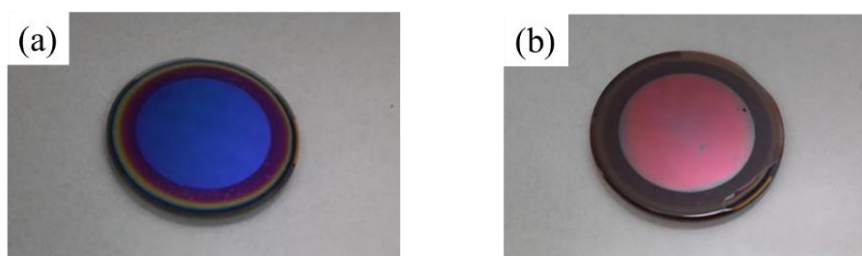


Fig. 4-1 Visual representations of the (a) bare ITO sensor and (b) spin-coated (3,000 rpm) photoresist film on the sensor.

フォトレジスト製膜前後における水接触角測定を行った。シリカ基板および ITO 基板ではそれぞれ 4.3°および 17.7°であった接触角は、フォトレジストを製膜することでそれぞれ 81.9°および 80.6°に変化した。裸のシリカ、ITO およびノボラック樹脂ベースのフォトレジ

ストを用いた報告例では、10°未満、25°および 88°と報告されており<sup>19-21</sup>、概ね文献値に近い値を示した。フォトレジスト（ノボラック樹脂）は疎水性を有するが、その構造に着目すると、水酸基とベンゼン環から成るフェノールが連続しているため、ポリスチレン<sup>22</sup>や炭化水素鎖を有する疎水性 SAM<sup>23</sup> 上の水接触角よりは小さい値を示したと考えられる。

続いて、スピncerの回転数がフォトレジスト膜の質量や厚さに及ぼす影響を検討した。シリカおよび ITO センサー上での、フォトレジスト製膜前後における QCM-D で得られた空気中での振動数変化および Sauerbrey の式で計算された製膜質量を Table 4-2 に示す。振動数変化は、製膜後の振動数から製膜前の値を差し引くことで得た。いずれの基板においても、フォトレジストを製膜することで振動数変化は負の値を示し、基板上にフォトレジストが製膜されたことが示唆された。また、回転数が低い方が振動数変化（絶対値）は小さくなることから、フォトレジストの製膜質量は回転数に依存することが分かった。加えて、ITO 基板の方がシリカに比べて、製膜質量がやや多かった。これは、シリカに比べて ITO の方がフォトレジストとの親和性が高いことに起因していると考えられる。

Table 4-2. Photoresist film mass calculated from Sauerbrey equation (N = 6).

Sensors	Rotation speed [rpm]	Average frequency shift in air [Hz]	Standard errors [Hz]	Average coated mass [mg m <sup>-2</sup> ]	Standard errors [mg m <sup>-2</sup> ]
silica	3,000	-3318.2	2.0633	587	0.365
	5,000	-2516.6	5.7476	445	1.02
ITO	3,000	-3552.6	12.204	629	2.16
	5,000	-2572.9	17.589	455	3.11

次に、回転数がフォトレジストの膜厚に及ぼす影響について検討した。4.2.4.で述べた通り、本測定ではシリコンウェハをフォトレジストの下地基板として選択した。SE 測定結果の解析には  $n$  &  $k$  モデルを適用し、各測定波長における屈折率  $n$  および吸収係数  $k$  を Table 4-3 に示す。ここで、フォトレジストの屈折率の文献値が約 1.64 であること<sup>24,25</sup>を考慮して、1.6 前後の値となるように屈折率を設定し、フィッティングの誤差が最小となる条件での吸収係数および膜厚を見積もった。Table 4-3 の光学定数に基づいて得られたフォトレジストの膜厚は、スピncerの回転数が 3,000 および 5,000 rpm でそれぞれ 440 および 350 nm であった。これは、QCM-D で得られた膜厚と相関しており、回転数の依存性が確認され

た。QCM-D で得られた質量と SE で得られた膜厚から、フォトレジストの密度を計算すると、約  $1.27\sim 1.33 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  であることがわかった。これは、 $1.25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$  で示される文献値<sup>26</sup> に非常に近いことから、QCM-D や SE での評価が適切であったことを支持する。すなわち、QCM-D でのシリカと ITO の製膜質量比に基づき、ITO 基板上のフォトレジスト膜を計算すると、回転数 3,000 および 5,000 rpm でそれぞれ 471 および 358 nm であると推定される。

Table 4-3. Optical properties of the photoresist film for SE measurements.

Wavelength [nm]	Refractive index, $n$	Absorption coefficient, $k$
465	1.6141	0.057168
523	1.6082	0.0089856
599	1.6108	0.0091928
638	1.5962	0.0073586

#### 4.3.2. プルロニック系界面活性剤無添加でのフォトレジストの剥離評価

プルロニック系界面活性剤無添加での EC/PC や純水がフォトレジスト膜に及ぼす影響を検討した。とりわけ、EC/PC 混合溶媒に溶解する一方、純水には不溶であるため、EC/PC および純水の混合条件下でのフォトレジスト膜の挙動は、評価された例がない。また、本検討は全て ITO 基板を用いて実施し、フォトレジスト膜はスピナーを用いて 3,000 rpm で回転させ、130°Cの恒温槽で 5 分間加熱して形成させた。

最初に、各種媒体間における置換操作を考慮し、粘度および密度変化に伴うバルク効果<sup>27</sup>を検証した。Fig. 4-2 に QCM-D 測定による各オーバートーン数における振動数変化およびエネルギー散逸変化を示す。フローは、空気、純水、EC/PC および純水の混合溶媒（重量比にして、25/75, 50/50 および 75/25）、EC/PC 溶媒の順に置換操作を行った。媒体の粘度や密度増加に従って、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の変化量は大きくなっていくことが確認された。これらのバルク効果を確認しておくことで、フォトレジスト膜の粘弾性や質量変化に対する溶媒の寄与をおよそ見積もることが可能となる。



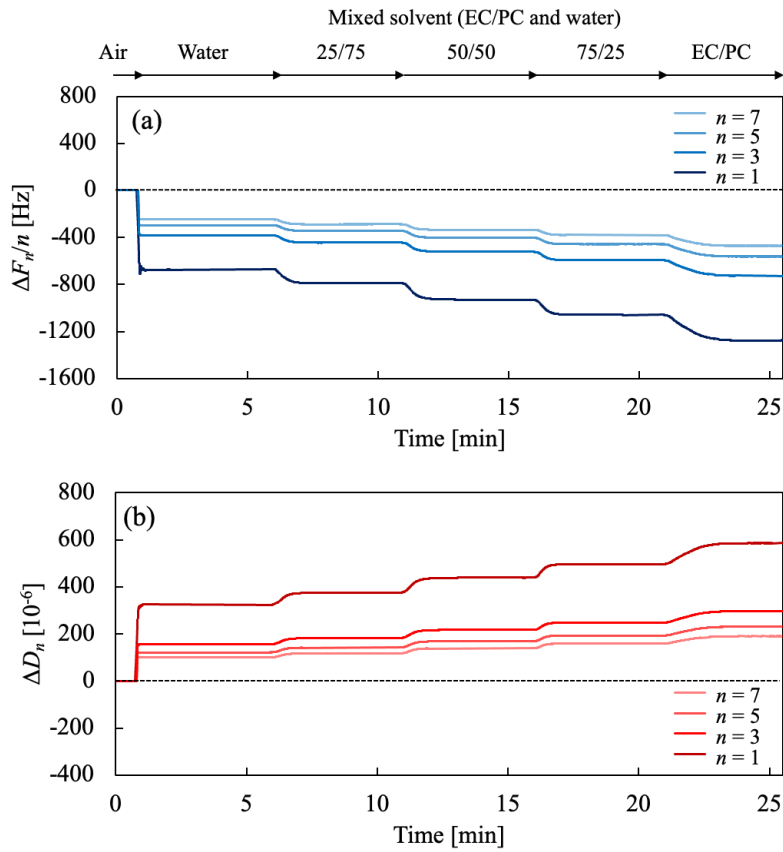


Fig. 4-2 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, 5th, and 7th overtones for the bulk effect on pristine ITO substrate.

ITO センサー上のフォトレジスト膜に純水を流した際の QCM-D 測定結果を Fig. 4-3 に示す。空気中でベースラインを測定した後に、純水に置換する操作を行った。空気から純水に置換すると、 $\Delta F_n/n$  は負 ( $\Delta F_1$ : -677 Hz,  $\Delta F_3/3$ : -389 Hz,  $\Delta F_5/5$ : -300 Hz および  $\Delta F_7/7$ : -256 Hz)、 $\Delta D_n$  は正 ( $\Delta D_1$ :  $322 \times 10^{-6}$ ,  $\Delta D_3$ :  $158 \times 10^{-6}$ ,  $\Delta D_5$ :  $123 \times 10^{-6}$  および  $\Delta D_7$ :  $99.8 \times 10^{-6}$ ) に変化した。これは、Fig. 4-2 で示される ITO 基板とほぼ同等の値に相当する。すなわち、製膜したフォトレジストが水にさらされても、剥離あるいは膨潤しないことを示している。加えて、フォトレジストの膜厚が約 470 nm であるにも関わらず、全てのオーバートーン数で裸のセンサーと同じ挙動を示したことは、測定に用いた周波数ではエネルギー散逸が起こりにくく、製膜されたフォトレジストが弾性優位で非常に硬いことを示している。金基板上にアクリル樹脂 (Paraloid B72) を 750 nm の膜厚で製膜させ、空気から純水に置換すると、置換直後をベースラインとして、オーバートーン数が 3 および 5 では振動数は負、7 以上では正に変化した<sup>15</sup>。これは、樹脂表面に純水が一部取りこまれ、膨潤したためと考察している。オーバートーン数は、小さくなるほどセンサー表面から遠距離の情報が反映されるため<sup>28,29</sup>、

アクリル樹脂の表面では純水が取り込まれ膨潤した一方、高周波ではアクリル樹脂表面の情報が反映されていない。本研究においては、これらの現象が確認されなかったことから、フェノール樹脂がアクリル樹脂に比べて、疎水性が高く、純水との相溶性が全くないと考えられる。

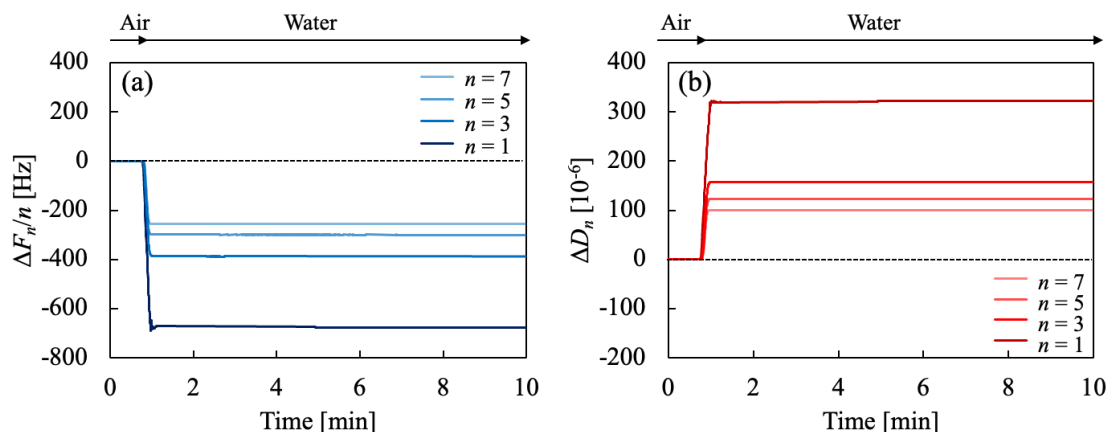


Fig. 4-3 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, 5th, and 7th overtones in pure water measured for the photoresist film coated on the ITO substrate.

フォトレジストでコートされた QCM-D センサーを用いて、10 分間の純水フロー前後での乾燥状態におけるフォトレジスト膜の除去効率を式 (4-1) により算出した。特に、QCM-D は分解能が 1 Hz である一方、共振周波数が 4.95 MHz であるため、非常に精密な除去効率の算出を可能にする。

$$\text{Removal efficiency} = \frac{F_{\text{coating}} - F_{\text{removal}}}{F_{\text{coating}} - F_{\text{pristine}}} \times 100 \quad (4-1)$$

ここで、 $F_{\text{coating}}$  は洗浄前（コーティング直後）、 $F_{\text{removal}}$  は洗浄後、 $F_{\text{pristine}}$  は ITO 基板（コーティング直前）の振動数をそれぞれ表す。本系における  $F_{\text{coating}}$ 、 $F_{\text{removal}}$  および  $F_{\text{pristine}}$  はそれぞれ 4,946,870、4,946,824 および 4,949,404 Hz であった。これらの値から除去効率を算出すると -1.30% であることがわかった。すなわち、フォトレジスト膜は ITO 基板から脱着せず、わずかに水を取り込んでいることが分かった。

水中におけるフォトレジスト膜の動態を評価するために CLSM 観察を行った。ここで、フォトレジストの製膜は Table 4-1 に準じる。Fig. 4-4 に 3D の俯瞰図および 2D の断面図をそれぞれ示す。フォトレジスト膜と純水の界面が明確になっていることから、純水は膜内へ

浸透していないことが示唆され、QCM-D 測定結果と相関した。また、膜厚はおよそ  $10\ \mu\text{m}$  であることが分かった。QCM-D や SE との膜厚の違いは、スピコートにおける 2 回目の回転数と回転時間が小さいためであり、本条件であればクリアに観察できることが分かった。

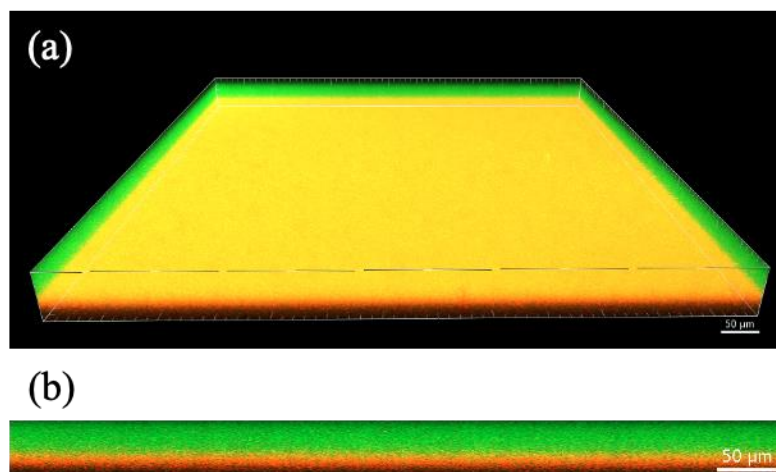


Fig. 4-4 CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled water (green): 3D overview (a) and 2D cross-section (b) representations. The scale bar corresponds to  $50\ \mu\text{m}$  in length.

次に、EC/PC および純水の混合比を 25/75 に設定して検討を行った。Fig. 4-5 に QCM-D 測定結果を示す。純水でフォトレジスト膜は全く変化しないことを確認しているため、純水でベースラインを測定したのちに、EC/PC/純水の混合溶媒（重量比にして 25/75）に置換した。また、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  のベースラインレベルは、フォトレジストの製膜質量を差し引き、さらにそこから EC/PC および純水の混合溶媒のバルク効果も差し引いた。これにより、ベースラインレベルは、EC/PC および純水の混合溶媒中の裸の ITO に相当するため、フォトレジストが完全脱着を示した場合に 0 に変化することを意味する。

純水から EC/PC および純水の混合溶媒に置換すると、 $\Delta F_n/n$  は負、 $\Delta D_n$  は正にシフトした。その後、 $\Delta F_n/n$  は極小、 $\Delta D_n$  は極大値を経て、定常に向かった。これらの変化は、Fig. 4-2 で示されるバルク効果（純水および混合溶媒との差）に比べてはるかに大きい変化量を示している。例えば、オーバートーン数が 1 の場合、バルク効果での  $\Delta F_1$  および  $\Delta D_1$  はそれぞれ  $-117\ \text{Hz}$  および  $52 \times 10^{-6}$  である一方、 $\Delta F_1$  および  $\Delta D_1$  のベースラインと極値との差は  $-3239\ \text{Hz}$  および  $781 \times 10^{-6}$  である。これは、バルク効果に加えてフォトレジスト膜が良溶媒である EC や PC を内部に取り込んだことで膨潤した影響<sup>30,31</sup>であると考えられる。全てのオーバート

ーン数において、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の極値は同等の時間で確認され、その値も近かったことから、これらの周波数範囲では EC/PC と純水の混合溶媒を注入したことによる膜の厚さや粘弾性変化を捉えられていると考えられる。極値を経て、 $\Delta F_n/n$  が正、 $\Delta D_n$  が負に変化した要因については、フォトレジストの部分的脱着、膜の硬化や膜内に過剰に取り込んだ溶媒の放出あるいは局在などが挙げられる。

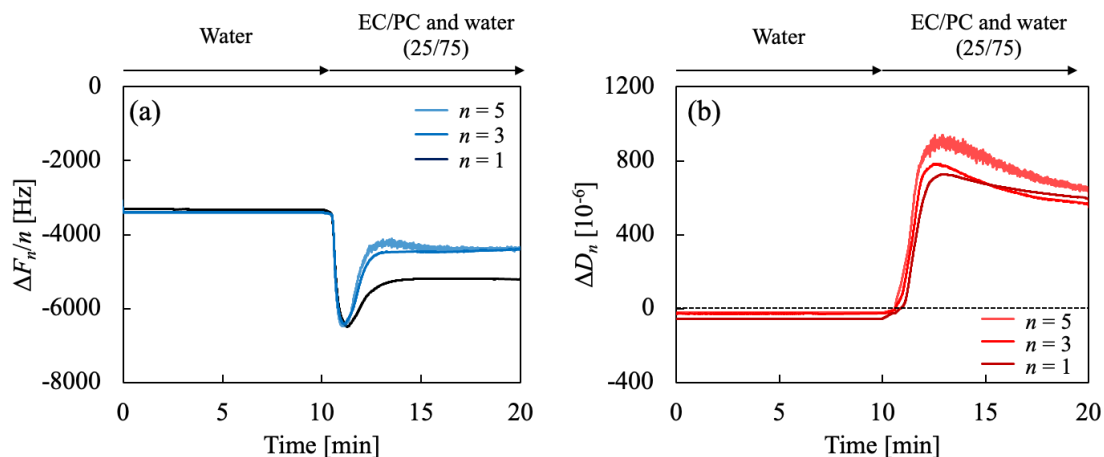


Fig. 4-5 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water (25/75) mixture.

Fig. 4-5 の QCM-D 基板を用いて除去効率を式 (4-1) により算出すると ( $F_{coating}$ : 4,941,024、 $F_{removal}$ : 4,941,178 および  $F_{pristine}$ : 4,944,476 Hz)、4.46%であったことから、フォトレジストは ITO 基板からわずかに脱着していることが示唆された。Fig. 4-5 の QCM-D では、純水のベースラインよりも EC/PC および純水の混合溶媒に置換後の方が  $\Delta F_n/n$  が負の値で推移しているにも関わらず、脱着率が正の値を示したのは、センサー基板を乾燥する過程でフォトレジスト膜に取り込まれていた溶媒が揮発したためと考えられる。

EC/PC および純水の混合溶媒中 (重量比: 25/75) におけるフォトレジスト膜の動態を CLSM で評価した結果を Fig. 4-6 に示す。フォトレジスト膜と溶媒の界面は、Fig. 4-4 と同様に明確になっているが、フォトレジスト膜の内部にもローダミン 110 クロリドが発する緑の蛍光が検出された。これは、溶媒が膜内部に浸透している様子を表しており、Fig. 4-5 での QCM-D 測定結果と相関する結果が得られた。

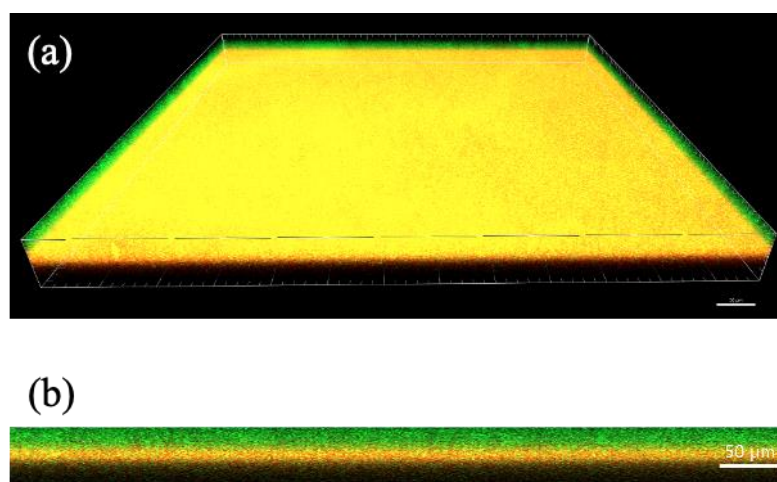


Fig. 4-6 CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled EC/PC-to-water (green): 3D overview (a) and 2D cross-section (b) representations. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 25/75. The scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$  in length.

続いて、EC/PC および純水の混合比を 50/50 に設定して検討を行った。Fig. 4-7 に QCM-D 測定結果を示す。溶液フロー手順および  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  のベースラインレベルは、Fig. 4-5 と同様である。純水から混合溶媒に置換すると、(i) 急激な  $\Delta F_n/n$  の減少および  $\Delta D_n$  の増加、(ii)  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  が 0 付近に到達、(iii) 緩やかな  $\Delta F_n/n$  の減少および  $\Delta D_n$  の増加を 3 ステップで検出した。これは、純水中や EC/PC および純水の混合溶媒中（重量比にして 25/75）に比べて、ITO 基板上でのフォトレジスト膜は複雑な挙動を示している可能性がある。1 ステップ目の急峻な  $\Delta F_n/n$  の減少および  $\Delta D_n$  の増加は、バルク効果 (Fig. 4-2) よりも変化量が多いことから、溶媒の取り込みによる膨潤が主な要因であると考えられる。その後の 2 ステップ目では、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  がどちらも 0 に近いことから、フォトレジストの基板からの脱離が想定される。しかし、3 ステップ目では、フォトレジストの再付着挙動が確認された。除去効率を式 (4-1) で算出すると ( $F_{\text{coating}}$ : 4,940,914、 $F_{\text{removal}}$ : 4,943,259 および  $F_{\text{pristine}}$ : 4,944,473 Hz)、65.9%であったことから、フォトレジストは基板から 2/3 程度脱着していることが分かった。

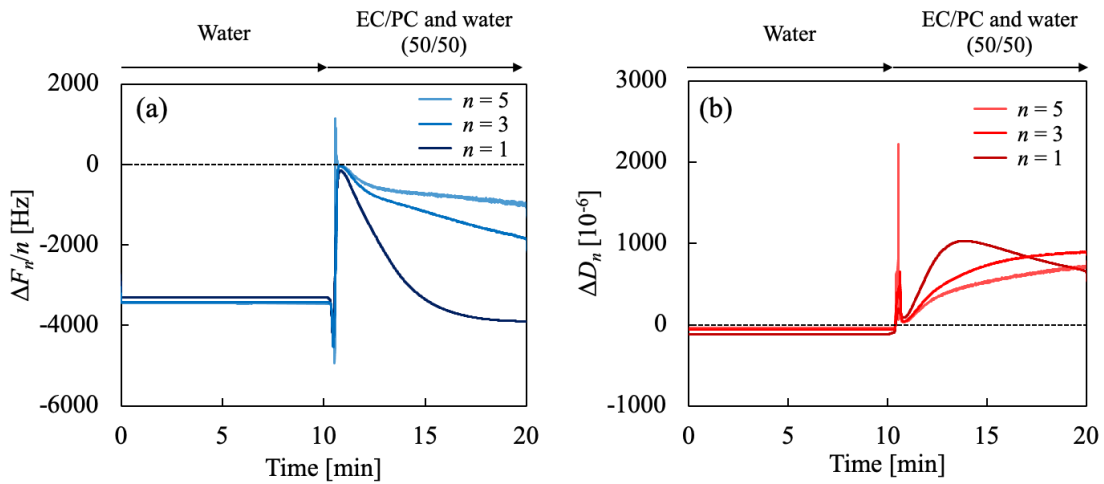


Fig. 4-7 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water (50/50) mixture.

EC/PC および純水の混合溶媒中（重量比にして 50/50）におけるフォトレジスト膜の動態を CLSM で評価した結果を Fig. 4-8 に示す。純水中や EC/PC および純水混合溶媒（重量比: 25/75）に比べて、ローダミン B で赤色に染色されたフォトレジスト膜が球形に変化していることが分かる。また、粒子の高さもカバーガラスに接触するほど増加していた。興味深いことに、ローダミン 110 クロリドで染色された溶媒がフォトレジスト粒子の内部に存在している様子も確認された。すなわち、観察像で示されるフォトレジスト膜の脱濡れ現象は、EC や PC を溶媒中に一定量含むことで進行すると考えられる。

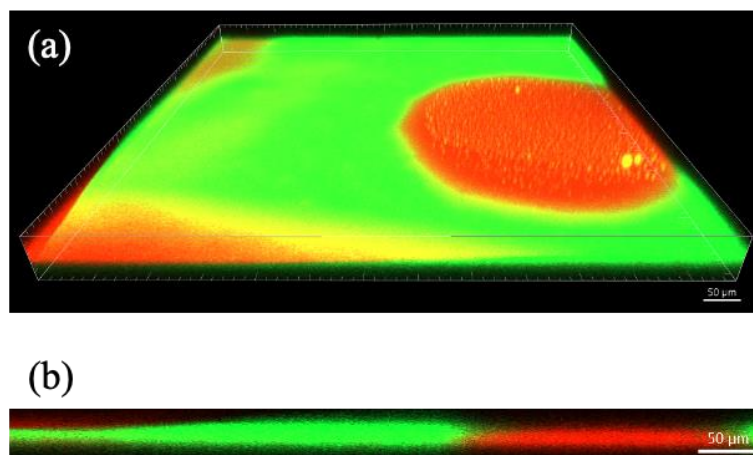


Fig. 4-8 CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled EC/PC-to-water (green): 3D overview (a) and 2D cross-section (b) representations. The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 50/50. The scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$  in length.

固体表面上の高分子膜の脱濡れには、高分子鎖の熱運動性および界面自由エネルギーなどが寄与する<sup>32</sup>。高分子の溶解に関する熱力学は、以下の自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) の式を用いて議論される<sup>33</sup>。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4-2)$$

$$\Delta S = -R(n_{\text{Sol}} \ln \Phi_{\text{Sol}} + n_{\text{Poly}} \ln \Phi_{\text{Poly}}) \quad (4-3)$$

$$\Delta H = V_m \left[ \left( \frac{\Delta E_{\text{Sol}}}{V_{\text{Sol}}} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_{\text{Poly}}}{V_{\text{Poly}}} \right)^{1/2} \right]^2 \Phi_{\text{Sol}} \Phi_{\text{Poly}} = V_m (\delta_{\text{Sol}} - \delta_{\text{Poly}})^2 \Phi_{\text{Sol}} \Phi_{\text{Poly}} \quad (4-4)$$

ここで、 $n$  は物質量、 $\Phi$  は体積分率、 $V_m$  は溶液体積、 $V_{\text{Sol}}$  は溶媒のモル体積、 $V_{\text{Poly}}$  はポリマー構成単位の分子量/比重、 $\Delta E_{\text{Sol}}$  は溶媒のモル蒸発エネルギー、 $\Delta E_{\text{Poly}}$  は固体ポリマーの凝集エネルギー、 $\delta_{\text{sol}}$  および  $\delta_{\text{poly}}$  はそれぞれ溶媒とポリマーの溶解度パラメーターである。ここで、一部の塩を除く多くの物質は、温度増加に伴い溶解度が増す吸熱反応で溶解することから、 $\Delta H$  は正と仮定される。式 (4-4) および第 3 章の Table 3-2 で示された各溶媒の溶解度パラメーター ( $\delta_{\text{Total}}$ ) を用いて、100 g の溶媒中にフォトレジストを 0.1 g 添加した条件における  $\Delta H$  および  $T\Delta S$  の計算結果を Table 4-4 に示す。ここで、フォトレジストのモル質量は 1,000 および 10,000 g mol<sup>-1</sup> とそれぞれ設定した。EC/PC 溶媒中では、 $\Delta H$  に比べて  $T\Delta S$  の寄与が大きく、 $\Delta G$  が負になるため溶解する。一方、純水と EC/PC の混合溶媒 (重量比 50/50) では  $T\Delta S$  に比べてわずかに  $\Delta H$  の寄与が大きく、 $\Delta G$  が正になり溶解しなくなることが分かる。

Table 4-4. Enthalpy change ( $\Delta H$ ) and entropy changes ( $\Delta S$ ) of photoresist dissolution.

Molar mass of Photoresist	1,000 [g/mol]		10,000 [g/mol]	
Thermodynamic parameters	$\Delta H$ [J]	$T\Delta S$ [J]	$\Delta H$ [J]	$T\Delta S$ [J]
EC/PC	1.17	4.38	1.17	2.83
EC/PC-to-water (50/50)	9.81	8.86	9.81	7.29

接触角  $\theta$  で平衡状態が保たれている場合には、Young の式 (式 (4-5)) が成立する<sup>32</sup>。

$$\gamma_{\text{PS}} = \gamma_{\text{LS}} - \gamma_{\text{LP}} \cos \theta \quad (4-5)$$

ここで、 $\gamma_{\text{PS}}$  はポリマー/ITO、 $\gamma_{\text{LS}}$  は溶媒/ITO および  $\gamma_{\text{LP}}$  は溶媒/ポリマー間の界面張力を表す。また、これらの界面張力値から算出される拡張係数  $S$  (式 (4-6)) により脱濡れの進行有無が決定される<sup>32,34</sup>。

$$S = \gamma_{LS} - \gamma_{LP} - \gamma_{PS} = \gamma_{LP}(\cos \theta - 1) \quad (4-6)$$

したがって、 $\theta$  は拡張係数が負の時にのみ定義でき、濡れにくくなる ( $S$  が小さくなる) ほど、 $\theta$  は増加する。界面張力の観点から脱濡れを考察すると、 $\gamma_{PS}$  は一定であり、また EC や PC は極性が非常に高く、親水性の ITO とも親和性が高いため、 $\gamma_{LS}$  も大きく変化しないと考えられる。 $\gamma_{LP}$  は貧溶媒である水に対しては高い値を示す一方、良溶媒である EC や PC が添加されることで低くなると考えられる。すなわち、式 (4-5) から、EC や PC が添加されるほど、フォトレジストは ITO に濡れやすくなる。

これらの理論から、EC/PC 溶媒中では  $\Delta G$  が負になり溶解する一方、純水や EC/PC/水混合溶媒では  $\Delta G$  が正になり、溶媒中にはポリマーは拡散されない。この時、拡張係数の議論により、フォトレジストの脱濡れが生じると予想されるが、貧溶媒が多いと分子鎖の運動性が低く、緩和時間が長いため膜形状を維持すると考えられる。

フォトレジスト膜を EC/PC および純水の混合溶媒中 (重量比: 50/50) に浸漬させた際の時間分解での外観を Fig. 4-9 に示す。フォトレジストの製膜条件は、CLSM と同様である。溶液浸漬直後から、膜が変形し、2 秒で微細な粒子が表面上に形成され始め、10 秒では基板上的フォトレジストはほぼ全て球形に変化した。その後、時間経過に伴い、フォトレジスト粒子のサイズは増大している様子から、フォトレジスト粒子同士が凝集していることが分かった。600 秒後には、数 mm オーダーの粒子まで成長した。

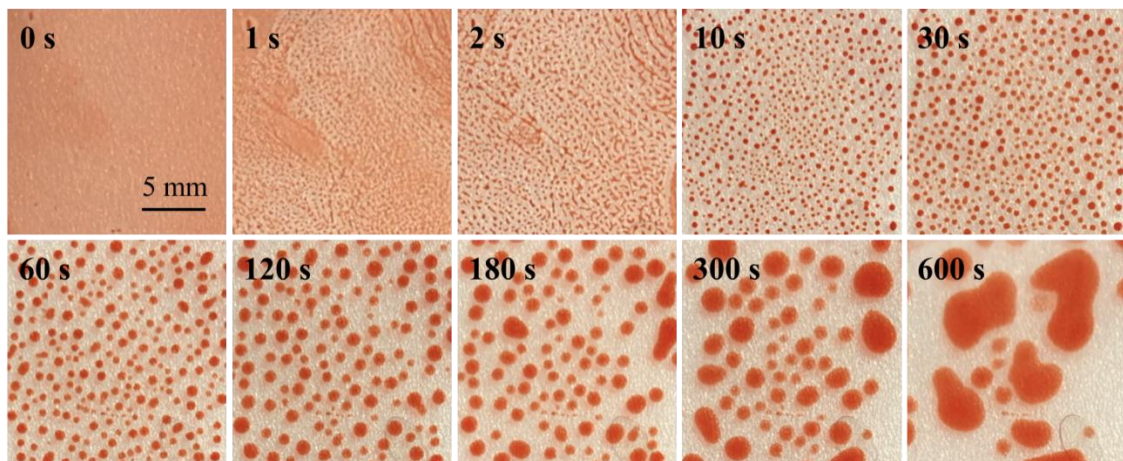


Fig. 4-9 Time-resolved visual representations of the photoresist film immersed in EC/PC-to-water mixture (50/50).



Fig. 4-9 から、3 ステップの複雑な挙動を示した QCM-D 測定結果 (Fig. 4-7) について考察する。QCM-D の 1 ステップ目は、外観の 1 秒前後に相当し、膜の膨潤による影響である可能性が高い。その後、QCM-D での 2 ステップ目は外観の 2~10 秒に相当し、ITO 基板上で脱濡れにより形成された粒子の影響であることが考えられる。粒子は非常に小さく、基板との接触面積が非常に小さいため、せん断に対する応答が微弱であり、見かけ上、 $\Delta F_3/3$  はベースライン付近に到達したと考えられる。また、オーバートーン数が 5 (24.75 MHz) の場合に、 $\Delta F_5/5$  は正にシフトしている。これは、形成されたフォトレジスト粒子が持つ共振周波数が基板のものよりも低くなったためであると推察される<sup>35</sup>。3 ステップ目は、外観での 30~600 秒での時間スケールに相当しており、見かけ上、基板と相互作用していなかった粒子が ITO 基板上で凝集することで、基板との接触面積が徐々に増加し、 $\Delta F_n/n$  は減少し、 $\Delta D_n$  は増加していったと推察される。特に、粒子状に変化したことで膜厚も増大していることから、オーバートーン数が低いほど変化量が顕著であった。

EC/PC と純水の混合溶媒 (重量比にして 75/25) および EC/PC 溶媒による QCM-D 測定結果を Fig. 4-10 にそれぞれ示す。溶液フロー手順および  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  のベースラインレベルは、Fig. 4-5 と同様である。Fig. 4-10 (a) および (b) より、純水から混合溶媒に置換すると、急峻な  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の増加が見られ、どちらもほぼベースライン付近で定常に達した。純水から EC/PC と純水の混合溶媒 (75/25) に置換すると、 $\Delta F_n/n$  はバルク効果 (Fig. 4-2) により負に変化することを考慮すると、正へのシフトはフォトレジストが ITO 基板から脱着したことを示唆する。また、 $\Delta D_n$  のベースラインからの変化量はバルク効果とほぼ一致した。これらの  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の挙動は、Fig. 4-10 (c) および (d) で示される EC/PC 混合溶媒での QCM-D 測定結果においても同様であった。すなわち、Table 3-2 で示される HSP の予測値と相関する結果が得られた。

EC/PC と純水の混合溶媒 (重量比: 75/25) および EC/PC 溶媒の除去効率を式 (4-1) によりそれぞれ算出すると ( $F_{coating}$ : 4,940,983、 $F_{removal}$ : 4,944,462 および  $F_{pristine}$ : 4,944,460 Hz ;  $F_{coating}$ : 4,940,954、 $F_{removal}$ : 4,944,499 および  $F_{pristine}$ : 4,944,483 Hz)、予期された通りどちらも 100%であった。各溶媒中におけるフォトレジスト膜の挙動を模式図として Fig. 4-11 に示す。

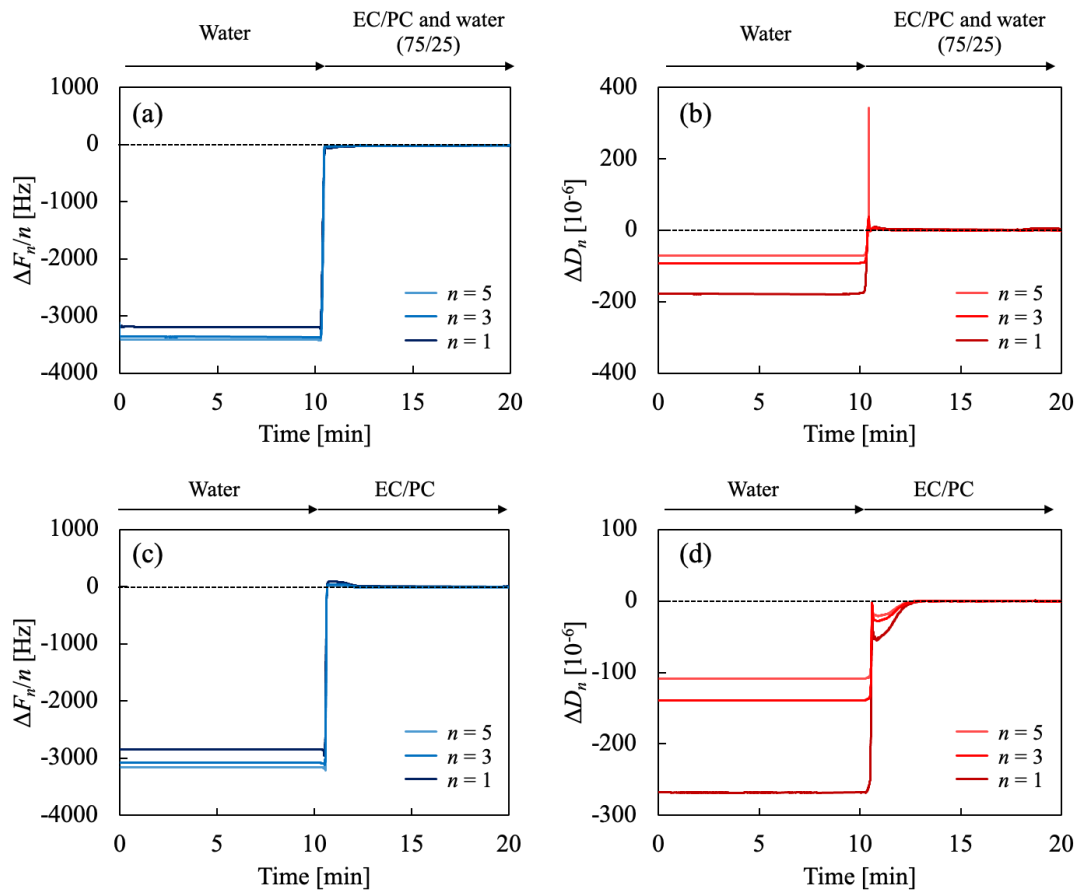


Fig. 4-10 (a, c) Frequency and (b, d) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and (a, b) EC/PC-to-water (75/25) and (c, d) EC/PC mixture.

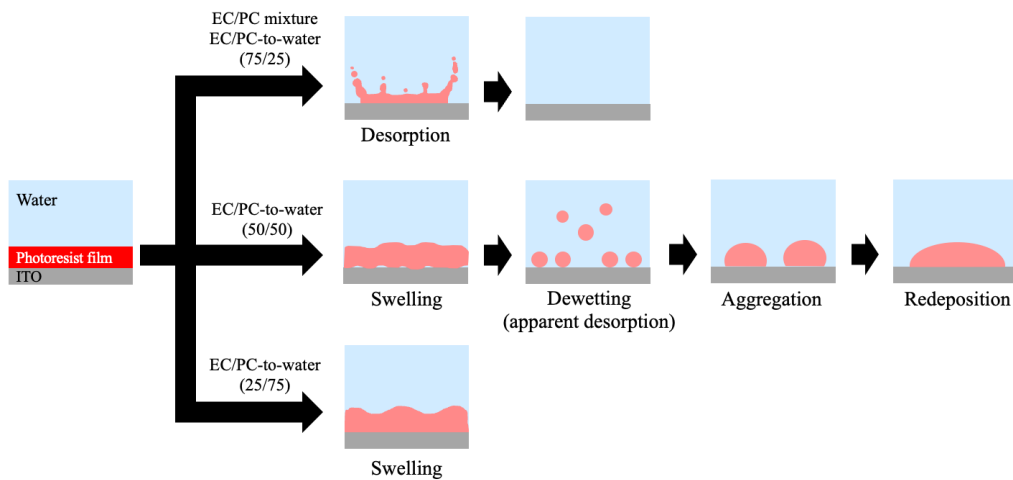


Fig. 4-11 Schematic representation of the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water mixture on ITO substrate.

### 4.3.3. フォトレジスト剥離に及ぼすプルロニック系界面活性剤の添加効果

4.3.2.での評価に用いた各種溶媒中にプルロニック系界面活性剤を添加した際のフォトレジスト膜の挙動を検討した。フォトレジストの製膜条件は4.3.2.と同様であり、F-68の添加濃度は1.0 wt%に固定している。最初に、F-68水溶液とフォトレジスト膜との相互作用について評価した。Fig. 4-12にF-68の吸脱着挙動を示す。フォトレジスト製膜質量は差し引かず、純水中でのフォトレジスト膜をベースラインとした。純水からF-68水溶液に置換すると、吸着を示唆する $\Delta F_n/n$ の減少および $\Delta D_n$ の増加が確認された。最後に、純水でリンスを行うと、 $\Delta F_n/n$ は-30 Hz前後、 $\Delta D_n$ は $2.3 \times 10^{-6}$ で定常に達した。とりわけ、 $\Delta D_n$ もベースラインレベルに戻っておらず、F-68の吸着膜が粘性的な要素を残していることが推察される。

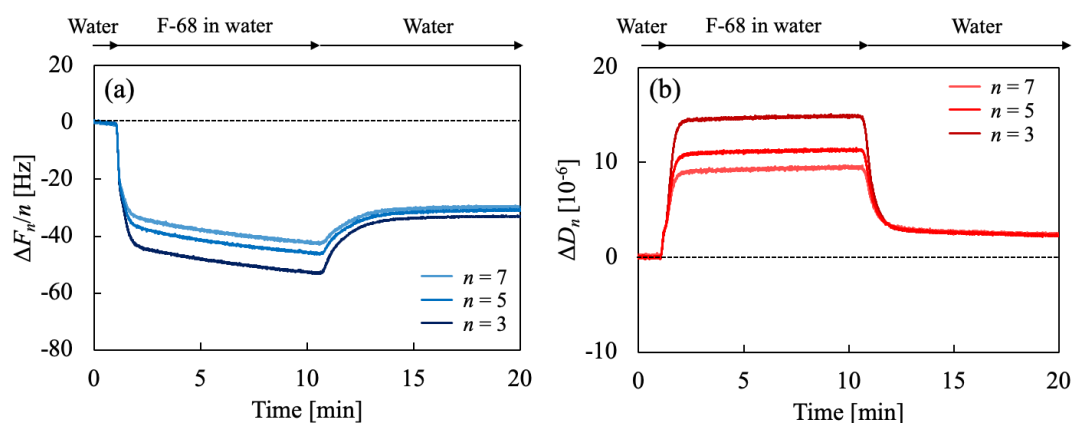


Fig. 4-12 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 3rd, 5th, and 7th overtones in F-68 aqueous solution measured for the photoresist film coated on the ITO substrate.

フォトレジスト膜上に吸着したF-68の吸着機構を評価するために、Fig. 4-12でのオーバートーン数が3のQCM-D測定結果を用いて、 $\Delta D$ - $\Delta F$ プロットを作成した (Fig. 4-13)。原点から傾きが小さく推移しているが、 $\Delta F_3/3$ が-28 Hz ( $\Delta D_3$ が $3 \times 10^{-6}$ )付近から傾きが大きくなった。その後は、再度傾きが小さくなり、臨界点を迎えた。リンスを行うと、プルロニック系界面活性剤の脱着時に頻繁に確認される”ループ”が確認された<sup>36-38</sup>。

疎水性の自己組織化単分子膜 (SAM) 基板上にF-127 (PEO<sub>99</sub>PPO<sub>65</sub>PEO<sub>99</sub>)水溶液 (CMC以下)を流した例<sup>37</sup>では、本研究結果と類似しており、初めは原点からの傾きが小さい。これはF-127分子が基板上に粘性の低い吸着層を形成するためである。また、その後傾きが大きくなるのは、吸着量が増えることで、PEO鎖が溶液側に伸びて吸着層の粘性や膜厚が増

加するためである。最後に再び傾きが小さくなるのは、スペースの空いている吸着部位に F-127 が吸着することで、吸着層の粘弾性や膜厚は大きく変化せずに吸着量が増加する影響である。本系においても、基板の疎水性やプルロニック系界面活性剤分子構造中の PEO 鎖の割合が高い共通点があるため、吸着挙動が過去の報告と類似したと考えられる。最後に、純水でリンスを行うと、ヒステリシスループが見られており、F-68 分子の拡散や再配向プロセスが吸着と脱着過程で異なることを示唆する。

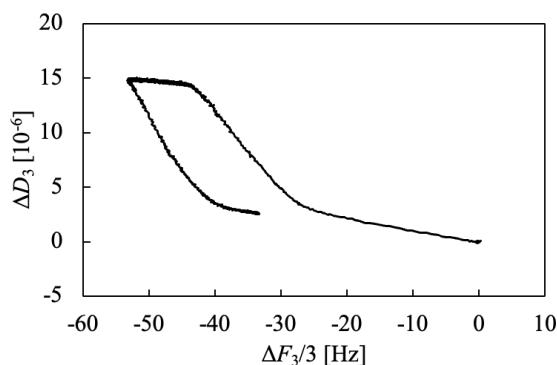


Fig. 4-13  $\Delta D$ - $\Delta F$  profile of QCM-D measurement for the adsorption/desorption of F-68 in water on/from the photoresist film.

フォトレジスト膜での F-68 水溶液中およびその基板を純水で 10 回リンスした際の水中でのフォースカーブ測定結果を Fig. 4-14 に示す。インセット部より、探針を基板に近づけていくと、斥力が検出され、探針をさらに近づけるとその斥力も増大する傾向が確認され、F-68 のフォトレジスト膜上での吸着層形成が示唆された。また、純水でリンスを行った後でもその斥力は失われなかったことから、F-68 の吸着層は残存し続けていることが分かる。これは、Fig. 4-12 の QCM-D 測定結果とも関連している。

膜物性の議論に当たって、QCM-D では粘度変化や溶媒和の情報が含まれるため、本検討では、MWC 理論を用いて F-68 が形成する吸着層に関する考察を行なった。本解析では、2.3.2.での式 (2-6) で表されていた対称モデル（相対する両基板上に F-68 層が覆われている）に加えて、非対称モデル（片方の表面にのみ F-68 が覆われている）を適用した。その理論式を式 (4-7) に示す<sup>39</sup>。本研究では、F-68 水溶液中において対称モデル、純水洗浄後の水中において非対称モデルを使用した。これは、シリカ基板に吸着した F-68 が、純水洗浄でほぼ完全脱離するためであり、AFM の探針である窒化ケイ素においても同様の傾向を示すことを仮定している。

$$\frac{F(D)}{R} = \pi P_0 \left[ \frac{L_0}{D} + \left( \frac{D}{L_0} \right)^2 - \left( \frac{D}{L_0} \right)^5 - \frac{9}{5} \right] \quad (4-7)$$

式中のパラメーターは式 (2-6) と同様である。

各溶液状態における MWC モデルと実験データは、いずれも良好なフィッティングを示した。これは、F-68 がフォトレジスト膜上で PEO 鎖を溶液側に伸長させたブラシ構造を形成していることを示唆する。この結果は、疎水性基板に F-108 が水中でブラシ構造を形成された報告と非常によく相関する<sup>40</sup>。加えて、興味深いことに、純水洗浄後のフォースカーブにおいても理論曲線とよく一致したことから、フォトレジスト膜上に F-68 の吸着層は保持されていると推察される。得られた平衡ブラシ層厚さ  $L_0$  は、F-68 水溶液中および純水洗浄後の水中において、それぞれ 19.8 および 17.3 nm であった。純水洗浄前後においてブラシ厚さが近いことから、純水洗浄を行っても F-68 はフォトレジスト膜から脱離せず、強固に吸着していることが示唆される。また、得られた吸着点間距離  $s$  は、F-68 水溶液中および純水洗浄後の水中において、それぞれ 6.3 および 2.8 nm であった。これは水洗浄後の方が密にパッキングしていることを示唆する。

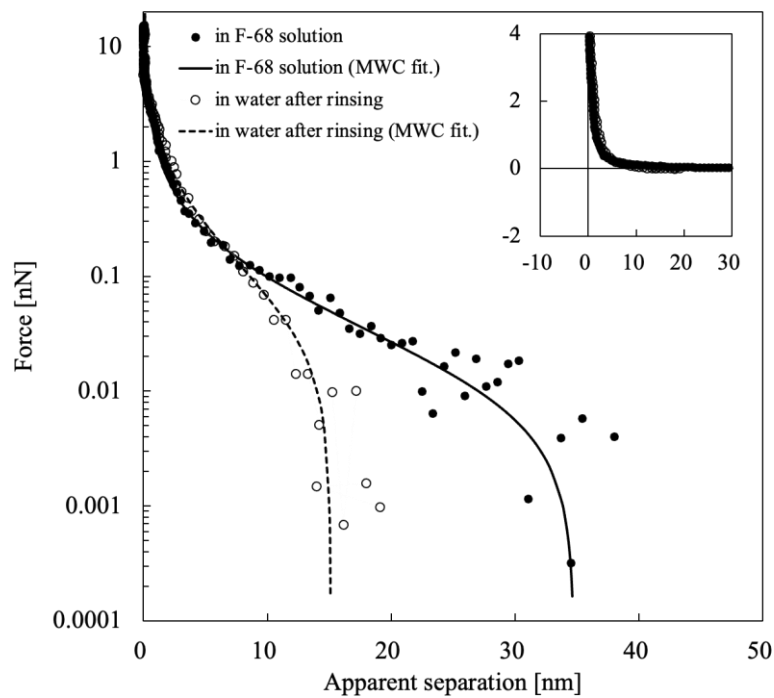


Fig. 4-14 Approaching force curve data in a 1% F-68 aqueous solution (filled markers) and in water after rinsing (open markers) on the photoresist film. The inset graph is converted to a linear scale for the y-axis. The solid and dashed lines represent fitting curves based on the MWC model corresponding to the experimental data in F-68 aqueous solution and water, respectively.

F-68 水溶液中におけるフォトレジスト膜の動態を評価するために CLSM 観察を行った。その結果を Fig. 4-15 に示す。断面図より、フォトレジスト膜と水溶液の界面が明確になっていることから、純水は膜内へ浸透していないことが示唆された。QCM-D 測定結果においても、膜表面への吸着は確認されたが、浸透の寄与は少ないため、CLSM と相関する結果が得られた。すなわち、純水とプルロニック系界面活性剤の 2 成分系ではフォトレジスト膜は膨潤や脱離を引き起こさないことが示唆される。

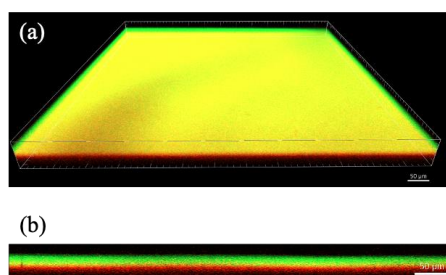


Fig. 4-15 CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled F-68 aqueous solution (green): 3D overview (a) and 2D cross-section (b) representations. The scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$  in length.

次に、EC/PC および純水の混合比を 25/75 に設定して F-68 を添加した際の QCM-D 測定結果および CLSM 像を Fig. 4-16 に示す。4.3.2.との結果と対比させるために、同じベースラインレベルの設定およびフロー手順で操作した。

純水から F-68 溶液 (EC/PC と純水の混合比:25/75) に置換すると、 $\Delta F_n/n$  は負、 $\Delta D_n$  は正にシフトした。その後、 $\Delta F_n/n$  は極小を経て定常に向かった一方、 $\Delta D_n$  はオーバートーン数が高いほど増加傾向を示した。いずれも、ベースライン付近に到達していないことから、ITO 基板上に残存し続けていることが推察される。CLSM 像を確認すると、膜は脱着しておらず、膜内部に溶媒の蛍光が見られることから、溶液が浸透していると考えられる。

ここで、Fig. 4-5 で示される F-68 無添加系との結果と比較すると、F-68 を添加することで、 $\Delta F_n/n$  の変化量が大きくなっているにも関わらず、 $\Delta D_n$  の変化量はむしろ小さくなった。これは、F-68 を添加することで膜に対する吸着および浸透質量を増大させる一方、膜の粘弾性は保持させる作用を持つことを示唆する。すなわち、F-68 無添加系では無秩序にフォトレジスト膜が膨潤するが、F-68 添加系では、膜への浸透促進および形態保持効果を有することが示唆される。実際に、除去効率を式 (4-1) から算出すると、-10.7%であった。負の値であることから、フォトレジスト膜の質量は溶液フロー前よりも増加していることを意

味する。これは、無添加系（4.46%）と比較しても、フォトレジスト膜内への溶媒の浸透効果が非常に高いことを示唆する。

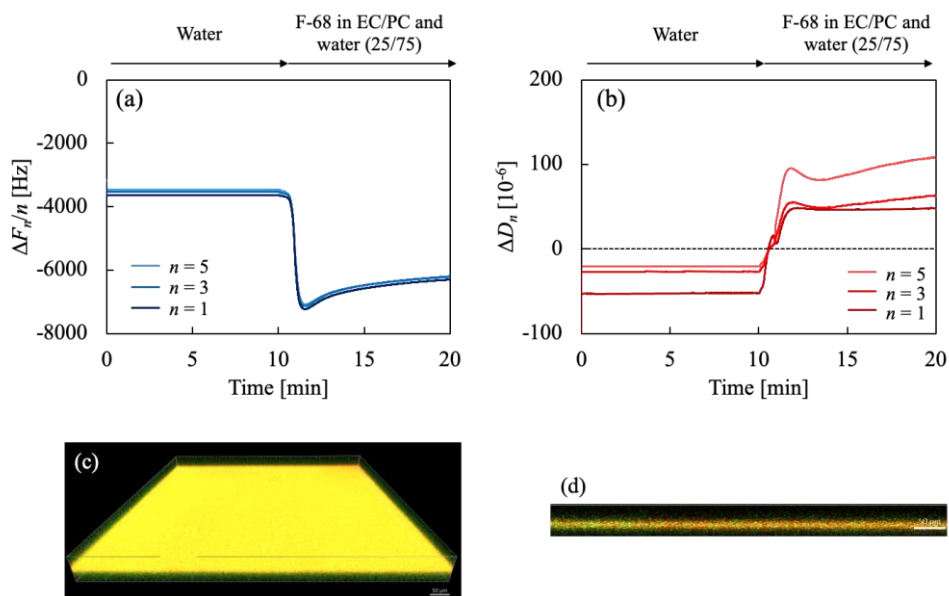


Fig. 4-16 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water (25/75) mixture with F-68. CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled EC/PC-to-water with F-68 (green): 3D overview (c) and 2D cross-section (d) representations. The scale bar corresponds to 50  $\mu\text{m}$  in length.

次に、EC/PC および純水の混合比を 50/50 に設定して F-68 を添加した際の QCM-D 測定結果および CLSM 像を Fig. 4-17 に示す。純水から F-68 溶液に置換すると、 $\Delta F_n/n$  は負、 $\Delta D_n$  は正にシフトし、その後、 $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  はすぐさま平衡に達した。また、いずれもベースライン付近に到達していることから、ITO 基板上からフォトレジストが脱着したことが示唆された。CLSM 像を確認すると、膜が脱着している部分と ITO 基板に残っている部分が観察された。これは、CLSM 観察ではフォトレジストの膜厚が QCM-D に比べて、10 倍以上厚く、加えて、QCM-D とは異なり非フロー系であるため、外力がなく、ITO 基板に一部残存している様子が確認されたと考えられる。実際に、QCM-D 測定後の基板を水洗して除去効率を算出すると、99.8%であり、ITO 基板からの脱着が確認された。

Fig. 4-7 および 4-8 での F-68 無添加系に比べると、同じ溶媒条件にも関わらず、F-68 添加の有無でその違いは顕著であった。QCM-D 結果では、F-68 有無に関わらず、溶液置換直後は膜の膨潤と脱濡れによる球構造の自己組織化が生じる。しかし、F-68 を添加すると、フォト

レジストの粒子同士の凝集が抑制される。これは、Fig. 4-17 で示される外観写真からも明らかである。すなわち、EC/PC と水の混合溶媒（重量比: 50/50）中に F-68 を添加することで、脱濡れ効果に加えて、凝集抑制効果を付与し、フローによる外力で ITO 基板から脱離することで洗浄されたと考えられる。

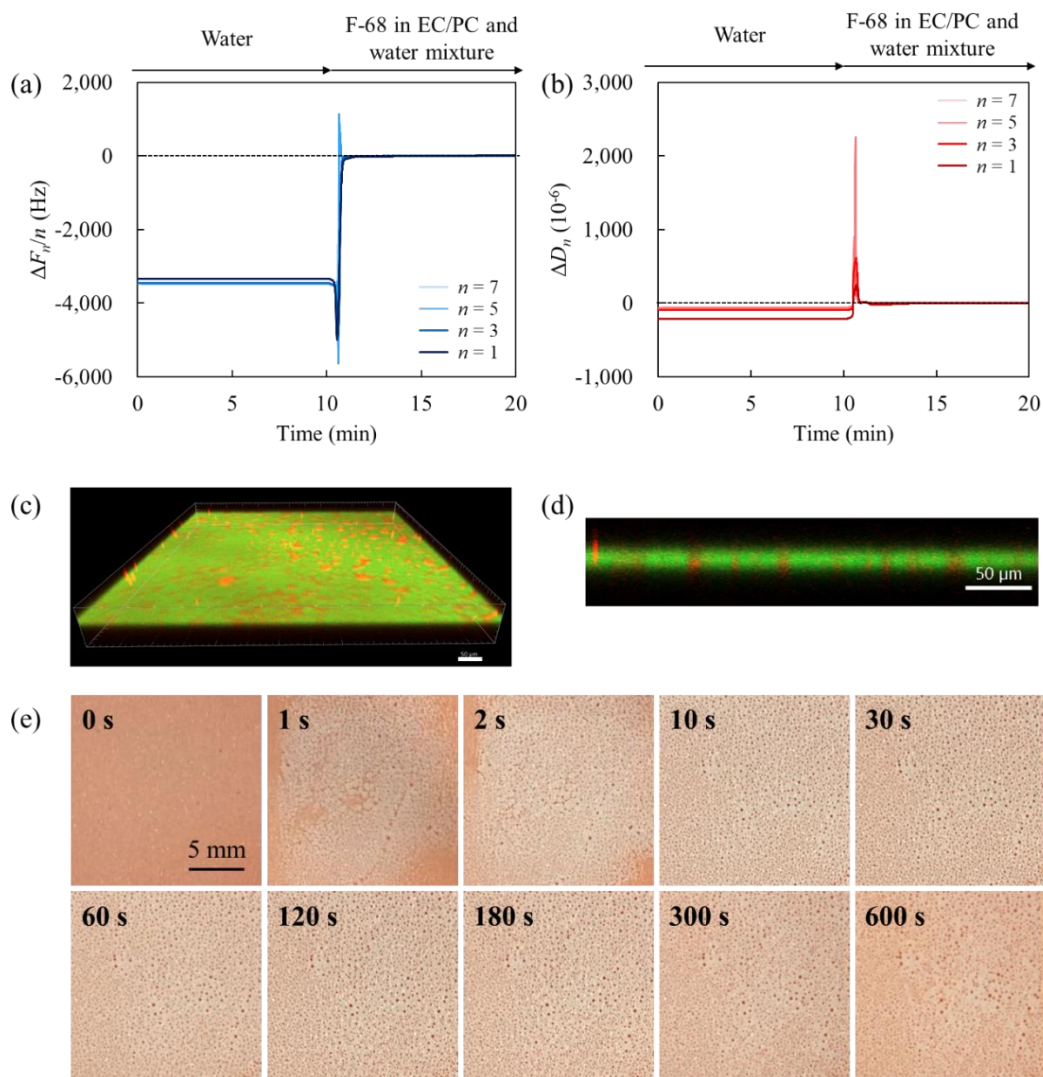


Fig. 4-17 (a) Frequency and (b) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water (50/50) mixture with F-68. CLSM images of the Rhodamine B-labelled photoresist film (red) in Rhodamine 110 chloride-labelled EC/PC-to-water with F-68 (green): 3D overview (c) and 2D cross-section (d) representations. The scale bar of the CLSM images corresponds to 50  $\mu\text{m}$  in length. (e) Time-resolved visual representations of the photoresist film immersed in EC/PC-to-water mixture with F-68.



Fig. 4-9 および 4-17 (F-68 無添加および添加系) におけるフォトリソ膜の浸漬 10 分後およびその基板を振とうした後の外観を Fig. 4-18 に示す。F-68 無添加 (Fig. 4-18 (a) および (c)) では ITO 基板上で粒子が凝集しており、そこから基板を振とうしても、一部 ITO 基板に付着したままだった。一方、F-68 を添加すると (Fig. 4-18 (b) および (d))、これらのフォトリソ粒子は振とうにより簡単に基板から脱離し、分散した。とりわけ、F-68 無添加に比べて、溶液の色が赤くなっていることから F-68 はフォトリソの分散効果を持つことを支持する。

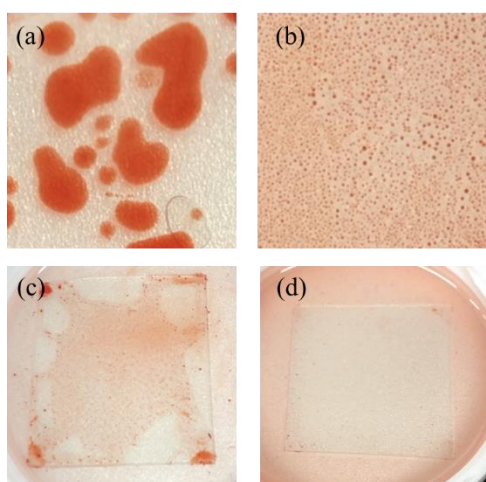


Fig. 4-18 Visual representations of the photoresist film immersed in EC/PC-to-water mixture (50/50) without (a and c) and with (b and d) F-68. The images represent the photoresist film after immersion for 10 min (a and b) and after shaking the immersed substrate.

F-68 を添加した EC/PC と純水の混合溶媒 (重量比にして 75/25) および EC/PC 混合溶媒による QCM-D 測定結果を Fig.4-19 にそれぞれ示す。Fig. 4-19 (a) および (b) より、純水から混合溶媒に置換すると、急峻な  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の増加が見られたが、どちらもベースラインには到達しなかったことから、フォトリソが基板上に残存したことが示唆された。これらの  $\Delta F_n/n$  および  $\Delta D_n$  の挙動は、F-68 の EC/PC 溶液での結果 (Fig. 4-19 (c) および (d)) と類似していた。F-68 を添加した EC/PC と純水の混合溶媒 (重量比にして 75/25) および F-68 の EC/PC 溶液での除去効率を算出すると、96.3 および 99.5%であり、概ね ITO 基板から脱着したことが示唆された。両系とも、F-68 無添加では 100%に到達していたことから、除去効率はやや低下しており、F-68 を 1%含むことで溶媒へのフォトリソの溶解性が低下したことが要因として挙げられる。

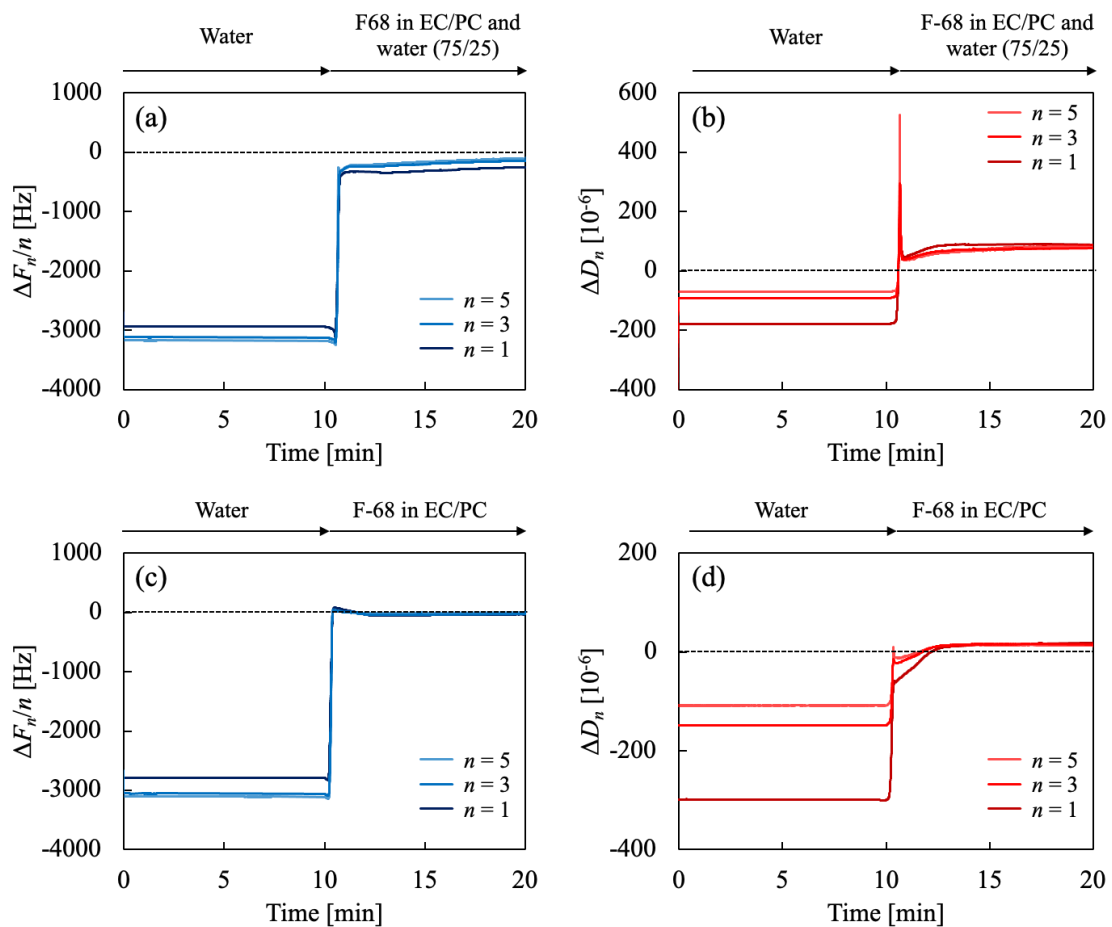


Fig. 4-19 (a, c) Frequency and (b, d) dissipation shifts as a function of time of the 1st, 3rd, and 5th overtones for the interaction between the photoresist film and (a, b) EC/PC-to-water (75/25) and (c, d) EC/PC mixture with F-68.

ここで、各溶媒条件での F-68 添加有無による QCM-D 測定前後のフォトレジスト膜の除去効率を Fig. 4-20 (a) にまとめる。加えて、実工程を模した評価のために、浸漬法によるフォトレジストの除去効率を Fig. 4-20 (b) に示す。浸漬法では、25°C (1 分間) および 80°C (3 分間) の剥離剤中に浸漬させ、純水で 1 分間洗い流した後に乾燥させ、製膜前後の ITO 基板上の質量から除去効率を見積もった。Fig. 4-20 (a) より、F-68 無添加では水量の増大に伴って、除去効率は低下していったが、F-68 を添加することで、水量が 50 wt% にも関わらず高い除去効率を示した。これは、Fig. 4-20 (b) でも同様であった。剥離剤の温度を 25°C に設定し、1 分間浸漬させると、F-68 無添加の場合、EC/PC 混合溶媒では除去率は 91 % であった。しかし、水量の増加に伴って除去率は低下し、水の濃度が 75 wt% では負の値を示

した。一方、F-68 を添加すると、水量の増加に伴って除去率は向上し、水の濃度が 50 wt% では 96 %まで増加したが、75 wt%では一転して負の値を示した。剥離剤の温度を 80 °Cにし、浸漬時間を 3 分間にのばすと、全般的な挙動は 25°Cでの結果と同様であったが、除去率は向上した。また、80 °Cの水中で F-68 を 1 wt%添加すると除去率が大きく負に変化した要因については不明であるが、80 °Cの水中で F-68 はミセルを形成する<sup>41,42</sup>ため、F-68 のミセルが膜に何らかの影響を及ぼした可能性が推察される。

F-68 無添加系の場合、水量の増大に伴って除去率が低下する傾向は QCM-D 法と浸漬法で一致した。しかし、浸漬法の方が除去率は低い値を示した。これは、除去法の違いに起因している。QCM-D 測定では溶液が常に置換されているため、剥離されたフォトレジストは系外に排出される一方、浸漬法ではフォトレジストは流されずに系内に留まるため、浸漬法の方が除去率は低くなる。これは、F-68 添加系においても同様であった。EC/PC と純水の重量比が 50/50 の溶媒に F-68 を添加すると、EC や PC の作用で軟化したフォトレジストを F-68 が分散させる作用と、F-68 が基板に吸着層を形成することで、純水洗浄時でもフォトレジストは再付着しなかったと考えられる。

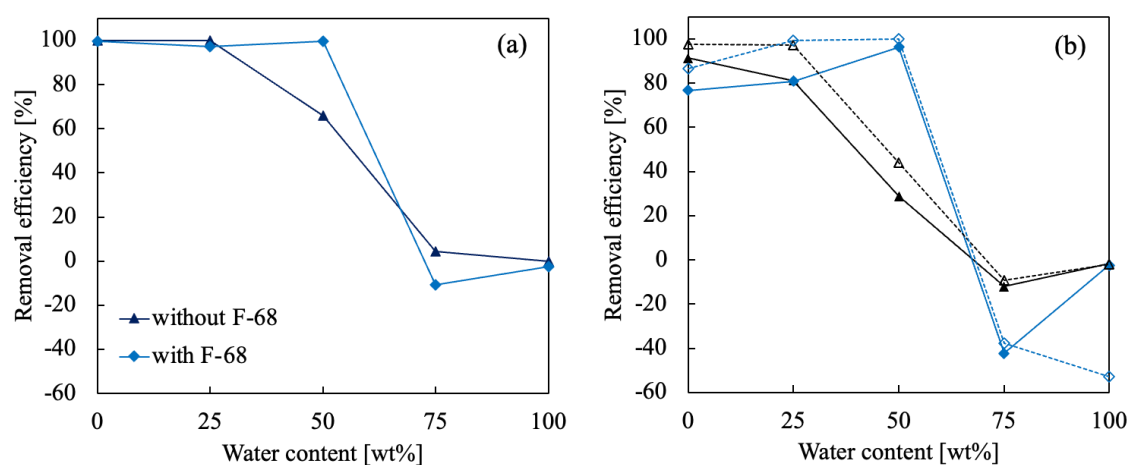


Fig. 4-20 Removal efficiency of the photoresist film by immersion in each agent after (a) QCM-D measurements and (b) immersion methods; 1 min at 25 °C (solid lines) and 3 min at 80 °C (dashed lines). This figure is reproduced from reference 43 with copyright permission from Japan Society of Colour Material.

F-68 無添加と添加系における膨潤挙動を Fig. 4-21 (a) に示す。本解析から、2 点の興味深い結果が導かれる。1 点は、溶媒に水が多く含まれる方が膨潤速度は遅いことである。これは、膨潤に寄与する EC や PC 分子が少ないことに起因していると考えられる。もう 1 点

は、溶媒に F-68 を含む方が溶媒単独と比較した際に膨潤速度が遅いことである。この要因については詳細に考察できていないが、F-68 無添加系ではフォトレジストに対して EC と PC のみしか作用しないが、F-68 添加系では溶媒分子以外に F-68 の吸着に関する相互作用も働くため、膜の膨潤が遅くなったと推察している。

F-68 無添加と添加系における膨潤時の振動数変化を Fig. 4-21 (b) にまとめる。ここでの振動数変化は、純水から剥離剤に置換した際の振動数の極小値を意味する。EC/PC 溶媒 (0 wt%) を用いた場合、両系において膜の膨潤はほぼ確認されなかった。これは、有機溶媒の寄与が大きく、膜への浸透なしに表面から溶液側に分散していくためと推察される。水重量濃度が多くなるにつれて、無添加系および添加系において、膨潤による振動数変化量は多くなった。また、F-68 を添加した方が最大振動数も大きくなった。すなわち、F-68 はフォトレジスト膜内への流入を促進させることを示唆する。過去に、非イオン性界面活性剤がポリマー鎖の移動度の向上および界面エネルギーの低下をもたらすことが報告されていることから、F-68 を添加することで、膜の移動度が上がったために、溶媒や F-68 分子が流入しやすい状態になったと考えられる<sup>15</sup>。F-68 が添加された各溶液中におけるフォトレジスト膜の挙動を模式図として Fig. 4-22 に示す。

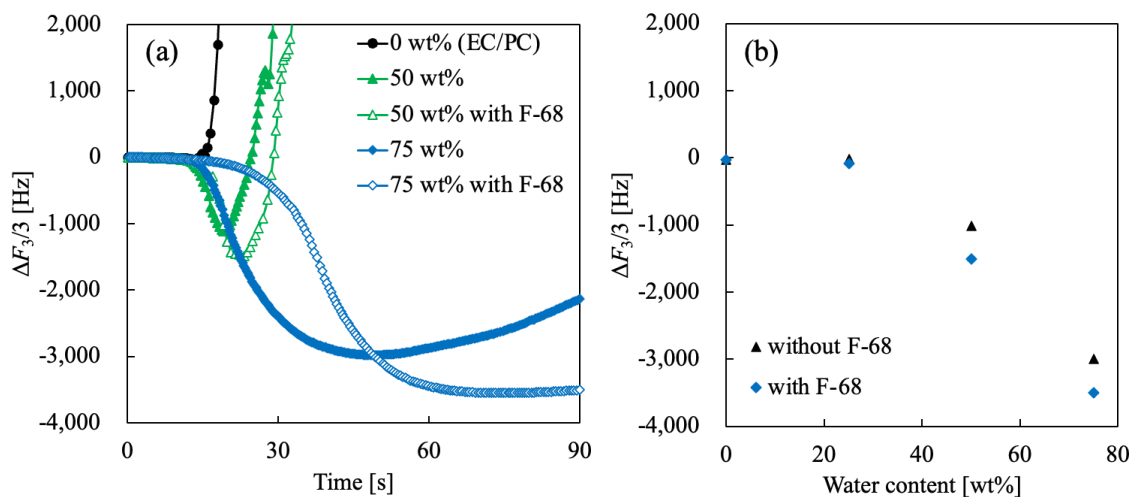


Fig. 4-21 (a) Frequency shifts as a function of time between the EC/PC mixed solvent and the EC/PC/water mixed solvent without and with F-68 on the photoresist film coated on the ITO substrate. (b) Maximum frequency shifts as a result of the swelling of the photoresist film coated on the ITO substrate, immediately after injection of each removal agent. This figure is reproduced from reference 43 with copyright permission from Japan Society of Colour Material.

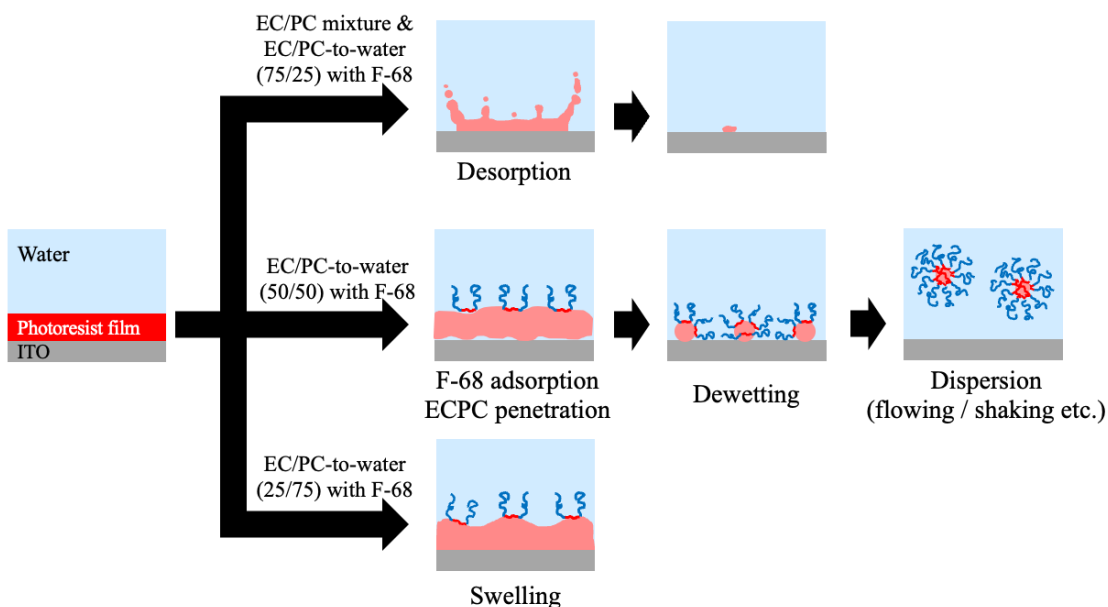


Fig. 4-22 Schematic representation of the interaction between the photoresist film and EC/PC-to-water mixture with F-68 on ITO substrate.

脱濡れ機構を詳細に評価するため、水と EC/PC 溶媒の混合液（重量比 50/50）およびそこに F-68 を 1% 添加した溶液浸漬下でのフォトレジストの外観 (Fig. 4-9 および Fig. 4-17 (e)) を用いて、画像解析を行った。さらに、F-68 の濃度依存性についても検討した。Fig. 4-23 (a) に、各 F-68 濃度におけるフォトレジスト膜の外観を示す。10 秒時点では、全ての系で微細なフォトレジスト粒子が形成されているが、600 秒経過すると粒子サイズは F-68 濃度依存性を示した。これらの画像から粒子数を算出した結果を Fig. 4-23 (b) に示す。ITO 基板上のフォトレジスト粒子の数は、F-68 濃度が高いほど多く、また時間の影響を受けづらくなっていることが分かる。すなわち、このフォトレジスト粒子の凝集防止は、F-68 のユニマー濃度に依存していると考えられる。一方、0.2% および 0.5% 添加系では、減少傾向にあった粒子数が、それぞれ 30 秒付近および 200~300 秒付近で一定になる挙動を示した。ラングミュア反応速度論モデル<sup>36,44</sup>によると、F-68 分子の減少はバルク溶液から固体表面への拡散の減少につながり、それによってフォトレジスト表面の吸着速度が低下する。すなわち、フォトレジスト粒子の数は、F-68 吸着層の反発力とフォトレジストに由来する引力の間の相互作用のバランスに基づいて制御される可能性が示唆される。

Fig. 4-23 (b) には、F-68 無添加および 1% 添加系の実験データに対して、べき乗則に基づく減衰プロファイル (式 (4-8)) を加えた。

$$N = At^{-x} \quad (4-8)$$

線形データは、対数変換されたグラフに線形最小二乗法を適用することによってフィッティングされた。決定係数は、F-68 無添加と添加系でそれぞれ 0.97 と 0.83 であった。フィッティングパラメーター  $A$  および  $x$  は、F-68 無添加系で 1,433 および -0.684、F-68 添加系で 1,454 および -0.024 であった。すなわち、F-68 の添加はフォトレジスト粒子の初期数に相関する係数  $A$  とは対照的に、粒子凝集速度に相関する係数  $x$  に大きく影響を与えていることが分かった。

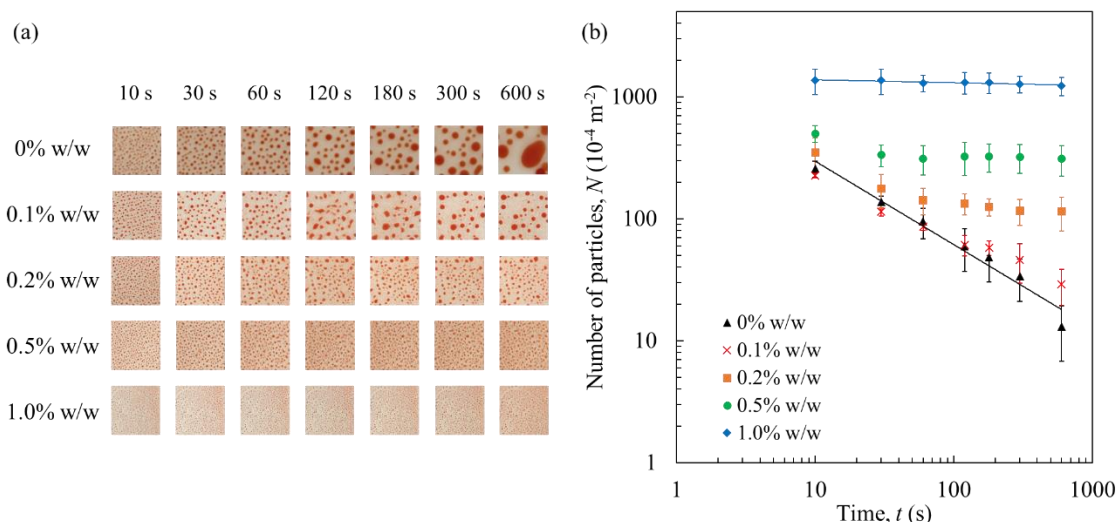


Fig. 4-23 (a) Time-resolved visual representations of the photoresist film and (b) number of the photoresist particles induced by dewetting immersed in EC/PC-to-water mixture without and with F-68 (standard deviation intervals;  $N = 3$ ). The weight ratio of EC/PC-to-water was set to 50/50. All images are represented as  $10^{-2} \text{ m} \times 10^{-2} \text{ m}$  square. The concentrations of F-68 were set at 0%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, and 1.0% w/w. The solid lines represent fitting based on power law decay corresponding to the experimental data.

Fig. 4-24 (a) に、フォトレジスト粒子のサイズヒストグラムを示す。F-68 が無添加の場合、8 割のフォトレジスト粒子は 10 秒で  $0.1 \text{ mm}^2$  以内だったが、時間の経過とともに粒子サイズの増加と分布の広がりが生じた。これは、フォトレジスト粒子が ITO 基板上で隣接する粒子とランダムに合一したためと考えられる。Fig. 4-24 (b) に示されるフォトレジスト粒子の被覆率が経時で増加し、600 s では 4 割を超えた。対照的に、F-68 存在下では、粒子サイズと占有面積はほとんど変化しなかった。F-68 有無によるフォトレジスト粒子の数、サイズ、占有面積の一貫した傾向から、F-68 はフォトレジスト粒子を安定化することにより合一防止効果をもたらすことが示唆された。

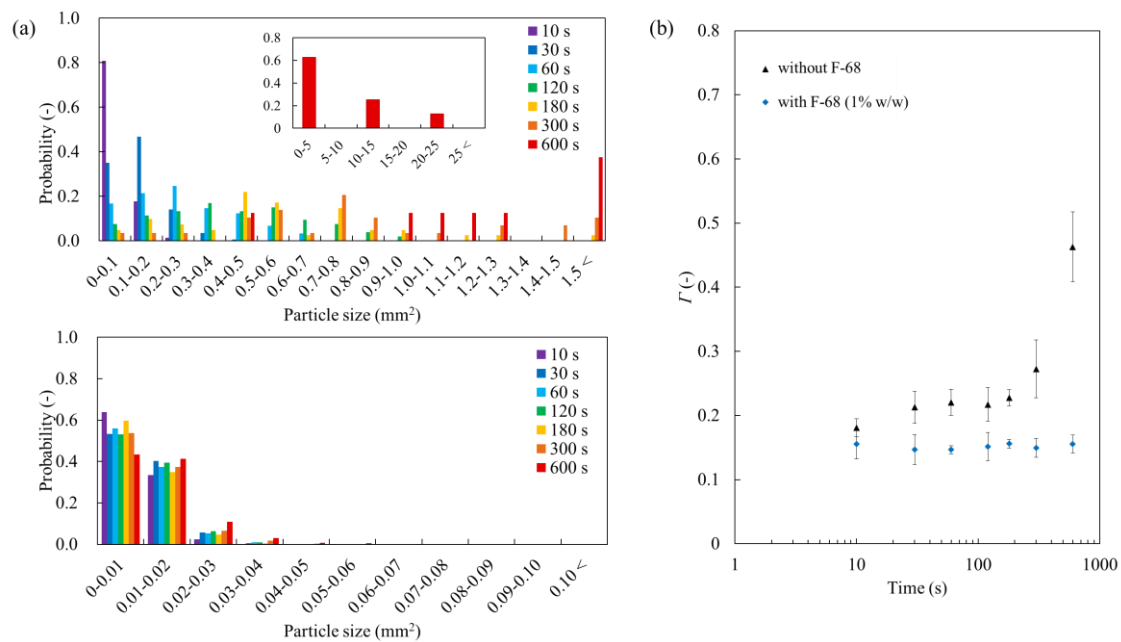


Fig. 4-24 (a) Size histograms and (b) occupied area ratio ( $\Gamma$ ) of the photoresist particles obtained in the EC/PC-to-water mixture (top) without and (bottom) with F-68 (1% w/w) on the ITO substrate.

一連の画像解析結果より、F-68 はポリマー鎖の運動性に関連する脱濡れの熱力学的駆動ではなくむしろその速度論に寄与していると考えられる。フォトレジストへの F-68 の吸着によりポリマーと溶液間の界面自由エネルギー ( $\gamma_{LP}$ ) が減少することで、拡張係数  $S$  (式 (4-3)) がゼロに近づき、結果としてフォトレジスト膜は安定化される。同じく、脱濡れせずに膨潤のみを引き起こす溶媒条件下においても、F-68 はフォトレジスト膜を膨潤させるだけでなく、膜の弾性も保持する (F-68 無添加の Fig. 4-5 に比べて、Fig. 4-16 の  $\Delta D_n$  が著しく低い)。したがって、F-68 は熱力学的に脱濡れを促進するポリマーの移動度の増加 (すなわち膜の軟化) を妨げる。F-68 の吸着によって引き起こされる安定化メカニズムは、脱濡れプロセスにおける溶液と ITO、および溶液とポリマーの間の界面領域が増加するプロセスで効果的であり、F-68 ユニマーの拡散に基づく安定化とフォトレジスト粒子の合一は競争的に生じていると考えられる。

#### 4.4. 結言

第 4 章では、フォトレジスト膜に及ぼす EC/PC 溶媒およびプルロニック系界面活性剤の影響を検討した。本評価は、実工程に最も即しているだけでなく、洗浄過程を動的にモニターすることで、フォトレジスト膜の動態を検討した。

(1) 純水をフォトレジスト膜に作用させても、膜は膨潤や脱着しなかったが、純水に EC/PC 溶媒を添加していくと膜に変化が見られた。

(2) EC/PC と水の重量比が 25/75 では、フォトレジスト膜は膨潤し、EC や PC が膜に浸透した影響であることが示唆された。

(3) 重量比を 50/50 に設定すると、フォトレジストは膜形状から粒子形状に変化した。これは、良溶媒である EC/PC の作用により、ノボラック樹脂の分子鎖熱運動性が向上し、脱濡れが生じたためである。

(4) EC/PC の溶媒重量が 75%を超えると、フォトレジストは ITO 基板から脱離した。これは、HSP による評価結果とも関連している。

(5) F-68 水溶液は、フォトレジスト表面にブラシ構造として吸着することが分かった。また、この構造体は純水でリンスを行ってもそのモルフォロジーを保持することが明らかになった。

(6) 重量比が 25/75 の場合、フォトレジスト膜は膨潤したが、膜内への流入量は F-68 を添加することで増加したことから、F-68 は溶媒分子の浸透を促進する効果を有することが分かった。

(7) 重量比が 50/50 の場合、フォトレジスト膜は ITO 基板から脱着した。F-68 添加有無に関わらず、同じ溶媒条件でフォトレジスト膜は脱濡れするが、F-68 が存在していることで、脱濡れで球状に変化したフォトレジストは凝集しなくなった。

(8) 剥離剤を用いて除去効率を計算すると、F-68 無添加では溶媒中の水量が多くなるにつれて、除去効率は低下し続けたが、F-68 を添加すると、溶媒の重量比が 50/50 の時に最も除去効率が高くなった。また、除去効率は剥離剤温度や浸漬時間にも依存することが分かった。

(9) 脱濡れで生じたフォトレジスト粒子の数、サイズならびに占有面積は、F-68 分子の拡散に基づくフォトレジストの吸着速度とフォトレジスト粒子同士の凝集速度によって制御されることが示唆された。

以上から、フォトレジストの脱着には、有機溶媒だけでなく、純水、良溶媒およびプルロニック系界面活性剤の 3 成分系を用いることで同等の洗浄効果を得ることが分かった。これらの動的な洗浄評価方法や脱濡れを利用した洗浄機構は、電子材料のみならず繊維や金属などの一般工業分野にも貢献することを期待する。



#### 4.5. 参考文献

1. H. Gecol, J. F. Scamehorn, S. D. Christian, B. P. Grady, F. Riddell, Use of Surfactants to Remove Water Based Inks from Plastic Films, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2001, **189**, 55–64.
2. D. Bajpai, V. K. Tyagi, Laundry Detergents: An Overview, *J. Oleo Sci.*, 2007, **56**, 327–340.
3. M. J. Rosan, J. T. Kunjappu, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 4th ed.; Wiley, 2012.
4. K. C. Cheng, Z. S. Khoo, N. W. Lo, W. J. Tan, N. G. Chemmangattuvalappil, *Heliyon*, 2020, **6**, e03861.
5. D. Yea, S. Lee, S. Jo, H. Yu, J. Lim, Preparation of Environmentally Friendly Amino Acid-Based Anionic Surfactants and Characterization of Their Interfacial Properties for Detergent Products Formulation, *J. Surfact. Deterg.*, 2018, **21**, 541–552.
6. S. Rebello, A. K. Asok, S. Mundayoor, Surfactants: Toxicity, Remediation and Green Surfactants, *Environ. Chem. Lett.*, 2014, **12**, 275–287.
7. M. Rudino, G. Selvolini, C. Montis, M. Baglioni, M. Bonini, D. Berti, P. Baglioni, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 6244–6253.
8. M. Baglioni, C. Montis, F. Brandi, T. Guaragnone, I. Meazzini, P. Baglioni, D. Berti, Dewetting Acrylic Polymer Films with Water/Propylene Carbonate/Surfactant Mixtures – Implications for Cultural Heritage Conservation, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 23723–23732.
9. C. Caparrós, C. López, M. Torrell, N. Lant, J. Smets, A. Cavaco-Paulo, Treatment of Cotton with an Alkaline *Bacillus* spp Cellulase: Activity Towards Crystalline Cellulose, *Biotechnol. J.*, 2012, **7**, 275–283.
10. K. Gotoh, C. Hirami, Soil Removal from Polyester Fabric by Laundering with Frequency-Nodulated Ultrasound, *J. Oleo Sci.*, 2012, **61**, 249–254.
11. R. L. Permadani, S. Slamet, Development of Nanofluid Detergent Based on Methyl Ester Sulfonates Surfactant from Waste Cooking Oil and Titanium Dioxide Nanoparticles, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2019, **509**, 12120–12128.
12. S. Deshpande, B. J. Shiau, D. Wade, D. A. Sabatini, J. H. Harwell, Surfactant Selection for Enhancing ex situ Soil Washing, *Water Research*, 1999, **33**, 351–360.
13. H. Kaga, A. Nakamura, M. Orita, K. Endo, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, Removal of a Model Biofilm by Sophorolipid Solutions: A QCM-D Study, *J. Oleo Sci.*, 2022, **71**, 663–670.
14. T. M. Mohona, N. Dai, P. C. Nalam, Comparative Degradation Kinetics Study of Polyamide Thin Films in Aqueous Solutions of Chlorine and Peracetic Acid Using Quartz Crystal

- Microbalance, *Langmuir*, 2021, **37**, 14214–14227.
15. M. Raudino, N. Giambianco, C. Montis, D. Berti, G. Marletta, P. Baglioni, Probing the Cleaning of Polymeric Coatings by Nanostructural Fluids: A QCM-D Study, *Langmuir*, 2017, **33**, 5675–5684.
  16. K. Olesen, C. Van Leeuwen, F. I. Andersson, Revealing Detergent Efficiency and Mechanism by Real-Time Measurement Using a Novel and Tailored QCM-D Methodology, *Tenside Surfactants Deterg.*, 2016, **53**, 488–494.
  17. K. Sadman, C. G. Wiener, R. A. Weiss, C. C. White, K. R. Shull, B. D. Vogt, Quantitative Rheometry of Thin Soft Materials Using the Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Anal. Chem.*, 2018, **90**, 4079–4088.
  18. T. E. Alexander, L. D. Lozeau, T. A. Gamesano, QCM-D Characterization of Time-Dependence of Bacteria Adhesion, *The Cell Surface*, 2019, **5**, 100024.
  19. M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, M. Ohwada, Growth of Native Oxide on a Silicon Surface, *J. Appl. Phys.*, 1990, **68**, 1272–1281.
  20. S. K. So, W. K. Choi, C. H. Cheng, L. M. Leung, C. F. Kwong, Surface Preparation and Characterization of Indium Tin Oxide Substrates for Organic Electroluminescent Devices, *Appl. Phys. A*, 1999, **68**, 447–450.
  21. T. Kamal, D. W. Hess, Photoresist Removal Using Low Molecular Weight Alcohols, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2749–2753.
  22. Y. Li, J. Q. Pham, K. P. Johnston, P. F. Green, Contact Angle of Water on Polystyrene Thin Films: Effects of CO<sub>2</sub> Environment and Film Thickness, *Langmuir*, 2007, **23**, 9785–9793.
  23. S. D. Evans, A. Ulman, Surface Potential Studies of Alkyl-Thiol Monolayers Adsorbed on Gold, *Chem. Phys. Letters*, 1990, **170**, 462–466.
  24. M. Tomikawa, S. Yoshida, N. Okamoto, Novel Partial Esterification Reaction in Poly(amic acid) and Its Application for Positive-Tone Photosensitive Polyimide Precursor, *Polymer Journal*, 2009, **41**, 604–608.
  25. P. -H. Chi, F. -H. Ko, C. -T. Hsu, H. -L. Chen, C. -K. Yang, Y. -C. Sun, M. -H. Yang, Direct Impurity Analysis of Semiconductor Photoresist Samples with Laser Ablation ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2002, **17**, 358–365.
  26. 柴山充弘, 首藤靖幸, 和泉篤士, フェノール樹脂の構造と機能, *日本接着学会誌*, 2018, **54**, 451–458.
  27. M. V. Voinova, M. Jonson, B. H. Kasemo, Missing Mass Effect in Biosensor's QCM

- Applications, *Biosensors & Bioelectronics*, 2002, **17**, 835–841.
28. K. F. Wang, R. Nagarajan, T. A. Camesano, Antimicrobial Peptide Alamethicin Insertion into Lipid Bilayer: A QCM-D Exploration, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2014, **116**, 472–481.
  29. G. Dunér, E. Thormann, A. Dédinaïté, Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) Studies of the Viscoelastic Response from a Continuously Growing Grafted Polyelectrolyte Layer, *J. Colloid Interface Sci.*, 2013, **408**, 229–234.
  30. K. Gotoh, Experimental Analysis of Detergency Phenomena and Investigation of a Next-Generation Detergency System, *J. Oleo Sci.*, 2017, **66**, 1–11.
  31. A. Weerawardena, C. J. Drummond, F. Caruso, M. McCormick, Real Time Monitoring of the Detergency Process by Using a Quartz Crystal Microbalance, *Langmuir*, 1998, **14**, 575–577.
  32. L. Xu, A. Sharma, S. W. Joo, H. Liu, T. Shi, Unusual Dewetting of Thin Polymer Films in Liquid Media Containing a Poor Solvent and a Nonsolvent, *Langmuir*, 2014, **30**, 14808–14816.
  33. 高分子学会編, 高分子辞典, 朝倉書店, 1988, 467.
  34. L. Xu, A. Sharma, S. W. Joo, Dewetting of Stable Thin Polymer Films Induced by a Poor Solvent: Role of Polar Interactions, *Macromolecules*, 2012, **45**, 6628–6633.
  35. A. Pomorska, D. Shchukin, R. Hammond, M. A. Cooper, G. Grundmeier, D. Johannsmann, Positive Frequency Shifts Observed Upon Adsorbing Micron-Sized Solid Objects to a Quartz Crystal Microbalance from the Liquid Phase, *Anal. Chem.*, 2010, **82**, 2237–2242.
  36. X. Liu, D. Wu, S. Turgman-Cohen, J. Genzer, T. W. Theyson, O. J. Rojas, Adsorption of a Nonionic Symmetric Triblock Copolymer on Surfaces with Different Hydrophobicity, *Langmuir*, 2010, **26**, 9565–9574.
  37. M. R. Nejadnik, A. L. J. Olsson, P. K. Sharma, H. C. van der Mei, W. Norde, H. J. Busscher, Adsorption of Pluronic F-127 on Surfaces with Different Hydrophobicities Probed by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation, *Langmuir*, 2009, **25**, 6245–6249.
  38. J. Song, W. E. Krause, O. J. Rojas, Adsorption of Polyalkyl Glycol Ethers and Triblock Nonionic Polymers on PET, *J. Colloid Interface Sci.*, 2014, **420**, 174–181.
  39. S. Block, C. A. Helm, Conformation of Poly(Styrene Sulfonate) Layers Physisorbed from High Salt Solution Studied by Force Measurements on Two Different Length Scales, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 9318–9327.
  40. S. C. McLean, H. Lioe, L. Meagher, V. S. J. Craig, M. L. Gee, Atomic Force Microscopy Study of the Interaction between Adsorbed Poly(Ethylene Oxide) Layers: Effects of Surface Modification and Approach Velocity, *Langmuir*, 2005, **21**, 2199–2208.

41. A. V. Kabanov, I. R. Nazarova, I. V. Astafieva, E. V. Batrakova, V. Y. Alakhov, A. A. Yaroslavov, V. A. Kabanov, Micelle Formation and Solubilization of Fluorescent Probes in Poly(oxyethylene-b-oxypropylene-b-oxyethylene) solutions, *Macromolecules*, 1995, **28**, 2303–2314.
42. P. Alexandridis, J. F. Holzwarth, T. A. Hatton, Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions: Thermodynamics of Copolymer Association, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2414–2425.
43. 半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹, 炭酸アルキレンによるフォトレジストの剥離機構: 水とプルロニック系界面活性剤の添加効果, *色材協会誌*, 2019, **92**, 181–185.
44. A. Brandani, P. Stroeve, Kinetics of Adsorption and Desorption of PEO–PPO–PEO Triblock Copolymers on a Self-Assembled Hydrophobic Surface, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9502–9509.

## 第 5 章

### 総括

本学位論文では、炭酸アルキレンによるフォトレジストの剥離および再付着防止機構におけるプルロニック系界面活性剤の添加効果を検証した。とりわけ、炭酸エチレン (EC) および炭酸プロピレン (PC) の混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の固/液界面に対する吸着構造を評価し (第 2 章)、フォトレジストの吸着防止機構を提唱した (第 3 章)。また、実際の洗浄剥離工程を考慮し、基板上に製膜させたフォトレジスト膜に炭酸アルキレンやプルロニック系界面活性剤が与える影響を動的に評価した (第 4 章)。以下に、各章ごとの結論をまとめる。

#### 第 1 章 緒論

一般的な洗浄に関する種類とその機構について論じた。洗浄には、基板からの異物の脱離および再付着防止能が求められる。再付着防止剤に多用される高分子について、ポリマーブラシ構造とその固定化方法について整理した。洗浄技術のアプリケーションの一つとして、電子材料分野で利用されるフォトリソグラフィ技術ならびにフォトレジスト剥離剤について、現行剥離剤の種類、利点および欠点について記した。その中で、低環境負荷かつ基板への腐食性を示さない炭酸アルキレンが注目されている一方、剥離したフォトレジストが基板に再付着する問題点について言及し、欠点克服のために添加される高分子のプルロニック系界面活性剤の過去の知見を整理した。これらを踏まえ、本学位論文の背景と意義について述べた。

#### 第 2 章 プルロニック系界面活性剤の固体基板への吸脱着挙動

EC および PC の混合溶媒は、誘電率や双極子モーメントが水に比べて高く、高極性溶媒として知られているため、希薄溶液物性を評価した。特に、剥離後に純水でリンスされる実工程を考慮し、EC/PC 混合溶媒だけでなく、EC/PC と水混合溶媒中でも検討を行なった。表面張力測定により、EC/PC 混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤は、表面張力低下能を有する一方、分子会合体の形成は確認されなかった。これは、ピレンをプローブとした蛍光測定でも同様であり、プルロニック系界面活性剤が EC/PC 混合溶媒中で分子溶解しているためと推察される。水と EC/PC の混合溶媒を用いて静的表面張力測定を行うと、PEO 鎖が短く、分子が長いプルロニック系界面活性剤では CMC が確認された。この値は、水中

での CMC よりも高いことから、EC や PC はプルロニック系界面活性剤の溶解性を促進させる役割を持つことが示唆された。

シリカおよび ITO 基板に対するプルロニック系界面活性剤の吸脱着挙動を評価するために、AFM によるフォースカーブ測定を行った。探針を吸着層に近づけていくアプローチ測定において、溶媒に EC/PC を用いた場合、プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖や分子鎖が長くなると、斥力の検出距離も遠距離になった。斥力のみを検出した F-68 に対して、ポリマーブラシ理論の一つである Milner-Witten-Cates (MWC) モデル解析を行うと、シリカおよび ITO 基板上で F-68 はブラシ構造を形成することが示唆された。さらに、シリカ基板において、探針を基板から遠ざけていくリトラクション測定を行うと、PEO 鎖が長くなるにつれて、吸着層同士の凝着力をなくなり、またポリマー同士の架橋や絡み合いが生じにくくなることがわかった。基板に吸着したプルロニック系界面活性剤は、溶媒でリンスすることで基板から完全脱着することを QCM-D 測定により確認した。これは、実工程上で残存が望まれない要求に対して有益な結果であった。純水中および EC/PC と水の混合溶媒中においても同様にフォースカーブ測定を行った。純水中では、PEO 鎖や分子鎖が長いほど斥力が遠距離で急峻に立ち上がる傾向が見られた。EC/PC と純水の混合溶媒中では、PEO 鎖や PPO 鎖の短いプルロニック系界面活性剤は吸着層を形成しなかった一方、PEO 鎖や PPO 鎖が長い場合では斥力が検出され、吸着には PEO 鎖や PPO 鎖が寄与している可能性が示唆された。

以上より、EC/PC 混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤は、シリカや ITO 基板に対して、PPO 鎖をアンカーとし、PEO 鎖をバルク溶液に向けたブラシ構造を形成していることが示唆された。特に、PEO 鎖が長いプルロニック系界面活性剤の F-68 が形成する吸着層は、フォトレジストの物理的な吸着を防御する役割を持つことが期待される。

### 第 3 章 フォトレジストの固体基板への再付着防止機構

EC/PC 混合溶媒中におけるフォトレジストの ITO 基板への吸脱着、および純水リンス後の吸着挙動を評価した。加えて、実使用上における EC/PC 混合溶媒に純水が添加されていく過程に基づき、EC/PC および純水の混合溶媒中でのフォトレジスト粒子の分散性およびそれらの粒子の ITO 基板に対する吸脱着挙動を評価した。また、これらのフォトレジストの吸脱着挙動および分散性に対するプルロニック系界面活性剤の添加効果を検証した。QCM-D 測定により、プルロニック系界面活性剤無添加では、EC/PC 溶媒中において、フォトレジストは ITO 基板に対して、硬く弾性的な吸着を示した。そこに純水を注入すると、フォトレジストは ITO 基板上に堆積した。QCM-D 測定後の SEM 像より、残存物は凝集し

たフォトレジスト粒子であった。F-68 を添加すると、純水リンス後のフォトレジストの吸着を劇的に抑制することができた。この吸着防止に関する因子は、EC/PC 混合溶媒中における ITO 基板上で F-68 の吸着膜がフォトレジストの吸着を物理的に阻害する効果およびフォトレジスト粒子の分散安定化である。EC/PC 溶媒に一定量の水を含むことで、フォトレジストの凝集は促進されるが、そこに F-68 が添加されることで、溶媒中に純水を多く含有していても、フォトレジストは一次粒子として分散することが分かった。F-68 添加有無によるフォトレジスト粒子の構造を SAXS で評価すると、F-68 無添加では、フォトレジスト粒子は均一な球構造である一方、F-68 を添加すると、コア部に疎媒的なフォトレジスト、コロナ部に親媒的な F-68 の PEO 鎖、そしてコアとコロナ部のアンカーとしての機能を有する F-68 の PPO 鎖からなるコア-コロナ構造の形成が示唆された。これらのフォトレジスト粒子を ITO 基板にフローさせると、F-68 無添加では、溶媒に含む水量が多くなるにつれて、フォトレジスト粒子の吸着量も増大した。一方、F-68 を添加すると、フォトレジスト粒子の吸着はかなり抑制された。加えて、溶媒に純水を含む方が吸着防止効果は高かった。これは、溶媒に水を含むことで、フォトレジストへの F-68 の吸着能が高まり、PEO 鎖による立体反発力が強まったためと考えられる。すなわち、F-68 を添加することで、EC/PC 溶媒中でのフォトレジストの吸着を阻害するだけでなく、純水でリンスされる過程においても、フォトレジスト粒子に吸着することで、粒子同士や粒子と基板間の相互作用を防止すると考えられる。

以上から、EC/PC 混合溶媒中で ITO 基板に吸着層を形成したプルロニック系界面活性剤の F-68 は、フォトレジストの物理的な吸着阻害効果を有し、純水が流入してもフォトレジストに吸着して分散安定化作用を示すことが分かった。

#### 第 4 章 プルロニック系界面活性剤がフォトレジスト膜に及ぼす影響

フォトレジスト膜に及ぼす EC/PC 溶媒およびプルロニック系界面活性剤の添加効果を動的に検討した。スピコート法により製膜されたフォトレジストの膜厚は、SE 測定により、回転数やその時間に依存した。純水をフォトレジスト膜に作用させても、膜は膨潤や脱着しなかったが、純水に EC/PC 溶媒を添加していくと、その変化は現れた。EC/PC と水の重量比が 25/75 では、EC や PC がフォトレジスト膜に浸透し、膜が膨潤した。さらに EC/PC の量を増やし、重量比を 50/50 に設定すると、脱濡れ作用により、フォトレジストは膜形状から粒子形状に変化した。すなわち、ノボラック樹脂の分子鎖熱運動性が EC や PC により向上したと考えられる。EC/PC の溶媒重量が 75%を超えると、フォトレジストは ITO 基板から脱離した。F-68 の添加効果について検証を行った。F-68 水溶液は、フォトレジスト表面

にブラシ構造として吸着することが分かった。また、この構造体は純水でリンスを行ってもその構造を保持した。そこに、EC/PC 溶媒を添加していくと、重量比が 25/75 の場合、フォトレジスト膜は膨潤した。これは、F-68 無添加系と同じ挙動であるが、膜内への流入量は F-68 を添加することで増加したことから、F-68 は溶媒分子の浸透を促進する効果を有することが分かった。また、重量比が 50/50 では、フォトレジスト膜は ITO 基板から脱着した。これは、無添加系と比べて顕著な差である。F-68 添加有無に関わらず、フォトレジスト膜は脱濡れが進行するが、F-68 が存在していることで、脱濡れで球状に変化したフォトレジストは凝集しなくなった。すなわち、フォトレジスト粒子に吸着した F-68 は凝集防止効果を有することが示唆された。また、外力を加えることで脱濡れしたフォトレジスト粒子は簡単に基板から脱離した。これらの剥離剤を用いて除去効率を計算すると、F-68 無添加では溶媒中の水量が多くなるにつれて、除去効率は低下し続けたが、F-68 を添加すると、溶媒の重量比が 50/50 の時に最も除去効率が高くなった。また、除去効率は剥離剤温度や浸漬時間にも依存した。

以上から、純水、良溶媒およびプルロニック系界面活性剤の 3 成分系を用いることで有機溶媒単独での洗浄と同等の効果を得ることが分かった。これは、良溶媒による高分子鎖の熱運動性の向上に加えて、界面活性剤による界面自由エネルギーの低下が招いた結果であると考えられる。

本学位論文では、フォトレジストの再付着防止に与えるプルロニック系界面活性剤の効果を検討しただけでなく、有機溶媒以外でのフォトレジストの新規剥離機構を提唱した。その結果、プルロニック系界面活性剤の PEO 鎖長が、フォトレジスト同士や基板への吸着を阻害する因子であることを見出した。また、溶媒中の水量が多くなるほど、F-68 のフォトレジストへの吸着能が高まり、フォトレジストの凝集防止効果が強化されることが分かった。本研究で得られた知見や評価方法が、電子材料を含む多くの分野での洗浄技術に資することを期待する。



## 研究業績

### 本論文を構成する主論文

1. Adsorption of Pluronic Surfactants in Alkylene Carbonates on Silica  
Masaki Hanzawa, Hidekazu Oohinata, Shin-ichi Kawano, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai  
*Langmuir*, Volume 34, pp. 14180–14185 (November 2018)
2. 炭酸アルキレン中におけるフォトレジストの分散性および ITO 基板への吸脱着性  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
*色材協会誌*, 第 92 卷, 第 3 号, 82–86 頁 (2019 年 3 月)
3. 炭酸アルキレンによるフォトレジストの剥離機構：水とプルロニック系界面活性剤の添加効果  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
*色材協会誌*, 第 92 卷, 第 6 号, 181–185 頁 (2019 年 6 月)
4. Anti-Adsorption Mechanism of Photoresist by Pluronic Surfactant: An Insight into Their Adsorbed Structure  
Masaki Hanzawa, Taku Ogura, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai  
*Langmuir*, Volume 39, pp. 7876–7883 (May 2023)
5. Enhanced Removal of Photoresist Films through Swelling and Dewetting Using Pluronic Surfactants  
Masaki Hanzawa, Taku Ogura, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai  
*Langmuir*, Volume 39, pp.14670–14679 (October 2023)

### 参考論文

1. プルロニック系界面活性剤の添加によるフォトレジストの吸着抑制機構：  
炭酸アルキレンの組成依存性  
永井泰史, 半澤将希, 大日向秀収, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
*色材協会誌*, 第 95 卷, 第 3 号, 72-76 頁 (2022 年 3 月)

## 学会発表

1. The Asian Conference of Oleo Science 2017 (AOCS)  
Adsorption of Pluronic Surfactants in Alkylene Carbonates on Silica  
Masaki Hanzawa, Hidekazu Oohinata, Shin-ichi Kawano, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai,  
Hideki Sakai  
August 2017, Tokyo (Poster Presentation)
2. 第7回 CSJ 化学フェスタ 2017  
炭酸アルキレン中におけるプルロニック系界面活性剤の吸着挙動:  
フォースカーブによる解析  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
2017年10月, 東京 (ポスター発表)
3. 2018年度色材研究発表会  
炭酸アルキレン中におけるフォトレジストの分散性および固体基板への吸着解析  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
2018年9月, 大阪 (口頭発表)
4. 第69回コロイドおよび界面化学討論会  
炭酸アルキレン中におけるプルロニック系界面活性剤の吸着挙動解析  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
2018年9月, 茨城 (口頭発表)
5. 2018年度材料技術研究協会討論会  
フォトレジストの吸着防止に及ぼすプルロニック系界面活性剤の添加効果  
半澤将希, 大日向秀収, 川野伸一, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹  
2018年12月, 東京 (ポスター発表)
6. 応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会  
有機溶媒中の基板に対する添加剤の吸着挙動  
大日向秀収, 半澤将希, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹, 川野伸一

2019年3月, 神奈川 (ポスター発表)

7. 第73回コロイドおよび界面化学討論会

プルロニック系界面活性剤による油溶性物質の再付着防止機構

半澤将希, 小倉卓, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹

2022年9月, 広島 (口頭発表)

8. 色材協会創立95周年記念会議

プルロニック系界面活性剤による高分子膜の洗浄剥離機構

半澤将希, 小倉卓, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹

2022年10月, 東京 (口頭発表)

9. 37th Conference of European Colloid & Interface Society

Removal Mechanism of Photoresist Films in Alkylene Carbonates with Water and Pluronic Surfactant

Masaki Hanzawa, Taku Ogura, Masaaki Akamatsu, Kenichi Sakai, Hideki Sakai

September 2023, Naples (Poster presentation)

10. 第74回コロイドおよび界面化学討論会

Dewetting 挙動を介したポリマーフィルムの動的洗浄機構

半澤将希, 小倉卓, 赤松允顕, 酒井健一, 酒井秀樹

2023年9月, 長野 (口頭発表)

## 受賞歴

1. 第7回CSJ化学フェスタ2017, 優秀ポスター賞
2. 2018年度材料技術研究協会討論会, ポスター奨励賞
3. 色材協会創立95周年記念会議, 優秀講演賞