

(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/169288 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/006242
- (22) 国際出願日: 2017 年 2 月 20 日(20.02.2017)
- (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:
62/314,029 2016 年 3 月 28 日(28.03.2016) US
- (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: 笠原 一樹 (KASAHARA Kazuki); 〒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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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

(57) Abstract: This radiation-sensitive composition contains: particles that include a metal oxide as a main component; a radiation-sensitive acid generator; and an acid captor. The silicon atom content of the composition is less than 50 atomic% with respect to the total number of metal atoms. The composition preferably contains 1-40 mass% of the radiation-sensitive acid generator with respect to the total solid content of the composition. The composition preferably contains 1-40 mass% of the acid captor with respect to the total solid content of the composition. The average particle diameter of the particles is preferably 20 nm or less. This pattern formation method comprises: a step for forming a film by coating a substrate with the radiation-sensitive composition; a step for exposing the film; and a step for developing the exposed film. The developing solution used in the development step is preferably an alkali aqueous solution and may be an organic-solvent-containing solution. The radiation used in the exposure step is preferably extreme ultraviolet radiation or an electron beam.

(57) 要約: 本発明の感放射線性組成物は、金属酸化物を主成分とする粒子と、感放射線性酸発生体と、酸捕捉体とを含有し、組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率が 50 原子%未満である。上記感放射線性酸発生体の組成物中の全固形分に対する含有量としては 1 質量%以上 40 質量%以下が好ましい。上記酸捕捉体の組成物中の全固形分に対する含有量としては 1 質量%以上 40 質量%以下が好ましい。上記粒子の平均粒子径としては 20 nm 以下が好ましい。本発明のパターン形成方法は、基板に上述の当該感放射線性組成物を塗工することにより膜を形成する工程と、上記膜を露光する工程と、上記露光された膜を現像する工程とを備える。上記現像工程で用いる現像液がアルカリ水溶液であるといふ。上記現像工程で用いる現像液が有機溶媒含有液であってもよい。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といふ。

WO 2017/169288 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一般的な感放射線性組成物は、遠紫外線（例えばArFエキシマレーザー光、KrFエキシマレーザー光等）、極端紫外線（EUV）等の電磁波や、電子線等の荷電粒子線などの露光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及び未露光部で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。形成されたパターンは、基板加工におけるマスク等として用いることができる。

[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ている。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、分子構造等が検討され、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11-125907号公報、特開平8-146610号公報及び特開2000-298347号公報参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平11-125907号公報

特許文献2：特開平8-146610号公報

特許文献3：特開2000-298347号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] これにより、現状、パターンの微細化は線幅40nm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、さらに高いレジスト性能が求められ

、特に解像度に優れるパターンを高感度で形成できることが求められている。

[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、解像度に優れるパターンを高感度で形成でき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、金属酸化物を主成分とする粒子（以下、「[A] 粒子」ともいう）と、感放射線性酸発生体（以下、「[B] 酸発生体」ともいう）と酸捕捉体（以下、「[C] 酸捕捉体」ともいう）とを含有し、組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率が50原子%未満である感放射線性組成物である。

[0008] 上記課題を解決するためになされた別の発明は、基板に上述の感放射線性組成物を塗工することにより膜を形成する工程と、上記膜を露光する工程と、上記露光された膜を現像する工程とを備えるパターン形成方法である。

[0009] ここで、「金属酸化物」とは、少なくとも金属原子及び酸素原子を含む化合物をいう。「金属原子」とは、半金属原子を含む概念であり、「半金属原子」とは、ホウ素、ケイ素、ゲルマニウム、ヒ素、アンチモン及びテルルをいう。「主成分」とは、最も含有量の多い成分であり、例えば含有量が50質量%以上の成分を指す。「粒子」とは、例えば平均粒子径が1nm以上の物質を指す。

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、解像度に優れるパターンを高感度で形成できる。従って、これらは今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0011] <感放射線性組成物>

当該感放射線性組成物は、[A] 粒子と[B] 酸発生体と[C] 酸捕捉体

とを含有する。当該感放射線性組成物は、有機溶媒（以下、「[D] 溶媒」ともいう）を含有することが好ましく、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。当該感放射線性組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率は、50原子%未満である。

[0012] 当該感放射線性組成物は、[A] 粒子と[B] 酸発生体と[C] 酸捕捉体を含有し、組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率が上記上限未満であることで、解像度に優れるパターンを高感度で形成できる。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できる。すなわち、当該感放射線性組成物により形成された膜は、露光部で[A] 粒子等に含まれる金属原子が露光光を吸収して二次電子を放出し、この二次電子等の働きで[B] 酸発生体から酸が発生する。この酸は、[A] 粒子の構造を変化させると共に、[A] 粒子に含まれる金属原子にOH基を生成させた後、このOH基が結合した金属原子同士を架橋し、（金属原子－O－金属原子）で表される部分構造を含む架橋体を形成する。その結果、上記膜の露光部で[A] 粒子の現像液に対する溶解性が変化するため、上記膜のパターン形成が可能となる。ここで、上記OH基が結合した金属原子の安定性はpHに影響され易いため、上記膜の露光部で酸が過剰に発生してpHが極端に低下した場合、上記OH基が結合した金属原子が架橋体を形成しにくくなり、その結果、[A] 粒子の現像液に対する溶解性変化が抑制されるおそれがある。当該感放射線性組成物は、[C] 酸捕捉体を含有することで、上記膜の露光部で過剰な酸が発生した場合にこれを捕捉してpHの極端な低下を抑制できるため、上述の[A] 粒子の現像液に対する溶解性変化を効果的に促進できる。また、当該感放射線性組成物は、露光光の吸収による二次電子の放出と、上記酸による架橋体の形成効率とが比較的低いと考えられるケイ素原子の含有率を上記上限未満とすることで、上述の[A] 粒子の現像液に対する溶解性変化をより促進できる。これらの結果、当該感放射線性組成物は、感度及び解像性に優れると考えられる。

[0013] 当該感放射線性組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率は、上述の通り50原子%未満である。上記ケイ素原子の含有率の上限としては、20原子%が好ましく、5原子%がより好ましく、1原子%がさらに好ましい。また、上記ケイ素原子の含有率は、0原子%でもよい。上記ケイ素原子の含有率を上記上限より小さくすることで、[A]粒子の現像液に対する溶解性変化をより促進することができ、その結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。

[0014] [[A]粒子]

[A]粒子は、金属酸化物を主成分とする粒子である。なお、[A]粒子は、金属酸化物を主成分とするので、当該感放射線性組成物から形成されるパターンのエッチング耐性の向上にも寄与している。

[0015] [A]粒子の平均粒子径の下限としては、1.1nmが好ましく、1.2nmがより好ましい。一方、上記平均粒子径の上限としては、20nmが好ましく、10nmがより好ましく、3.0nmがさらに好ましく、2.5nmが特に好ましい。[A]粒子の平均粒子径を上記範囲とすることで、[A]粒子による二次電子の発生をより効果的に促進でき、その結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。ここで「平均粒子径」とは、光散乱測定装置を用いたDLS(Dynamic Light Scattering)法で測定される散乱光強度基準の調和平均粒子径をいう。

[0016] (金属酸化物)

[A]粒子の主成分である金属酸化物を構成する金属原子としては、特に限定されず、例えば第3族～第16族の金属原子（但し、ケイ素原子を除く）等が挙げられる。上記金属原子の具体例としては、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の第4族の金属原子、タンタル等の第5族の金属原子、クロム、タングステン等の第6族の金属原子、鉄、ルテニウム等の第8族の金属原子、コバルト等の第9族の金属原子、ニッケル等の第10族の金属原子、銅等の第11族の金属原子、亜鉛等の第12族の金属原子、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等の第13族の金属原子、

ゲルマニウム、スズ等の第14族の金属原子、アンチモン、ビスマス等の第15族の金属原子、テルル等の第16族の金属原子などが挙げられる。上記金属原子としては、第4族の金属原子、第12族の金属原子、及び第13族の金属原子が好ましく、ハフニウム、ジルコニウム、亜鉛及びインジウムがより好ましい。金属酸化物を構成する金属原子として上述の金属原子を用いることで、当該感放射線性組成物により形成される膜の露光部における二次電子の放出や、[B]酸発生体から発生した酸による[A]粒子の現像液に対する溶解性の変化をより促進することができる。その結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。なお、上記金属酸化物を構成する金属原子は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0017] 上記金属酸化物は、金属原子及び酸素原子以外のその他の原子を含んでもよい。上記その他の原子としては、例えば炭素原子、水素原子、窒素原子、リン原子、硫黄原子、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0018] 上記金属酸化物における金属原子及び酸素原子の合計含有率の下限としては、5質量%が好ましく、10質量%がより好ましく、25質量%がさらに好ましい。一方、上記金属原子及び酸素原子の合計含有率の上限としては、99.9質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましい。上記金属原子及び酸素原子の合計含有率を上記範囲とすることで、[A]粒子による二次電子の発生をより効果的に促進でき、その結果、当該感放射線性組成物の感度をより向上できる。なお、上記金属原子及び酸素原子の合計含有率は、100質量%であってもよい。

[0019] 上記金属酸化物としては、金属原子及び酸素原子のみにより構成される金属酸化物や、金属原子及び有機配位子を含む金属酸化物等が挙げられる。この金属原子及び有機配位子を含む金属酸化物としては、例えば（金属原子－有機配位子－金属原子）の繰り返し構造を含む化合物等が挙げられる。上記有機配位子としては、[a]有機酸に由来する配位子が好ましい。[a]有機酸に由来する配位子としては、例えば[a]有機酸から1又は複数のプロトンが脱離したアニオン等が挙げられる。ここで、「有機酸」とは、酸性を

示す有機化合物をいい、「有機化合物」とは、少なくとも1個の炭素原子を有する化合物をいう。

[0020] [A] 粒子が、金属原子と [a] 有機酸に由来する配位子とを含む金属酸化物を主成分とすることで、当該感放射線性組成物の感度及び解像性がより向上する。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できる。すなわち、[a] 有機酸に由来する配位子は、金属原子との相互作用によって [A] 粒子の表面付近に存在し、[A] 粒子の現像液に対する溶解性を向上すると考えられる。一方、当該感放射線性組成物により形成される膜の露光部では、[A] 粒子の構造変化によって [A] 粒子から [a] 有機酸に由来する配位子が脱離し、[A] 粒子の現像液に対する溶解性がより大きく変化すると考えられる。これらの結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性がより向上すると考えられる。

[0021] [a] 有機酸の pK_a の下限としては、0 が好ましく、1 がより好ましく、1.5 がさらに好ましく、2 が特に好ましい。一方、上記 pK_a の上限としては、7 が好ましく、6 がより好ましく、5.5 がさらに好ましく、5 が特に好ましい。[a] 有機酸の pK_a を上記範囲とすることで、[a] 有機酸に由来する配位子と金属原子との相互作用を適度に弱いもの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感度及び解像性をより向上できる。ここで [a] 有機酸が多価の酸である場合、[a] 有機酸の pK_a とは、第1酸解離定数、すなわち、1つめのプロトンの解離における解離定数の対数値をいう。

[0022] [a] 有機酸は、低分子化合物でもよく、高分子化合物でもよいが、金属原子との相互作用をより適度に弱いものに調整する観点から、低分子化合物が好ましい。ここで、低分子化合物とは、分子量が1,500以下の化合物をいい、高分子化合物とは、分子量が1,500超の化合物をいう。[a] 有機酸の分子量の下限としては、50 が好ましく、70 がより好ましい。一方、上記分子量の上限としては、1,000 が好ましく、500 がより好ま

しく、400がさらに好ましく、300が特に好ましい。[a] 有機酸の分子量を上記範囲とすることで、[A] 粒子の現像液に対する溶解性をより適度なもの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感度及び解像性をより向上できる。

[0023] [a] 有機酸としては、例えばカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、有機ホスフィン酸、有機ホスホン酸、フェノール類、エノール、チオール、酸イミド、オキシム、スルホンアミド等が挙げられる。

[0024] 上記カルボン酸としては、例えば

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、2-エチルヘキサン酸、チグリン酸、オレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、trans-2,3-ジメチルアクリル酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、ヨード安息香酸（例えば2-ヨード安息香酸、3-ヨード安息香酸、4-ヨード安息香酸等）、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、o-トルイル酸、m-トルイル酸、p-トルイル酸、トリフルオロ酢酸、ペンタフルオロプロピオン酸、没食子酸、シキミ酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、メチルマロン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、酒石酸等のジカルボン酸、クエン酸等の3以上のカルボキシ基を有するカルボン酸などが挙げられる。

[0025] 上記スルホン酸としては、例えばベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等が挙げられる。

[0026] 上記スルフィン酸としては、例えばベンゼンスルフィン酸、p-トルエンスルフィン酸等が挙げられる。

[0027] 上記有機ホスフィン酸としては、例えばジエチルホスフィン酸、メチルフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸等が挙げられる。

[0028] 上記有機ホスホン酸としては、例えばメチルホスホン酸、エチルホスホン酸、t-ブチルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸、フェニルホスホン

酸等が挙げられる。

[0029] 上記フェノール類としては、例えばフェノール、クレゾール、2, 6-キシレノール、ナフトール等の1価のフェノール類、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、1, 2-ナフタレンジオール等の2価のフェノール類、ピロガロール、2, 3, 6-ナフタレントリオール等の3価以上のフェノール類などが挙げられる。

[0030] 上記エノールとしては、例えば2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテン、3-ヒドロキシ-4-メチル-3-ヘキセン等が挙げられる。

[0031] 上記チオールとしては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール等が挙げられる。

[0032] 上記酸イミドとしては、例えば
マレイミド、コハク酸イミド等のカルボン酸イミド、ジ(トリフルオロメタンスルホン酸)イミド、ジ(ペンタフルオロエタンスルホン酸)イミド等のスルホン酸イミドなどが挙げられる。

[0033] 上記オキシムとしては、例えば
ベンズアルドキシム、サリチルアルドキシム等のアルドキシム、ジエチルケトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム等のケトキシムなどが挙げられる。

[0034] 上記スルホンアミドとしては、例えばメチルスルホンアミド、エチルスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

[0035] [a] 有機酸としては、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上する観点から、カルボン酸が好ましく、モノカルボン酸がより好ましく、メタクリル酸、チグリン酸、安息香酸及びm-トルイル酸がさらに好ましい。

[0036] 上記金属酸化物としては、亜鉛、インジウム、ハフニウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種の金属原子と、メタクリル酸、チグリン酸、安息香酸及びm-トルイル酸のうち少なくとも1種の有機酸に由来する配位子とを

含む金属酸化物が好ましく、亜鉛とメタクリル酸に由来する配位子とを含む金属酸化物、インジウムとチグリン酸に由来する配位子とを含む金属酸化物、ハフニウムとメタクリル酸に由来する配位子とを含む金属酸化物、及びジルコニウムと安息香酸に由来する配位子とを含む金属酸化物がより好ましい。

[0037] [A] 粒子における金属酸化物の含有率の下限としては、60質量%が好ましく、80質量%がより好ましく、95質量%がさらに好ましい。また、上記金属酸化物の含有率は、100質量%であってもよい。上記金属酸化物の含有率を上記下限以上とすることで、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。[A] 粒子は、上記金属酸化物を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

[0038] [A] 粒子に含まれる金属原子の数の下限としては、2が好ましく、4がより好ましい。一方、[A] 粒子に含まれる金属原子の数の上限としては、30が好ましく、10がより好ましく、6がさらに好ましい。[A] 粒子に含まれる金属原子の数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解像性をより向上できる。

[0039] [A] 粒子が[a] 有機酸に由来する配位子を含む場合、[A] 粒子における[a] 有機酸に由来する配位子の含有率の下限としては、1質量%が好ましく、20質量%がより好ましく、40質量%がさらに好ましく、60質量%が特に好ましい。一方、[a] 有機酸に由来する配位子の含有率の上限としては、95質量%が好ましく、90質量%がより好ましい。[a] 有機酸に由来する配位子の含有率を上記範囲とすることで、[A] 粒子の現像液に対する溶解性をさらに適度なもの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感度及び解像性をより向上できる。[A] 粒子は、[a] 有機酸に由来する配位子を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

[0040] [A] 粒子の組成物中の全固形分に対する含有量の下限としては、10質量%が好ましく、50質量%がより好ましく、70質量%がさらに好ましく

、85質量%が特に好ましい。一方、[A]粒子の組成物中の全固形分に対する含有量の上限としては、99質量%が好ましく、95質量%がより好ましい。[A]粒子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及び解像性をより向上できる。当該感放射線性組成物は、[A]粒子を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。ここで「固形分」とは、当該感放射線性組成物から後述する[D]溶媒と無機溶媒とを除いた成分をいう。

[0041] [[A]粒子の合成方法]

[A]粒子は、例えば後述する[b]金属含有化合物に対して加水分解縮合反応を行う方法、[b]金属含有化合物に対して配位子交換反応を行う方法等により得ることができる。ここで「加水分解縮合反応」とは、[b]金属含有化合物が有する加水分解性基が加水分解して-OHに変換され、得られた2個の-OHが脱水縮合して-O-が形成される反応をいう。

[0042] [[b]金属含有化合物]

[b]金属含有化合物は、金属原子及び加水分解性基を有する金属化合物(1)、金属原子及び加水分解性基を有する金属化合物(1)の加水分解物、金属原子及び加水分解性基を有する金属化合物(1)の加水分解縮合物又はこれらの組み合わせである。金属化合物(1)は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0043] 上記加水分解性基としては、例えばハロゲン原子、アルコキシ基、アシロキシ基等が挙げられる。

[0044] 上記ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0045] 上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

[0046] 上記アシロキシ基としては、例えばアセトキシ基、エチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、n-ブチルオキシ基、t-ブチルオキシ基、t-アミルオキシ基、n-ヘキサンカルボニロキシ基、n-オクタンカルボニ

ロキシ基等が挙げられる。

[0047] 上記加水分解性基としては、アルコキシ基及びアシロキシ基が好ましく、イソプロポキシ基及びアセトキシ基がより好ましい。

[0048] 金属化合物 (1) としては、例えば下記式 (1) で表される化合物 (以下、「金属化合物 (1-1)」ともいう) 等が挙げられる。このような金属化合物 (1-1) を用いることで、安定な金属酸化物を形成でき、その結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。

[0049] [化1]



[0050] 上記式 (1) 中、Mは、金属原子である。Lは、配位子である。aは、0～2の整数である。aが2の場合、複数のLは同一でも異なってもよい。Yは、ハロゲン原子、アルコキシ基及びアシロキシ基から選ばれる加水分解性基である。bは、2～6の整数である。複数のYは同一でも異なってもよい。なお、LはYに該当しない配位子である。

[0051] Mで表される金属原子としては、例えば上記金属酸化物を構成する金属原子として例示したものと同様の金属原子等が挙げられ、これらの中で、亜鉛、インジウム、ハフニウム及びジルコニウムが好ましい。

[0052] L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。

[0053] 上記単座配位子としては、例えばヒドロキシ配位子、カルボキシ配位子、アミド配位子、アミン配位子、ニトロ配位子、アンモニア等が挙げられる。

[0054] 上記アミド配位子としては、例えば無置換アミド配位子 (NH_2)、メチルアミド配位子 ($NHMe$)、ジメチルアミド配位子 (NMe_2)、ジエチルアミド配位子 (NEt_2)、ジプロピルアミド配位子 (NPr_2) 等が挙げられる。上記アミン配位子としては、例えばトリメチルアミン配位子、トリエチルアミン配位子等が挙げられる。

[0055] 上記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、 π 結合を有する炭化水素、ジホスフィン等が挙げられる。

- [0056] 上記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。
- [0057] 上記 β -ジケトンとしては、例えば2,4-ペンタンジオン、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-エチル-2,4-ペンタンジオン等が挙げられる。
- [0058] 上記 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。
- [0059] 上記 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。
- [0060] 上記 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。
- [0061] 上記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。
- [0062] Yで表されるハロゲン原子、アルコキシ基及びアシロキシ基の例示及び好適なものとしては、上記加水分解性基において説明したものと同様とすることができる。
- [0063] bとしては、2~4の整数が好ましい。bを上記数値とすることで、[A

〕粒子における金属酸化物の含有率を高め、〔A〕粒子による二次電子の発生をより効果的に促進できる。その結果、当該感放射線性組成物の感度をより向上できる。

[0064] 〔b〕金属含有化合物としては、加水分解も加水分解縮合もしていない金属アルコキシド、及び加水分解も加水分解縮合もしていない金属アシロキシドが好ましい。

[0065] 〔b〕金属含有化合物としては、酢酸亜鉛二水和物、インジウム（Ⅲ）イソプロポキシド、ハフニウム（Ⅳ）イソプロポキシド、及びジルコニウム（Ⅳ）イソプロポキシドが好ましい。

[0066] 〔b〕金属含有化合物に対して加水分解縮合反応を行う方法としては、例えば水を含む溶媒中で〔b〕金属含有化合物を加水分解縮合反応させる方法等が挙げられる。この場合、必要に応じて加水分解性基を有する他の化合物を添加してもよい。この加水分解縮合反応に用いる水の量の下限としては、〔b〕金属含有化合物等が有する加水分解性基に対し、0.2倍モルが好ましく、1倍モルがより好ましく、3倍モルがさらに好ましい。上記水の量の上限としては、〔b〕金属含有化合物等が有する加水分解性基に対し、20倍モルが好ましく、15倍モルがより好ましく、10倍モルがさらに好ましい。加水分解縮合反応における水の量を上記範囲とすることで、得られる〔A〕粒子における金属酸化物の含有率を高めることができ、その結果、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。なお、上記加水分解縮合反応においては、溶媒に不可避免的に混入する微量の水分でも反応を進行させることが可能なため、必ずしも溶媒中に積極的に水を添加する必要はない。

[0067] 〔b〕金属含有化合物に対して配位子交換反応を行う方法としては、例えば〔b〕金属含有化合物及び〔a〕有機酸を混合する方法等が挙げられる。この場合、〔b〕金属含有化合物及び〔a〕有機酸は、溶媒中で混合してもよく、溶媒を用いずに混合してもよい。また、上記混合では、必要に応じてトリエチルアミン等の塩基を添加してもよい。上記塩基の添加量としては、

〔b〕金属含有化合物及び〔a〕有機酸の合計使用量100質量部に対し、例えば1質量部以上200質量部以下である。

[0068] 〔A〕粒子の合成に〔a〕有機酸を用いる場合、〔a〕有機酸の使用量の下限としては、〔b〕金属含有化合物100質量部に対し、10質量部が好ましく、30質量部がより好ましい。一方、〔a〕有機酸の使用量の上限としては、〔b〕金属含有化合物100質量部に対し、2,000質量部が好ましく、1,000質量部がより好ましく、700質量部がさらに好ましく、100質量部が特に好ましい。〔a〕有機酸の使用量を上記範囲とすることにより、得られる〔A〕粒子における〔a〕有機酸に由来する配位子の含有率を適度なもの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感度及び解像性をより向上できる。

[0069] 〔A〕粒子の合成反応の際、金属化合物（1）及び〔a〕有機酸以外にも、上記式（1）の化合物におけるLで表される多座配位子になり得る化合物や架橋配位子になり得る化合物等を添加してもよい。上記架橋配位子になり得る化合物としては、例えばヒドロキシ基、イソシアネート基、アミノ基、エステル基、アミド基等の配位可能な基を2以上有する化合物等が挙げられる。

[0070] 〔A〕粒子の合成反応に用いる溶媒としては、特に限定されず、例えば後述する〔D〕溶媒として例示するものと同様の溶媒を用いることができる。これらの中で、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒及び炭化水素系溶媒が好ましく、エーテル系溶媒及びエステル系溶媒がより好ましく、環状エーテル系溶媒及びモノカルボン酸エステル系溶媒がさらに好ましく、テトラヒドロフラン及び酢酸エチルが特に好ましい。

[0071] 〔A〕粒子の合成反応に溶媒を用いる場合、使用した溶媒を反応後に除去してもよいが、反応後に除去することなく、上記溶媒をそのまま当該感放射線性組成物の〔D〕溶媒とすることもできる。

[0072] 〔A〕粒子の合成反応の温度の下限としては、0℃が好ましく、10℃がより好ましい。上記温度の上限としては、150℃が好ましく、100℃が

より好ましい。

[0073] [A] 粒子の合成反応の時間の下限としては、1分が好ましく、10分がより好ましく、1時間がさらに好ましい。上記時間の上限としては、100時間が好ましく、50時間がより好ましく、24時間がさらに好ましい。

[0074] [[B] 酸発生体]

当該感放射線性組成物に用いる[B] 酸発生体は、放射線の露光により酸を発生する成分である。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、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が、エッチング耐性の観点から、[B] 酸発生剤のみを含有することが好ましい。

[0075] [B] 酸発生体から発生する酸のファンデルワールス体積の下限としては、特に限定されないが、 $3.0 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ が好ましい。一方、上記酸のファンデルワールス体積の上限としては、特に限定されないが、 $8.0 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ が好ましく、 $6.0 \times 10^{-28} \text{ m}^3$ がより好ましい。上記酸のファンデルワールス体積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をより向上できる。ここで、「ファンデルワールス体積」とは、上記酸を構成する原子のファンデルワールス半径に基づいたファンデルワールス球により占有される領域の体積をいい、分子軌道計算ソフトを用い、PM3法で安定構造を求めることによって計算した値をいう。

[0076] [B] 酸発生剤としては、例えばオニウム塩化合物（但し、下記式（c-2）で表されるスルホニウム塩化合物、及び下記式（c-3）で表されるヨードニウム塩化合物を除く）、N-スルホニルオキシイミド化合物、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。

[0077] 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。

[0078] 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ー 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ー 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、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-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、トリフェニルホスホニウム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、トリフェニルスルホニウム2-(1-アダマンチル)-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2-(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)-1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン-1-スルホネート等が挙げられる。

[0079] 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ヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド、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ヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド、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テトラヒドロチオフェニウムヘキサフルオロプロピレンスルホンイミド等が挙げられる。

[0080] 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、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等が挙げられる。

[0081] 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）－１，８－ナフタリイミド、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）－１，８－ナフタリイミド、Ｎ－（ノナフルオロ－ｎ－ブタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔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）－１，８－ナフタリイミド、Ｎ－（パーフルオロ－ｎ－オクタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔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ニルオキシ）ビシクロ〔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〔４．４．０．１²，⁵．１⁷，¹⁰〕ドデカニル）－１，１－ジフルオロエタンスルホニルオキシ）ビシクロ〔２．２．１〕ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド等が挙げられる。

[0082] 〔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、Ｎ－（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）－１，８－ナフタリイミド、トリフェニルスルホニウムトリフレート、４－シクロヘキシルスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム５，６－ジ（シクロヘキシルオキシカルボニル）ノルボルナン－２－スルホネート、及びトリフェニルスルホニウム６－（アダマンタン－１－イルカルボニルオキシ）－１，１，２，２－テトラフルオロヘキサ－１－スルホネートがさらに好ましい。

[0083] 当該感放射線性組成物が〔Ｂ〕酸発生体として〔Ｂ〕酸発生剤を含有する場合、〔Ｂ〕酸発生剤の組成物中の全固形分に対する含有量の下限としては

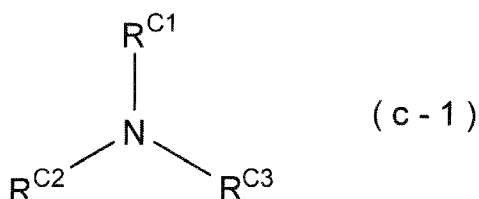
、1質量%が好ましく、2質量%がより好ましく、3質量%がさらに好ましい。一方、[B]酸発生剤の組成物中の全固形分に対する含有量の上限としては、40質量%が好ましく、30質量%がより好ましく、20質量%がさらに好ましい。[B]酸発生剤の含有量を上記範囲とすることで、当該感放射線性組成物の感度及び解像性をより向上できる。当該感放射線性組成物は、[B]酸発生剤を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。

[0084] [[C]酸捕捉体]

当該感放射線性組成物に用いる[C]酸捕捉体は、[B]酸発生体等から発生した酸を捕捉し、当該感放射線性組成物により形成される膜の露光部におけるpHを一定範囲に維持することで[A]粒子の現像液に対する溶解性変化を促進する。当該感放射線性組成物における[C]酸捕捉体の含有形態としては、遊離の化合物（以下、「[C]酸捕捉剤」ともいう）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。当該感放射線性組成物は[C]酸捕捉体を1種又は2種以上含有してもよい。

[0085] [C]酸捕捉剤としては、例えば下記式(c-1)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の含窒素化合物などが挙げられる。

[0086] [化2]



[0087] 上記式(c-1)中、 R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} は、それぞれ独立して、水素原子、置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、炭素数6～12のアリール基又は炭素数7～13のアラルキル基である。

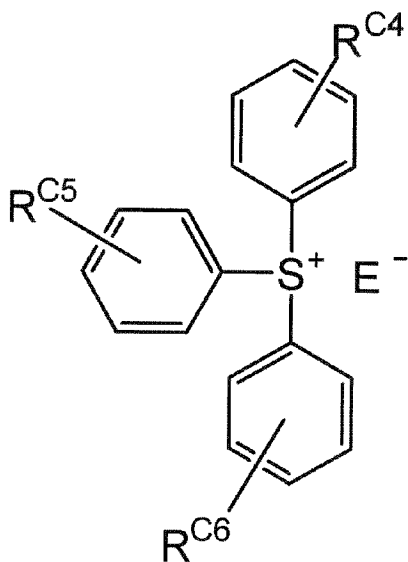
- [0088] $R^{C1} \sim R^{C3}$ で表されるアルキル基としては、例えば炭素数1～12の直鎖状のアルキル基、炭素数3～12の分岐状のアルキル基、炭素数3～12の環状のアルキル基等が挙げられる。上記直鎖状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。上記分岐状のアルキル基としては、例えばイソプロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。上記環状のアルキル基としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。 R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げられる。 R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。
- [0089] 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などが挙げられる。
- [0090] 含窒素化合物(ⅠⅠ)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。
- [0091] 含窒素化合物(ⅠⅠⅠ)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などが挙げられる。
- [0092] 上記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。
- [0093] 上記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。
- [0094] 上記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、ピラジン、ピラゾールなどが挙げられる。

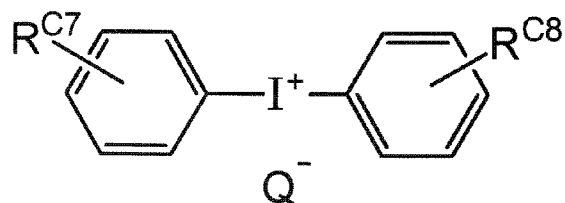
[0095] また、[C] 酸捕捉剤としては、酸解離性基を有する含窒素化合物を用いることもできる。このような酸解離性基を有する含窒素化合物としては、例えば酸解離性基を有するピペリジン化合物、酸解離性基を有するイミダゾール化合物、酸解離性基を有するベンズイミダゾール化合物、酸解離性基を有するアミン化合物等が挙げられ、具体的には、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ペントキシカルボニル)ピペリジン、N-(*t*-ブトキシカルボニル)イミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)ベンズイミダゾール、N-(*t*-ブトキシカルボニル)-2-フェニルベンズイミダゾール、N-(*t*-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等が挙げられる。

[0096] また、[C] 酸捕捉剤としては、例えば下記式(c-2)で表されるスルホニウム塩化合物、下記式(c-3)で表されるヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0097] [化3]



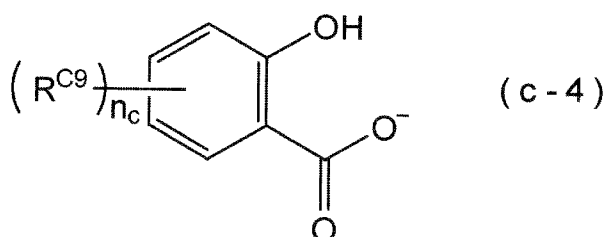
(c-2)



(c-3)

[0098] 上記式 (c-2) 及び式 (c-3) 中、 $R^{C4} \sim R^{C8}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、 $-SO_2-R^{CC1}$ 、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⁻、 $R^{CC1}-COO^-$ 、 $R^{CC1}-SO_3^-$ 、 $R^\alpha-N-SO_2-R^\beta$ 又は下記式 (c-4) で表されるアニオンである。但し、 R^{CC1} は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基若しくは炭素数 7 ～ 13 のアラルキル基であるか、又はこれらの基の炭素-炭素間に $-O-$ 、 $-CO-$ 若しくは $-COO-$ が含まれる 1 価の基である。 R^{CC1} で表されるアルキル基、アリール基又はアラルキル基の水素原子は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基又は炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基で置換されていてもよい。 R^α は、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基又は炭素数 7 ～ 13 のアラルキル基である。 R^β は、炭素数 1 ～ 20 のフッ化アルキル基である。

[0099] [化4]



[0100] 上記式 (c-4) 中、 R^{C9} 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 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基である。 n_c は 0 ～ 2 の整数である。 n_c が 2 の場合、2 つの R^{C9} は、同一でも異なってもよい。

[0101] $R^{C4} \sim R^{C8}$ で表されるアルキル基としては、例えば上述の R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアルキル基として例示したものと同様の基等が挙げられる。 $R^{C4} \sim R^{C8}$ で表されるアルコキシ基としては、例えば炭素数 1 ～ 12 の直鎖状のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 12 の分岐状のアルコキシ基等が挙げられ、具体的にはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基等が挙げられる。 $R^{C4} \sim R^{C8}$ で表されるハロゲン

原子としては、フッ素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられる。

[0102] R^{C1} 及び R^{α} におけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基としては、例えば上述の R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアルキル基、アリール基及びアラルキル基として例示したものと同様の基等が挙げられる。 R^{C1} としては、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基及び炭素数 7 ～ 13 のアラルキル基が好ましい。

[0103] R^{β} としては、例えば上述の R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアルキル基における水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された基等が挙げられ、具体的にはトリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0104] R^{C9} で表されるアルキル基としては、例えば上述の R^{C1} 、 R^{C2} 及び R^{C3} で表されるアルキル基として例示したものと同様の基等が挙げられる。 R^{C9} で表される炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基としては、例えば上述の $R^{C4} \sim R^{C8}$ で表されるアルコキシ基として例示したものと同様の基等が挙げられる。

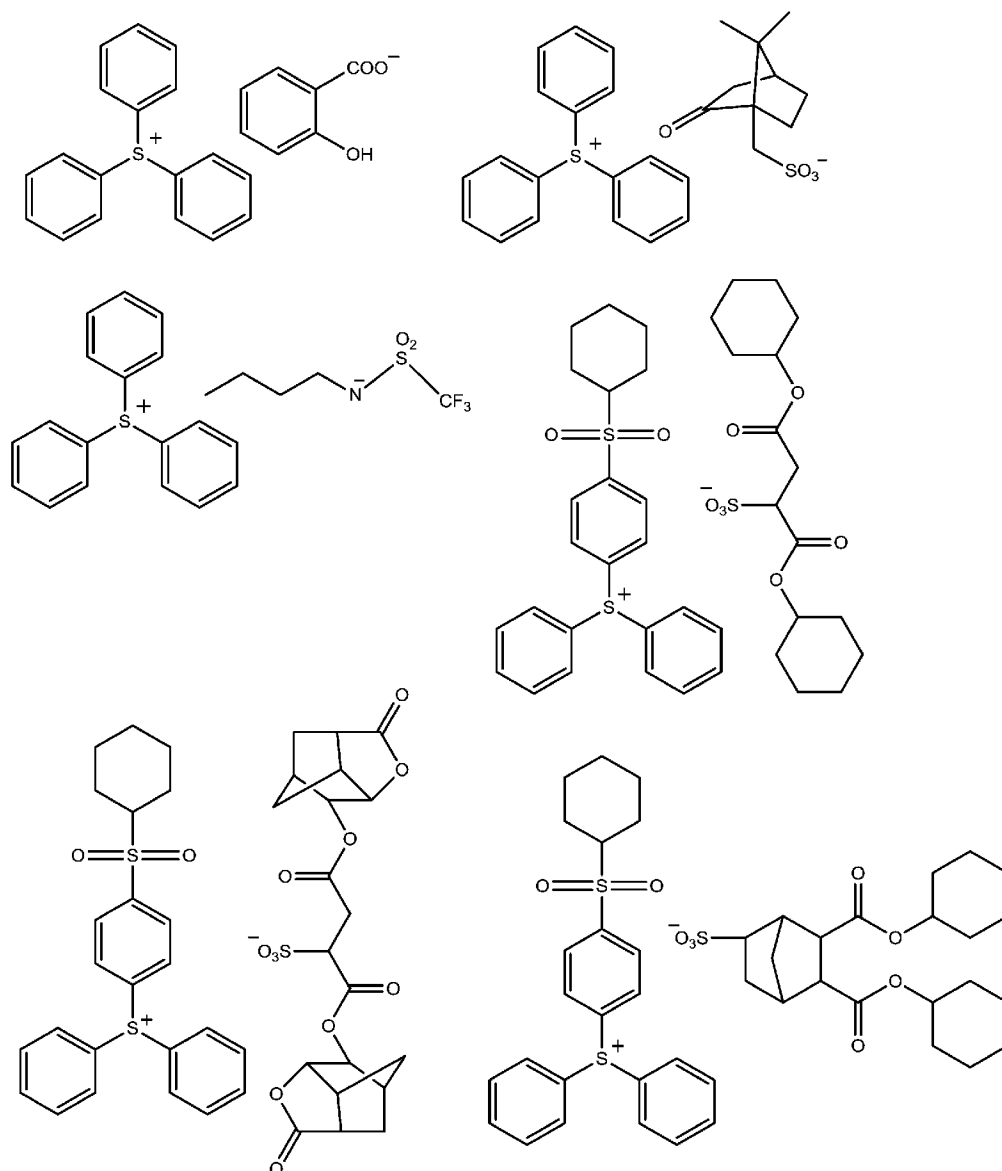
[0105] $R^{C4} \sim R^{C8}$ としては、水素原子が好ましい。

[0106] E^- 及び Q^- としては、上記式 (c-4) で表される化合物が好ましい。また、 n_o としては 0 が好ましい。

[0107] 上記式 (c-2) で表されるスルホニウム塩化合物、及び上記式 (c-3) で表されるヨードニウム塩化合物としては、下記式で挙げられる化合物等が挙げられる。

[0108]

[化5]



[0109] [C] 酸捕捉剤としては、当該感放射線性組成物の感度及び解像性向上の観点から、酸解離性基を有する含窒素化合物上記式（c-2）で表されるスルホニウム塩化合物、及び上記式（c-3）で表されるヨードニウム塩化合物が好ましく、酸解離性基を有するピペリジン化合物、及び上記式（c-2）で表される化合物がより好ましく、N-（t-ペントキシカルボニル）ピペリジン及びトリフェニルスルホニウムサリチレートがさらに好ましい。

[0110] 当該感放射線性組成物が [C] 酸捕捉体として [C] 酸捕捉剤を含有する場合、[C] 酸捕捉剤の組成物中の全固形分に対する含有量の下限としては

、1質量%が好ましく、2質量%がより好ましい。一方、上記含有量の上限としては、40質量%が好ましく、15質量%がより好ましく、10質量%がさらに好ましい。上記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及び解像性をより向上できる。

[0111] [[D] 溶媒]

当該感放射線性組成物に用いる[D] 溶媒は、少なくとも[A] 粒子、[B] 酸発生体及び[C] 酸捕捉体と、必要に応じて含有される任意成分とを溶解又は分散可能な溶媒であれば特に限定されない。また、[A] 粒子を合成する際に用いた溶媒をそのまま[D] 溶媒とすることもできる。当該感放射線性組成物は、[D] 溶媒を1種のみ含有してもよく、2種以上含有してもよい。なお、当該感放射線性組成物は、[D] 溶媒以外に水等の無機溶媒をさらに含有してもよいが、基板への塗布性、[A] 粒子の溶解性、貯蔵安定性などの観点から、上記無機溶媒を主溶媒としないことが好ましい。当該感放射線性組成物における上記無機溶媒の含有量の上限としては、20質量%が好ましく、10質量%がより好ましい。

[0112] [D] 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。

[0113] 上記アルコール系溶媒としては、例えば

エタノール、2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、n-ヘキサノール等の炭素数1~18の脂肪族モノアルコール系溶媒、シクロヘキサノール等の炭素数3~18の脂環式モノアルコール系溶媒、1,2-プロピレングリコール等の炭素数2~18の多価アルコール系溶媒、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等の炭素数3~19の多価アルコール部分エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0114] 上記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、ジペンチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテ

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、アニソール等の芳香環含有エーテル系溶媒などが挙げられる。

[0115] 上記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、メチルー*n*-プロピルケトン、メチルー*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチルー*i*s*o*-ブチルケトン、2-ヘプタノン、エチルー*n*-ブチルケトン、メチルー*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*s*o*-ブチルケトン、トリメチルノナノ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、アセトフェノンなどが挙げられる。

[0116] 上記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などが挙げられる。

[0117] 上記エステル系溶媒としては、例えば

酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、乳酸エチル等のモノカルボン酸エステル系溶媒、酢酸プロピレングリコール等の多価アルコールカルボキシレート系溶媒、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒、シュウ酸ジエチル等の多価カルボン酸ジエステル系溶媒、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン系溶媒、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒などが挙げられる。

[0118] 上記炭化水素系溶媒としては、例えば

n-ペンタン、*n*-ヘキサン等の炭素数5~12の脂肪族炭化水素系溶媒

、デカヒドロナフタレン等の環員数 5 ～ 12 の脂環式炭化水素系溶媒、トルエン、キシレン等の炭素数 6 ～ 16 の芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0119] [D] 溶媒としては、アルコール系溶媒及びエステル系溶媒が好ましく、多価アルコール部分エーテル系溶媒及び多価アルコール部分エーテルカルボキシレート系溶媒が好ましく、プロピレングリコールモノエチルエーテル及び酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテルがさらに好ましい。

[0120] [その他の任意成分]

当該感放射線性組成物は、[A] ～ [D] 成分以外にも、配位子となり得る化合物、界面活性剤等のその他の任意成分を含有してもよい。

[0121] [配位子となり得る化合物]

当該感放射線性組成物に用いる上記配位子となり得る化合物としては、例えば多座配位子又は架橋配位子となり得る化合物（以下、「化合物（I）」ともいう）等が挙げられる。化合物（I）としては、例えば[A]粒子の合成方法において例示した化合物と同様のもの等が挙げられる。

[0122] 当該感放射線性組成物が化合物（I）を含有する場合、当該感放射線性組成物中の全固形分に対する化合物（I）の含有量の上限としては、10質量%が好ましく、3質量%がより好ましく、1質量%がさらに好ましい。

[0123] [界面活性剤]

当該感放射線性組成物に用いる界面活性剤は、塗布性、ストリーション等を改良する作用を示す成分である。上記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などが挙げられる。また、上記界面活性剤の市販品としては、例えばK P 3 4 1（信越化学工業社製）、ポリフローNo. 75、同No. 95（以上、共栄社化学社製）、エフトップE F 3 0 1、同E

F 3 0 3、同 E F 3 5 2（以上、トーケムプロダクツ社製）、メガファック F 1 7 1、同 F 1 7 3（以上、D I C社製）、フロラード F C 4 3 0、同 F C 4 3 1（以上、住友スリーエム社製）、アサヒガード A G 7 1 0、サーフロン S - 3 8 2、同 S C - 1 0 1、同 S C - 1 0 2、同 S C - 1 0 3、同 S C - 1 0 4、同 S C - 1 0 5、同 S C - 1 0 6（以上、旭硝子社製）などが挙げられる。

[0124] <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] 粒子、[B] 酸発生体、[C] 酸捕捉体及び [D] 溶媒と必要に応じて添加されるその他の任意成分と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 μ m 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、3 質量%が特に好ましい。一方、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、15 質量%がさらに好ましく、7 質量%が特に好ましい。

[0125] <パターン形成方法>

当該パターン形成方法は、基板に当該感放射線性組成物を塗工することにより膜を形成する工程（以下、「塗工工程」ともいう）と、上記膜を露光する工程（以下、「露光工程」ともいう）と、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）とを備える。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、解像度に優れるパターンを高感度で形成できる。以下、各工程について説明する。

[0126] [塗工工程]

本工程では、基板に当該感放射線性組成物を塗工することにより膜を形成する。具体的には、得られる膜が所望の厚さとなるように当該感放射線性組成物を基板の一方の面側に塗工した後、必要に応じてプレベーク（P B）によって当該感放射線性組成物の [D] 溶媒等を揮発させることで膜を形成する。当該感放射線性組成物を基板に塗工する方法としては、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できる。上記基板としては、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。なお、感放射線性組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、有機系又は無機系の反射防止膜を基板上に予め形成しておいてもよい。

[0127] 本工程で形成する膜の平均厚さの下限としては、1 nmが好ましく、5 nmがより好ましく、10 nmがさらに好ましく、20 nmが特に好ましい。一方、上記平均厚さの上限としては、1,000 nmが好ましく、200 nmがより好ましく、100 nmがさらに好ましく、70 nmが特に好ましい。

[0128] 上記PB温度の下限としては、通常60℃であり、80℃が好ましい。上記PB温度の上限としては、通常140℃であり、120℃が好ましい。上記PB時間の下限としては、通常5秒であり、10秒が好ましい。上記PB時間の上限としては、通常600秒であり、300秒が好ましい。

[0129] 本工程では、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、例えば形成した膜上に保護膜を設けることもできる。また、後述するように露光工程で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、形成した膜上に液浸用保護膜を設けてもよい。

[0130] [露光工程]

本工程では、塗工工程により得られた上記膜を露光する。具体的には、例えば所定のパターンを有するマスクを介して上記膜に放射線をする。本工程では、必要に応じ、水等の液浸媒体を介した放射線の照射、つまり液浸露光を採用してもよい。露光する放射線としては、例えば可視光線、紫外線、遠紫外線、EUV（波長13.5 nm）、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、放射線を吸収した[A]粒子から発生する二次電子を増加させる観点から、EUV及び電子線が好ましい。

[0131] 上記露光の後、ポストエクスポージャーバーク（PEB）を行い、上記膜

の露光部において、露光により〔B〕酸発生体から発生した酸による〔A〕粒子の構造変化を促進させることが好ましい。このPEBによって、上記膜の露光部及び未露光部における現像液に対する溶解性の差を増大できる。PEB温度の下限としては、50℃が好ましく、70℃がより好ましい。一方、PEB温度の上限としては、180℃が好ましく、130℃がより好ましい。また、PEB時間の下限としては、5秒が好ましく、10秒がより好ましい。一方、PEB時間の上限としては、600秒が好ましく、300秒がより好ましい。

[0132] [現像工程]

本工程では、現像液を用い、露光された膜を現像する。これにより、所定のパターンが形成される。上記現像液としては、例えばアルカリ水溶液、有機溶媒含有液等が挙げられる。現像液としてアルカリ水溶液を用いた場合、通常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含有液を用いた場合、通常ネガ型のパターンを得ることができる。上記現像液としては、現像性等の観点から、有機溶媒含有液が好ましい。

[0133] 上記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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア、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うち少なくとも1種を溶解させたアルカリ水溶液などが挙げられる。

[0134] 上記アルカリ水溶液における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。

- [0135] 上記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。
- [0136] 上記有機溶媒含有液中の有機溶媒としては、例えば当該感光性組成物の〔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、炭化水素系溶媒及びアルコール系溶媒が好ましく、脂肪族炭化水素系溶媒、脂環式炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒及び脂肪族モノアルコール系溶媒がより好ましく、ヘキサン、デカヒドロナフタレン、トルエン及び2-プロパノールがさらに好ましく、ヘキサン及びトルエンの混合溶媒と2-プロパノールとが特に好ましい。
- [0137] 上記有機溶媒含有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。上記有機溶媒の含有量を上記範囲とすることで、露光部及び未露光部における現像液に対する溶解速度のコントラストをより向上できる。なお、上記有機溶媒含有液の有機溶媒以外の成分としては、例えば水、シリコンオイル等が挙げられる。
- [0138] 上記現像液には、必要に応じて界面活性剤を適量添加してもよい。上記界面活性剤としては、例えばイオン性又は非イオン性のフッ素系界面活性剤、シリコン系の界面活性剤等を用いることができる。
- [0139] 現像方法としては、例えば現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法（パドル法）、基板表面に現像液を噴霧する方法（スプレー法）、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつつづける方法（ダイナミックディスペンス法）等が挙げられる。
- [0140] 上記現像後の基板は、水、アルコール等のリンス液を用いてリンスした後、乾燥させることが好ましい。上記リンスの方法としては、例えば一定速度で回転している基板上にリンス液を吐出しつつづける方法（回転塗布法）、リンス液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、基

板表面にリンス液を噴霧する方法（スプレー法）等が挙げられる。

実施例

[0141] 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。

[0142] [平均粒子径]

[A] 粒子の平均粒子径は、光散乱測定装置（Malvern社の「Zetasizer Nano ZS」）を用いたDLS法によって測定した。

[0143] [ファンデルワールス体積]

ファンデルワールス体積は、WinMOPAC（富士通社製、Ver. 3.9.0）を用い、PM3法で安定構造を求めることによって計算した。

[0144] < [A] 粒子 >

[A] 粒子の合成に用いた [a] 有機酸及び [b] 金属含有化合物を以下に示す。

[0145] [[a] 有機酸]

a-1 : メタクリル酸 (pKa : 4.66)

a-2 : チグリン酸 (pKa : 4.96)

a-3 : 安息香酸 (pKa : 4.21)

[0146] [[b] 金属含有化合物]

b-1 : 酢酸亜鉛二水和物

b-2 : インジウム (III) イソプロポキシド

b-3 : ハフニウム (IV) イソプロポキシド

b-4 : ジルコニウム (IV) イソプロポキシド

b-5 : テトラエトキシシラン

[0147] [合成例1]

上記化合物 (a-1) 1.9 g 及び (b-1) 1.7 g を酢酸エチル 40.0 g に溶解させた。この溶液に 2.2 ml のトリエチルアミンを滴下して 65℃ で 2 時間加熱した。反応溶液をヘキサン洗浄した後に乾燥させること

で金属原子と有機酸に由来する配位子とを含む粒子（A-1）を得た。この粒子（A-1）のDL S法により測定した平均粒子径は1.6 nmであった。

[0148] [合成例2]

上記化合物（a-2）8.0 g及び（b-2）1.5 gを混合して、65℃で6時間加熱した。この反応溶液を超純水及びアセトンにて洗浄した後に乾燥させることで金属原子と有機酸に由来する配位子とを含む粒子（A-2）を得た。この粒子（A-2）のDL S法により測定した平均粒子径は1.7 nmであった。

[0149] [合成例3]

上記化合物（a-1）8.0 g及び（b-3）1.5 gを混合して、65℃で21時間加熱した。この反応溶液を超純水及びアセトンにて洗浄した後に乾燥させることで金属原子と有機酸に由来する配位子とを含む粒子（A-3）を得た。この粒子（A-3）のDL S法により測定した平均粒子径は2.1 nmであった。

[0150] [合成例4]

上記化合物（a-3）5.0 g及び（b-4）1.5 gをテトラヒドロフラン（THF）に溶解させた後に65℃で21時間加熱した。この反応溶液を超純水及びアセトンにて洗浄した後に乾燥させることで金属原子と有機酸に由来する配位子とを含む粒子（A-4）を得た。この粒子（A-4）のDL S法により測定した平均粒子径は、2.4 nmであった。

[0151] [合成例5]

上記化合物（b-4）0.3 g及び（b-5）1.3 gを（a-1）9.0 gに溶解させ、この溶液を65℃で12時間加熱した。反応溶液を超純水及びアセトンで洗浄した後に乾燥させ、金属原子と有機酸に由来する配位子とを主に含む金属酸化物の粒子（A-5）を得た。この粒子（A-5）の平均粒子径は4.1 nmであった。

[0152] <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〔B〕酸発生剤、〔C〕酸捕捉剤及び〔D〕溶媒を以下に示す。

[0153] (〔B〕酸発生剤)

B-1: N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)-1,8-ナフタリイミド (発生する酸のファンデルワールス体積: $0.84 \times 10^{-28} \text{ m}^3$)

B-2: トリフェニルスルホニウムトリフレート (発生する酸のファンデルワールス体積: $0.84 \times 10^{-28} \text{ m}^3$)

B-3: 4-シクロヘキシルスルホニルフェニルジフェニルスルホニウム5,6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル)ノルボルナン-2-スルホネート (発生する酸のファンデルワールス体積: $3.80 \times 10^{-28} \text{ m}^3$)

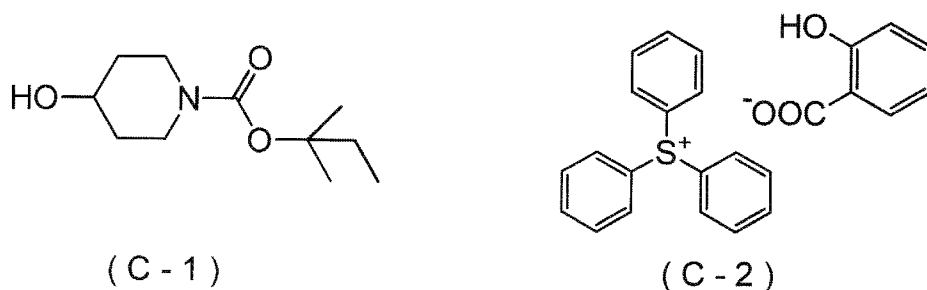
B-4: トリフェニルスルホニウム6-(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)-1,1,2,2-テトラフルオロヘキサン-1-スルホネート (発生する酸のファンデルワールス体積: $3.34 \times 10^{-28} \text{ m}^3$)

[0154] (〔C〕酸捕捉剤)

C-1: N-(t-ペントキシカルボニル)ピペリジン (下記式 (C-1) で表される化合物)

C-2: トリフェニルスルホニウムサリチレート (下記式 (C-2) で表される化合物)

[0155] [化6]



[0156] (〔D〕溶媒)

D-1: 酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル

D-2: プロピレングリコールモノエチルエーテル

[0157] [比較例1]

粒子（A－1）100質量部、〔B〕酸発生剤としての（B－1）5質量部、及び〔D〕溶媒としての（D－1）を混合し、固形分濃度5質量％の混合液とした。得られた混合液を孔径0.20μmのメンブランフィルターでろ過することで感放射線性組成物（R－1）を調製した。

[0158] [比較例2～5、実施例1～6]

下記表1に示す種類及び量の各成分を用いた以外は比較例1と同様に操作して各感放射線性組成物を調製した。下記表1の「－」は、該当する成分を用いなかったことを示す。また、感放射線性組成物（R－1）～（R－4）及び（R－6）～（R－11）の組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率は0原子％である。一方、感放射線性組成物（R－5）の組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率は88原子％である。なお、上記ケイ素原子の含有率は、各感放射線性組成物に含まれる金属原子が全て〔A〕粒子に由来し、かつ〔A〕粒子の合成において〔b〕金属含有化合物に含まれる各金属原子が同じ割合で〔A〕粒子の形成に用いられたとする仮定に基づく推測値である。具体的には、〔A〕粒子の合成に用いた〔b〕金属含有化合物に含まれる全金属原子の原子数を R_A 、〔b〕金属含有化合物に含まれるケイ素原子の原子数を R_B としたときに、 $100 \times R_B / R_A$ で求められる値である。

[0159] [表1]

	感放射線性組成物	〔A〕粒子		〔B〕酸発生剤		〔C〕酸捕捉剤		〔D〕溶媒
		種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類	含有量 (質量部)	種類
比較例1	R-1	A-1	100	B-1	5	－	－	D-1
比較例2	R-2	A-2	100	B-2	10	－	－	D-1/D-2*
比較例3	R-3	A-3	100	B-3	5	－	－	D-1
比較例4	R-4	A-4	100	B-4	10	－	－	D-1
比較例5	R-5	A-5	100	B-1	5	C-1	3	D-1
実施例1	R-6	A-1	100	B-1	5	C-1	3	D-1
実施例2	R-7	A-1	100	B-3	5	C-2	3	D-1
実施例3	R-8	A-2	100	B-2	10	C-1	5	D-1/D-2*
実施例4	R-9	A-3	100	B-1	10	C-1	5	D-1
実施例5	R-10	A-4	100	B-2	5	C-2	3	D-1
実施例6	R-11	A-4	100	B-4	5	C-2	3	D-1

* D-1及びD-2の質量比は1:1

[0160] <パターンの形成>

[比較例 1]

簡易スピナーで、シリコンウエハ上に上記比較例 1 で調製した感放射線性組成物 (R-1) をスピコートした後、100℃、60 秒間の条件で PB を行い、平均厚さ 50 nm の膜を形成した。次に、電子線描画装置 (JEOL 社の「JBX-9500FS」) を用いて上記膜に電子線を露光し、パターニングを行った。電子線の露光後、上記膜に 100℃、60 秒間の条件で PEB を行い、有機溶媒 (2-プロパノール) により現像した後、乾燥させることでネガ型パターンを形成した。

[0161] [比較例 2～5、実施例 1～6]

下記表 2 に示すプロセスとした以外は比較例 1 と同様に操作して各感放射線性組成物を用いたパターン形成を行った。下記表 2 の「-」は、該当するプロセスを用いなかったことを示す。

[0162] <評価>

上記形成した各パターンについて、下記に示す方法により感度及び限界解像度についての評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0163] [感度]

線幅 100 nm のライン部と、隣り合うライン部の間に形成される間隔 100 nm のスペース部とで構成される 1 対 1 の線幅のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を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、数値が小さいほど高感度であることを意味し、 $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 未満を良好、 $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上を良好でないと評価できる。

[0164] [限界解像度]

各種線幅のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を作成し、1 対 1 の線幅が保持されていたライン・アンド・スペースパターンの中でライン幅及びスペース幅の合計が最小であったパターンのハーフピッチを限界解像度 (nm) とした。限界解像度は、数値が小さいほど解像度に優れることを意味し、50 nm 以下を良好、50 nm 超を良好でないと評価できる。

[0165] [表2]

	感放射線性組成物	PB温度(°C)	PEB温度(°C)	感度($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	限界解像度(nm)
比較例1	R-1	100	100	50	55
比較例2	R-2	100	—	50	55
比較例3	R-3	100	—	60	70
比較例4	R-4	100	100	60	60
比較例5	R-5	100	100	80	70
実施例1	R-6	100	100	50	45
実施例2	R-7	100	100	55	40
実施例3	R-8	100	100	55	45
実施例4	R-9	100	—	55	50
実施例5	R-10	100	—	65	50
実施例6	R-11	100	100	60	45

[0166] 表2の結果から、金属酸化物を主成分とする粒子及び感放射線性酸発生体を用いたパターン形成において、酸捕捉体を適用し、かつケイ素原子の含有率を一定以下とすることにより、良好な感度を維持したまま形成されるパターンの解像性を向上できることが確認された。なお、一般的に電子線露光によればEUV露光の場合と同様の傾向を示すことが知られている。従って、本発明の感放射線性組成物は、EUV露光の場合においても感度及び解像度に優れることが推測される。

産業上の利用可能性

[0167] 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、解像度に優れるパターンを高感度で形成できる。従って、これらは今後ますます微細化が進行すると予想される半導体デバイスの加工プロセス等に好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物を主成分とする粒子と、
感放射線性酸発生体と、
酸捕捉体と
を含有し、
組成物中の全金属原子に対するケイ素原子の含有率が50原子%未満である感放射線性組成物。
- [請求項2] 上記感放射線性酸発生体の組成物中の全固形分に対する含有量が1質量%以上40質量%以下である請求項1に記載の感放射線性組成物。
- [請求項3] 上記酸捕捉体の組成物中の全固形分に対する含有量が1質量%以上40質量%以下である請求項1又は請求項2に記載の感放射線性組成物。
- [請求項4] 上記粒子の平均粒子径が20nm以下である請求項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] 基板に請求項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を塗工することにより膜を形成する工程と、
上記膜を露光する工程と、
上記露光された膜を現像する工程と
を備えるパターン形成方法。
- [請求項6] 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5に記載のパターン形成方法。
- [請求項7] 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5に記載のパターン形成方法。
- [請求項8] 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5、請求項6又は請求項7に記載のパターン形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/006242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01) i

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

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2014-102391 A (Fujifilm Corp.), 05 June 2014 (05.06.2014), claims; paragraphs [0155], [0177]; examples (particularly, example 12) (Family: none)	1-7 8
X A	JP 2013-083844 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), claims; paragraphs [0014], [0167]; examples (particularly, example 1) & WO 2013/054870 A1 & TW 201327051 A & CN 103874961 A & KR 10-2014-0090626 A	1-7 8

☒ 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
18 April 2017 (18.04.17)

Date of mailing of the international search report
09 May 2017 (09.05.17)

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/JP2017/006242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/110166 A1 (Panasonic Corp.), 11 September 2009 (11.09.2009), claims; paragraph [0036]; 1st, 2nd carrying-out modes (Family: none)	1-6, 8 7
X A	JP 2006-098568 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims; paragraph [0038]; examples (particularly, example 3) (Family: none)	1-5, 7-8 6
A	JP 2015-157807 A (Cornell University), 03 September 2015 (03.09.2015), entire text; all drawings & US 2015/0234272 A1	1-8
A	JP 2013-025211 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), entire text & US 2013/0029270 A1	1-8
A	JP 2013-205521 A (Fujifilm Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), entire text & US 2015/0010858 A1 & WO 2013/147311 A1 & TW 201341952 A & KR 10-2014-0139513 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i

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

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

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 A	JP 2014-102391 A (富士フイルム株式会社) 2014.06.05, 特許請求の範囲、[0155]、[0177]、実施例 (特に実施例12) (ファミリーなし)	1-7 8
X A	JP 2013-083844 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.09, 特許請求の範囲、[0014]、[0167]、実施例 (特に実施例1) & WO 2013/054870 A1 & TW 201327051 A & CN 103874961 A & KR 10-2014-0090626 A	1-7 8

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

18.04.2017

国際調査報告の発送日

09.05.2017

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

2H

4463

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
X A	WO 2009/110166 A1 (パナソニック株式会社) 2009. 09. 11, 請求の範囲、[0036]、第 1 の実施形態、第 2 の実施形態 (ファミリーなし)	1-6, 8 7
X A	JP 2006-098568 A (住友ベークライト株式会社) 2006. 04. 13, 特許請求の範囲、[0038]、実施例 (特に実施例 3) (ファミリーなし)	1-5, 7-8 6
A	JP 2015-157807 A (コーネルユニバーシティ) 2015. 09. 03, 全文、全図 & US 2015/0234272 A1	1-8
A	JP 2013-025211 A (信越化学工業株式会社) 2013. 02. 04, 全文 & US 2013/0029270 A1	1-8
A	JP 2013-205521 A (富士フイルム株式会社) 2013. 10. 07, 全文 & US 2015/0010858 A1 & WO 2013/147311 A1 & TW 201341952 A & KR 10-2014-0139513 A	1-8