

(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  
2022年10月6日(06.10.2022)



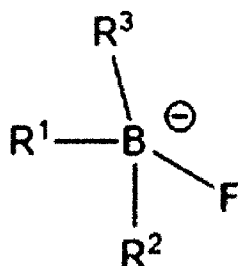
(10) 国際公開番号

WO 2022/209950 A1

- (51) 国際特許分類:  
*G03F 7/004* (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/012230
- (22) 国際出願日: 2022年3月17日(17.03.2022)
- (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 2021-059689 2021年3月31日(31.03.2021) JP
- (71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 呉屋 剛 (GOYA, Tsuyoshi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 前田 涼平 (MAEDA, Ryohei); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (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, IT, JM, JO, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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,

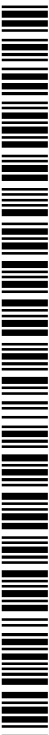
(54) Title: RESIST COMPOSITION FOR HIGH-ENERGY RAY, METHOD FOR PRODUCING RESIST COMPOSITION FOR HIGH-ENERGY RAY, RESIST PATTERN FORMING METHOD, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 高エネルギー線用レジスト組成物、高エネルギー線用レジスト組成物の製造方法、レジストパターン形成方法、及び半導体装置の製造方法



(57) Abstract: The objective of the present disclosure is to provide a resist composition which is for a high-energy ray, and can form a resist film having good film quality and adhesion to a substrate when the resist composition is used for lithography using a high-energy ray. The resist composition for a high-energy ray includes an anion represented by general formula (1) and a metal-containing cluster. In general formula (1),  $R^1$  represents an organic group having 1 to 30 carbon atoms, and  $R^2$  and  $R^3$  each independently represent a fluorine atom, a hydrogen atom or an organic group having 1 to 5 carbon atoms.

(57) 要約: 本開示は、高エネルギー線によるリソグラフィに用いた場合に、良好な膜質および基板密着性のレジスト膜の形成が可能で高エネルギー線用レジスト組成物を提供することを目的とする。一般式(1)で表されるアニオンと、金属を含むクラスターとを含む、高エネルギー線用レジスト組成物である。一般式(1)において、 $R^1$ は、炭素数1以上、30以下の有機基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子または炭素数1以上、5以下の有機基を表す。



WO 2022/209950 A1

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

### 発明の名称：

高エネルギー線用レジスト組成物、高エネルギー線用レジスト組成物の製造方法、レジストパターン形成方法、及び半導体装置の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、高エネルギー線用レジスト組成物に関する。詳しくは、極端紫外光用レジスト組成物及び／又は電子線用レジスト組成物に関する。また、本発明は、高エネルギー線用レジスト組成物の製造方法、レジストパターン形成方法、及び半導体装置の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 極端紫外光 (Extream UltraViolet、EUV) 又は電子線によるリソグラフィは、半導体等の製造において、高生産性、高解像度の微細加工方法として有望であり、それに用いる高感度、高解像度のレジスト組成物の開発が求められている。

例えば、非特許文献1には、スズ-オキソケージと、OH<sup>-</sup>、アセテートアニオン、マロネートアニオン、もしくはトシレートアニオンとを含む化合物を含む高エネルギー線用レジスト組成物を用いたEUVリソグラフィが開示されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0003] 非特許文献1: Jarich Haitjema et al., "Extreme ultraviolet patterning of tin-oxo cages", J. Micro/Nanokith. HEMS M OEMS., 16 (3), 033510 (2017)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のとおり種々の高エネルギー線用レジスト組成物が報告されているが、高エネルギー線によるリソグラフィへ適用した場合に形成されるレジスト膜（レジストパターン）の膜質（レジストパターンの明瞭性）および基板密着性（現像液耐性）について、改善する要望があった。

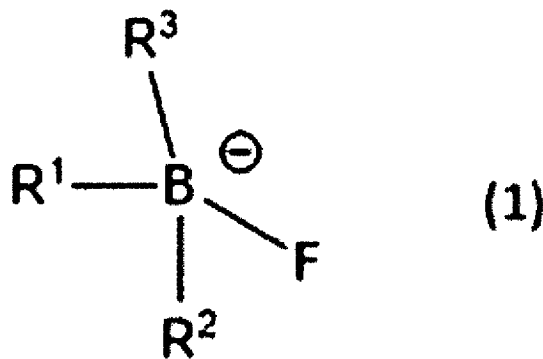
よって、本開示は、高エネルギー線によるリソグラフィに用いた場合に、良好な膜質および基板密着性のレジスト膜（レジストパターン）の形成が可能な高エネルギー線用レジスト組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記目的を達成する為に種々検討を行ない、本発明に想到した。

すなわち、本開示の組成物は、下記一般式（1）で表されるアニオンと、金属を含むクラスターとを含む、高エネルギー線用レジスト組成物である。

[0006] [化1]



[0007] 上記一般式（1）において、R<sup>1</sup>は、炭素数1以上、30以下の有機基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子または炭素数1以上、5以下の有機基を表す。

### 発明の効果

[0008] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物によれば、高エネルギー線リソグラフィにおいて、欠陥の発生が抑制された良好なパターンを作成することが可能となる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]スズオキソクラスタ水酸化物（化合物A）を含むレジスト組成物を用いた電子線リソグラフィで形成されたパターンのSEM画像である。レジスト組成物中の化合物Aの濃度は20mg/ml、SEM画像の倍率は10,000倍、600nmのピッチで200nmのパターンを有し、高エネルギー線の出力は2000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>である。

[図2]スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物（本開示の高エネルギー線用レジスト組成物（1））を用いた電子線リソグラフィで形成されたパターンのSEM画像である。レジスト組成物中の化合物1の濃度は20mg/ml、SEM画像の倍率は10,000倍、600nmのピッチで200nmのパターンを有し、高エネルギー線の出力は2000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>である。

[図3]スズオキソクラスタ水酸化物（化合物A）を含むレジスト組成物を用いた電子線リソグラフィで形成されたパターンのSEM画像である。レジスト組成物中の化合物Aの濃度は20mg/ml、SEM画像の倍率は2,500倍、600nmのピッチで200nmのパターンを有し、高エネルギー線の出力は2000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>である。

[図4]スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物（本開示の高エネルギー線用レジスト組成物（1））を用いた電子線リソグラフィで形成されたパターンのSEM画像である。レジスト組成物中の化合物1の濃度は20mg/ml、SEM画像の倍率は2,500倍、600nmのピッチで200nmのパターンを有し、高エネルギー線の出力は2000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>である。

[図5]スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物（本開示の高エネルギー線用レジスト組成物（1））を用いた電子線リソグラフィで形成されたパターンのSEM画像である。レジスト組成物中の化合物1の濃度は20mg/ml、SEM画像の倍率は100,000倍、60nmのピッチで20nmのパターンを有し、高エネルギー線の出力は240 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>である。

[図6]スズオキソクラスタービニルトリフルオロボレート（化合物1）の<sup>119</sup>SnのNMRのチャートである。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示を詳細に説明する。

なお、以下において記載する本開示の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせたものもまた、本開示の好ましい形態である。

[0011] [高エネルギー線用レジスト組成物]

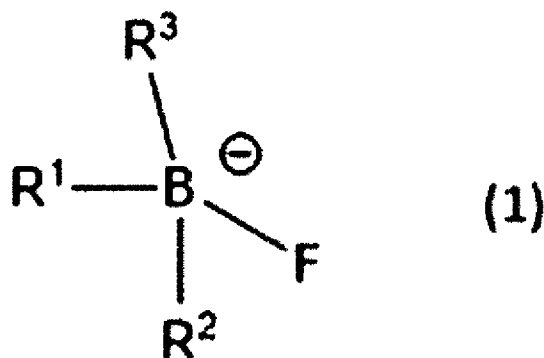
本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、フッ素化ボレートアニオンと、金属を含むクラスターとを含む。上記フッ素化ボレートアニオンと、金属を含むクラスターとを含む化合物を、以下「本開示の化合物」とも言う。

なお、本開示において、「高エネルギー線」とは、13.5nm以下の波長の電離放射線や非電離放射線のことを意味し、X線などの電離放射非粒子線（電磁波）、波長が1～13.5nm（特に13.5nm）のEUV等の光線（非電離放射線）、あるいは電子線等の電離放射粒子線が例示される。

[0012] <本開示のフッ素化ボレートアニオン>

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物および本開示の化合物は、フッ素化ボレートアニオン（以下、「本開示のフッ素化ボレートアニオン」とも言う）を含む。本開示のフッ素化ボレートアニオンは、少なくとも1つのB-F結合を有するアニオンであればよいが、下記一般式（1）で表される構造を有するアニオンであることが好ましい。

[0013] [化2]



[0014] 上記一般式(1)において、 $R^1$ は、炭素数1以上、30以下の有機基を表し、 $R^2$ 、 $R^3$ は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子または炭素数1以上、5以下の有機基を表す。

上記一般式(1)において、 $R^1$ で表される有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、ケイ素原子に炭化水素基が結合した基、シアノ基、アシル基等が例示され、これらは置換基を有していてもよい。ケイ素原子に結合する前記炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基は、飽和又は不飽和であってもよく、鎖状又は脂環式であってもよい。ケイ素原子に結合する炭化水素基としては、炭素数1以上、10以下の脂肪族炭化水素基、炭素数6以上、15以下の芳香族炭化水素基が好ましく、炭素数1以上、6以下の飽和鎖状脂肪族炭化水素基、炭素数6以上、12以下の芳香族炭化水素基がより好ましい。

$R^1$ で表される有機基が有していてもよい上記置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、アシル基、アミノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基(アリーロキシ基ともいう)、水酸基、カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、ハロゲン原子等が例示される。 $R^1$ で表される有機基は、置換基を1つまたは2つ以上有していても良く、1種または2種以上を有していても良い。

[0015] 上記 $R^1$ で表される有機基は、炭素数が1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。 $R^1$ で表される有機基が置換基を有する場合には、置換基を含めた炭素数が上記範囲内であることが好ましい。

上記一般式(1)において、 $R^1$ で表される有機基としては、例えば、メチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基

、*p*-メトキシベンジル基、フェニルエチル基等の、無置換もしくは置換基を有するアルキル基；ビニル基、アリル基、クロチル基、シンナミル基等の、無置換もしくは置換基を有するアルケニル基；フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、トルイル基、*p*-*t e r t*-ブチルフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-ヨードフェニル基、*p*-フルオロフェニル基等の、無置換もしくは置換基を有するアリール基；チエニル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、フリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピペリジル基、モルホリル基等の、無置換もしくは置換基を有する複素環基；トリメチルシリル基、ジメチルシリル基、モノメチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジフェニルシリル基、モノフェニルシリル基等のケイ素原子に炭化水素基が結合した基；シアノ基；ホルミル基等のアシル基；等が挙げられる。R<sup>1</sup>で表される有機基としては、無置換もしくは置換基を有するアルキル基、無置換もしくは置換基を有するアルケニル基、無置換もしくは置換基を有するアリール基が好ましい。

[0016] 上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>で表される有機基が有していてもよい置換基としては、例えば、上記R<sup>1</sup>で表される有機基として例示する基が挙げられる。また、R<sup>1</sup>で表される有機基が有していてもよい置換基としては、例えば、上記R<sup>1</sup>で表される有機基として例示する基の他に、ヨウ素、臭素、フッ素等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基；フェノキシ基等の無置換もしくは置換基を有するアリーロキシ基；無置換アミノ基；モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、モノジエチルアミノ基、ジエチルアミノ基等の置換アミノ基；カルボキシ基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、およびこれらの塩等の酸基含有基；チオール基、メチルスルファニル基等の硫黄含有基；等が挙げられる。R<sup>1</sup>で表される有機基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、無置換もしくは置換基を有するアルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子、無置換のアルコキシ基がより好ましい。

[0017] 上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>で表される有機基が置換基を有する場合に

は、1つ有していても2つ以上有していても良く、1種有していても良く、2種以上有していても良い。

[0018]  $R^2$ および/または $R^3$ が、炭素数1以上、5以下の有機基である場合の例示、および好ましい形態は、上記 $R^1$ で表される有機基の例示、および好ましい形態のうち、炭素数1以上、5以下の有機基であるものと同様である。また、 $R^2$ および/または $R^3$ で表される有機基は、置換基を有していてもよく、該置換基の例示、および好ましい形態は、上記 $R^1$ で表される有機基が有していてもよい置換基の例示、および好ましい形態と同様である。ただし、 $R^2$ および/または $R^3$ で表される有機基が置換基を有する場合には、置換基を含めた炭素数が1以上、5以下の範囲であることが好ましい。

[0019]  $R^2$ 、 $R^3$ は、少なくとも一方がフッ素原子であることが好ましく、 $R^2$ 、 $R^3$ の両方がフッ素原子であることがより好ましい。

[0020] <本開示の金属を含むクラスター>

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物および本開示の化合物は、金属を含むクラスター（以下、「本開示の金属クラスター」とも言う）を含む。本開示の金属クラスターは、高エネルギー線に感度を有する金属を含むことが好ましく、Sn、Hf、Zr、Co、Pt、Pd、Znから選ばれる少なくとも1種を含むことがより好ましい。また、金属は、クラスターの構成元素として含まれることが好ましい。本開示において「高エネルギー線に感度を有する」とは、例えば、13.5nm以下の電離放射線又は非電離放射線の1種以上（特に13.5nmのEUV）に対する吸収断面積が、炭素の1.2倍以上であることを意味し、好ましくは2倍以上、より好ましくは4倍以上、さらに好ましくは8倍以上である。なお炭素の吸収断面積は、例えば、波長が13.5nm（92eV）の場合には $3.5 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 、波長が6.75nm（183eV）の場合には $7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ である。

[0021] 本開示において、金属を含むクラスター（金属クラスター）とは、複数の金属原子が直接的に、または配位子により間接的に連結された金属化合物で

あり、籠型構造の化合物であってもよい。本開示の金属を含むクラスターは、任意であるが、配位子として、アクア配位子、ヒドロキソ配位子、オキソ配位子、ペルオキソ配位子、チオラト配位子、スルフィド配位子、フルオロ配位子、クロロ配位子、ヨード配位子、ヒドリド配位子、シアナト配位子、アジド配位子、カルボキシラト配位子、オキサラト配位子等から選ばれる1種または2種以上を含んでも良い。本開示の金属クラスターは、オキソ配位子、ペルオキソ配位子から選ばれる1種または2種を含むことが好ましく、複数の金属原子がオキソ配位子及び／又はペルオキソ配位子により間接的に連結されていることがより好ましい。例えば、2つ以上の金属原子がオキソ配位子を介して連結される場合、 $M-O-M$ 、 $M-O(-M)-M$ 等（ただし、 $M$ は金属原子を表す）の構造を含むことになる。また、2つの金属原子がペルオキソ配位子を介して連結される場合、 $M-O-O-M$ （ただし、 $M$ は金属原子を表す）の構造を含むことになる。本開示の金属クラスターは、金属酸化物クラスターであることが好ましい。

本開示の金属クラスターは、1分子中に、金属を原子数で2以上含むことが好ましく、30以下含むことが好ましく、20以下含むことがより好ましく、10以下含むことがさらに好ましい。上記範囲内である場合、高エネルギー線によるリソグラフィにおける感度が向上する傾向にある。

本開示の金属クラスターは、二価のカチオンであることが好ましい。

本開示の金属クラスターとして、具体的にはスズオキソクラスター、スズヒドロキソクラスター、Hfオキソクラスター、Zrオキソクラスター等が例示される。

[0022] 本開示の金属クラスターは、金属原子の一部または全部に、有機基が結合していることが好ましい。上記金属原子に結合する有機基としては、上記一般式(1)における $R^1$ で表される有機基と同様の有機基が例示されるが、アルキル基、アルケニル基、アリール基から選択される1種以上の有機基であることが好ましい。上記アルキル基、アルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでも良い。上記金属原子に結合する有機基は、炭素数1以上、3

0以下の有機基であることが好ましく、該有機基は1または2以上の置換基を有していても良い。上記金属原子に結合する有機基の好ましい形態は、特に言及する場合を除き、上記一般式(1)におけるR<sup>1</sup>と同様である。上記金属原子に結合する有機基としては特に、炭素数が1以上、20以下のアルキル基、アルケニル基またはアリール基が好ましく、炭素数が1以上、20以下のアルキル基がより好ましく、炭素数が1以上、10以下のアルキル基がさらに好ましい。

[0023] <その他の成分>

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、本開示のフッ素化ボレートアニオンと、本開示の金属を含むクラスター以外に任意の成分を含んでも良い。

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、有機溶媒を含んでもよい。有機溶媒としては、例えば、エタノール、イソプロパノール、1-ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等の多価アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチル-n-アミルケトン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；アニソール、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、フェネトール、ブチルフェニルエーテル、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族系有機溶媒； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジオキサン等の環状エーテル類；N,N-ジメチルアセトアミド等のアミン類；クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン類；等が挙げられる。有機溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み

合わせて用いてもよい。2種類以上組み合わせる場合は、その種類と比率は任意である。

[0024] <高エネルギー線用レジスト組成物の組成>

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物に含まれる、ホウ素原子と金属との比率は、ホウ素原子1モルに対して金属が、 $1 \sim 1 \times 10^5$ モルであることが好ましく、 $1 \sim 1000$ モルであることがより好ましく、 $1 \sim 20$ モルであることがさらに好ましい。上記範囲内にした場合、レジスト膜の膜質が向上する傾向にある。なお、金属は、Sn、Hf、Zr、Co、Pt、Pd、Znから選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物に含まれる、本開示のフッ素化ボレートアニオンと本開示の金属クラスターとの比率は、フッ素化ボレートアニオン1モルに対して金属クラスターが、 $0.001 \sim 5 \times 10^4$ モルであることが好ましく、 $0.01 \sim 100$ モルであることがより好ましく、 $0.1 \sim 10$ モルであることがさらに好ましい。上記範囲内にした場合、レジスト膜の膜質が向上する傾向にある。

[0025] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、ホウ素原子を1ppm以上含むことが好ましく、10ppm以上含むことがより好ましく、100ppm以上含むことがさらに好ましい。上記範囲内にした場合、レジスト膜の膜質が向上する傾向にある。なお、本発明において特に記載がない限り、「ppm」は質量換算で求められる値を意味する（例えば、10,000ppmは1質量%に該当する）。

[0026] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、金属を1ppm以上含むことが好ましく、10ppm以上含むことがより好ましく、100ppm以上含むことがさらに好ましい。本開示の高エネルギー線用レジスト組成物における、金属の含有量は、60質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることがさらに好ましい。上記範囲内にした場合、レジスト膜の膜質が向上する傾向にある。なお、金属は、Sn、Hf、Zr、Co、Pt、Pd、Znから選ばれる少なく

とも1種であることが好ましい。なお、ホウ素原子の含有量、および金属の含有量は、通常は、例えばICP、ICP-AES、あるいはICP-MS等で分析することが可能である。

[0027] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物における有機溶媒の含有量としては、特に制限はなく、例えば塗布膜厚等に応じて適宜設定すればよいが、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の固形分総量100質量%に対し、50質量%以上とすることが好ましく、80質量%以上とすることがより好ましく、100質量%以上とすることがさらに好ましい。また、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の固形分総量100質量%に対し、1000質量%以下とすることが好ましく、800質量%以下とすることがより好ましく、500質量%以下とすることがさらに好ましい。上記範囲内にした場合、レジスト膜の膜質が向上する傾向にある。なお、高エネルギー線用レジスト組成物の固形分総量とは、高エネルギー線用レジスト組成物の総量から溶媒の含有量を除いた量のことを言う。固形分総量は、例えば液体クロマトグラフィー、あるいはガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段で測定することが可能である。

[0028] [本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の製造方法]

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物は、金属を含むクラスターと、フッ素化ボレートの塩とを混合する工程（以下、「混合工程」ともいう）を含み、製造することが好ましい。

[0029] 上記混合工程において、金属を含むクラスターに含まれるアニオンと、フッ素化ボレートの塩に含まれるフッ素化ボレートアニオンとを塩交換することが好ましい。特に前記式(1)で表されるアニオンと、金属を含むクラスターとを反応させることが好ましい。

上記混合工程においては、溶媒を使用することができる。溶媒の種類、使用量は、適宜選択すればよい。

[0030] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物の製造方法は、精製工程を設けることが好ましい。精製工程としては、例えば上記

混合工程後、溶媒を留去し、水や有機溶媒で洗浄することが例示される。

[0031] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物の製造方法は、溶媒添加工程を含むことが好ましい。例えば、精製工程後の本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物に溶媒を添加し、溶解もしくは分散することが好ましい。

[0032] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物の製造に用いる金属を含むクラスターは、公知の方法により製造すればよい。例えば、金属オキソクラスターであれば、 $R^A-M^A(=O)-OH$ （ただし、 $R^A$ は有機基を表し、 $M^A$ は金属原子を表す）で表される化合物を、酸触媒の存在下で反応させることにより製造する方法が好ましい。なお、上記 $M^A$ は高エネルギー線に感度を有する金属であることが好ましく、 $R^A$ の好ましい形態は、上記一般式（1）における $R^1$ と同様である。 $M^A$ としては、 $Sn$ 、 $Hf$ 、 $Zr$ 、 $Co$ 、 $Pt$ 、 $Pd$ 、 $Zn$ から選ばれる1種であることがより好ましく、 $R^A$ としては、炭素数が1以上、20以下のアルキル基、アルケニル基またはアリール基がより好ましく、炭素数が1以上、20以下のアルキル基がさらに好ましく、炭素数が1以上、10以下のアルキル基がよりさらに好ましい。

上記酸触媒としては、有機酸でも無機酸でもよく、例えば塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸；等を使用することができる。

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物もしくは本開示の化合物の製造に用いるフッ素化ボレートの塩も、公知の方法により製造すればよいが、ボロン酸から合成する方法が簡便で好ましい。Vedejs, E. ; Chapman, R. W. ; Fields, S. C. ; Lin, S. ; Schrimpf, M. R. らが *J. Org. Chem.* 1995, 60, 3020. に記載している合成法に則り、任意のボロン酸より容易に合成可能である。

[0033] [レジストパターン形成方法]

本開示のパターン形成方法は、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する工程（i）と、高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥す

る工程（i i）と、高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する工程（i i i）と、高エネルギー線用レジスト組成物の膜を現像する工程（i v）とを含む。

[0034] <工程（i）>

本開示のレジストパターン形成方法は、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する工程（工程（i））を含む。本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布することで、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜が形成される。

本開示のパターン形成方法において、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する方法については、特に制限はないが、インクジェット法、スプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法等の任意の塗布方法を用いてレジスト膜を形成することができるが、均一な薄膜が形成できる観点でスピコート法が好ましい。

[0035] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、例えば基板等に塗布されるが、基板としては特に制限は無く、寸法や大きさも任意であるが、材質としては、シリコン、SiC、窒化物半導体、GaAs、およびAlGaAs等が例示される。また、レジスト膜が形成される基板は、ドライエッチング等により所望のパターンに加工される薄膜を有していても良く、該薄膜としては、ポリシリコン薄膜、またはポリシリコン薄膜と金属薄膜との積層膜、金属薄膜、Si酸化膜、Si窒化膜、Si酸窒化膜などの絶縁体薄膜等が挙げられる。上記薄膜上に、さらに有機膜を形成しても良い。本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、多層レジスト構造における上層レジスト膜の形成に使用しても良い。

[0036] 工程（i）における本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の塗布量は、例えば、レジスト膜が後述の膜厚になるように、適宜調整することができる。

[0037] <工程（i i）>

本開示のレジストパターン形成方法は、高エネルギー線用レジスト組成物

の塗膜を乾燥する工程（工程（i i））を含む。高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥することにより、溶媒含有量の低減された高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜が形成される。工程（i i）は、通常、工程（i）の後に実施される。

本開示のパターン形成方法において、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥する方法は、特に限定されない。例えば、塗膜を加熱することによりレジスト膜に残留している有機溶媒を除去することが好ましい。加熱温度は、70℃以上が好ましく、80℃以上がより好ましく、90℃以上がさらに好ましく、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。加熱は2つ以上の異なる条件で行っても良い。加熱時間は10秒以上が好ましく、20秒以上がより好ましく、30秒以上がさらに好ましく、300秒以下が好ましく、200秒以下がより好ましく、150秒間以下がさらに好ましい。工程（i i）を上記範囲内で行った場合、レジスト膜の生産性やレジスト膜の膜質や基板密着性が向上する傾向にある。

工程（i i）は、減圧下、常圧下、加圧下のいずれで行っても良く、不活性雰囲気下で行ってもよい。

工程（i i）において、乾燥後の塗膜（乾燥後のレジスト膜）は、なるべく溶媒の残存量が少なくなるように実施することが好ましい。例えば、乾燥後の塗膜は、溶媒の含有量が1000ppm以下となるように実施することが好ましい。

[0038] <工程（i i i）>

本開示のレジストパターン形成方法は、高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する工程（工程（i i i））を含む。高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光することにより、露光された部分あるいは露光されていない部分が硬化された塗膜が形成される。工程（i i i）は、通常、工程（i i）の後に実施される。

本開示のパターン形成方法において、本開示の高エネルギー線用レジスト

組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する方法については、特に限定されないが、高エネルギー光源を用いて所望のマスクパターンを介して行われることが好ましい。高エネルギー線の好ましい形態については、上記のとおりである。

[0039] 露光に用いられる露光源としては、レーザー光をスズやその化合物、キセノン等のターゲットに照射して発生したプラズマからEUV光を取り出すEUV露光源(LPP)、タングステンやシリコンカーバイド等からなる電極の近傍に、スズやその化合物、キセノンを存在させて、高電圧放電により生じたプラズマからEUV光を取り出すEUV露光源(DPP)、レーザー光をターゲットに照射し、かつ放電させて生じたプラズマからEUV光を取り出すEUV露光源、または放射光光源からEUV光を取り出すEUV露光源、電子線照射源等が用いられる。反射型または透過型のフィルターを用いて高エネルギー光源から高エネルギー線を取り出ししても良い。

[0040] 上記工程(iii)において、高エネルギー線の出力は、X線等の電離放射非粒子線やEUV光等の非電離放射線では、 $0.5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上で行うことが好ましく、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上で行うことがより好ましく、 $2\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上で行うことがさらに好ましく、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下で行うことが好ましく、 $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下で行うことがより好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下で行うことがさらに好ましい。電子線等の電離放射粒子線では、 $10\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で行うことが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で行うことがより好ましく、 $50\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上で行うことがさらに好ましく、 $10000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下で行うことが好ましく、 $5000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下で行うことがより好ましく、 $2500\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下で行うことがさらに好ましい。工程(iii)を上記範囲内で行った場合、レジスト膜の生産性やレジスト膜の膜質や基板密着性が向上する傾向にある。

[0041] <工程(iv)>

本開示のレジストパターン形成方法は、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の膜を現像する工程(工程(iv))を含む。現像処理により、レ

ジストパターンを形成することができる。工程（i v）は、通常、工程（i i）の後に実施される。

[0042] 本開示のパターン形成方法において、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の膜（レジスト膜）の現像は、任意であるが、水、アルカリ水、有機溶媒、およびこれらの混合液を使用して実施することができる。現像剤として使用できる溶媒としては、上記の有機溶媒が例示される。好適な有機溶媒としては、例えば、4-メチル-2-ペンタノール、1-ブタノール、イソプロパノール、1-プロパノール、メタノール等のアルコール類；乳酸エチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン類；等が例示される。

[0043] 現像液は、任意であるが、所望に応じて、粘度調整剤、可溶化助剤、界面活性剤等を含んでも良い。

[0044] 現像時間としては、10秒以上が好ましく、20秒以上がより好ましく、30秒以上がさらに好ましく、300秒以下が好ましく、200秒以下がより好ましく、100秒以下がさらに好ましい。工程（i v）を上記範囲内で行った場合、レジスト膜の生産性やレジスト膜の膜質や基板密着性が向上する傾向にある。

現像の方法としては、特に制限されず、浸漬法、パドル法、スプレー法等が例示される。

[0045] 本開示のレジストパターン形成方法において、現像後のレジスト膜の膜厚は、10nm以上であることが好ましく、20nm以上であることがより好ましく、30nm以上であることがさらに好ましく、100nm以下であることが好ましく、80nm以下であることがより好ましく、60nm以下であることがさらに好ましい。また、所望のパターンの最小加工寸法に応じて膜厚を決定しても良い。上記範囲内であると、レジスト膜の膜質やレジストパターンの寸法安定性が向上する傾向にある。

[0046] <その他の工程>

本開示のパターン形成方法は、上記工程（i）、工程（ii）、工程（iii）および工程（iv）以外に、任意の工程を含んでも良い。任意の工程としては、高エネルギー線露光後のレジスト膜をベイクする工程（工程（v））等が例示される。

[0047] 上記工程（v）は、任意であるが、通常工程（iii）の後に実施される。ベイクの条件としては、加熱温度は、70℃以上が好ましく、90℃以上がより好ましく、110℃以上がさらに好ましく、300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましく、200℃以下がさらに好ましい。加熱は2以上の異なる条件で行っても良い。加熱時間は10秒以上が好ましく、30秒以上がより好ましく、60秒以上がさらに好ましく、300秒以下が好ましく、150秒以下がより好ましく、120秒以下がさらに好ましい。工程（v）を上記範囲内で行った場合、レジスト膜の生産性やレジスト膜の膜質や基板密着性が向上する傾向にある。

[0048] レジストパターンの線幅としては、半導体装置の小型化等の観点から、例えば500nm以下が好ましく、400nm以下がより好ましく、300nm以下がさらに好ましい。

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物によれば、膜質（パターン明瞭性）および基板密着性（現像液耐性）に優れたレジスト膜を形成できるため、前記線幅のような細かいパターンにおいても、欠陥の発生が抑制され、不要部分での残膜も抑制された良好なパターンを作成することが可能である。

[0049] [半導体装置の製造方法]

本開示の半導体装置の製造方法は、基板上に本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する工程（i-b）と、該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥してレジスト膜を形成する工程（ii-b）と、該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する工程（iii-b）と、該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を現像する工程（iv-b）とを含む。特に言及する場合を除き、工程（i-b）、工程（ii-b）、工程（iii-b）、工程（iv-b）の形態および好ましい形態は

、それぞれ、上記工程（i）、工程（ii）、工程（iii）、工程（iv）の形態および好ましい形態と同様である。本開示の半導体装置の製造方法は、上記工程以外に任意の工程を含んでも良い。任意の工程としては、本開示のパターン形成方法で例示した工程が例示される。

[0050] [本開示の高エネルギー線用レジスト組成物の用途]

本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、半導体装置の製造や、半導体製造装置用マスク製造等に使用することができる。

[0051] 本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜（レジストパターン）は、基板密着性（現像液耐性）が良好である。具体的には、現像によってレジスト膜が剥離しないことが好ましい。

また本開示の高エネルギー線用レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜（レジストパターン）は、膜質が良好である。具体的には、レジストパターンの接合や消失が見られずパターンが明瞭であることが好ましい。

[0052] 本願は、2021年3月31日に出願された日本国特許出願第2021-059689号に基づく優先権の利益を主張するものである。2021年3月31日に出願された日本国特許出願第2021-059689号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

## 実施例

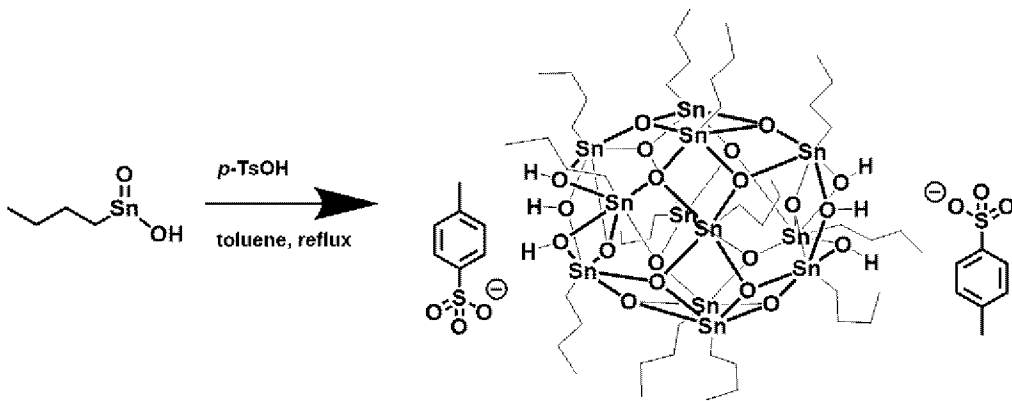
[0053] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0054] <合成例1>

1 Lの4つ口フラスコへ、モノブチルチンオキサイド20 g（95.8 mmol）、パラトルエンスルホン酸一水和物5.8 g（30.3 mmol）を加え、さらにトルエン500 mLを加えた。窒素雰囲気下で、途中ディーンスターク装置により反応系中で生成する水を除去しながら、48時間加熱還流を実施した。その後室温まで冷却し、未反応の固体を濾過で濾別し、溶液を減圧乾固させた。得られた固体へ1,4-ジオキサンを加え、再結晶精

製し、次いで濾過して目的物であるスズオキソクラスターパラトルエンスルホン酸塩を1.4 g 得た。

[0055] [化3]

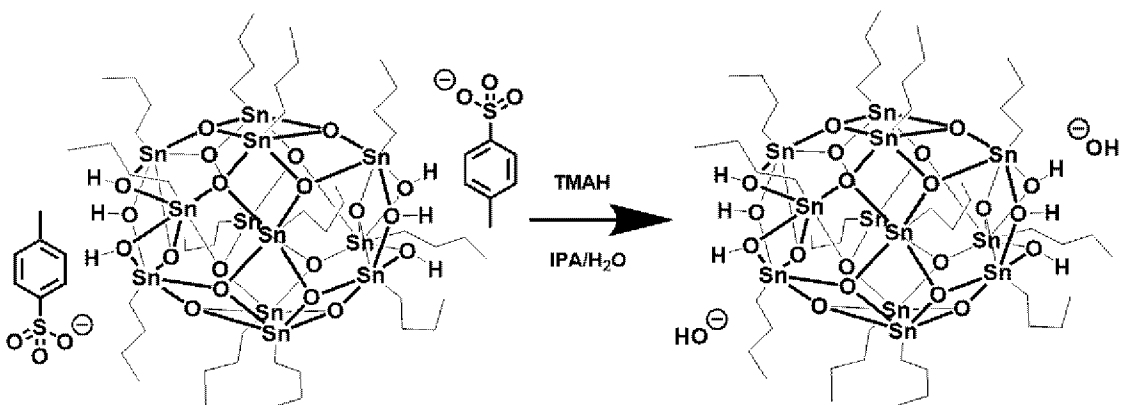


[0056] <合成例 2>

200 mL のナスフラスコに、合成例 1 で得られたスズオキソクラスターパラトルエンスルホン酸塩 1.4 g を加え、イソプロピルアルコール 58 mL を加え溶解させた。40°C で加熱攪拌しながら、15 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 5.5 g、イソプロピルアルコール 5.7 mL、及び水 4 mL を混合した溶液をゆっくり滴下した。滴下完了後 10 分間攪拌し、その後室温まで冷却させた。

室温で 1 日静置させ、得られた固体を濾過し、アセトニトリルで洗浄し、目的物であるスズオキソクラスター水酸化物（化合物 A）を 4.5 g 得た。

[0057] [化4]



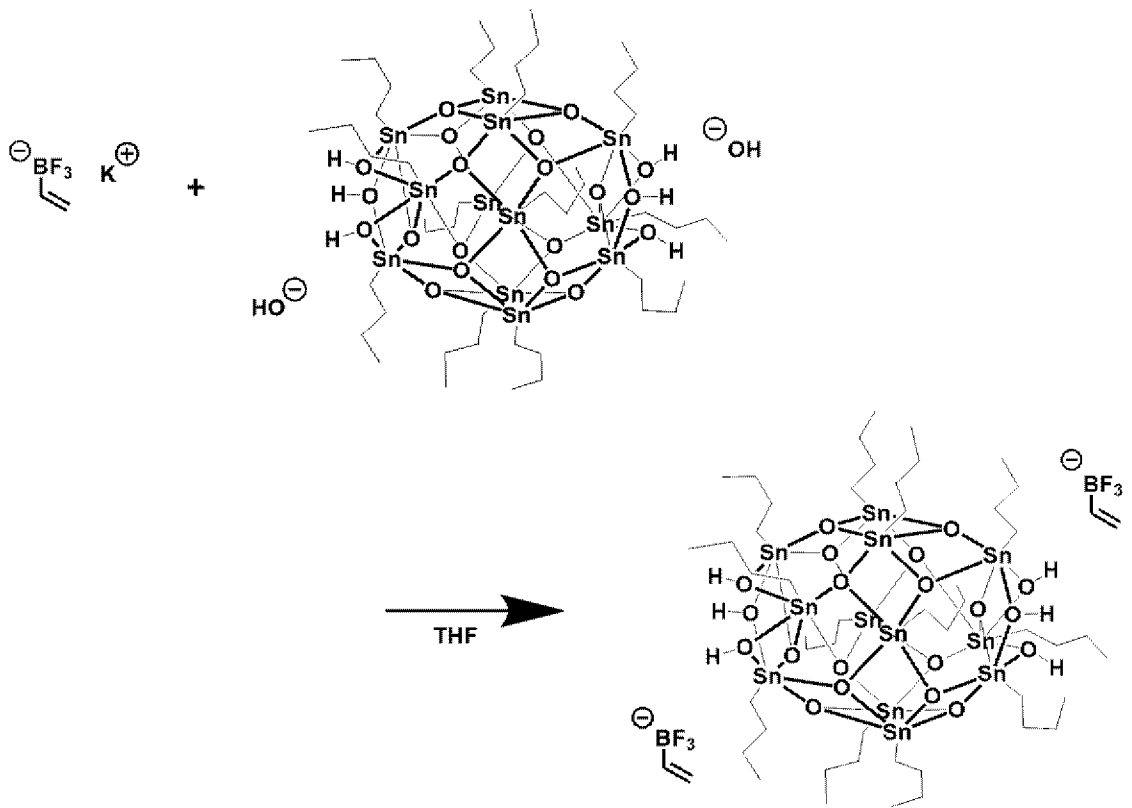
[0058] <合成例 3>

100 mL のナスフラスコに、合成例 2 で得られたスズオキソクラスター

水酸化物（化合物A）400mgとポタシウムビニルトリフルオロボラート53.6mgを加え、そこへテトラヒドロフラン10mLを加え、室温で30分間攪拌した。

その後、溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させスズオキソクラスタービニルトリフルオロボラート（化合物1）320mgを得た。 $^{119}\text{Sn}$ のNMRを確認したところ図6のスペクトルが得られた。 $^{119}\text{Sn}$  NMR： $\delta = -282.77\text{ ppm}$ ,  $-460.97\text{ ppm}$ 。

[0059] [化5]



[0060] <合成例4>

100mLのナスフラスコに、スズオキソクラスター水酸化物（化合物A）400mgとポタシウムノルマルブチルトリフルオロボラート65.6mgを加え、そこへテトラヒドロフラン10mLを加え、室温で30分間攪拌した。その後、溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させスズオキソクラスターノルマルブチルトリフルオロボラート

ト（化合物2）330mgを得た。 $^{119}\text{Sn}$  NMR： $\delta = -282.99$  ppm,  $-460.63$  ppm。

[0061] <合成例5>

100mLのナスフラスコに、スズオキシクラスター水酸化物（化合物A）400mgとポタシウム（4-フルオロフェニル）トリフルオロボラート82.8mgを加え、そこへテトラヒドロフラン10mLを加え、室温で30分間攪拌した。その後、溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させスズオキシクラスター（4-フルオロフェニル）トリフルオロボラート（化合物3）350mgを得た。 $^{119}\text{Sn}$  NMR： $\delta = -282.56$  ppm,  $-460.42$  ppm。

[0062] <合成例6>

100mLのナスフラスコに、スズオキシクラスター水酸化物（化合物A）400mgとポタシウム（3-メトキシフェニル）トリフルオロボラート85.6mgを加え、そこへテトラヒドロフラン10mLを加え、室温で30分間攪拌した。その後、溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させスズオキシクラスター（3-メトキシフェニル）トリフルオロボラート（化合物4）345mgを得た。 $^{119}\text{Sn}$  NMR： $\delta = -283.54$  ppm,  $-461.06$  ppm。

[0063] <合成例7>

100mLのナスフラスコに、スズオキシクラスター水酸化物（化合物A）400mgとポタシウムアリルトリフルオロボラート60.7mgを加え、テトラヒドロフラン10mLを加え、70℃で1時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後に溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させ、スズオキシクラスターアリルトリフルオロボラート（化合物5）250mgを得た。 $^{119}\text{Sn}$  NMR： $\delta = -282.56$  ppm,  $-461.02$  ppm。

[0064] <合成例8>

100mLのナスフラスコに、スズオキシクラスター水酸化物（化合物A

) 400 mg とポタシウム (4-ヨードフェニル) トリフルオロボラート 127.0 mg を加え、そこへテトラヒドロフラン 10 mL を加え、70°C で 1 時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後に溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させ、スズオキソクラスター (4-ヨードフェニル) トリフルオロボラート (化合物 6) 390 mg を得た。

[0065] <合成例 9>

100 mL のナスフラスコに、スズオキソクラスター水酸化物 (化合物 A) 400 mg とポタシウム (4-t-ブチルフェニル) トリフルオロボラート 98.4 mg を加え、そこへテトラヒドロフラン 10 mL を加え、室温で 30 分間攪拌した。その後、溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させ、スズオキソクラスター (4-t-ブチルフェニル) トリフルオロボラート (化合物 7) 370 mg を得た。

[0066] <合成例 10>

100 mL のナスフラスコに、スズオキソクラスター水酸化物 (化合物 A) 400 mg とポタシウム (2-ナフタレン) トリフルオロボラート 98.4 mg を加え、そこへテトラヒドロフラン 10 mL を加え、70°C で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後に溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させ、スズオキソクラスター (2-ナフタレン) トリフルオロボラート (化合物 8) 260 mg を得た。<sup>119</sup>S n NMR :  $\delta = -282.77 \text{ ppm}, -461.02 \text{ ppm}$ 。

[0067] <合成例 11>

100 mL のナスフラスコに、スズオキソクラスター水酸化物 (化合物 A) 400 mg とポタシウムシクロヘキシルトリフルオロボラート 83.6 mg を加え、そこへテトラヒドロフラン 10 mL を加え、40°C で 1 時間攪拌した。室温まで冷却した後に溶媒留去し、得られた固体を水及びアセトニトリルを用いて洗浄し、乾燥させ、スズオキソクラスターシクロヘキシルトリフルオロボラート (化合物 9) 340 mg を得た。<sup>119</sup>S n NMR :  $\delta = -2$

83.07 ppm, -461.32 ppm。

[0068] <シリコンウェハの洗浄および表面処理>

シリコンウェハを約1.5cmの角サイズに切り出し、イソプロパノール中で10分間超音波洗浄した。また、そのままイソプロパノール中で3分間煮沸させた。その後、シリコンウェハをイソプロパノール中から取り出し、窒素ブローで乾燥させ、UVオゾン洗浄を2分間実施した。次にシリコンウェハをスピンコーターに設置し、150 $\mu$ Lのヘキサメチルジシラザンを滴下し、毎分4000回転で35秒回転させた後に、150 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で、1分間ベイクし表面処理を完了した。

[0069] <シリコンウェハ上への製膜>

リファレンスとして、スズオキソクラスター水酸化物（化合物A）の20mg/mLの1-ブタノール溶液を調整した（比較レジスト組成物）。また、スズオキソクラスタービニルトリフルオロボラート（化合物1）の20mg/mLの1-ブタノール溶液も調整した（本開示の高エネルギー線用レジスト組成物（1））。

表面処理したシリコンウェハをスピンコーターに設置し、調整した各溶液を滴下させ、毎分1500回転で45秒回転させた後に、90 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で、1分間ベイクし表面製膜を完了した。

[0070] <EBリソグラフィ及びその後の現像処理>

製膜したシリコンウェハを超高精細電子ビームリソグラフィ装置（エリオニクス製：ELS-100T）にセットし、240 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>から2000 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>まで出力を変化させながら、リソグラフィを実施した。リソグラフィ終了後、シリコンウェハを装置より取り出し、150 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で、2分間ベイクした。その後、イソプロパノール：水＝2：1の現像液に30秒間漬けた後、水で10秒間リンスした後に、窒素ブローで乾燥させた。

[0071] <表面観察>

リソグラフィで得られたパターンをSEMで表面観察した。

スズオキソクラスタ水酸化物（化合物A）を含むレジスト組成物を用いた電子線リソグラフィ（高エネルギー線出力： $2000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）で形成されたパターンの10,000倍でのSEM画像を図1に、2,500倍でのSEM画像を図3に示す。スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物を用いた電子線リソグラフィ（高エネルギー線出力： $2000\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）で形成されたパターンの10,000倍でのSEM画像を図2に、2,500倍でのSEM画像を図4に示す。また、スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物を用いた電子線リソグラフィ（高エネルギー線出力： $240\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）で形成されたパターンの100,000倍でのSEM画像を図5に示す。

[0072] <<基板密着性、膜質評価>>

SEMで表面観察した結果、得られたパターンの欠陥の発生がないものを基板密着性良好、欠陥が発生しているものを基板密着性不良と評価した。

また、レジストの接合や消失がなくパターンが明瞭であるものを膜質が良好と評価した。

図2、4、5に示されるように、スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含むレジスト組成物を用いて得られるレジストパターンであれば、基板密着性及び膜質が良好であった。

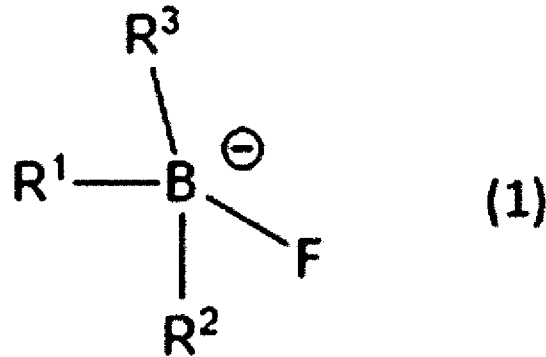
[0073] 図1と図2との比較、および図3と図4との比較から、スズオキソクラスタ水酸化物（化合物A）に比べて、スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含む組成物を用いた方が得られるレジストパターンで欠陥が少なく、かつ膜質が良く高精細（パターンが明瞭）であることがわかる。また図5に示したように、スズオキソクラスタビニルトリフルオロボラート（化合物1）を含む本開示の高エネルギー線用レジスト組成物（1）を使用することにより、20nm程度のパターンも描画可能であり、 $240\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 程度の弱い光量だと、ネガ型ポジ型が反転し、ポジ型で作用していることが確認できる。

[0074] 以上より、本開示の高エネルギー線用レジスト組成物は、高エネルギー線によるリソグラフィにおいて明確なレジストパターンが作成可能であり、膜質や基板密着性が良好なレジスト膜の形成が可能なが明らかなとなった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるアニオンと、金属を含むクラスターとを含む、高エネルギー線用レジスト組成物。

[化1]



上記一般式（1）において、R<sup>1</sup>は、炭素数1以上、30以下の有機基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子または炭素数1以上、5以下の有機基を表す。

[請求項2] 金属を含むクラスターが、Sn、Hf、Zr、Co、Pt、Pd、Znから選ばれる少なくとも1種を含むクラスターである、請求項1に記載の高エネルギー線用レジスト組成物。

[請求項3] 金属を含むクラスターが、二価のカチオンである、請求項1に記載の高エネルギー線用レジスト組成物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する工程（i）と、

該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥する工程（ii）と、

該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する工程（iii）と、

該高エネルギー線用レジスト組成物の膜を現像する工程（iv）と、

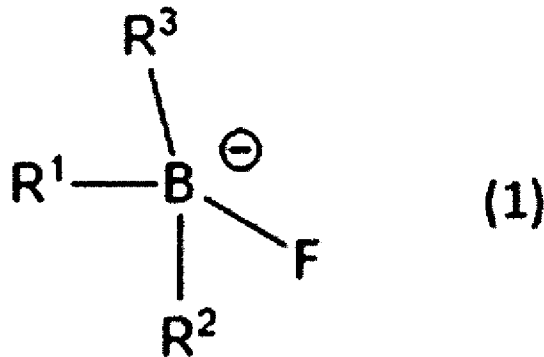
、

を含む、レジストパターン形成方法。

[請求項5] 基板上に請求項1～3のいずれか1項に記載の高エネルギー線用レジスト組成物を塗布する工程と、  
該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を乾燥する工程と、  
該高エネルギー線用レジスト組成物の塗膜を高エネルギー線で露光する工程と、  
該高エネルギー線用レジスト組成物の膜を現像する工程と、  
を含む、半導体装置の製造方法。

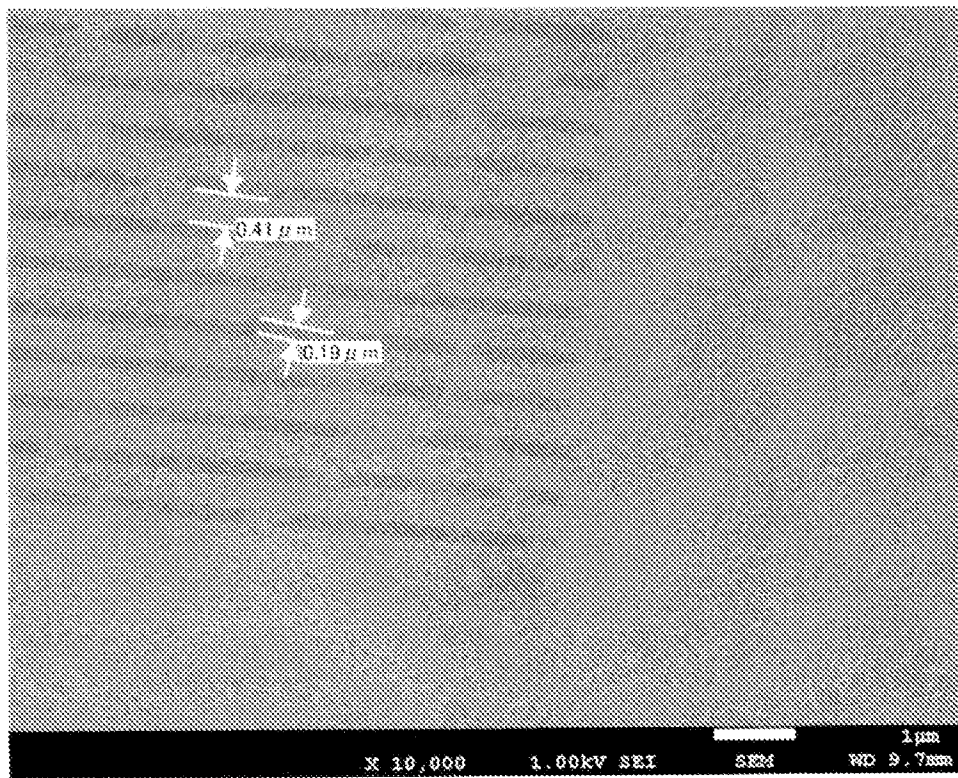
[請求項6] 下記一般式(1)で表されるアニオンと、金属を含むクラスターとを反応させる工程を含む、高エネルギー線用レジスト組成物の製造方法。

[化2]

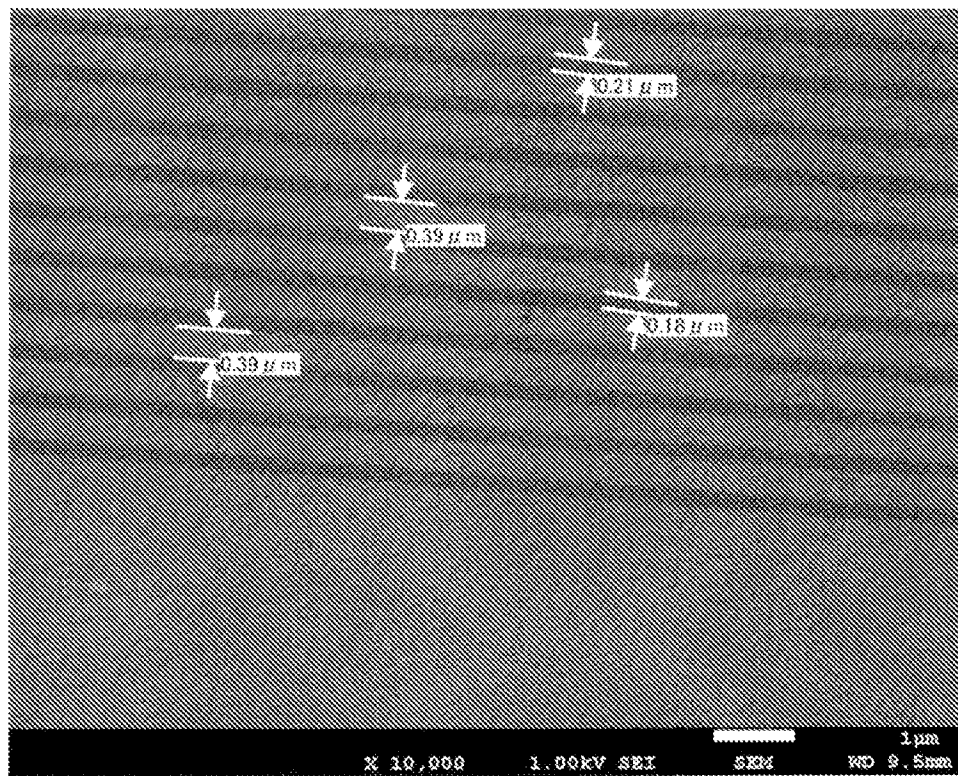


上記一般式(1)において、R<sup>1</sup>は、炭素数1以上、30以下の有機基を表し、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、フッ素原子、水素原子または炭素数1以上、5以下の有機基を表す。

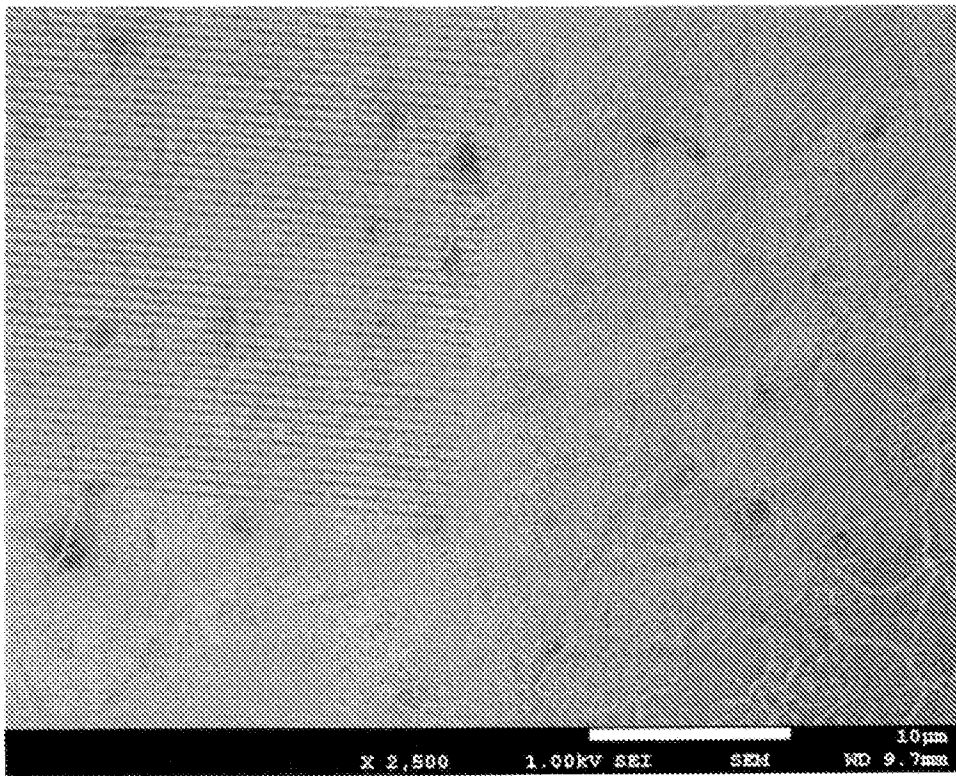
[図1]



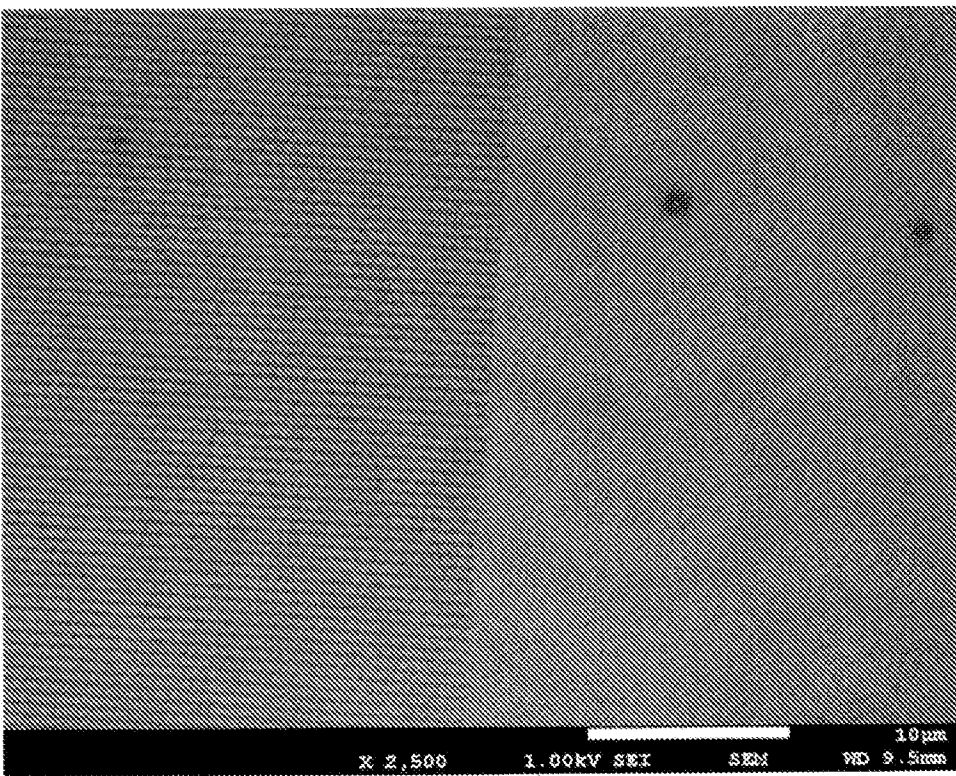
[図2]



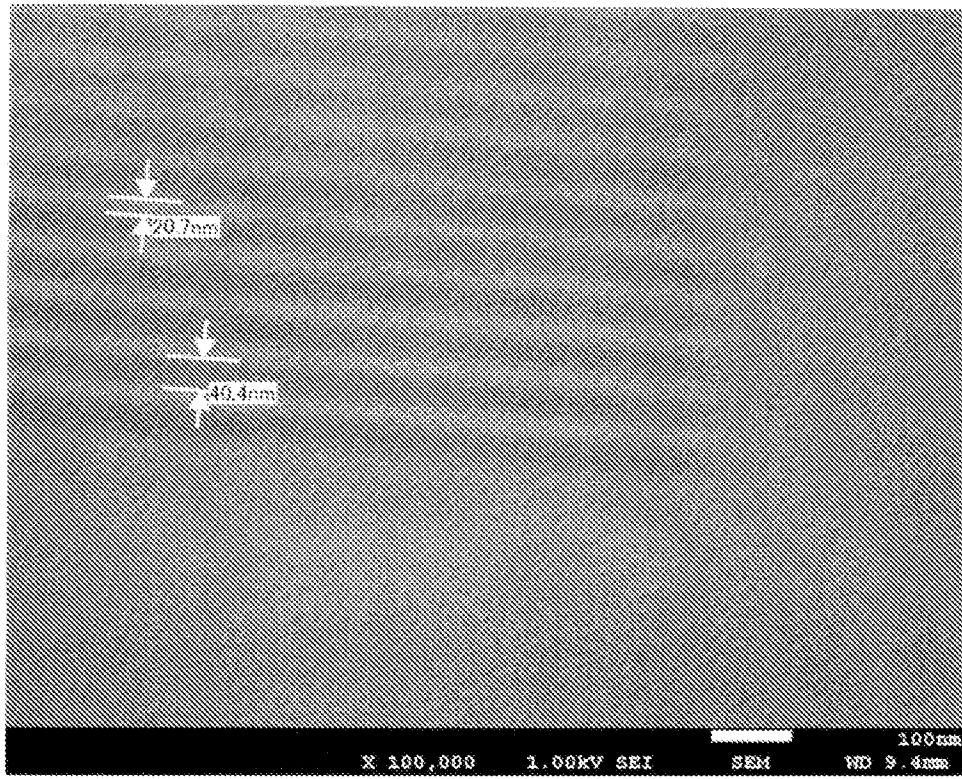
[図3]



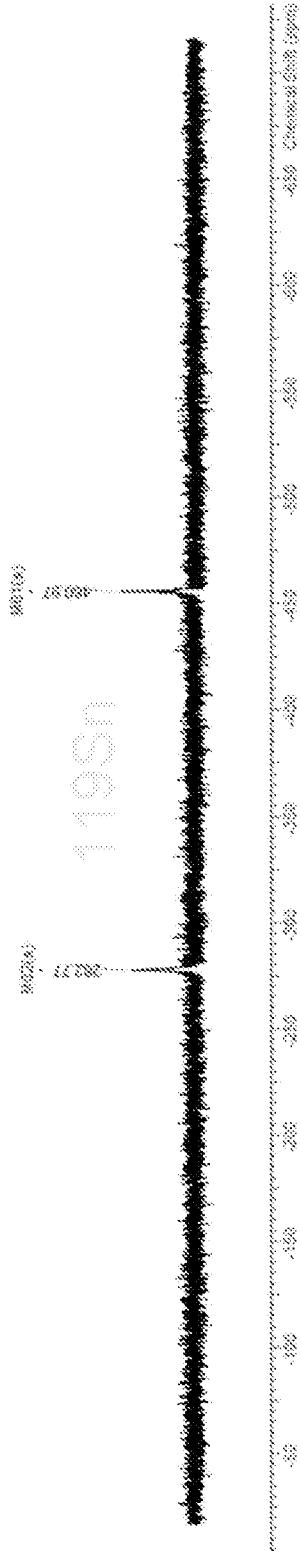
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/012230

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/004; G03F7/20 521  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-113855 A (INPRIA CORP.) 11 July 2019 (2019-07-11) claims	1-6
A	JP 2018-502173 A (INPRIA CORP.) 25 January 2018 (2018-01-25) claims	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>24 May 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2022/012230</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-113855 A	11 July 2019	US 2015/0056542 A1 claims TW 201527872 A CN 105579906 A	
JP 2018-502173 A	25 January 2018	US 2016/0116839 A1 claims KR 10-2017-0074953 A TW 202026749 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/004; G03F7/20 521		
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）） G03F7/004; G03F7/20 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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
A	JP 2019-113855 A (インプリア・コーポレイション) 11.07.2019 (2019-07-11) 特許請求の範囲	1-6
A	JP 2018-502173 A (インプリア・コーポレイション) 25.01.2018 (2018-01-25) 特許請求の範囲	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 24.05.2022	国際調査報告の発送日 07.06.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川口 真隆 2C 3809 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/012230

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-113855	A	11.07.2019	US	2015/0056542	A1	
				Claims			
				TW	201527872	A	
				CN	105579906	A	
JP	2018-502173	A	25.01.2018	US	2016/0116839	A1	
				Claims			
				KR	10-2017-0074953	A	
				TW	202026749	A	