

| | |
|---------|-------------------------------------|
| 氏名（本籍） | はん ざわ まさ き（群馬県） |
| 学位の種類 | 博士（工学） |
| 学位記番号 | 乙第 1190 号 |
| 学位授与の日付 | 2024 年 3 月 18 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 2 項該当 |
| 学位論文題目 | 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 |

| | |
|--------|--------------------|
| 論文審査委員 | （主査）教授 酒井 秀樹 |
| | 教授 坂井 教郎 准教授 酒井 健一 |
| | 教授 永田 肇 教授 早瀬 仁則 |

論文内容の要旨

洗浄技術は、衣類や身体などの生活分野から、電子材料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。洗浄では、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、最適な方法を選択しなければならない。また、近年では持続成長可能な社会の実現に向けて、低環境負荷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。

エレクトロニクス産業では精密な洗浄性能が要求され、異物の残渣はデバイスの動作不良を引き起こす可能性がある。金属のパターンを基板上に形成させる上で欠かせない技術であるフォトリソグラフィでは、感光性樹脂のフォトレジストを用いることで微細加工を可能にする。金属パターンのエッチング保護の役割を終えたフォトレジストは、基板から速やかかつ完全に剥離する必要がある。炭酸エチレンや炭酸プロピレンに代表される炭酸アルキレン溶媒は、低腐食性や生分解性を有し、高分子との相溶性も高いことから、次世代の剥離剤として注目されている。一方、フォトレジストの剥離後に行われる純水洗浄の際に、剥離したフォトレジストが基板に再付着する問題点も指摘されている。この問題を克服するために、炭酸アルキレン溶媒中への非イオン性界面活性剤の添加が検討されている。親媒基にポリエチレンオキシド（PEO）、疎媒基にポリプロピレンオキシド（PPO）を有するプルロニック系界面活性剤は、優れた分散作用を示すだけでなく、高分子鎖の排除体積効果に基づく防汚効果が期待される。

本学位論文では、炭酸アルキレン溶媒と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機構を検討した。とりわけ、プルロニック系界面活性剤の固体表面への吸着構造お

よびフォトレジストの吸着防止能を動的に評価した。また、フォトレジストを基板に製膜させることで、脱着過程の体系的な評価機構の構築と新たな剥離剤開発を試みた。

第1章 緒論

界面活性剤ならびに高分子を用いた洗浄に関する概要を述べたのち、フォトリソグラフィ工程への応用と新たな剥離剤開発の意義を記した。プルロニック系界面活性剤は、界面活性剤と高分子の機能を有する添加剤として、洗浄時の分散安定化と吸着防止作用が期待される。しかし、有機溶媒中での吸脱着挙動やフォトレジストの吸着防止特性ならびに洗浄機構は明らかにされていない。これらの経緯をもとに、本研究の目的について言及した。

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

プルロニック系界面活性剤の固体基板への吸脱着挙動は古くから研究されている。プルロニック系界面活性剤は、固体表面に対してPEO鎖やPPO鎖を吸着部位としたマッシュルーム構造やブラシ構造を形成する。一方、有機溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の界面物性に関する知見は報告されていない。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吸着特性を理解することは、フォトレジストの吸着防止機構と紐づけるために重要である。そこで本章では、炭酸エチレン(EC)と炭酸プロピレン(PC)の混合溶媒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、PEO鎖やPPO鎖が吸着に及ぼす影響を検討した。

EC/PC混合溶媒中におけるシリカや酸化インジウムスズ(ITO)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、PEO鎖やPPO鎖が長くなると、吸着層の膜厚も増加した。原子間力顕微鏡(AFM)より得られたフォースカーブを用いて、ポリマーブラシ理論解析を行うと良好なフィッティングが得られた。すなわち、疎媒基であるPPO鎖が基板に吸着し、親媒基であるPEO鎖を溶媒中に伸長させた構造を形成していることが示唆された。AFMの探針を吸着層に圧縮させた状態から引き離していく過程をフォースカーブで測定すると、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。これらの基板に吸着している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に脱着することを確認した。以上から、プルロニック系界面活性剤の吸着層による反発力は、親媒基であるPEO鎖が長いほど強くなり、フォトレジストの再付着を阻害する排除体積効果を有する可能性が示唆された。また、プルロニック系界面活性剤の吸着層は溶媒のリンスで脱着することから、洗浄プロセスに与える影響も低いと推察される。

第3章 フォトレジストの固体基板への再付着防止機構

界面活性剤の吸着層による異物の吸着防止は、繊維から脱離した汚れの再汚染、微生物やタンパク質の非特異的吸着の抑制など衛生性や機能を保持する上で重要な技術である。とりわけ、PEO鎖で被覆された表面は吸着防止効果を有する低汚染性基板であることが知られている。この効果は、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。そこで本章では、フォトレジストのITO基板に対する吸脱着挙動を動的に評価した。

フォトレジスト/EC/PC溶液に純水を注入すると、フォトレジストはバルク中で凝集するとともに、ITO基板の上に堆積した。一方、プルロニック系界面活性剤をEC/PC混合溶媒中に添加しておくこと、純水リンス後のフォトレジストの吸着量は95%以上抑制された。フォトレジストの吸着防止には、プルロニック系界面活性剤の吸着膜によるフォトレジストの吸着阻害効果、および水が混入した際のフォトレジスト粒子の分散安定化が寄与していると推察される。前者の効果は、ITO基板に形成されたプルロニック系界面活性剤のブラシ構造による排除体積効果に起因していると推察される。後者は、水が添加された際にプルロニック系界面活性剤がフォトレジスト粒子表面に吸着したためと考えられる。この粒子構造は、コア部に疎水的なフォトレジスト、コロナ部に親水的なプルロニック系界面活性剤のPEO鎖、そしてコア部へのアンカーであるPPO鎖からなるコア-コロナ構造体であることが小角X線散乱法により明らかとなった。このコア-コロナ構造体をITO基板の上にフローさせるとほぼ相互作用せず、非汚染性を示した。すなわち、プルロニック系界面活性剤はITOおよびフォトレジストに吸着することで、ITOとフォトレジスト間に働く相互作用を抑制していると推察される。

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

ポリマーコーティングは、撥水撥油性の付与や表面の劣化防止などに用いられる。フォトレジストは、エッチングから下地の無機膜を保護する役割がある一方、その直後には基板から剥離させなければならない。第3章からの着想より、水/有機溶媒/プルロニック系界面活性剤の三要素からなる洗浄組成は、フォトレジストを効率よくバルク中へ分散させる可能性がある。そこで本章では、ITO基板の上に製膜したフォトレジストに対して、純水、EC/PC溶媒ならびにプルロニック系界面活性剤が与える影響について評価した。これらの検討から、高洗浄性能、低腐食性および低環境負荷を備えた剥離剤の提案に加えて、ポリマーフィルム洗浄の体系的な評価手法の構築が期待される。

共焦点レーザー顕微鏡観察より、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。EC/PC溶媒の割合が低いと、フォトレジスト膜は膨潤し、さらに割合を増加させ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やPCの作用により、フォトレジストを構成するノボラック樹脂の自由体積が増加し、凝集したためである。また、基板上的フォトレジスト粒子は経時で凝集した。EC/PC溶媒の割合が一定量を超えるとフォトレジストは溶解し、ITO基板から脱離した。この一連の挙動は、エネルギー散逸測定機能を付与した水晶振動子マイクロバランス(QCM-D)法による測定結果やハンセン溶解度パラメーターの計算結果とも相関した。

プルロニック系界面活性剤の水溶液をフォトレジスト膜に作用させると、フォトレジスト膜表面にブラシ構造を形成することがAFMにより明らかとなった。プルロニック系界面活性剤水溶液にEC/PC溶媒を添加していくとフォトレジスト膜は膨潤し、さらに添

加すると脱濡れした。しかし、プルロニック系界面活性剤無添加系とは異なり、基板上での凝集は抑制された。これは、プルロニック系界面活性剤がフォトレジスト表面に吸着し、粒子を安定化させたためと考えられる。すなわち、ECやPCはポリマー鎖の自由体積を増加させて脱濡れを駆動させ、プルロニック系界面活性剤は形成したフォトレジスト粒子の安定化および分散促進作用を有すると考えられる。以上から、水／有機溶媒／プルロニック系界面活性剤からなる溶液は、それぞれの相乗効果により洗浄性能を高める新たな洗浄剤として期待される。

第5章 総括

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、フォトレジストの新たな剥離機構を提案した。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、EC／PC溶媒と水との混合溶媒中では、プルロニック系界面活性剤のフォトレジストへの吸着能が高まり、フォトレジストの吸着および凝集防止効果が強化されることがわかった。本研究で得られた知見や評価方法は、工業的な分野を含む洗浄技術の発展に資することが期待される。

論文審査の結果の要旨

洗浄技術は、生活から一般工業分野に至るまで、多岐に渡って活用されている。洗浄では、固体基質にダメージを与えることなく、最適な方法を選択する必要がある。また、近年では持続成長可能な社会の実現に向けて、低環境負荷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。

エレクトロニクス産業では精密な洗浄性能が要求される。マイクロからナノレベルの配線パターンを基板上に形成させる上で欠かせない技術であるフォトリソグラフィでは、感光性樹脂のフォトレジストを用いることで複雑な回路形成を可能にする。金属へのエッチング保護の役割を終えたフォトレジストは、基板から速やかかつ完全に剥離する必要がある。炭酸エチレンや炭酸プロピレンに代表される炭酸アルキレン溶媒は、低腐食性や生分解性を有し、高分子との相溶性も高いことから、次世代の剥離剤として注目されている。一方、フォトレジストの剥離後に行われる純水洗浄の際に、剥離したフォトレジストが基板に再付着する問題点も指摘されている。この問題を克服するために、炭酸アルキレン溶媒中への非イオン性界面活性剤の添加が検討されている。親媒基にポリエチレンオキシド（PEO）、疎媒基にポリプロピレンオキシド（PPO）を有するプルロニック系界面活性剤は、優れた分散作用を示すだけでなく、高分子鎖の排除体積効果に基づく防汚効果が期待される。

本学位論文では、炭酸アルキレン溶媒とプルロニック系界面活性剤によるフォトレジ

ストの剥離機構を検討した。特に、プルロニック系界面活性剤の固体表面への吸着構造およびフォトレジストの吸着防止能を動的に評価した。

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 では、炭酸エチレン（EC）と炭酸プロピレン（PC）の混合溶媒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、PEO鎖やPPO鎖が吸着に及ぼす影響を検討した。EC／PC混合溶媒中におけるシリカや酸化インジウムスズ（ITO）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。原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブを測定より、疎媒基であるPPO鎖が基板に吸着し、親媒基であるPEO鎖を溶媒中に伸長させた構造を形成していることが示唆された。プルロニック系界面活性剤の吸着層による反発力は、親媒基であるPEO鎖が長いほど強くなり、フォトレジストの再付着を阻害する排除体積効果を有する可能性が示された。

第3章：フォトレジストの固体基板への再付着防止機構 では、フォトレジストのITO基板に対する吸脱着挙動を動的に評価し、再付着防止機構を検討した。フォトレジスト／EC／PC溶液に純水を注入すると、フォトレジストはバルク中で凝集し、ITO基板上に堆積した。一方、プルロニック系界面活性剤をEC／PC混合溶媒中に添加しておく、純水リンス後のフォトレジストの残存量は95%以上抑制された。フォトレジストの吸着防止には、プルロニック系界面活性剤の吸着膜によるフォトレジストの吸着阻害効果、および水が混入した際のフォトレジスト粒子の分散安定化が寄与していると推察される。この粒子構造は、コア部に疎水的なフォトレジスト、コロナ部にプルロニック系界面活性剤のPEO鎖を有するコア－コロナ構造体であることが小角X線散乱法により明らかとなった。

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 では、ITO基板上に製膜したフォトレジストに対して、純水、EC／PC溶媒ならびにプルロニック系界面活性剤が与える影響について評価した。特に、純水とEC／PC溶媒液（重量比1：1）をフォトレジスト膜に浸漬させると、膜は粒子状に脱濡れした。これは、良溶媒であるECとPCの作用により、フォトレジストを構成するノボラック樹脂の自由体積が増加することで疎水性のフォトレジストが凝集したためである。この溶媒に、プルロニック系界面活性剤水溶液を添加するとフォトレジスト膜は膨潤し、脱濡れした。しかし、プルロニック系界面活性剤無添加系とは異なり基板上での凝集は抑制された。すなわち、ECやPCはポリマー鎖の自由体積を増加させて脱濡れを駆動させ、プルロニック系界面活性剤はフォトレジスト粒子の分散促進作用を有すると考えられる。

第5章：総括 では、フォトレジストの再付着防止に及ぼすプルロニック系界面活性剤の影響を検討するとともに、水／有機溶媒／プルロニック系界面活性剤からなるフォトレジストの新たな剥離機構を提案した。本研究により得られた吸着防止や洗浄に関する知見は、多くの洗浄技術の開発と発展に資することが期待される。以上、本論文は、博士（工学）の学位論文として十分に価値のあるものとして認められる。