

## 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\*<sup>†</sup>・酒井秀樹\*

\*東京理科大学理工学部先端化学科 千葉県野田市山崎2641 (〒278-8510)

\*\*野村マイクロサイエンス(株) 神奈川県厚木市岡田2-4-37 (〒243-0021)

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-mail: k-sakai@rs.noda.tus.ac.jp

(2019年4月3日受付, 2019年4月26日受理)

### 要 旨

酸化インジウムスズ (ITO) 基板上に製膜したフォトレジストの剥離機構を水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定により評価した。剥離剤としては、炭酸エチレン (EC) と炭酸プロピレン (PC) の混合溶媒を用い、そこに水とプルロニック系界面活性剤 (F-68) を添加した場合の効果を検証した。フォトレジスト膜は純水にさらされても剥離しなかったが、EC/PC混合溶媒にさらされると剥離した。EC/PC混合溶媒中に水を添加すると、フォトレジスト膜は膨潤したが、水の濃度が高くなるとITO基板からの剥離は起こりづらくなった。水の濃度が高くなるほど、フォトレジストに対する貧溶媒化が進むことに起因している。F-68を系に共存させると、水の濃度が中程度 (50 wt%) のときに、剥離率の顕著な向上が確認された。F-68はフォトレジスト膜の膨潤を助長すると同時に、バルク溶液中への分散を促進していると考えられる。以上のように本研究では、EC/PC混合溶媒とそこに水とF-68を共存させた溶液では異なる機構でフォトレジスト膜の剥離が進んでいることを見いだした。

キーワード：フォトレジスト, 炭酸アルキレン, プルロニック系界面活性剤, 剥離, 分散

### 1. 緒 言

フォトレジストは、半導体素子のようなフォトリソグラフィを用いた微細パターン形成時に使用される。基板上に塗布されたフォトレジストは、基板保護の役割を終えると、そこから剥離される。フォトレジストの剥離剤には一般に、優れた剥離性能が求められ、部分的な残存さえも望ましくないとされる。これは、基板上に残存したフォトレジストが後続のプロセスに影響を及ぼし得るためである<sup>1,2)</sup>。フォトレジストの剥離剤としては、水溶性有機溶媒 (ジメチルスルホキシドなど) とアミン類 (モノエタノールアミン, *N*-メチル-2-ピロリドンなど) からなる薬剤が汎用されている。しかし、これらの薬剤は人体や環境への負荷が大きく、金属への腐食性も高い<sup>3)</sup>。そのため、低環境負荷でかつ、効率的にフォトレジストを剥離できる剥離剤が希求されている<sup>1,4)</sup>。

非プロトン性極性溶媒の1種である炭酸アルキレンは、多くの産業で利用されている<sup>5-7)</sup>。とりわけ、炭酸エチレン (EC) や炭酸プロピレン (PC) は、高極性、高沸点、高引火点、低揮発性、低臭気、低毒性ならびに生分解性を有することから、長年にわたり研究がなされている。ECやPCはまた、アミン類よりも毒性や環境負荷が小さく、基板への腐食性も低いことから、新規の剥離剤として注目されている<sup>3,5)</sup>。しかし、純水で基板を洗浄する工程で、剥離したフォトレジストが基板に再付着しやすい。とくに、透明電極材料として使用される酸化イン

ジウムスズ (ITO) 基板上に残存しやすく、添加剤による改善が求められている。

水晶振動子マイクロバランス (QCM-D) 測定は、固体表面に対する有機物の吸着過程や、そこからの脱着過程を評価するのに適している。たとえば、非イオン性界面活性剤による油性汚れの洗浄効果について、界面活性剤の化学構造<sup>8)</sup> や固体基板の種類<sup>9)</sup> に着目した研究が行われている。また、Raudinoら<sup>10)</sup> は水、有機溶媒および非イオン性界面活性剤からなる媒体を用いて、アクリル樹脂膜の剥離機構を評価した。

われわれはつい最近、EC/PC混合溶媒中におけるプルロニック系界面活性剤の吸着挙動 (シリカ基板) を解析した。その結果、プルロニック系界面活性剤のポリプロピレンオキシド (PPO) 鎖をシリカ基板に吸着させ、ポリエチレンオキシド (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がわかった<sup>11)</sup>。また、PEO鎖の長いプルロニック系界面活性剤 (F-68) を使用することで、水の共存下でもITO基板に対するフォトレジスト粒子の吸着を抑制し、溶媒リンス後の残存量も低減できることを見いだした<sup>12)</sup>。この結果は、ITO基板とフォトレジスト粒子の表面に吸着したPEO鎖間に立体斥力が作用したことに起因している<sup>12)</sup>。

本研究では、先行研究により得られた知見の深耕を目的に、ITO基板上に製膜したフォトレジストの剥離過程をQCM-D測定により評価した。とりわけ、剥離剤として用いるEC/PC混合溶媒に水およびプルロニック系界面活性剤を添加したときの効果を検証した。

【図表について】電子ジャーナルサイト「J-STAGE」ではカラーでご覧いただけます。 <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/shikizai-char/ja/>