

# オルソナフトキノンジアジドの熱反応に関する研究とポジ型EDUVレジストへの応用

Study on Thermal Reactions of o-Naphthoquinone Diazides and Its Application to Electrodeposition Positive Photoresist



技術研究所  
第1部  
宮川堅次  
Kenji  
MIYAGAWA

## Summary

The thermal reactions of o-naphthoquinone diazide (NQD) compounds were studied. The NQD compounds decomposed at around 140 °C and further reacted with alcohols in solution to yield corresponding indenecarboxylic acid esters. The esters were also obtained at ambient temperature by photochemical reaction of the NQD compounds with the alcohols in solution. In a polymer matrix, the thermal reaction of a multifunctional NQD compound with a copolymer having hydroxyl groups yielded sufficiently crosslinked structures at the condition of 140 °C for 10 minutes. On the other hand, when the copolymer matrix containing the NQD compound was exposed to UV light at ambient temperature and even followed by heating at 140 °C for 10 minutes, no crosslinked structure was obtained. Consequently, it was confirmed that the heating provides a large difference in solubility between unexposed and exposed areas. Based on this finding, we have developed a novel electrodeposition positive photoresist having a very wide process window in an alkaline developer.

## 要 旨

感光剤としてポジ型フォトレジストに広く用いられているオルソナフトキノンジアジド (NQD) 化合物の熱反応性について研究した。NQD化合物は140 °C程度で分解し、溶液中アルコール存在下では相当するインデンカルボン酸エステルを主生成物として与えた。このNQD化合物は光化学反応においてもアルコール存在下では相当するインデンカルボン酸エステルを生成する。固相中での熱反応性を調べたところ、水酸基を有する樹脂と多官能NQD化合物から成る塗膜は140 °C×10分の加熱により架橋した。一方、塗膜をUV照射した場合、その後140 °C×10分加熱しても架橋しなかった。このことは、加熱することにより未露光膜と露光膜に大きな溶解度差を与えることを意味する。この原理を用いて広い現像作業幅を有するポジ型電着レジストを開発した。

## 1. はじめに

オルソナフトキノンジアジド (NQD) 化合物は半導体デバイスを製造するのに用いるポジ型フォトレジストに感光剤として広く用いられている。また、高密度プリント基板を製造するレジストにも一部用いられている。

このNQD化合物は光化学的に、また熱反応によりウルフ転移を経てケテンに変換されることが知られている<sup>1),2)</sup>。生じたケテンは反応性が高く、水、アルコール類、カルボン酸類、アミン類と容易に反応し、相当する付加体を生成する<sup>3)</sup>。例えば、1,2-ナフトキノンジアジド5-スルホン酸エステルは図1に示すように、光反応により室温において水分と容易に反応し、インデンカルボン酸を生じる。ポジ型フォトレジストにおいては、この反応を利用し露光部のみをアルカリ現像液に溶解させることで画像が形成される<sup>4)5)6)</sup>。筆者らはこれまでカルボキシル基を有するアクリル共重合樹脂とNQD化合物からなるフォトレジストが弱アルカリ水溶液で現像できる事を見出した。しかしこのレジストは、露光部で生じるカルボキシル基の

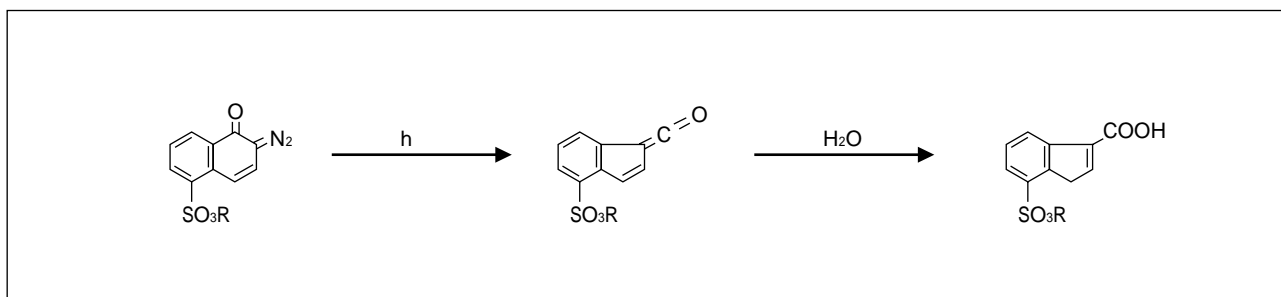


図1 1,2-ナフトキノンジアジド 5-スルホン酸エステルの光化学反応

わずかな増加による露光部と未露光部の小さな溶解度差のみを利用して現像されるために、その現像プロセスウインドウは極めて狭い。

本報文においては、NQD化合物の熱反応性と熱架橋剤としての可能性を明らかにし、その知見に基づき広い現像プロセスウインドウを有する新規ポジ型電着レジストへの応用について述べる。

## 2. 実験

### 2.1 NQD化合物のDSC測定

DSC測定はセイコー電子(株)製SSC580DSを用い、室温から5 /minの昇温速度で170 までと、室温から30 /minで120、130、140、150 まで昇温したのちそれら温度を一定の時間保持することで行った。

### 2.2 1,2-ナフトキノンジアジド 5-スルホン酸フェニルエステルとn-ヘキサノールの反応

#### 熱反応

還流冷却管、温度計を付けた300ml三口フラスコに回転子、o-キシレン(169ml)1,2-ナフトキノンジアジド5-スルホン酸フェニルエステル(P-1)1.30g、4.0mmol、n-ヘキサノール(0.41mg、4.0mmol)を入れ、オイルバスで加熱しながら撹拌した。140 になってから30分間反応させ、冷却後溶媒を減圧留去した。得られた濃赤色オイルを薄層クロマトグラフィー(メルクPLC PR-18 F254s、展開溶媒:水/アセトニトリル=1/4)により精製し、淡黄色の液体として7-フェノキシスルフォニル3-インデンカルボン酸 n-ヘキシルエステルを56%の収率で得た。同定はIRおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトルにより行った。IRスペクトルは日本分光(株)製FTIR-420を用い、KBr板に塗布して測定した。<sup>1</sup>H-NMRスペクトルは日本電子(株)製EX-400を使用し、試料を重水素化クロロホルムに溶解し内部標準をテトラメチルシラン(TMS)として測定した。

#### 光化学反応

光反応は図2に示す光反応装置(300ml)を用いた。UV

ランプはウシオ(株)100W 高圧水銀灯 UM-102を用いた。熱反応と同一配合原料を反応容器に入れ、窒素ガスで置換した。混合溶液へのUV照射は冷却水で温度を20 から30 の範囲内に保ち30分間撹拌しながら行った。反応混合物の精製は熱反応での操作と同様にして行った。熱反応と同一のインデンカルボン酸エステルを68%の収率で得た。

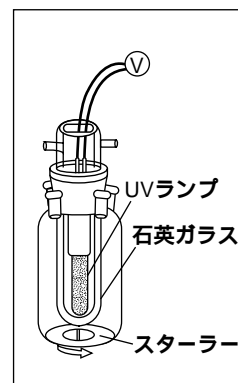


図2 光化学反応装置

### 2.3 アクリル共重合樹脂の合成

アクリル共重合体は通常用いられているフリーラジカル重合により次のように合成した。フラスコに1-メキシ-2-プロパノール(67g)を加え120 まで昇温した。そこにモノマーの混合物(100g)とラジカル開始剤t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(1g)を滴下し、120 で6時間反応させて得た。分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(TOSOH HLC-8120 GPC)により、展開溶剤としてTHFを用い屈折率検知器(RI)により測定した。共重合樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は次の式により計算にて求めた。

$$1/T_g = \sum W_i/T_{g,i}$$

W<sub>i</sub>: “モノマーi”の重量分率

T<sub>g,i</sub>: “モノマーi”から得られた

ホモポリマーのガラス転移温度(K)

T<sub>g,i</sub>は文献<sup>7)</sup>およびメーカーカタログにより得た。

### 2.4 塗料の調製および塗膜の形成方法

25%NQD化合物ジグライム溶液とアクリル樹脂溶液を一定の配合比で混合し、さらに1-メキシ-2-プロパノールで塗装に適した粘度になるよう希釈して塗料を得た。塗料を銅板上にパーコートにて塗装し、80 ×10分乾燥させた。得られた乾燥膜厚は10μmであった。

### 2.5 塗膜のUV照射

温度(23~27℃)と湿度(45~65%RH)をコントロールしたイエロールーム内で、メタルハライドランプ照射装置(10kW, HTE-10K-AP、ハイテック(株))を用いてUV照射を行った。

### 2.6 ゲル分率の測定

塗膜の架橋度はゲル分率の測定により評価した。ゲル分率は銅板上の塗膜サンプルを200メッシュステンレス金網に包み、アセトン溶剤に浸し、環流を6時間行った後、初期塗膜に対する残膜重量比より求めた。

## 3. 結果および考察

### 3.1 NQD化合物の熱反応

NQD化合物のモデル化合物として1,2-ナフトキノジアド5-スルホン酸フェニルエステル(P-1)を用い熱分析による解析を行った。図3に示すように5℃/minで室温から165℃まで昇温した場合、135℃付近から発熱が始まり約145℃で最大となることが認められた。また、図4に示すように120、130、140、150℃まで、30℃/minで昇温し、その後各温度を保持した場合、130℃では反応が遅く、反応終了までに15分以上必要とした。一方、140℃では約10分、150℃では7分程度で反応が終了することを確認した。

以上の結果より、140℃×10分程度で窒素脱離に伴うケテンへの転位反応が生じていると考えられる。系中にケテンと反応性を有する官能基を持つ化合物がある場合ケテンとの付加物が得られると思われる。

### 3.2 NQD化合物とアルコール化合物との反応

P-1とn-ヘキサノールの熱反応はほぼ当量比にて0.1モル濃度のn-ヘキサノール溶液中、140℃で30分加熱することにより行った。得られた反応混合物は溶剤を減圧除去し、薄相クロマトグラフィー

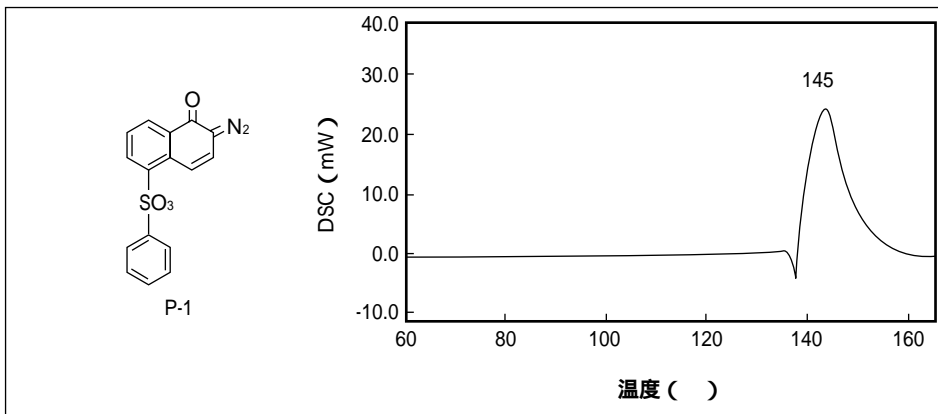


図3 NQD化合物P-1の構造とDSC熱分析  
5℃/min、室温~165℃

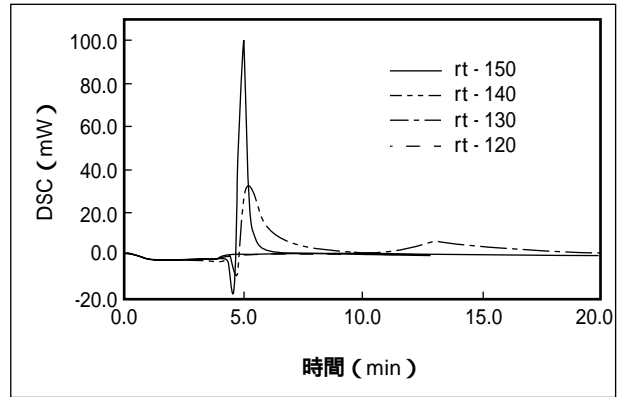


図4 P-1のDSC熱分析  
30℃/min、室温~一定温度に保持

により精製を行った。その結果、7-フェノキシスルホニル3-インデンカルボン酸 n-ヘキシルエステル(E-1)が淡黄色オイルとして56%の収率で得られた。図5に<sup>1</sup>H-NMRおよびIRスペクトルチャートを示す。

一方、P-1とn-ヘキサノールの光化学反応は加熱の代わりにUV光照射(反応温度20~30℃)する他は同様な方法で行い、E-1を68%の収率で得た。

これらの結果は、NQD基の熱反応が光反応と同様にケテンを生じ水酸基と反応することを示している。

### 3.3 樹脂塗膜でのNQD化合物の反応

前章の結果は多官能NQD化合物が熱的にも光化学的にも架橋剤として働く可能性を示唆している。しかし、樹脂中においては架橋剤および樹脂官能基は分子運動およびセグメント運動が制限されるため溶液反応と異なる反応挙動を示す場合がある。そこで次に、樹脂中における多官能NQD化合物の反応性について検討した。

#### 3.3.1 樹脂塗膜での多官能NQD化合物の熱反応

##### 各種樹脂官能基とNQD基との反応

樹脂中における多官能NQD化合物といくつかの官能基の反応性を確認するために、エステル基のみ(Ac-1)、芳香環とエステル基(Ac-2)、カルボキシル基とエステル基(Ac-3)および水酸基とエステル基(Ac-4)を有するアクリル樹脂を合成した(表1)。多官能NQD化合物としては2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノジアド5-スルホン酸クロリド2モルとの反応により得られるP-2を用いた。

図6にその構造を示す。これ

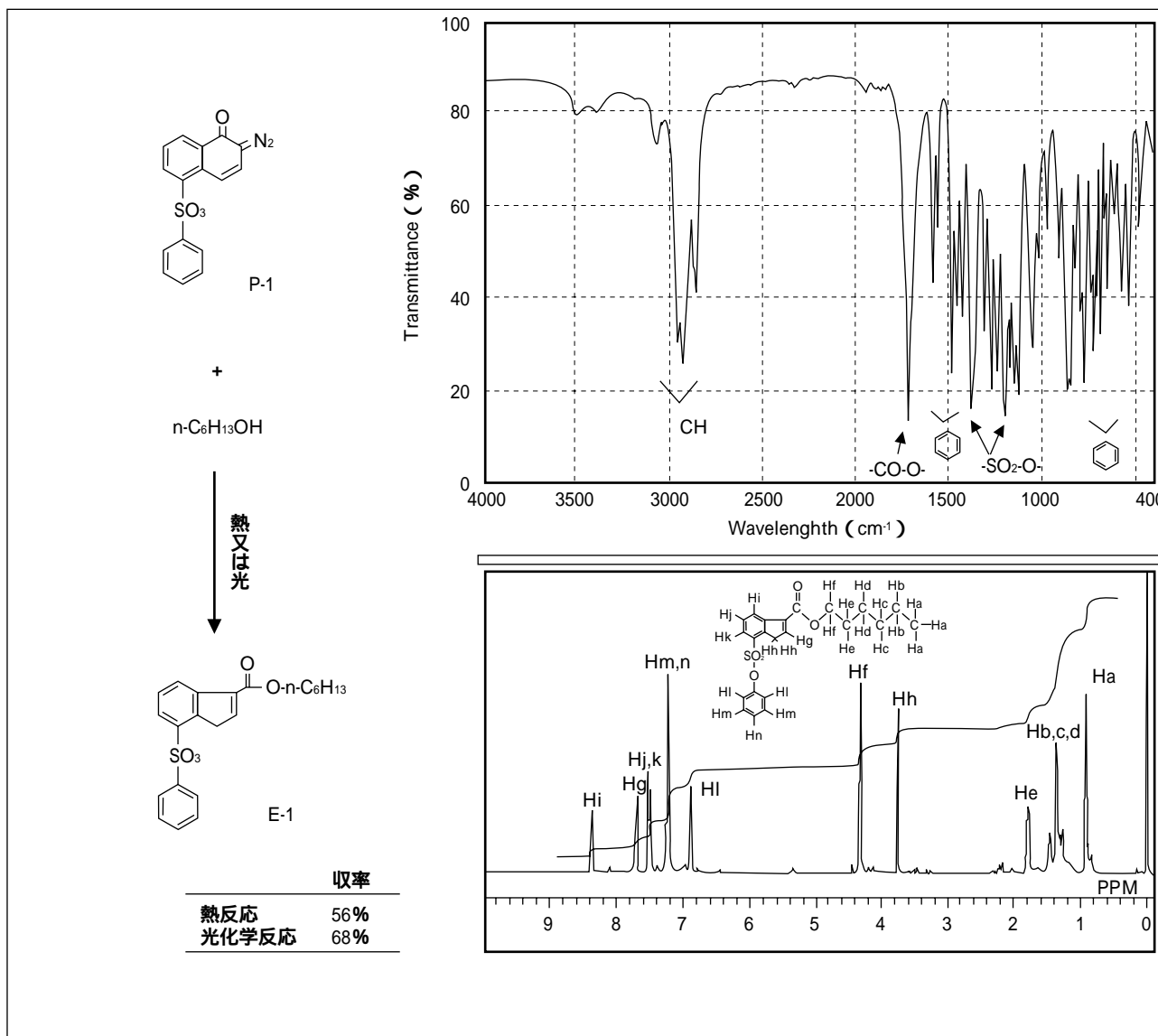


図5 P-1と1-ヘキサノールの反応と得られたインデンカルボン酸エステルE-1のIRおよび<sup>1</sup>H-NMRスペクトル

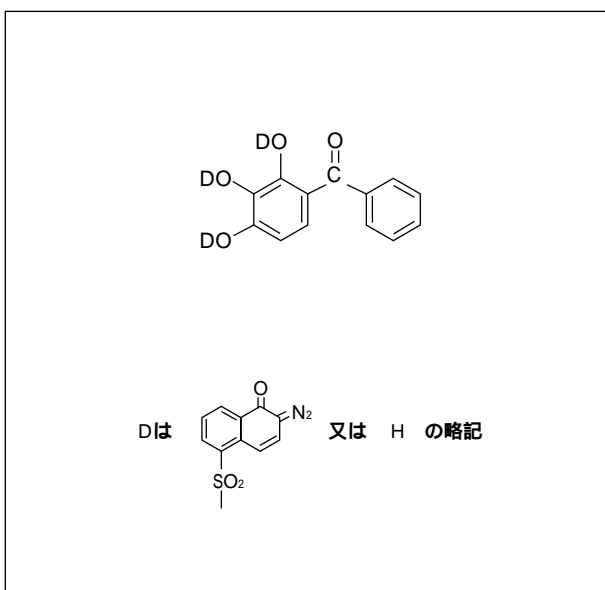


図6 多官能NQD化合物P-2の構造  
平均2官能

ら樹脂とP-2を固形分で100/6 (NQD 0.16mmol/g)の配合比として塗料を調製した。銅板上にこの塗料を塗布し、80 で乾燥することで試料を作成した。塗膜の熱反応による架橋性の評価は、塗板を130、140、150 で10分加熱し、ゲル分率を測定して行った。結果を図7に示す。この結果、水酸基を有する樹脂Ac-4を用いた塗膜のみ架橋することが確認された。このことはNQD基がエステル、芳香環、カルボキシル基とは反応せず、水酸基とのみと反応し架橋することを示唆している。樹脂塗膜中でNQD基がカルボキシル基と反応しないということは、レジストの剥離工程でカルボキシル基が必要なことから有用な結果である。

#### 樹脂水酸基濃度と架橋反応性

水酸基濃度の異なるアクリル共重合体を合成した。その樹脂特性を表2に示す。これら樹脂とP-2を固形分

表1 合成した官能基の異なるアクリル共重合樹脂の特性

アクリル樹脂 No.	特数値					T <sub>g</sub> <sup>b)</sup> (°C)
	M <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	COOR <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	芳香環 <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	COOH <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	OH <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	
Ac-1	43000	71.6	0	0	0	-3
Ac-2	51000	58.7	1.9	0	0	-3
Ac-3	25000	62.8	0	1.9	0	-3
Ac-4	43000	54.2	0	0	1.9	-3
a) GPCより求めたピーク分子量			b) 計算値			

で100/6(NQD 0.16mmol/g)の配合比として塗料を調製し、銅基板上にレジスト塗膜を形成した。加熱は120、130、140で10分間行った。その結果、水酸基/NQD基の等量比が2.5以下(樹脂Ac-5)の場合、130以下では架橋せず、140でさえ、ゲル分率がかなり低

いことが分かった。しかし、等量比が10以上(樹脂Ac-6、Ac-7)では130加熱でもかなり高いゲル分率が得られた。またそれ以上の濃度ではゲル分率の値は変わらないことがわかった。この結果を図8に示す。

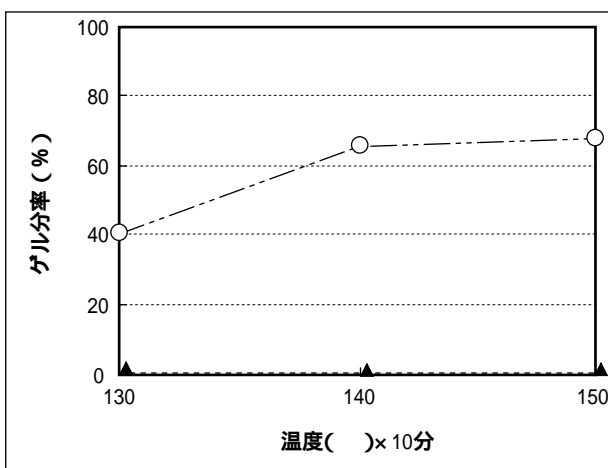


図7 P-2と樹脂官能基との熱反応性

○ : エステル(Ac-1)      △ : 芳香環(Ac-2)  
▲ : COOH(Ac-3)      △ : OH(Ac-4)  
樹脂(固形分): P-2=100/6(w/w)(NQD基濃度=0.16mmol/g)

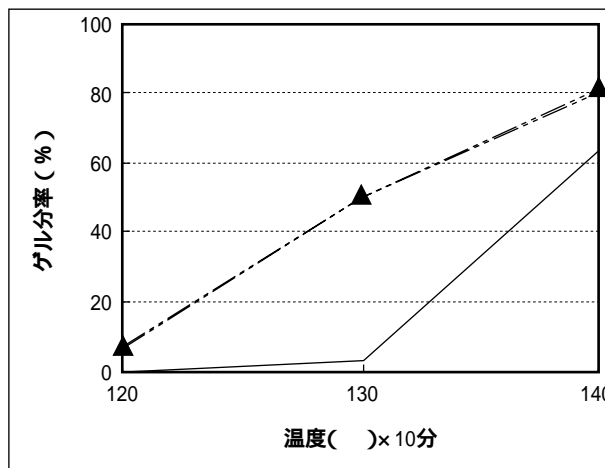


図8 P-2との熱反応性における水酸基濃度の効果

○ : 2.5等量(Ac-5)      △ : 10等量(Ac-6)  
▲ : 20等量(Ac-7)  
樹脂(固形分): P-2=100/6(w/w)(NQD基濃度=0.16mmol/g)

表2 合成した水酸基濃度、種類の異なる水酸基を有するアクリル共重合樹脂の特性

アクリル樹脂 No.	水酸基種	特数値			T <sub>g</sub> <sup>b)</sup> (°C)
		M <sub>w</sub> <sup>a)</sup>	OH <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	COOH <sup>b)</sup> (mmol/g solid)	
Ac-5	1級OH	44400	0.44	1.77	-3
Ac-6	(同上)	52600	1.77	1.77	-3
Ac-7	(同上)	43100	3.53	1.77	-3
Ac-8	2級OH	42300	1.77	1.77	-3
		a) GPCより求めたピーク分子量	b) 計算値		

### 樹脂水酸基の種類と架橋反応性

樹脂水酸基として1級と2級水酸基の熱反応性の違いについても同様に評価した。用いた2級水酸基含有樹脂( Ac-8 )の特性を表2に示す。2級水酸基を有する樹脂( Ac-8 )は、予想通り1級水酸基を有する樹脂( Ac-6 )に比べ、反応性がかなり低くなることが確かめられた。結果を図9に示す。

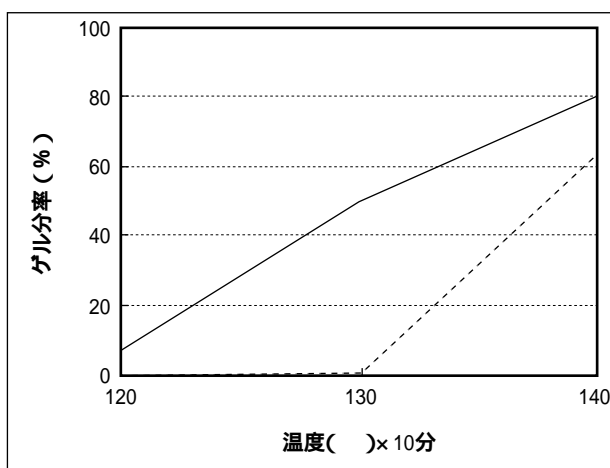


図9 P-2との熱反応性における樹脂水酸基種類の効果  
 : 1級OH( Ac-6 ) : 2級OH( Ac-8 )  
 樹脂( 固形分 ): P-2=100/6( w/w )(NQD基濃度=0.16mmol/g)

### 3.3.3 樹脂塗膜での多官能NQD化合物の光化学反応

NQD化合物は3.2章で示したとおり、溶液中の照射においてアルコールと反応し相当するエステルを与えた。樹脂塗膜中においても同様に樹脂水酸基と反応し架橋するか、もしくは塗膜中の水分と反応しインデンカルボン酸に変換されるのかについて調べた。水酸基とカルボキシル基を有する樹脂Ac-6と多官能NQD化合物P-2を固形分で100/6( NQD 0.16mmol/g )の配合比にて塗料を調製し、前章と同様に塗膜を得た。この塗膜に室温下、NQD基が完全に消失する露光量 2000 J/m<sup>2</sup> のUV光照射を行い、ゲル分率を測定した。その結果、ゲル成分は生じず露光塗膜は架橋しないことがわかった。このことから塗膜中においては、露光によりP-2から生じたケテンは樹脂水酸基より塗膜中に含まれる水との反応性の方が高く、図1で示した反応により多価インデンカルボン酸が生成したと考えられる。

さらにこの露光塗膜が加熱により架橋するかについて確認した。その結果、図10に示すように露光塗膜は150 の加熱条件でさえ、架橋しないことが確かめられた。

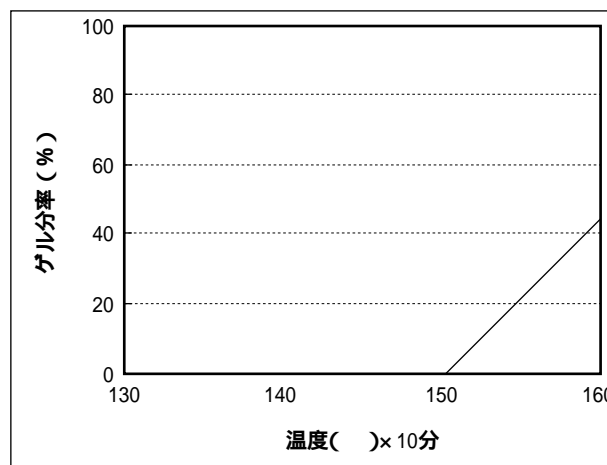


図10 露光塗膜の熱架橋性  
 樹脂Ac-6( 固形分 ): P-2=100/6( w/w )  
 ( NQD 基濃度=0.16 mmol/g )  
 露光 : 2000mJ/m<sup>2</sup>

以上の結果は、現像作業幅( プロセスウインドウ )の広いポジ型フォトレジストに応用できると考えられる。すなわち、未露光部は加熱により容易に架橋するが、おなじ加熱条件ではUV露光部は架橋しない。このことはこの加熱が露光・未露光部間の現像液に対する大きな溶解度差を与えることを意味する。この溶解度差拡大の概念を図11にまとめる。

## 4. 新規ポジ型電着フォトレジストへの応用

1章で述べたように、従来のポジ型電着レジストは現像工程におけるプロセスウインドウが狭いために市場に広く受け入れられているとは言い難い。そこで前章で述べたプロセスウインドウを広くするための新しい概念の適用を試みた。新規開発したポジ型EDフォトレジスト「SONNE EDUV P-500」は水酸基およびカルボキシル基を有する水分散性アクリル樹脂と特殊多官能NQD化合物、および添加剤から成る。図12に「SONNE EDUV P-500」と従来ポジ型EDレジストとのプロセスウインドウの比較を示す。現像時間が長くなっても「SONNE EDUV P-500」の未露光部はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光部との溶解度差を大きく維持している。図13にライン / スペースが20μm / 20μmで形成した回路パターンの現像後のSEM像を示す。この方法を使用することによりポジ型電着レジストにおいても広い現像プロセスウインドウにて高密度ファインパターンの形成が可能になった。

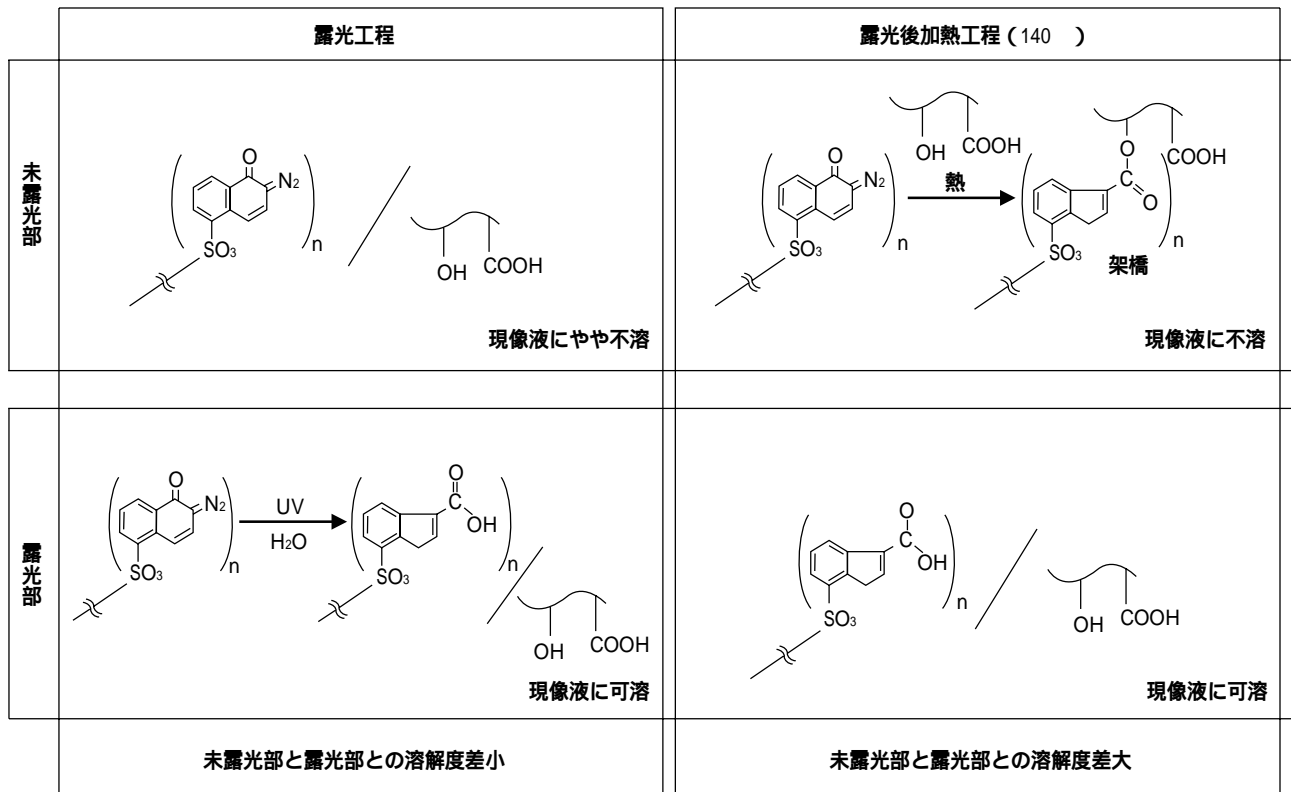


図11 露光、露光後加熱 (PEB) による溶解度差拡大化の概念

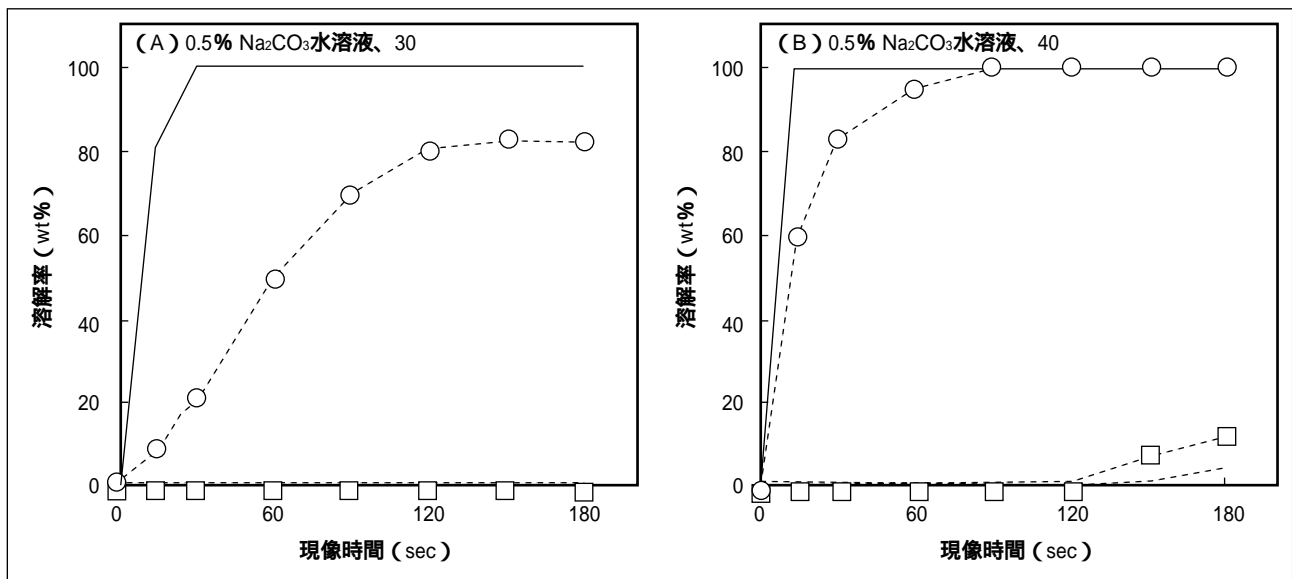


図12 従来型レジストとPEB型レジストP-500の現像プロセスウインドウ比較  
 : EDUV P-500露光部    : EDUV P-500未露光部;    : 従来型/露光部;    : 従来型/未露光部

## 6. 結 論

- 1) オルソナフトキンジアジド(NQD)化合物とアルコールとの熱反応は140 付近で起こり、相当するインデンカルボン酸エステルが生成する。
- 2) 樹脂塗膜中において多官能NQD化合物と樹脂水酸基との熱反応により架橋塗膜が得られる。

架橋反応性は樹脂水酸基濃度、および水酸基の種類に大きく依存する。

- 3) NQD化合物とアルコールの光化学反応は溶液では相当するインデンカルボン酸エステルを生成する。しかし、樹脂塗膜のUV露光による光化学反応では多官能NQD化合物と樹脂水酸基の反応による架橋は生じない。さらにこの露光塗膜

を150 加熱しても架橋しない。

- 4 ) これら知見にもとづき、広い現像プロセスウインドウを有する新規ポジPEB型電着レジストを開発した。



図13

## 5. 参考文献

- 1 ) O. Sus: Justus Liebigs: Ann. Chem., 556, S. 65, p.85 (1944 )
- 2 ) P. Yates and E. W. Robb: J. Am., Chem., Soc., 79, p.5760 (1957 )
- 3 ) J. March: Advanced Organic Chemistry Reaction, Mechanism, and Structure(4th ed. ), p.765-769 New York, John Wiley & Sons (1992 )
- 4 ) J. Pacansky and R. Lyerla: IBM, Res., Develop., 23, p.42 (1979 )
- 5 ) M. Hanabata, A. Furuta, Y. Uemura: Proceedings of SPIE, 771, p.85 (1987 )
- 6 ) K. Honda, B. T. Beauchemin, Jr., R. J. Hurditch, A. J. Blankeney, K. Kawabe, T. Kokubo: Proceedings of SPIE, 1262, p.493 (1990 )
- 7 ) J. Brandrup, and E.H. Immergut (ed. ): Polymer Handbook (3rd ed. ), p.215-227, New York, John Wiley & Sons, (1989 )