

【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 6 部門第 2 区分
【発行日】 令和 6 年 4 月 10 日 (2024.4.10)

【国際公開番号】 WO2023/286764
【出願番号】 特願 2023-534813 (P2023-534813)
【国際特許分類】

G 0 3 F 7/038(2006.01)
G 0 3 F 7/20(2006.01)
C 0 8 F 220/12(2006.01)
C 0 8 F 212/06(2006.01)

10

【F I】

G 0 3 F 7/038 6 0 1
G 0 3 F 7/20 5 2 1
C 0 8 F 220/12
C 0 8 F 212/06
G 0 3 F 7/20 5 0 1

【手続補正書】

【提出日】 令和 5 年 12 月 25 日 (2023.12.25)

20

【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】

感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いてレジスト膜を形成する工程と、
レジスト膜を露光する工程と、

露光されたレジスト膜を有機溶剤を含む現像液を用いて現像する工程とを、有し、
前記組成物が、以下に示す要件 A 1 又は要件 A 2 を満たす、パターン形成方法。

30

要件 A 1：組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基
を有する樹脂 X 1 を含む。

要件 A 2：組成物が、極性基を有する樹脂 X 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用
によって前記極性基と反応する化合物と、を含む。

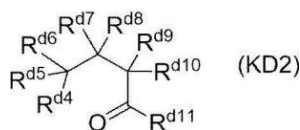
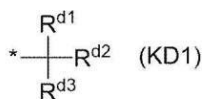
【請求項 2】

前記極性を低下させる基が、酸の作用により極性を低下させる基であって、下記式 (K
D 1) で表される官能基、下記式 (K D 2) で表される化合物中の $R^{d5} \sim R^{d10}$ の 1
個以上が有する水素原子を 1 個除いて形成される 1 価の官能基、又は、下記式 (K D 2)
で表される化合物において R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して形成する環及び R^{d8} 及び
 R^{d9} が互いに結合して形成する環のいずれかにおいて環員原子が有する水素原子を 1 個
除いて形成される 1 価の官能基である、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

40

50

【化 1】



上記式 (KD1) 中、 R^{d1} 及び R^{d2} は、水素原子を含む有機基を表す。また、 R^{d1} 及び R^{d2} は、互いに結合して脂環を形成していてもよい。 R^{d3} は、酸の作用により水素原子が付加して $R^{d3}H$ として脱離可能な基を表す。*は、結合位置を表す。

上記式 (KD2) 中、 R^{d4} は、 $-OR^T$ 、 $-NR^TR^U$ 、及び $-SR^T$ を表す。 R^T は、水素原子、又は、酸の作用により脱離する有機基を表す。 R^U は、水素原子又は有機基を表す。 R^{d11} は、水素原子が付加して $R^{d11}H$ として脱離可能な基を表す。また、 $R^{d5} \sim R^{d10}$ は、各々独立して、水素原子又は置換基を表す。また、 R^{d6} 及び R^{d7} 、並びに、 R^{d8} 及び R^{d9} は、各々、互いに結合して環を形成していてもよい。なお、 R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して芳香環を形成する場合、 R^{d5} 及び R^{d8} は、各々結合手となる。また、 R^{d8} 及び R^{d9} が互いに結合して芳香環を形成する場合、 R^{d7} 及び R^{d10} は、各々結合手となる。

但し、上記式 (KD2) で表される化合物において、 $R^{d5} \sim R^{d10}$ のうち少なくとも1つが水素原子を表すか、又は、 R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して環を形成するか若しくは R^{d8} 及び R^{d9} が互いに結合して環を形成し、上記環構成原子が水素原子を1つ以上有する。

【請求項 3】

前記極性を低下させる基が、酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護されてなる構造の酸分解性基であり、

前記酸分解性基の $\log P$ が、前記極性基の $\log P$ よりも小さい、請求項 1 に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

前記極性基が、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1種以上の官能基である、請求項 1～3 のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

前記極性基と反応する化合物が、三級アルコール、三級エーテル、エポキシド、ビニルエーテル、オレフィン、ベンジルエーテル、ベンジルアルコール、及びカルボン酸からなる群から選ばれる化合物である、請求項 4 に記載のパターン形成方法。

【請求項 6】

前記樹脂 X 1 及び前記樹脂 X 2 が、更に、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有し、且つ、前記組成物がさらにオニウム塩化合物を含む、請求項 1～3 のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

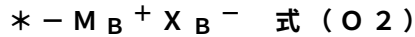
前記相互作用性基が、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、及びスルホンアミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基である、請求項 6 に記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

前記樹脂 X 1 及び前記樹脂 X 2 が、更に、露光の作用によって分解するオニウム塩基を有する、請求項 1～3 のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項 9】

前記オニウム塩基が、下記式（O1）で表される基及び下記式（O2）で表される基からなる群から選ばれる、露光の作用により分解するオニウム塩基である、請求項8に記載のパターン形成方法。



式（O1）中、 X_A^{n-} は、電荷が n 価である1価のアニオン性基を表す。 M_A^+ は、有機カチオンを表す。 n は、1又は2を表す。*は、結合位置を表す。

式（O2）中、 M_B^+ は、1価の有機カチオン性基を表す。 X_B^- は、有機アニオンを表す。*は、結合位置を表す。

【請求項10】

前記樹脂X1及び前記樹脂X2が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって分子量の低下を生じる樹脂である、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

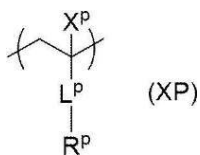
【請求項11】

前記樹脂X1及び前記樹脂X2が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって主鎖が切断されて分子量の低下を生じる樹脂である、請求項10に記載のパターン形成方法。

【請求項12】

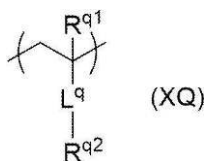
前記樹脂X1及び前記樹脂X2が、下記式（XP）で表される繰り返し単位と、下記式（XQ）で表される繰り返し単位とを含む、請求項10に記載のパターン形成方法。

【化2】



式（XP）中、 X^P は、ハロゲン原子を表す。 L^P は、単結合又は2価の連結基を表す。 R^P は、置換基を表す。

【化3】



式（XQ）中、 R^{q1} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L^q は、単結合又は2価の連結基を表す。 R^{q2} は、置換基を表す。

【請求項13】

前記樹脂X1及び前記樹脂X2が、更に、反応性基Aを有し、且つ、前記組成物が、更に、前記反応性基Aと反応する反応性基Bを有する架橋剤を含むか、若しくは、

前記樹脂X1及び前記樹脂X2が、更に、前記反応性基Aと前記反応性基Bとを有し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基Aと前記反応性基Bとによって形成される結合が切断される、請求項1～3のいずれか1項に記載のパターン形成方法。

【請求項14】

前記組成物が、前記要件A1又は前記要件A2を満たし、且つ、更に樹脂Y1を含む、請求項1に記載のパターン形成方法。

【請求項15】

前記樹脂Y1が、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有し、且つ、前記組成物がさらにオニウム塩化合物を含む、請求項14に記載のパターン形成方法。

【請求項16】

前記相互作用性基が、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、及びスルホンアミド基からなる群から選ばれる1種以上の官能基である、請求項15に

10

20

30

40

50

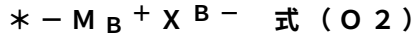
記載のパターン形成方法。

【請求項 17】

前記樹脂 Y 1 が、更に、露光の作用によって分解するオニウム塩基を有する、請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 18】

前記オニウム塩基が、下記式 (O1) で表される基及び下記式 (O2) で表される基からなる群から選ばれる、露光の作用により分解するオニウム塩基である、請求項 17 に記載のパターン形成方法。



式 (O1) 中、 X_A^{n-} は、電荷が n 価である 1 価のアニオン性基を表す。 M_A^+ は、有機カチオンを表す。 n は、1 又は 2 を表す。* は、結合位置を表す。式 (O2) 中、 M_B^+ は、1 価の有機カチオン性基を表す。 X_B^- は、有機アニオンを表す。* は、結合位置を表す。

【請求項 19】

前記樹脂 Y 1 が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって分子量の低下を生じる樹脂である、請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

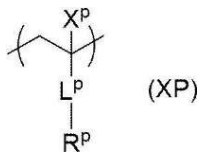
【請求項 20】

前記樹脂 Y 1 が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって主鎖が切断されて分子量の低下を生じる樹脂である、請求項 19 に記載のパターン形成方法。

【請求項 21】

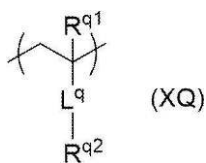
前記樹脂 Y 1 が、下記式 (XP) で表される繰り返し単位と、下記式 (XQ) で表される繰り返し単位とを含む、請求項 19 に記載のパターン形成方法。

【化 4】



式 (XP) 中、 X^P は、ハロゲン原子を表す。 L^P は、単結合又は 2 価の連結基を表す。 R^P は、置換基を表す。

【化 5】



式 (XQ) 中、 R^{q1} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 L^q は、単結合又は 2 価の連結基を表す。 R^{q2} は、置換基を表す。

【請求項 22】

前記樹脂 Y 1 が、更に、反応性基 A を有し、且つ、前記組成物が、更に、前記反応性基 A と反応する反応性基 B を有する架橋剤を含むか、若しくは、前記樹脂 Y 1 が、更に、前記反応性基 A と前記反応性基 B とを有し、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される、請求項 14～16 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法。

【請求項 23】

以下に示す要件 A11～要件 A14 のいずれかを満たす、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

要件 A11：組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる

基、及び、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有する樹脂 X 1 1 と、オニウム塩化合物と、を含む。

要件 A 1 2 : 組成物が、極性基、及び、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有する樹脂 X 1 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物と、オニウム塩化合物と、を含む。

要件 A 1 3 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基を有する樹脂 X 1 と、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有する樹脂 Y 1 1 と、オニウム塩化合物と、を含む。

10

要件 A 1 4 : 組成物が、極性基を有する樹脂 X 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物と、オニウム塩化合物と相互作用し、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記相互作用が解除される相互作用性基を有する樹脂 Y 1 1 と、オニウム塩化合物と、を含む。

【請求項 2 4】

以下に示す要件 A 2 1 ~ 要件 A 2 3 のいずれかを満たす、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

要件 A 2 1 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基、及び、露光の作用によって分解するオニウム塩基を有する樹脂 X 2 1 を含む。

20

要件 A 2 2 : 組成物が、極性基、及び、露光の作用によって分解するオニウム塩基を有する樹脂 X 2 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物と、を含む。

要件 A 2 3 : 前記組成物が、以下に示す要件 A 1 又は要件 A 2 を満たし、且つ、露光の作用によって分解するオニウム塩基を有する樹脂 Y 2 1 を含む。

要件 A 1 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基を有する樹脂 X 1 を含む。

要件 A 2 : 組成物が、極性基を有する樹脂 X 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物とを含む。

【請求項 2 5】

30

以下に示す要件 A 1 又は要件 A 2 を満たし、且つ、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって分子量の低下を生じる樹脂 Y 3 1 を含む、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

要件 A 1 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基を有する樹脂 X 1 を含む。

要件 A 2 : 組成物が、極性基を有する樹脂 X 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物とを含む。

【請求項 2 6】

以下に示す要件 A 4 1 ~ 要件 A 4 5 のいずれかを満たす、感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

40

要件 A 4 1 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基、及び、反応性基 A を有する樹脂 X 4 1 と、

前記反応性基 A と反応する反応性基 B を有する架橋剤と、を含み、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

要件 A 4 2 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基と、反応性基 A と、前記反応性基 A と反応する反応性基 B とを有する樹脂 X 4 2 を含み、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

50

要件 A 4 3 : 組成物が、極性基、及び、反応性基 A を有する樹脂 X 4 3 と、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物と前記反応性基 A と反応する反応性基 B を有する架橋剤と、を含み、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

要件 A 4 4 : 組成物が、極性基と、反応性基 A と、前記反応性基 A と反応する反応性基 B とを有する樹脂 X 4 4 と、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物とを、含む組成物であって、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

要件 A 4 5 : 前記組成物が、以下の要件 A 1 又は要件 A 2 を満たし、且つ、以下の要件 A 4 6 又は要件 A 4 7 を満たす。

要件 A 1 : 組成物が、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって極性を低下させる基を有する樹脂 X 1 を含む。

要件 A 2 : 組成物が、極性基を有する樹脂 X 2 と、露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記極性基と反応する化合物とを含む。

要件 A 4 6 : 組成物が、反応性基 A を有する樹脂 Y 4 1 と、前記反応性基 A と反応する反応性基 B を有する架橋剤と、を含み、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

要件 A 4 7 : 組成物が、反応性基 A と、前記反応性基 A と反応する反応性基 B とを有する樹脂 Y 4 2 を含む、

露光、酸、塩基、又は加熱の作用によって前記反応性基 A と前記反応性基 B とによって形成される結合が切断される。

【請求項 2 7】

前記相互作用性基が、フェノール性水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、アミド基、及びスルホンアミド基からなる群から選ばれる 1 種以上の官能基である、請求項 2 3 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 2 8】

前記オニウム塩基が、下記式 (O 1) で表される基及び下記式 (O 2) で表される基からなる群から選ばれる、露光の作用により分解するオニウム塩基である、請求項 2 4 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

* - X_Aⁿ⁻ - n M_A⁺ 式 (O 1)

* - M_B⁺ X_B⁻ 式 (O 2)

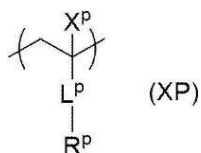
式 (O 1) 中、X_Aⁿ⁻ は、電荷が n 価である 1 価のアニオン性基を表す。M_A⁺ は、有機カチオンを表す。n は、1 又は 2 を表す。* は、結合位置を表す。

式 (O 2) 中、M_B⁺ は、1 価の有機カチオン性基を表す。X_B⁻ は、有機アニオンを表す。* は、結合位置を表す。

【請求項 2 9】

前記樹脂 Y 3 1 が、下記式 (X P) で表される繰り返し単位と、下記式 (X Q) で表される繰り返し単位とを含む、請求項 2 5 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

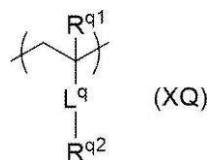
【化 6】



式 (X P) 中、X P は、ハロゲン原子を表す。L P は、単結合又は 2 価の連結基を表す

。R^qは、置換基を表す。

【化 7】

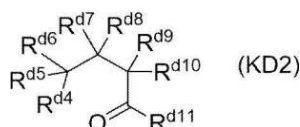
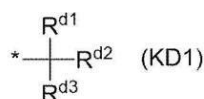


式 (XQ) 中、R^{q1}は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。L^qは、単結合又は2価の連結基を表す。R^{q2}は、置換基を表す。

【請求項 30】

前記極性を低下させる基が、酸の作用により極性を低下させる基であって、下記式 (KD1) で表される官能基、下記式 (KD2) で表される化合物中の R^{d5} ~ R^{d10} の1個以上が有する水素原子を1個除いて形成される1価の官能基、又は、下記式 (KD2) で表される化合物において R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して形成する環及び R^{d8} 及び R^{d9} が互いに結合して形成する環のいずれかにおいて環員原子が有する水素原子を1個除いて形成される1価の官能基である、請求項 23 ~ 29 のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【化 8】



上記式 (KD1) 中、R^{d1} 及び R^{d2} は、水素原子を含む有機基を表す。また、R^{d1} 及び R^{d2} は、互いに結合して脂環を形成していてもよい。R^{d3} は、酸の作用により水素原子が付加して R^{d3}H として脱離可能な基を表す。*は、結合位置を表す。

上記式 (KD2) 中、R^{d4} は、-OR^T、-NR^TR^U、及び-SR^Tを表す。R^T は、水素原子、又は、酸の作用により脱離する有機基を表す。R^U は、水素原子又は有機基を表す。R^{d11} は、水素原子が付加して R^{d11}H として脱離可能な基を表す。また、R^{d5} ~ R^{d10} は、各々独立して、水素原子又は置換基を表す。また、R^{d6} 及び R^{d7}、並びに、R^{d8} 及び R^{d9} は、各々、互いに結合して環を形成してもよい。なお、R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して芳香環を形成する場合、R^{d5} 及び R^{d8} は、各々結合手となる。また、R^{d8} 及び R^{d9} が互いに結合して芳香環を形成する場合、R^{d7} 及び R^{d10} は、各々結合手となる。

但し、上記式 (KD2) で表される化合物において、R^{d5} ~ R^{d10} のうち少なくとも1つが水素原子を表すか、又は、R^{d6} 及び R^{d7} が互いに結合して環を形成するか若しくは R^{d8} 及び R^{d9} が互いに結合して環を形成し、上記環構成原子が水素原子を1つ以上有する。

【請求項 31】

前記極性を低下させる基が、酸の作用により脱離する保護基で極性基が保護されてなる構造の酸分解性基であり、

前記酸分解性基の log P が、前記極性基の log P よりも小さい、請求項 23 ~ 29 のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 32】

前記極性基が、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、及びカルボキシル基からなる群から選ばれる1種以上の官能基である、請求項 23 ~ 29 のいずれか1項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 33】

前記極性基と反応する化合物が、三級アルコール、三級エーテル、エポキシド、ビニルエーテル、オレフィン、ベンジルエーテル、ベンジルアルコール、及びカルボン酸からなる群から選ばれる化合物である、請求項 32 に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物。

【請求項 34】

請求項 23 ～ 29 のいずれか 1 項に記載の感活性光線性又は感放射線性樹脂組成物を用いて形成された、レジスト膜。

【請求項 35】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成方法を含む、電子デバイスの製造方法。

10

20

30

40

50