

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年9月9日(09.09.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/140057 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) C07F 7/22 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) C07F 7/28 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) C07F 9/00 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01) C07F 11/00 (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) C07F 17/00 (2006.01)
G03F 7/32 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
C07F 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/054473
- (22) 国際出願日: 2016年2月16日(16.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-044106 2015年3月5日(05.03.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中川 恭志 (NAKAGAWA Hisashi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 白谷 宗大 (SHIRATANI Motohiro); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 成岡 岳彦 (NARUOKA Takehiko); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 永井 智樹 (NAGAI Tomoki); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 天野 一規 (AMANO Kazunori); 〒6500025 兵庫県神戸市中央区相生町1丁目1番18号 富士興業西元町ビル6階 天野特許事務所内 Hyogo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMATION METHOD

(54) 発明の名称: 感放射線性組成物及びパターン形成方法



(1)

(57) Abstract: The present invention is a radiation-sensitive composition containing a polymer having a first structural unit containing an acid-dissociable group, a radiation-sensitive acid generator, and a compound represented by the following formula (1). In formula (1), M is a metal atom. L is a ligand other than OR¹. R¹ is a C1-20 hydrocarbon group. x is an integer of 0-5. y is an integer of 1-6. x + y is 6 or less. If x is 2 or greater, the plurality of Ls may be identical or different. If y is 2 or greater, the plurality of R¹s may be identical or different.

(57) 要約: 本発明は、酸解離性基を含む第1構造単位を有する重合体、感放射線性酸発生体、及び下記式(1)で表される化合物を含有する感放射線性組成物である。下記式(1)中、Mは、金属原子である。Lは、OR¹以外の配位子である。R¹は、炭素数1~20の1価の炭化水素基である。xは、0~5の整数である。yは、1~6の整数である。但し、x+yは6以下である。xが2以上の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。yが2以上の場合、複数のR¹は同一でも異なってもよい。

WO 2016/140057 A1

明 細 書

発明の名称：感放射線性組成物及びパターン形成方法

技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性組成物及びパターン形成方法に関する。

背景技術

[0002] リソグラフィーによる微細加工に用いられる感放射線性組成物は、A r F エキシマレーザー光、K r F エキシマレーザー光等の遠紫外線、極端紫外線（E U V）等の電磁波、電子線等の荷電粒子線などの照射により露光部に酸を発生させ、この酸を触媒とする化学反応により露光部と未露光部との現像液に対する溶解速度に差を生じさせ、基板上にパターンを形成する。

[0003] かかる感放射線性組成物には、加工技術の微細化に伴ってレジスト性能を向上させることが要求される。この要求に対し、組成物に用いられる重合体、酸発生剤、その他の成分の種類や分子構造が検討され、さらにその組み合わせについても詳細に検討されている（特開平 1 1－1 2 5 9 0 7 号公報、特開平 8－1 4 6 6 1 0 号公報及び特開 2 0 0 0－2 9 8 3 4 7 号公報参照）。

[0004] 現状、パターンの微細化は線幅 4 0 n m 以下のレベルまで進展しているが、感放射線性組成物には、優れた保存安定性を維持しつつ、さらに高いレジスト性能、特に電子線、E U V 等の露光光に対しても感度が高いこと、加えて、パターンのナノエッジラフネスがさらに小さいことが要求され、さらに小さい限界解像度を達成することも求められている。しかし、これらの要求を全て満たすことはできていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 1 1－1 2 5 9 0 7 号公報

特許文献2：特開平 8－1 4 6 6 1 0 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 0－2 9 8 3 4 7 号公報

発明の概要

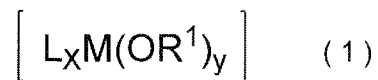
発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は以上のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、感度、ナノエッジラフネス性能、保存安定性及び限界解像性に優れる感放射線性組成物及びパターン形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するためになされた発明は、酸解離性基を含む第1構造単位（以下、「構造単位（1）」ともいう）を有する重合体（以下、「[A]重合体」ともいう）、感放射線性酸発生体（以下、「[B]酸発生体」ともいう）、及び下記式（1）で表される化合物（以下、「[C]化合物」ともいう）を含有する感放射線性組成物である。

[化1]



（式（1）中、Mは、金属原子である。Lは、OR¹以外の配位子である。R¹は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。xは、0～5の整数である。yは、1～6の整数である。但し、x+yは6以下である。xが2以上の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。yが2以上の場合、複数のR¹は同一でも異なってもよい。）

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、膜を形成する工程、上記膜を露光する工程、及び上記露光された膜を現像する工程を備え、上記膜を当該感放射線性組成物により形成するパターン形成方法である。

[0009] ここで、「酸解離性基」とは、カルボキシ基、スルホ基、フェノール性水酸基等の水素原子を置換する基であって、酸の作用により解離する基をいう。「炭化水素基」とは、鎖状炭化水素基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基が含まれる。この「炭化水素基」は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよい。「鎖状炭化水素基」とは、環状構造を含まず、鎖状構造の

みで構成された炭化水素基をいい、直鎖状炭化水素基及び分岐状炭化水素基の両方を含む。「脂環式炭化水素基」とは、環構造としては脂環構造のみを含み、芳香環構造を含まない炭化水素基をいい、単環の脂環式炭化水素基及び多環の脂環式炭化水素基の両方を含む。但し、脂環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造を含んでいてもよい。「芳香族炭化水素基」とは、環構造として芳香環構造を含む炭化水素基をいう。但し、芳香環構造のみで構成されている必要はなく、その一部に鎖状構造や脂環構造を含んでいてもよい。「環員数」とは、脂環構造、芳香環構造、脂肪族複素環構造及び芳香族複素環構造の環を構成する原子数をいい、多環の場合は、この多環を構成する原子数をいう。

発明の効果

[0010] 本発明の感放射線性組成物及びパターン形成方法によれば、感度及び保存安定性を高めつつ、ナノエッジラフネスが小さく、かつ限界解像度に優れるパターンを形成することができる。従って、これらは今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]ラインパターンを上方から見た際の模式的な平面図である。

[図2]ラインパターン形状の模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] <感放射線性組成物>

当該感放射線性組成物は〔A〕重合体、〔B〕酸発生体及び〔C〕化合物を含有する。当該感放射線性組成物は、好適成分として、〔D〕酸拡散制御体及び〔E〕溶媒を含有していてもよく、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の任意成分を含有してもよい。以下、各成分について説明する。

[0013] <〔A〕重合体>

〔A〕重合体は、構造単位（I）を有する重合体である。「重合体」とは、単量体が共有結合の生成により結合して形成される化合物をいい、ポリマ

一及びオリゴマーを含む。〔A〕重合体の分子量の下限としては、例えば500であり、1,000が好ましい。〔A〕重合体が構造単位(1)を有することで、後述する〔B〕酸発生体から生じる酸の作用によりその酸解離性基が解離する。その結果、〔A〕重合体の現像液に対する溶解性が変化するので、当該感放射線性組成物によればパターンを形成することができる。

[0014] 〔A〕重合体としては、構造単位(1)を有する限り特に限定されず、例えば構造単位(1)を有するポリマー(以下、「〔A1〕重合体」ともいう)、構造単位(1)を有するカリックスアレーン(以下、「〔A2〕重合体」ともいう)等が挙げられる。「カリックスアレーン」とは、ヒドロキシ基が結合する芳香環又はヒドロキシ基が結合するヘテロ芳香環が炭化水素基を介して複数個環状に結合した環状オリゴマーをいう。

[0015] [〔A1〕重合体]

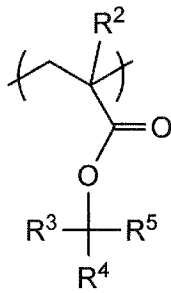
〔A1〕重合体は、構造単位(1)を有するポリマーである。〔A1〕重合体は、構造単位(1)以外にも、後述する式(3)で表される第2構造単位(以下、「構造単位(11)」ともいう)、ラクトン構造、環状カーボネート構造、スルトン構造又はこれらの組み合わせを含む構造単位(111)を有していてもよく、(1)～(111)以外のその他の構造単位を有していてもよい。〔A1〕重合体によれば、種々の構造単位をより簡便に導入することができ、現像液に対する溶解性を調整することができる。当該感放射線性組成物によれば、レジスト諸性能をより高めることができる。〔A1〕重合体は、各構造単位を1種又は2種以上有していてもよい。以下、各構造単位について説明する。

[0016] [構造単位(1)]

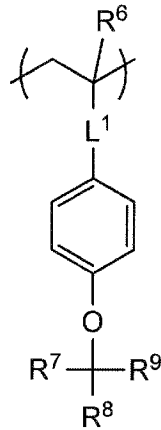
構造単位(1)は、酸解離性基を含む構造単位である。〔A1〕重合体における構造単位(1)としては、例えば下記式(2-1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-1)」ともいう)、下記式(2-2)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-2)」ともいう)等が挙げられる。

[0017]

[化2]



(2-1)



(2-2)

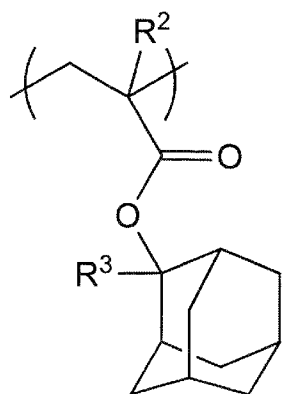
[0018] 上記式(2-1)中、 R^2 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^3 は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の脂環構造を表す。

上記式(2-2)中、 R^6 は、水素原子又はメチル基である。 L^1 は、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 R^7 は、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基である。

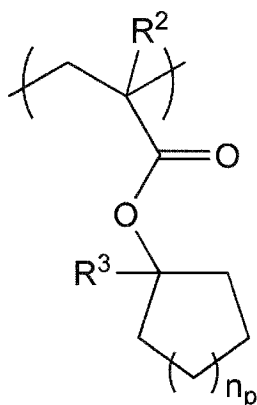
[0019] 構造単位(1-1)としては下記式(2-1-1)～(2-1-4)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-1-1)～(1-1-4)」ともいう)が好ましい。構造単位(1-2)としては、下記式(2-2-1)で表される構造単位(以下、「構造単位(1-2-1)」ともいう)が好ましい。

[0020]

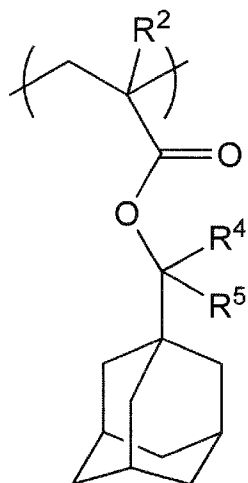
[化3]



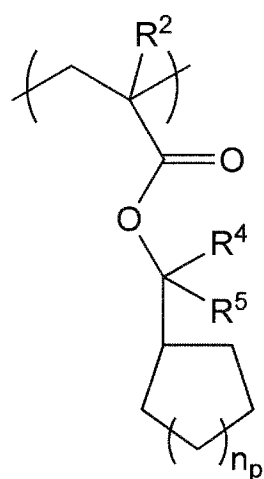
(2-1-1)



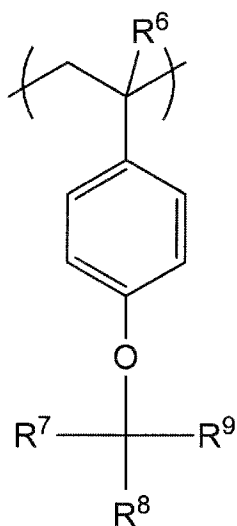
(2-1-2)



(2-1-3)



(2-1-4)



(2-2-1)

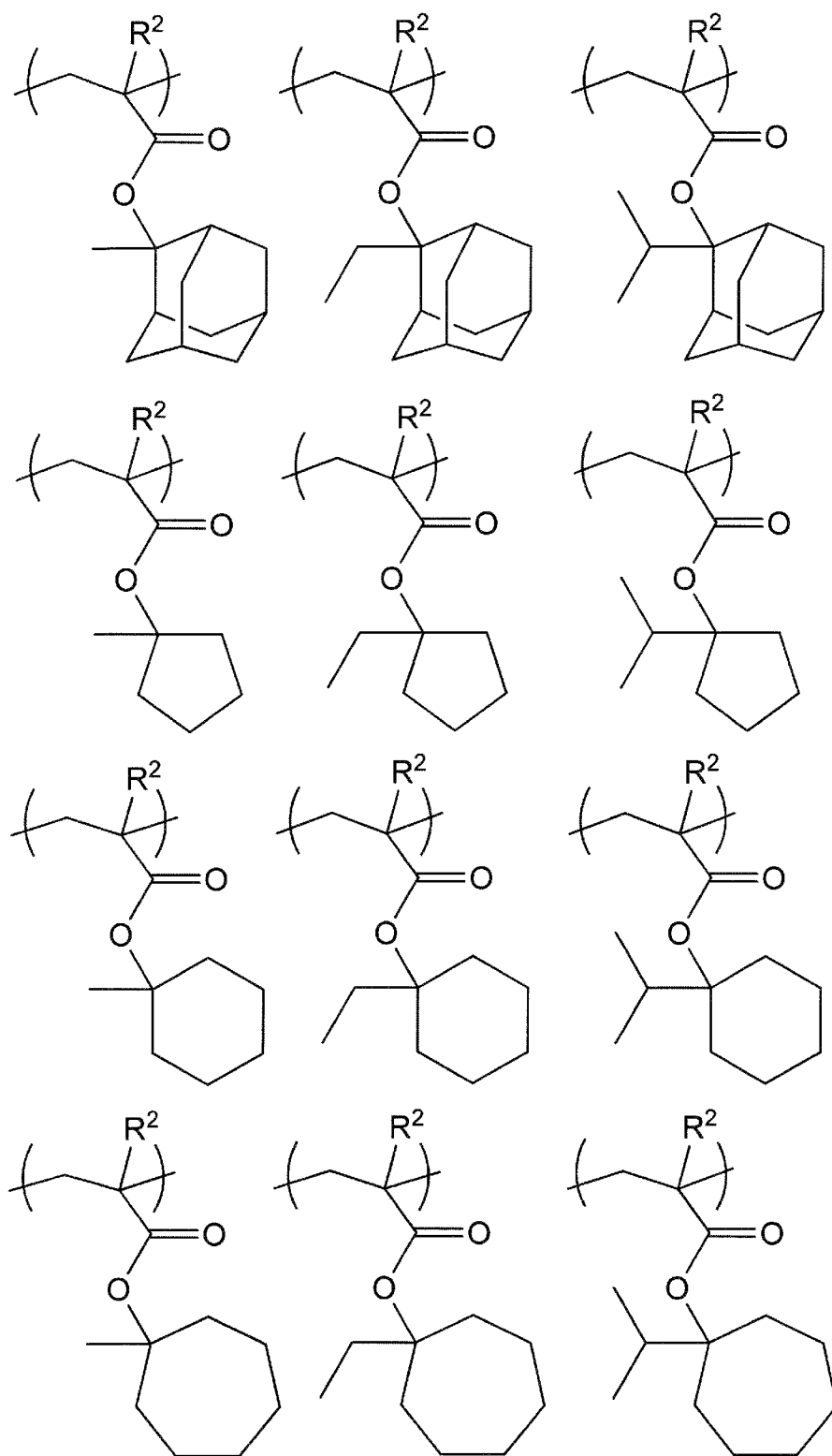
[0021] 上記式(2-1-1)～(2-1-4)中、 $R^2 \sim R^5$ は、上記式(2-1)と同義である。 n_p は、それぞれ独立して、1～4の整数である。

上記式(2-2-1)中、 $R^6 \sim R^9$ は、上記式(2-2)と同義である。

[0022] 構造単位(1-1)としては例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

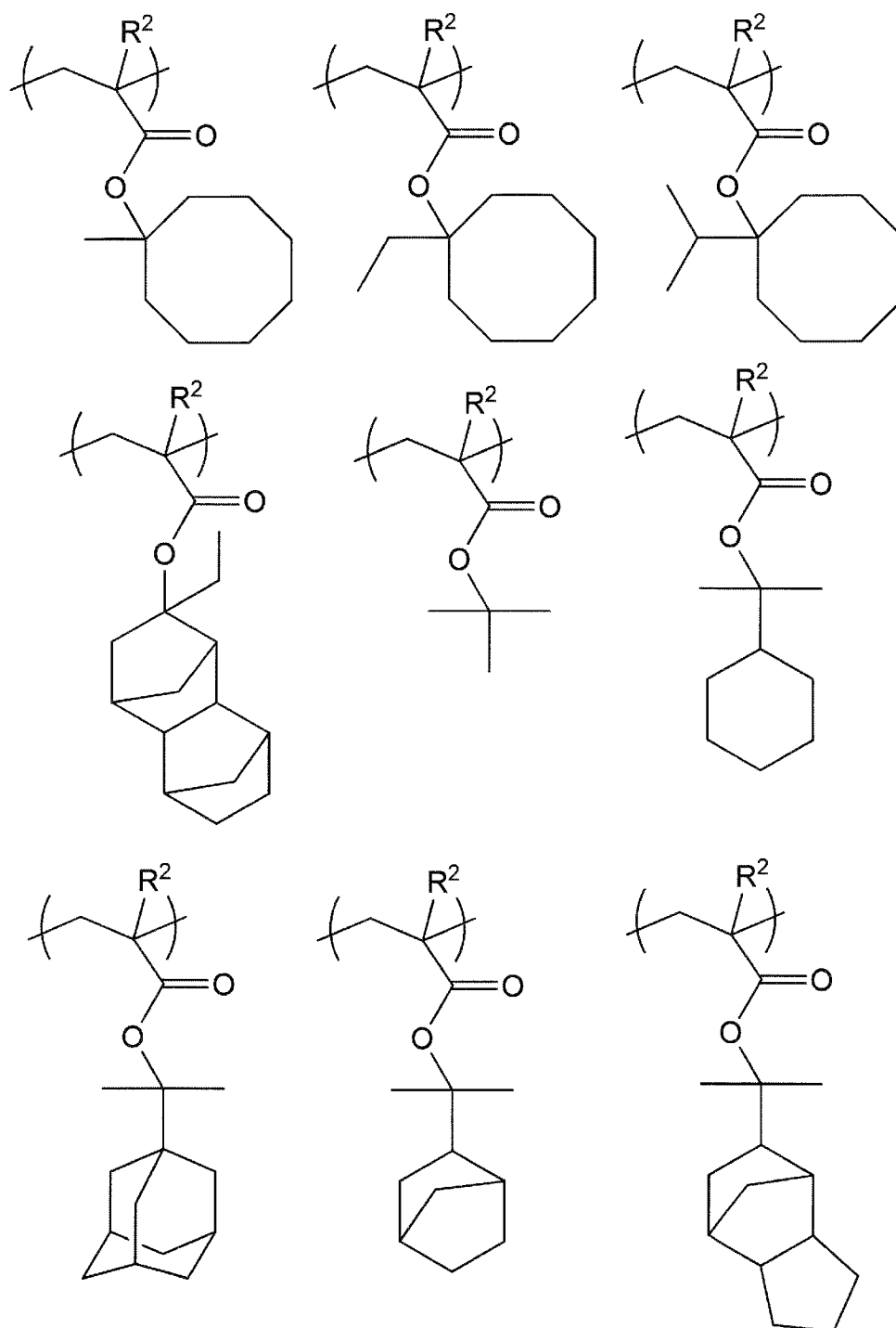
[0023]

[化4]



[0024]

[化5]

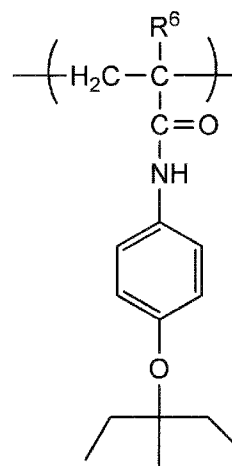
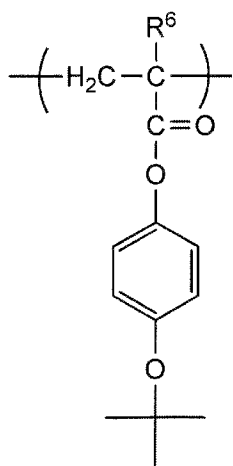
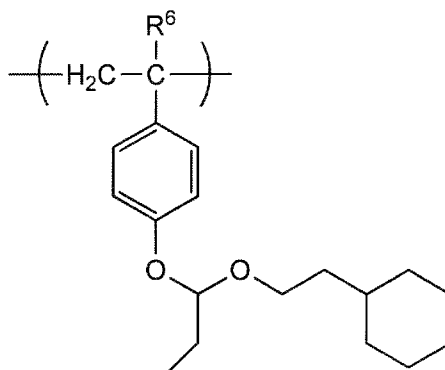
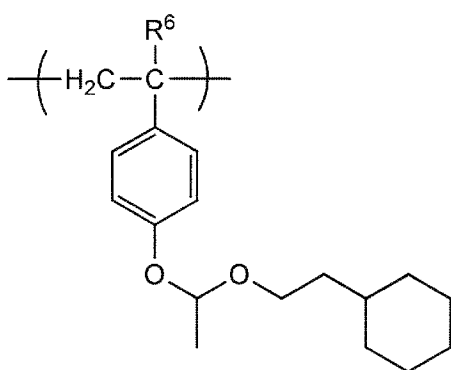
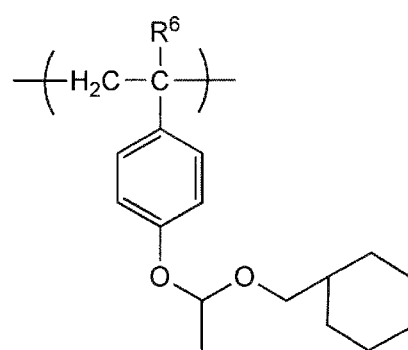
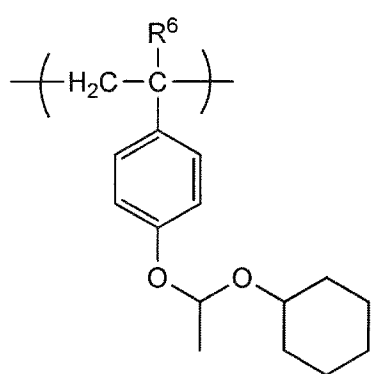
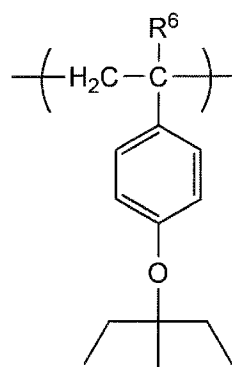
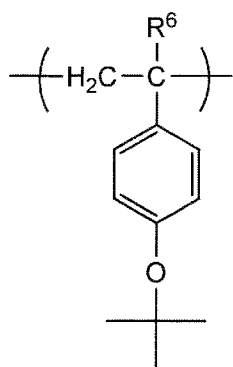


[0025] 上記式中、 R^2 は、上記式(2-1)と同義である。

[0026] 構造単位(1-2)としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0027]

[化6]



[0028] 上記式中、 R^6 は、上記式(2-2)と同義である。

[0029] 構造単位(1-1)としては、構造単位(1-1-2)及び構造単位(1-1-3)が好ましく、1-アルキルシクロペンタン-1-イル(メタ)アクリレートに由来する構造単位及び2-アダマンチル-2-プロピル(メタ)アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

構造単位(11-2)としては、構造単位(11-2-1)が好ましく、1-オキシ炭化水素置換-1-アルキルオキシスチレンに由来する構造単位がより好ましく、1-シクロアルキル-1-アルキルオキシスチレンに由来する構造単位がさらに好ましく、1-シクロヘキシルエチルオキシ-1-エチルオキシスチレンに由来する構造単位が特に好ましい。

[0030] 構造単位(1)の含有割合の下限としては、[A1]重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、20モル%がより好ましく、30モル%がさらに好ましく、40モル%が特に好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましく、55モル%が特に好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物のナノエッジラフネス性能をより向上させることができる。

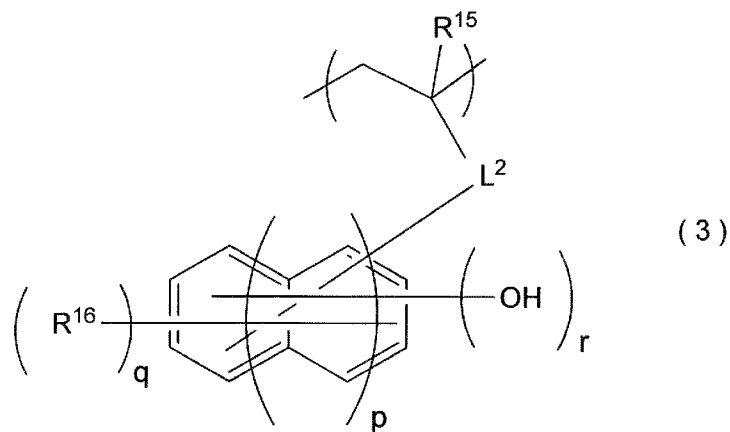
[0031] [構造単位(11)]

構造単位(11)は、フェノール性水酸基を含む構造単位である。[A1]重合体は構造単位(11)をさらに有することで、現像液に対する溶解性をより適度に調整することができ、その結果、当該感放射線性組成物のナノエッジラフネス性能をより向上させることができる。また、パターンの基板への密着性を向上させることができる。さらに、KrF露光、EUV露光又は電子線露光の場合、当該感放射線性組成物の感度をより高めることができる。

[0032] 構造単位(11)としては、例えば下記式(3)で表される構造単位(以下、「構造単位(11-1)」ともいう)等が挙げられる。

[0033]

[化7]

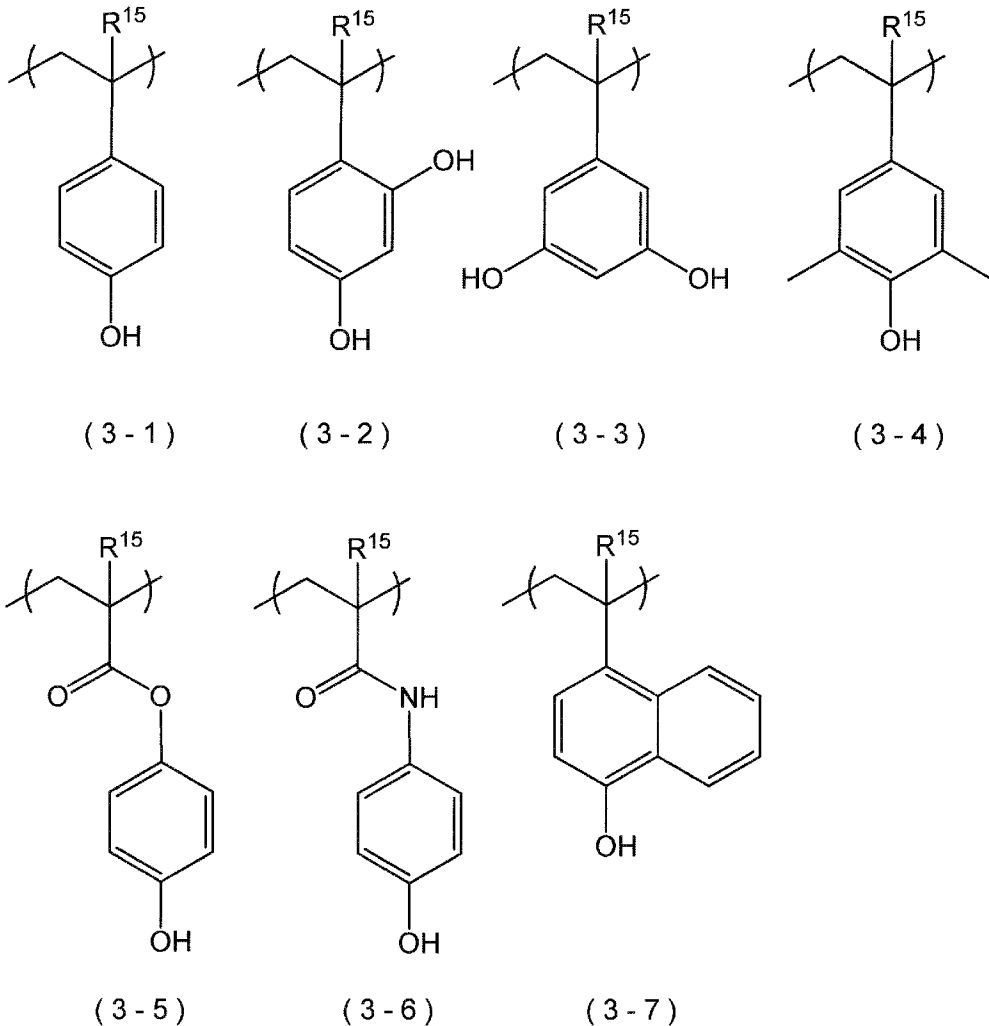


[0034] 上記式(3)中、 R^{15} は、水素原子又はメチル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^{16} は、炭素数1～20の1価の有機基である。 p は、0～2の整数である。 q は、0～9の整数である。 q が2以上の場合、複数の R^{16} は同一でも異なってもよい。 r は、1～3の整数である。

[0035] 構造単位(11)としては、例えば下記式(3-1)～(3-7)で表される構造単位(以下、「構造単位(11-1)～(11-7)」ともいう)等が挙げられる。

[0036]

[化8]



[0037] 上記式(3-1)～(3-7)中、R¹⁵は、上記式(3)と同義である。

[0038] これらの中で、構造単位(Ⅰ-1)が好ましい。

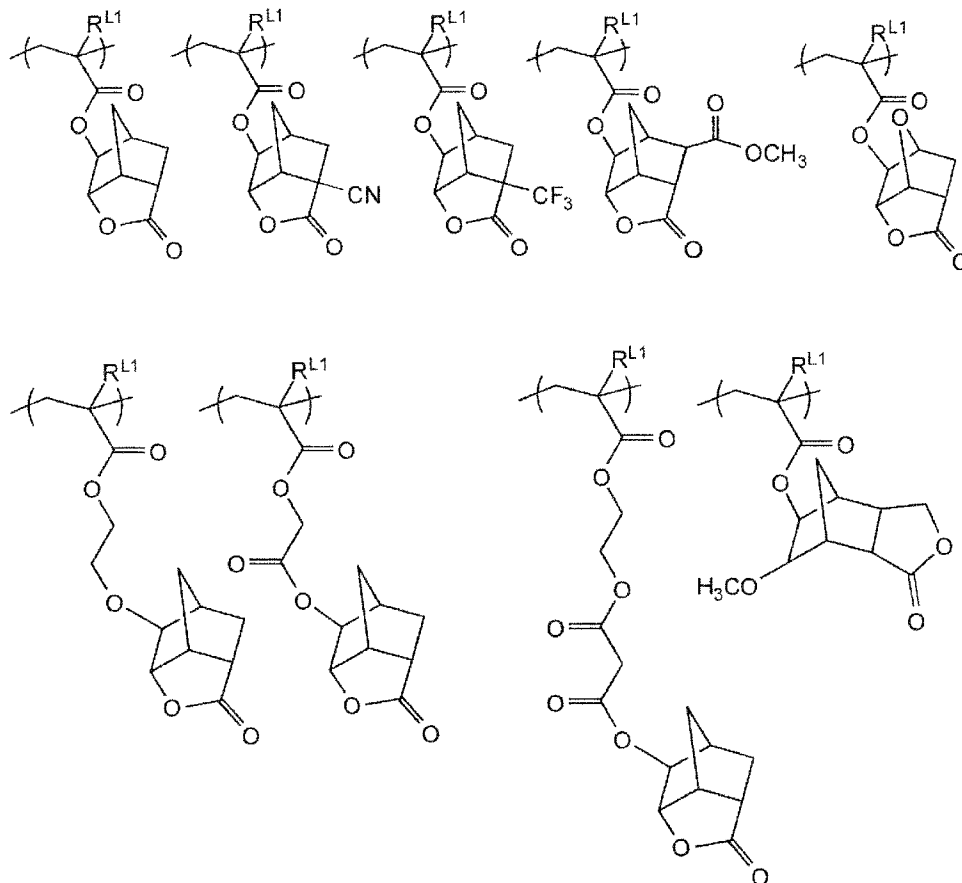
[0039] [A1] 重合体が構造単位(Ⅰ)を有する場合、構造単位(Ⅰ)の含有割合としては、[A1] 重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、45モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、80モル%が好ましく、70モル%がより好ましく、60モル%がさらに好ましい。構造単位(Ⅰ)の含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物のナノエッジラフネス性能をさらに向上させることができる。また、KrF露光、EUV露光又は電子線露光の場合の感度をさらに高めることができる。

[0040] [構造単位 (I I I)]

構造単位 (I I I) は、ラクトン構造、環状カーボネート構造、スルトン構造又はこれらの組み合わせを含む構造単位である。[A 1] 重合体は、構造単位 (I I I) をさらに有することで、現像液への溶解性をより調整することができ、その結果、当該感放射線性組成物のナノエッジラフネス性能をより向上させることができる。また、パターンと基板との密着性をより向上させることができる。

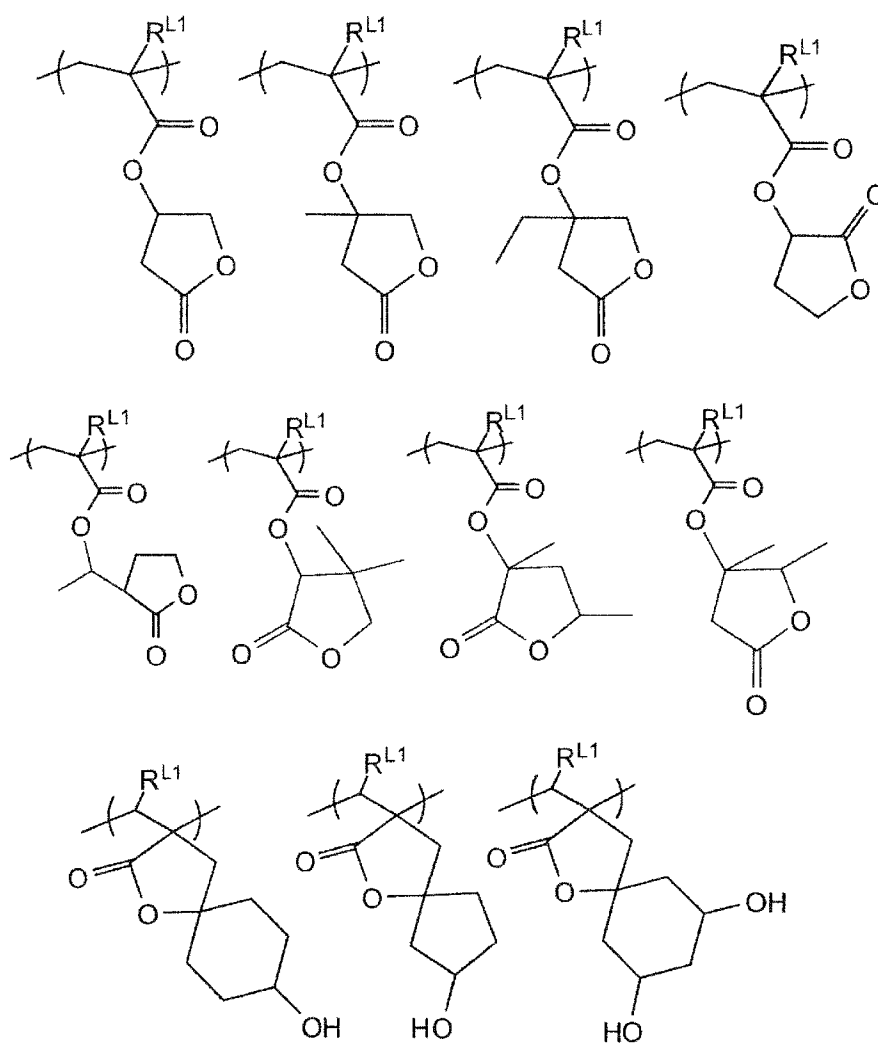
[0041] 構造単位 (I I I) としては、例えば下記式で表される構造単位等が挙げられる。

[0042] [化9]



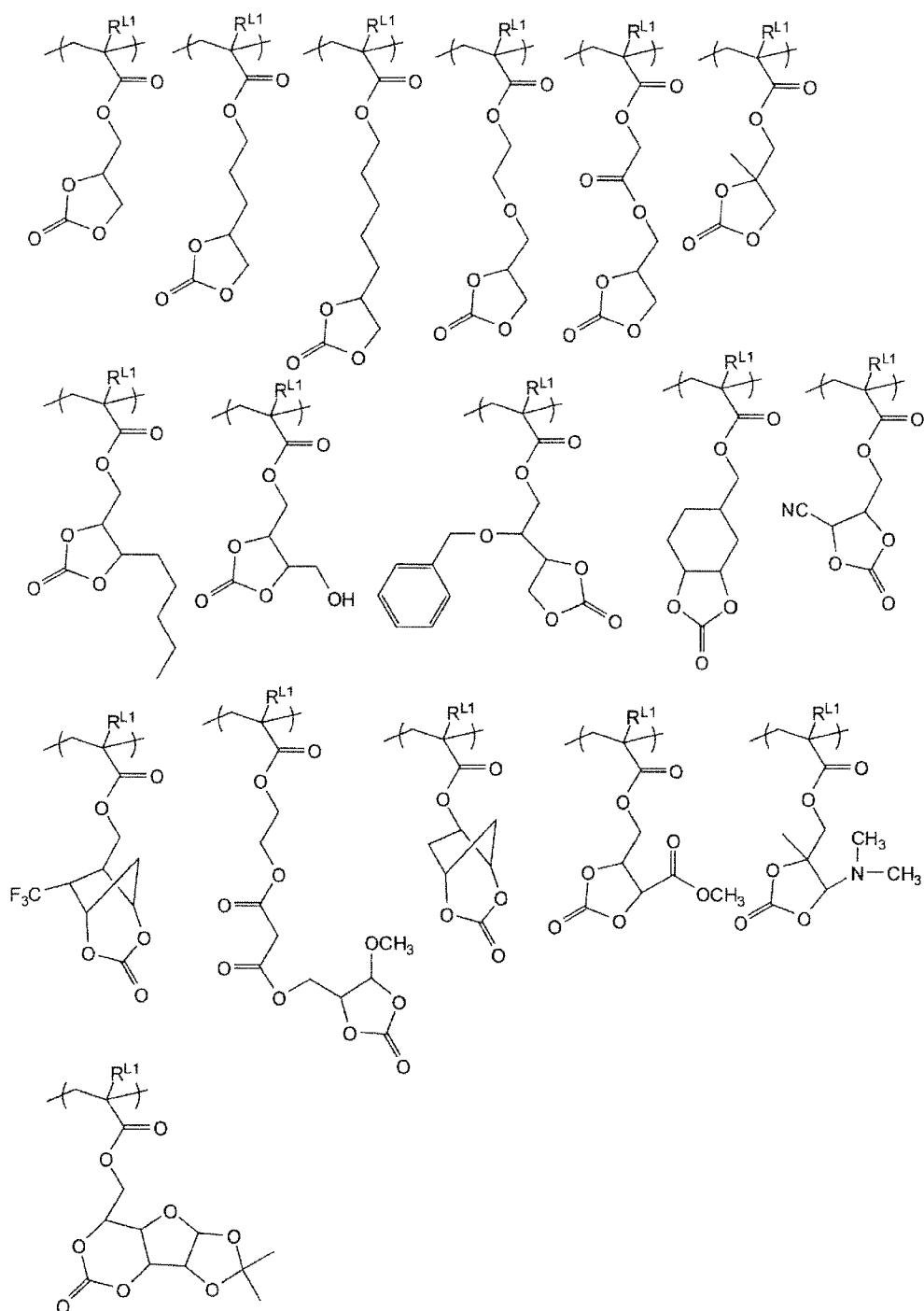
[0043]

[化10]



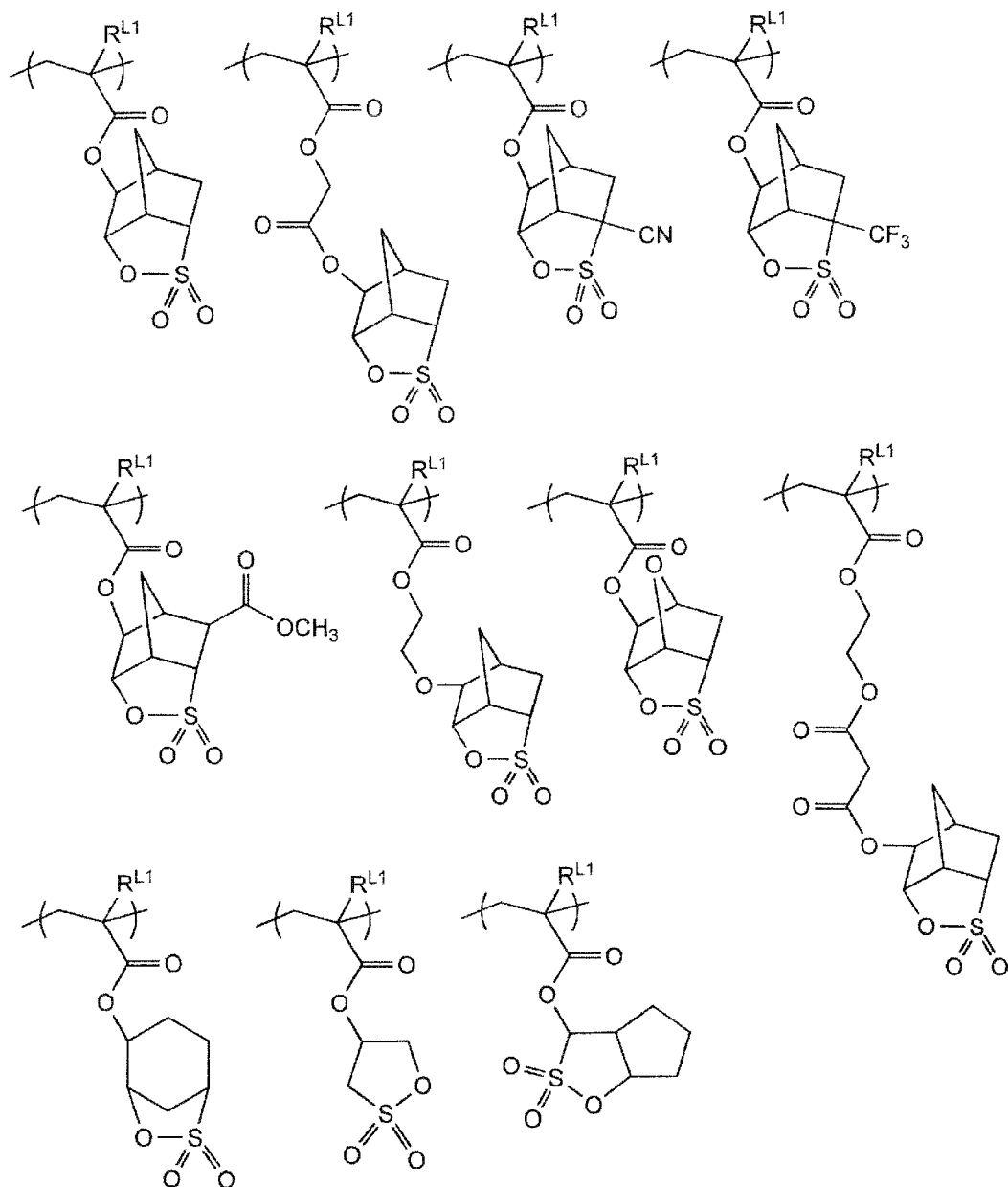
[0044]

[化11]



[0045]

[化12]



[0046] 上記式中、 R^{L1} は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。

[0047] 構造単位 (I-I-I) としては、これらの中で、ラクトン構造を含む構造単位が好ましく、ノルボルナンラクトン構造を含む構造単位及びシアノノルボルナンラクトン-イル (メタ) アクリレートに由来する構造単位がより好ましい。

[0048] [A1] 重合体が構造単位 (I-I-I) を有する場合、構造単位 (I-I-I)

の含有割合の下限としては、[A 1] 重合体を構成する全構造単位に対して、10モル%が好ましく、30モル%がより好ましく、40モル%がさらに好ましい。上記含有割合の上限としては、70モル%が好ましく、60モル%がより好ましく、55モル%がさらに好ましい。上記含有割合を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物のナノエッジラフネス性能をさらに向上させることができる。またパターンの基板への密着性をさらに向上させることができる。

[0049] [その他の構造単位]

[A] 重合体は、構造単位(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)以外にもその他の構造単位を有してもよい。その他の構造単位としては、例えば極性基を含む構造単位、非解離性の炭化水素基を含む構造単位等が挙げられる。極性基としては、例えばアルコール性水酸基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホンアミド基等が挙げられる。非解離性の炭化水素基としては、例えば直鎖状のアルキル基等が挙げられる。その他の構造単位の含有割合の上限としては、20モル%が好ましく、10モル%がより好ましい。

[0050] [A 1] 重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)の下限としては、1,500が好ましく、2,000がより好ましく、4,000がさらに好ましく、5,000が特に好ましい。上記Mwの上限としては、50,000が好ましく、30,000がより好ましく、20,000がさらに好ましく、10,000が特に好ましい。[A] 重合体のMwを上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度及び限界解像性をより向上させることができる。

[0051] [A 1] 重合体のGPCによるポリスチレン換算数平均分子量(Mn)に対するMwの比(Mw/Mn)の上限としては、5が好ましく、3がより好ましく、2がさらに好ましい。上記比の下限は、通常1であり、1.1が好ましい。

[0052] 本明細書における重合体のMw及びMnは、以下の条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて測定される値である。

GPCカラム：東ソー社の「G2000HXL」2本、「G3000HXL」1本、「G4000HXL」1本

カラム温度：40℃

溶出溶媒：テトラヒドロフラン（和光純薬工業社）

流速：1.0 mL/分

試料濃度：1.0質量%

試料注入量：100 μL

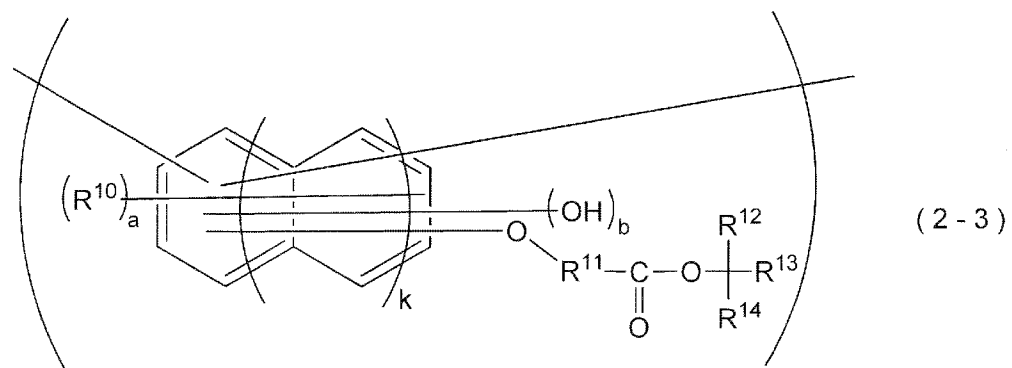
検出器：示差屈折計

標準物質：単分散ポリスチレン

[0053] [[A2] 重合体]

[A2] 重合体は、構造単位(1)を有するカリックスアレーンである。当該感放射線性組成物は、[A2] 重合体を含有することで、ナノエッジラフネス性能をより向上させることができる。[A2] 重合体における構造単位(1)としては、例えば下記式(2-3)で表される構造単位（以下、「構造単位(1-3)」ともいう）等が挙げられる。[A2] 重合体は、構造単位(1)が鎖状炭化水素基で連結された構造を有する。

[0054] [化13]



[0055] 上記式(2-3)中、 R^{10} は、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基である。 R^{11} は、単結合又は炭素数1～10の2価の炭化水素基である。 R^{12} は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価

の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の脂環構造を表す。aは、0～6の整数である。bは、0～6の整数である。但し、a+bは5以下である。kは、0又は1である。aが2以上の場合、複数の R^{10} は同一でも異なってもよい。

[0056] R^{10} で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基及び炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基としては、例えば後述する[C]化合物の式(1)の R^1 として例示した1価の炭化水素基と同様の基、この基の結合手側の末端に酸素原子を含む基等がそれぞれ挙げられる。

[0057] R^{10} としては、オキシ炭化水素基が好ましく、アルコキシ基がより好ましく、メトキシ基がさらに好ましい。

[0058] R^{11} で表される炭素数1～10の2価の炭化水素基としては、例えば R^{10} で表される炭素数1～20の1価の炭化水素基として例示した基から1個の水素原子を除いた基のうち、炭素数1～10のもの等が挙げられる。

[0059] R^{11} としては、単結合及びアルカンジイル基が好ましく、メタンジイル基がより好ましい。

[0060] R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} で表されるそれぞれの基としては、上記式(2-1)の R^3 、 R^4 及び R^5 として例示した各基と同様のもの等が挙げられる。

[0061] aとしては、0～2の整数が好ましく、1がより好ましい。bとしては、0～2の整数が好ましく、1がより好ましい。

[0062] [A2]重合体は、構造単位(1)以外にも、他の構造単位を有してもよい。他の構造単位としては、例えばフェノール性水酸基を含む構造単位等が挙げられる。

[0063] [A2]重合体の分子量の下限としては、500が好ましく、1,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。上記分子量の上限としては、3,000が好ましく、2,000がより好ましく、1,500がさらに好ましい。[A2]重合体の分子量を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度及びナノエッジラフネス性能をさらに向上させることができ

る。

[0064] [A] 重合体の含有量の下限としては、当該感放射線性組成物の全固形分に対して、70質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、85質量%がさらに好ましい。

[0065] < [A] 重合体の合成方法 >

[A1] 重合体は、例えば各構造単位を与える単量体を、ラジカル重合開始剤等を用い、適当な溶媒中で重合することにより合成できる。

[0066] ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレート等のアゾ系ラジカル開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の過氧化物系ラジカル開始剤等が挙げられる。これらの中で、AIBN及びジメチル2, 2'-アゾビスイソブチレートが好ましく、AIBNがより好ましい。これらのラジカル開始剤は1種単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0067] 重合に使用される溶媒としては、例えば

n-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ノナン、*n*-デカン等のアルカン類；

シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；

クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブromid、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；

酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、プロピオン酸メチル等の飽和カルボン酸エステル類；

アセトン、メチルエチルケトン、4-メチル-2-ペンタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；

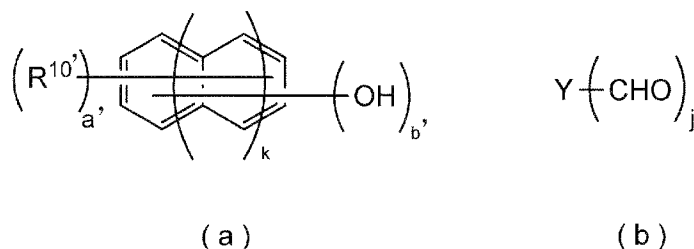
テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；

メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール等のアルコール類等が挙げられる。これらの重合に使用される溶媒は、1種単独で又は2種以上を併用してもよい。

[0068] 重合における反応温度の下限としては、40℃が好ましく、50℃がより好ましい。上記反応温度の上限としては、150℃が好ましく、120℃がより好ましい。重合体における反応時間の下限としては、1時間が好ましく、2時間がより好ましい。上記反応時間の上限としては、48時間が好ましく、24時間がより好ましい。

[0069] [A2] 重合体は、例えば下記式(a)で表されるフェノール性水酸基を有する化合物と、下記式(b)で表されるアルデヒドとを、トリフルオロ酢酸等の酸の存在下、クロロホルム等の溶媒中で反応させ、得られた化合物を、炭酸カリウム等の塩基存在下、N-メチルピロリドン等の溶媒中で、2-ブロモアセチロキシー-2-メチルアダマンタン等の酸解離性基を与える化合物と反応させることにより合成することができる。

[0070] [化14]



[0071] 上記式(a)中、R^{10'}は、炭素数1～20の炭化水素基である。a'は、0～7の整数である。b'は、1～7の整数である。但し、a' + b'は8以下である。kは、0又は1である。a'が2以上の場合、複数のR^{10'}は同一でも異なってもよい。

上記式（b）中、Yは、置換若しくは非置換の炭素数1～30のj価の炭化水素基又は水素原子である。jは、1又は2である。

[0072] jとしては、2が好ましい。Yとしては、非置換の2価の炭化水素基が好ましく、アルカンジイル基がより好ましく、プロパンジイル基がさらに好ましい。

[0073] < [B] 酸発生体 >

[B] 酸発生体は、露光により酸を発生する物質である。この発生した酸により[A]重合体の構造単位（I）が有する酸解離性基等が解離してカルボキシ基、フェノール性水酸基等が生じ、[A]重合体の現像液への溶解性が変化するため、当該感放射線性組成物から、パターンを形成することができる、当該感放射線性組成物における[B]酸発生体の含有形態としては、後述するような低分子化合物の形態（以下、適宜「[B]酸発生剤」ともいう）でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0074] [B]酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物、N-スルホニルオキシミド化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物等が挙げられる。

[0075] オニウム塩化合物としては、例えばスルホニウム塩、テトラヒドロチオフェニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。

[0076] [B]酸発生剤の具体例としては、例えば特開2009-134088号公報の段落[0080]～[0113]に記載されている化合物等が挙げられる。

[0077] スルホニウム塩としては、例えばトリ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、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェ

ニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-シクロヘキシ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、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-シクロヘキシルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、4-メタンスルホニ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、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、4-メタンスルホニルフェニルジフェニルスルホニウムカンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロー 6- (1-アダマンタンカルボニロキシ) -ヘキサノー 1-スルホネート等が挙げられる。

[0078] テトラヒドロチオフェニウム塩としては、例えば 1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロー n-ブタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロー n-オクタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

ルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (6-n-ブトキシナフタレン-2-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

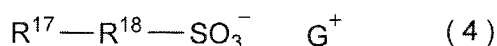
[0079] ヨードニウム塩としては、例えばジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト

ー2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムカンファースルホネート等が挙げられる。

[0080] N-スルホニルオキシイミド化合物としては、例えばN-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(3-テトラシクロ[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}]ドデカニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等を挙げることができる。

[0081] [B] 酸発生剤としては、下記式(4)で表される化合物を用いることができる。[B] 酸発生剤が下記構造を有することで、[A] 重合体等が有する極性構造との相互作用等により、露光により発生する酸のレジスト膜中の拡散長がより適度に短くなると考えられその結果、当該感放射線性組成物のレジスト諸性能をより向上させることができる。

[0082] [化15]



[0083] 上記式(4)中、R¹⁷は、環員数6以上の脂環構造を含む1価の基又は環員数6以上の脂肪族複素環構造を含む1価の基である。R¹⁸は、炭素数1~10のフッ素化アルカンジイル基である。G⁺は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。

[0084] 上記 R¹⁷で表される環員数 6 以上の脂環構造を含む 1 価の基としては、例えば

シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロドデシル基等の単環のシクロアルキル基；

シクロオクテニル基、シクロデセニル基等の単環のシクロアルケニル基；

ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロデシル基等の多環のシクロアルキル基；

ノルボルネニル基、トリシクロデセニル基等の多環のシクロアルケニル基等が挙げられる。

[0085] 上記 R¹⁷で表される環員数 6 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基としては、例えば

ノルボルナンラクトン-イール基等のラクトン構造を含む基；

ノルボルナンスルトン-イール基等のスルトン構造を含む基；

オキサシクロヘプチル基、オキサンボルニル基等の酸素原子含有複素環基；

アザシクロヘキシル基、アザシクロヘプチル基、ジアザビシクロオクタン-イール基等の窒素原子含有複素環基；

チアシクロヘプチル基、チアノルボルニル基等のイオウ原子含有複素環基等が挙げられる。

[0086] R¹⁷で表される基の環員数の下限としては、7 が好ましく、8 がより好ましく、9 がさらに好ましい。上記環員数の上限としては、15 が好ましく、13 がより好ましく、11 がさらに好ましい。R¹⁷で表される基の環員数を上記範囲とすることで、上述の酸の拡散長をさらに適度に短くなると考えられ、その結果、当該感放射線性組成物のレジスト諸性能をさらに向上させることができる。

[0087] R¹⁷としては、これらの中で、環員数 9 以上の脂環構造を含む 1 価の基及び環員数 9 以上の脂肪族複素環構造を含む 1 価の基が好ましく、アダマンチル基、ヒドロキシアダマンチル基、ノルボルナンラクトン-イール基及び 5-

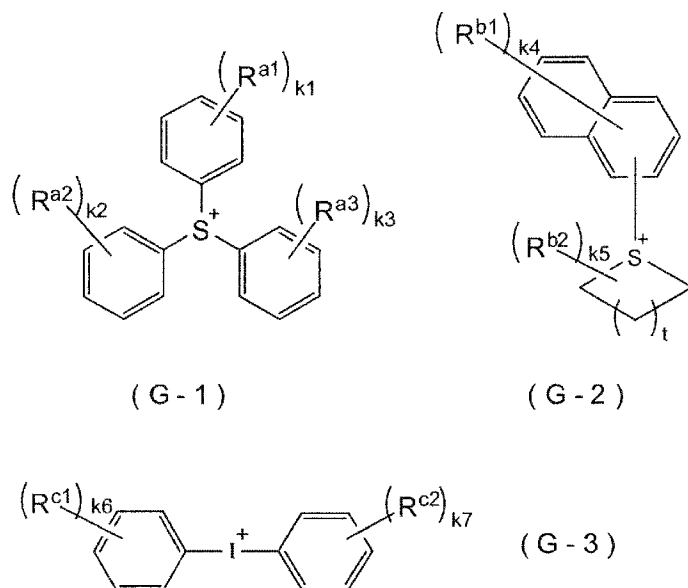
オキソー４－オキサトリシクロ〔４．３．１．１^３，^８〕ウンデカン－イル基がより好ましく、アダマンチル基がさらに好ましい。

[0088] 上記 R¹⁸で表される炭素数１～１０のフッ素化アルカンジイル基としては、例えばメタンジイル基、エタンジイル基、プロパンジイル基等の炭素数１～１０のアルカンジイル基が有する水素原子の１個以上をフッ素原子で置換した基等が挙げられる。これらの中で、SO₃⁻基に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基が好ましく、SO₃⁻基に隣接する炭素原子に２個のフッ素原子が結合しているフッ素化アルカンジイル基がより好ましく、１，１－ジフルオロメタンジイル基、１，１－ジフルオロエタンジイル基、１，１，３，３，３－ペンタフルオロ－１，２－プロパンジイル基、１，１，２，２－テトラフルオロエタンジイル基、１，１，２，２－テトラフルオロブタンジイル基及び１，１，２，２－テトラフルオロヘキサンジイル基がさらに好ましい。

[0089] 上記 G⁺で表される１価の感放射線性オニウムカチオンは、露光光の照射により分解するカチオンである。露光部では、この感放射線性オニウムカチオンの分解により生成するプロトンと、スルホネートアニオンとからスルホン酸を生じる。上記 X⁺で表される１価の感放射線性オニウムカチオンとしては、例えば S、I、O、N、P、Cl、Br、F、As、Se、Sn、Sb、Te、Bi 等の元素を含む感放射線性オニウムカチオンが挙げられる。元素として S（イオウ）を含むカチオンとしては、例えばスルホニウムカチオン、テトラヒドロチオフェニウムカチオン等が挙げられ、元素として I（ヨウ素）を含むカチオンとしては、ヨードニウムカチオン等が挙げられる。これらの中で、下記式（G－１）で表されるスルホニウムカチオン、下記式（G－２）で表されるテトラヒドロチオフェニウムカチオン及び下記式（G－３）で表されるヨードニウムカチオンが好ましい。

[0090]

[化16]



[0091] 上記式 (G-1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 及び R^{a3} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^P$ 若しくは $-SO_2-R^Q$ であるか、又はこれらの基のうちの 2 つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 R^P 及び R^Q は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数 1 ～ 12 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数 5 ～ 25 の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数 6 ～ 12 の芳香族炭化水素基である。 $k1$ 、 $k2$ 及び $k3$ は、それぞれ独立して 0 ～ 5 の整数である。 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 並びに R^P 及び R^Q がそれぞれ複数の場合、複数の $R^{a1} \sim R^{a3}$ 並びに R^P 及び R^Q はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0092] 上記式 (G-2) 中、 R^{b1} は、置換若しくは非置換の炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置換の炭素数 6～8 の芳香族炭化水素基である。 $k4$ は 0～7 の整数である。 R^{b1} が複数の場合、複数の R^{b1} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b1} は、互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 R^{b2} は、置換若しくは非置換の炭素数 1～7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は置換若しくは非置

換の炭素数6若しくは7の芳香族炭化水素基である。 k_5 は、0～6の整数である。 R^{b2} が複数の場合、複数の R^{b2} は同一でも異なってもよく、また、複数の R^{b2} は互いに合わせられ構成される環構造を表してもよい。 t は、0～3の整数である。

[0093] 上記式(G-3)中、 R^{c1} 及び R^{c2} は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基、 $-OSO_2-R^R$ 若しくは $-SO_2-R^S$ であるか、又はこれらの基のうちの2つ以上が互いに合わせられ構成される環構造を表す。 R^R 及び R^S は、それぞれ独立して、置換若しくは非置換の炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、置換若しくは非置換の炭素数5～25の脂環式炭化水素基又は置換若しくは非置換の炭素数6～12の芳香族炭化水素基である。 k_6 及び k_7 は、それぞれ独立して0～5の整数である。 R^{c1} 、 R^{c2} 、 R^R 及び R^S がそれぞれ複数の場合、複数の R^{c1} 、 R^{c2} 、 R^R 及び R^S はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0094] 上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} で表される非置換の直鎖状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基等が挙げられる。

上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} で表される非置換の分岐状のアルキル基としては、例えば i -プロピル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基等が挙げられる。

上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{c1} 及び R^{c2} で表される非置換の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等が挙げられる。

上記 R^{b1} 及び R^{b2} で表される非置換の芳香族炭化水素基としては、例えばフェニル基、トリル基、ベンジル基等が挙げられる。

[0095] 上記アルキル基及び芳香族炭化水素基が有する水素原子を置換していてもよい置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子

等のハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アシル基、アシロキシ基等が挙げられる。これらの中で、ハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0096] 上記 $R^{a1} \sim R^{a3}$ 、 R^{b1} 、 R^{b2} 、 R^{c1} 及び R^{c2} としては、非置換の直鎖状又は分岐状のアルキル基、フッ素化アルキル基、非置換の 1 価の芳香族炭化水素基、 $-\text{OSO}_2-\text{R}''$ 及び $-\text{SO}_2-\text{R}''$ が好ましく、フッ素化アルキル基及び非置換の 1 価の芳香族炭化水素基がより好ましく、フッ素化アルキル基がさらに好ましい。 R'' は、非置換の 1 価の脂環式炭化水素基又は非置換の 1 価の芳香族炭化水素基である。

[0097] 上記式 (G-1) における k_1 、 k_2 及び k_3 としては、0～2 の整数が好ましく、0 及び 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

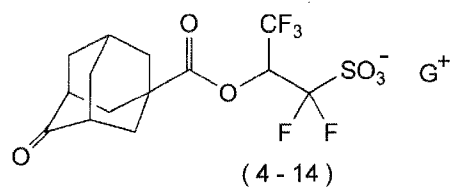
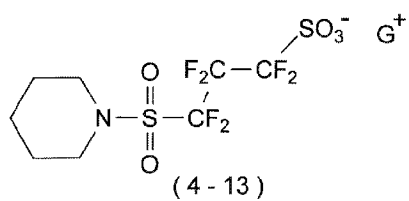
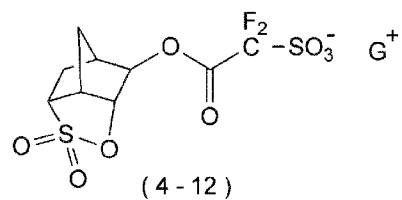
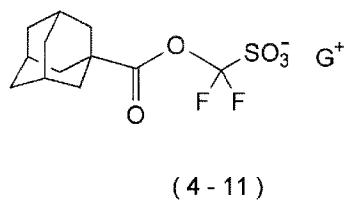
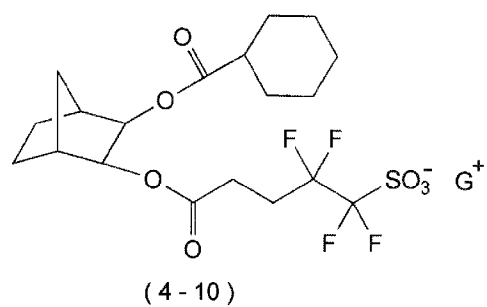
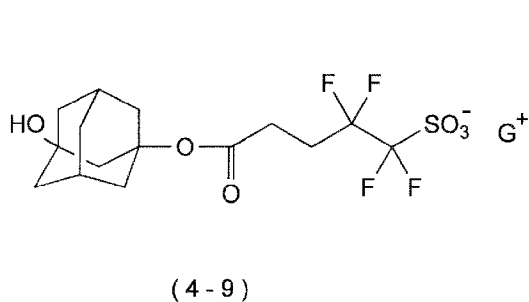
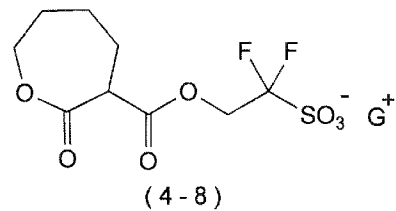
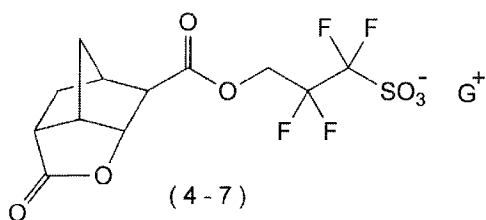
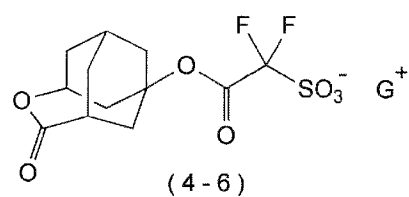
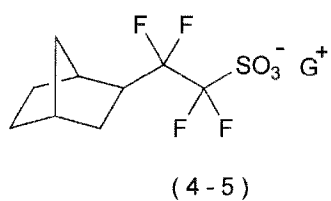
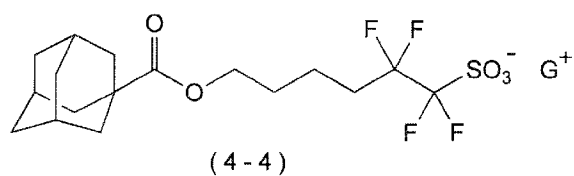
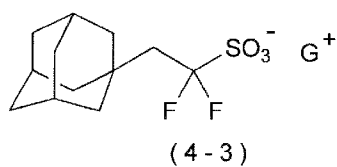
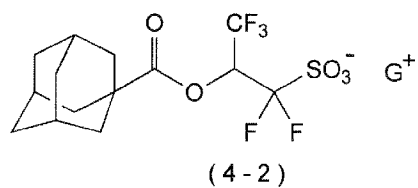
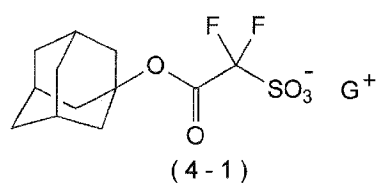
上記式 (G-2) における k_4 としては、0～2 の整数が好ましく、0 及び 1 がより好ましく、1 がさらに好ましい。 k_5 としては、0～2 の整数が好ましく、0 及び 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

上記式 (G-3) における k_6 及び k_7 としては、0～2 の整数が好ましく、0 及び 1 がより好ましく、0 がさらに好ましい。

[0098] 上記式 (4) で表される酸発生剤としては例えば下記式 (4-1)～(4-14) で表される化合物 (以下、「化合物 (4-1)～(4-14)」ともいう) 等が挙げられる。

[0099]

[化17]

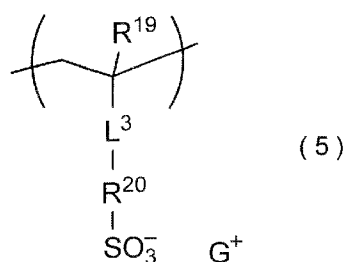


[0100] 上記式 (4-1) ~ (4-14) 中、G⁺は、上記式 (4) と同義である。

[0101] [B] 酸発生剤としては、オニウム塩化合物が好ましく、スルホニウム塩がより好ましく、トリフェニルスルホニウム塩がさらに好ましく、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-*n*-ブタンスルホネート及び化合物（4-14）が特に好ましい。

[0102] また、[B] 酸発生体としては、下記式（5）で表される構造単位を有する重合体等の酸発生体の構造が重合体の一部として組み込まれた重合体も好ましい。

[0103] [化18]



[0104] 上記式（5）中、 R^{19} は、水素原子又はメチル基である。 L^3 は、単結合、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{Ar}-$ 、 $-\text{COO}-\text{Ar}-$ 又は $-\text{Ar}-\text{OSO}_2-$ である。 Ar は、炭素数6～20の置換又は非置換のアレーンジイル基である。 R^{20} は、炭素数1～10のフッ素化アルカンジイル基である。 G^+ は、1価の感放射線性オニウムカチオンである。

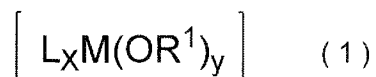
[0105] [B] 酸発生体が[B] 酸発生剤の場合、[B] 酸発生剤の含有量の下限としては、[A] 重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、1質量部がより好ましく、5質量部がさらに好ましく、10質量部が特に好ましく、20質量部がさらに特に好ましい。上記含有量の上限としては、50質量部が好ましく、40質量部以下がより好ましく、35質量部以下がさらに好ましく、32質量部が特に好ましい。[B] 酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度をさらに向上させることができる。[B] 酸発生体は、1種又は2種以上を用いることができる。

[0106] <[C] 化合物>

[C] 化合物は、下記式（1）で表される化合物である。当該感放射線性

組成物は、[A] 重合体及び[B] 酸発生体に加えて、[C] 化合物を含有することにより、感度、ナノエッジラフネス性能、保存安定性及び限界解像性が高まる。当該感放射線性組成物が上記構成を有することで上記効果を奏する理由については必ずしも明確ではないが、例えば以下のように推察することができる。すなわち、[C] 化合物の単核金属錯体の作用により、露光光から二次電子が生じ、この二次電子と[B] 酸発生体とから酸が発生する。その結果、当該感放射線性組成物の感度を向上させることができる。また、[C] 化合物は配位子としてオキシ炭化水素基を有する単核の金属錯体であるため、比較的安定に存在することができると考えられ、感放射線性組成物の保存安定性を優れたものに維持することができる。加えて、金属の凝集等が起こり難いので、パターンのナノエッジラフネスを小さくすることができる。またさらに、[C] 化合物がアルコキシ配位子を有することで、パターンの基板への密着性を高め、倒れ限界下限寸法を小さくでき、その結果、限界解像度を向上させることができると考えられる。

[0107] [化19]



[0108] 上記式(1)中、Mは、金属原子である。Lは、OR¹以外の配位子である。R¹は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。xは、0～5の整数である。yは、1～6の整数である。但し、x+yは6以下である。xが2以上の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。yが2以上の場合、複数のR¹は同一でも異なってもよい。

[0109] Mの金属原子としては、例えば第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、第14族の金属原子等が挙げられる。これらの中で、二次電子の発生をより促進すると考えられ、感度をより向上させることができる観点から、第4族、第5族、第6族及び第14族の金属原子が好ましく、第5族、第6族及び第14族の

金属原子がより好ましい。

[0110] 金属原子としては、二次電子の発生をさらに促進すると考えられ、感度をさらに向上させることができる観点から、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、タングステン及びスズが好ましく、ハフニウム、タンタル及びスズがより好ましい。

[0111] しで表される配位子としては、単座配位子及び多座配位子が挙げられる。

[0112] 単座配位子としては、例えばヒドロキシ配位子 (OH)、カルボキシ配位子 (COOH)、アミド配位子、アシロキシ配位子、アミン配位子等が挙げられる。

[0113] アミド配位子としては、例えば無置換アミド配位子 (NH₂)、メチルアミド配位子 (NHMe)、ジメチルアミド配位子 (NMe₂)、ジエチルアミド配位子 (NEt₂)、ジプロピルアミド配位子 (NPr₂) 等が挙げられる。

[0114] アシロキシ配位子としては、例えばホルミルオキシ配位子、アセチルオキシ配位子、プロピオニルオキシ配位子、ステアロイルオキシ配位子、アクリルオキシ配位子等が挙げられる。

[0115] アミン配位子としては、例えばピリジン配位子、トリメチルアミン配位子、ピペリジン配位子等が挙げられる。

[0116] 多座配位子としては、例えばヒドロキシ酸エステル、 β -ジケトン、 β -ケトエステル、 β -ジカルボン酸エステル、 α -アシルフェノール、 π 結合を有する炭化水素、ジホスフィン、アンモニア等が挙げられる。

[0117] ヒドロキシ酸エステルとしては例えばグリコール酸エステル、乳酸エステル、2-ヒドロキシシクロヘキサン-1-カルボン酸エステル、サリチル酸エステル等が挙げられる。

[0118] β -ジケトンとしては、例えばアセチルアセトン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサンジオン等が挙げられる。

[0119] β -ケトエステルとしては、例えばアセト酢酸エステル、 α -アルキル置換アセト酢酸エステル、 β -ケトペンタン酸エステル、ベンゾイル酢酸エス

テル、1, 3-アセトンジカルボン酸エステル等が挙げられる。

[0120] β -ジカルボン酸エステルとしては、例えばマロン酸ジエステル、 α -アルキル置換マロン酸ジエステル、 α -シクロアルキル置換マロン酸ジエステル、 α -アリール置換マロン酸ジエステル等が挙げられる。

[0121] α -アシルフェノールとしては、例えば α -ヒドロキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0122] π 結合を有する炭化水素としては、例えば
エチレン、プロピレン等の鎖状オレフィン；
シクロペンテン、シクロヘキセン、ノルボルネン等の環状オレフィン；
ブタジエン、イソプレン等の鎖状ジエン；
シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ペンタメチルシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、ノルボルナジエン等の環状ジエン；
ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、ナフタレン、インデン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。

[0123] ジホスフィンとしては、例えば1, 1-ビス（ジフェニルホスフィノ）メタン、1, 2-ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン、1, 3-ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン、2, 2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1, 1'-ビナフチル、1, 1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン等が挙げられる。

[0124] Lで表される配位子としては、アシロキシ配位子、アミン配位子、 β -ジケトン、 α -アシルフェノール及び π 結合を有する炭化水素が好ましく、アセチルオキシ配位子、ステアロイルオキシ配位子、ピリジン、アセチルアセトン、3, 3-ジメチル-3, 5-ヘキサジオン、 α -ヒドロキシアセトフェノン及びシクロペンタジエンがより好ましい。

[0125] [C]化合物のOR¹配位子のR¹で表される炭素数1~20の1価の炭化水素基としては、例えば炭素数1~20の1価の鎖状炭化水素基、炭素数3~20の1価の脂環式炭化水素基、炭素数6~20の1価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0126] 炭素数 1 ～ 20 の 1 価の鎖状炭化水素基としては、例えば
メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等のアルキル基；
エチニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基等のアルケニル基；

エチニル基、プロピニル基、ブチニル基、ペンチニル基等のアルキニル基
などが挙げられる。

[0127] 炭素数 3 ～ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基としては、例えば
シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
基、ノルボルニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基；
シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘ
キセニル基、ノルボルネニル基等のシクロアルケニル基などが挙げられる。

[0128] 炭素数 6 ～ 20 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、例えば
フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等のアリ
ール基；
ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等のアラルキル基などが挙
げられる。

[0129] R^1 としては、当該感放射線性組成物の感度をより向上させる観点から、鎖
状炭化水素基及び芳香族炭化水素基が好ましく、アルキル基及びアリール基
がより好ましく、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル
基及び 3, 5-ジメチルフェニル基がさらに好ましく、*i*-プロピル基、*tert*-
ブチル基及びフェニル基が特に好ましい。

[0130] x としては、1 ～ 5 の整数が好ましく、1 ～ 3 の整数がより好ましく、1
及び 2 がさらに好ましく、1 が特に好ましい。 x を上記範囲とすることで、
当該感放射線性組成物の保存安定性をより向上させることができる。 y とし
ては、1 ～ 4 の整数が好ましく、2 ～ 4 の整数がより好ましい。 y を上記範
囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度をより向上させることができ
る。

[0131] [C] 化合物としては、例えば

チタン化合物として、チタン・テトラ n -プロポキシド、チタン・テトラ n -ブトキシド、チタン・テトラ i -プロポキシド、チタン・アミノプロピル・トリメトキシド、チタン・トリ n -ブトキシド・ステアレート、チタン・トリエトキシド・モノ（アセチルアセトナート）、チタン・トリ n -プロポキシド・モノ（アセチルアセトナート）、チタン・トリ i -プロポキシド・モノ（アセチルアセトナート）、チタン・ジイソプロポキシド・ビス（アセチルアセトナート）、チタン・ジ n -ブトキシド・ビス（アセチルアセトナート）等が、

ジルコニウム化合物として、ジルコニウム・テトラ n -プロポキシド、ジルコニウム・テトラ n -ブトキシド、ジルコニウム・2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル・トリメトキシド、ジルコニウム・ γ -グリシドキシプロピル・トリメトキシド、ジルコニウム・3-イソシアノプロピル・トリメトキシド、ジルコニウム・3-メタクリロキシプロピル・トリメトキシド、ジルコニウム・アミノプロピル・トリエトキシド、ジルコニウム・3-イソシアノプロピル・トリエトキシド、ジルコニウム・トリエトキシド・モノ（アセチルアセトナート）、ジルコニウム・トリ n -プロポキシド・モノ（アセチルアセトナート）、ジルコニウム・トリ i -プロポキシド・モノ（アセチルアセトナート）、ジルコニウム・トリブトキシド・モノ（アセチルアセトナート）、ジルコニウム・ジ n -ブトキシド・ビス（アセチルアセトナート）、ジルコニウム・トリ（3-アクリロキシプロピル）・モノメトキシド等が、

ハフニウム化合物として、ハフニウム・テトラエトキシド、ハフニウム・テトライソプロポキシド、ハフニウム・ジ t -ブトキシド・ビス（2，2-ジメチル-3，5-ヘキサジオナート）等が、

タンタル化合物として、タンタル・ペンタエトキシド、タンタル・テトラフェノキシド・（2-アセチルフェノラート）等が、

タングステン化合物として、タングステン・ペンタメトキシド、タングス

テン・ヘキサエトキシド、タングステン・ペンタシクロジエニル・テトラ（3，5－ジメチルフェノキシド）等が、

スズ化合物として、スズ・テトラメトキシド、スズ・テトラｔ－ブトキシド、スズ・ピリジン・トリｔ－ブトキシド・モノアセテート等が挙げられる。

[0132] [C] 化合物としては、これらの中で、チタン・トリｎ－ブトキシド・ステアレート、チタン・ジイソプロポキシド・ビス（アセチルアセトナート）、チタン・テトラｉ－プロポキシド、ジルコニウム・トリブトキシド・モノ（アセチルアセトナート）、ハフニウム・ジｔ－ブトキシド・ビス（2，2－ジメチルー3，5－ヘキサンジオナート）、ハフニウム・テトライソプロポキシド、タンタル・テトラフェノキシド・（2－アセチルフェノラート）、タングステン・ペンタシクロジエニル・テトラ（3，5－ジメチルフェノキシド）及びスズ・ピリジン・トリｔ－ブトキシド・アセテートが好ましい。

[0133] [A] 重合体100質量部に対する[C]化合物の含有量の下限としては、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましく、2質量部が特に好ましく、4質量部がさらに特に好ましい。上記含有量の上限としては、50質量部が好ましく、40質量部がより好ましく、30質量部がさらに好ましく、20質量部が特に好ましく、15質量部がさらに特に好ましい。

[0134] [B] 酸発生体が[B]酸発生剤である場合、[B]酸発生剤100質量部に対する[C]化合物の含有量の下限としては、1質量部が好ましく、4質量部がより好ましく、7質量部がさらに好ましく、9質量部が特に好ましい。上記含有量の上限としては、100質量部が好ましく、70質量部がより好ましく、50質量部がさらに好ましく、30質量部が特に好ましい。

[0135] [C] 化合物の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物は、感度、ナノエッジラフネス性能及び限界解像性をさらに高めることができる。当該感放射線性組成物は、[C]化合物を1種のみ含有してもよく、2

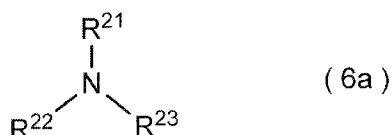
種以上含有してもよい。

[0136] < [D] 酸拡散制御体 >

当該感放射線性組成物は、必要に応じて、[D] 酸拡散制御体を含有してもよい。[D] 酸拡散制御体は、露光により[B] 酸発生体から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する効果を奏する。また、感放射線性組成物の貯蔵安定性がさらに向上すると共に、レジストとしての解像度がより向上する。さらに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れた感放射線性組成物が得られる。[D] 酸拡散制御体の当該感放射線性組成物における含有形態としては、遊離の化合物（以下、適宜「[D] 酸拡散制御剤」という）の形態でも、重合体の一部として組み込まれた形態でも、これらの両方の形態でもよい。

[0137] [D] 酸拡散制御剤としては、例えば下記式（6 a）で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」ともいう）、同一分子内に窒素原子を2個有する化合物（以下、「含窒素化合物（II）」ともいう）、窒素原子を3個有する化合物（以下、「含窒素化合物（III）」ともいう）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

[0138] [化20]



[0139] 上記式（6 a）中、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

[0140] 含窒素化合物（I）としては、例えばn-ヘキシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリn-ペンチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン等の芳

香族アミン類等が挙げられる。

[0141] 含窒素化合物 (I I) としては、例えばエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

[0142] 含窒素化合物 (I I I) としては、例えばポリエチレンジイミン、ポリアリルアミン等のポリアミン化合物；ジメチルアミノエチルアクリルアミド等の重合体等が挙げられる。

[0143] アミド基含有化合物としては、例えばホルムアミド、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N - メチルピロリドン等が挙げられる。

[0144] ウレア化合物としては、例えば尿素、メチルウレア、1, 1 - ジメチルウレア、1, 3 - ジメチルウレア、1, 1, 3, 3 - テトラメチルウレア、1, 3 - ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等が挙げられる。

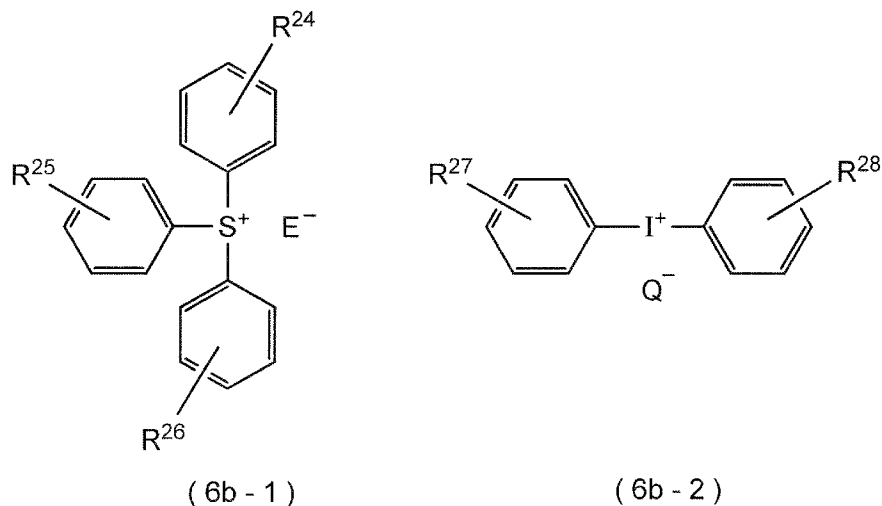
[0145] 含窒素複素環化合物としては、例えばピリジン、2 - メチルピリジン等のピリジン類；N - プロピルモルホリン、N - (ウンデカン - 1 - イルカルボニルオキシエチル) モルホリン等のモルホリン類；ピラジン、ピラゾール等が挙げられる。

[0146] また上記含窒素有機化合物として、酸解離性基を有する化合物を用いることもできる。このような酸解離性基を有する含窒素有機化合物としては、例えばN - t - ブトキシカルボニルピペリジン、N - t - ブトキシカルボニルイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N - t - ブトキシカルボニル - 2 - フェニルベンズイミダゾール、N - (t - ブトキシカルボニル) ジ - n - オクチルアミン、N - (t - ブトキシカルボニル) ジエタノールアミン、N - (t - ブトキシカルボニル) ジシクロヘキシルアミン、N - (t - ブトキシカルボニル) ジフェニルアミン、N - t - ブトキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン、N - t - アミルオキシカルボニル - 4 - ヒドロキシピペリジン等が挙げられる。

[0147] また、[D] 酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩

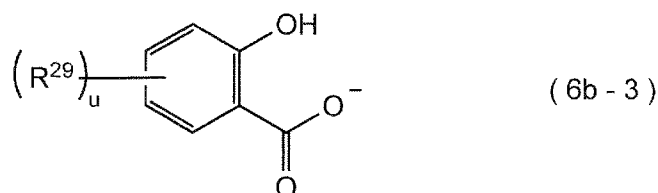
壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物等が挙げられる。オニウム塩化合物としては、例えば下記式（6b-1）で表されるスルホニウム塩化合物、下記式（6b-2）で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0148] [化21]



[0149] 上記式（6b-1）及び式（6b-2）中、 $\text{R}^{24} \sim \text{R}^{28}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基又はハロゲン原子である。 E^- 及び Q^- は、それぞれ独立して、 OH^- 、 $\text{R}^\beta\text{-COO}^-$ 、 $\text{R}^\beta\text{-SO}_3^-$ 又は下記式（6b-3）で表されるアニオンである。但し、 R^β は、アルキル基、アリール基又はアラルキル基である。

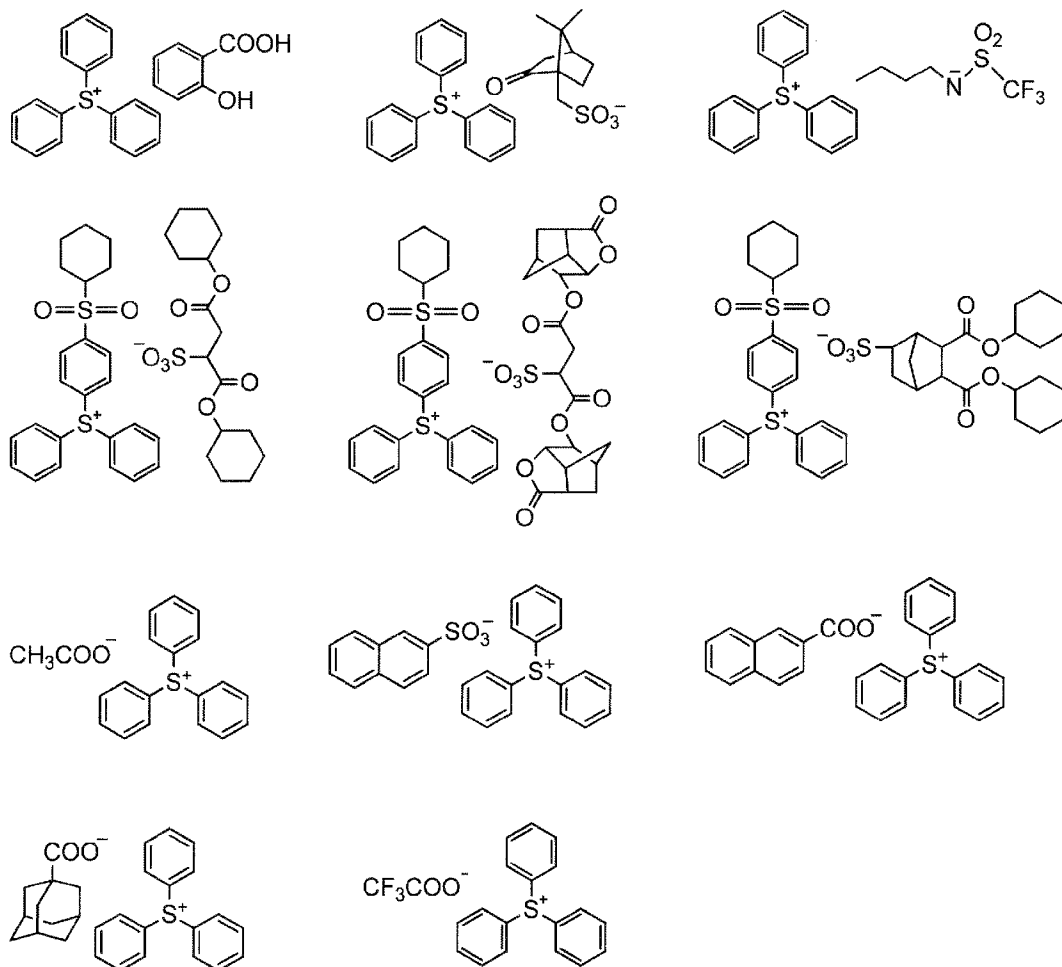
[0150] [化22]



[0151] 上記式（6b-3）中、 R^{29} は、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、又は炭素数1～12の直鎖状若しくは分岐状のアルコキシ基である。 u は、0～2の整数である。 u が2の場合、2つの R^{29} は同一でも異なっていて

もよい。

[0152] [化23]



[0153] 上記光崩壊性塩基としては、これらの中で、スルホニウム塩が好ましく、トリアリールスルホニウム塩がより好ましく、トリフェニルスルホニウムサリチレート及びトリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネートがさらに好ましい。

[0154] 当該感放射線性組成物が〔D〕酸拡散制御体を含む場合、〔D〕酸拡散制御体が〔D〕酸拡散制御剤である場合、〔D〕酸拡散制御体の含有量の下限としては、〔A〕重合体100質量部に対して、0.1質量部が好ましく、0.5質量部がより好ましく、1質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、20質量部が好ましく、15質量部がより好ましく、10質量部がさらに好ましく、7質量部が特に好ましい。〔D〕酸拡散制御剤の

含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の解像性、保存安定性等を向上させることができる。

[0155] < [E] 溶媒 >

当該感放射線性組成物は、通常、[E] 溶媒を含有する。[E] 溶媒は、少なくとも[A] 重合体、[B] 酸発生体、[C] 化合物及び所望により含有される[D] 酸拡散制御体等を溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。

[0156] [E] 溶媒としては、例えばアルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒、エステル系溶媒、炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0157] アルコール系溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*so-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*so-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*so-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*tert*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、3-ヘプタノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フルフリルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコール等のモノアルコール系溶媒；

エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 4-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール、2, 4-ヘプタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール等の多価アル

コール系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル等の多価アルコール部分エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0158] エーテル系溶媒としては、例えば

ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のジアルキルエーテル系溶媒；

テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル系溶媒；

ジフェニルエーテル、アニソール（メチルフェニルエーテル）等の芳香環含有エーテル系溶媒等が挙げられる。

[0159] ケトン系溶媒としては、例えば

アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-isobutylケトン、2-ヘプタノン（メチル-n-pentylケトン）、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-isobutylケトン、トリメチルノナン等の鎖状ケトン系溶媒；

シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルシクロヘキサノン等の環状ケトン系溶媒；

2, 4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0160] アミド系溶媒としては、例えば

N, N'-ジメチルイミダゾリジノン、N-メチルピロリドン等の環状アミド系溶媒；

N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルプロピオンアミド等の鎖状アミド系溶媒等が挙げられる。

[0161] エステル系溶媒としては、例えば

酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i s o-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i s o-ブチル、酢酸s e c-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、酢酸s e c-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ニル等の酢酸エステル系溶媒；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノn-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコール部分エーテルアセテート系溶媒；

ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のカーボネート系溶媒；

ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i s o-アミル、シュウ酸ジエチル

、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*-ブチル、乳酸*n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。

[0162] 炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ペンタン、*i*so-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*so-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*so-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*so-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；

ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*so-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*so-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*so-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン等の芳香族炭化水素系溶媒等が挙げられる。

[0163] これらの中で、エステル系溶媒及びケトン系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテルアセテート系溶媒、乳酸エステル及び環状ケトン系溶媒がより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル及びシクロヘキサノンがさらに好ましい。当該感放射線性組成物は、

[E] 溶媒を1種又は2種以上含有していてもよい。

[0164] <その他の任意成分>

当該感放射線性組成物は、上記[A]～[E]成分以外にも、その他の任意成分として、例えばフッ素原子含有重合体、界面活性剤等を含有していてもよい。当該感放射線性組成物は、その他の任意成分をそれぞれ、1種又は2種以上含有していてもよい。

[0165] <フッ素原子含有重合体>

フッ素原子含有重合体は[A]重合体よりもフッ素原子含有率が大きい重合体である。当該感放射線性組成物がフッ素原子含有重合体を含有すると、レジスト膜を形成した際に、レジスト膜中のフッ素原子含有重合体の撥油性の特徴により、その分布がレジスト膜表面近傍に偏在化する傾向があり、液

浸露光等の際における酸発生体、酸拡散制御体等が液浸媒体に溶出することを抑制することができる。また、このフッ素原子含有重合体の撥水性的特徴により、レジスト膜と液浸媒体との前進接触角を所望の範囲に制御でき、バブル欠陥の発生を抑制することができる。さらに、レジスト膜と液浸媒体との後退接触角が高くなり、水滴が残らずに高速でのスキャン露光が可能となる。このように、当該感放射線性組成物は、フッ素原子含有重合体をさらに含有することで、液浸露光法に好適なレジスト膜を形成することができる。

[0166] フッ素原子含有重合体の含有量の下限としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、0.1 質量部が好ましく、0.5 質量部がより好ましく、1 質量部がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、20 質量部が好ましく、15 質量部がより好ましく、10 質量部がさらに好ましい。

[0167] [界面活性剤]

界面活性剤は、塗布性、ストリーション、現像性等を改良する効果を奏する。界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン *n*-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤；市販品としては、KP341（信越化学工業社）、ポリフロ-N_o. 75、同N_o. 95（以上、共栄社化学社）、エフトップEF301、同EF303、同EF352（以上、トーケムプロダクツ社）、メガファックF171、同F173（以上、DIC社）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム社）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（以上、旭硝子工業社）等が挙げられる。上記界面活性剤の含有量の上限としては、[A] 重合体 100 質量部に対して、2 質量部が好ましい。

[0168] <感放射線性組成物の調製方法>

当該感放射線性組成物は、例えば〔A〕重合体、〔B〕酸発生体、〔C〕化合物及び必要に応じてその他の任意成分並びに〔E〕溶媒を所定の割合で混合し、好ましくは、得られた混合物を孔径0.2 μm 程度のメンブランフィルターでろ過することにより調製することができる。当該感放射線性組成物の固形分濃度の下限としては、0.1質量％が好ましく、0.5質量％がより好ましく、1質量％がさらに好ましく、1.5質量％が特に好ましい。上記固形分濃度の上限としては、50質量％が好ましく、30質量％がより好ましく、10質量％がさらに好ましく、5質量％が特に好ましい。

[0169] 当該感放射線性組成物は、アルカリ現像液を用いるポジ型パターン形成用にも、有機溶媒を含有する現像液を用いるネガ型パターン形成用にも用いることができる。

[0170] ＜パターン形成方法＞

当該パターン形成方法は、膜を形成する工程（以下、「膜形成工程」ともいう）、上記膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）、及び上記露光された膜を現像する工程（以下、「現像工程」ともいう）を備える。当該パターン形成方法は、上記膜を当該感放射線性組成物により形成する。当該パターン形成方法によれば、上述の当該感放射線性組成物を用いているので、高い感度で、ナノエッジラフネスに優れるパターンを形成することができる。以下、各工程について説明する。

[0171] [膜形成工程]

本工程では、当該感放射線性組成物を用い、膜を形成する。膜の形成は、例えば感放射線性組成物を基板上に塗布することにより行うことができる。塗布方法としては特に限定されないが、例えば回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段を採用することができる。基板としては、例えばシリコンウエハ、アルミニウムで被覆されたウエハ等が挙げられる。具体的には、得られる膜が所定の厚さになるように感放射線性組成物を塗布した後、必要に応じてプレベーク（PB）することで塗膜中の溶媒を揮発させる。

[0172] 膜の平均膜みの下限としては、1 nmが好ましく、5 nmがより好ましく

、10nmがさらに好ましく、20nmが特に好ましい。上記平均厚みの上限としては、1,000nmが好ましく、200nmがより好ましく、100nmがさらに好ましく、50nmが特に好ましい。

[0173] PBの温度の下限としては、通常60℃であり、80℃が好ましい。PBの温度の上限としては、通常140℃であり、120℃が好ましい。PBの時間の下限としては、通常5秒であり、10秒が好ましい。PBの時間の上限としては、通常600秒であり、300秒が好ましい。

[0174] [露光工程]

本工程では、上記膜形成工程で形成された膜を露光する。この露光は、場合によっては、水等の液浸媒体を介し、所定のパターンを有するマスクを介して放射線を照射することにより行う。上記放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、真空紫外線（極端紫外線（EUV）；波長13.5nm）、X線、 γ 線等の電磁波；電子線、 α 線等の荷電粒子線などが挙げられる。これらの中で、露光により[B]粒子から二次電子がより多く放出される放射線が好ましく、EUV及び電子線がより好ましい。

[0175] また、露光後にポストエクスポージャーバーク（PEB）を行ってもよい。PEBの温度の下限としては、通常50℃であり、80℃が好ましい。PEBの温度の上限としては、通常180℃であり、130℃が好ましい。PEBの時間の下限としては、通常5秒であり、10秒が好ましい。PEBの時間の上限としては、通常600秒であり、300秒が好ましい。

[0176] 本発明においては、感放射線性組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば使用される基板上に有機系又は無機系の反射防止膜を形成しておくこともできる。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば塗膜上に保護膜を設けることもできる。また、液浸露光を行う場合は、液浸媒体と膜との直接的な接触を避けるため、例えば膜上に液浸用保護膜を設けてもよい。

[0177] [現像工程]

本工程では、上記露光工程で露光された膜を現像する。この現像に用いる

現像液としては、アルカリ水溶液、有機溶媒含有液等が挙げられる。

[0178] アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液等が挙げられる。

[0179] アルカリ水溶液中のアルカリ性化合物の含有量の下限としては、0. 1質量%が好ましく、0. 5質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。上記含有量の上限としては、20質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、5質量%がさらに好ましい。

[0180] アルカリ水溶液としては、TMAH水溶液が好ましく、2. 38質量% TMAH水溶液がより好ましい。

[0181] 有機溶媒含有液中の有機溶媒としては、例えば当該感光放射線性組成物の〔D〕溶媒として例示した有機溶媒と同様のもの等が挙げられる。これらの中で、エステル系溶媒が好ましく、酢酸ブチルがより好ましい。

[0182] 有機溶媒現像液における有機溶媒の含有量の下限としては80質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましく、99質量%が特に好ましい。

[0183] これらの現像液は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、現像後は、水等で洗浄し、乾燥することが一般的である。

[0184] 現像液としてアルカリ水溶液を用いた場合、ポジ型のパターンを得ることができる。また、現像液として有機溶媒を用いた場合、ネガ型のパターンを得ることができる。

実施例

[0185] 以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本実施例における物性値の測定方法を以下に示す。

[0186] [重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n)]

重合体の M_w 及び M_n は、GPCカラム (G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本、以上東ソー社) を用い、流量 1.0 mL/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、試料濃度 1.0 質量%、試料注入量 100 μ L、カラム温度 40°C の分析条件で、検出器として示差屈折計を使用し、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した。

[0187] [^{13}C -NMR 分析]

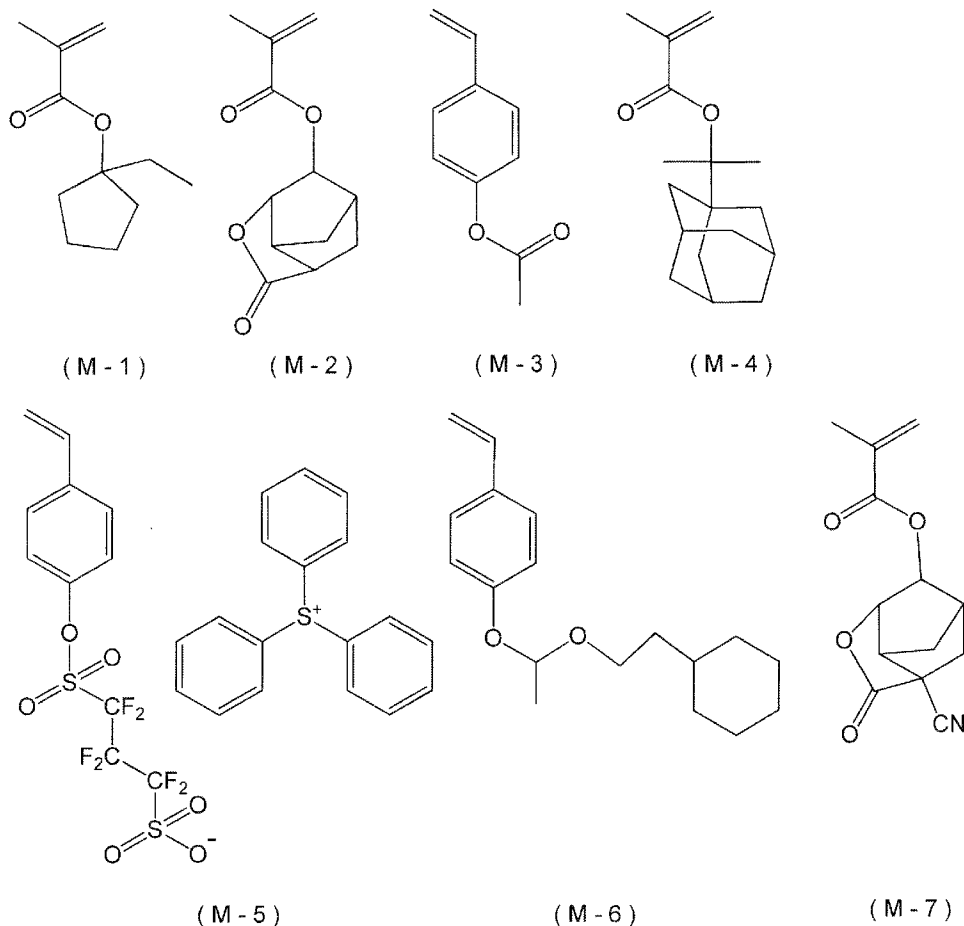
重合体の構造単位の含有割合を求めるための ^{13}C -NMR 分析は、核磁気共鳴装置 (日本電子社の「JNM-ECX400」) を使用し、測定溶媒として CDCl_3 を用い、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として行った。

[0188] < [A] 重合体の合成 >

[A] 重合体の合成に用いた単量体を下記に示す。

[0189]

[化24]



[0190] [合成例 1]

上記化合物 (M-1) 55 g (50 モル%)、上記化合物 (M-2) 45 g (50 モル%) 及び AIBN 3 g を、メチルエチルケトン 300 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 78℃ に保持して、6 時間重合させた。重合後、反応溶液を 2,000 g のメタノール中に滴下して、重合体を凝固させた。次いで、この重合体を 300 g のメタノールで 2 回洗浄し、得られた白色粉末をろ過して、減圧下 50℃ で一晩乾燥し、重合体 (A-1) を得た。重合体 (A-1) は、Mw が 7,000、Mw/Mn が 2.10 であった。また、 ^{13}C -NMR 分析の結果、化合物 (M-1) 及び化合物 (M-2) に由来する各構造単位の含有割合は、それぞれ 52 モル% 及び 48 モル% であった。

[0191] [合成例 2]

上記化合物 (M-3) 55 g (42 モル%)、上記化合物 (M-1) 45 g (58 モル%)、AIBN 3 g 及び t-ブトキシメルカプタン 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g に溶解した後、窒素雰囲気下、反応温度を 70℃ に保持して、16 時間重合させた。重合後、反応溶液を 1,000 g の n-ヘキサン中に滴下して、重合体を凝固精製した。次いで、この重合体に、再度プロピレングリコールモノメチルエーテル 150 g を加えた後、さらに、メタノール 150 g、トリエチルアミン 37 g 及び水 7 g を加えて、沸点にて還流させながら、8 時間加水分解反応を行って、(M-3) に由来する構造単位の脱アセチル化を行った。反応後、溶媒及びトリエチルアミンを減圧留去し、得られた重合体をアセトン 150 g に溶解した後、2,000 g の水中に滴下して凝固させ、生成した白色粉末をろ過して、減圧下 50℃ で一晩乾燥し、重合体 (A-2) を得た。重合体 (A-2) は、Mw が 6,000、Mw/Mn が 1.90 であった。また、¹³C-NMR 分析の結果、p-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位及び化合物 (M-1) に由来する構造単位の含有割合は、それぞれ 50 モル% 及び 50 モル% であった。

[0192] [合成例 3 及び 4]

下記表 1 に示す種類及び量の単量体を用いた以外は合成例 2 と同様に操作して重合体 (A-3) 及び (A-4) を合成した。表 1 に、得られた各重合体の Mw、Mw/Mn 及び各構造単位含有割合について合わせて示す。

[0193]

[表1]

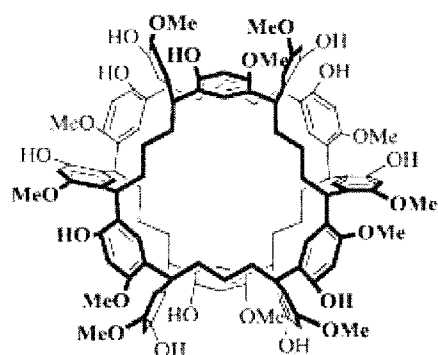
	[A]重合体	単量体 種類	構造単位 含有割合 (モル%)	Mw	Mw/Mn
合成例1	A-1	M-1	52	7,000	2.10
		M-2	48		
合成例2	A-2	M-1	50	6,000	1.90
		M-3	50		
合成例3	A-3	M-3	50	8,500	1.50
		M-4	43		
		M-5	7		
合成例4	A-4	M-3	40	9,600	1.72
		M-5	12		
		M-6	35		
		M-7	13		

[0194] [合成例5]

グルタルアルデヒド（50質量%水溶液）10g、3-メトキシフェノール24.8g及びトリフルオロ酢酸37.5gをクロロホルム50mL中に溶解し、48時間還流させた。この溶液をメタノールに加え、析出した沈殿を真空乾燥させることで、メトキシ基で保護された下記単分子（M-8）を11.3g得た。次に、この化合物8.0gと、炭酸カリウム8.2gと、テトラブチルアンモニウムブロミド0.064gとをN-メチルピロリドン（NMP）95mLに溶解し、60℃で3時間攪拌させた。さらに2-ブロモアセチロキシー2-メチルアダマンタン4.3gとNMP5mLとの溶液を加え、さらに60℃で48時間攪拌させた。この反応液をクロロホルムに注ぎ、0.1Mのシュウ酸水溶液で洗浄した後、硫酸マグネシウムで乾燥後セライトろ過し、ろ液を減圧濃縮した。濃縮後の溶液をメタノールに加えることで固体を析出させ、これを減圧乾燥させることで、（M-8）の18%の水酸基が2-アセチロキシー2-メチルアダマンタン基で保護された化合物（A-5）を5.9g得た。

[0195]

[化25]



(M-8)

[0196] < [C] 化合物の合成 >

[合成例 6]

チタニウム (IV) ・トリ *n* -ブトキシド・ステアレート (90 質量%濃度のブタノール溶液) 10 g に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度が 10 質量%の [C] 化合物含有溶液 (C-1) を得た。

[0197] [合成例 7]

チタニウム (IV) ・ジイソプロポキシド・ビスアセチルアセトナート (75 質量%濃度のイソプロピルアルコール溶液) 10 g に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度が 10 質量%の [C] 化合物含有溶液 (C-2) を得た。

[0198] [合成例 8]

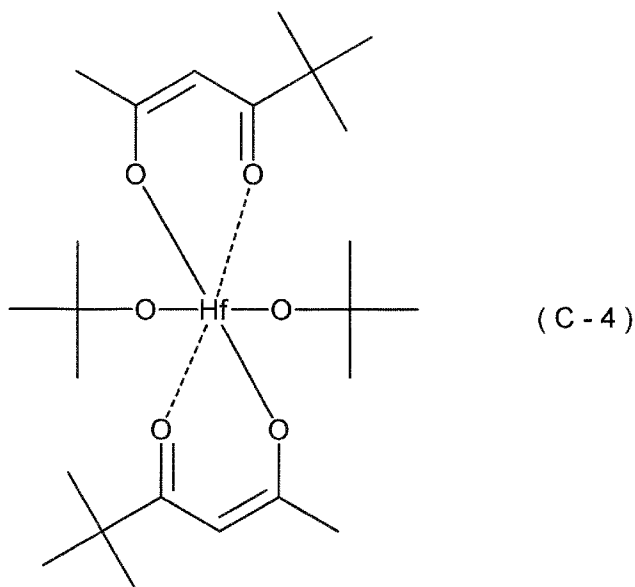
ジルコニウム (IV) ・トリブトキシド・アセチルアセトナート (50 質量%濃度の酢酸ブチル/*n*-ブタノール (質量比 60/40) 溶液) 10 g に酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度が 10 質量%の [C] 化合物含有溶液 (C-3) を得た。

[0199] [合成例 9]

ハフニウム (IV) テトラ *t* -ブトキシド 1.0 g を 20 mL のテトラヒドロフランに溶解し、ここに 0.6 g の 2,2-ジメチル-3,5-ヘキサジオンと 5 mL のテトラヒドロフランを溶解させた液を室温で添加した。

1時間還流させた後、溶媒を減圧除去して下記式（C-4）で表される化合物を得た。この化合物を酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させ、固形分濃度が10質量%の〔C〕化合物含有溶液（C-4）を得た。

[0200] [化26]



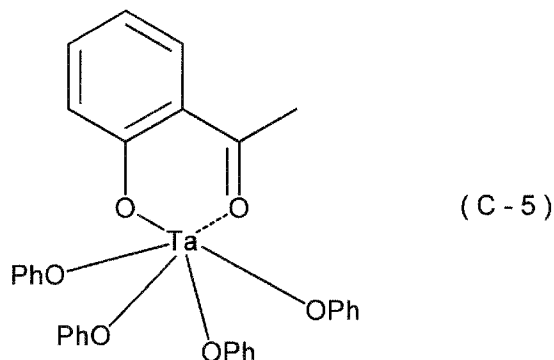
[0201] [合成例10] ハフニウム（IV）イソプロポキシド1.0gを酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させ、固形分濃度が10質量%の〔C〕化合物含有溶液（C-10）を得た。

[0202] [合成例11]

タンタル（V）ペンタフェノキシド6.5gを80mLのベンゼンに溶解し、ここに1.4gのo-ヒドロキシアセトフェノンを加え、6時間還流させた後、溶液を0℃に冷却したところ、沈殿が析出した。この沈殿をろ過により回収し、ペンタンで洗浄後、乾燥することで、下記式（C-5）で表される化合物を得た。この化合物を酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させ、固形分濃度が10質量%の〔C〕化合物含有溶液（C-5）を得た。

[0203]

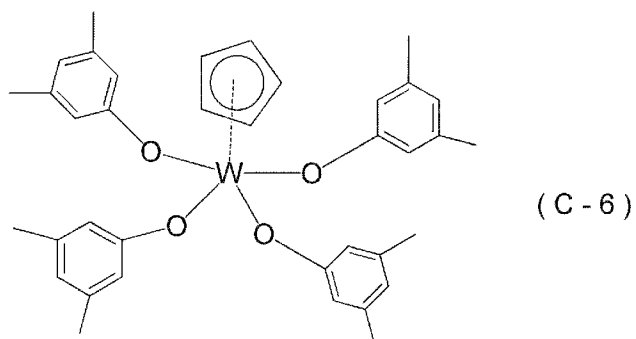
[化27]



[0204] [合成例 1 2]

シクロペンタジエニルタングステン (V) テトラクロリド 4.6 g を 50 mL のジエチルエーテルに溶解し、ここに 4.1 g のトリエチルアミンと 4.9 g の 3,5-ジメチルフェノールとを加え、室温で 30 分撹拌させた後、副生した塩をろ過により除去し、ろ液を減圧乾燥後、得られた濃縮物をジエチルエーテルに溶解し、これを冷却再結晶することで、下記式 (C-6) で表される化合物を得た。この化合物を酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させて、固形分濃度が 10 質量% の [C] 化合物含有溶液 (C-6) を得た。

[0205] [化28]

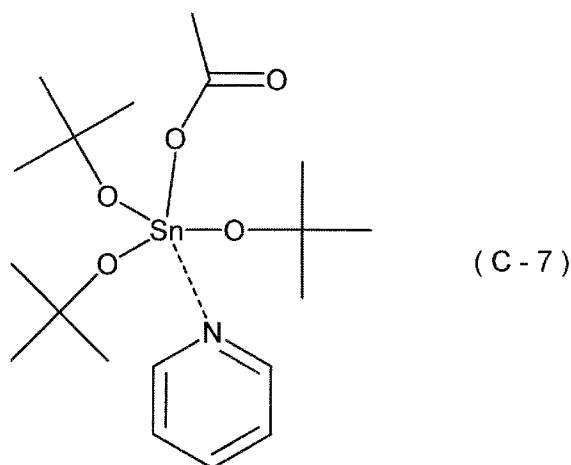


[0206] [合成例 1 3]

テトラtertブトキシスズ (IV) 4.1 g を 50 mL のピリジンに溶解し、ここに 1.4 g のアセトキシトリメチルシランを加え、室温で 24 時間撹拌させた後、溶媒を減圧除去し、減圧状態のまま 70℃ に加温して 3 時間反

応させた。得られた固体をピリジンで再結晶することで、下記式（C-7）で表される化合物を得た。この化合物を酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解させて、固形分濃度が10質量%の〔C〕化合物含有溶液（C-7）を得た。

[0207] [化29]



[0208] [合成例14]

ジルコニウム（IV）・テトラカルボキシエチルアクリレート10gに酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度が10質量%の金属化合物溶液（C-8）を得た。

[0209] [合成例15]

酢酸スズ（IV）10gに酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルを添加し、固形分濃度が10質量%の金属化合物溶液（C-9）を得た。

[0210] <感放射線性組成物の調製>

感放射線性組成物の調製に用いた〔A〕重合体及び〔C〕化合物以外の各成分を以下に示す。

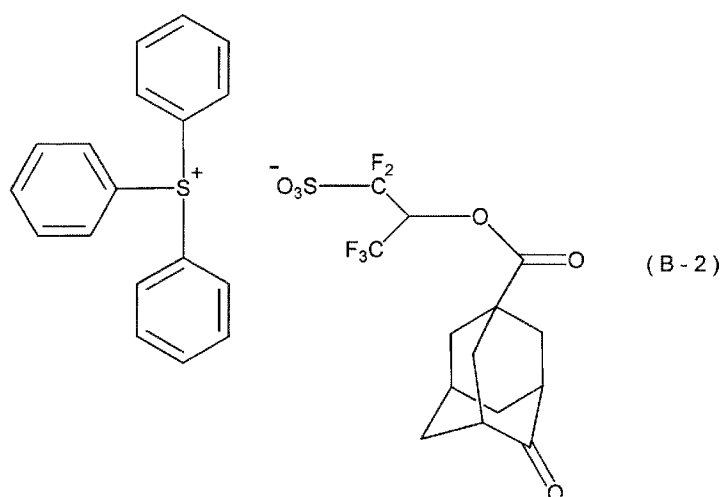
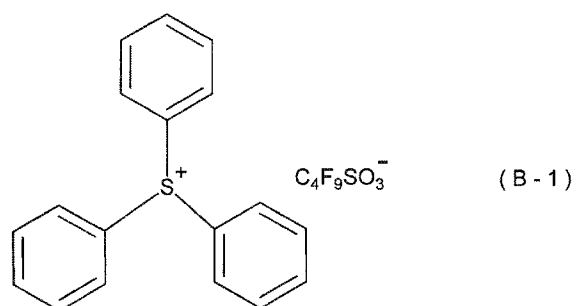
[0211] [〔B〕酸発生剤]

B-1：トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート（下記式（B-1）で表される化合物）

B-2：トリフェニルスルホニウム2-（4-オキソアダマンタン-1-イルカルボニルオキシ）-1,1,3,3,3-ペンタフルオロプロパン-

1-スルホネート（下記式（B-2）で表される化合物）

[0212] [化30]



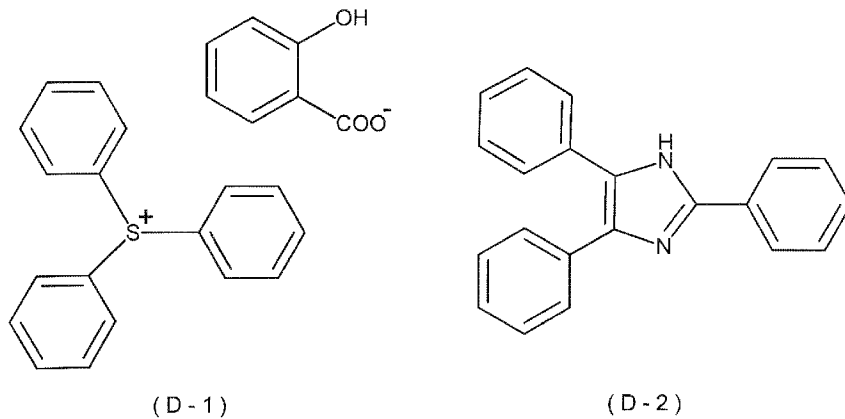
[0213] [[D] 酸拡散制御剤]

D-1：トリフェニルスルホニウムサリチレート（下記式（D-1）で表される化合物）

D-2：2，4，5-トリフェニルイミダゾール（下記式（D-2）で表される化合物）

[0214]

[化31]



[0215] [[E] 溶媒]

E-1 : 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

E-2 : 乳酸エチル

E-3 : シクロヘキサノン

[0216] [実施例1]

[A] 重合体としての(A-1) 100質量部、[B] 酸発生剤としての(B-1) 27質量部、[C] 化合物含有溶液(C-1) 50質量部(固形分換算で5質量部)、[D] 酸拡散制御剤としての(D-1) 2.6質量部、並びに[E] 溶媒としての(E-1) 4,300質量部及び(E-2) 1,900質量部を混合し、得られた混合液を孔径0.20 μm のメンブランフィルターでろ過して、感放射線性組成物(R-2)を調製した。

[0217] [実施例2～8及び比較例1～7]

表2に示す種類及び配合量の各成分を用いた以外は実施例1と同様に操作して各感放射線性組成物を調製した。

[0218]

[表2]

	感放射 線性 組成物	[A]重合体		[B]酸発生剤		[C]化合物含有溶液		[D]酸拡散制御剤		[E]溶媒	
		種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)
比較例1	R-1	A-1	100	B-1	27	—	—	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
実施例1	R-2	A-1	100	B-1	27	C-1	50	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
比較例2	R-3	A-2	100	B-1	27	—	—	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
実施例2	R-4	A-2	100	B-1	27	C-2	100	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
実施例3	R-5	A-2	100	B-1	27	C-3	100	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
比較例3	R-6	A-2	100	B-1	27	C-8	100	D-1	2.6	E-1/E-2	4,300/1,900
比較例4	R-7	A-3	100	B-2	23	—	—	D-1	2.2	E-1	5,800
実施例4	R-8	A-3	100	B-2	23	C-4	30	D-1	2.2	E-1	5,800
実施例5	R-9	A-3	100	B-2	23	C-10	30	D-1	2.2	E-1	5,800
実施例6	R-10	A-3	100	B-2	23	C-5	30	D-1	2.2	E-1	5,800
比較例5	R-11	A-4	100	B-2	23	—	—	D-2	2.0	E-1/E-3	5,000/1,000
実施例7	R-12	A-4	100	B-2	23	C-6	50	D-2	2.0	E-1/E-3	5,000/1,000
比較例6	R-13	A-5	100	B-1	30	—	—	D-1	2.5	E-1	5,800
実施例8	R-14	A-5	100	B-1	30	C-7	50	D-1	2.5	E-1	5,800
比較例7	R-15	A-5	100	B-1	30	C-9	50	D-1	2.5	E-1	5,800

[0219] <パターンの形成>

〔実施例 1〕

東京エレクトロン社の「クリーントラック A C T - 8」内で、シリコンウエハ上に上記実施例 1 で調製した感放射線性組成物（R - 2）をスピコートした後、110℃、60秒の条件で P B を行い、平均厚み 50 nm のレジスト膜を形成した。続いて、簡易型の電子線描画装置（日立製作所社の「H L 8 0 0 D」、出力；50 KeV、電流密度；5.0 アンペア／cm²）を用いて電子線を照射し、パターニングを行った。電子線の照射後、上記クリーントラック A C T - 8 内で、100℃、60秒の条件で P E B を行った。その後、上記クリーントラック A C T - 8 内で、2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（T M A H）水溶液を用い、23℃で1分間、パドル法により現像した後、純水で水洗し、乾燥して、ポジ型レジストパターンを形成した。また、同様のパターニングを、真空紫外線露光装置（N A : 0.3、ダイポール照明）でも実施した。なお露光以外のプロセス条件については上記と同様である。

[0220] 〔実施例 2 ～ 6 及び 8 並びに比較例 1 ～ 4 及び 6〕

下記表 3 に示す感放射線性組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様に操作し、各レジストパターンを形成した。このようにして形成されたポジ型レジストパターンについて、下記に示す感度及びナノエッジラフネスについての各評価を行った。その評価結果を表 3 に示す。

[0221] 〔実施例 7 及び比較例 5〕

下記表 3 に示す感放射線性組成物を用いた以外は、P E B まで実施例 1 と同様に操作した。次いで、同クリーントラック A C T - 8 内で酢酸ブチル（A c O B u）を用い、23℃で1分間、パドル法により現像した後、乾燥して、ネガ型レジストパターンを形成した。このようにして形成されたレジストパターンについて、下記に示す感度及びナノエッジラフネスについての各評価を行った。その評価結果を表 3 に示す。

[0222] <評価>

〔感度〕

電子線描画装置によるパターニングで、線幅 150 nm のライン部と、隣り合うライン部によって形成される間隔が 150 nm のスペース部とからなるライン・アンド・スペースパターン（ $1\text{ L }1\text{ S}$ ）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度（ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）とした。感度は、 $35\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満である場合は「AA（極めて良好）」と、 $35\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $50\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下である場合は「A（良好）」と、 $50\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を超える場合は「B（不良）」と判断した。

[0223] [ナノエッジラフネス（nm）]

電子線描画装置によるパターニングで、上記ライン・アンド・スペースパターン（ $1\text{ L }1\text{ S}$ ）のラインパターンを、高分解能FEB測長装置（日立製作所社の「S-9220」）を用いて観察した。基板内の任意の20点を観察し、観察された形状について、図1及び図2に示すように、シリコンウエハ1上に形成したレジスト膜のライン部2の横側面2aに沿って生じた凹凸の最も著しい箇所における線幅と、設計線幅 150 nm との差「 ΔCD 」を測定し、この ΔCD の平均値をナノエッジラフネス（nm）とした。ナノエッジラフネス（nm）は、 15.0 nm 以下である場合は「AA（極めて良好）」と、 15.0 nm を超え 16.5 nm 以下である場合は「A（良好）」と、 16.5 nm を超える場合は「B（不良）」と判断した。なお、図1及び図2で示す凹凸は、実際より誇張して記載している。

[0224] [保存安定性]

上記調製した感放射線性組成物を 40°C で3か月保管した後に、電子線描画装置によるパターニングでパターン形成試験を実施し、線幅 150 nm のライン・アンド・スペースパターン（ $1\text{ L }1\text{ S}$ ）を1対1の線幅に形成する露光量を測定した。この露光量の保管前と3か月保管後との値の変化を保存安定性の指標とした。保存安定性は、露光量の変化が5%未満である場合は「AA（極めて良好）」と、5%以上10%以下である場合は「A（良好）」と、10%を超える場合は「B（不良）」と判断した。

[0225] [真空紫外線露光における解像度]

上記真空紫外線露光装置によるパターニングで、線幅 30 nm のライン部と、隣り合うライン部によって形成される間隔が 30 nm のスペース部とからなるライン・アンド・スペースパターン（1 L 1 S）の形成が可能であった場合は「A（良好）」と、不可能であった場合は「B（不良）」と判断した。

[0226] [表3]

	感放射線性組成物	現像液	電子線描画装置パターニング評価結果					真空紫外線露光パターニング評価結果
			感度		ナノエッジラフネス		保存安定性	30nm LS 形成可能
			($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	評価	(nm)	評価		
実施例1	R-2	TMAH	34.0	AA	14.8	AA	AA	A
実施例2	R-4	TMAH	33.0	AA	14.5	AA	AA	A
実施例3	R-5	TMAH	31.0	AA	15.2	A	AA	A
実施例4	R-8	TMAH	26.0	AA	14.9	AA	AA	A
実施例5	R-9	TMAH	26.4	AA	14.8	AA	AA	A
実施例6	R-10	TMAH	27.0	AA	14.8	AA	AA	A
実施例7	R-12	AcOBu	34.0	AA	13.9	AA	AA	A
実施例8	R-14	TMAH	24.0	AA	13.5	AA	AA	A
比較例1	R-1	TMAH	41.0	A	15.6	A	AA	B
比較例2	R-3	TMAH	43.0	A	15.3	A	AA	B
比較例3	R-6	TMAH	31.0	AA	15.3	A	B	B
比較例4	R-7	TMAH	57.0	B	15.4	A	AA	B
比較例5	R-11	AcOBu	50.0	A	14.1	AA	AA	B
比較例6	R-13	TMAH	45.0	A	13.3	AA	AA	B
比較例7	R-15	TMAH	26.0	AA	14.0	AA	B	B

[0227] 表3の電子線描画装置によるパターニングの結果から、配位子としてオキシ炭化水素基を有する金属錯体を感放射線性組成物に添加すると、ナノエッジラフネス性能を維持又は向上しつつ、感度を向上させることが可能となり、さらに真空紫外線露光パターニングの結果から限界解像度を向上できることが明らかになった。

産業上の利用可能性

[0228] 本発明の感放射線性組成物及びパターン形成方法によれば、感度及び保存安定性を高めつつ、ナノエッジラフネスが小さく、かつ限界解像度に優れるパターンを形成することができる。従って、これらは今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用に好適に用いることができる。

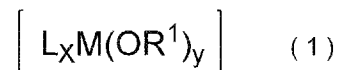
符号の説明

- [0229] 1 シリコンウエハ
 2 パターンのライン部
 2 a パターンのライン部の横側面

請求の範囲

- [請求項1] 酸解離性基を含む第1構造単位を有する重合体、
感放射線性酸発生体、及び
下記式(1)で表される化合物
を含有する感放射線性組成物。

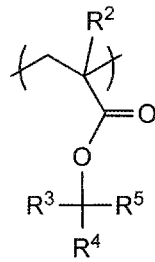
[化1]



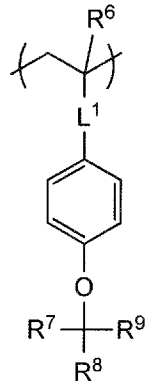
(式(1)中、Mは、金属原子である。Lは、OR¹以外の配位子である。R¹は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。xは、0～5の整数である。yは、1～6の整数である。但し、x+yは6以下である。xが2以上の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。yが2以上の場合、複数のR¹は同一でも異なってもよい。)

- [請求項2] 上記式(1)におけるMの金属原子が、第3族、第4族、第5族、第6族、第7族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族又は第14族の金属原子である請求項1に記載の感放射線性組成物。
- [請求項3] 上記金属原子が、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、タンタル、タングステン又はスズである請求項2に記載の感放射線性組成物。
- [請求項4] 上記式(1)におけるxが、1～5の整数である請求項1、請求項2又は請求項3に記載の感放射線性組成物。
- [請求項5] 上記第1構造単位が、下記式(2-1)で表される構造単位、下記式(2-2)で表される構造単位又はこれらの組み合わせである請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の感放射線性組成物。

[化2]



(2-1)



(2-2)

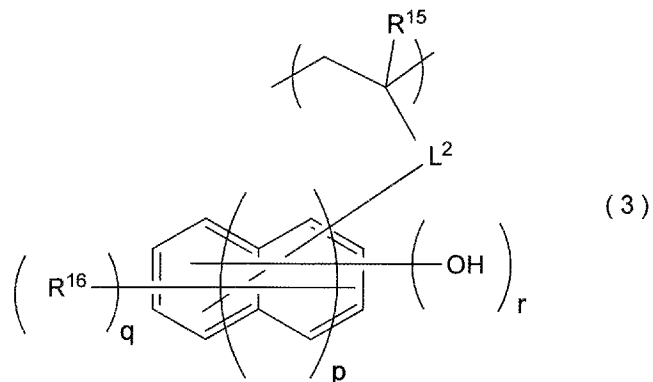
(式(2-1)中、 R^2 は、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基である。 R^3 は、炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基であるか、又はこれらの基が互いに合わせられこれらが結合する炭素原子と共に構成される環員数3～20の脂環構造を表す。

式(2-2)中、 R^6 は、水素原子又はメチル基である。 L^1 は、単結合、 $-COO-$ 又は $-CONH-$ である。 R^7 は、水素原子又は炭素数1～20の1価の炭化水素基である。 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立して、炭素数1～20の1価の炭化水素基又は炭素数1～20の1価のオキシ炭化水素基である。)

[請求項6]

上記重合体が下記式(3)で表される第2構造単位をさらに有する請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の感放射線性組成物。

[化3]



(式(3)中、 R^{15} は、水素原子又はメチル基である。 L^2 は、単結合又は炭素数1～20の2価の有機基である。 R^{16} は、炭素数1～20の1価の有機基である。 p は、0～2の整数である。 q は、0～9の整数である。 q が2以上の場合、複数の R^{16} は同一でも異なってもよい。 r は、1～3の整数である。)

[請求項7] 上記重合体がカリックスアレーンである請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の感放射線性組成物。

【請求項8】 上記化合物の上記重合体100質量部に対する含有量が、0.1質量部以上50質量部以下である請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の感放射線性組成物。

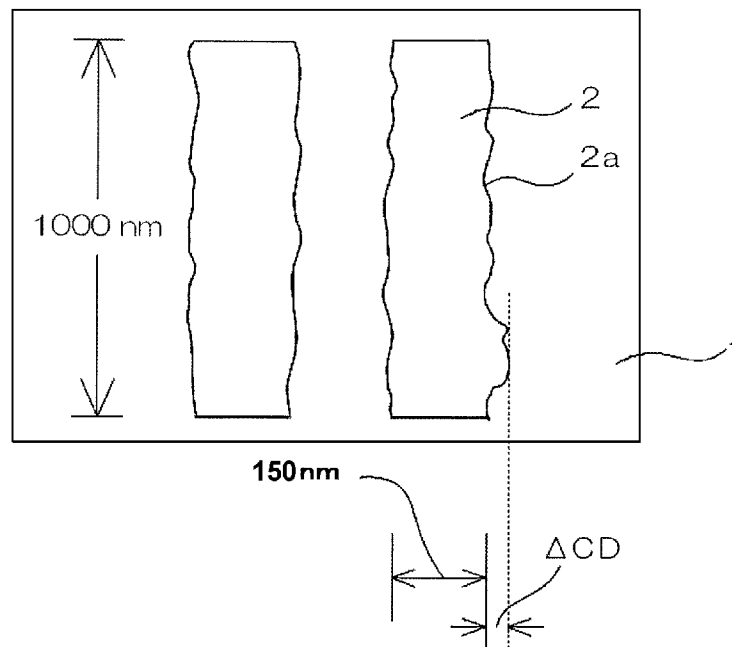
[請求項9] 膜を形成する工程、
上記膜を露光する工程、及び
上記露光された膜を現像する工程
を備え、
上記膜を請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の感放射線性
組成物により形成するパターン形成方法。

【請求項10】 上記現像工程で用いる現像液がアルカリ水溶液である請求項9に記載のパターン形成方法。

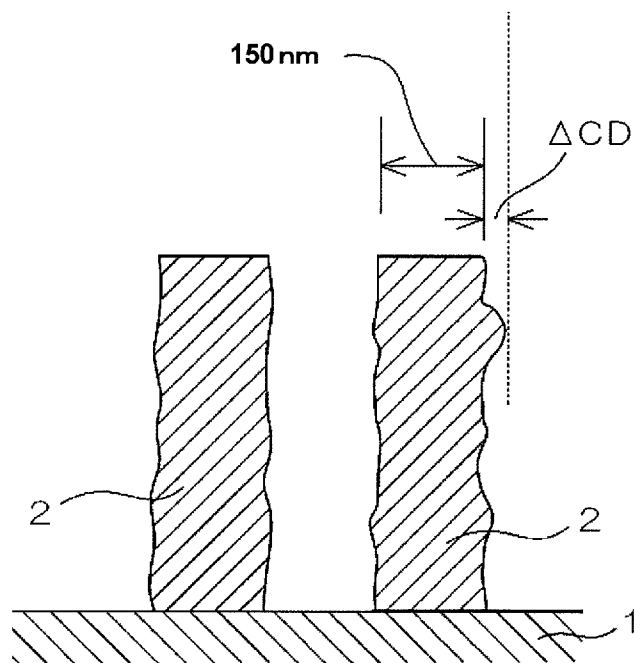
【請求項11】 上記現像工程で用いる現像液が有機溶媒含有液である請求項9に記載のパターン形成方法。

[請求項12] 上記露光工程で用いる放射線が極端紫外線又は電子線である請求項
9、請求項10又は請求項11に記載のパターン形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, C08F212/08, C08F220/10, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, C07F7/00, C07F7/22, C07F7/28, C07F9/00, C07F11/00, C07F17/00, C07F19/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-311591 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 23 October 2002 (23.10.2002), claims; paragraphs [0008], [0025] to [0026]; example 3; paragraphs [0086] to [0090] (Family: none)	1-6, 8-10, 12 7, 11
Y	JP 2009-244769 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; examples (Family: none)	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April 2016 (20.04.16)

Date of mailing of the international search report
10 May 2016 (10.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-309879 A (Fujifilm Corp.), 25 December 2008 (25.12.2008), claims; examples & US 2008/0318171 A1 claims; examples & EP 2003504 A2 & KR 10-2008-0109670 A & TW 200910024 A	11
A	WO 2005/006083 A1 (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 20 January 2005 (20.01.2005), claims; example 5 & US 2007/0059650 A1 claims; examples & EP 1650605 A1 & KR 10-2006-0055515 A & CN 1823303 A	1-12
A	JP 2001-215698 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 August 2001 (10.08.2001), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2012-185485 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 September 2012 (27.09.2012), claims; examples & US 2012/0208125 A1 claims; examples & KR 10-2012-0093781 A & TW 201241555 A	1-12
A	JP 2013-025211 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; examples & US 2013/0029270 A1 claims; examples	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/054473

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*G03F7/004(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i,
G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i,
C07F7/00(2006.01)n, C07F7/22(2006.01)n, C07F7/28(2006.01)n,
C07F9/00(2006.01)n, C07F11/00(2006.01)n, C07F17/00(2006.01)n,
C07F19/00(2006.01)n*

(According to International Patent Classification (IPC) or to both national
classification and IPC)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004, C08F212/08, C08F220/10, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/32, C07F7/00, C07F7/22, C07F7/28, C07F9/00, C07F11/00, C07F17/00, C07F19/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-311591 A (クラリアント ジャパン 株式会社) 2002. 10. 23, 特許請求の範囲, [0008], [0025]-[0026], 実施例 3, [0086]-[0090] (ファミリーなし)	1-6, 8-10, 12 7, 11
Y	JP 2009-244769 A (大日本印刷株式会社) 2009. 10. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.04.2016

国際調査報告の発送日

10.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2 H

5706

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-309879 A (富士フイルム株式会社) 2008.12.25, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2008/0318171 A1, Claims, Examples & EP 2003504 A2 & KR 10-2008-0109670 A & TW 200910024 A	11
A	WO 2005/006083 A1 (クラリアント ジャパン 株式会社) 2005.01.20, 特許請求の範囲, 実施例 5 & US 2007/0059650 A1, Claims, Examples & EP 1650605 A1 & KR 10-2006-0055515 A & CN 1823303 A	1-12
A	JP 2001-215698 A (住友ベークライト株式会社) 2001.08.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2012-185485 A (信越化学工業株式会社) 2012.09.27, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0208125 A1, Claims, Examples & KR 10-2012-0093781 A & TW 201241555 A	1-12
A	JP 2013-025211 A (信越化学工業株式会社) 2013.02.04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2013/0029270 A1, Claims, Examples	1-12

発明の属する分野の分類

G03F7/004(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i,
G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/32(2006.01)i, C07F7/00(2006.01)n,
C07F7/22(2006.01)n, C07F7/28(2006.01)n, C07F9/00(2006.01)n, C07F11/00(2006.01)n,
C07F17/00(2006.01)n, C07F19/00(2006.01)n