

【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5年12月8日(2023.12.8)

【国際公開番号】WO2022/196258  
 【出願番号】特願2023-506900(P2023-506900)

【国際特許分類】

C 0 7 D 3 3 3 / 7 6 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 C 0 7 D 4 0 9 / 0 4 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 G 0 3 F 7 / 0 0 4 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 G 0 3 F 7 / 0 3 9 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 G 0 3 F 7 / 3 8 ( 2 0 0 6 . 0 1 )  
 G 0 3 F 7 / 2 0 ( 2 0 0 6 . 0 1 )

10

【 F I 】

C 0 7 D 3 3 3 / 7 6                    C S P  
 C 0 7 D 4 0 9 / 0 4  
 G 0 3 F 7 / 0 0 4 5 0 3 A  
 G 0 3 F 7 / 0 3 9 6 0 1  
 G 0 3 F 7 / 3 8 5 1 1  
 G 0 3 F 7 / 2 0 5 0 1  
 G 0 3 F 7 / 2 0 5 2 1

20

【手続補正書】

【提出日】令和5年9月5日(2023.9.5)

【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】

30

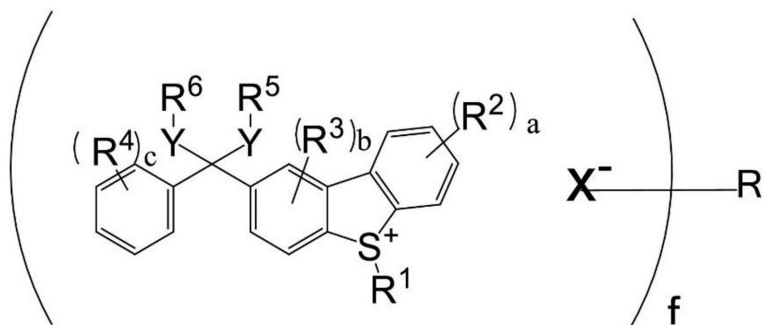
【請求項1】

下記一般式(1)又は(2)から選択されるいずれかで表されるオニウム塩。

40

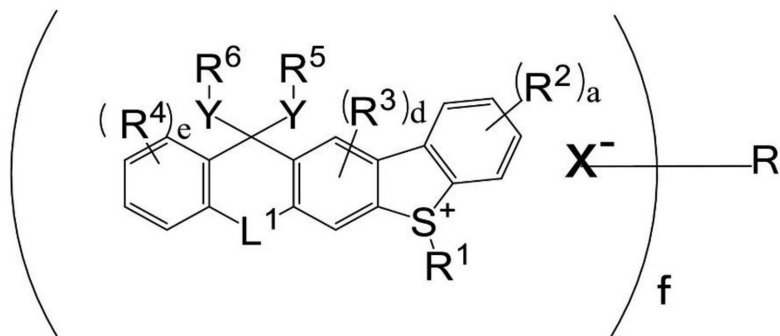
50

【化 1】



(1)

10



(2)

20

(前記式(1)及び(2)中、 $R^1$ は、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2~12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3~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

$R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ 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、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ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、ヘテロ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、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロ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、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ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、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、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ずれかであり、前記 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ が炭素を有する場合の炭素原子数が1~12であり、且つ、前記 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は置換基を有していてもよく、

30

前記 $R^1$ と、前記 $R^2$ が結合するベンゼン環及び前記 $R^3$ が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、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ずれかを介して、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、

40

前記 $R^1$ がメチレン基を有するとき該メチレン基の少なくとも1つが2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

$R^5$ 及び $R^6$ 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2~12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3~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

50

前記 R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> 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ずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、前記 R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> 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、

L<sup>1</sup> 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 2 ~ 12 のアルケニレン基；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ずれかであり、

Y は酸素原子又は硫黄原子であり、

a は 0 ~ 4 の整数であり、

b は 0 ~ 3 の整数であり、

c は 1 ~ 5 の整数であり、

d は 0 ~ 2 の整数であり、

e は 1 ~ 4 の整数であり、

(ただし、前記 R<sup>1</sup> と、前記 R<sup>2</sup> が結合するベンゼン環及び前記 R<sup>3</sup> が結合するベンゼン環のいずれかが、前記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、前記式 (1) において a が 0 ~ 3 又は b が 0 ~ 2 であり、前記式 (2) において a が 0 ~ 3 又は d が 0 ~ 1 である)

前記式 (1) 及び (2) におけるベンゼン環の少なくとも1つは、ヘテロ原子を環中に有する6員環のヘテロ芳香環であってもよく、前記式 (1) 及び (2) における R<sup>4</sup> に結合するベンゼン環が前記ヘテロ芳香環のとき e が 0 ~ 4 であってもよく、

前記式 (1) 及び (2) において R<sup>4</sup> を2つ以上有するとき、R<sup>4</sup> のうち2つが互いに連結して環構造を形成していてもよく、

X<sup>-</sup> は1価のアニオン基であり、f は 2 ~ 3 の整数であり、f が2以上のときに X<sup>-</sup> は同じであっても異なってもよく、

R は f 価の有機基である。)

【請求項 2】

前記 R<sup>4</sup> が、ヒドロキシ基又はアルコキシ基である請求項 1 に記載のオニウム塩。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 のいずれか一項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】

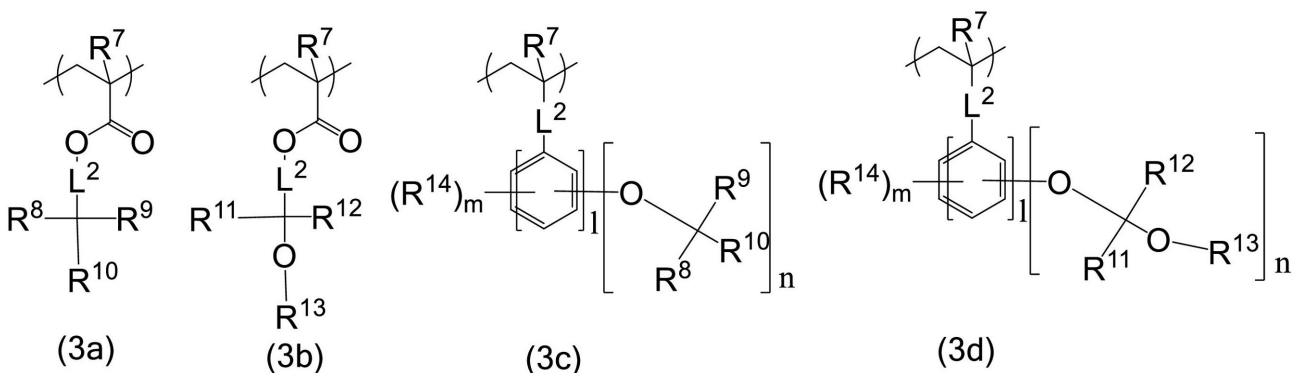
酸拡散制御剤をさらに含む請求項 4 に記載の組成物。

【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 (3a) ~ (3d) 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】



10

20

30

40

50

(前記式(3a)中、

$R^7$ 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、

$R^8 \sim R^{10}$ は独立して各々に、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 $R^8 \sim R^{10}$ のうち2つ以上が、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ずれかを介して、環構造を形成してもよく、

$L^2$ 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、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アミノ基からなる群より選択されるいずれかである

。前記式(3b)中、 $R^7$ 及び $L^2$ は、前記式(3a)の $R^7$ 及び $L^2$ の各々と同じ選択肢から選択され、

$R^{11}$ 及び $R^{12}$ 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ずれかであり、

$R^{13}$ 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 $R^{11} \sim R^{13}$ のうち2つ以上が、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ずれかを介して、環構造を形成してもよい。

前記式(3c)中、前記 $R^7 \sim R^{10}$ 及び $L^2$ は、前記式(3a)の $R^7 \sim R^{10}$ 及び $L^2$ の各々と同じ選択肢から選択され、

$R^{14}$ 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ずれかであり、

$R^{14}$ のうち2つ以上が、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ずれかを介して、環構造を形成してもよく、 $l$ は1~2の整数であり、

$m$ は、 $l$ が1のとき0~4、 $l$ が2のとき0~6の整数であり、

$n$ は、 $l$ が1のとき1~5、 $l$ が2のとき1~7の整数であり、

$m+n$ は、 $l$ が1のとき1~5であり、 $l$ が2のとき1~7である。

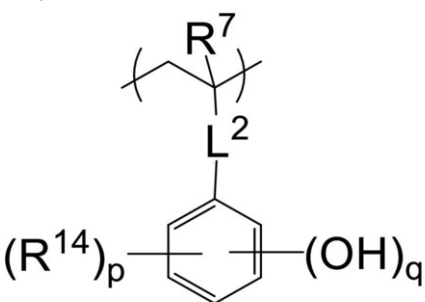
前記式(3d)中、 $R^7$ 、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $L^2$ 、 $l$ 及び $n$ は、前記式(3a)~(3c)の $R^7$ 、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $L^2$ 、 $l$ 及び $n$ の各々と同じ選択肢から選択される。) )

【請求項7】

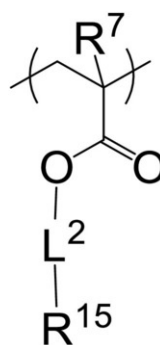
前記樹脂(B)が下記一般式(4a)~(4b)で表される単位の少なくともいずれかを含む、又は、

前記組成物が下記一般式(4a)~(4b)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】



(4a)



(4b)

10

20

30

40

50

(前記式(4a)中、 $R^7$ 、 $R^{14}$ 及び $L^2$ は独立して各々、前記式(3a)の $R^7$ 、 $R^{14}$ 及び $L^2$ の各々と同じ選択肢から選択され、

$p$ は0~4の整数であり、 $q$ は1~5の整数である。

前記式(4b)中、前記 $R^7$ 及び $L^2$ は独立して各々、前記式(3a)の $R^7$ 及び $L^2$ の各々と同じ選択肢から選択され、

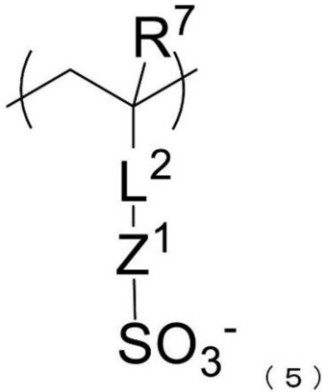
$R^{15}$ は、 $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-O-SO_2-$ からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基である。)

【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(5)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。

10

【化4】



20

(前記式(5)中、 $R^7$ 及び $L^2$ は各々独立に、前記式(3a)の $R^7$ 及び $L^2$ と同じ選択肢からそれぞれ選択され、

$Z^1$ 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2~12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価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。)

30

【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】

40

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

50

発生させる請求項 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】

前記構造変化した光酸発生剤がケトン誘導体である請求項 12 に記載のデバイスの製造方法。

10

20

30

40

50