

【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 3 区分
【発行日】 令和 7 年 3 月 6 日(2025.3.6)

【国際公開番号】 WO2024/203829
【出願番号】 特願 2024-547854(P2024-547854)

【国際特許分類】

C 0 8 L 4 5 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)
C 0 8 F 2 2 6 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1)
G 0 3 F 7 / 0 0 4 (2 0 0 6 . 0 1)

10

【 F I 】

C 0 8 L 4 5 / 0 0
C 0 8 F 2 2 6 / 0 0
G 0 3 F 7 / 0 0 4 5 3 1

【手続補正書】

【提出日】 令和 6 年 8 月 14 日(2024.8.14)

【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

20

【補正方法】 変更

【補正の内容】

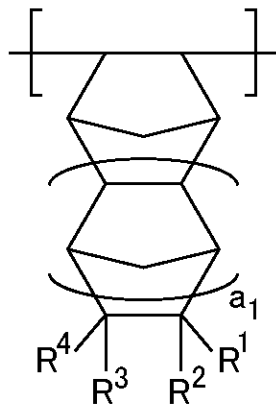
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下一般式 (NB) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-1) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-2) で表される構造単位と、を有するポリマーと、
溶剤と、
を含む樹脂組成物。

【化 1】

30



(NB)

40

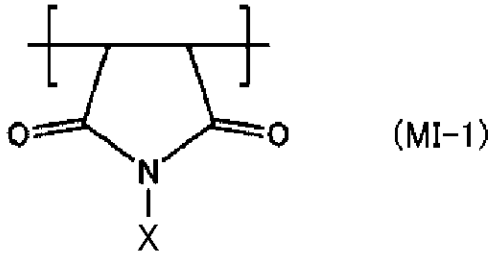
一般式 (NB) 中、

R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～30 の有機基であり、ただし R¹、R²、R³およびR⁴のうち少なくとも 1 つは、-C(CF₃)₂OH 基を有する基であり、

a₁ は 0、1 または 2 である。

50

【化 2】

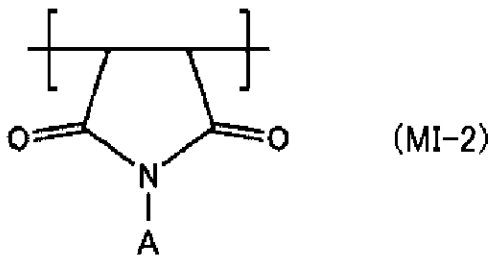


一般式 (MI-1) 中、

X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

10

【化 3】



20

一般式 (MI-2) 中、

A は、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である。

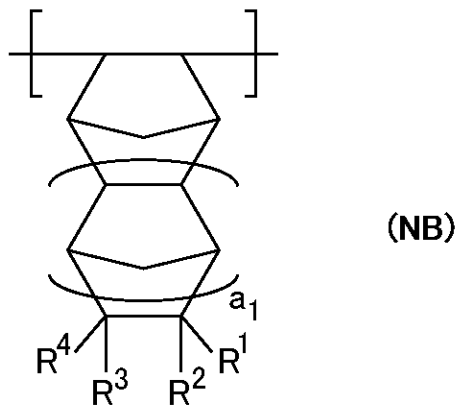
【請求項 2】

以下一般式 (NB) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-1) で表される構造単位と、を有するポリマーと、

溶剤と、

を含み、活性光線または放射線の照射および現像処理によりネガ型の樹脂パターンを形成するために用いられる樹脂組成物。

【化 1】



30

一般式 (NB) 中、

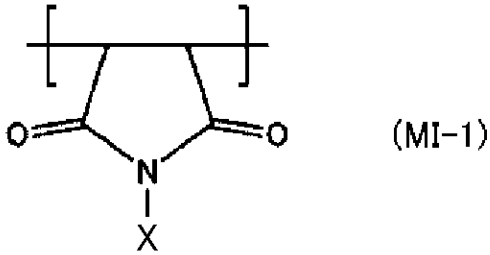
R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、ただし R¹、R²、R³ および R⁴ のうち少なくとも 1 つは、 $-C(CF_3)_2OH$ 基を有する基であり、

a₁ は 0、1 または 2 である。

40

50

【化 2】



一般式 (MI-1) 中、

X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

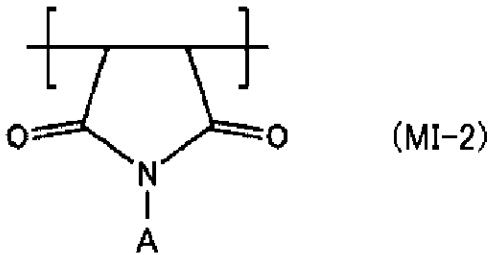
10

【請求項 3】

請求項 2 に記載の樹脂組成物であって、

前記ポリマーが、さらに、以下一般式 (MI-2) で表される構造単位を有する、樹脂組成物。

【化 3】



20

一般式 (MI-2) 中、

A は、水素原子、または、アルカリ可溶性基を含む基である。

【請求項 4】

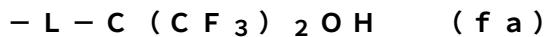
請求項 3 に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (MI-2) における A は、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である、樹脂組成物。

30

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (NB) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 のうち少なくとも 1 つは、以下一般式 (fa) で表される基である、樹脂組成物。

一般式 (fa) 中、L は、単結合または炭素数 1 ～ 6 のアルキレン基である。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記一般式 (MI-1) における X は、環状脂肪族基を含む、樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

前記ポリマー中の、前記一般式 (NB) で表される構造単位の含有比率は、1 ～ 50 mol % であり、

40

前記ポリマー中の、前記一般式 (MI-1) で表される構造単位の含有比率は、10 ～ 80 mol % である、樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物であって、

活性光線または放射線の作用によりアルカリ現像液に対する溶解性が変化する、樹脂組成物。

【請求項 9】

50

請求項 8 に記載の樹脂組成物を基板上に塗布して樹脂膜を形成する第一工程と、
前記樹脂膜に活性光線または放射線を照射する第二工程と、
前記第二工程後の樹脂膜を現像して、樹脂パターンが形成された基板を得る第三工程と

を含む、パターン形成方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のパターン形成方法で得られた、樹脂パターンが形成された基板を、エッチングする第四工程と、

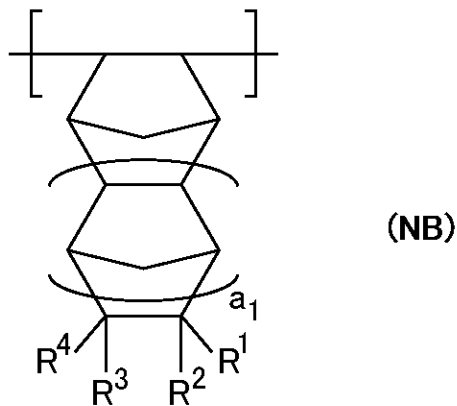
前記第四工程後の基板に残存する樹脂パターンを除去する除去工程と、
を含む、電子デバイスの製造方法。

10

【請求項 11】

以下一般式 (NB) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-1) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-2) で表される構造単位と、を有するポリマー。

【化 4】



20

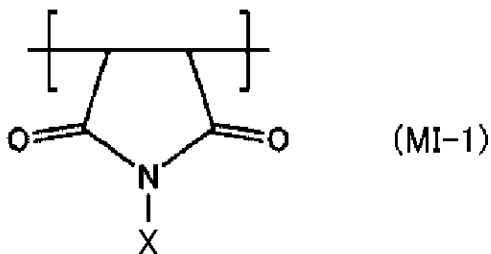
一般式 (NB) 中、

R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、ただし R¹、R²、R³ および R⁴ のうち少なくとも 1 つは、-C(CF₃)₂OH 基を有する基であり、

30

a₁ は 0、1 または 2 である。

【化 5】



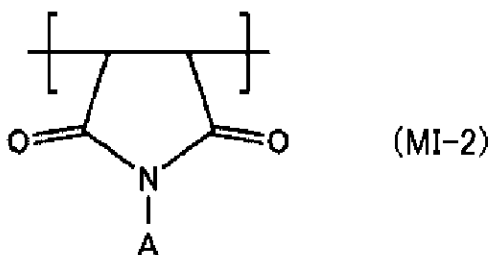
40

一般式 (MI-1) 中、

X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

50

【化 6】



一般式 (MI-2) 中、

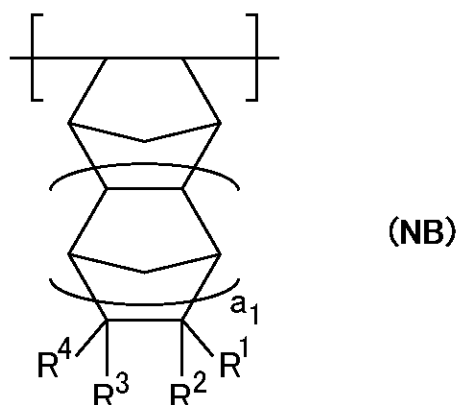
10

A は、フェノール性ヒドロキシ基を含む基である。

【請求項 1 2】

以下一般式 (NB) で表される構造単位と、以下一般式 (MI-1) で表される構造単位と、を有するポリマー (ただし、当該ポリマーは、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増大する樹脂には該当しない)。

【化 4】



20

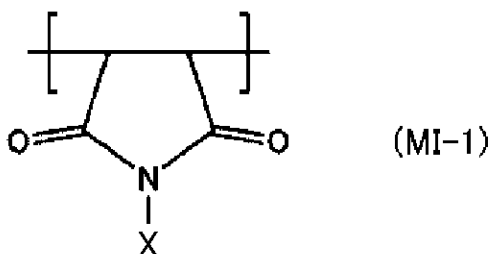
一般式 (NB) 中、

R¹、R²、R³ および R⁴ は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、ただし R¹、R²、R³ および R⁴ のうち少なくとも 1 つは、-C(CF₃)₂OH 基を有する基であり、

30

a₁ は 0、1 または 2 である。

【化 5】



40

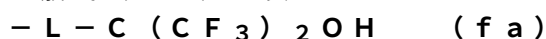
一般式 (MI-1) 中、

X は、環状骨格を含む 1 価の有機基である。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 または 1 2 に記載のポリマーであって、

前記一般式 (NB) において、R¹、R²、R³ および R⁴ の少なくともいずれかは、以下一般式 (fa) で表される基である、ポリマー。



一般式 (fa) 中、L は、単結合または炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である。

50

【請求項 1 4】

請求項 1 1 または 1 2 に記載のポリマーであって、
前記一般式 (M I - 1) における X は、環状脂肪族基を含む、ポリマー。

【請求項 1 5】

請求項 1 1 または 1 2 に記載のポリマーであって、
前記一般式 (N B) で表される構造単位の含有比率は、1 ~ 5 0 m o l % であり、
前記一般式 (M I - 1) で表される構造単位の含有比率は、1 0 ~ 8 0 m o l % である、
ポリマー。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

10

【補正対象項目名】0 0 4 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 4】

別の例として、樹脂組成物は、1 分子中に 2 以上のジアジリン構造を含む化合物（以下、ジアジリン化合物と表記する）を含むことが好ましい。ジアジリン化合物を含む樹脂組成物で形成した樹脂膜に活性光線または放射線を照射し、その後樹脂膜を現像することで、ネガ型の樹脂パターンを形成することができる。

ジアジリン化合物に活性光線または放射線が照射されると、ジアジリン構造から N₂ が脱離し、カルベン（価電子を六個しか持たず、電荷を持たない、二配位の炭素）が生成する。発生したカルベンはポリマーと反応して結合を形成する。特に、発生したカルベンは C-H 結合に挿入されるため、カルベンの反応相手であるポリマーは特別な官能基を有している必要がない。よって、ジアジリン化合物は様々なポリマーと結合形成可能である。本実施形態においては、「1 分子中に 2 以上のジアジリン構造を含む」ジアジリン化合物を用いているため、ポリマーがジアジリン化合物によって「架橋」される。このため、樹脂膜において活性光線または放射線が照射された部分は、現像液に対して不溶化または難溶化する。よって、樹脂膜に活性光線または放射線を選択的に照射し、その後現像処理をすることで、パターンを形成することができる。

20

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

30

【補正対象項目名】0 0 4 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 5】

以下では、ジアジリン化合物について説明する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

40

【0 0 4 6】

ジアジリン化合物 1 分子中のジアジリン構造の個数は、通常 2 ~ 6 個、好ましくは 2 ~ 4 個、さらに好ましくは 2 ~ 3 個である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 7】

ジアジリン化合物は、好ましくは、以下一般式 (b) で表される構造を含む。具体的に

50

は、ジアジリン化合物は、1分子中に2以上の以下一般式（b）で表される構造を含むことが好ましい。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

Rの具体例としては、一般式（NB）における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭素数1～30の有機基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基などを挙げるができる。

10

ジアジリン化合物の合成／入手容易性の観点からは、nは好ましくは0である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

ジアジリン化合物は、より好ましくは、以下一般式（b1）で表される構造を含む。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0056】

一般式（b1）で表される構造においては、酸素原子の電子供与性により、ジアジリン構造部分の反応性が高まり、電子線またはEUV光の照射によりカルベンがより発生しやすい傾向がある。つまり、一般式（b1）で表される構造を含むジアジリン化合物を用いることにより、感度をより高められる傾向がある。

20

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

ジアジリン化合物1分子中に2以上存在する一般式（b1）で表される構造は、同一の構造であってもよいし、異なる構造であってもよい。後者の例としては、1分子中に、nが0である一般式（b1）で表される構造と、nが1である一般式（b1）で表される構造と、を有する化合物（B）などが挙げられる。

30

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0058

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0058】

ジアジリン化合物は、具体的には以下一般式（BB）で表される構造であることができる。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

40

50

【補正の内容】

【0064】

ジアジリン化合物の合成容易性や、適度な硬化性などの点で、L部分の「長さ」が適度であることが好ましい。

ここでのL部分の「長さ」とは、一般式(BB)で表されるジアジリン化合物中、Lにおいて、あるAが直接共有結合している原子を起点として、L中の共有結合のみを辿って、別のAが直接共有結合している原子に到着するまで(終点)の最短経路中に存在する原子の数、と定義される。ただし、L部分のAが一般式(b1)で表される基である場合には、一般式(b1)においてベンゼン環に連結している酸素原子もLに含めて、L部分の「長さ」を求める。つまり、L部分のAが一般式(b1)で表される基である場合には、一般式(b1)における酸素原子を起点または終点とする。また、ジアジリン化合物が3以上のAを有する場合には、定義可能な長さのうち最も短い長さを、「長さ」として採用する。例えばジアジリン化合物がAとしてA1、A2およびA3の3つを有し、A1からA2までの「長さ」が10、A1からA2までの「長さ」が12である場合、この化合物(B)におけるL部分の「長さ」は10である。

10

例えば、後掲の実施例で使用するBondLynx GEN-IにおけるL部分の「長さ」は1、BondLynx GEN-II IaにおけるL部分の「長さ」は10、BondLynx GEN-II IeにおけるL部分の「長さ」は14である。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

20

【補正対象項目名】0065

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0065】

ジアジリン化合物の合成容易性や、適度な硬化性などの点で、L部分の「長さ」は、一例として1~20、好ましくは1~16である。別の例として、L部分の「長さ」は、好ましくは6~20、より好ましくは8~20である。L部分が「適度に長い」ことにより、組成物を膜としたときの膜中でのジアジリン化合物(またはジアジリン化合物から生成したカルベン)がポリマーと反応しやすくなり、感度の一層の向上を図れる場合がある。一方、L部分が「長すぎない」ことにより、ジアジリン化合物(またはジアジリン化合物から生成したカルベン)とポリマーとの接触が抑えられるため、組成物の経時安定性が高まる可能性がある。

30

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

Lが電子求引性であるか、または、Lが電子求引性基で置換されていることにより、組成物の経時安定性を高められる傾向がある。例えば、一般式(BB)においてLがフッ素原子を有しているジアジリン化合物、一般式(BB)においてLがフッ素原子で置換された有機基であるジアジリン化合物一般式(BB)においてLがフッ化アルキレン基であるジアジリン化合物、などを用いることで、組成物の経時安定性を高められる傾向がある。

40

Lが電子求引性であるか、または、Lが電子求引性基で置換されていることにより、N₂が脱離してのカルベンの発生が熱力学的に若干不利となる、つまりカルベンが若干発生しにくくなると考えられる。このため、ジアジリン化合物の意図せぬ分解が抑えられて、感度が向上すると考えられる。感度は若干悪くなる可能性はあるが、組成物の経時安定性を重視する場合には、Lが電子求引性であるか、または、Lが電子求引性基で置換されているジアジリン化合物を選択することが好ましい。

【手続補正14】

50

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

ジアジリン化合物の分子量は、典型的には100～2000、好ましくは100～1000である。ジアジリン化合物は、典型的には低分子化合物であり、ポリマーではない。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

ジアジリン化合物は、例えば、カナダを本拠地とするXlynX Materials Inc. 社から購入することができる。

また、ジアジリン化合物としては、特許文献2で例示されているジアジリン構造を有する化合物を具体的に挙げることもできる。

さらに、以下に示される構造を有するジアジリン化合物も好ましく用いられる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

20

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

ジアジリン化合物を用いる場合、1のみのジアジリン化合物を用いてもよいし、2以上のジアジリン化合物を併用してもよい。

各種性能のバランスの観点から、ジアジリン化合物を用いる場合、その量は、ポリマー100質量部に対して、通常5～50質量部、好ましくは8～40質量部、さらに好ましくは10～30質量部である。

【手続補正17】

30

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0078】

基板上に塗布された組成物の乾燥は、典型的には加熱処理により行われる。加熱温度は、通常50～140℃、好ましくは60～120℃である。溶剤の迅速かつ十分な乾燥と、ジアジリン化合物からのカルベン発生抑制の観点から、適切な乾燥温度を設定すればよい。加熱の時間は、加熱装置により異なるが、ホットプレートを使用した場合、通常30～300秒、好ましくは60～180秒程度、熱風式オーブンを使用した場合、通常5～60分、好ましくは10～30分程度である。

40

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0084

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0084】

通常、露光後加熱は、化学増幅型の組成物において、活性光線または放射線の照射により発生した酸の働きによる連鎖的な反応を促進するために行われている。

一方、本実施形態の樹脂組成物は、必ずしも化学増幅型ではない。具体的には、前述の

50

ジアジリン化合物を含む樹脂組成物は必ずしも化学増幅型ではない。このため、露光後加熱を行わなくても原理的にはパターンニング可能である。しかしながら、ジアジリン化合物の分解の促進、かつ／または、ポリマーとジアジリン化合物との結合形成の促進のため、露光後加熱を行うことが有効な場合もある。

【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0106

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0106】

10

＜感光性の樹脂組成物の調製、および評価＞

後掲の表2に記載のポリマーと、以下に示すジアジリン化合物のいずれかと、を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解した。これにより感光性の樹脂組成物を調製した。

ジアジリン化合物の量は、ポリマー100質量部に対して20質量部とした。

不揮発成分濃度については、後述の「アルカリ溶解性」（表2）および「電子線照射量と残膜率」（表3）の評価用には不揮発成分濃度が10質量%となるようにした。また、「ラインアンドスペース（L/S）パターン形成」（表4）の評価用には不揮発成分濃度が3質量%となるようにPGMEAの量を調整した。

【手続補正 20】

20

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0117】

表1に示される通り、合成例1～12のポリマーは、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有することが確認された。また、表2に示される通り、合成例で得られたポリマーとジアジリン化合物とを用いて調製した樹脂組成物も、アルカリ現像液に対して適度な溶解性を有することが確認された。

30

40

50