

第1章 濡れ性を制御する

1. 表面粗さと素材割合によって接触角は変化する

固体表面に液滴が触れると、図1-1のように接触角が形成される。液滴の接触角は、表面エネルギーや濡れ仕事といった表面の熱力学的なエネルギー収支を反映している。ただ、この接触角は、固体表面の物理量の簡単な測定手法としても有効である。具体的には、固体の表面積や面積割合が、精度高く計測できる。これには、Wenzelの式とCassieの式といった関係式を用いる。これらの式は、Youngの式と並んで固体表面の濡れ性の基本式である。

液体の濡れ性は、固体表面の粗さに敏感である。粗面の濡れ性は、以下のWenzelの式で表せる。

$$\cos \theta_w = r \cos \theta \quad (1-1)$$

ここで、 θ_w は粗い面上での接触角を表し、 θ は同じ材質で平坦面での接触角を表す。 r は平坦面に対する粗面の面積比($r \geq 1$)を表す。表面が粗いほど、面積比 r は増大する。この面積比に対して、図1-2のように、濡れ特性を図示できる。Wenzelの式は、 $\theta < 90^\circ$ では $\theta_w < \theta$ となり、 $\theta > 90^\circ$ では、 $\theta_w > \theta$ となることを示している。すなわち、表面粗さが増加するにつれて、親水性表面では接触角が小さくなり、疎水性表面では接触角がさらに増大する。接着剤やんだ付けのように、表面が粗いと濡れやすい現象は、この関係式に基づく。よって、これらのデータベースを構築すれば、下式のように固体の表面積測定が可能となる。

$$r = \cos \theta / \cos \theta_w \quad (1-2)$$

角測定の液滴直径は数ミリメートル程度であり、平均的な面積増加率として r が求まる。一般に、固体の表面積の計測は、レーザー方式や触針式の粗さ計などが用いられる。しかし、このWenzelの式を用いることで、精度高く表面積を測定できる。

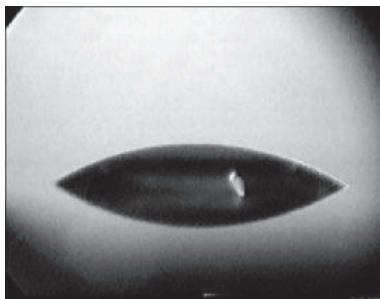


図1-1 固体表面での接触角

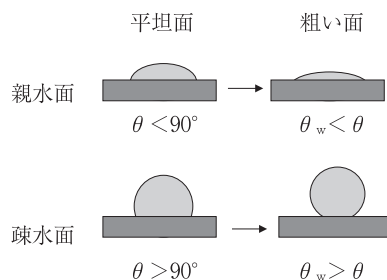


図1-2 粗い面上での接触角(Wenzelの式)

第3章 塗膜の凝集性を制御する

1. 塗膜の表面には極薄い硬化層ができている

通常、塗工膜のコーティング後には熱処理を行うが、その膜の均一性はどうであろうか？これは、塗工膜内の残留溶剤の蒸発促進、塗膜の凝集性の向上、および基板との付着性の改善などが目的である。そして、熱処理後の塗膜には、表面硬化層が形成される。この表面硬化層の膜厚は20 nm程度であり、原子間力顕微鏡(AFM: atomic force microscope)による微細探針のインデンテーション(押し込み試験)解析によって検出できる。ここでは、スピコート法で作製した高分子膜の硬さの深さ方向分布について述べる。特に、AFMを用いた高分子膜の表面硬化層の検出、およびその解析手法について述べる。

図3-1は、インデンテーション試験に使用される微細カンチレバー探針の先端写真を示している。先端の曲率半径は8 nm、ばね定数は97 N/mであり、高分子膜内へシャープな先端を押し込めることができる。図3-2はAFMの微細探針を用いたインデンテーション法の概略を説明している。最初に、高分子パターンの表面像をナノスケールで観察し、

見本

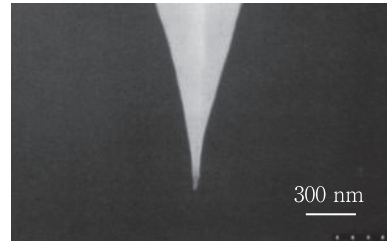


図3-1 原子間力顕微鏡(AFM)の微細探針

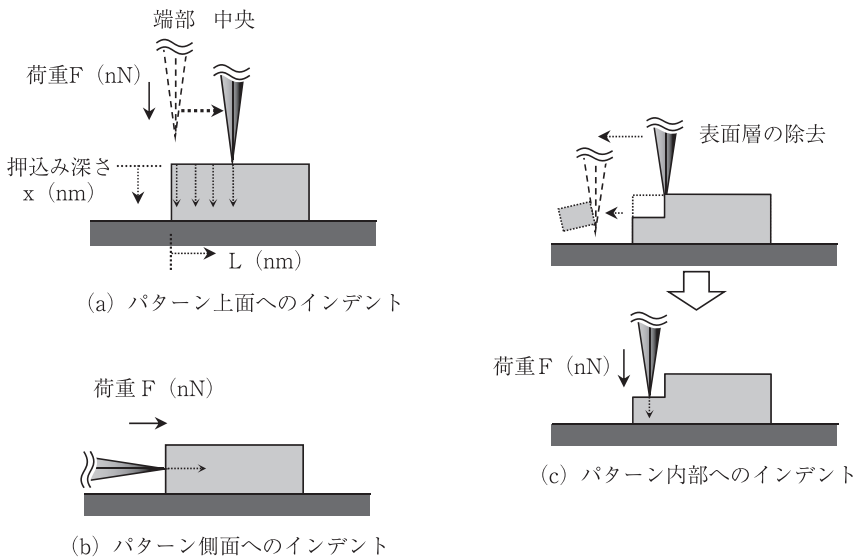


図3-2 AFMによるレジストパターンへのインデンテーション試験

第5章 乾燥プロセス・装置を制御する

1. 塗膜の乾燥による硬化メカニズムを明確にする

塗膜の乾燥プロセスは、塗工液から塗膜形成に至るダイナミックな形態変化といえる。塗工液中の溶剤は、均一でスムーズなコーティングにおいて重要な役割をする。乾燥プロセスは、塗膜内の溶剤の拡散現象が本質であり、乾燥装置の設計指針に大きく関与する。また、乾燥後の塗膜の凝集力発現には、溶剤の液体メニスカスによるラプラス力が寄与している。そして、熱処理により塗膜の凝集性はさらに向上する。ここでは、塗膜の乾燥プロセスに注目し、溶剤の拡散モデル、乾燥中のエネルギー収支、ラプラス力および熱処理による凝集力制御について述べる。

まず、塗膜の形成過程について概説する。図5-1のように、塗工液は、樹脂や高分子集合体からなる固形分と、溶剤および界面活性剤からなる液体との混合体である。よって、塗工液はコーティング性が高く、様々な表面形状の基材に塗布できる。また、溶剂量により粘度を決定し、界面活性剤によって濡れ性を適切に制御できる。一方、塗膜形成によって、基板との界面が新たに生じる。この界面形成により、塗膜は強固な膜として安定化する。塗膜の形成過程には、様々な物理要因が関与する。図5-2(a)は塗膜の乾燥方法をまとめている。塗膜の乾燥要因は、溶剤の膜内拡散、固形分に働くラプラス力、膜内の応力発生などがある。乾燥方法は加熱方式と蒸気圧方式とに分かれる。加熱方式には、熱、赤外線、ランプ方式などがあり、蒸気圧方式には、真空、凍結乾燥、超臨界などがある。これらの乾燥プロセスにより、乾燥速度や乾燥限界が決められ、塗膜に様々な物性変化が生じる。乾燥後の塗膜のトラブル要因には、図5-2(b)のように、表面エネルギー、表面硬化層、膜収縮、界面ポイドなどの表面・界面的要

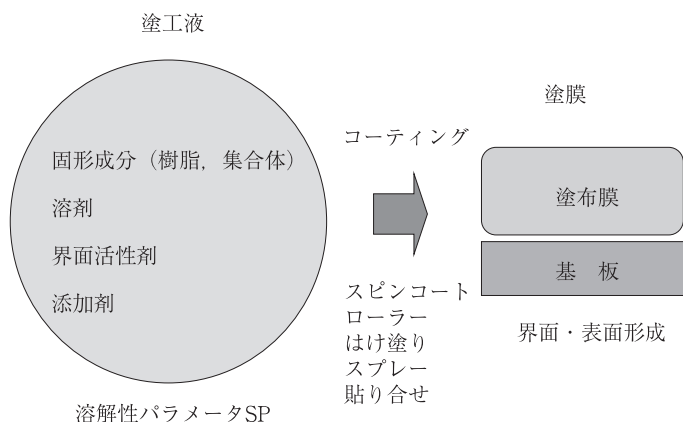


図5-1 塗膜形成と乾燥

第8章 微細パターンの付着を制御する

1. リソグラフィーにより高分子パターンは形成される

電子デバイスの発展とともに、シリコン材料を主体とした微細加工技術(リソグラフィー)が進展してきた。基板のエッチングには、高分子材料を主体としたマスクが用いられる。超LSIデバイス(高集積半導体素子)用のリソグラフィー技術として、X線、電子線、イオンビーム等が注目されてきた。しかし、最近、紫外線によるリソグラフィー技術の発展が目ざましい。図8-1に、光リソグラフィーの代表的なプロセスフローを示している。光リソグラフィー技術は、マスク上に形成されたLSIの各層毎の回路パターンを、高圧水銀灯による紫外光($\lambda = 200 \sim 500 \text{ nm}$)を用い高分子膜に焼き付けるものである。このプロセスは、(1)基板形成、(2)密着強化処理、(3)高分子膜塗布およびソフトバーク、(4)露光、(5)現像、(6) DUV(Deep Ultra Violet) 光照射とハードバークの工程に分けることができ、この順序で基本的に半導体基板を処理していく。

見本

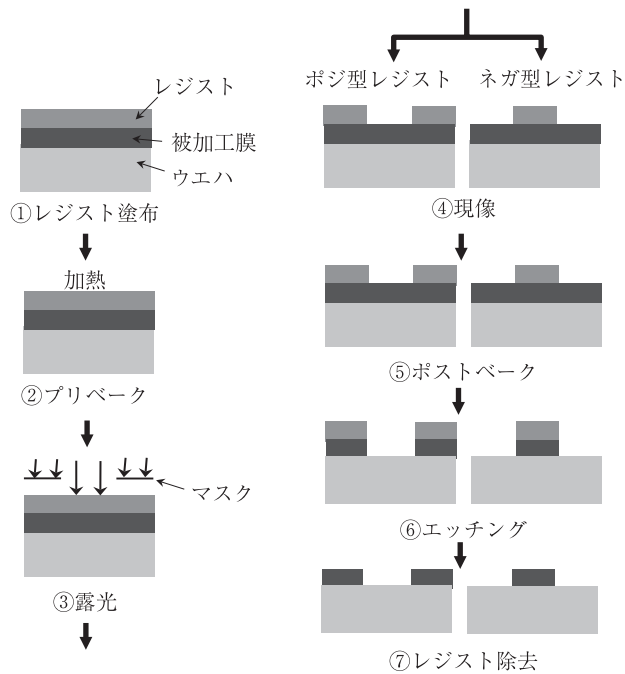


図8-1 光リソグラフィープロセスフロー

第9章 塗膜の評価解析方法

1. 屈折率により膜の浸透・膨潤が解析できる

物質の凝集性は、固体および液体として機能性を発現させるために重要な物性である。凝集性を表す物理量には、硬さ、硬度、粘性、分子量分布、ヤング率、応力、歪み、塑性、脆性、摩擦、摩耗などのように多種多様である。そのほとんどは、荷重印加や熱などの外部刺激に対する応答として測定するため、一種の破壊試験に位置づけられる。最近では、ソフトマターのような凝集性の弱い新材料分野が注目されており、これらは機械的試験法では解析しにくい。一般に、高分子材料は無機金属材料とは異なり、その構造内にナノスケールの空間を有している。よって、高分子膜内には、水分や気体などが容易に浸透し、膨潤や収縮が生じる。図9-1はアルカリ水溶液中に浸漬した高分子パターンの膨潤・軟化による変形を示している。このような凝集性の低い材料の場合は、屈折率を用いた手法が適している。屈折率は光学材料や分子分析の分野で重要な物理量であるが、その値には材料の凝集性が反映されている。また、屈折率の測定は、一般的に非破壊で行えるため、ソフトマターや微小試料にも有効である。

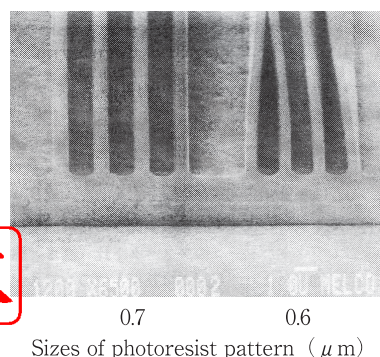


図9-1 アルカリ水溶液の浸透による高分子膜の軟化・膨潤

図9-2はノボラック樹脂をベースとした高分子膜に対して、絶対膜厚(触針式)と屈折率(エリプソメーター)の測定結果を示している。この場合、アルカリ水溶液に浸漬させた時間を横軸に示している。浸漬時間の増加に伴い膜厚が増加することから、アルカリ水溶液が高分子膜中へ浸透し、膜の膨潤が生じたと考えられる。また、屈折率は浸漬時間に伴い減少していることがわかる。

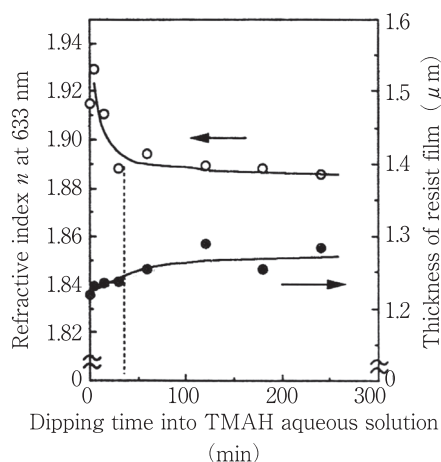


図9-2 高分子膜の屈折率と膜厚のアルカリ水溶液への浸漬時間依存性

一般に、屈折率 n と物質の凝集性との関係は、以下のクラウジウス・モソッティの式で表される。