

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298517
(P2005-298517A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

C07D 307/33
G03F 7/039

F I

C O 7 D 307/32 Q
G O 3 F 7/039 6 O 1

テーマコード (参考)

2 H O 2 5
4 C O 3 7

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 11 頁)

| | | | |
|------------|-------------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2005-160656 (P2005-160656) | (71) 出願人 | 000220239 東京応化工業株式会社 |
| (22) 出願日 | 平成17年5月31日 (2005. 5. 31) | | 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 |
| (62) 分割の表示 | 特願2003-207338 (P2003-207338) の分割 | (74) 代理人 | 100071825 弁理士 阿形 明 |
| 原出願日 | 平成9年1月24日 (1997. 1. 24) | (74) 代理人 | 100095153 弁理士 水口 崇敏 |
| | | (72) 発明者 | 羽田 英夫 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 |
| | | (72) 発明者 | 佐藤 和史 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 |

最終頁に続く

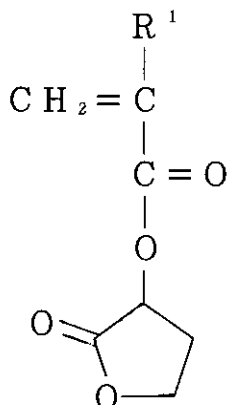
(54) 【発明の名称】 新規アクリル酸又はメタクリル酸エステル

(57) 【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザーに対する透明性が高く、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対する親和性が高く、パドル現像により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル共重合体を製造するための単量体成分として有用なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを提供する。

【解決手段】 一般式

【化1】

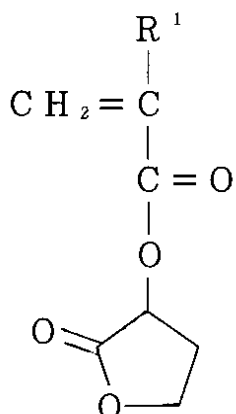


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式

【化 1】



10

(式中の R¹ は水素原子又はメチル基である)

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、ArFエキシマレーザーに対する透明性が高く、パターン特性、特に耐ドライエッチング性及び密着性の優れたレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適な共重合体製造用単量体として用いられるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルに関するものである。

【背景技術】

【0002】

これまで、化学増幅型レジストの樹脂成分としては、KrFエキシマレーザー(248nm)に対し高い透明性を有するポリヒドロキシシチレンやこのヒドロキシ基を酸解離性の溶解抑制基で保護したものが主に用いられてきた。

30

しかしながら、近年半導体素子の微細化に対する要求はますます高まり、その光源もKrFエキシマレーザーからより短波長のArFエキシマレーザー(193nm)を用いるプロセスに移行しつつある。

【0003】

ところで、ArFエキシマレーザー(193nm)を光源とするプロセスにおいては、従来用いていたポリヒドロキシシチレンのような芳香族環をもつ樹脂では、このArFエキシマレーザーに対する透明性が不十分で使用できないため、これに代わるものとして芳香族環をもたないアクリル系樹脂が注目されるようになってきたが、このアクリル系樹脂は、耐ドライエッチング性が劣るという欠点を有している。

【0004】

40

そして、このような耐ドライエッチング性を向上させるために、アクリル酸と脂環式アルキルとのエステルを樹脂中の構成単位に導入することが有効であることが知られ、これまでエステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルの重合体(特許文献1参照)や、エステル部にアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルとアクリル酸テトラヒドロピラニルエステルとの共重合体(特許文献2参照)などが提案されている。

【0005】

しかしながら、このようなアダマンタン骨格をもつアクリル酸エステルを構成単位として導入すれば、透明性及び耐ドライエッチング性については、ある程度の向上効果が認められるが、その効果は必ずしも満足しうるものではない上に、アダマンタン骨格をもつアクリル酸エステル自体容易に入手しうるものではないためコスト高になるのを免れず、ま

50

た感度の点でも不十分で、良好なパターン形状が得られないという欠点がある。

【0006】

一方、ArFエキシマレーザーを用いるプロセスにおいては、0.2 μm以下の超微細パターンを解像性よく形成させることが重要な目的となっているが、このような超微細パターンを形成させる場合、基板とレジスト層との密着性が不足し、パターン倒れを生じるという問題を伴う。

このため、アクリル酸の3-オキシシクロヘキシルエステル（特許文献3参照）や、ブチロラクトン（特許文献4参照）のような含酸素複素環基をもつアクリル酸エステルを構成単位として導入したものが提案されている。

【0007】

しかしながら、このような含酸素複素環基をもつアクリル酸エステル単位を導入したアクリル系樹脂をArFエキシマレーザーに対して使用すると、密着性の点では幾分改善が認められるものの、現像液として用いられるアルカリ水溶液に対する親和性が不十分で、半導体素子製造の主流となっているパドル現像においては、忠実なレジストパターンが形成できない。このため、基板に対する密着性が優れ、しかもパドル現像可能なアルカリ水溶液に対する親和性を有するArFエキシマレーザー用レジストを実現させることが、この分野における重要な課題となっている。

【0008】

【特許文献1】特開平4-39665号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献2】特開平5-265212号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献3】特開平5-346668号公報（特許請求の範囲その他）

【特許文献4】特開平7-181677号公報（特許請求の範囲その他）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、このような事情のもとで、ArFエキシマレーザーに対する透明性が高く、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示すとともに、アルカリに対する親和性が高く、パドル現像により良好なレジストパターンを与える化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル共重合体を製造するための単量体成分として有用なアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、ArFエキシマレーザー用の化学増幅型ホトレジスト組成物、特にポジ型ホトレジスト組成物について種々研究を重ねた結果、特定のブチロラクトン環をもつ単量体から製造された共重合体を樹脂成分として用いることにより、ArFエキシマレーザーに対して良好な透明性を有し、かつ優れた感度、レジストパターン形状、耐ドライエッチング性及び密着性を示す上に、アルカリに対し高い親和性を有する化学増幅型ホトレジスト組成物が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、一般式

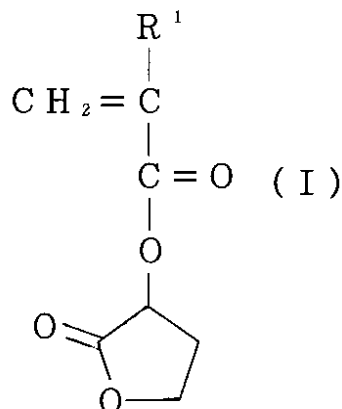
10

20

30

40

【化 1】



10

(式中の R^1 は水素原子又はメチル基である)

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステルを提供するものである。

【0012】

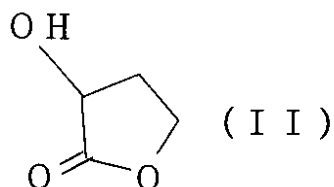
前記一般式 (I) で表わされる本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸のエステルは、文献未載の新規化合物であり、これを単量体の一成分として用いて得られる共重合体は、酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増加する性質を有するので、化学増幅型ホトレジストの樹脂成分として好適である。

20

【0013】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルは、例えばアクリル酸又はメタクリル酸に、式

【化 2】



30

で表わされる 3-ヒドロキシ-1-オキサシクロペンタン-2-オンを慣用のエステル化方法に従って反応させることによって製造することができる。

【0014】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いて化学増幅型ホトレジスト組成物の樹脂成分として好適な共重合体を製造するには、本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを、公知の (A) 酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル又は非酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルなどの共単量体と慣用の共重合体を製造する方法に従って共重合させる。

【0015】

上記の公知の (A) 酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしての例としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子を tert-ブチル基、2-テトラヒドロピラニル基、2-テトラヒドロフラニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルアダマンチル基、1-エトキシエチル基及び1-メトキシプロピル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸と2-ヒドロキシ-3-ピナノンとのエステルなどを挙げることができる。

40

また、公知の非酸解離性保護基を有するアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルの例としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸のカルボキシル基の水素原子をアダマンチル基、シクロヘキシル基、ナフチル基、ベンジル基、3-オキシシクロヘキシル基、ビスシクロロ[2,2,1]ヘプチル基、トリシクロデカニル基及びアセトニル基などにより置換したもの又はアクリル酸若しくはメタクリル酸とテルピネオールとのエステルのようなカル

50

ボキシル基を酸非解離性置換基で保護したアクリル酸若しくはメタクリル酸などを挙げる
ことができる。

【0016】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルの共重合体を製造する場合には、上
記の(A)共単量体のほかに、さらに所望に応じアルカリ可溶性を付与するために、(B)
エチレン性二重結合をもつ不飽和カルボン酸を併用することができる。このような不飽
和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などが
あるが、これらの中で特にアクリル酸及びメタクリル酸が好ましい。

【0017】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと共重合させる共単量体としては、
さらに所望に応じ、(C)化学増幅型樹脂成分の共重合体に慣用されている単量体を用い
ることができる。このようなものとしては、アクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエス
テル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イ
ソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ヘキシル、
アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸
2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル及び対応するメタクリル酸アル
キルや、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアミド類、例えばアクリルアミド、N-メ
チロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド及び対応するメタクリルアミドや、
アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、エチルビニルエーテルのようなエ
チレン結合をもつ化合物などが挙げられる。

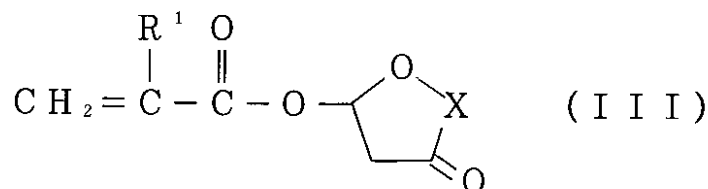
10

20

【0018】

そのほか、一般式

【化3】

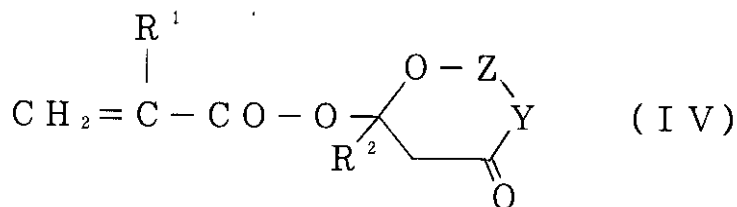


30

(式中のR¹は前記と同じ意味をもち、Xはメチレン基又はアルキル置換メチレン基で
ある)

で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステル及び一般式

【化4】



40

(式中のR¹は前記と同じであり、R²は水素原子又は低級アルキル基、Yは酸素原子、
メチレン基又はアシル基を有するメチレン基、Zはメチレン基、アルキル置換メチレン基
又はカルボニル基である)

で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いることもできる。

【0019】

前記一般式(III)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては
、アクリル酸の2-オキサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル、3-メチル
2-オキサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル又は3,3-ジメチル-2-オ
キサシクロペンタン-4-オン-1-イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステル

50

を挙げることができる。

【0020】

また、前記一般式(IV)で表わされるアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルとしては、アクリル酸の2,4ジオキサシクロヘキサ5オン1イルエステル、3メチル2,4ジオキサシクロヘキサ5オン1イルエステル、3,3ジメチル2,4ジオキサシクロヘキサ5オン1イルエステル、1メチル2オキサシクロヘキサ3,5ジオン1イルエステル、1メチル4アセチル2オキサシクロヘキサ3,5ジオン1イルエステル及び対応するメタクリル酸のエステルを挙げることができる。

【0021】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと共重合させる共単量体としては、上記したものの中で、特にアクリル酸2テトラヒドロピラニル、アクリル酸2テトラヒドロフラニル、アクリル酸1エトキシエチル、アクリル酸1メトキシプロピル及び対応するメタクリル酸エステルのようなカルボキシル基の水酸基をアセタール系の酸解離性置換基で保護したアクリル酸及びメタクリル酸特にアクリル酸若しくはメタクリル酸の2テトラヒドロピラニルエステルが酸解離性が高く、露光後加熱処理による依存性が少ない共重合体を与えるので有利である。

【0022】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルと、上記の各共単量体とは、前者から誘導される構成単位が、全構成単位の20~80モル%、特に50~80モル%の範囲にある共重合体を得られる割合で共重合させるのが好ましい。このような構成単位をもつ共重合体を樹脂成分として用いると、耐ドライエッチング性、密着性、未露光部と露光部とのコントラストが良好なレジストパターンを与える化学増幅型レジスト組成物が得られる。

【0023】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルを用いて得られる共重合体は、酸発生剤と組み合わせることにより、化学増幅型レジスト組成物として用いることができる。この酸発生剤は、これまで化学増幅型レジスト組成物の酸発生剤として知られている化合物の中から任意に選んで用いることができる。

このような化合物としては、例えば次に示すものを挙げることができる。

【0024】

(イ)ビススルホニルジアゾメタン；

ビス(pトルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1,1ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2,4ジメチルフェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

【0025】

(ロ)ニトロベンジル誘導体；

pトルエンスルホン酸2ニトロベンジル、pトルエンスルホン酸2,6ジニトロベンジルなど。

【0026】

(ハ)スルホン酸エステル；

ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレートなど。

【0027】

(ニ)オニウム塩；

ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(ptertブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロフェスフェート、(4メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(ptertブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートなど。

10

20

30

40

50

【0028】

(ホ)ベンゾイントシレート及びそのアルキル置換体；
ベンゾイントシレート、メチルベンゾイントシレートなど。

【0029】

(ヘ)ハロゲン含有トリアジン化合物；
2 (4メトキシフェニル) 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 (4メトキシナフチル) 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 [2 (2フリル)エテニル] 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 [2 (5メチル 2フリル)エテニル] 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 [2 (3,5ジメトキシフェニル)エテニル] 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 [2 (3,4ジメトキシフェニル)エテニル] 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2 (3,4メチレンジオキシフェニル) 4,6ビス(トリクロロメチル) 1,3,5トリアジン、2,4,6トリス(2,3ジプロモプロピル) 1,3,5トリアジンなど。

【0030】

(ト)シアノ基を有するオキシムスルホネート；
(メチルスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ) 4メトキシフェニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ)フェニルアセトニトリル、(トリフルオロメチルスルホニルオキシイミノ) 4メトキシフェニルアセトニトリル、(エチルスルホニルオキシイミノ) 4メトキシフェニルアセトニトリル、(プロピルスルホニルオキシイミノ) 4メチルフェニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ) 4プロモフェニルアセトニトリル、(メチルスルホニルオキシイミノ) 1シクロペンテニルアセトニトリル、[1 (又は2)ナフチルスルホニルオキシイミノ] 4メトキシベンジルシアニド、(10カンファースルホニルオキシイミノ) 4メトキシベンジルシアニドなど。

【0031】

これらの酸発生剤の中で特に好ましいのは、オニウム塩及びシアノ基を有するオキシムスルホネートである。化学増幅型レジスト組成物における樹脂成分と酸発生剤との配合割合は、樹脂成分100重量部に対し、酸発生剤0.5~30重量部、好ましくは、1~10重量部である。この範囲よりも酸発生剤が少なくなると像形成ができないし、多くなると、均一な溶液とならず、保存安定性が低下する。

【0032】

このホトレジスト組成物には、所望に応じ、樹脂成分及び酸発生剤に加えて、通常の化学増幅型ホトレジストに慣用されている添加成分、例えば、ハレーション防止剤、酸化防止剤、熱安定剤、密着性向上剤、可塑剤、着色剤、界面活性剤、付加的樹脂、有機カルボン酸、アミン類など本発明組成物の特性が阻害されない範囲の量で配合することができる。

【0033】

このようにして調製されたホトレジスト組成物は、その使用に当たっては上記各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エト

キシプロピオン酸エチルなどのエステル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

【0034】

このホトレジスト組成物を用いて、パターン形成するには、例えばこのホトレジスト組成物を、シリコンウエーハなどの基板上に塗布し、70～150℃で30～150秒間プリベイクを行い、レジスト層を形成したのち、マスクを介してArFエキシマレーザーなどの放射線を照射し、70～150℃程度の加熱を30秒から150秒行い、次いで現像を行う。レジストの現像液としては、アルカリ性水溶液を用いることができ現像により、露光部がアルカリ性水溶液に溶解し、ポジ型のパターンが得られる。アルカリ性水溶液としては例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの水溶液を用いることができる。

10

【発明の効果】

【0035】

本発明によると、化学増幅型レジストの樹脂成分として好適な共重合体を与える新規アクリル酸若しくはメタクリル酸エステルが提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

次に実施例により本発明を実施するための最良の形態を説明するが、本発明はこれによって何ら限定されるものではない。

20

【0037】

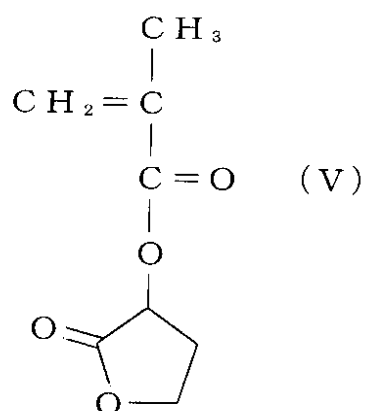
実施例

3 ヒドロキシ 1 オキサシクロペンタン 2 オン 55.1 g (0.54モル)、トリエチルアミン 60 g (0.60モル)をテトラヒドロフラン 200ミリリットルに溶解し、十分攪拌した後、これにメタクリロイルクロリド 62.4 g (0.60モル)を25℃で1時間にわたって滴下した。

次いで、25℃にて24時間反応させた後、反応液をろ過した。そのろ液の溶媒を留去し、残存生成物をジエチルエーテル 300ミリリットルに溶解し、10重量%水酸化ナトリウム溶液で10回洗浄した。次いで、nヘプタンを溶媒としてカラムクロマトグラフィーにより精製し、無色の液体として、式

30

【化5】



40

で表わされるメタクリル酸エステルを得た。

この生成物の¹H-NMR(溶媒:アセトン-d₆)を測定した結果、1.92 ppm、2.30～2.50 ppm、3.90～4.10 ppm、5.20 ppm、5.60 ppm、6.12 ppmにピークが認められた。

【0038】

参考例

実施例で得たメタクリル酸エステル 17.4 g (0.094モル、全モノマーに対する

50

モル%は75モル%)、メタクリル酸2-テトラヒドロピラニル5.3g(0.031モル、全モノマーに対するモル%は25モル%)をテトラヒドロフラン560gに溶解し、反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.81gを加え、75℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン5リットル中に注加して重合体を析出させ、得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、上記のメタクリル酸エステルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルの共重合体を得た。この共重合体の収量は14.9gであり、重量平均分子量は13,500で、分散度は2.01であった。

【0039】

このようにして得た重合体100重量部、ビス(p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート2重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート680重量部に溶解してポジ型レジスト溶液を得た。

10

次いで、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で100℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.5μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置(ニコン社製)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射したのち、110℃90秒間PEB処理し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0040】

このような操作で形成された0.25μmのラインアンドスペースが1:1に形成される露光時間を感度として mJ/cm^2 (エネルギー量)単位で測定したところ、6.0 mJ/cm^2 であった。

20

また、このようにして形成された0.25μmのレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、観察したところ、基板に対して垂直な矩形のレジストパターンであった。

また、このような操作で0.20μmのレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかった。

次いで、テトラフルオロメタンガスをエッチングガスとして、エッチング装置OAPM-406(東京応化工業株式会社製)でドライエッチングし、耐ドライエッチング性を単位時間当たりの膜減り量で評価し、ポリヒドロキシスチレンを1.0とした場合、1.1であった。

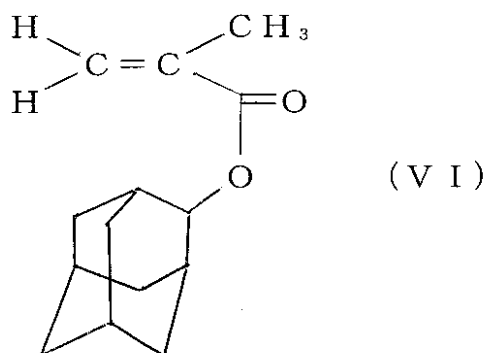
30

【0041】

比較参考例1

実施例で用いた式(V)のメタクリル酸エステルの代わりに、全モノマーに対するモル%が50モル%となる量のメタクリル酸アダマンチルを用い、実施例と同様にして、式

【化6】



40

で表わされるメタクリル酸アダマンチルとメタクリル酸2-テトラヒドロピラニルとメタクリル酸との共重合体を得た。収量は16.0gであり、重量平均分子量は16,500で、分散度は2.20であった。

【0042】

50

参考例において、重合体を同量の上記の重合体に代えた以外は参考例と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで参考例と同様な条件でレジストパターンを形成した。

その際の参考例と同様な定義の感度は、 $15 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、 $0.30 \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンは解像することができなかった。

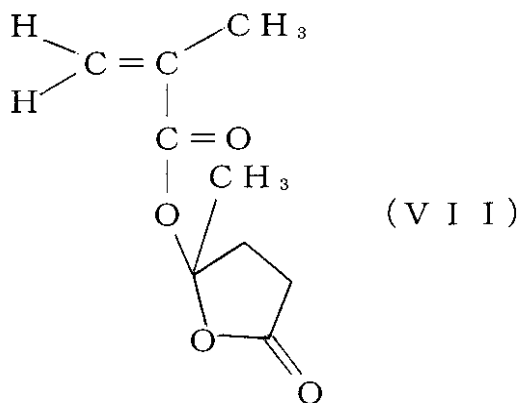
また、参考例と同様な定義の耐ドライエッチング性を調べたところ、 1.0 であった。

【0043】

比較参考例2

実施例における式(V)で示されるメタクリル酸エステルの代りに、式

【化7】



10

20

で表わされる化合物のメタクリル酸エステル 17.2 g (0.094 モル、全モノマーに対するモル%は 75 モル%) を用い、実施例と全く同様にして、上記モノマーとメタクリル酸 2-テトラヒドロピラニルの共重合体を得た。この共重合体の収量は 14.7 g であり、重量平均分子量は $14,500$ で、分散度は、 1.98 であった。

【0044】

上記の共重合体を用い、参考例と同様にして、ポジ型レジスト溶液を調製し、次いで参考例と同様な条件でレジストパターンを形成した。

その際の参考例と同様な定義の感度は、 $5.0 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であり、このような操作で $0.25 \mu\text{m}$ のレジストパターンまで解像され、パターン倒れはなかったものの、形成された $0.30 \mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真により、観察したところ、基板に対して台形状のレジストパターンであった。

30

また、同様にして、耐ドライエッチング性を調べたところ、 1.5 であった。

【産業上の利用可能性】

【0045】

本発明のアクリル酸若しくはメタクリル酸エステルは、化学増幅型レジストの樹脂成分として好適な共重合体の製造原料として有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 駒野 博司

神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC03 AC08 AD03 BE00 BE10 BG00 CB14 CB41
4C037 FA10

【要約の続き】

(式中のR¹は水素原子又はメチル基)

で表わされるアクリル酸又はメタクリル酸エステルとする。

【選択図】 なし