

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】令和3年5月27日(2021.5.27)

【公開番号】特開2019-182813(P2019-182813A)

【公開日】令和1年10月24日(2019.10.24)

【年通号数】公開・登録公報2019-043

【出願番号】特願2018-78963(P2018-78963)

【国際特許分類】

C 07 C 381/12 (2006.01)

C 08 F 212/08 (2006.01)

C 08 F 220/02 (2006.01)

C 07 D 335/16 (2006.01)

C 07 D 409/04 (2006.01)

C 07 D 311/86 (2006.01)

G 03 F 7/004 (2006.01)

G 03 F 7/039 (2006.01)

C 09 K 3/00 (2006.01)

【F I】

C 07 C 381/12 C S P

C 08 F 212/08

C 08 F 220/02

C 07 D 335/16

C 07 D 409/04

C 07 D 311/86

G 03 F 7/004 5 0 3 A

G 03 F 7/039 6 0 1

G 03 F 7/004 5 0 1

C 09 K 3/00 K

【手続補正書】

【提出日】令和3年3月24日(2021.3.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

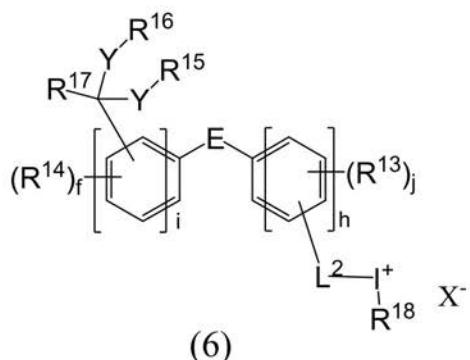
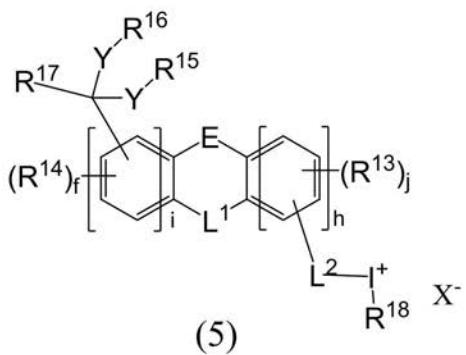
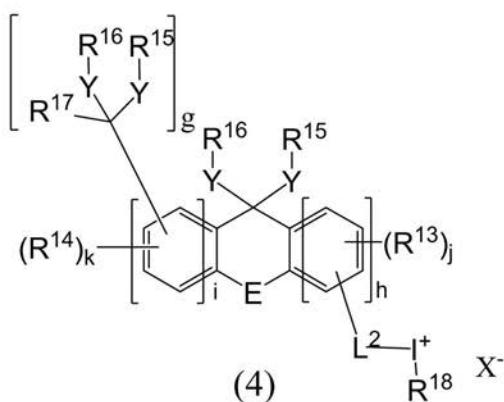
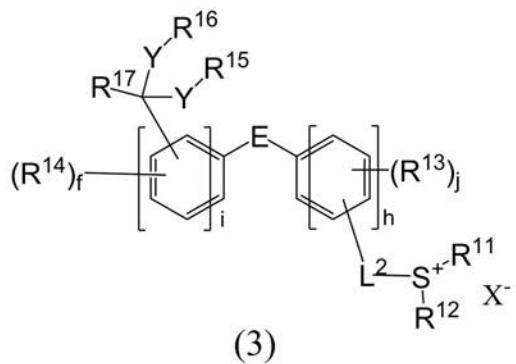
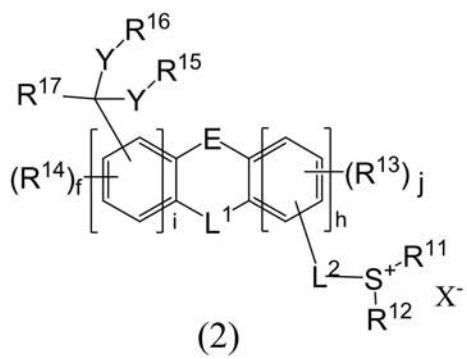
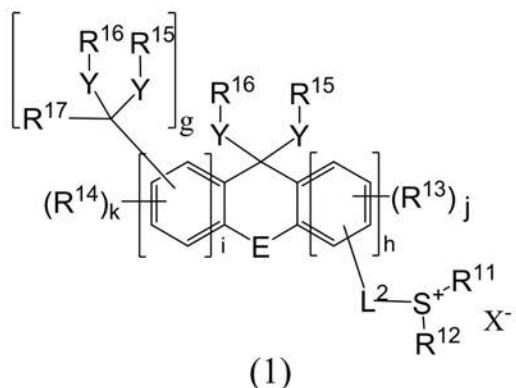
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)～(6)から選択されるいづれかで表されるオニウム塩。

【化1】



(前記式(1)中、R¹⁻¹及びR¹⁻²は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいづれかであり、

前記R¹⁻¹、R¹⁻²及びスルホニウム基が結合したアリール基のうちいづれか2つ以上は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいづれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記R¹⁻¹及びR¹⁻²中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

R¹⁻³及びR¹⁻⁴は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキカルボニル基、アリ

ールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファン基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいづれかであり、炭素を有する場合の炭素原子数が1～12であり、かつ、これらは置換基を有していても良く、

R^{1-5} 及び R^{1-6} は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいづれかであり、

前記 R^{1-5} 及び R^{1-6} は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいづれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、前記 R^{1-5} 及び R^{1-6} 中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

R^{1-7} は、水素原子；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数4～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいづれかであり、

L^2 は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキレン基；炭素原子数1～12のアルケニレン基；炭素原子数6～14アリーレン基；炭素原子数4～12のヘテロアリーレン基；及びこれらの基が酸素原子、硫黄原子又は窒素原子含有基を介して結合した基；からなる群より選択されるいづれかであり、

E は、スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基からなる群より選択されるいづれかの2価の電子吸引性基であり、

Y は酸素原子又は硫黄原子であり、

g は0～1の整数であり、

h 及び i は独立して各々に1～3の整数であり、

j は、 h が1のとき0～3、 h が2のとき0～5、 h が3のとき0～7の整数であり、

$g+k$ は i が1のとき0～4、 i が2のとき0～6、 i が3のとき0～8の整数であり、

X^- は1価の対アニオンを表す。

前記式(2)中、 $R^{1-1} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 及び X^- は独立して各々に、前記式(1)の $R^{1-1} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択され、

L^1 は、上記2価の電子吸引性基、直接結合、メチレン基、硫黄原子、窒素原子含有基及び酸素原子からなる群より選択されるいづれかであり、

f は、 i が1のとき0～3、 i が2のとき0～5、 i が3のとき0～7の整数である。

前記式(3)中、 $R^{1-1} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim i$ 及び X^- は独立して各々に、前記式(2)の $R^{1-1} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim i$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択され、

f は、 i が1のとき0～4、 i が2のとき0～6、 i が3のとき0～8の整数であり、

j は、 h が1のとき0～4、 h が2のとき0～6、 h が3のとき0～8の整数である。

前記式(4)中、 $R^{1-3} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $g \sim k$ 及び X^- は独立して各々に、前記式(1)の $R^{1-3} \sim R^{1-7}$ 、 L^2 、 E 、 Y 、 $g \sim k$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択され、

R^{1-8} は、置換基を有していてもよいアリール基；及び、置換基を有していてもよいヘテロアリール基からなる群より選択されるいづれかであり、 R^{1-8} とヨードニウム基が結合したアリール基と互いに結合してこれらが結合するヨウ素原子と共に環構造を形成してもよい。前記式(5)中、 $R^{1-3} \sim R^{1-7}$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X^- は独

立して各々に、前記式(2)の $R \frac{1}{3} \sim R^1$ 、 L^1 、 L^2 、 E 、 Y 、 $h \sim j$ 、 f 及び X - 各々と同じ選択肢から選択され、

前記式(5)の $R^{1/8}$ は、前記式(4)の $R^{1/8}$ と同じ選択肢から選択される。

前記式(6)中、 $R^{\frac{1}{3}} \sim R^{\frac{1}{8}}$ 、 L^2 、E、Y、 $h \sim j$ 、f及び X^- は独立して各々に、前記式(3)のj及びf並びに前記式(5)の $R^{\frac{1}{3}} \sim R^{\frac{1}{8}}$ 、 L^2 、E、Y、 $h \sim i$ 及び X^- 各々と同じ選択肢から選択される。)

【請求項2】

E がカルボニル基であり、L¹ が前記 2 値の電子吸引性基である請求項 1 に記載のオニウム塩。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のオニウム塩を少なくとも含む光酸発生剤。

【請求項4】

請求項3に記載の光酸発生剤と、酸反応性化合物と、を含む組成物。

【請求項 5】

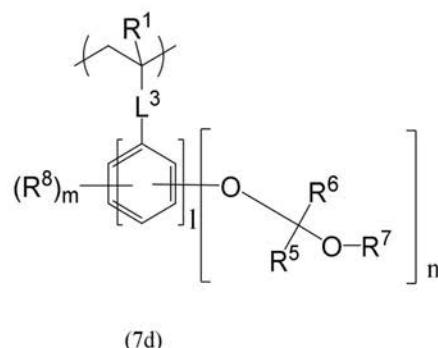
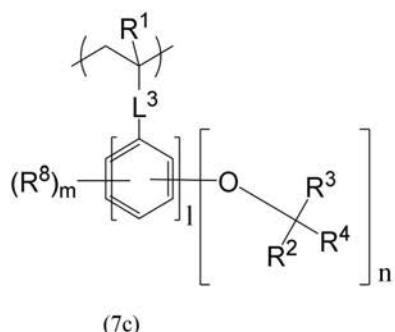
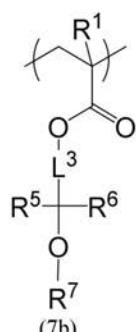
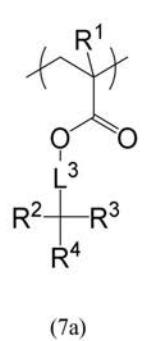
酸拡散制御剤をさらに含む請求項4に記載の組成物。

【請求項 6】

前記酸反応性化合物が酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂（B）であり、

前記樹脂(B)が、下記(7 a)～(7 d)で表される単位の少なくともいずれかを有する、請求項4又は5に記載の組成物。

【化 2】



(前記式(7a)～(7d)中、R¹は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^2 及び R^3 は独立して各々に、直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、

R^4 は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、

前記 R²、R³、及び R⁴ のうち 2 つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群より選択されるいづれかを介して、環構造を形成してもよく。

R⁵ 及び R⁶ は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖、分岐又は環状のアルキル基からなる群より選択されるいづれかであり。

B^7 は置換基を有してよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり

R⁵、R⁶、及びR⁷のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、メチレン基からなる群上に選択されるいづれかを介して、環構造を形成してよい。

L^3 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルオキシ基、及び、アルキレンカルボニルアミノ基からなる群より選択されるいづれかである。

R^8 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子からなる群より選択されるいづれかであり、
1 は 1 ~ 2 の整数であり。

m は $-1 \sim 2$ の整数であり、
 m は -1 が 1 のとき $0 \sim 1$ 、 -1 が 2 のとき $0 \sim 6$ の整数である。

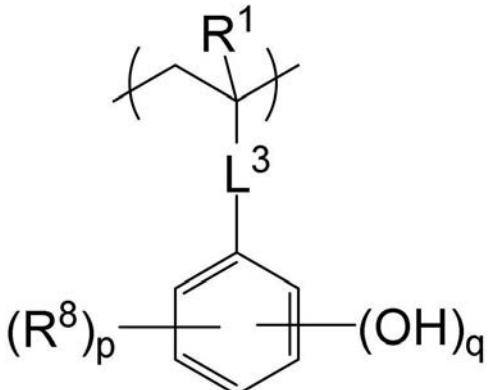
nは、1が1のとき1~5、1が2のとき1~7の整数であり、
m+nは、1が1のとき1~5であり、1が2のとき1~7である。)

【請求項7】

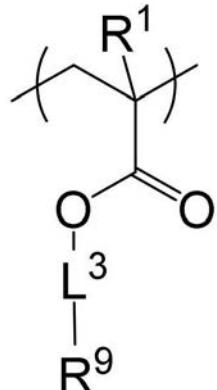
前記樹脂(B)が下記一般式(8a)~(8b)で表される単位の少なくともいずれかを含む、又は、

前記組成物が下記一般式(8a)~(8b)で表される単位の少なくともいずれかを含む樹脂(C)をさらに含む請求項6に記載の組成物。

【化3】



(8a)



(8b)

(前記式(8a)及び(8b)中、R¹、R⁸及びL³は独立して各々、前記式(7c)のR¹、R⁸及びL³の各々と同じ選択肢から選択され、

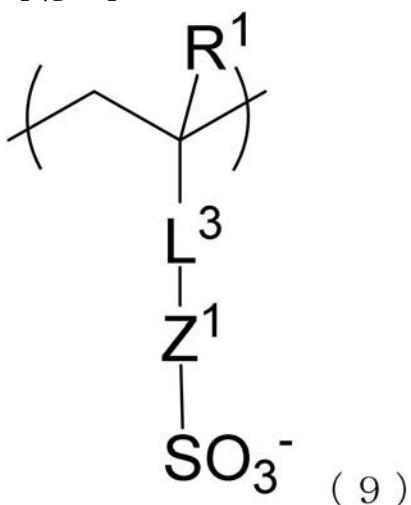
R⁹は、-C(O)-O-、-SO₂-及び-O-SO₂-からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基であり、

pは0~4の整数であり、qは1~5の整数である。

【請求項8】

前記光酸発生剤が、前記オニウム塩におけるX⁻が下記一般式(9)で表される単位を有する酸発生剤単位含有樹脂である、請求項4~7のいずれか一項に記載の組成物。

【化4】



(9)

(前記式(9)中、R¹及びL³は各々独立に、前記式(7a)のR¹及びL³と同じ選択肢からそれぞれ選択され、

Z¹は、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキレン基、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルケニレン基、及び、炭素原子数6~14のアリーレン基からなる群から選択されるいずれかであり、

前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基が有する水素の一部又は全てがフッ素原子に置換されてもよく、

前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基中の少なくとも 1 つのメチレン基が、2 個のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。)

【請求項 9】

請求項 4 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物を基板上に塗布しレジスト膜を形成する工程と、

前記レジスト膜に第 1 活性エネルギー線を照射する工程と、

前記第 1 活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第 2 活性エネルギー線を照射する工程と、

前記第 2 活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法。

【請求項 10】

前記第 1 活性エネルギー線の波長が、前記第 2 活性エネルギー線の波長よりも短い請求項 9 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 活性エネルギー線が電子線又は極端紫外線である、請求項 9 又は 10 に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 活性エネルギー線を照射する工程と、前記第 2 活性エネルギー線を照射する工程と、の間に、電熱線又はレーザーにより加熱する工程を含む請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 13】

前記第 1 活性エネルギー線照射によりレジスト膜中で前記組成物から第 1 活性種を発生させ、

前記第 1 活性種により前記光酸発生剤を構造変化させ、

前記第 2 活性エネルギー線照射により、前記構造変化した光酸発生剤から第 2 活性種を発生させる請求項 9 ~ 12 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。

【請求項 14】

前記構造変化した光酸発生剤がケトン誘導体である請求項 13 に記載のデバイスの製造方法。